

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OLİVİN BAZLI ŞARJ EDİLEBİLİR PİLLERİN ÜRETİMİ VE
ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Abdurrahman YOLUN**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

ŞUBAT 2021

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OLİVİN BAZLI ŞARJ EDİLEBİLİR PİLLERİN ÜRETİMİ VE
ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Abdurrahman YOLUN
(23617120201)**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

ŞUBAT 2021

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedeni her konuda yönlendiren Sayın Prof. Dr. Serdar ALTIN, Prof. Dr. Ali BAYRI, Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL ve Doç Dr. Fatih BULUT 'a,

Doktora tez sürecinde deneysel çalışmalarda yaptıkları katkılardan dolayı Dr. Erdiñ ÖZ ve Arş. Gör. Sebahat ALTUNDAĞ ile maddi manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman moral kaynağım olan, Eşim Saadet ve kızlarım Elif, Fatma, Hazal 'a,

Tezin uygulama aşamasında FDK-2019-1718 projesinden dolayı vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı İnönü Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduđum “Olivin Bazlı Őarj Edilebilir Pillerin Üretimi ve Elektrokimyasal Performanslarının Geliřtirilmesi” bařlıklı bu çalıřmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dűőecek bir yardıma bařvurmaksızın tarafımdan yazıldıđına ve yararlandıđım bűtűn kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yűntemine uygun biçimde gűsterilenlerden oluřtuđunu belirtir, bunu onurumla dođrularım.

Abdurrahman YOLUN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama Sistemleri.....	4
1.1.1. Pillerin çalışma mekanizması.....	8
1.1.2. Tek kullanımlık ticari piller.....	10
1.1.2.1. Çinko karbon piller.....	11
1.1.2.2. Alkali manganez piller.....	12
1.1.2.3. Gümüş oksit piller.....	13
1.1.2.4. Lityum manganez piller.....	14
1.1.3. Şarj edilebilir ticari piller.....	15
1.1.3.1. Kurşun asit piller.....	16
1.1.3.2. Nikel kadmiyum piller.....	17
1.1.3.3. Nikel metal hidrit piller.....	19
1.1.3.4. Lityum polimer piller.....	20
1.1.3.5. Lityum iyon piller.....	21
1.2. Şarj Edilebilir Lityum İyon Pillerin Bileşenleri.....	22
1.2.1. Lityum piller için kullanılan katot malzemeler.....	23
1.2.1.1. Tabakalı yapı.....	25
1.2.1.2. Spinel yapı.....	29
1.2.1.3. Olivin yapı.....	31
1.2.2. Lityum piller için kullanılan anot malzemeler.....	35
1.2.3. Lityum piller için kullanılan elektrolitler.....	36
1.2.4. Lityum piller için kullanılan membranlar.....	37
1.3. Şarj Edilebilir Sodyum İyon Pillerin Bileşenleri.....	38
1.3.1. Sodyum piller için kullanılan katot malzemeler.....	39
1.3.1.1. Tabakalı yapı.....	40
1.3.1.2. Olivin yapı.....	43
1.3.1.3. Maricite yapı.....	45
1.3.2. Sodyum piller için kullanılan anot malzemeler.....	46
1.3.3. Sodyum piller için kullanılan elektrolitler.....	48
1.3.4. Sodyum piller için kullanılan membranlar.....	49
1.4. Şarj Edilebilir Pillerin Ticari Uygulamaları.....	50
1.4.1. Akıllı telefonlar.....	52
1.4.2. Elektrikli araçlar.....	52
1.4.3. Yenilenebilir enerji sistemleri.....	56

1.5. LiFePO ₄ ve NaFePO ₄ Pillerinin Önemi.....	57
1.6. Rutenyum ve Lantanit Katkılı LiFePO ₄ /NaFePO ₄ Katot Malzemeleri.....	58
1.7. Tezin Amacı.....	61
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	62
2.1. Malzemelerin Üretilmesi.....	62
2.2. Katot Malzemelerinin Fiziksel Karakterizasyonu.....	63
2.2.1. X-ışınları (XRD) ölçümleri.....	63
2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri.....	64
2.2.3. FTIR spektroskopisi ölçümleri.....	66
2.2.4. Manyetik (χ -T) ölçümleri.....	67
2.3. Katot Malzemelerinin Hazırlanması.....	67
2.4. Jeton Pillerin Üretimi.....	68
2.5. Elektrokimyasal Ölçümler.....	70
2.5.1. Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri.....	70
2.5.2. Kapasite ölçümleri.....	70
2.5.3. Çevrim performansı ölçümleri.....	71
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	72
3.1. Olivin LiFePO ₄ Katot Malzemesi.....	72
3.1.1. Fiziksel karakterizasyon analizleri.....	72
3.1.1.1. X-ışınları analiz sonuçları.....	72
3.1.1.2. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları.....	85
3.1.1.3. FTIR spektroskopisi analiz sonuçları.....	92
3.1.1.4. Manyetik ölçüm analiz sonuçları.....	95
3.1.2. Elektrokimyasal analizler.....	99
3.1.2.1. Döngüsel voltametri analiz sonuçları.....	99
3.1.2.2. Kapasite analiz sonuçları.....	105
3.2. NaFePO ₄ Katot Malzemesi.....	119
3.2.1. Fiziksel karakterizasyon analizleri.....	119
3.2.1.1. X-ışınları analiz sonuçları.....	119
3.2.1.2. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları.....	130
3.2.1.3. FTIR spektroskopisi analiz sonuçları.....	136
3.2.1.4. Manyetik ölçüm analiz sonuçları.....	138
3.2.2. Elektrokimyasal analizler.....	140
3.2.2.1. Döngüsel voltametri analiz sonuçları.....	140
3.2.2.2. Kapasite analiz sonuçları.....	143
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	148
KAYNAKLAR.....	155
ÖZGEÇMİŞ.....	169

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 : Li-iyon pil teknolojisi kullanılarak üretilen katot malzemeleri.	24
Çizelge 1.2 : Pillerde kullanılan membranlar	38
Çizelge 3.1 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal parametreleri, hacim oranları, wR ve R_f değerleri.	79
Çizelge 3.2 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal parametreleri, hacim oranları, wR ve R_f değerleri.	83
Çizelge 3.3 : Ru ve Ho katkılı katot malzemelerinin muhtemel oksijen derişimleri	84
Çizelge 3.4 : Ru ve Ho katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinin SEM görüntülerinden elde edilen ortalama tanecik boyutları ve ortalama sapmaları.	92
Çizelge 3.5 : Ru ve Ho katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinin FTIR pikleri.....	94
Çizelge 3.6 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin μ_{eff} ve θ değerleri..	98
Çizelge 3.7 : Ru ve Ho katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinin anodik/katodik pikleri.....	105
Çizelge 3.8 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 100 döngüdeki kapasite değişimleri.	117
Çizelge 3.9 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal parametreleri, hacim oranları, wR ve R_f değerleri.....	124
Çizelge 3.10 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal parametreleri, hacim oranları, wR ve R_f değerleri.....	129
Çizelge 3.11 : Ru ve Ho katkılı katot malzemelerinin muhtemel oksijen derişimleri.....	130
Çizelge 3.12 : Ru ve Ho katkılı NaFePO_4 katot malzemelerinin SEM görüntülerinden elde edilen ortalama tanecik boyutları ve ortalama sapmaları.	136
Çizelge 3.13 : Ru ve Ho katkılı NaFePO_4 katot malzemelerinin FTIR pikleri.	138
Çizelge 3.14 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin μ_{eff} ve θ değerleri.	140
Çizelge 3.15 : Ru ve Ho katkılı NaFePO_4 katot malzemelerinin anodik/katodik pikleri.	143
Çizelge 3.16 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 100 döngüdeki kapasite değişimleri.	147

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 : Elektrokimyasal enerji sistemlerinin karşılaştırılması.....	5
Şekil 1.2 : a) Bağdat pili, b) Volta pili.	6
Şekil 1.3 : Günümüzde kullanılan ticari piller	7
Şekil 1.4 : Periyodik cetvel	8
Şekil 1.5 : Li-iyon pillerin çalışma mekanizması.....	10
Şekil 1.6 : Çinko karbon pillerin genel yapısı.....	11
Şekil 1.7 : Çinko karbon pillerin kullanıldığı alanlar.....	12
Şekil 1.8 : Alkali mangan pillerin genel yapısı	12
Şekil 1.9 : Alkali mangan pillerin kullanıldığı alanlar	13
Şekil 1.10 : Gümüş oksit pillerin genel yapısı	14
Şekil 1.11 : Gümüş oksit pillerin kullanıldığı alanlar.	14
Şekil 1.12 : Lityum mangan pillerin genel yapısı.....	15
Şekil 1.13 : Lityum mangan pillerin kullanıldığı alanlar.....	15
Şekil 1.14 : Nikel kadmiyum pillerin a) Genel yapısı, b) Kullanıldığı alan	18
Şekil 1.15 : Nikel metal hidrit pillerin kullanıldığı alanlar	20
Şekil 1.16 : Lityum polimer pillerin genel yapısı	21
Şekil 1.17 : Lityum iyon pillerin genel yapısı.....	22
Şekil 1.18 : Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları	23
Şekil 1.19 : Tabakalı LiCoO ₂ katot malzemesinin kristal yapısı	26
Şekil 1.20 : LiCoO ₂ katot malzemesinin a) CV grafiği, b) Farklı C oranları.	27
Şekil 1.21 : Tabakalı LiNiO ₂ katot malzemesinin kristal yapısı.....	28
Şekil 1.22 : Tabakalı LiMnO ₂ katot malzemesinin kristal yapısı	29
Şekil 1.23 : LiMn ₂ O ₄ katot malzemesinin kristal yapısı	30
Şekil 1.24 : (a) LiMn ₂ O ₄ katot malzemesinin şarj/deşarj eğrileri, (b) Çevrim performansı.	31
Şekil 1.25 : LiFePO ₄ katot malzemesinin kristal yapısı	32
Şekil 1.26 : (a) Farklı sıcaklıklarda hazırlanan LiFePO ₄ /C katot malzemesinin şarj/deşarj eğrileri, (b) Çevrim performansı.....	34
Şekil 1.27 : LiFePO ₄ katot malzemesinin a) Isıtma süresinin kapasiteye etkisi, b) Karbon miktarının kapasiteye etkisi	35
Şekil 1.28 : O ₃ , P ₃ , P ₂ ve O ₂ tipi NaMO ₂ katot malzemelerinin kristal yapısının şematik gösterimi	41
Şekil 1.29 : Na _x CoO ₂ katot malzemesinin kristal yapısı.....	42
Şekil 1.30 : Na ₂ TiO ₃ ve Na ₂ Ti _{0.94} Cr _{0.06} O _{2.97} katot malzemelerinin kapasite-döngü sayısı grafiki	43
Şekil 1.31 : Olivin NaFePO ₄ katot malzemesinin kristal yapısı	44
Şekil 1.32 : Maricite NaFePO ₄ katot malzemesinin kristal yapısı	45
Şekil 1.33 : Maricite NaFePO ₄ /C katot malzemesinin a) Kapasite-döngü sayısı grafiki, b) Kapasite-voltaj değişim grafiki	46
Şekil 1.34 : LiFePO ₄ /C ve LiFe _{0.99} Ru _{0.01} PO ₄ /C katot malzemesinin (a) CV grafiki, (b) Kapasite-döngü sayısı performans grafiki.....	59
Şekil 2.1 : a) Ball milling cihazı, b) Etüv fırını.....	63

Şekil 2.2 : Isıl işlem fırını.....	63
Şekil 2.3 : SEM cihazının şematik görüntüsü.	65
Şekil 2.4 : Elektron demeti ile malzeme arasındaki etkileşim.	65
Şekil 2.5 : SEM ölçümlerinin yapıldığı cihaz.	66
Şekil 2.6 : FTIR ölçümlerinin yapıldığı cihaz.....	67
Şekil 2.7 : Manyetik ölçümlerinin yapıldığı cihaz.....	67
Şekil 2.8 : a) Hassas tartı cihazı, b) Manyetik karıştırma cihazı, c) Katot serme cihazı....	68
Şekil 2.9 : CR2032 jeton pillerin hücre bileşenleri.	69
Şekil 2.10 : Argon gazı kabini	69
Şekil 2.11 : Elektrokimyasal ölçüm cihazı.....	70
Şekil 3.1 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri.	73
Şekil 3.2 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemi ile elde edilen grafikler. a) $x=0$, b) 0.01, c) 0.03, d) 0.05, e) 0.07, f) 0.09, g) 0.12.....	78
Şekil 3.3 : Farklı Ru katkılama miktarına bağlı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri grafiği.....	78
Şekil 3.4 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri.	80
Şekil 3.5 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemi ile elde edilen grafikler. a) $x=0.01$, b) 0.03, c) 0.05, d) 0.07.....	83
Şekil 3.6 : Farklı Ho katkılama miktarına bağlı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri grafiği.....	84
Şekil 3.7 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 20.00 kx ve 40.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri. Saf LiFePO_4 (a,b), $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$ (c,ç), $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ (d,e), $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$ (f,g), $\text{LiFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$ (ğ,h), $\text{LiFe}_{0.91}\text{Ru}_{0.09}\text{PO}_4$ (ı,i), $\text{LiFe}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{PO}_4$ (j,k)	87
Şekil 3.8 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen ortalama tanecik boyutları grafiği. a) $x=0$, b) 0.01, c) 0.03, d) 0.05, e) 0.07, f) 0.09, g) 0.12	88
Şekil 3.9 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 20.00 kx ve 40.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri. $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{PO}_4$ (a,b), $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ (c,ç), $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{PO}_4$ (d,e), $\text{LiFe}_{0.93}\text{Ho}_{0.07}\text{PO}_4$ (f,g).....	91
Şekil 3.10 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen ortalama tanecik boyutları grafiği. a) 0.01, b) 0.03, c) 0.05, d) 0.07)	91
Şekil 3.11 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin FTIR spektrum grafiği.....	93
Şekil 3.12 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin FTIR spektrum grafiği.....	94
Şekil 3.13 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin sıcaklığa karşı manyetizasyon (χ -T) grafiği.	96
Şekil 3.14 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin sıcaklığa karşı manyetizasyon (χ -T) grafiği.	98
Şekil 3.15 : Saf LiFePO_4 katot malzemesinin CV grafiği.....	100
Şekil 3.16 : $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.	100
Şekil 3.17 : $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.	101
Şekil 3.18 : $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.	101
Şekil 3.19 : $\text{LiFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.	102
Şekil 3.20 : $\text{LiFe}_{0.91}\text{Ru}_{0.09}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.	102

Şekil 3.21 : $\text{LiFe}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.....	103
Şekil 3.22 : $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.....	103
Şekil 3.23 : $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.....	104
Şekil 3.24 : $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.....	104
Şekil 3.25 : Saf LiFePO_4 katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi..	106
Şekil 3.26 : $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.	106
Şekil 3.27 : $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.	107
Şekil 3.28 : $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.	107
Şekil 3.29 : $\text{LiFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.	108
Şekil 3.30 : $\text{LiFe}_{0.91}\text{Ru}_{0.09}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.	108
Şekil 3.31 : $\text{LiFe}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.	109
Şekil 3.32 : $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.	109
Şekil 3.33 : $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.	110
Şekil 3.34 : $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.	110
Şekil 3.35 : Saf LiFePO_4 katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği. ...	112
Şekil 3.36 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ($x=0.01$) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	112
Şekil 3.37 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ($x=0.03$) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	113
Şekil 3.38 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ($x=0.05$) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	113
Şekil 3.39 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ($x=0.07$) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	114
Şekil 3.40 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ($x=0.09$) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	114
Şekil 3.41 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ($x=0.12$) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	115
Şekil 3.42 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ ($x=0.01$) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	115
Şekil 3.43 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ ($x=0.03$) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	116
Şekil 3.44 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ ($x=0.05$) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	116
Şekil 3.45 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin farklı C oranlarında kapasite değişim grafiği.	118

Şekil 3.46 : $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin farklı C oranlarında kapasite değişim grafiği.	118
Şekil 3.47 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri.	120
Şekil 3.48 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemi ile elde edilen grafikler. a) $x=0$, b) 0.01, c) 0.03, d) 0.05, e) 0.07)	123
Şekil 3.49 : Farklı Ru katkılama miktarına bağlı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri grafiği.	124
Şekil 3.50 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri.	125
Şekil 3.51 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemi ile elde edilen grafikler. a) $x=0.01$, b) 0.03, c) 0.05, d) 0.07)	128
Şekil 3.52 : Farklı Ho katkılama miktarına bağlı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri grafiği.	129
Şekil 3.53 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 20.00 kx ve 40.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri. Saf NaFePO_4 (a,b), $\text{NaFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$ (c,ç), $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ (d,e), $\text{NaFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$ (f,g), $\text{NaFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$ (ğ,h).	132
Şekil 3.54 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen ortalama tanecik boyutları grafiği. a) $x=0$, b) 0.01, c) 0.03, d) 0.05, e) 0.07)	133
Şekil 3.55 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 20.00 kx ve 40.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri. $\text{NaFe}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{PO}_4$ (a,b), $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ (c,ç), $\text{NaFe}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{PO}_4$ (d,e), $\text{NaFe}_{0.93}\text{Ho}_{0.07}\text{PO}_4$ (f,g).	135
Şekil 3.56 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen ortalama tanecik boyutları grafiği. a) 0.01, b) 0.03, c) 0.05, d) 0.07)	135
Şekil 3.57 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin FTIR spektrum grafiği.	137
Şekil 3.58 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin FTIR spektrum grafiği.	137
Şekil 3.59 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin sıcaklığa karşı manyetizasyon (χ -T) grafiği.	139
Şekil 3.60 : $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin sıcaklığa karşı manyetizasyon (χ -T) grafiği.	140
Şekil 3.61 : Saf NaFePO_4 katot malzemesinin CV grafiği.	141
Şekil 3.62 : $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.	142
Şekil 3.63 : $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.	142
Şekil 3.64 : Saf NaFePO_4 katot malzemesinin 1.5-4.0 V aralığındaki kapasite değişim grafiği.	144
Şekil 3.65 : $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 1.5-4.0 V aralığındaki kapasite değişim grafiği.	144
Şekil 3.66 : $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 1.5-4.0 V aralığındaki kapasite değişim grafiği.	145
Şekil 3.67 : Saf NaFePO_4 katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği. ..	145
Şekil 3.68 : $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	146
Şekil 3.69 : $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.	146

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

A	: Amper
Å	: Angstrom
Ah	: Amper saat
°	: Derece
CV	: Çevrimsel voltametri
cm	: Santimetre
DC	: Doğru akım
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ESS	: Enerji depolama sistemleri
EV	: Elektrikli araç
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HEV	: Hibrid elektrikli araç
Kg	: Kilogram
L	: Litre
LCO	: Lityum kobalt oksit
LFP	: Lityum demir fosfat
LMO	: Lityum mangan oksit
LNO	: Lityum nikel oksit
m	: Metre
mA	: Miliamper
nm	: Nanometre
Ni-Cd	: Nikel kadmiyum
Ni-MH	: Nikel metal hidrit
NMP	: N-Metil prolidon
PC	: Propilen karbonat
PVDF	: Poliviniliden florür
rpm	: Dakikada devir sayısı
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
TEM	: Taramalı elektron mikroskobu
V	: Volt
W	: Watt
XRD	: X-ışını saçılması
µm	: Mikrometre
χ	: Manyetik alınganlık
θ	: Weiss sıcaklığı
µ_{eff}	: Etkin manyetik moment

ÖZET

Doktora Tezi

OLİVİN BAZLI ŞARJ EDİLEBİLİR PİLLERİN ÜRETİMİ VE ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ GELİŞTİRİLMESİ

Abdurrahman YOLUN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

170 + xii sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Bu doktora tezinde elektriksel aygıtlarda kullanılmak amacıyla lityum ve sodyum bazlı katot malzemeleri üretildi. Üretimi yapılan katot malzemeleri için katihal reaksiyon yöntemi kullanıldı. Saf LiFePO_4 ve NaFePO_4 katot malzemeleri üretildi ve daha sonra Rutenyum (Ru) ve Holmiyum (Ho) elementi katkılanması yapıldı. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemesi için ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) oranları kullanıldı. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri için ($x= 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranları kullanıldı. Sentezlenen katot malzemeleri için % 99 saflıkta Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Na_2O_2 , RuO_2 ve Ho_2O_3 metal tozlarına %10 glikoz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) katılarak homojen olarak karıştırılması sağlandı. Bu karışımın daha iyi çözülmesi için 3 gr olarak üretilen malzemede her bilyalı öğütme işlemi sırasında 2-3 ml aseton ilave edildi. Daha sonra kütlece 1/4 oranında çelik bilyeler ilave edilerek 350 rpm hızında 5 saat homojen olarak karıştırıldı ve ardından 60°C 'de 1 gün etüvde kurutulması sağlandı. Katot malzemeleri için 350°C 'de 10 saat dakikada 5°C ısıtma ve soğutma hızında % 7 saflıkta H_2/Ar gazı ortamında kuvars tüpünde birinci ısıl işlem yapıldı. Bu işlemin ardından tekrar 2-3 ml aseton ilave edilerek 500 rpm hızında 5 saat tekrar bilyalı öğütme işlemi yapıldı. Daha sonra son ısıl işlem 650°C sıcaklıkta 12 saat dakikada 5°C ısıtma ve soğutma hızı uygulanarak üretim tamamlandı. Üretimi yapılan bu katot malzemelerinin fiziksel karakterizasyonu ve bu katot malzemelerinin CR2032 jeton pil haline getirilerek elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ru ve Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ve $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Ho}$) katot malzemelerinin XRD analizlerinde safsızlık fazları oluşmamıştır. Katot malzemelerinin Ru ve Ho katkılama miktarına bağlı olarak etkin manyetik momentleri artmıştır. Katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin şarj edilebilir oldukları CV analizlerinden anlaşılmıştır. Li-iyon pillerde $x=0.07$ oranı için 147.58 mAh/g kapasite değeri elde edilmiştir. Pillerin 100 döngü sonunda kapasite değerlerinin kararlı olduğu anlaşılmıştır. Na-iyon pillerde yapılan Ru ve Ho katkılama ile birlikte kapasite değerleri azalmıştır. Ru katkılı Li-iyon pillerde elde edilen başarı sonucunda bu pillerin ticari olarak kullanılması için büyük ümit vaat etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Li-iyon, Na-iyon, LiFePO_4 , NaFePO_4 , Rutenyum, Holmiyum

ABSTRACT

Phd. Thesis

PRODUCTION OF OLIVIN BASED CHARGEABLE BATTERIES AND IMPROVEMENT OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE

Abdurrahman YOLUN

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences

Department of Physics

170+xii page

2021

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Serdar ALTIN

In this doctoral thesis, lithium and sodium based cathode materials were produced for using in electrical devices. Solid state reaction was used for the production of cathode materials made. Pure LiFePO_4 and NaFePO_4 cathode materials were produced and then Ruthenium (Ru) and Holmium (Ho) element doped were made. For $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ cathode materials ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) rations were used. For $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ and $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ cathode materials ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) rations were used. For the synthesized this cathode materials, 99% purity Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Na_2O_2 , RuO_2 ve Ho_2O_3 were mixed by adding 10% glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) to metal powders and homogeneously mixed. In order to dissolve this mixture better, 2-3 ml acetone was added during each ball milling process in 3 gr of the production material. Then, by adding 1/4 steel balls by mass, ball milling was performed at 350 rpm at speed for 5 hours and then dried in the oven at 60°C for 1 day. For this materials to be used as cathode material, the first heat treatment was performed in quartz tube at 350°C for 10 hours by applying a temperature increase of 5°C per minute in 7% H_2/Ar gas using the solid state reaction method. After this process, 2-3 ml acetone was added again and ball milling process was performed again at 500 rpm for 5 hours. Then, the production was completed by applying the final heat treatment at 650°C for 12 hours by applying a temperature increase of 5°C per minute. The physical characterization of these produced cathode materials and their electrochemical properties by turning them into CR2032 coin batteries were examined. Impurity phases were not formed in XRD analysis of Ru and Ho doped $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ and $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Ho}$) cathode materials. The effective magnetic moments of the cathode materials increased depending on the amount of Ru and Ho doping. It was understood from CV analysis that coin batteries produced from cathode materials are rechargeable. In Li-ion batteries, a capacity value of 147.58 mAh/g was obtained for a ratio of $x = 0.07$. It has been found that the capacity values of the batteries are stable at the end of 100th cycles. With the Ru and Ho doping made in Na-ion batteries, their capacity values decreased. The results obtained from Ru doped Li-ion batteries hold great promise for commercial use of these batteries.

Keywords: Li-ion, Na-ion, LiFePO_4 , NaFePO_4 , Ruthenium, Holmium

1.GİRİŞ

Enerji ihtiyacı, modern toplumun en vazgeçilmez unsurlarından biridir. Ekonominin ve toplumun gelişmesiyle birlikte fosil yakıtların yakın zamanda tükeneyecek olması dünya çapında çözüm bekleyen bir sorundur [1]. Bilim ve teknolojinin hızla gelişerek artan enerji talebi birtakım sorunlara yol açmaktadır. Bu nedenle, yüksek verimliğe sahip, temiz, ekonomik ve güvenli enerji sistemleri şu anda kapsamlı bir gelişme içindedir [2]. Enerji üretimi ve bu enerjinin depolanması, insanlığın başlangıcından bu yana çevre, insan sağlığı ve dünya ekonomisi üzerinde büyük etkisi olan toplumsal zorluklardan biri olmuştur. Enerji ihtiyacının insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerine bakıldığında bölgesel ve küresel çatışmaların temel nedeni olmaktadır [3,4]. Fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğalgaz) her geçen gün azalmakta ve bu kaynakların oluşması milyonlarca yıl sürmektedir. Yakın zamanda bu enerjinin taşınabilir enerji depolama cihazlarında kullanılmasının yaygınlaşması beklenmektedir. Bunun için kullanımı kolay yenilenebilir enerji teknolojilerinin (güneş enerjisi, ruzgar enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle, biyoyakıt, hidroelektrik) kullanarak sürdürülebilir, çevre dostu ve ucuz enerjinin kullanılması hedeflenmektedir [5,6].

Artan enerji talebi elektrokimyasal enerji depolama teknolojisinin geliştirilmesi için güçlü bir itici güç sağlamıştır. Yakın zamanda bazı otomobil üreticileri lityum iyon piller ile çalışan elektrikli araçların üretilmesini gerçekleştirmiştir. Tüketici elektroniği ve otomotiv uygulamaları arasındaki en dikkat çekici özelliklerinden biri çevrim ömrü açısından bakıldığında kullanım süresi önemli bir parametredir. Tüketici elektronik cihazlarında gereksinim duyulan batarya tasarımlarının 500 döngüye veya 1-2 yıl ömre sahip olmaları beklenmektedir. Bu nedenle ticarileştirilmiş ürünlerin araç aküsü tasarımları incelendiğinde, farklı tasarımların olduğu görülmektedir [7]. Elektrikli araçlar, tıbbi cihazlar, askeri teçhizatlar ve uzay teknolojilerinde kullanılan enerji depolama cihazlarında bazı özellikler ön plana çıkmaktadır. Bunlar; yüksek enerji, güvenlik, uzun ömür, bakım gerektirmeyen özelliklere sahip güç sistemleri olarak sıralanmaktadır. İçten yanmalı motorların fosil yakıt tüketiminden dolayı yarattığı çevre kirliliği, hibrit elektrikli araçların (HEV) ve elektrikli araçların (EV) geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Amerikanın Vermont eyaletinde 1835 yılında Thomas Davenport tarafından bugün tarihte bilinen ilk elektrikli motor icat edilmiştir [8–10]. Elektrikli araçlar için yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip bataryaların kullanılması son derece önemlidir [11].

Yüksek performanslı elektrokimyasal güç kaynakları yoğun bir şekilde bilim insanları tarafında araştırılmaktadır. Lityum iyon piller (Li-iyon) ile ilgili ilk çalışmalar

1960-1970 yıllarında petrol krizinin yaşandığı dönemde başlamıştır. Li-iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, şarj/deşarj kabiliyetleri, uzun çevrim ömrü gibi avantajları nedeniyle çok dikkat çekmektedir ve bu kabiliyetleri sayesinde günümüzde dizüstü bilgisayarlar, video ve dijital kameralar, cep telefonları ve diğer elektronik cihazlar için en yaygın kullanılan pillerdir [12,13]. Li-iyon pilleri şarj edildiğinde, lityum iyonlarının anot yüzeyinin üzerinde birikmesi, yüzey potansiyelinin dengesiz dağılımına yol açarak dendrit oluşumuna neden olmaktadır. Bu dendritlerin uzayıp katoda ulaşması pil hücrenin kısa devre yapmasına sebep olmakta ve pillerde patlama riski oluşturmaktadır. Bu sorunlardan dolayı Exxon firması Li/TiS₂ sistemini ticarileştirmeyi başaramadı [12].

Elektrokimyasal enerji dönüşümünde kullanılan en yaygın teknoloji şarj edilebilir Li-iyon pillerdir. Bu başarılı ve karmaşık enerji depolama teknolojisi, onlarca yıllık araştırma ve geliştirme sürecinden geçerek 1991 yılında ticarileştirildi. Li-iyon piller sürdürülebilir bir enerji talebini gerçekleştirme sürecinde potansiyel bir çözüm sunmakta ancak lityum kaynaklarıyla ilgili mevcut endişeler kullanımı sınırlandırmaktadır [14]. Lityum rezervlerinin dünya üzerindeki mevcut potansiyeli ve lityum fiyatındaki artışlar dikkate alındığında özellikle büyük ölçekli enerji depolama sistemleri için çok tercih edilmemektedir [15,16].

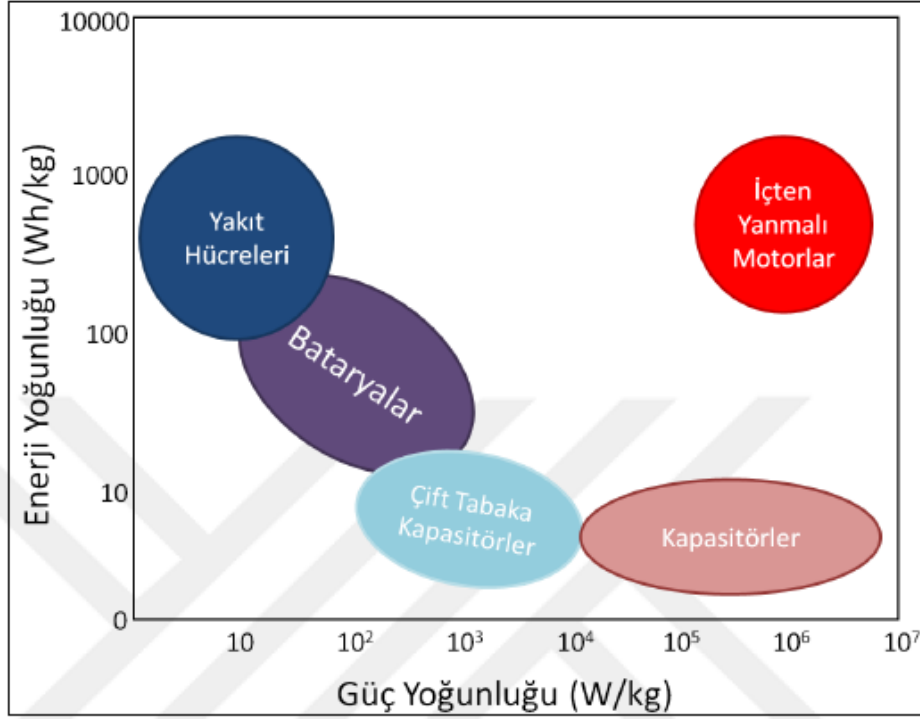
Sodyum iyon (Na-iyon) pil sistemleri üzerine yapılan araştırmalar 1980 'li yılların başından beri rapor edilmektedir. Bu malzemenin potansiyel olarak sodyum kaynaklarının yeryüzündeki bolluğu ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle yeni nesil şarj edilebilir pillerden biri olarak aday gösterilmektedir [17,18]. Gelecek yıllarda sodyum iyon şarj edilebilir pilleri ticarileştirmenin temel anahtarı, sodyum bazlı elektrot malzemelerinin geliştirilmesinde bağlıdır. Sodyum (Na) elementi birçok açıdan bakıldığında Lityum (Li) elementi ile benzer fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Sodyum elementinin standart hidrojen elektroduna karşı -2.71 V oranında yüksek redoks potansiyeli, 1.02 Å gibi büyük iyonik çap ve yaklaşık 1165 mAh/g oranında düşük gravimetrik kapasiteye sahiptir. Buna karşılık Li elementi standart hidrojen elektroduna karşı -3.01 V değerinde düşük redoks potansiyel, 0.76 Å iyonik çapa sahip ve yaklaşık 3829 mAh/g oranında daha yüksek gravimetrik kapasite göstermektedir. Li ve Na elementlerine ait bu özellikler incelendiğinde, Na iyon pillerin enerji yoğunluğunu Li iyon pillere oranla daha düşük yapmaktadır. Dünya üzerinde bulunan büyük miktardaki Na mineral tuz kaynaklarının varlığı, büyük ölçekli enerji depolama sistemlerinin gereksinimleri göz önüne alındığında, Na iyon pillerin Li iyon pillere alternatif olarak kullanılması için makul bir gerekçe sunmaktadır [19,20].

Günümüzde Li iyon pillerde anot genellikle grafit ve metal alaşımlar arasından seçilmektedir. Katot malzemeleri olarak LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 ve LiFePO_4 en yaygın kullanılan bileşikleridir. Bu malzemeler içerisinde LiCoO_2 , ticari lityum iyon pillerde en çok kullanılan katot malzemesidir [21]. Ancak, LiCoO_2 katot malzemesinin düşük güç yoğunluğu, pahalı, toksik ve kobalt rezervinin yeryüzünde az olması gibi nedenler bu malzemenin kullanımının yaygınlaşmasını güçleştirmektedir. LiNiO_2 esaslı malzemeler, ticari lityum şarj edilebilir piller için yaygın olarak kullanılan diğer bir malzemedir. Bu malzeme LiCoO_2 'ye kıyasla daha düşük maliyet ve daha yüksek kapasite göstermektedir [22]. Spinel yapılı LiMn_2O_4 katot malzemesi şarj edilebilir Li iyon piller için büyük ilgi çekmekte ve katot malzemeleri olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Bu katot malzemesinin ticarileştirmenin önündeki en büyük engel, yüksek sıcaklıklarda kaybolan kapasite değeridir [23]. LiFePO_4 katot malzemesinin, düşük maliyetli, çevre dostu, yüksek enerji yoğunluklu ve elektrolit içinde termal kararlılığa sahip olması gibi özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir. Bu katot malzemesi, 1997 yılında ilk olarak Texas Üniversitesinden John B. Goodenough ve ekibi tarafından sentezlenmiştir. Ticari olarak geniş ölçekte kullanılan LiCoO_2 katot malzemesi yerine LiFePO_4 katot malzemesinin pillerde kullanılması durumunda maliyetleri yaklaşık olarak yarı yarıya azaltmaktadır. Bu avantajına rağmen saf LiFePO_4 katot malzemesinin iyonik ve elektronik iletkenliğinin düşük olması bu malzemenin ticari kullanımını sınırlandırmaktadır [24–26]. LiFePO_4 katot malzemesinin iyonik ve elektronik iletkenliğine bileşiğin saflığı, tanecik boyutu ve dağılımı, sentez sırasında kullanılan karbon kaynağının miktarı, cinsi ve yapısı gibi birçok faktör etki etmektedir. LiFePO_4 katot malzemelerinde karbon kaynağı olarak şeker, tartarik asit, glikoz, sitrik asit ve stearik asit gibi maddeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [27,28]. Bu malzemeler karbon kaynağı olarak kullanıldığında üretilen katot malzemelerinin yüzey alanı artmakta ve buna bağlı olarak kapasitesi artışı olmaktadır [29]. LiFePO_4 katot malzemesinin iyonik ve elektronik iletkenliğini artırmak için bilinen en yaygın üç yöntem vardır. Bunlar; (i) toz taneciklerini nanometre boyutlarında sentezleyip ortalama difüzyon mesafesini kısaltmak, (ii) elektrotların yüzey alanını karbon veya iletken bir malzeme ile kaplamak, (iii) bileşiklerin kristal yapısında bir kusur oluşturmamak kaydıyla katyonlar ile katkılama yapmaktır. Bu yöntemler ayrı ayrı uygulanabileceği gibi eş zamanlı olarak birkaç tanesi aynı anda yapılabilir [24]. Şarj edilebilir piller için üretilen katot malzemelerinin sentezlenmesinde birçok farklı yöntem bilinmektedir. Bu yöntemler katıhal, çöktürme, hidrotermal, mikrodalga, ultrasonik püskürtme ve sol-jel olarak sıralanmaktadır [25].

1.1. Elektrokimyasal Enerji Depolama sistemleri

Yaşadığımız yüzyılda en önemli konuların başında enerji gelmektedir. Fosil yakıt kaynaklarının yakın gelecekte tükenerek olması ve artan çevre problemleri gelecekte çözüm bekleyen sorunlardan biridir. Büyük ölçekli elektrokimyasal enerji depolama sistemlerine (ESS) olan talep, son 20 yılda rüzgar enerjisi ve güneş pilleri gibi kısa vadeli enerji kaynaklarının depolanmasına yönelik ihtiyaçlar nedeniyle dikkat çekmektedir [6]. Yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi her geçen gün büyük önem kazanmaktadır. Genel olarak ESS sistemleri; Mekanik enerji depolama, termal enerji depolama, elektrokimyasal enerji depolama ve süper iletken manyetik enerji depolama olarak sıralanmaktadır [30]. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri temel olarak anot, katot, membran ve elektrolit gibi 4 temel bileşenden oluşmaktadır. Bununla birlikte, mevcut elektrokimyasal sistemler büyük yeni pazarlara nüfuz etmek için çok maliyetlidir. Bu sınırlamalar ancak, pillerde kullanılan yapı elemanlarının doğada büyük miktarlarda bulunması gereken yeni malzemelerdeki büyük ilerlemelerle aşılabilir. Bunların içerisinde nano malzemelerin önemli bir rolü vardır. Bu nedenle yüksek performans gerektiren ve çevresel olarak zararlı olmayan malzemeler tercih edilmektedir. Daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahip yeni katot malzemelerin yanı sıra daha güvenli ve daha düşük maliyetli katotlar, anotlar, membranlar ve elektrolit sistemlerinin geliştirilmesi son derece önemlidir [31,32].

Enerji depolama sistemleri ağırlıklı olarak pil şeklinde geliştirilmiştir. Son 20 yılda ticari Li-iyon teknolojisindeki hızlı gelişmelere rağmen, bu teknolojinin bazı otomotiv uygulamaları için uygun hale gelmesi ancak son zamanlarda yapılan çalışmalar ile ortaya çıkmıştır [7]. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri güç ve enerji yoğunluğu açısından içten yanmalı motorlarla karşılaştırması Ragone grafiği olarak Şekil 1.1 'de verilmiştir. Elektrokimyasal enerji sistemleri temel olarak yakıt hücreleri, bataryalar ve kapasitörler olarak üç gruba ayrılmaktadır. Yakıt hücreleri, hücreye harici olarak yakıtın beslenmesi yolu ile çalışabilen, redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği açık sistemlerdir. Bu sistem içten yanmalı motorlarla kıyaslanabilecek derecede yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Ancak bu sistemlerin güç yoğunluğu oldukça düşüktür. Kapasitörler, pillerde olduğu gibi elektrokimyasal olarak aktif maddeler içeren iki elektrot ile bunlar arasında yer alan bir elektrolitten oluşmaktadır. Kapasitörler, iyonik yük biriktirme araçlarıdır ve hızlı bir şekilde şarj/deşarj özelliklerine sahiptir. Kapasitörlerin güç yoğunluğunun daha yüksek olmasına rağmen, enerji depolayabilme kabiliyetleri çok daha düşüktür [24,25].

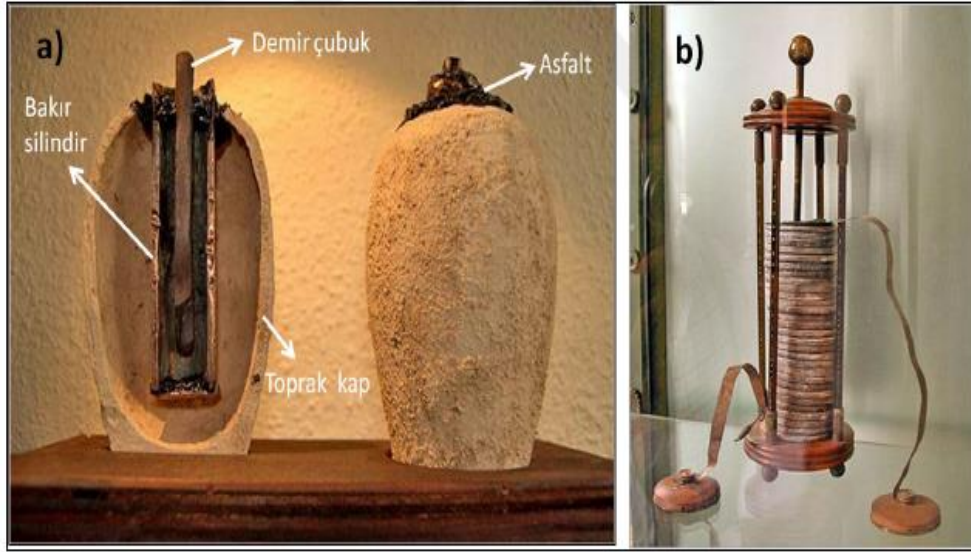


Şekil 1. 1. Elektrokimyasal enerji sistemlerinin karşılaştırılması (Ragone grafiği) [33].

Genel olarak piller pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot), iyon geçişine izin veren aynı zamanda kısa devreyi engelleyen bir membran (ayırıcı) ve iyon hareketini sağlayan bir elektrolitten oluşur. Katot elektrot indirgenerek elektron alan pozitif elektrot ve anot elektrot elektrokimyasal tepkime sırasında yükseltgenerek dış devreye elektron veren negatif bir elektrot olarak görev yapmaktadır. Pillerde kullanılan elektrolit anot ve katot arasında iyon transferini sağlayan bir ortam sunmaktadır. Elektrolitler katı veya sıvı şeklinde olabilmektedir. Pillerde kullanılan elektrolitin iyonik bakımdan iletken ve elektronik bakımdan yalıtkan olması gerekmektedir.

Piller ile ilgili çalışmalar incelendiğinde, 1938 yılında Alman Wilhelm Konig tarafından Bağdat 'ta yapılan arkeolojik kazılarda 2000 yıllık olduğu öne sürülen bir çömlek bulunmuştur. Bu çömleğin içerisine monte edilmiş bir bakır silindir, silindir etrafında demir bir çubuk ve çubuğun ağzını kapatan asfalt yapısına benzeyen bir madde bulunmaktadır (Şekil 1.2a). Elde edilen bu nesnenin yapısal olarak pil veya elektro kaplama aleti olduğu kabul edilmektedir. 1799 yılında Alessandro Volta tuzlu suya batırılmış kurşun levhalar ile karton ve gümüş kullanarak ilk modern pili üretti. Bu tasarım “Volta pili” olarak adlandırıldı (Şekil 1.2b). Bu sistem, elektrik üreten ilk pil olmasa da, sürekli elektrik akımı üreten ilk pil olarak kabul edilmektedir. Ne yazık ki, metallerin hızlı korozyona uğramaları nedeniyle, elektrik akımı üretim süresi önemli ölçüde kısa olmaktadır. Daha sonraları, İngiliz kimyager

John Frederic Daniell, 1836 'da Volta pilini geliştirmiştir. Bir cam kavanozun altına bakır bir plaka yerleştirmiş ve yarısını bakır sülfat çözeltilisi ile doldurmuştur. Daha sonra açık cam kavanozun üzerine bir çinko levha yerleştirmiş ve kavanozun geri kalanını bir çinko sülfat çözeltilisi ile doldurmuştur. Çinko sülfat ve bakır sülfat arasındaki yoğunluk farkı nedeniyle birbirine karışmazlar. Negatif tarafta (anot) çinko levha ve pilin pozitif tarafında (katot) bakır levha kullanılmıştır. John Frederic Daniell'ın bu buluşu takip eden yıllarda, elektrik ile çalışan cihazlar için ideal bir pil olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır [33,34].



Şekil 1. 2. a) Bağdat pili, b) Volta pili [33].

Amerikalı bilim insanı ve siyasetçi Benjamin Franklin piller ile ilgili birtakım çalışmalar yapmıştır. Benjamin Franklin esas olarak, elektrik ile ilgili deneyler yapmaktaydı [33]. Piller, elektrik enerjisini kimyasal enerji biçiminde depolayan cihazlardır. Bu pillerin içyapıları yapısal olarak hemen hemen aynı olsa da, potansiyelleri, çalışma voltajı, çalışma süresi ve raf ömrü açısından farklılık göstermektedir. Bunun en temel nedeni pillerde kullanılan elektrot tasarımlarının yapısından kaynaklanmaktadır. [35,36]. Günümüzde birçok açıdan farklı özellik gösteren pil teknolojileri bulunmaktadır. Bu cihazların çalışabilmesi için ne tür pillere ihtiyacımızın olduğununu belirlemek oldukça zordur. Kullanım alanına yönelik olarak pillerin birçok avantaj ve dezavantajları olabilmektedir. Taşınabilir piller; hesap makinelerinde, radyolarda, cep telefonlarında, oyuncaklarda, küçük ev aletlerinde, diş fırçalarında, uzaktan kumandalarda kullanılmakta ve okul, mağaza, ofis gibi yaşamın her alanında karşımıza çıkmaktadır (Şekil 1.3). Enerji depolama sistemleri olarak kullanılan bu pillerin boyutları artıkça içyapısında muhafaza ettikleri kimyasal

bileşimin kristal yapısından dolayı güç yoğunlukları ve kapasite değerleri buna bağlı olarak değişmektedir [37].



Şekil 1. 3. Günümüzde kullanılan ticari piller [38].

En genel anlamda bakıldığında, piller iki temel sınıfa ayrılmaktadır. Bu sınıflandırmada kullanılan piller birincil piller (primer) ve ikincil piller (sekonder) olarak adlandırılmaktadır. Elektrokimyasal tepkimenin tersinmez olduğu piller şarj edilemez olduklarından tek kullanımlıktır. Elektrokimyasal tepkimenin tersinir olduğu piller ise şarj edilebilir piller olarak sınıflandırılmaktadır. Sekonder piller şarj edilebilir olduklarından belirli bir kullanım süresi boyunca şarj edilebilirler ve daha uzun kullanıma bağlı olarak bu özellikleri zamanla azalmaktadır. Şarj edilebilir piller yaklaşık 1000 defa şarj edilerek yeniden kullanılabilirler ve çevre açısından birçok avantaj sunmaktadır. Sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu sebebiyle günümüzde lityum iyon polimer ve lityum iyon pillerin şarj edilebilir olmaları nedeniyle bu pillere olan talep her geçen gün artmaktadır. Şarj edilemez tek kullanımlık piller ise düşük maliyet, uzun raf ömrü, yüksek enerji yoğunluğu ve kullanım kolaylığına sahiptir. Bu avantajlı özellikleri nedeniyle birçok elektronik ve elektrikli cihazlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak tek kullanımlık olmaları ve çevre üzerinde olumsuz etki oluşturmaları sebebiyle bu pillere alternatif seçenekler araştırılmaktadır [26,39].

Günümüzde enerji depolama sistemlerinde kullanılan malzemelerin çoğunlukla lityum ve sodyum esaslı olduğu bilinmektedir. Her malzemenin kimyasal yapısındaki farklılıktan dolayı sunduğu avantaj ve dezavantajlar farklılık göstermektedir. Bu farklılıklara genel olarak baktığımızda, lityum elementinin, atom ağırlığı 6.941, atom numarası 3, yoğunluğu 0.59 g/cm^3 , erime noktası $180.54 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $1342 \text{ }^\circ\text{C}$, yumuşak, gümüş

beyaz renkli ve en hafif metal element olarak bilinmektedir. Periyodik Çizelgede 1A (alkali metaller) grubunda 2. periyotta bulunur (Şekil 1.4). Yer kabuğunda % 0.0007 olarak bulunur ve 1817 yılında İsveç 'te Johann Arfwedson tarafından keşfedilmiştir. Bu element küçük ve hafif bir malzeme içerisinde olağanüstü bir şekilde çok fazla güç sunmasına imkan vermektedir. Sodyumun elementinin ise atom numarası 11, yoğunluğu 0,96 g/cm³, atom ağırlığı 22,99'dur. Sodyumun elementinin kaynama noktası 882 °C ve erime noktası 97 °C 'dir. Periyodik cetvelin 1A grubunda, alkali metal element serisinde ve lityumun hemen altında yer alır. Yapılan incelemelerde elektrokimyasal olarak lityum elementi ile sodyum elementinin benzer kimyasal özellikler sergilediği anlaşılmıştır [40,41].

1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
3	11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	57 La	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	*	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				*	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

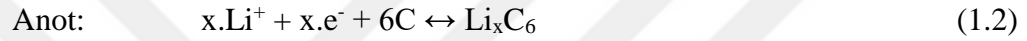
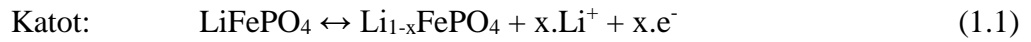
Şekil 1. 4. Periyodik cetvel [40].

1.1.1. Pillerin çalışma mekanizması

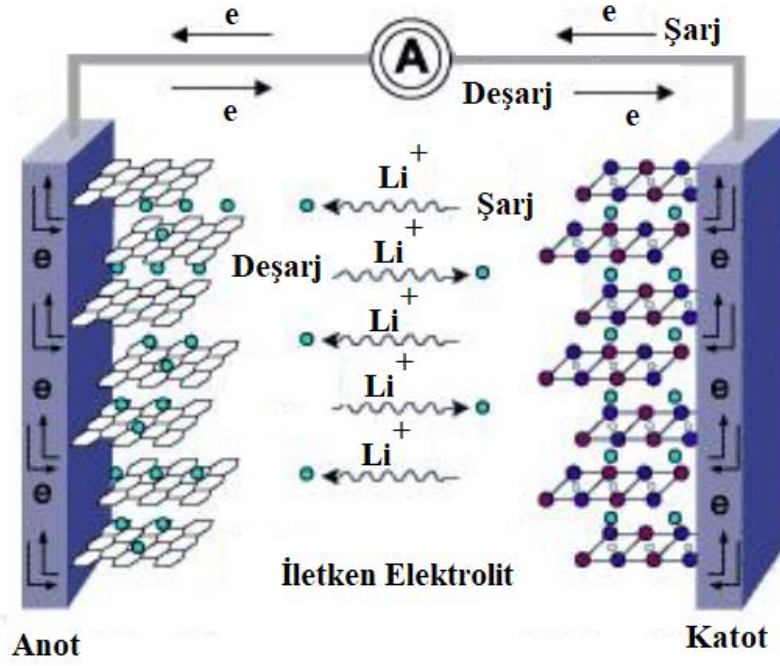
Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren cihazlara pil denmektedir. Bu sistemler kimyasal enerji depolanmasına ve doğru akım (DC) ile elektrik akımının oluşmasına imkan vermektedir. Elektrik enerjisi, pilin anot kutbunda elektrokimyasal oksidasyon (redoks) ve katot kutbunda elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonu yoluyla oluşturulur [42]. Pil sistemleri, enerjiyi depolamak ve bu enerjiyi daha verimli kullanmak için en uygun yöntemdir. Günümüzün Li-iyon pil teknolojisi taşınabilir elektronik pazarlarını büyük ölçüde ele geçirmiş ve bu teknoloji her geçen gün geliştirilmektedir. Lityum iyon piller hibrit elektrikli araçların çalıştırılması ve yenilenebilir enerjilerin (rüzgar, güneş) depolanması gibi bazı talepleri halen karşılayamamaktadır. Elektrot malzemelerininin hazırlanması için yeni

yollarına dayanan bu süreç inorganik malzemelerden organik malzemelere kadar yeni kimyasalların arayışına sebep olmaktadır [4].

Bir pilin iç yapısında sahip olduğu kimyasal enerji, her iki elektrottaki temel elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı olmaktadır. Ancak bir pilin performansını ve kapasitesini etkileyen başka faktörler de bulunmaktadır. Bu faktörler, elektrot tasarımı, elektrolit iletkenliği ve membran özellikleri, iyon transfer reaksiyonunu, difüzyon hızı ve enerji kaybının büyüklüğünü etkileyen nedenler şeklinde sıralanmaktadır. Pillerde meydana gelen elektrot reaksiyonları ve genel reaksiyon mekanizması aşağıda verilen denklem (1.1) ve (1.2) 'de görülmektedir [43,44].



Günümüzde yoğun bir şekilde araştırılan lityum iyon piller, geleneksel haliyle bir grafit anottan ve bir lityum metal oksit katodundan oluşur. Lityum tuzu içeren bir elektrolit kullanıldığında, lityum iyonları pozitif ve negatif elektrot arasında yerleşme/ayrılma şeklinde hareket etmektedir. Daha spesifik olarak, Li-iyonları katot malzemesinin yapısında bozulmaya neden olmadan katı bir yapı içine yerleşme/ayrılma reaksiyonları sonucu, aynı anda elektronlar bir elektrottan (anot) çıkar ve diğer elektroda (katot) sokulunca elektrik enerjisi depolanması ve iletilmesi sağlanır. Bu lityum iyonlarının hareketi sonucunda bu sistem "sallanan sandalye" hücresi adını almıştır. Şekil 1.5 'te tipik bir Li-iyon pilin çalışma mekanizmasının şeması gösterilmektedir. Lityum iyonları şarj esnasında negatif elektroda (anot) yerleşme yapar, negatif malzeme redoks tepkimesi ile indirgenir ve pozitif malzeme (katot) yükseltgenir. Deşarj esnasında ise bu elektrokimyasal sürecin tam tersi meydana gelmektedir [43,45].



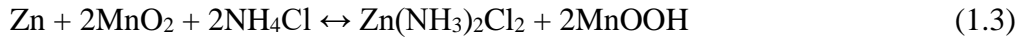
Şekil 1. 5. Li-iyon pillerin çalışma mekanizması [46].

1.1.2. Tek kullanımlık ticari piller

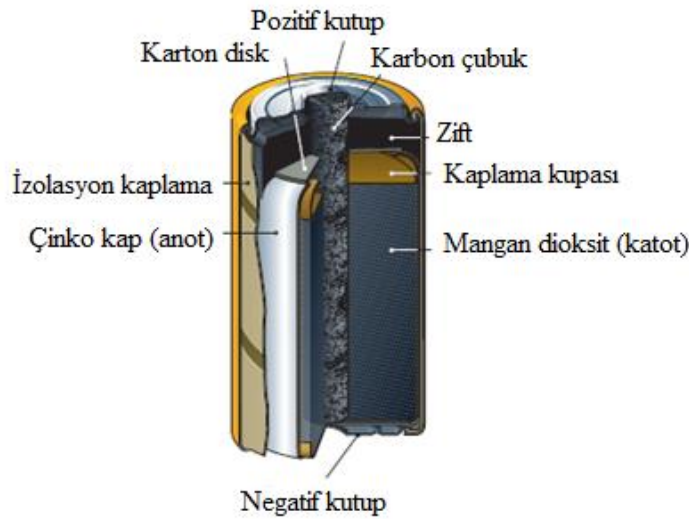
Tek kullanımlık piller (birincil piller) yalnızca bir kez boşaltılabilir ve bu tek kullanımdan sonra atılabilir veya geri dönüştürülebilir. Tüm büyük birincil pil üreticileri, piller şarj edildiklerinde akabilecekleri veya patlayabilecekleri konusunda uyarır. Birincil piller, kameralar, oyuncaklar, taşınabilir elektrikli ve elektronik aletler, aydınlatma, fotoğraf makineleri gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ucuz ve pratik enerji sağlayan sistemlerdir [42,47]. Tek kullanımlık piller, uzun raf ömrü, yüksek enerji yoğunluğu, küçük boyutlu ve kullanımının kolay olması bakımından oldukça avantajlıdır. Tek kullanımlık ticari pillerin kimyasal olarak şarj edilmesi oldukça güçtür. Bu tip piller yalnızca bir kere boşalırsa tekrar kullanılma durumları kalmaz ve atılır. Pil üreticileri birincil pillerin şarj edilmemesi gerektiğinin tavsiye etmektedir. Birincil pillerin şarj etme girişimleri zaman zaman başarılı olsa da (genellikle azaltılmış bir kapasitede), pilin herhangi bir şarjı tutamayacağı, pil şarj cihazına elektrolitin sızdırması, aşırı ısınması ve yangına neden olması gibi birtakım olumsuz durumlar olabilmektedir. Bu nedenle birincil pilleri şarj etmek akıllıca değildir ve tehlikeli sonuçlara sebep olmaktadır [35,48]. Günümüzde ticari olarak kullanılan farklı boyut ve özelliklere sahip pillerden bazıları aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

1.1.2.1. Çinko karbon piller

Çinko-karbon pillere tarihsel açıdan bakıldığında birincil pil grubunda olan “Leclanché hücreleri” olarak da bilinen bu piller 1866 yıllarında üretilmiş ve bugün Zn-Mn pillerinin temelini oluşturmaktadır. Bir Leclanché hücresinde meydana gelen kimyasal reaksiyon denklem (1.3) ’deki gibi gösterilmektedir.



Bununla birlikte, günümüzde hala Çinko karbon (Zn-Mn) pilleri % 30.5 oranında piyasada büyük bir paya sahiptir. Bu piller nispeten düşük maliyetli olmaları sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır [49]. Çinko-karbon piller şarj edilebilir özelliklere sahip değildir. Çinko-karbon pilleri, bir mangan dioksit ve karbon katodu, bir çinko anot ve elektrolit olarak çinko klorür (veya amonyum klorür) içerir (Şekil 1.6). Pozitif elektrot malzemesi, iletken olarak merkezi olarak konumlandırılmış bir karbon çubuğa sahip bir mangan dioksit bileşiğinden oluşur [50].



Şekil 1. 6. Çinko karbon pillerin genel yapısı [50].

Bu tür pillerin dezavantajı, pilin dış koruyucu gövdesinin çinkodan yapılmış olmasıdır. Bu koruyucu muhafaza, hücre için anot görevi görür ve bazı durumlarda pil içerisinde asidik elektrolitin sızmasına sebep olan delikler oluşturmaktadır. Daha fazla kapasite ve performansa sahip pillere olan talebin artması ile birlikte bu pil türüne olan ihtiyaç zamanla azalmıştır [48]. Çinko karbon pil kullanımı öncelikle uzun ömürlü pil

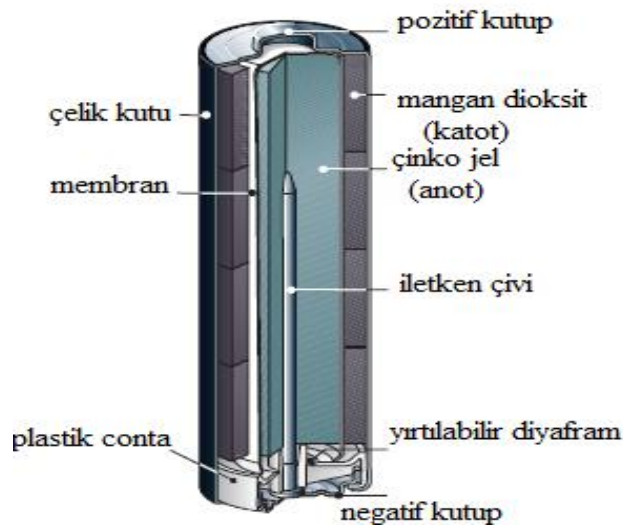
performansı gerektirmeyen çalar saatler, televizyon uzaktan kumandaları, hesap makineleri, el feneri, kişisel radyolar ve küçük ev aletleri gibi küçük taşınabilir cihazlar için kullanılmaktadır (Şekil 1.7).



Şekil 1. 7. Çinko karbon pillerin kullanıldığı alanlar [50].

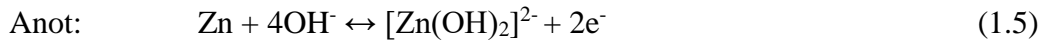
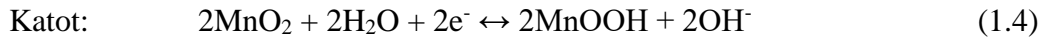
1.1.2.2. Alkali manganez piller

Alkalin manganez pil sistemlerinin yüksek enerji yoğunluğuna ve esnek bir yapıya sahip oldukları 19. yüzyıldan bu yana bilinmektedir. 1949 yılında piyasaya sürülen alkalin pillerin yüksek kapasitesi ve dayanıklılığı nedeniyle genellikle çinko-karbon pillerine tercih edilmektedir. Bu tip hücreler başlangıçta sadece askeri amaçlar için geliştirilmiştir. Bu pillerde katot malzemesi manganez dioksit ile grafit karışımından yapılmakta ve anot malzemesi olarakta toz haline getirilmiş çinkodan oluşmaktadır. Bu pil sistemlerinde katot, ayırıcı ve anot malzemeleri potasyum hidroksit elektrolit içerisinde bir arada bulunmaktadır (Şekil 1.8).



Şekil 1. 8. Alkali manganez pillerin genel yapısı [50].

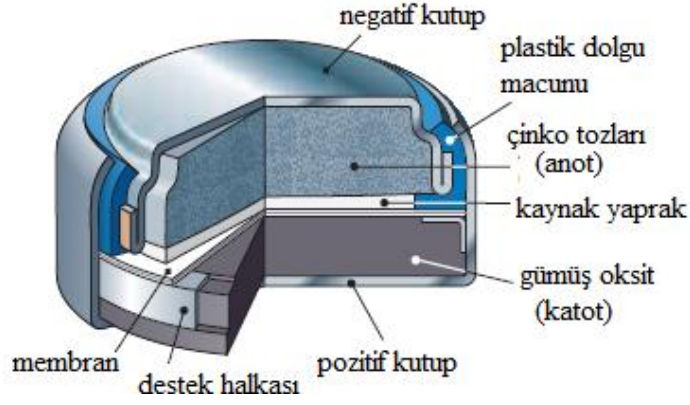
Yüksek akım gerektiren uygulamalar için geliştirilmiş alkalin manganer piller piyasada yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Geliştirilmiş alkalin manganer piller, eşdeğer çinko karbon pillerden yaklaşık 15 kat daha iyi performans göstermektedir [50]. Bir alkalin manganer (Zn-OH) pildeki temel kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerdeki gibi gösterilmektedir [49,50]. Alkalin manganer pil sistemleri MP3 çalarlar, radyolar ve dijital kameralar gibi özellikle büyük akım gerektiren elektronik cihazlarda kullanılmaktadır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Alkali manganer pillerin kullanıldığı alanlar [50].

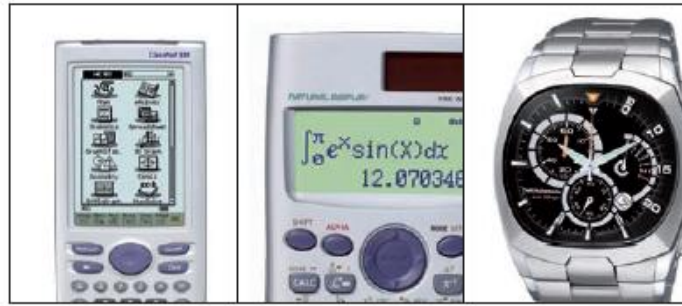
1.1.2.3. Gümüş oksit piller

Gümüş oksit piller çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip şarj edilemez ticari pillerdendir. Genel olarak küçük düğmeler boyutunda üretilen bu pillerin yapısında kullanılan gümüş malzemesinden dolayı maliyetleri oldukça yüksektir. Bir gümüş oksit pilinde, katot malzemesi olarak gümüş oksit, anot malzemesi olarak çinko malzemesi ve elektrolit olarak çoğunlukla potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmaktadır (Şekil 1.10). Katot ucunda bulunan gümüş (Ag) elementi indirgenir ve anot ucundaki çinko (Zn) ise yükseltgen olarak görev yapar [50].



Şekil 1. 10. Gümüş oksit pillerin genel yapısı [50].

Bir gümüş oksit pilin içinde meydana gelen kimyasal reaksiyon denklem (1.7) 'de gösterilmektedir. Bu tip pillerde pahalı hammaddeler kullanılmaktadır. Bu nedenle uygulama alanı esnek ve yüksek enerji içeriğine sahip bir pil gerektiren mikro cihazlarda kullanılır (Şekil 1.11). Bu cihazlar askeri uygulamalarda, denizaltılarda, kol saatlerinde ve hesap makinelerinde kullanılmaktadır [50].

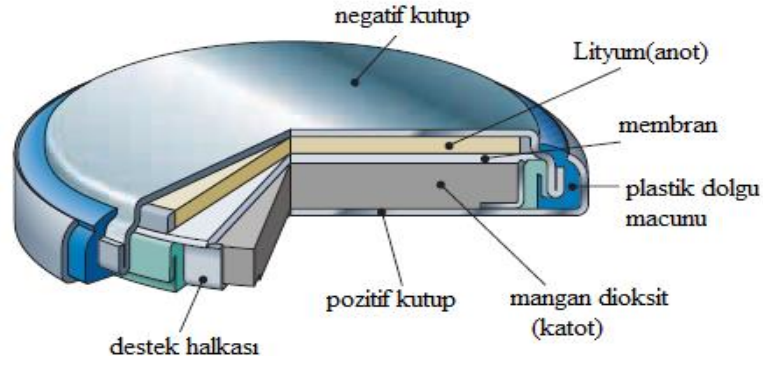


Şekil 1. 11. Gümüş oksit pillerin kullanıldığı alanlar [50].

1.1.2.4. Lityum manganer piller

Bilim insanları son yıllarda pillerde uygulanabilecek muhtemel bütün elektrot ve elektrolit malzemeler ile ilgili birçok çalışma yapmıştır. Yapılan bu araştırmalar sonucunda lityum elementinin, eşsiz elektrokimyasal özellikleri, hafifliği, yüksek voltaja sahip olması ve iyi iletkenlik özellik göstermesi nedeniyle güçlü bir katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Lityum manganer dioksit pillerin maliyetinin yüksek olması sebebiyle, alkali pillerle rekabet etmesi oldukça zordur. Fakat lityum metali su ve havadaki nemle reaksiyona girip yanıcı özellik gösterebilmektedir. Bu yüzden bu metal için su içermeyen

uygun bir katot malzemesi gerekmektedir. Lityum mangan oksit pillerde Şekil 1.12 'de görüldüğü gibi katotta mangan dioksit, anotta lityum metali ve elektrolit olarak da organik veya inorganik çözücüler kullanılmaktadır [37].



Şekil 1. 12. Lityum mangan pillerin genel yapısı [50].

Lityum mangan piller yüksek performans özellik göstermeleri nedeniyle uzun yıllardır birincil ve ikincil pillerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu pil türleri yaygın olarak elektronik cihazlarda, fotoğraf makineleri, araba anahtarlıklarında, telekomünikasyon ve uzun süreli enerji gerektiren uygulamalar için kullanılmaktadır (Şekil 1.13).



Şekil 1. 13. Lityum mangan pillerin kullanıldığı alanlar [50].

1.1.3. Şarj edilebilir ticari piller

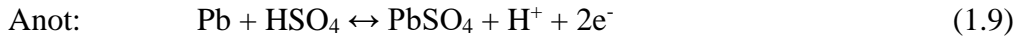
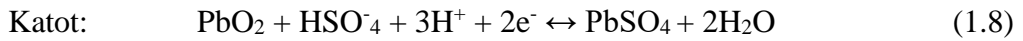
Şarj edilebilir pillere olan talep, modern dünyamızda özellikle taşınabilir elektronik cihazlarda her geçen gün kullanımı hızla artmaktadır [30]. Şarj edilebilir pil olarak kullanılacak kompozit malzemeler 100 ile 1000 şarj döngüsü arasında bir ömre sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. İkincil pillerin tekrar şarj edilebilir olması sebebiyle genel olarak zaman içinde birincil pillerle kıyaslandığında daha düşük maliyet olanağı sunmaktadır [48]. Şarj edilebilir pillerde, elektrokimyasal reaksiyon geri döndürülebilir özellikedir. Bu nedenle bu piller ters yönde akım uygulanarak tekrar şarj edilebilir. Şarj edilebilir piller 1990 yılının

başından bu yana cep telefonlarının, dizüstü bilgisayarların, dijital müzik çalarların ve diğer cihazlarda enerji kaynağı olarak kullanımı konusunda devrim yaratmıştır [42,51]. Şarj edilebilir pillerde, deşarj sırasında kullanılan aktif maddelerin kimyasal reaksiyonları, dış bir kaynaktan elektrik akımı uygulanarak tersine çevrilebilir. Bu süreçte meydana gelen kimyasal reaksiyonlar yükseltgenme ve indirgenme şeklinde gerçekleşir. Bununla birlikte, bu sürece dahil olan elektrotlar yük transferi için bir aracı görevi görmektedir. Her şarj/deşarj sürecinde piller bozulma eğilimi göstermekte ve buna bağlı olarak kapasitelerindeki kararlılık bir miktar azalmaktadır [49]. Elektronik cihazlarda kullanılacak pillerin tasarımı yapılmadan önce şarj edilebilir pillerin hangi şartlarda kullanılacağı ve hangi cihazlar için en iyi performansı göstereceği önceden hesaplanmalıdır [52]. Bu durumlar göz önüne alındığında günümüze kadar birçok şarj edilebilir pil türleri icat edilmiştir. Kullanım amacına bağlı olarak kurşun asit piller (1859), Nikel-kadmiyum piller (1899), Nikel-metal hidrit piller (1989) ve Lityum-iyon piller (1991) üretilmiştir. Günümüzde en yaygın kullanılan pil çeşidi ise lityum iyon pillerdir [33].

1.1.3.1. Kurşun asit piller

Kurşun asit piller günümüzde halen kullanılan ilk şarj edilebilir pil sistemleridir. Bu piller ilk kullanılabilir şarj edilebilir pillerin temelini oluşturmuştur. Diğer şarj edilebilir pil türleri ile kıyaslandığında kurşun asit piller geniş bir uygulama alanına sahiptir. Kurşun asit piller 1859 'da Fransız kökenli Gaston Planté tarafından icat edilmiştir. Kurşun asit pillerden daha önce icat edilen tüm piller şarj edilemez pillerdir. Kurşun asit pil sistemleri nispeten ucuz ve yüksek akım sağlamakta ancak düşük enerji yoğunluğuna sahiptir [40,49]. Kurşun asit piller su bazlı ve valf regüleli şeklinde iki farklı gruba ayrılmaktadır. Su bazlı kurşun asit piller, suya ve sülfürik aside batırılmış elektrot görevi gören kurşun plakalardan oluşur. Bu piller, zamanla hidrojen kaybından dolayı bir süre sonra bakım gerektirmektedir. Valf düzenleyici kurşun asit piller ise sızdırmazdır ve havanın hücrelere girmesini önlemek için bir basınç düzenleyici valfe sahiptir. Bununla birlikte sızdırmaz kurşun asit piller, sulu piller göre daha pahalı ve daha kısa ömürlüdür. Kurşun asit piller sıvı veya jel elektrolite sahip olup döngü sayısı nispeten kısadır. Kurşun asit piller ortamın sıcaklığına karşı hassas olmaları nedeniyle pil ömrü ve döngü sayısı değişkenlik göstermektedir [42,53]. Kurşun asitli piller sağlam ve ekonomik özelliklere sahiptir. Ayrıca, kurşun gibi metaller oldukça zehirlidir ve bu nedenle kurşun asit pillerin uygun şekilde imha edilmesi gerekir [30]. Günümüzde otomobil marş motorlarında, denizaltılarda, kesintisiz güç kaynaklarında,

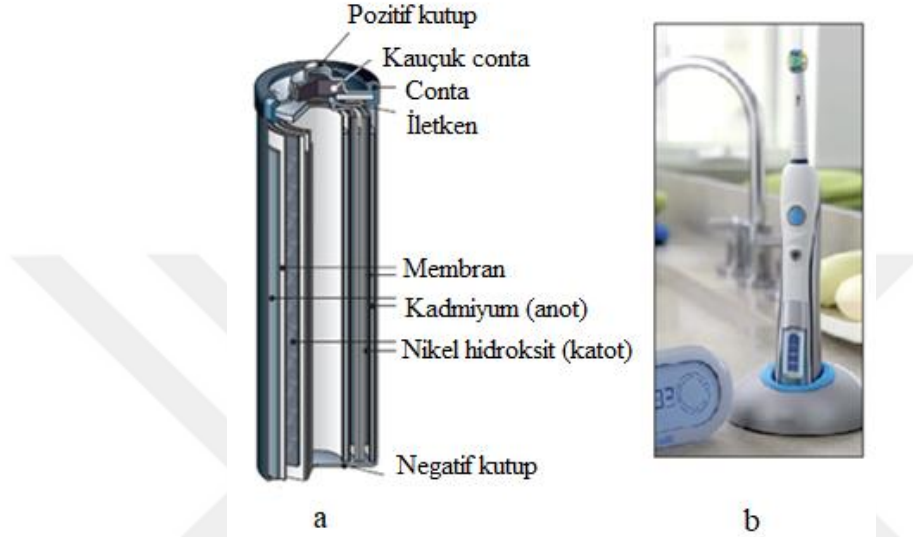
telefon santrallerinde, hastane cihazlarında, tekerlekli sandalyelerde, acil durum aydınlatma sistemlerinde ve birçok taşıtta kullanılmaktadır. Kurşun asit pillerinin yüksek dayanımları ve düşük maliyetleri, kullanıldıkları alanlarda rakipsiz olmalarını sağlamıştır [24,54]. Kurşun asit pillerin en belirgin eksiklikleri ise deşarj sırasında düşen voltaj profilleridir. Düşük maliyet ve üstün bir teknoloji ile üretilmesi bu sistemlerin en önemli avantajlarından. Dezavantajları ise, ağır kurşun toplayıcılar nedeniyle kendi kendine deşarj olmaları, yüksek ağırlık, düşük özgül enerji ve sınırlı şarj edilebilme döngüsüne sahip olmasıdır [30,55]. Kurşun asit pillerde anot olarak Pb, katot olarak PbO₂ ve elektrolit olarakta yoğun H₂SO₄ sulu çözeltisi kullanılır. Tamamen boşaltılmış durumda, hem anot hem de katot PbSO₄ haline gelmektedir. Pil içerisindeki elektrolit, çözülmüş H₂SO₄ 'ün çoğunu kaybeder ve su haline gelir [56]. Hidrojen iyonu (H⁺) ve sülfat iyonu (SO₄²⁻) kurşun asit pilinin elektrolit çözeltisinde bulunan iki iyondur. Kurşun asit pillerin boşalması sırasında mevcut yüklü olan sülfat iyonu şarj edilmemiş negatif elektrodu karşılar. Aralarında iki elektronu kurşun elektroduna salan bir bağ ve yaklaşık 0.356 Voltluk bir enerji oluşur. Benzer şekilde yüklü sülfat iyonu da su moleküllerini serbest bırakan bir bağ ve yaklaşık 1.685 Volta eşit bir enerji oluşturmak için yüksüz pozitif elektrot ile reaksiyona girer. Böylece katot içerisinde meydana gelen reaksiyon yaklaşık 2.041 Voltluk toplam enerji üretir. Katot ve anottaki tüm bu reaksiyonlar geri dönüşümlü reaksiyonlardır [40]. Bir kurşun asit pildeki tersinir elektrokimyasal reaksiyonları aşağıdaki denklemlerde gösterilmektedir:



1.1.3.2. Nikel kadmiyum piller

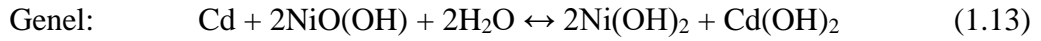
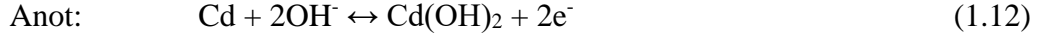
Nikel kadmiyum piller 1899 'da Waldemar Jungner tarafından icat edilmiştir. Farklı üretim teknikleriyle birçok şekil ve boyutlara sahip bu pillerin kullanımı 1950 yıllarına dayanmaktadır [42,53]. Nikel kadmiyum piller ağır ve hafıza etkisine sahip olmalarına rağmen günümüzde yüksek teknoloji olarak görülmektedir (Şekil 1.14a). Bu piller, bahçe aletleri, cep telefonları, elektrikli araçlar, fotoğraf ekipmanları, acil aydınlatma sistemleri gibi küçük cihazlara güç vermek için kullanılmaktadır (Şekil 1.14b). Nikel kadmiyum (Ni-

Cd) hücrelerinden yapılan bu piller nispeten sabit voltajda yüksek akım sunmakta ve hızlı bir şekilde şarj edilebilmektedir ve nispeten pahalıdır. Kadmiyum elementinin ağır ve toksik yapısından dolayı uygun şekilde imha edilmesi veya geri dönüşüm yapılması gerekmektedir. Bu pil türünde artan maliyetlerin Ni-Cd pilinin bileşenlerinin çoğunu geri dönüştürmek ve yeniden kullanmak diğer pil türlerine göre bir avantaj sağlar [40,48]. Ni-Cd hücreler günümüzde en çok kullanılan şarj edilebilir pil grubu olarak görülmektedir.



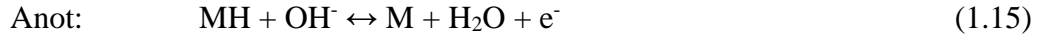
Nikel kadmiyum piller, kurşun asit piller kadar uzun süredir teknik olarak kullanılmaktadır. Bu pil sisteminde, metaller elektrolit çözeltisinde çözünür özellikte olmadıklarından, iyonlar elektrotlar arasında aktarılmaz. Pilin deşarjı sırasında, pozitif elektrot olan NiO(OH) bileşiği nikel hidroksite indirgenir ve negatif elektrotta kadmiyum iyonları da kadmiyum hidroksite oksitlenir [54]. 1968 yılına gelindiğinde bu piller ilk defa 52 beygirgücünde bir doğru akım motoruna sahip bir otomobilde kullanılmıştır. 1989 yılında, Audi otomobil markası plug-in hibrit özellikli deneysel aracını piyasaya çıkarmıştır. Bu araçta enerji kaynağı olarak Nikel kadyum içerikli bir pil kullanılmıştır [57]. Bununla birlikte, Ni-Cd piller, özellikle taşınabilir bir güç kaynağı olarak güçlü bir pazar piyasasına sahiptir. Farklı amaçlar için kullanılan çeşitli şekil ve boyutlarda üretilen Ni-Cd piller yaklaşık 2000 çevrim sayısına sahiptir [40,58]. Hafıza etkisi göstermeleri pildeki aktif malzemelerin kristalleşmesinden kaynaklanır ve pilin ömrünü azaltmakta veya kullanılamaz hale getirmektedir. Bunu önlemek için pil tamamen boşalmalı ve en az birkaç haftada birkaç kez tamamen şarj edilmesi sağlanmalıdır. Bu pilin bir başka dezavantajı ise, zehirli bir malzeme olan kadmiyum içermesinden dolayı uygun şekilde geri dönüştürülmesi

sağlanmalıdır [59,60]. Bu piller üç bileşenden oluşmaktadır. Katot görevi gören Nikel oksihidroksit NiO(OH), anot olarak kadmiyum (Cd) ve elektrolit görevi gören potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Bir Ni-Cd hücresindeki kimyasal reaksiyon denklemleri aşağıda gösterilmektedir.



1.1.3.3. Nikel metal hidrit piller

1989 yılında yaklaşık 400 patente sahip Amerikalı bir mucit olan Stanford Ovshinsky tarafından Nikel-Metal Hidrit piller (Ni-MH) icat edilmiştir. 1990 ‘dan bu yana kullanılan Ni-MH piller, katotta nikel oksit hidroksit NiO(OH) ve anot olarak da bir hidrojen emici alaşım olan Metal Hidrit içermektedir. Kullanılan elektrolit aynı zamanda bir alkalın elektrolit olan Potasyum Hidroksittir. Pil şarj olduğunda, su molekülleri oksijen ve hidrojen iyonlarına ayrışır. Akünün boşalması sırasında hidrojen atomları hidroksil iyonu ile birleşir ve bu birleşim bir akım oluşturur. Bu pillerin en önemli özellikleri insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etki yaratmamasıdır. Dezavantajları ise kendi kendine deşarj olmaları ve hızlı şarj sırasında ısınmalarıdır. Nikel-metal hidrit piller sahip oldukları bu dezavantajlara rağmen düşük toksisiteye sahip metaller içerdiklerinden kullanımı tercih edilen bir malzeme olarak görülmektedir [40,49]. Nikel-metal hidrit pillerde hücre içerisindeki metal hidrür alaşımların kararlı olmaması nedeniyle 1980’lerin başlarında yeni metal hidrür alaşımların geliştirilmesi ile birlikte bu problem aşılmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde nikel hidrit piller son yıllarda oldukça geliştirilmiş ancak birtakım noksanları hala bulunmaktadır [24,54]. Buradan hareketle özellikle nikel-metal hidrit piller lityum-iyon pil teknolojisine geçişte bir basamak olarak değerlendirilmektedir. Ni-MH piller güvenlik ve güç yoğunlukları açısından bakıldığında gelişmiş bir performansa sahiptir. Bununla birlikte, Ni-MH pillerin hala elektrikli araçlarda (EV) kullanılan en yaygın pil teknolojisinden biridir [54,58]. Bu pillerde reaksiyonun kimyasal denklemleri aşağıdaki gibi gösterilmektedir.



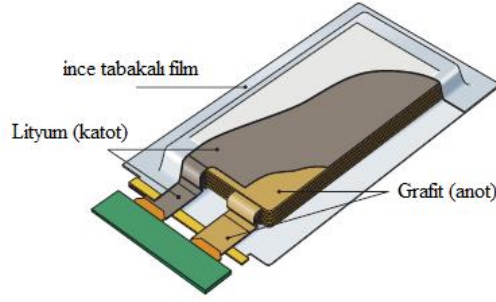
Nikel metal hidrit pil tasarımcıları yüksek enerji kaynağı yaratmak için kadmiyum yerine kompakt ve ucuz malzemeler kullanmaktadır. Nikel kadmiyum piller standart pillerden %40 daha fazla enerji yoğunluğuna sahip ancak dayanımları daha düşük olup 600 döngüye kadar bir ömre sahiptir. Bu sebeple nikel metal hidrit piller piyasada kablosuz iletişim cihazları, dizüstü bilgisayar, telefon, traş makinaları ve kameralar gibi birçok uygulamalarda nikel kadmiyum pillerin yerini almaktadır (Şekil 1.15). Ni-MH piller kendi kendine deşarj oranı yüksektir ve nispeten pahalı malzemelerden oluşmaktadır [48]. Bir Ni-MH pil sisteminde, eşdeğer boyutta bir Ni-Cd pil kapasitesinin yaklaşık 2-3 katı olabilir ve enerji yoğunluğu bir lityum iyon pil kadardır.



Şekil 1. 15. Nikel metal hidrit pillerin kullanıldığı alanlar [50].

1.1.3.4. Lityum polimer piller

Lityum polimer pillerin yapısında pozitif elektrot, negatif elektrot ve bir polimer elektrolit kullanılmaktadır (Şekil 1.16). Lityum polimer pilleri diğer şarj edilebilir lityum pillerine kıyasla kullanılan elektrolit açısından farklılık göstermektedir. Lityum polimer pillerde kullanılan elektrolit maddesi iletken olmayan fakat iyon geçişine olanak sağlayan plastik bir maddeden yapılmıştır. Katı fazda kullanılan polimer uygulaması bu pillerin üretimini basitleştirmiş ve pil güvenliğini artırarak ince yapılı pillerin oluşumuna olanak sağlamıştır. Ayrıca bu pillerin içerisinde mevcut elektrokimyasal enerji kaynağının kullanılmasını da kolaylaşmaktadır [24,58].

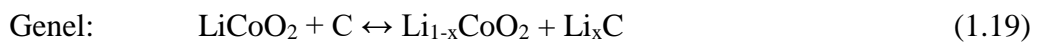
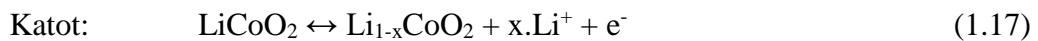


Şekil 1. 16. Lityum polimer pillerin genel yapısı [50].

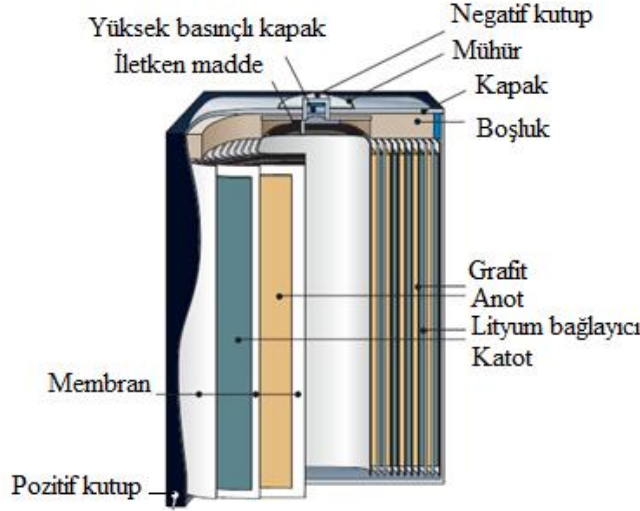
Lityum polimer piller 3300 mAh/g batarya kapasitesine sahip olup istenilen ebatlarda üretilmektedir. Bu piller elektronik sızıntı olasılıkları düşük, sağlam ve pildeki bir hücresi arızalandığında çalışmama gibi özellikler göstermektedir. Maliyetleri oldukça yüksektir. Şarj edildiklerinde daha önce belirlenen akım ve voltaj değerinde kullanılması gerekmektedir. Aksi halde şişme ve patlama riski oluşabilmektedir. Lityum polimer pillerin raf ömrü üretilme anında başlar. Pilin sıcaklığının artması ile birlikte ömrüde azalmaya başlayacaktır [50].

1.1.3.5. Lityum iyon piller

1991 yılından bu yana kullanılan lityum iyon pillerin yüksek enerji yoğunluğu gerektiren birçok uygulamada halen büyük bir oranda tercih edilmektedir. Şarj edilebilir tüm pil sistemleri arasında, lityum iyon piller hacim ve ağırlık başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu 3400 mAh/g olup tipik olarak standart nikel kadmiyum pillerin iki katıdır. Bu pillerin içerisinde %30 enerji kaldığında bile şarj edilebilir ancak bu durum ömrünü etkilemez. Lityum iyon pillerin raf ömrü üretim süreci ile başlamaktadır. Lityum iyon piller lityum polimer pillere kıyasla daha düşük maliyet oranına sahiptir (Şekil 1.17) ve ana kullanım alanları telekomünikasyon ve taşınabilir bilgisayarlardır [50]. Bu piller son yıllarda elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu pillerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde gösterilmektedir.



Bu denklemlere göre bir pilin şarj olması durumunda Li^+ iyonları anot tarafına hareket eden elektronlar tarafından çekilirken, pilin deşarj olması durumunda ise Li^+ iyonları katot tarafına göç eden elektronlar tarafından çekilmektedir. Pildeki kimyasal reaksiyonların oluşumu ‘sallanan sandalye’ şeklinde devam etmektedir [56].



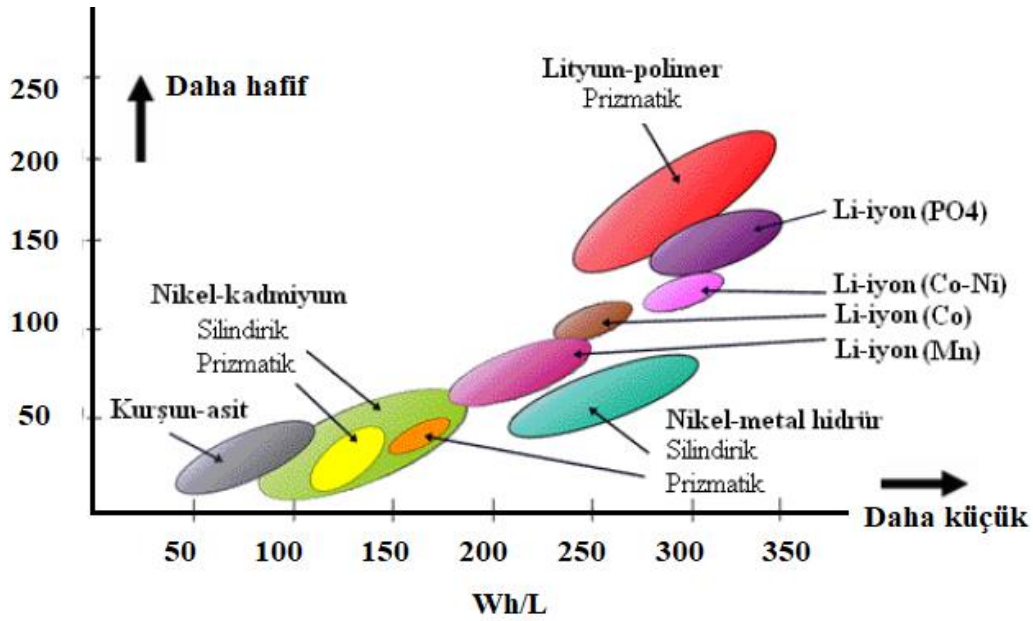
Şekil 1. 17. Lityum iyon pillerin genel yapısı [50].

1.2. Şarj Edilebilir Lityum İyon Pillerin Bileşenleri

Yeni yüzyılda, temiz ve yenilenebilir enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi ve tasarlanması önemli bir küresel amaç haline gelmiştir. En umut verici pil teknolojilerinden biri olan lityum iyon piller, çok çeşitli çevreci uygulamalar içinde en gelişmiş elektrokimyasal enerji depolama ve dönüştürme sistemi ile hızlı pazar payları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [61]. Giderek artan enerji krizi, 21. yüzyılda insanoğlunun karşı karşıya olduğu en büyük gereksinimlerden biri olan pil teknolojisini önemli kılmaktadır. Çevre dostu, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi, modern toplumun artan enerji talebini ve ortaya çıkan çevresel kaygıları azaltmak için hayati önem taşımaktadır. Lityum iyon piller, geleneksel kurşun-asit, nikel-kadmiyum ve hatta nikel-metal hidrit pillerden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip oldukları için son zamanlarda giderek daha fazla ilgi çekmiştir. Bu piller, mobil teknolojinin taleplerini karşılamak ve tüketici elektroniğinde devrim yaratmak için yaygın bir şekilde farklı yöntemler kullanılarak geliştirilmektedir [62,63].

Lityum iyon pillerin ana bileşenlerine bakıldığında temel olarak katot, anot, elektrolit ve membran olarak gruplanabilir. Anot malzemesi negatif elektrot, katot malzemesi pozitif

elektrot, membran (ayırıcı) elektrotlar arası levha olarak kullanılır ve elektrolit ise iyon transferini sağlamak için elektrotların arasında kullanılan bir malzemedir [64]. Katot malzemesi, anottan daha yüksek gerilime sahiptir. Anot düşük gerilime sahipken, oksidasyon işleminin gerçekleştiği yer olarak rol oynar ve şarj işlemi sırasında lityum iyonunun yerleştirildiği bir malzeme olarak kabul edilmektedir [65]. Şekil 1.18 'de görüldüğü gibi şarj edilebilen piller içerisinde hem gravimetrik hem de volumetrik enerji yoğunluğu bakımından en yüksek enerji değerlerine sahip malzemeler lityum iyon piller olarak görülmektedir.



Şekil 1.18. Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları [24].

1.2.1. Lityum piller için kullanılan katot malzemeler

Lityum iyon pil teknolojisinin ortaya çıkışından bu yana, bilim insanları özellikle yüksek kapasite ve voltaja sahip birçok katot malzemesi üretmiştir. Şimdiye kadar geliştirilen en popüler Li-iyon teknolojilerinden bazıları, Çizelge 1.1 'de verilmektedir. Bu malzemelerin özellikleri büyük ölçüde katot malzemesinin kristal yapı geometrisine bağlıdır [66]. Katot malzemelerinin yüksek iyonik ve elektronik özelliklere sahip olması pil performansı açısından son derece önemlidir. Düşük elektrik iletkenlik özelliği katodun hazırlanması sırasında belirli miktarda elektriksel olarak iletkenlik sağlayan katkı maddeleri (karbon, grafit, ketjen siyahı veya karbon nanotüp) katılarak malzemenin elektriksel iletkenliğinin artırılması amaçlanmıştır [67]. Karbonun temel görevi elektrik iletkenliğini ve elektrokimyasal performansı büyük ölçüde arttırmaktır. Ayrıca üretimi yapılan katot

malzemesinin kullanılan elektrolitle kimyasal reaksiyona girmemesi ve lityumun yerleştirme/ayrılma reaksiyonlarına karşı yapısal kararlılık sergilemesi beklenmektedir [68].

Çizelge 1. 1. Li-iyon pil teknolojisi kullanılarak üretilen katot malzemeleri [51,66].

Kısaltma	Malzeme	Anot	Voltaj (V)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)
LCO	LiCoO_2	Grafit	3.9	140
LNO	LiNiO_2	Grafit	3.6	150
NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	Grafit	3.8	180-200
NMC	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$	Grafit	3.8-4.0	160-170
LMO	LiMn_2O_4	Grafit	4.1	100-120
LMN	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$	Grafit	4.8	140
LFP	LiFePO_4	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	3.45	150-170

Ticari olarak kullanılan Li-iyon pillerde, geçiş metal oksitlere dayanan interkalasyon tipi katot malzemeleri kullanılmaktadır. Son birkaç yılda araştırılan katot bileşiklerinin ana gruplarına bakıldığında, LiCoO_2 gibi katmanlı oksitler, spinel tipi LiMn_2O_4 yapılar ve olivin tipi LiFePO_4 yapıları malzemeler büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır [3,69]. LiMPO_4 (M: Mn, Fe, Co, Ni) katot malzemeleri için yapılan çalışmalar olivine yapıları malzemelere göre yapısal olarak daha yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [70]. Temel olarak, bu üç tür katot malzemelerinden LiCoO_2 katmanlı oksit malzemesi 1980 'de keşfedilmiş ve SONY firması tarafından 1991 yılında ticarileştirilmiştir. LiCoO_2 katot malzemesi günümüzde hala Li-iyon pil pazarının büyük bir kısmına hakimdir. Katmanlı oksitlerin tamamı iki boyutlu Li-iyon difüzyon kanalına sahiptir. 1983 yılında keşfedilen LiMn_2O_4 spinel katot malzemesi, üç boyutlu Li-iyon difüzyon kanallarına sahiptir. Son olarak 1997 yılında keşfedilen olivin LiFePO_4 katot malzemesi ise tek boyutlu Li-iyon difüzyon kanallarına sahip olduğu bilinmektedir [51,52].

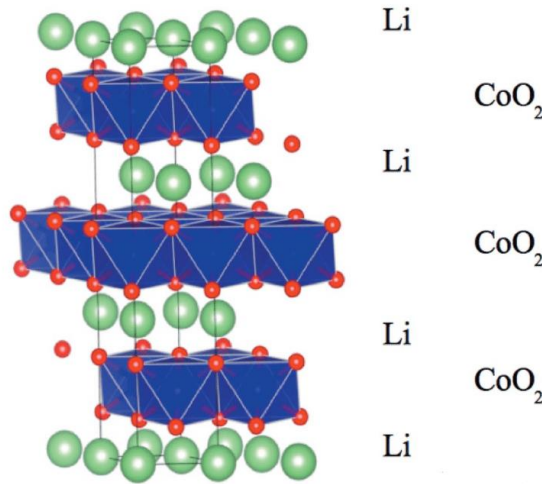
Lityum iyon pillerin performansı büyük oranda kullanılan katot malzemelerinin kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bir pilin kimyasal potansiyeli ve kullanılan lityum iyonu miktarı, pilin voltajını ve şarj kapasitesini önemli ölçüde etkilemektedir [73]. Kullanılan katot malzemelerinin kimyasal ve mekanik kararlılığı ise, pillerin çevrim sayısını

artırmaktadır [26]. Pil sistemlerinde kullanılan katot malzemeleri pillerin en önemli parçasını oluşturmaktadır. Yüksek çalışma voltajlı piller elde etmek için kullanılan katot malzemelerinin daha büyük voltaja sahip olması beklenmektedir. Günümüzde, neredeyse her elektronik cihaz yüksek bir çalışma voltajına ve yüksek çalışma kapasitesine ihtiyaç duymaktadır. Bu özelliklere sahip birçok katot malzemesi mevcut olsa da bu malzemelerin yapıları, elektriksel ve termodinamik özellikleri bakımından birbirinden farklılık göstermektedir [74,75].

1.2.1.1. Tabakalı yapı

Tabakalı yapıdaki LiCoO_2 katot malzemesi, yapısal ve elektronik özellikleri ile ilgili birçok çalışmanın odak noktası olmuştur. Bu pil sistemleri, lityum iyon pillerin katotları olarak geniş bir kullanıma izin veren ilginç elektrokimyasal özelliklere sahiptir [76,77]. Ancak yüksek maliyetleri ve çevre üzerinde oluşturduğu olumsuz etki başka malzemelerin araştırılmasını gerektirmektedir [78]. Malzemenin yapısal özelliklerinin araştırılması, LiCoO_2 bileşiğinin elektrokimyasal özelliklerini daha iyi anlamak için büyük bir öneme sahiptir. Örneğin, tabakalı yapıdaki LiCoO_2 kristalin doğası, büyüklüğü ve şekli elektrokimyasal özellikleriyle doğrudan ilişkilidir. Düşük sıcaklıklarda ($500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında) sentezlenen LiCoO_2 , $\text{Fd}3\text{m}$ kübik bir spinel yapısı sunarken, yüksek sıcaklıklarda ($500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde) sentezlendiğinde tabakalı katmanlarla $\text{R}3\text{m}$ eşkenar dörtgen yapısı oluşmaktadır [79]. Tabakalı yapıdaki LiCoO_2 bileşiğinde rhombohedral fazı, oksijen anyonları ile ara katkılı değişen kobalt ve lityum katyon katmanları olan bir yapı ile karakterize edilir. Lityum ve kobalt (III) iyonları, tabakalar halinde düzenlenmiştir (Şekil 1.19). Bu tabakalı yapı içerisinde Kobalt (III) iyonu oktahedral bölgelerde bulunur ve Co-O katmanlarını oluşturmak için komşu oksijen anyonu ile güçlü bir bağ oluşturur. Lityum tabakalar CoO_2 düzlemleri arasında kalmaktadır. Bu tabakaların oktahedral yerleri, dönüşümlü olarak sıralı bir istifleme oluşturan lityum ve kobalt (III) iyonları tarafından işgal edilmektedir. Bu özel istifleme düzenlemesi, tüm iyonlar için eşdeğer bir ortama yol açarak maksimum yük ve minimum sistem enerjisine izin vermektedir [80]. Ticari olarak kullanılan LiCoO_2 katot malzemesi, uzun kullanım ömrüne sahip olması, yüksek enerji yoğunluğuna ve üretim kolaylığı nedeniyle çoğu kişisel elektronik cihaz için tercih edilen bir pil olmuştur. Lityum kobalt piller çok reaktif olduklarından zayıf termal kararlılığa sahiptir. LiCoO_2 katot malzemesinin güvenli kullanımını sağlamak için çalışma sırasında meydana gelen değişimlerin izlenmesi gerekmektedir. Kobalt elementinin doğada sınırlı bulunabilirliği ve

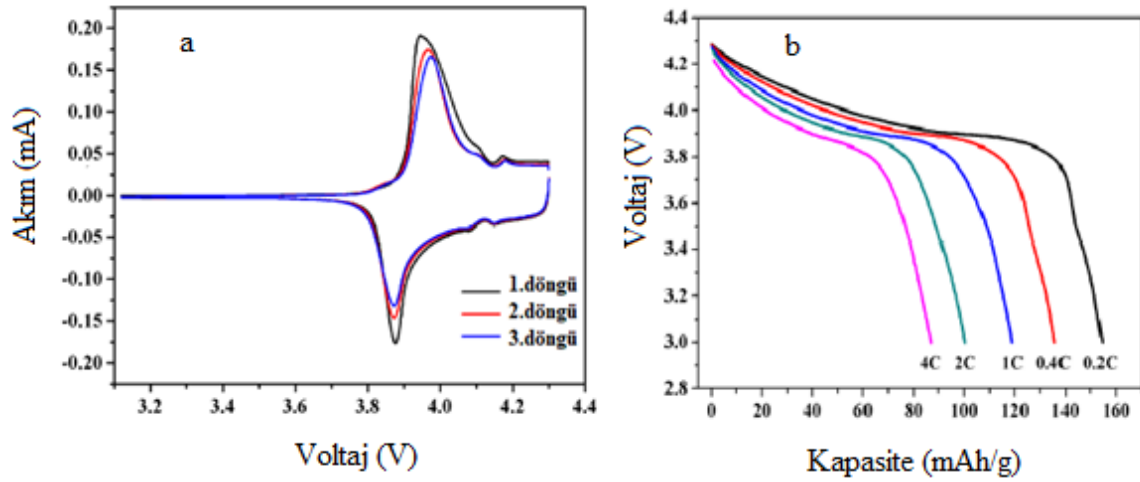
aynı zamanda daha pahalı olması pillerin üretiminde kullanım için uygun bir seçenek olmayı zorlaştırmaktadır [8,81]. LiCoO_2 katot malzemesi, lityum iyon piller içerisinde en yaygın kullanılan katot malzemesidir [1]. Tabakalı yapıda olan LiCoO_2 katot malzemesi, lityum ve kobalt iyonlarının iyonik yarıçapları arasındaki farkın büyük olması nedeniyle iki boyutlu lityum iyonları boyunca ve kenarları ortak olan CoO_6 sekizyüzlülerin kobalt atomları arasındaki etkileşim nedeniyle elektronik iletkenlik özelliği göstermektedir. Tabakalı yapıdaki LiCoO_2 katot malzemesi sentezi kolay, döngü sayısının uzun ve 140 mAh/g gibi yeterince büyük olan kapasiteye sahiptir. Tabakalı yapıdaki LiCoO_2 katot malzemesinin toksik özellik göstermesi, maliyetinin yüksek olması ve teorik kapasitesinin yaklaşık yarısını kullanılabilmesi gibi olumsuz yönleri bulunmaktadır [26]. Lityum kobalt oksit piller, gelişmiş elektrik performansı çok yüksek özgül enerji sağlamasına rağmen zayıf termal kararlılığa sahiptir. Bu özellik, bu teknolojinin uygulamalarını dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve diğer kişisel elektronik cihazlar gibi birkaç sistemde kullanılmasını sınırlamaktadır. Bu nedenle, tabakalı yapıdaki LiCoO_2 bileşiği kimyasal yapısından dolayı güvenlik sorunları oluşturmakta hem endüstriyel uygulamalar hem de elektrikli araçlar için iyi sonuçlar vermemektedir [55,82].



Şekil 1. 19. Tabakalı LiCoO_2 katot malzemesinin kristal yapısı [83].

LiCoO_2 nanokristallerinin elektrokimyasal özellikleri Nie ve diğ. [84] tarafından araştırılmıştır. LiCoO_2 bileşiğindeki nano büyüklükteki kristallerin ilk üç döngüsel voltametri (CV) eğrileri 3.12-4.30 Volt potansiyel aralıklarında ve 0.1 mV/s tarama hızında Şekil 1.20a 'da verilmiştir. Katodik/anodik taramada 3.87 V ve 3.94 V 'taki pikler ve 4.0 V ve 4.2 V arasında iki küçük pik gözlenmiş ve bu pikler faz geçişi ile ilişkilendirilmektedir. Şekil 1.20b 'de ise LiCoO_2 nano kristallerin 3.0-4.3 V arasında 0.2 C-4 C akım oranlarında

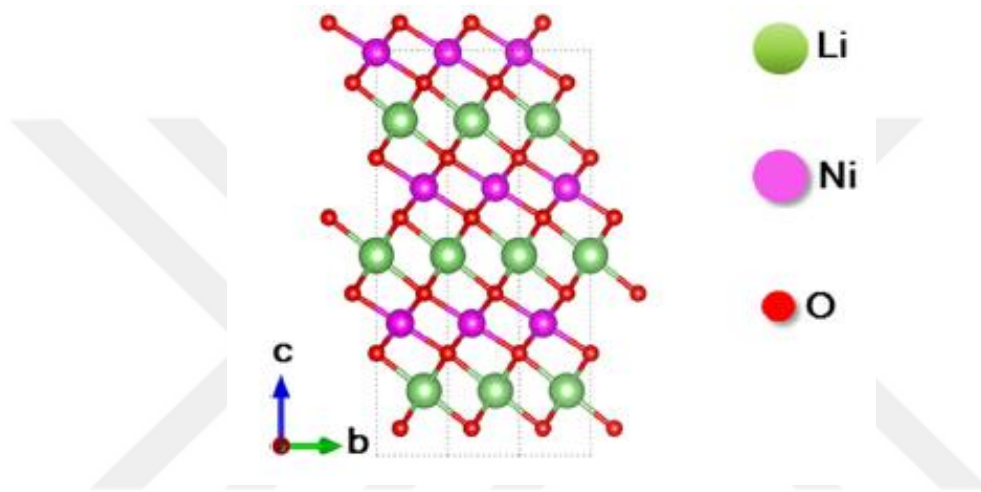
deşarj profilleri görülmektedir. LiCoO₂ nano kristalleri yaklaşık 4.0 V 'ta belirgin potansiyel platolar sergilemekte ve 0.2 C başlangıç hızında 154.5 mAh/g kapasite değeri gösterdiği görülmektedir. Hao ve diğ. [85] Fe₂O₃ nanopartiküllerini, yüksek voltajda LiCoO₂ katot malzemesinin elektrokimyasal performansını optimize etmek için bir kaplama malzemesi olarak kullanmışlar. Akım hızı 1C ve kesme potansiyeli 4.5 V olduğunda, ağırlıkça % 5 Fe₂O₃ kaplanmış LiCoO₂ malzemesinin 168.7 mAh/g başlangıç kapasitesi verdiğini buldular. Daha da önemlisi, 50 döngüden sonra kapasite tutma oranı % 92.6 'ya ulaşırken, saf LiCoO₂ malzemesi için bu değer yalnızca % 58.5 olmaktadır. Bir başka çalışmada LiCoO₂ nanopartikülleri sol-jel yöntemiyle hazırlandı ve daha sonra döngü performanslarını iyileştirmek için uygun miktarda CuO nanopartikülleri yüzeylerine bırakıldı. CuO kaplanmış numunelerin, 10 C ve 30 C oranlarda % 90 'nın üzerinde kapasite tutma özelliğine sahip olduğu, 135 ve 123 mAh/g kadar yüksek kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur [86].



Şekil 1. 20. LiCoO₂ katot malzemesinin a) CV grafiği, b) Farklı C oranları [84].

LiNiO₂ katot malzemeleri, yüksek özgül kapasiteleri (220 mAh/g) ve düşük maliyetleri nedeniyle lityum iyon piller için umut verici bir malzeme olarak kabul edilmiştir [87]. LiNiO₂ katot malzemesinin elektronik iletkenlik özelliği diğer katot malzemelerine oranla daha yüksektir. Yüksek performans özellikleri nedeniyle elektrikli araçlar gibi geniş uygulamalarda kullanılma potansiyeli yüksek bir malzeme olarak kabul edilmektedir [1,88]. Bu malzemenin özellikle yüzeyinde kendiliğinden bir pasivasyon tabakası oluşturması temel problemlerden biri olmaktadır [8]. LiNiO₂ katot malzemesi, LiCoO₂ katot malzemesinden daha ucuz ve kapasitesi daha yüksektir. Lityumun kristal örgüden ayrılması, O²⁻:2p bandından elektronun uzaklaşmasına neden olmaz. Bu da LiCoO₂ bileşiğine göre daha fazla lityumun kullanılması demektir. Ancak düzenli tabakalı yapıya sahip LiNiO₂ bileşiğinin (Şekil 1.21)

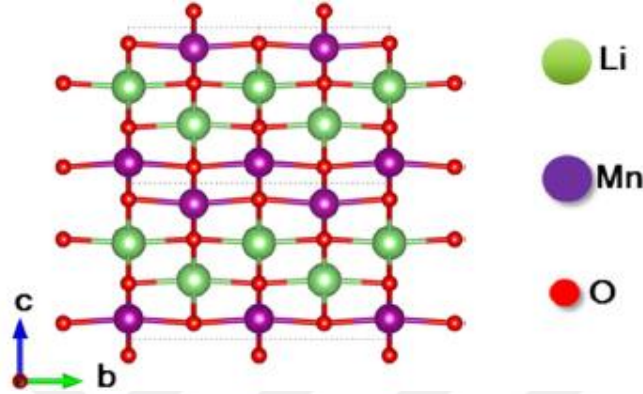
büyük miktarda üretimi zordur ve döngü sırasında tersinmez faz dönüşümü nedeniyle kapasite kaybı olmaktadır. LiNiO_2 katot malzemesinin sentezinin zor olmasının nedeni, Ni^{2+} iyonunun Ni^{3+} iyonuna güçlükle yükseltgenmesi ve yüksek sıcaklıkta $\text{Li}_x\text{NiO}_{2-x}$ ($0 < x < 1$) formülüne sahip bileşiğe dönüşmesidir. Kapasite kaybını azaltmak ve termal kararlılığı artırmak için metal oksit kaplama veya değişik metal katkılama yöntemleri kullanılmaktadır [26]. Nishida ve diğ. [89] Galyum katkılı LiNiO_2 malzemesini oda sıcaklığında 3.0-4.3 V arasında yaptıkları döngü testinde 100 döngüden sonra 190 mAh/g gibi üstün şarj edilebilir kapasite ve % 95 'ten fazla kapasite tutma seğılediğini bulmuşlar.



Şekil 1. 21. Tabakalı LiNiO_2 katot malzemesinin kristal yapısı [90].

LiMnO_2 katot malzemesi tabakalı yapıdaki diğer malzemeler ile kıyaslandığında çevresel ve ekonomik bakımdan dikkat çekmektedir (Şekil 1.22). Zikzak katmanlı ortorombik LiMnO_2 malzemesi, LiMn_2O_4 'ün yaklaşık iki katı teorik kapasiteye sahiptir [91]. LiMnO_2 katot malzemesinin lityuma karşı 2.0-4.25 V potansiyel değerleri arasında 190 mAh/g gibi büyük özgül kapasite göstermektedir. Lityum mangan oksit katot malzemesi lityum kobalt malzemesinden daha düşük maliyet sunmasına rağmen oldukça kısa bir şarj/deşarj döngüsüne sahiptir. Bu nedenle kullanımı sadece elektrikli bisiklet ve scooter gibi düşük enerji gerektiren teknolojilerle sınırlı kalmaktadır [55]. Ancak şarj/deşarj çevrimi sırasında tabakalı yapıdan spinel yapıya dönüşüm göstermesi nedeniyle hızlı şekilde kapasite kaybına uğramaktadır. Tabakalı yapıyı daha kararlı hale getirmek ve kapasite kaybını önlemek için mangan elementinin yerine farklı oranlarda değişik metal katkılama yapılmaktadır [26]. Pang ve diğ. [92] saf ve Cr katkılı LiMnO_2 katot malzemelerini, Pechini'nin yöntemiyle başarıyla sentezlemiş, % 5 ve % 10 Cr katkılı LiMnO_2 numunelerinde ortorombik fazın bozulmadığını tespit etmişler. LiMnO_2 malzemelerinin

döngü performansı ve özgül kapasitesi Cr-katksısı ile önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Su ve diğ. [93] İndiyum ve sülfür katksılı LiMnO_2 katot malzemesini hidrotermal yöntemle üretmişler. Elde edilen tüm numunelerde 100–200 nm tane çapı olan düzensiz şekillere sahip malzemeler üretilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde, indiyum veya kükürt katksısının elektrokimyasal döngü stabilitesini ve deşarj kabiliyetini iyileştirebileceğini göstermişler.



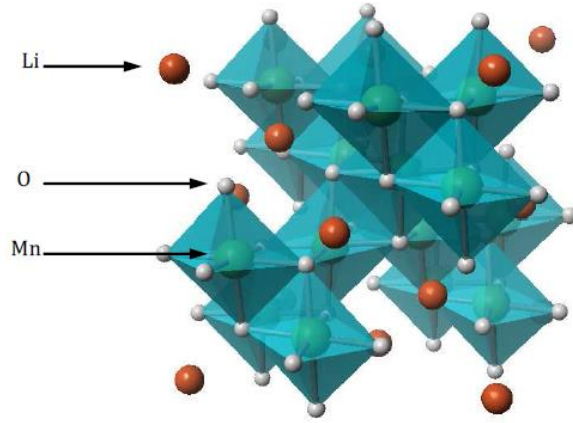
Şekil 1. 22. Tabakalı LiMnO_2 katot malzemesinin kristal yapısı [90].

1.2.1.2. Spinel yapısı

Spinel yapılı LiMn_2O_4 katot malzemesi ilk olarak 1983 yılında lityum iyon pillerde kullanılmaya başlanmıştır ve o zamandan beri bu alandaki bilimsel çalışmaların odak noktası olmuştur [88]. Spinel LiMn_2O_4 katot malzemesinin kristal yapısı, elektrot üzerindeki iyon akışını iyileştiren üç boyutlu bir kristal yapıya sahiptir (Şekil 1.23). Bu durum daha düşük iç direnç ve yüksek akım sağlamaktadır [8]. Ancak Jahn-teller etkisi nedeniyle yüksek sıcaklıkta zayıf döngü stabilitesine sahiptir [1]. Yapı içerisinde Mn elementinin çözünmesi ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$) spinel LiMn_2O_4 katot malzemesinin kapasite değerinin azalmasına neden olmaktadır. Mn elementinin $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ bileşiğinde daha kararlı bir yapı için Mn iyonlarının ortalama oksidasyon durumunu arttırabilir ve Jahn-teller bozulmasını ortadan kaldırabilir. $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ bileşiğinde Ni^{2+} iyonun Ni^{4+} 'e yükseltgenme sırasında 4.7 V 'a kadar ulaşan yüksek oksidasyon potansiyeline neden olmaktadır [3,94].

Spinel yapıdaki LiMn_2O_4 katot malzemesi stokiometrik oranlarda hazırlanan karışımların 750 °C sıcaklıkta ısıtılması ile hazırlanır. LiMn_2O_4 katot malzemesi uzay grubu $Fd3m$ olan kübik spinel yapıya sahiptir. Kenarları ortak olan MnO_6 sekiz yüzlülerinin kübik geometride üç boyutlu olarak dizilmesi Mn_2O_4 spinel yapısını daha kararlı ve sağlam yapmaktadır. Dört yüzü konumlar arasında (8a, 8b ve 48f) lityum iyonunun bulunduğu 8a konumu, mangan elementinin bulunduğu 16d konumuna en uzak olan noktadır. Bu yapı

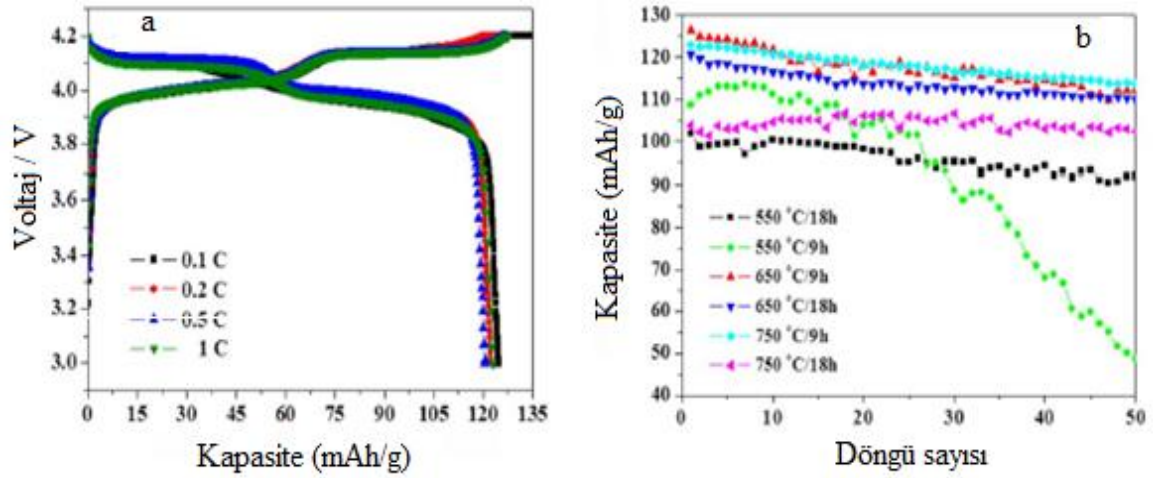
içerisinde 8a dörtyüzlüsü ve 16d sekiz yüzlü yüzeyleri ile boş olan komşu 16c sekiz yüzlünün yüzeyleri ortaktır. Kenarları ortak olan MnO_6 sekiz yüzlülerdeki metal atomları arasında gerçekleşen Mn-Mn etkileşimi de elektriksel iletkenliğe büyük katkı sağlamaktadır. Malzemede oluşan bu yapısal özellikler nedeniyle stokiyometrik spinel bileşikler oldukça kararlıdır. Kimyasal reaksiyonlar esnasında küçük yüzey alanına sahip tanecikler pillerin kapasite ve şarj/deşarj performansını üzerinde oldukça etkilidir. Bu nedenle nano boyutlu parçacıklardan oluşan $LiMn_2O_4$ katot malzemesinin sentezlenmesi, bu pillerin elektrokimyasal performanslarını iyileştirmek için basit ama etkili bir yaklaşımdır [26,95].



Şekil 1. 23. $LiMn_2O_4$ katot malzemesinin kristal yapısı [46].

$LiMn_2O_4$ katot malzemesi $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 9 saatte ısıtılarak hazırlanan $LiMn_2O_4$ katot malzemesinin şarj/deşarj eğrileri sırasıyla 3.9-4.0 V ve 4.1-4.2 V aralığında olan iki voltaj platosuna sahiptir. Bu iki plato, genel şarj/deşarj kapasitesine neredeyse eşit katkılara sahip ve lityum iyonlarının yerleşme/ayrılma reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Deşarj hızının 0.1 C 'den 1 C 'ye kadar artırılması, katot malzemesinde küçük değişimlere yol açmaktadır (Şekil 1.24a). Daha ileri elektrokimyasal analizler, Şekil 1.24b 'de gösterildiği gibi yüksek tavlama sıcaklığının ve daha uzun tavlama süresinin, $LiMn_2O_4$ katot malzemesinin döngü performanslarının iyileştirilmesinde etkili olduğunu göstermiştir [95]. Bununla birlikte, spinel tipi katot malzemeleri yüksek deşarj platosu, üstün döngü ve olağanüstü hız kapasitesi sunmakta ancak 3 V 'un üstündeki döngüler sırasında 150 mAh/g 'dan daha az bir kapasite değeri göstermektedir. Lee ve diğ. [96] kübik spinel yapısına sahip $LiMn_2O_4$ nanotellerini, $\alpha\text{-MnO}_2$ nanotel üretmek için solvotermal reaksiyon yöntemi kullanarak sentezlenmişler. $LiMn_2O_4$ nanotellerinin çapları 10 nm 'den az ve uzunlukları birkaç mikrometre boyutundadır. Galvanostatik pil testlerinde, $LiMn_2O_4$ nanotellerinin kapasitede değerinin 100 mAh/g ile 78 mAh/g (sırasıyla 60 C ve 150 C için)

gösterdiğini bulmuşlar. Bu tür performanslar, nanotellerin hem uygun morfolojisi hem de yüksek kristalliğinden kaynaklanmaktadır.

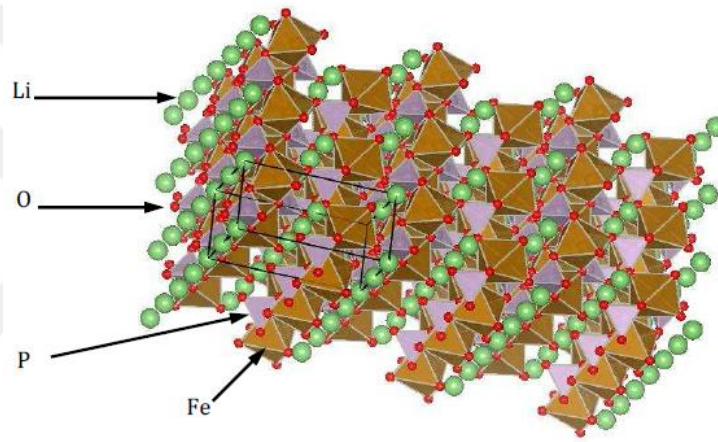


Şekil 1. 24. (a) LiMn₂O₄ katot malzemesinin şarj/deşarj eğrileri, (b) Çevrim performansı [96].

1.2.1.3. Olivin yapı

Texas Üniversitesinde 1996 yılında yapılan bir çalışmada fosfat bazlı malzemelerin Li-iyon pillerde pozitif elektrot olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır. LiFePO₄ (LFP) katot malzemeleri düşük maliyet, çevre dostu, yüksek akım değeri ve uzun çevrim ömrü özelliklerinden dolayı iyi elektrokimyasal performans sunmaktadır. Bununla birlikte, enerji yoğunluğu diğer lityum esaslı katot malzemelerinden daha düşüktür [55,97]. LFP pilleri 60 °C ile -30 °C arasında çalışmakta ve oldukça geniş bir sıcaklık aralığına sahiptir. LiFePO₄ katot malzemesi, diğer Li-iyon pillerden daha yüksek kendiliğindendeşarj özelliğine sahiptir [8,95]. LiFePO₄ 'ün bir katot malzemesi olarak keşfedilmesinden bu yana, taneciklerin karbon kaplaması, iyon katkılama ve nano boyutlarda üretilmesi ile elektrokimyasal performansının optimizasyonuna yönelik birçok çalışma yapılmıştır [98]. Olivin LiFePO₄ katot malzemesi, lityum iyonlarının geçişine imkan sağlayan tek boyutlu kanallara sahiptir (Şekil 1.25). İlk bakışta katmanlı bir bileşik gibi görünmekte fakat Fe-O düzlemleri PO₄ köprüleriyle güçlü bir şekilde bağlanarak olivin yapı sergilemektedir. Olivin yapılı LiFePO₄ katot malzemesi, uzay grubu Pnma olan ortorombik bir örgü yapısına sahip sıralı lityum-ortorombik fosfat olivin grubuna ait bir malzemedir. Bu yapının bir sonucu olarak, LiFePO₄ katot malzemesi kararlı bir bileşiktir [5]. Kafes parametreleri sırasıyla a = 10.33 Å, b = 6.01 Å ve c = 4.69 Å şeklinde ve birim hücre hacmi yaklaşık 291,2 Å³ olmaktadır. Bu özellikler,

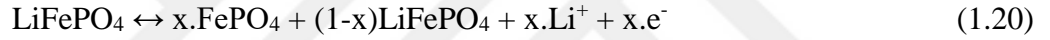
LFP katot malzemesinin mikro yapısını ve buna bağlı olarak elektrokimyasal performanslarını büyük ölçüde etkilemektedir [95,99]. LFP katot malzemesi dikkate değer bir termal kararlılığa sahiptir. Bu katot malzemesinin grafit anotlu çalışma voltajı yaklaşık 3,2 V 'tur. Deneysel olarak ulaşılan özgül kapasite değeri yaklaşık 160 mAh/g olup bu oran teorik değere (170 mAh/g) oldukça yakındır. LFP katot malzemesinin en büyük avantajı güvenlidir. Bu malzemenin termal stabilitesi sayesinde, LFP/grafit hücreleri kullanımda büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu piller, termal kaçak olmadan tüm testleri (çivi penetrasyonu, ezilme testleri, kısa devre ve diğer mekanik testler) başarı ile geçmiştir. LFP katot malzemesi otomotiv uygulamaları için geçerli olan temel güvenlik özelliklerini de büyük ölçüde sağlamaktadır [66].



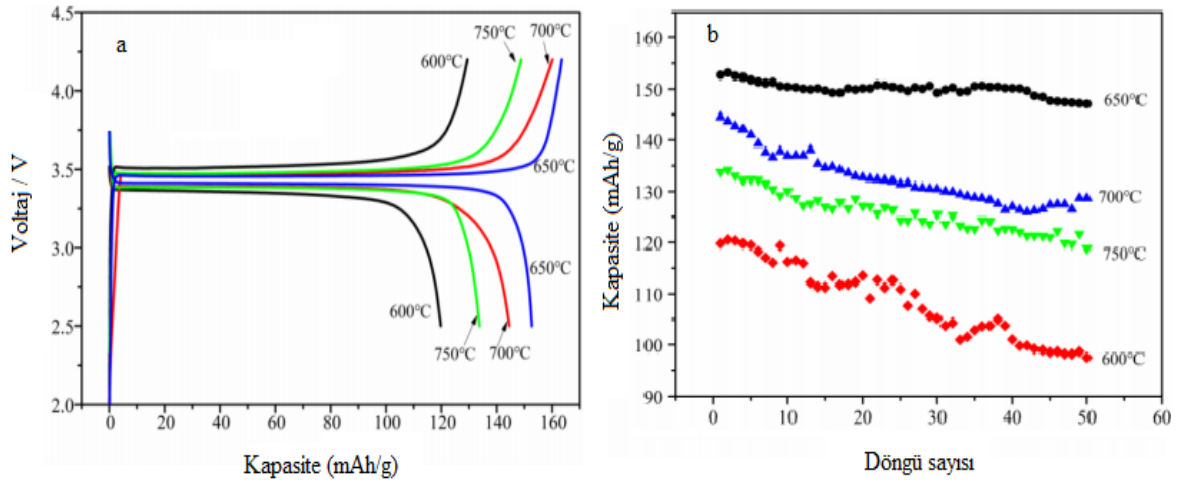
Şekil 1. 25. LiFePO₄ katot malzemesinin kristal yapısı [46].

LFP katot malzemesi çok kötü bir elektrik iletkeni olmasına rağmen bu sorun çoğunlukla karbonlu esaslı maddeler ilave edilerek çözülmektedir. LFP katot malzemesinin içindeki elektronlar taneciklerin yüzeyine ulaştığında, bunlar yapı boyunca süzülen iletken karbon tarafından akım toplayıcıya sürülür. Olivin yapısına sahip LFP katot malzemelerinin iletkenliği düşük olmasından dolayı genellikle karbon kaplı lityum demir fosfatlar (C-LFP) şeklinde kullanılmaktadır [66]. LiFePO₄ katot malzemesindeki Fe²⁺ iyonun açık havada oldukça kararsız olduğu bilinmektedir. Buna bağlı olarak, LiFePO₄ katot malzemesinin uzun süreli havaya maruz kalması, elektrokimyasal performansını sınırlayan ciddi oksidasyona (parçacıkların yüzeyinde Fe²⁺ iyonun Fe³⁺ iyonuna dönüşümü) neden olmaktadır [5]. Olivin yapılı bu piller şarj edildikten sonra Li⁺ iyonları LiFePO₄ katot malzemesinden çıkar, yapıdaki Fe²⁺ iyonları elektronlarını kaybeder ve FePO₄ fazının oluşumu ile birlikte Fe³⁺ iyonuna oksitlenir. Tüm lityum iyonları konakçı yapısından çıktığında, LiFePO₄ katot malzemeleri FePO₄'e bileşimine dönüşmüş olacaktır. Deşarj sonrasında ise aynı sürecin tersi

gerçekleşmektedir. Li^+ iyonları FePO_4 yapısına yerleşince Fe^{3+} iyonları elektron kazanır ve Fe^{2+} iyonuna indirgenir. Hem LiFePO_4 hem de FePO_4 fazları olivin tipi ortorombik yapılardır [99]. Olivin yapısında, oksijen atomları hem Fe hem de P atomları tarafından güçlü bir şekilde bağlanmaktadır. Bunun sonucu olarak bu yapının yüksek sıcaklıklarda LiCoO_2 gibi katmanlı oksitlerden daha fazla kararlı kalmasına neden olmaktadır. LiFePO_4 katot malzemesinin kristal yapısının kararlı olması mükemmel bir döngüsel performans ve çalışma güvenliği sağlamaktadır. Olivin LFP yapısı içerisindeki oksijen atomları Fe ve P ile güçlü bir şekilde bağlandığından, bu durum çok düşük bir iyonik difüzyona ve zayıf elektronik iletkenliğe neden olmaktadır. Hem elektronik iletim hem de iyonik difüzyon problemleri, Li-iyon pillerde düşük kapasite ve performansa neden olmaktadır. Düşük iletkenlik kinetik sınırlamaya ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında polarizasyona neden olduğu için başlangıç kapasitesinin düşmesine, redoks tepkimesi sonucunda şarj/deşarj döngüsünün bozulmasına neden olmaktadır [99]. İki fazlı reaksiyon mekanizmasına sahip olan bu malzemenin kimyasal reaksiyon mekanizması denklem (1.20) 'de verilmektedir.

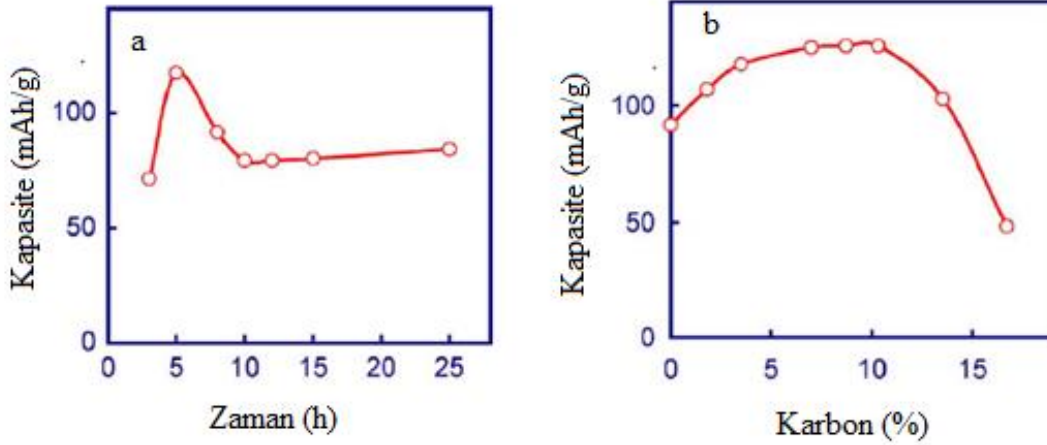


Son yıllarda, birçok araştırma grubu LiFePO_4 katot malzemesinin performansını artırmak için farklı sentez yolları aramıştır. LiFePO_4 katot malzemesinin üretilme sürecinde kullanılan bazı yöntemler; katıhal reaksiyonu, sol-jel yöntemi, mikrodalga işlemleri, hidrotermal sentez, karbotermal indirgeme yöntemi ve püskürtme piroliz teknolojisi olarak sıralanmaktadır [100,101]. Zhao ve diğ. [5] farklı sıcaklıklarda ve 0.1 C farklı hız değerlerinde 2.5-4.2 V (Li^+/Li) aralıklarında LiFePO_4/C katot malzemesini üretmişler. LiFePO_4/C katot malzemelerinin şarj/deşarj eğrilerini Şekil 1.26a 'da gösterilmektedir. Pillerin başlangıçdeşarj kapasiteleri 0.1 C hızında sırasıyla 119.8, 152.7, 144.5 ve 133.7mAh/g olarak hesaplandı. Şekil 1.26b 'de ise, 0.1 C hızında çeşitli sıcaklıkta bilyalı öğütme ile hazırlanan LiFePO_4/C katot malzemesinin döngü performanslarını göstermektedir. 50. döngüden sonra, pillerindeşarj kapasiteleri sırasıyla 97.6, 147.0, 128.7 ve 118.8 mAh/g ve kapasite tutma oranları ise sırasıyla % 81.5, % 96.3, % 89.0 ve % 88.8 olarak bildirildi. Bu çalışmada öğütme sıcaklığının pil kapasitesinde önemli bir etken olduğunu ve 650 °C 'de sentezlenen pillerin en yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. En iyi performansa sahip bir katot malzemesi üretimi için öncelikle katot malzemesinin yüksek saflığına ve kristalliğine bağlı olduğu anlaşılmaktadır [12,85].



Şekil 1. 26. (a) Farklı sıcaklıklarda hazırlanan LiFePO₄/C katot malzemesinin şarj/deşarj eğrileri, (b) Çevrim performansı [14].

Kim ve diğ. [103] tek fazlı LiFePO₄ katot malzemesini karbon kaplama işlemi kullanılmadan nanoboyutlu olarak üretmişler. LiFePO₄ katot malzemesinde, başlangıçtaki özgül kapasite, 0.1 C akım hızında 142 mAh/g olarak hesaplandı. Pillerin 50. döngülük testten sonra, özgül kapasite değeri 2 C oranında 132 mAh/g ve % 98.4 kapasite tutma oranı göstermiştir. LiFePO₄ katot malzemesi için ısıtma süresine bağlı kapasite grafiği Şekil 1.27a 'da gösterilmektedir. Pillerin kapasitesi 3 ile 10 saat arasında önemli ölçüde değişmekte ve daha uzun süreler için neredeyse yaklaşık 85 mAh/g 'da sabit kalmıştır. Isıtma süresi 5 saat olduğunda maksimum 118 mAh/g kapasiteye ulaşıldığı hesaplanmıştır. Optimize edilen sıcaklık ve zamanı kullanarak % 0-17 arasında değişen karbon içeriğine sahip bir dizi kompozit hazırlandı ve karbon içeriğinin kapasite üzerindeki etkisini araştırıldı. Şekil 1.27b 'de, karbon içeriğine bağlı olarak kapasite değişimi gösterilmektedir. Kapasite başlangıçta % 3.5 ile % 10.3 aralığında karbon içeriği ile orantılı olarak artmıştır. Maksimum karbon içeriğinin artmasıyla birlikte kapasite azalmıştır. Böylelikle, karbon içeriği % 3.5–10.3 değer aralıklarında 118-126 mAh/g 'lık optimize edilmiş kapasiteler elde edilmiştir [29].



Şekil 1. 27. LiFePO₄ katot malzemesinin, a) Isıtma süresinin kapasiteye etkisi, b) Karbon miktarının kapasiteye etkisi [29].

1.2.2. Lityum piller için kullanılan anot malzemeler

Ticari olarak kullanılan Li-iyon pillerde kullanılan karbonun yerine geçebilecek anot malzemesinin seçiminde yüksek kapasite, daha güvenli ve yüksek güç yoğunluğuna sahip alternatif malzemelerin geliştirilmesi ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Lityum iyon pillerin enerji ve güç yoğunluğunu iyileştirmek için uygun anot malzemelerinin seçimi de çok önemlidir [30]. Anot olarak kullanılacak malzemelerde düşük maliyet, yüksek kararlılık ve yüksek güvenlik özellikleri nedeniyle, grafit maddesi ticari lityum-iyon pillerde büyük başarılar elde etmiştir [104]. Anot malzemelerinin geliştirilmesi ile ilgili ilk araştırmalar 1955 'te başlamıştır. Grafitin bir katot malzemesi olarak kullanılamaması, uygun bir elektrolitin olmamasından kaynaklanıyordu. Bu problem, Michel Armand ve Michel Duclot tarafından bir polimer elektrolit kullanılarak çözülmüştür [66].

Anot malzemelerinin ticari kullanımında ilk olarak 1970 'li yıllarda lityum metalinin kullanıldığı görülmektedir. Metalik yapıdaki lityum malzemesi düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı -3.045 V) ve yüksek spesifik kapasiteye (3860 mAh/g) sahip bir malzemedir. Yapılan çalışmalarda lityum metalinin değişik metaller ile (Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn) yaptığı alaşımlar gözlemlenmiş ve lityum alaşımlı anotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Lityum iyonlarının silisyum (4200 mAh/g) ve kalay (994 mAh/g) gibi malzemelerin yapılarına kolayca bağlanıp kopabilmesi sonucu teorik kapasitelerinin oldukça yüksek olmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte ticari anot malzemesi olarak kullanılan kalay oksit, metal alaşımları ve lityum titanat (Li₄Ti₅O₁₂) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [104,105]. Li₄Ti₅O₁₂ bileşiğinin potansiyelinin yüksek olması, SnO₂ bileşiğinin önemli oranda tersinmez kapasiteye sahip olması ve metal alaşımlarının döngü sırasında büyük

hacim değişimine uğraması gibi nedenler bu bileşiklerin karbonun yerini almalarında önemli engel oluşturmaktadır [106]. Elektronik ve iyonik iletkenliği düşük olan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bileşiği düşük akım yoğunluğuna sahiptir. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anot malzemesinin iletkenliğini artırmak için metal katkılama, karbon ekleme veya iletken bir malzeme ile kaplama yapılması gerekmektedir. Ayrıca tanecik boyutunu küçültme malzemenin iletkenliği arttırmak için kullanılan bir yöntemdir [24,25]. Bu malzemelerin yaygın olarak kullanılmasında en büyük engel lityumun iyon yerdeğiştirilmesi esnasında hacimsel değişime uğramasıdır. Anot malzemelerinde hacimsel değişimin kontrol edilemediği durumlarda malzeme yapısında çatlaklar oluşmakta ve oluşan bu çatlakların elektriksel iletimi engellendiği hatta kapasitenin hızla azalmasına sebep olmaktadır [24,107]. Lityumun anot malzemesi olarak kullanıldığı pillerde uzun süreli şarj/deşarj işlemi sonrasında, lityum metalinde dentritlerin oluşması sonucu pilde kısa devre olmakta ve buna bağlı olarak patlamalar yaşanmaktadır [25,108]. Bu sorunun çözümü noktasında anot malzemesi olarak daha güvenli bir madde olan karbon kullanılmaya başlanmıştır. Anot yüzeyindeki elektrolit bozunarak katı elektrolit ara yüzey (SEI) tabakası olarak adlandırılan bir pasivasyon tabakası oluşturmaktadır. Oluşan bu tabakanın elektrolitin bozunmasına ve oluşan safsızlık fazlarının karbonun kristalin boşluklu yapısına girmesine engel olmaktadır.

Lityum iyon pillerde kullanılan anot malzemelerinde olması gereken birtakım özellikler vardır [64]. Bunlar; i) Lityum iyonlarının yerleşme/ayrılma reaksiyonları esnasında kristalin hacminin çok az değişmesi, ii) Lityum iyonlarının yapıya kolayca girip çıkabilmesi, iii) Yüksek kapasite, iv) Kapasite korunumunun yüksek olması, v) Kolay üretilebilir olması, vi) Ucuz olması ve vii) Elektrolite karşı reaktivitesinin az olması tercih edilmektedir.

1.2.3. Lityum piller için kullanılan elektrolitler

Genel olarak elektrolit malzemesi pil uygulamaları için özel olarak tasarlanmış maddelerdir. Elektrolitler farklı kimyasal yapılar gösterdiğinden dolayı çeşitli gruplara ayrılmaktadır. Bunlar; Organik Sıvı Elektrolitler, İyonik Sıvılar, İnorganik Sıvı Elektrolitler, Katı Polimer Elektrolitler, İnorganik Katı Elektrolitler ve Hibrit Elektrolit Sistemi olarak gruplara ayrılmaktadır [109]. Lityum iyonları için yüksek bir hareket kabiliyeti sunan bir elektrolitin güvenli ve uzun ömürlü bir pil için mevcut voltajı koruyan, yüksek sıcaklıklara dayanabilen, uzun bir raf ömrüne sahip olması beklenmektedir. Elektrolitlerde dikkate alınması gereken bir diğer nokta yanmaya karşı direnç oluşturmalarıdır [110]. Lityum iyon pillere olan talep arttıkça, geleneksel karbonat esaslı elektrolitlerin güvenlik endişeleri de

artmıştır. Gelişmiş güvenlik özelliklerine sahip yeni elektrolit sistemlerinin geliştirilmesi, çeşitli araştırmacılar tarafından araştırılan yüksek öncelikli konulardan biridir. Elektrolit malzemelerin seçimi ayrıca negatif ve pozitif elektrotların türüne de bağlıdır [111,112]. Elektrolitler anot ve katot arasında kullanılan organik benzeri çözücüler sayesinde iyon transferini sağlamak için kullanılır. İyi bir elektrolit katot ve anot malzemesi ile kimyasal reaksiyona girmemeli, elektrokimyasal olarak stabil ve lityum iyonlarını çok iyi iletmelidir. Lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklık genelde $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında olduğu için kullanılan elektrolitin yüksek kaynama noktasına, düşük erime noktasına ve düşük buhar basıncına sahip olması tercih edilmektedir. Bir pilin elektrokimyasal performansının belirlenmesinde çözücünün viskozitesi, çözücü seçimi, dielektrik sabiti, elektrolitteki iyonik yük taşıyıcı sayısı ve hareketliliği son derece önemlidir [113].

Günümüzde ticari olarak kullanılan pillerde, uygun şekilde çözülmüş bileşikler içeren organik sıvı elektrolitler sıklıkla kullanılır. Susuz elektrolitlerde kullanılan birtakım lityum tuzları florür bileşikleri (LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6), klorür bileşikleri (LiAlCl_4 , LiGaCl_4), oksitli bileşikleri (LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiCF_3CO_2) ve halojenürler (LiCl , LiBr , LiI) şeklinde sıralanmaktadır [26]. Organik çözücü olarak etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC) kullanılmaktadır. Etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) oda sıcaklığında katı haldedir. Genel olarak elektrolitler LiPF_6 ve EC:DMC karışımından oluşmaktadır [64,99]. Elektrolitlerin ayrıca SEI oluşumunu kontrol etme gibi rolleri bulunmaktadır. Li^+ iyonlarının grafitte eklenmesinden önce bu aşamada oluşan SEI yapısal olarak gözenekli, oldukça dirençli ve kararsızdır. Güvenlik sorununu iyileştirmek için elektrolitlere çok çeşitli katkı maddeleri eklenmiştir [66].

1.2.4. Lityum piller için kullanılan membranlar

Pil tasarımında kullanılan membranlar (ayırıcı) iki elektrodu fiziksel olarak birbirinden ayırır ve böylece oluşabilecek kısa devre sorunları engellenmiştir [110]. İyi bir membranın her şeyden önce, iki elektrot arasındaki teması ayırmak için iyi bir mukavemete sahip olması gerekir. Kullanılan membranın iyonik iletkenliğin yüksek ve kimyasal olarak nötr olması son derece önemlidir [114,115]. Pillerde kullanılan membranların 10-30 μm arası kalınlığa, 0.03–0.1 μm arasında mikro gözeneklere ve % 30-50 gözenek yoğunluğuna sahip olması gerekmektedir. Membranların elektrokimyasal olarak aktif olmayan ancak hücrenin içinde kaldıkça zamanla elektrolit ayrışması sırasında ayırıcı gözenekleri

tıkanmaya başlamaktadır. Bunun için elektrot aktif yüzey alanı azalmaya ve aynı zamanda hücrenin direnci artmaya başlamaktadır. Pillerde oluşan yüksek akım çevrim oranı akım toplayıcı folyolar üzerinde yüksek bir etki yaratır. Aşırı basınç hücreyi deforme ettiği gibi elektronik ve ayırıcı arasındaki bağlantıyı zayıflatır. Bunlara bağlı olarak, pil hücresinin kapasitesi azalır. Günümüzde daha çok polietilen (PE) ve polipropilenden (PP) üretilen poliolefin membranlar kullanılmaktadır. Ayrıca membranların kalitesini mevcut gözeneklerin sıcaklığa karşı hangi oranda etkilendiğine bağlıdır. PE membranlar 135 °C 'de, PP membranlar ise 166 °C 'de erime sıcaklığına ulaşıldığında porozitesini kaybetmektedir. Günümüzde yaygın bir şekilde kullanılan membran çeşitleri ve özellikleri Çizelge 1.2 'de gösterilmektedir.

Çizelge 1. 2. Pillerde kullanılan membranlar [115].

Üretici Firma	Malzeme	Tasarım
Celgrad LLC	PE, PP ve PP / PE / PP	Tek eksenli
Asahi Kasei	Poliolefin ve seramik dolgulu	Çift eksenli
Kimyasallar	poliolefin	Çift eksenli
Entek Membranları	Seramik dolgulu UHMWPE	Çift eksenli
SK Enerji	PE	Çift eksenli
Ube Industries	PP / PE / PP	Tek eksenli
Exxon Mobil / Tonen	PE ve PE / PP karışımı	Çift eksenli

1.3. Şarj Edilebilir Sodyum İyon Pillerin Bileşenleri

Şarj edilebilir Na⁺ iyon pilleri üzerine yapılan araştırmalar 1980 yılından bu yana rapor edilmektedir. Fakat Na-iyon piller ile ilgili olarak şu ana kadar ticari olarak kullanılan bir katot malzemesi üretilmemiştir [116]. Sodyum iyon piller, sodyum kaynaklarının bol olması ve üretim maliyetinin düşük olması nedeniyle özellikle büyük ölçekli uygulamalar için en dikkat çekici enerji depolama sistemleri arasında gösterilmektedir [117,118]. Bir çok açıdan bakıldığında sodyum iyon piller benzersiz avantajlar sunmakta ve bu bakımdan lityum iyon pillere uygun bir alternatif olmaktadır. Na metalinin yerkabuğunda bol miktarda

bulunması (en çok bulunan 6. elementtir) ve işlenmesinin nispeten ucuz olduğu bilinmektedir. Na-iyon pil sistemlerinin elektrokimyasal çalışmalarında büyük ölçüde Li-iyon sistemlerini taklit etmektedir [119]. Lityum iyon için mevcut önemli bir bilgi birikimi olduğu için teorik bir modelleme açısından sodyum iyon pillere kolaylıkla uyarlanabilir. Tüm bu faktörler, sodyum iyon pillerin gerekli olduğu sistemlere uyarlanmasına yönelik daha büyük bir potansiyel haline getirmektedir. Na-iyon piller Li-iyon piller ile kıyaslandığında birtakım dezavantajlara sahiptir. İlk olarak, Na⁺ iyonunun büyük boyutu (1.02 Å) nedeniyle oldukça düşük bir hareket kabiliyetine sahiptir. Sodyum pillerde büyük ve istenmeyen hacim değişikliklerinden dolayı bu durum döngü ömrünü kısaltmakta ve pil performansını düşürmektedir. Bilim adamları ve araştırmacılar, bu zorlukların üstesinden gelmek için farklı yaklaşımlar benimsemişler [120,121]. Şarj edilebilir sodyum iyon pillerin ana bileşenleri diğer pil türlerinde olduğu gibi katot, anot, elektrolit ve membran olarak 4 ana grupta incelenmektedir.

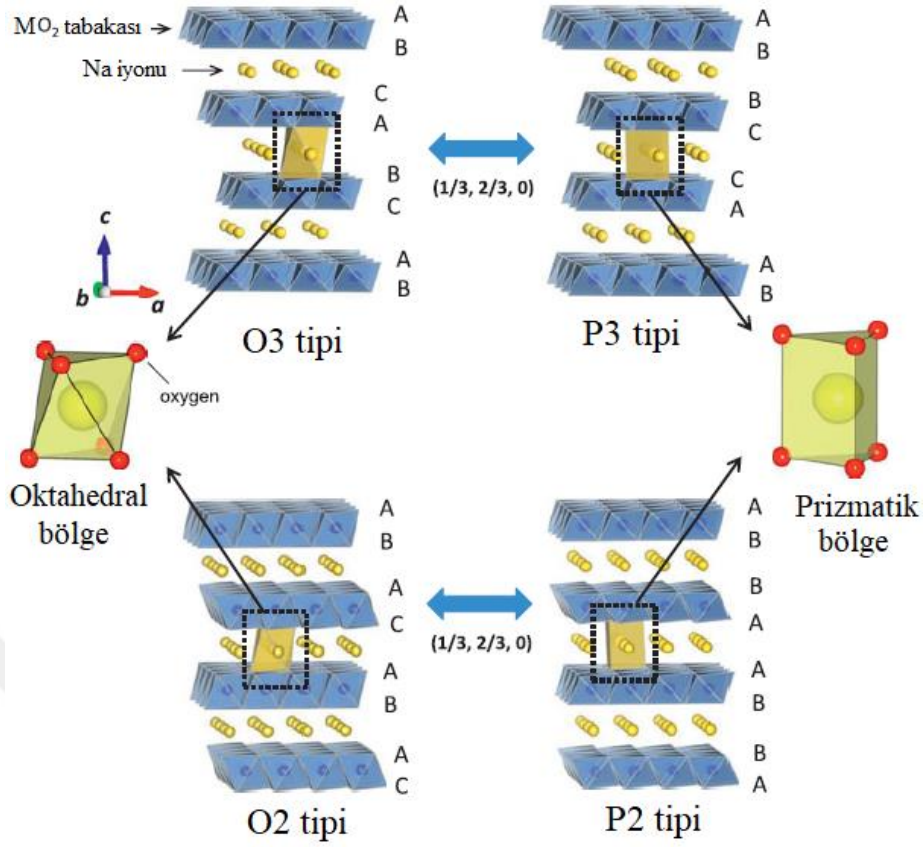
1.3.1. Sodyum piller için kullanılan katot malzemeleri

Katot malzemeleri, bir pilin enerji yoğunluğunu ve maliyetini önemli ölçüde belirleyen en temel bileşendir. Katot malzemeleri içerisinde, güçlü ve büyük ölçekli uygulamalarda kullanılan yüksek enerji yoğunluklu Na-iyon pillerin yapımında anahtar rol oynamaktadır. Son yıllarda, sodyum iyon pillerde yüksek kapasiteye sahip uygun pozitif elektrot malzemelerini araştırmak için muazzam bir çalışma yapılmaktadır. Ancak şimdiye kadar araştırılan katot malzemelerin çoğu, tabakalı oksitler ve polianyonik bileşikler halinde olmak üzere lityum pillerdeki gibi sınıflandırılmaktadır [16]. Bu grupta Prusya mavisi ve organik malzemeler sodyum iyon pillerde kullanılan dikkat çeken katot malzemelerindedir [122]. Na-iyon pillerin Li-iyon pillere kıyasla düşük üretim maliyetleri nedeniyle Li-iyon piller için alternatif olarak kabul edilmektedir. Doğada bol bulunan demir ve mangan bazlı pozitif elektrot malzemeli şarj edilebilir sodyum piller, büyük ölçekli piller için ideal adaylardır. Na-iyon pillerin ticarileştirilmesi için yüksek çalışma voltajına ve yüksek kapasiteye sahip olması beklenmektedir. Genel olarak, sodyum iyonları hücrenin uygun bir şekilde yerleşme/ayırılma reaksiyonu sonucunda minimum miktarda hacim genişlemesi göstermelidir. Katmanlı oksitlerden polianyon tipi bileşiklere kadar potansiyel katotlar olarak çok çeşitli malzemeler araştırılmaktadır. Her grup malzeme enerji depolama sistemlerinde bir takım avantajlar ve dezavantajlar sunmaktadır [123,124]. En dikkat çekici

Na-iyon katot malzemeleri içerisinde tabakalı yapı, olivin yapı ve maricite yapı birçok bilim insanı tarafından son zamanlarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

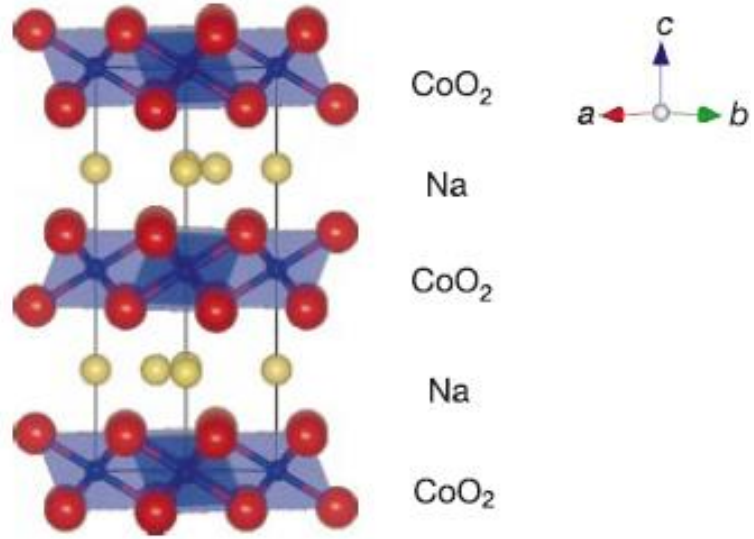
1.3.1.1. Tabakalı yapı

Sodyum katkılı tabakalı yapıdaki katot malzemeleri son zamanlarda bilim insanları tarafından kapsamlı olarak araştırılmaktadır. Bu bileşik sınıfı üzerinde yapılan kapsamlı araştırmalar, çok umut vaat eden katot malzemelerinin üretilmesini sağlamıştır. Ancak genel elektrokimyasal performanslarını etkileyen birçok sorunun ele alınması gerekmektedir. Tabakalı yapıdaki oksitlerin elektrokimyasal davranışı, döngü kararlılığı ve enerji yoğunluğu bakımından etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Tabakalı oksitlerin kullanımıyla ilişkili bir başka sorun da havaya ve özellikle neme maruz kaldıklarında ortaya çıkan yapısal kararsızlıklarıdır [122,124]. Katot malzemeleri arasında, tabakalı oksitler Na_xMO_2 ($M = Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni$) yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Genel formülü Na_xMO_2 'ye sahip sodyum bazlı tabakalı oksitler, kenar paylaşımli MO_6 oktahedral katmanlar ve Na iyon katmanlarının dönüşümlü olarak istiflenmesinden oluşmaktadır. Bu tabakalar c ekseninde boyunca farklı şekillerde istiflenme şekline bağlı olarak ortaya çıkmaktadır [41]. Tabakalı malzemeler Na^+ iyonlarının oluşturduğu kristal yapıya göre P2, P3, O2 ve O3 tipi olmak üzere 4 ana gruba ayrılabilir (Şekil 1.28). Birim hücredeki geçiş metali katmanlarının sayısı "P" ve "O" sembolleri, sırasıyla prizmatik ve oktahedral yapıyı temsil etmektedir. Yapıdaki "2" ve "3" rakamları, tek bir birim hücrede farklı türlerde P ve O kristal yapısına sahip geçiş metali katmanlarının sayısını gösterir [125]. Tabakalı yapı içinde uygun geçiş metallerinin seçiminin, Na hücrelerinde uygulanması yapısal ve elektrokimyasal olarak geliştirilmiş P2 tipi yapılarda umut verici bir strateji olduğu bildirilmiştir. Bunlar arasında, ham maddenin bolluğu ve düşük maliyeti göz önüne alındığında manganez ve demir bazlı malzemeler yoğun bir şekilde bilim insanları tarafından pillerin üretiminde kullanılmaktadır [122,126].



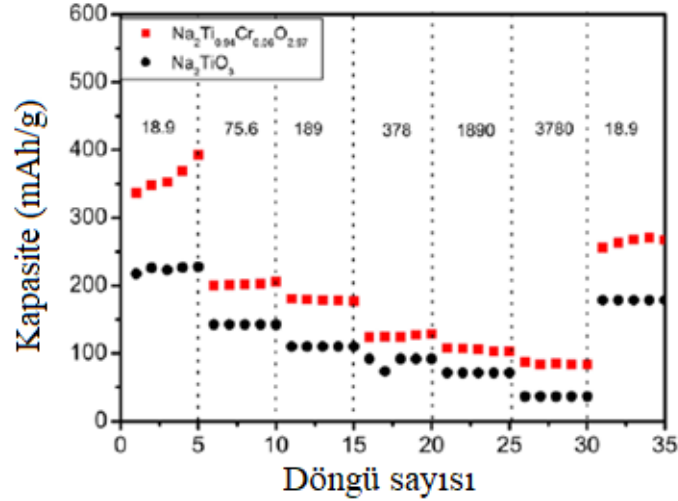
Şekil 1. 28. O3, P3, P2 ve O2 tipi NaMO_2 katot malzemelerinin kristal yapısının şematik gösterimi [127].

Tabakalı Na_xCoO_2 katot malzemesi literatürde α , β ve γ fazları olarak etiketlenmiş birbiri ile ilişkili üç farklı kristal yapıda gerçekleşir. Üç farklı Na_xCoO_2 tabakalı yapı, Co-O katmanlarının istifleme sıralamasında farklılık gösterir. γ -fazında (iki katmanlı yapı) Co atomları seri olarak dikey olarak istiflenir. α ve β fazlarında (üç katman yapısı) bitişik katmanlardaki Co atomları, birim hücrenin diyagonal boyunca $1/3$ oranında kaydırılır. Bunlar tipik olarak iki katmanlı yapılar için $P6_3/mmc$ ve üç katmanlı yapı için $C2/m$ uzay gruplarına sahiptir [128]. Şekil 1.29 'da gösterildiği gibi, her bir Co atomu altı oksijen atomu ile koordine edilen CoO_2 katmanlarından oluşur. Na atomları, CoO_2 katmanları arasında farklı simetri bölgeleri üzerinde rastgele dağıtılır ve bu yapı içerisinde zayıf bir şekilde bağlanmış olması nedeniyle oldukça hareketlidir.



Şekil 1. 29. Na_xCoO_2 katot malzemesinin kristal yapısı [129].

Chen ve diğ. [130] ürettikleri tabakalı katot malzemeleri için 18.9 mA/g akım yoğunluğu ve 336 mAh/g kapasite değeri elde ettiler (Şekil 1.30). Liu ve diğ. [131] yaptıkları çalışmada, hazırladıkları tabakalı NaMn_2O_4 materyalinin 1.5–4.8 V voltaj aralıklarında, ilk deşarj kapasitesini 83 mAh/g olarak hesapladılar. Tabakalı $\text{Na}(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ katot malzemesini katihal reaksiyon yöntemi kullanılarak 850 °C 'de sentezlendi. Katot malzemesinin ortalama gerilimi yaklaşık 2.75 V, kapasite değeri 150. döngü için 1.5-4.0 V voltaj aralığında 100 mAh/g olarak hesaplandı [132]. Tamaru ve diğ. [133] Na_2RuO_3 'ün, Na esaslı katot malzemenin 2.8 V ortalama potansiyelde 140 mAh/g spesifik kapasiteye ulaştığını gözlemlemişler. Hem kapasite tutma hem de Coulombic verimliliği 20 döngü boyunca %100 'de kaldığını ve elektrokimyasal reaksiyonun yüksek geri dönüşümlü olduğunu gösterdiler. Sodyum iyonlarının difüzyonuna bağlı olarak Na_2RuO_3 katot malzemesinin, 5C 'de yüksek bir deşarj hızında %53 gibi maksimum deşarj kapasitesi göstermiştir.

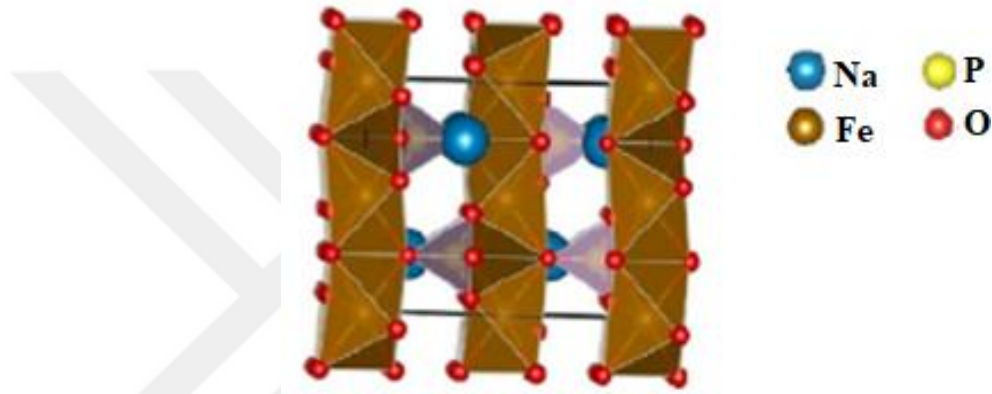


Şekil 1. 30. Na₂TiO₃ ve Na₂Ti_{0.94}Cr_{0.06}O_{2.97} katot malzemelerinin kapasite-döngü sayısı grafiği [130].

1.3.1.2. Olivin yapı

Olivin yapısına sahip NaFePO₄ katot malzemesi için yapılan çalışmaların kimyasal olarak olivin LiFePO₄ katot malzemesi üzerinde yapılan son araştırmaların öngördüğü gibi, daha iyi elektrokimyasal özelliklere sahip olması beklenmektedir [134,135]. Olivin yapılı NaFePO₄ katot malzemesi, oktahedral bölgelerinin ortasına ve P atomlarının da altıgen sıkı paketlenmiş oksijen dizisinin tetrahedral bölgelerinin sekizde biri ile birleşmesinden oluşmaktadır. Pnma uzay grubuna ait olivin yapılı NaFePO₄ katot malzemesinde, iki değerlikli demir iyonları oktahedral olarak koordine edilmekte ve 4c bölgelerini işgal etmektedir. Bu yapı içerisinde Na⁺ iyonları 4a oktahedral bölgelerde yer alır ve b yönünde tek boyutlu kanallar oluşturmaktadır. Katot malzemesinin yapısında bulunan Na ve Fe atomları, kristalografik açıdan belirgin iki oktahedral bölgeyi tercih etmektedir. Her yapının kenarlarında iki demir oktahedral ve iki fosfor tetrahedral ile paylaşılır (Şekil 1.31). Olivin NaFePO₄ katot malzemesi 154 mAh/g yüksek teorik kapasiteye ve 2.9 V çalışma potansiyeline sahiptir. Ancak olivin NaFePO₄ katot malzemesi, şarj/deşarj işlemi sırasında, NaFePO₄ ve FePO₄ bileşikleri arasında gerçekleşen hücre uyumsuzluğu nedeniyle tersinir olmayan bir şarj/deşarj süreci sergilemektedir. Olivin NaFePO₄ katot malzemesinin uygulamalardaki kapasitesi, zayıf elektron iletkenliği ve tek boyutlu difüzyon kanalı nedeniyle teorik kapasiteden çok daha düşüktür. Şarj/deşarj performansı ise, karbon kaplama ve parçacık boyutu küçültme tekniklerine büyük ölçüde bağlıdır. Bu nedenle, yüksek sıcaklıkta katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak olivin NaFePO₄ katot malzemesinin sentezi uygun değildir [36,136]. Olivin NaFePO₄ katot malzemesi termodinamik olarak

kararlı bir faza sahip değildir. Bu malzeme geleneksel katıhal sentezi kullanılarak elde edilemez. Termodinamik olarak tercih edilen maricite fazı ise Na^+ iyonlarının difüzyonunu engelleyen bir yapıya sahiptir [137]. Olivin NaFePO_4 katot malzemesinin üretimi için iyon değişim yöntemi kullanılarak sodyum iyonlarının kimyasal ve elektrokimyasal olarak FePO_4 bileşiğinin içine sokulması yoluyla sentezlenmektedir. Bu işlem genellikle iki aşamalı bir prosedürle gerçekleştirilir. İlk olarak LiFePO_4 katot malzemesi organik bir lityum hücresinde organik kimyasal oksidasyonla Li^+ iyonlarının ayrılması sağlanır ve FePO_4 bileşiği elde edilir. Burada lityum iyonları anot kısmında birikir ve sonrasında sodyum iyonları ile yer değiştirme yapılarak olivin NaFePO_4 katot malzemesi elde edilmiş olur [137].

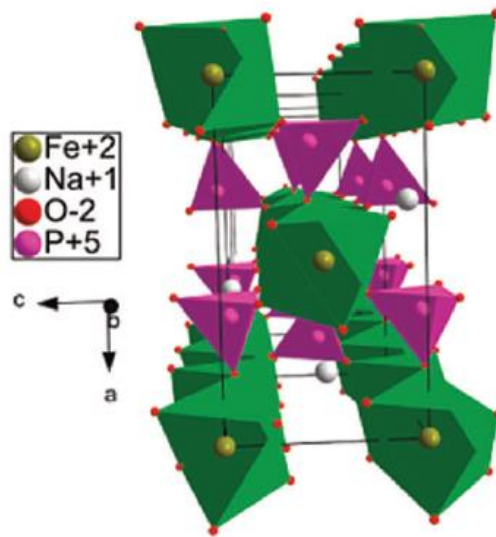


Şekil 1. 31. Olivin NaFePO_4 katot malzemesinin kristal yapısı [136].

Olivin NaFePO_4 katot malzemesi, Na-iyon piller için umut verici bir malzemedir. $\text{Na}_{0,66}\text{FePO}_4$ gibi ara fazlar, yerleşme/ayrılma süreçleri sırasında faz stabilitesini dengelemekte ancak Na_xFePO_4 'te ($0 < x < 1$) Na^+ difüzyonu hakkında çok az şey bilinmektedir [138]. Olivin NaFePO_4 katot malzemesinin üretilmesinde sol-jel ve katıhal sentez yöntemleri malzeme üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan NaFePO_4 nano kompozit malzemesinin sodyum iyon piller için umut verici bir katot malzemesi olduğunu ortaya koymuştur [139]. Bir başka çalışmada Liu ve diğ. [140] olivin NaFePO_4/C katot malzemesini, LiFePO_4/C katot malzemesini basit bir sulu elektrokimyasal yer değiştirme yöntemi ile hazırladılar. NaFePO_4/C katot malzemesi için, 111 mAh/g yüksek deşarj kapasitesi, 0.1 C 'de 240 döngü boyunca %90 kapasite tutma ile mükemmel döngü kararlılığı elde edildi. Elektrokimyasal yer değiştirme yönteminin, Na bazlı enerji depolama uygulamaları için NaFePO_4/C malzemesi hazırlamak için etkili ve umut verici bir yol olduğu açıktır. Olivin NaFePO_4 katot malzemesinin elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının açıklığa kavuşturulması son derece önemlidir.

1.3.1.3. Maricite yapı

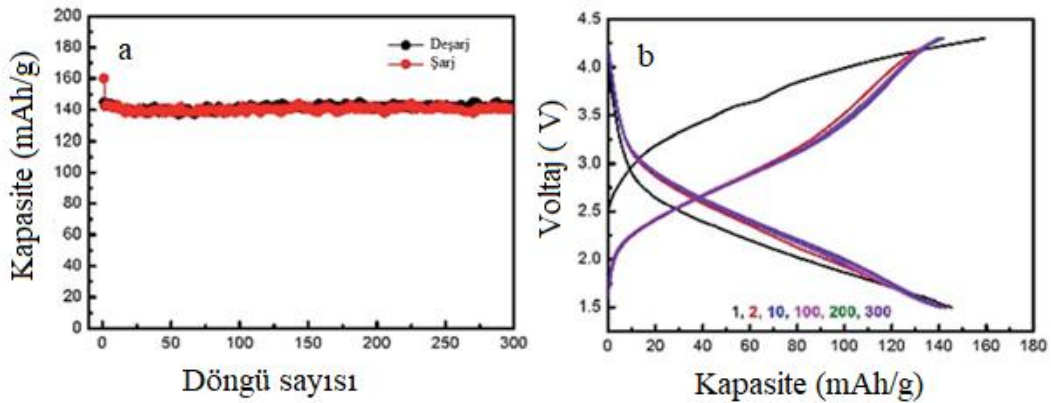
Maricite NaFePO_4 katot malzemesi, köşeleri komşu PO_4 ile paylaşan kenar paylaşımlı FeO_6 birimlerine sahiptir. Bu yapı içerisinde Na^+ iyonlarının hareketi için katyonik kanal yoktur (Şekil 1.32a). Maricite NaFePO_4 katot malzemesi uzay grubu Pmnb olan bir yapıya sahiptir. Bu yapıda PO_4^{3-} anyonları 4c sahasını işgal ederken, Na^+ ve Fe^{2+} katyonları sırasıyla 4c ve 4a oktahedral bölgeleri işgal eder. FeO_6 oktahedrali, bir yön boyunca kenar paylaşımlıdır. NaFePO_4 maricite yapısında, yalnızca bir kristalografik Na pozisyonu olması Na iyonlarının miktarını önemli ölçüde etkilemektedir [136]. Maricite NaFePO_4 katot malzemesi, yüksek sıcaklıklarda sentezlenebildiği için termodinamik olarak tercih edilen bir faz olup Na^+ iyonlarının difüzyonunu engelleyen bir yapı oluşturmaktadır. Hidrotermal yöntemlerle elde edilen maricite NaFePO_4 katot malzemesi, zayıf bir elektrokimyasal performansa sahiptir [137,141]. Maricite NaFePO_4 katot malzemesinin, 120 mA h/g gibi yüksek bir kapasite sağlayan bir çalışma voltajı gösterdiğini buldular [142]. Prosini ve diğ. [143] maricite yapıları sodyum demir fosfat esaslı malzemeyi hidrotermal yöntem ve katıhal sentezi ile sentezlendiler. Daha düşük deşarj hızında (C/20 için), 52.0 mAh/g değerinde kapasite elde edildi. En düşük deşarj hızında kaydedilen özgül kapasite, döngü sayısı ile kademeli olarak artmış ve 150. döngüde 63 mAh/g değerine ulaşmıştır.



Şekil 1. 32. Maricite NaFePO_4 katot malzemesinin kristal yapısı [142].

Olivin NaFePO_4 katot malzemesi, yaklaşık 480 $^{\circ}\text{C}$ 'de olivin yapıdan maricite NaFePO_4 yapısına geri dönüşü olmayan bir faz geçişi sergilemekte ve bu durum önemli bir hacim küçülmesine neden olmaktadır. Zhao ve diğ. [141] çeşitli koşullar altında 50 döngüden sonra tüm NaFePO_4/C katot malzemelerinin, ilk döngülerinin kapalı maricite

yapısındaki güçlü P-O kovalent bağlarının kimyasal ve yapısal stabilite sunduğunu bildirdiler. Sodyum hücreler için test edilen NaFePO₄/C katot malzemesinin CV profiline bakıldığında 2.52 V ve 2.64 V değerlerinde konumlandırılmış göze çarpmayan bir anodik tümsek ve göze çarpmayan bir katodik tümsek göstermektedir. Rahman ve diğ. [61] grafen bazlı katotların geliştirilmesi için farklı bir yöntem buldular. Bu yöntemde % 98 kapasite korumasına karşılık gelen, 300 döngüden sonra 142 mAh/g gibi olağanüstü bir kapasite sunabilen maricite NaFePO₄ nanopartikül dolgulu grafen levhalar üretmişler (Şekil 1.33a-b). Maricite NaFePO₄ katot malzemesi elektrokimyasal olarak inaktif ve sodyum iyonlarının maricite NaFePO₄ bileşiğinde yavaş hızlarda geri dönüşümlü olarak yerleşme/ayırılma reaksiyonu göstermiştir. Bununla birlikte, Na⁺ iyon difüzyon kanallarının olmaması nedeniyle, ölçülen kapasite teorik kapasiteden oldukça düşük çıkmaktadır. Bu ümit verici materyali ilerletmek için NaFePO₄ katot malzemesinin kristal yapısının ve bunun elektrokimyasal performansla ilişkisinin daha iyi anlaşılması gerektiği açıktır [144,145].



Şekil 1. 33. Maricite NaFePO₄ /C katot malzemesinin, a) Kapasite-döngü sayısı grafiği, b) Kapasite-voltaj değişim grafiği [141].

1.3.2. Sodyum piller için kullanılan anot malzemeleri

Lityum iyon piller için karbon bazlı anot malzemeler düşük potansiyelleri, yüksek kapasiteleri ve düşük maliyetlere sahiptir. Benzer şekilde bu anot malzemeleri sodyum iyon piller için de kullanılmaktadır [146]. Ticari olarak uygun sodyum iyon pillere giden yolda, uygun anot malzemeleri geliştirmek son derece önemlidir [147]. Ticari Li-iyon piller için en yaygın olarak kullanılan anot malzemesi grafitir. Bu malzemenin Na-iyon pillerde anot olarak kullanıldığında çok düşük kapasiteye sahip olduğu bilinmektedir. Na⁺ iyonları elektrokimyasal olarak grafit içine sokulmasının, kristal yapıdaki tabakalar tarafından önemli ölçüde engellenmektedir [148]. Anot malzemeleri konusunda yapılan çalışmalar

katot malzemelerine kıyasla çok daha az bulunmaktadır. Saf metalik sodyumun mükemmel bir anot malzemesi olmadığı bilinmektedir. Çünkü metalik lityumda olduğu gibi dendrit yapılar ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, Na-iyon pillerde oluşan dendritler lityum esaslı olanlardan daha kuvvetli bir şekilde oluşmakta ve genellikle çevrim sırasında termal kaçaklara karşı kararsız hale gelmektedir. Na-iyon piller için kullanılan anot malzemeleri üzerine araştırma ve geliştirmede birçok farklı seçenek mevcuttur. Bunlar; (i) Karbon bazlı malzemeler (grafit, sert karbon, grafen, farklı atom katkısı ve biyokütle türevlerinden), (ii) titanyum bazlı bileşikler (titanyum dioksitler ve sodyum titanat), (iii) sodyum alaşımları ve (iv) fosfor bazlı bileşikler ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ve NaFePO_4) olmak üzere dört ana kategoriye ayrılmaktadır. Bunlara ek olarak, saf sodyum elementi ayrıca Na-S, Na-O₂ tipi pillerde oda sıcaklığında yaygın olarak kullanılan anot malzemesi olarak umut verici performans göstermektedir. Ayrıca, hücre çalışması sırasında sıcaklık artışı metalik sodyumun erimesine ve şiddetli reaksiyona neden olmaktadır. Bunların sonucu olarak anot malzemesi olarak pillerde metalik sodyum kullanılması, ciddi güvenlik endişelerine neden olmaktadır. Altın ve diğ. [149] $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ anot malzemesini katihal reaksiyon yöntemiyle üretmiş ve 110 mAh/kapasite oranı elde etmişler. Karbonlu bileşikler arasında, sert karbon malzemeler sodyum piller için önde gelen anot malzemelerinden biridir. Ancak, bu malzemelerin Na-iyon pillerde kullanılmasına bağlı olarak elde edilen pil performansları hala lityum pillerde elde edilenlerden sonuçlardan çok uzaktır. Sert karbon malzemesi kimyasal reaksiyona girmemekte ve genellikle Na^+ iyonlarının bozulmuş karbon katmanları tarafından üretilen gözenekleri doldurmaktadır [150]. Sodyum iyon piller için negatif malzeme olarak sert karbonun pozitif elektrot olarak $\text{O}_3\text{-NaMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ yapısında iyi performans gösterdiği bulunmuştur [151]. Pillerde kullanılan bir anot malzemesinin yüksek enerji yoğunluğunda yatay bir pil voltajı göstermesi beklenmektedir. Öte yandan, çok düşük çalışma potansiyellerinin metal kaplama ve dendrit büyümesi ile ilgili güvenlik konularına ek olarak belirgin bir katodik (indirgeyici) elektrolit ayrışmasına ve bunun sonucunda katı elektrolit ara yüzeyinin (SEI) kararsızlığına neden olmaktadır. Anot malzemesinin özgül kapasitesi başka bir diğer kritik parametredir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip sodyum iyon pillerinin ticarileşmesi uygun anot malzemelerinin geliştirilmesine bağlıdır [122].

1.3.3. Sodyum piller için kullanılan elektrolitler

Pillerde kullanılan elektrolit yapıları temel olarak birbirine çok benzemektedir. Sodyum iyon elektrolitleri için gerekli olan özellikler lityum iyon elektrolitler için de

geçerlidir [142]. Elektrolitler malzemesi herhangi bir pil teknolojisinin düzgün çalışması için gereklidir. Bu nedenle, pil araştırmalarında odaklanan en önemli konu arayüz reaksiyonlarını en aza indirmek, hücre performanslarını ve güvenlik özelliklerini geliştirmek için en uygun özelliklere sahip elektroliti üretmektir. Diğer tüm pil sistemlerinde olduğu gibi iyi bir elektrolitin birtakım özellikler göstermesi beklenmektedir. Bunlar; iyi iyonik iletkenlik, hücre bileşenlerine karşı reaktivite vermemesi, termal olarak kararlı, güvenli olmalı, mümkün olduğuunca düşük toksisiteye sahip olmalı, iyi arayüzey özelliklerine ve hedeflenen uygulamalar için maliyet gereksinimlerini karşılamalıdır. Bu özellikler, esasen tuzların ve çözücülerin doğasına ve kullanılan katkı maddelerinin olası kullanımına bağlıdır. Sodyum iyon piller için kullanılan elektrolitler yüksek bir iyonik iletkenlik sağlamalıdır. Böylece iyonlar anottan katoda veya tersine transfer edilirken, kendi kendine deşarj olmasını önleyecektir. Hücre çalışması sırasında bir elektrolit, elektrotlarda meydana gelen tüm kimyasal reaksiyonların gerçeşleşmesine katkıda bulunmalıdır. Bu durum elektrolitin geniş bir elektrokimyasal stabilite penceresi göstermesi gerektiği anlamına gelmektedir. Böylece hem katot hem de anodun çalışma potansiyeli aralığında önemli bir elektrolit bozulması meydana gelmez. Ayrıca kullanılan elektrolit maddesinin ayırıcı, akım toplayıcılar, hücre paketleme malzemeleri ve hücre bileşenleri ile herhangi bir reaksiyona girmemelidir. En önemlisi uygulanabilir elektrolitler düşük toksisite ve düşük maliyete sahip olmalıdır. Ayrıca elektrolit olarak kullanılacak elementlerin ideal olarak bol miktarda bulunmasına ve sentez süreçlerinin kolayca ölçeklenebilir özellikte olmasına dikkat edilmelidir [122].

Elektrolit olarak kullanılacak malzemeler esas olarak tuzlardan ve çözücülerden oluşmaktadır. Bu parametre çoğunlukla yük taşıyıcının konsantrasyonu (tuzun çözünürlüğü), iyonik hareketlilik (ortamın viskozitesi) ve tuzun iyonik ayrışmasından (ortamın dielektrik sabiti) etkilenir. Tüm bu özellikler, esasen tuzun ve çözücünün yapısına ve olası katkı maddelerinin kullanımına bağlıdır. şarj edilebilir sodyum pillerin üretimi için yüksek sodyum iyonu ileten susuz elektrolitlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Sodyum tuzları organik çözücü içinde genellikle lityum analoglarından daha az çözünür ve bu durum elektrolit seçimini sınırlamaktadır. Sodyum iyonu ileten sulu olmayan polimer elektrolitlerin geliştirilmesi daha yüksek iletkenlik değerleri, mekanik ve elektrokimyasal özellikleri açısından tercih edilmelidir [52]. Elektrolit maddesi esas olarak sodyum iyon pillerde Na⁺ iyon taşınmasından sorumlu kusursuz bir aracı ortam sağlamalıdır. Bu nedenle pillerde mevcut güç yoğunluğunun kontrolünden sorumludur. Bir elektrolitin iyi bir iyonik iletkenlik özelliği göstermesi ve düşük elektronik iletkenliğe sahip olması kullanılan malzemelerin kimyasal yapılarına bağlıdır [152]. Bir pilin doğru çalışmasında uygun elektrolit seçiminin

yanında uygun tuzunda kullanılması son derece önemlidir. Günümüzde NaClO_4 ve NaPF_6 sodyum tuzları ile kullanılan çözücüler bulunmaktadır. Bunlar; Etilen Karbonat-EC, Dimetil Karbonat-DMC, Dimetoksietan-DME, Propilen Karbonat-PC, Dietil Karbonat-DEC, Tetrahidrofuran-THF ve Triglyme gibi çözücülerdir [52,153]. EC:PC çözücü olarak kullanıldığında karışımlarındaki NaClO_4 ve NaPF_6 tuzları en iyi seçimdir. Bunun yanında NaBF_4 , NaTf , NaTFSI ve NaFSI gibi tuzlar da kullanılmaktadır. Sodyum iyon elektrolit formülasyonunun optimizasyonunu ve kullanılan elektrot malzemeleriyle uyumluluk göstermesi son derece önemlidir. EC: PC: DMC ve EC: PC: DME çözücülerinin optimum iyonik iletkenlik ve daha düşük viskoziteler sergilediği bulunmuştur. Bu tür elektrolitlerde test edilen negatif elektrot malzemeleri olarak kullanılan sert karbon, SEI 'nin farklı direncinden kaynaklanan performans açısından önemli farklılıklar sergilemektedir. Bu malzemelerde sert karbon kullanıldığında düşük potansiyellerde kapasite kaybına neden olmaktadır [154]. Pil yapımında EC:DMC (%50:50 V) çözeltilerinde iyi kapasite oranı elde edilmiştir. PC çözeltilerinde NaClO_4 tuzu ile yapılan çalışmalarda da iyi sonuçlar gösterdiği bildirilmiştir. EC: PC çözücü karışımı en iyi çözücü formülasyonu olarak son zamanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [155]. Piller için uygun olmayan elektrolitlerin kullanılması sonucu oluşan bazı tutarsızlıklar elektrotun doğasına karşı yüksek derecede hassasiyet göstermektedir. Pillerin doğru çalışması için elektrolit sistemlerini tam olarak karakterize etmek için daha fazla çalışmanın yapılması gerekmektedir. Bilim insanları polimer, katı ve sulu elektrolitler gibi daha güvenli, daha ucuz ve daha çevre dostu diğer elektrolitleri bulmaya odaklanmıştır [156–158].

1.3.4. Sodyum piller için kullanılan membranlar

Sodyum iyon katot malzemelerinde kullanılan membranların esas işlevi elektrotlar arasında fiziksel teması önlemektir. Özellikle şarj/deşarj sırasında ayırıcı içinde büyüyen elektriksel olarak iletken dendritler termal kaçakla sonuçlanmasına neden olmaktadır. Pillerde kullanılan membranlar kendi kendinedeşarjla sonuçlanacak herhangi bir elektronik akışı önlemek için yalıtkan bir malzeme olmalıdır. Pillerde kullanılan membranlarda gözeneklilik, kimyasal stabilite, elektrolitin ıslatılabilirliği ve mekanik mukavemet gibi gereksinimlere sahip olmalıdır. Kimyasal stabilite ve mekanik mukavemet için bir pilde kullanılan membranda yaklaşık 25 μm olan ve daha yüksek yoğunluklu piller için ise yaklaşık 10 μm kalınlığında bir malzemenin kullanılması gerekmektedir. Daha küçük kalınlık mekanik penetrasyonla ilgili bir güvenlik riski oluşturmaktadır. Bu nedenle,

kullanılan membran eğer çok ince olursa pildeki elektrotlar ona karşı bir koruma değil pildeki yangının kaynağı olacaktır [66]. Geleneksel olarak kullanılan membranlar, boşluklu yapıdaki polietilen (PE), polipropilen (PP) gibi maddeler ve bunların birleşimleriyle oluşturulan poliolefinlerden (PO) maddelerinden üretilmektedir. Bir pil içerisinde bulunan membranlar yüksek sıcaklıklarda deforme olduğu için (yumuşama, erime) yapıdaki porların (gözeneklerin) kapanması sonucu Na⁺ iyon geçişleri kısıtlanmakta ve buna bağlı olarak pil performansında düşüş meydana gelmektedir [159]. Na-iyon piller için ayırıcı olarak yeni ince (yaklaşık 50µm) selüloz-poliakrilonitril-alümina kompoziti kullanılmıştır [160]. Bu membran 300 °C 'ye kadar büzülme olmaksızın mükemmel termal stabilite göstermiştir. Birçok çalışmada, cam elyaflar (GF), yüksek gözeneklilik gösteren etilen karbonat ve propilen karbonat bazı avantajları nedeniyle çoğu Na-iyon pilde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir membranda kabul edilebilir fiziksel özelliklerin yanı sıra, GF/B ayırıcının maliyeti ve kalınlığı şu anda ticari Na-iyon pillerin benimsenmesini engelleyebilmektedir. Bu nedenle, Na-iyon pillerin ticarileştirilmesi için GF/B ayırıcılara bir alternatif bulmak gerekmektedir. Bu nedenlerden dolayı, oksitler ve polimerler tarafından modifiye edilmiş poliolefin membranları kullanan birkaç çalışma yapılmıştır. Chen ve diğ. [161] selüloz asetat ayırıcıların uzun süreli döngü için sodyum iyon pillerde uygulanabileceğini bildirmişler.

1.4. Şarj Edilebilir Pillerin Ticari Uygulamaları

Sürdürülebilir enerji gelişimini sağlamak için dünya üzerinde bol miktarda bulunan ve düşük maliyet oranlarına sahip elementlerden yapılmış büyük ölçekli yüksek enerjili pillere ihtiyaç vardır. Günümüzde enerji projelerinde kullanılan 5 tip ticari pil çeşidi vardır. Kurşun asit pilleri bunların en eskisidir. Güneş enerjisinden elde edilen elektriği depolamak için kurşun asit pil teknolojisinin kullanımı ön planda tutulan seçeneklerden biridir. Kurşun asit piller, otomobil marş motorlarının gerektirdiği yüksek akımı sağlamak için otomobillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tip pillerde %50 ile %95 arasında verimlilik oranına sahiptir [162]. Kurşun asit pil teknoloji son derece gelişmiş olduğundan enerji projeleri için son derece güvenlidir. Ayrıca diğer yeni pil türlerine kıyasla ucuz olarak üretilmektedir. Ayrıca kurşun asit piller geri dönüşümde en başarılı pillerdendir. Bu pillerin en büyük dezavantajları ise kurşun asit pilinin boyutunun büyük olması nedeniyle çok fazla yer kaplamakta ve düşük çevrim ömrüne sahip olmasıdır. Şarj edilme süresine bağlı olarak bu pillerin 2 ile 8 yıl ömürleri vardır ve deşarj derinliği yaklaşık % 60 'tır. Yani

kapasitelerinin % 60 'ını kullandıktan sonra onları şarj etmeniz gerekir. En iyi performansı 20 °C 'de gösterirler. Çevre sıcaklığı daha yüksek olduğunda performansları ve kullanım ömürleri buna bağlı olarak azalmaktadır. Günümüzde bu pillerin içinde kullanılan kurşun elementinden dolayı çevresel kaygılar bulunmaktadır. Lityum iyon piller, tüketici elektronik cihazları için şarj edilebilir pil pazarında baskın bir konuma sahiptir. Lityum iyon pil pazarı yılda yaklaşık % 20 büyürken, Ni-MH pil pazarı nispeten daha durgundur. Ni-Cd pazarı yıllık negatif büyüme oranı % 16 olmaktadır. Lityum iyon teknolojileri diğer pil türlerinin neredeyse tamamının yerini almıştır. Lityum iyon piller, her geçen gün uzaktan kumandalar, cep telefonları, kameralar ve bazı oyuncaklar gibi elektrikli aletlerde ve ev ürünlerinde Ni-Cd ve Ni-MH hücrelerini yerini almaya devam etmektedir [163]. Lityum iyon piller elektrikli otomobillerde de kullanılmaktadır. Lityum iyon piller kurşun asit pillerden daha uzun kullanım ömrüne ve %80 deşarj verimliliğine sahiptir. Buna bağlı olarak 13-18 yıl arasında yeterince uzun sayılabilecek bir ömre sahiptir. Lityum iyon pillerin temel avantajları şunlardır: Daha uzun kullanım ömrü ve verimliliğin yanı sıra bu tip pillerin üretimi kolaylaştıkça fiyatın önümüzdeki birkaç yıl içinde daha düşük olması beklenmektedir. Lityum iyon pillerin dezavantajları ise kırılabilir olmaları ve güvenli çalışmayı sürdürmek için bir koruma devresi gerektirmeleridir. Yanlış kullanılırsa yangına neden olma riski vardır. Genel olarak fiyatta potansiyel bir düşüş görülmesine rağmen bu pilin üretimi hala oldukça pahalıdır [162,163]. Şarj edilebilir akış pilleri, piyasada ortaya çıkan nispeten yeni bir pil türüdür. İçlerinde su bazlı bir çinko bromür çözeltisi vardır. Bu pillerin ana avantajları şunlardır: En büyük güçleri %100 deşarj derinliğine sahip olmalarıdır. Bu özellik ömürleri üzerinde olumsuz bir etkisi olmayan bir döngüde tamamen deşarj edilebilecekleri anlamına gelmektedir. Birkaç kW 'tan hatta MW 'a kadar büyük boyutlu uygulamalar için çok uygundur. Güneş enerjisinin depolanması sürecinde bu pillerin kapasitesi oldukça umut vericidir. Aşırı sıcak hava koşullarında, 50 °C 'ye kadar tolere edebilirler. Bu pillerin gücü bittiğinde, onları yenilemek ucuzdur. Pilin içinde kullanılan elektrotlar da çevre dostudur. Akış pillerinin ana dezavantajı fiyatının diğer şarj edilebilir pil türlerine kıyasla oldukça pahalı olmasıdır. Kullanım ömrü lityum iyon pillere kıyasla biraz daha kısadır. Büyük uygulamalar için en çok tercih edilen pillerdendir [162].

Lityum Demir fosfat pilleri, bu teknolojiye en yeni gelişmelerden biridir. Enerji şirketleri, farklı özellikleri nedeniyle potansiyel uygulamaları için büyük heyecan duymaktadır. Demir fosfat bazlı bu teknolojiyi, Lityum iyon teknolojisinden daha güvenli hale getiren daha iyi termal ve kimyasal stabiliteye sahip olmalarıdır. Lityum fosfat hücreleri şarj/deşarj sırasında yanlış kullanım durumunda yanmazlar. Aşırı şarj ve kısa devre koşulları

altında daha kararlı olup yüksek sıcaklıklara kadar dayanabilirler. Kötüye kullanım meydana geldiğinde, fosfat bazlı katot malzemesi yanmaz ve termal kaçaklara eğilimli değildir. Bu pillerde fosfat kimyası daha uzun çevrim ömrü sunmaktadır [162].

1.4.1. Akıllı telefonlar

Akıllı telefonlar en çok kullanılan portatif cihazlar olarak kabul edilmektedir. Akıllı telefon kullanıcıları, özellikle elektriğin bulunmadığı yerlerde olduklarında şarj etmek zorunda kalmadan gün boyunca kullanabilmeyi isterler. Nikel kadmiyum piller, cep telefonlarında kullanılan ilk şarj edilebilir pil grubundadır. Bu piller son derece iyi şarj/deşarj oranına sahiptir (yavaş boşalır ve hızlı şarj olur). Ni-Cd pillerin dezavantajı ise büyük miktarda enerji depolama kapasitesine sahip olmamasıdır. Nikel Hidrür piller ise Ni-Cd pillerden biraz daha iyi özellikler göstermektedir. Pil tasarımında kadmiyum elementi olmadığı için Ni-Cd ile karşılaştırıldığında daha hafif bir ağırlığa sahiptir. Ayrıca, Nikel hidrür piller Ni-Cd pillerden yaklaşık %20-30 daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Günümüzde kullanılan lityum iyon piller, lityum elementinin özellikleri nedeniyle akıllı telefonlarda kullanım için en iyi seçenektir. Li-iyon piller, Ni-Cd ve Ni-MH 'ye kıyasla çok daha hafiftir ve birim hücre hacmi başına çok daha büyük miktarda enerji depolama özelliğine sahiptir. Ni-Cd ve Ni-MH piller her şarj edildiklerinde zamanla maksimum güçlerini kaybetme sorunu ortaya çıkmaktadır. Ancak Li-iyon pilleri kullanım ömrü boyunca tam güç sağlar ve kullanım ömrünün hemen ardından sıfıra düşer. Li-iyon piller, modern akıllı telefonlarda yaygın olarak kullanılmakta ve diğer pillere kıyasla patlamalar açısından düşük risk oluşturduğu için güvenli hale getirilmiştir. Bununla birlikte, akıllı telefonlarda kullanılan pilin daha da kompakt hale getirilmesi, enerji depolanması için daha büyük kapasiteye sahip olma ve delinme durumlarında patlamasız hale getirilmesi konusunda araştırmalar halen devam etmektedir [40].

1.4.2. Elektrikli araçlar

Son yıllarda atmosferdeki CO₂ miktarının artması ile birlikte bu durum küresel ısınmaya ve iklim değişikliğine neden olmuştur. Lityum iyon piller ile ilgili hemen hemen tüm makalelerde sera gazı kirliliğini ve emisyonunu azaltan elektrikli araçlara uygulanmasından bahsetmektedir. Bu ifade haklı, ancak yalnızca kısmen doğrudur. Petrol kaynaklarını kullanan araçların yarattığı sera gazı tahribatının maliyeti, elektrikli bir araba imal etmek için geleneksel bir arabadan çok daha fazladır. Bunun yanında kullanılan pillerin

katot malzemesinin yapısına giren geçiş metallerinin ve kullanılan madenlerden de çok fazla miktarda sera gazı yayılmaktadır [66]. Küresel ham petrol fiyatının 2035 yılına kadar önemli ölçüde artması bekleniyor. Bu nedenle içten yanmalı motorlu araçların maliyeti artmaya devam etmekte ve bu durum elektrikli araçlar gibi alternatif teknolojilerin nn açmaktadır. Elektrikli araçlar (EV) düşük veya sıfır emisyonu sahip ulaşıma aracı olarak kabul görmüştür. EV 'ların ihtiyaç duyduğu enerji gelecekte temiz yenilenebilir enerji kaynakları tarafından sağlanabilir. Günümüzde elektrikli araçlar, Rejeneratif (Regen) frenleme olarak bilinen ve frenleme sırasında kaybedilen enerjiyi geri kazanma yeteneğine sahiptir. Őebekeden bağımsız, piller ile alışan EV 'lar güç seviyelerine göre kategorize edilmektedir. Piller birkaç kilovattan daha az güç ihtiyacı olan elektrikli bisiklet, scooter ve motosiklet gibi hafif elektrikli araçlarda (LEV) enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Sedan hibrit elektrikli araçlar (HEV), 100 kW 'a kadar tam elektrikli araçlar içeren sedan araçlar ve 100 kW üzeri g seviyesine sahip otobüsler gibi toplu taşıma için kullanılan ağır vasıtalar bu sistemlere örnek olarak verilebilir [55,164].

Arabalardan dijital aygıtlara kadar gittikçe daha çeşitli uygulamalara g sağlamak için şarj edilebilir piller yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [165]. İlk pillerin elektrikli araçlarda kullanımı, 1859'da Gaston Plant tarafından geliştirilen şarj edilebilir kurşun asit pillerdir. Daha sonraki yıllarda Waldemar Jungner 1899 'da kullanılan pillerin depolama kapasitesinde önemli iyileştirmeler yapan ancak pil kullanıldıkça ortaya çıkan ve bellek etkisi olarak bilinen özellikler gösteren Ni-Cd pilini kullandılar. Bilim insanları tarafından yapılan bu araştırmalar 20. yüzyılın başından ikinci yarısına kadar devam etti. Ancak 1985 yılına kadar ilk lityum iyon piller üretilmedi. Aynı yıllarda Zebra pil ve Nikel Metal Hidrür pil kullanan EV 'ler geliştirildi. Ni-MH piller, tasarım esnekliği, çevresel kabul edilebilirlik, yüksek güç ve enerji yoğunlukları ve en önemlisi maliyet rekabeti nedeniyle endüstriyel ve tüketicilerde uygulamalarında büyük önem taşımaktadır. Hibrit elektrikli araçlarda Ni-MH pil teknolojisi, otomotiv şirketleri tarafından belirlenen geniş kapsamlı gereksinimleri karşıladıkları için baskın olarak kullanılan bir pil teknolojisidir. Hibrit araç endüstrisinde Ni-MH piller 30 mAh ile 250 Ah arasında değişen esnek boyutların yanında yüksek voltajda güvenli çalışma, şarj ve deşarj güvenliği, bakım gerektirmeyen ve son derece mükemmellik termal özelliklere sahiptir [49,163]. Günümüzde elektrikli araçlar için mevcut baskın enerji depolama teknolojisi Li iyon piller oldukça popüler bir çalışma alanı oluşturmuştur [8]. Son yıllarda lityum iyon pil teknolojisindeki hızlı ilerleme sayesinde güç kaynağı olarak lityum iyon pil paketlerinin elektrikli araçlar için yoğun bir şekilde kullanımı yaygınlaşmıştır [166]. Otomobillerin icat edilmesinden bu yana 100 yıldan fazla süredir insanların hayat biçimleri

değişmiş ve ilk üretilen araçlarda günümüze gelinceye kadar birçok değişiklik ve yenilik meydana gelmiştir. Günlük yaşamda kullandığımız otomobiller, hareket özgürlüğü sağlayarak insanların ekonomik ve sosyal yaşamlarını destekleyerek yaşam standartlarını artırmıştır. Ancak çevre, enerji ve trafik güvenliğindeki meydana gelen büyük zorluklar göz önünde bulundurulduğunda, gelecek yıllarda bu hareketlilik beraberinde birtakım sorunlara neden olacaktır. Bu sorunların üstesinden gelmek için elektrikli araçların geliştirilmesi son derece önemlidir [88].

Gelecekteki araç tasarımlarının elektrifikasyonundaki en büyük teknolojik zorluk, güçlü ve aynı zamanda düşük maliyetli pil sistemlerinin geliştirilmesidir. Fosil yakıtlarla (12.000 Wh/kg, benzinli yakıt) karşılaştırıldığında, günümüz pillerinin enerji yoğunluğu (100-150 Wh/kg) daha düşüktür. Fosil yakıtları kullanan araçlarda mevcut akünün sahip olduğu ağırlık oranına bağlı olarak hesaplanan maliyeti önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu sorunu çözmek için, mevcut pil araştırmalarıyla farklı elektrolit, anot ve katot malzemeleri araştırılmaktadır. Li-iyon teknolojisine dayanan pil sistemleri büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Pil sistemlerinin sahip olduğu özellikler, hücre kimyasını geliştirerek doğrudan değiştirilmektedir. Örneğin, Lityum-Nikel-Kobalt piller yüksek enerji yoğunluğuna ancak düşük güç yoğunluğuna sahiptir. Lityum-Titanat'ın iyi bir döngüsü ve yüksek güç yoğunluğu var ancak çok pahalıdır. Lityum-Demir-Fosfat (LiFePO₄) yüksek güç yoğunluğuna ve iyi güvenlik özelliklerine sahip olduğu için nispeten düşük maliyetlerle üretilebilir. Bu malzeme orta ve kısa vadeli uygulamalar için umut verici katot malzemesi olarak görülmektedir [167]. Elektrikli araçlarda lityum iyon pillerin kullanımı için maliyet ve kullanım ömrü açısından iyileştirilmelidir. Pil paketinin ömrünün uzatılması elektrikli araç pazarında önemli bir rol oynayacaktır. Elektrikli araçlarda lityum iyon pil teknolojisinin kapasite kaybı ve verimlilik olmak üzere iki temel zorluğu vardır. Kapasite kaybı; tüm lityum iyon pillerde kullanılan karbonlu malzemelerin yüksek deşarj oranlarında kapasite kaybında baskın etkileri olduğu bilinmektedir. Çeşitli karbonlu malzemeler arasında, yüksek teorik kapasite, bolluk ve düşük maliyete sahip olduğu için doğal grafit en çekici seçimdir. Ayrıca, lityum iyon pillerin kapasite kaybı, ortalama deşarj akımı ve hücrenin sıcaklığı gibi çeşitli faktörlere de bağlıdır. Ortam sıcaklığı, pillerin performansını ve ömrünü etkileyen bir diğer önemli faktördür. Kimyasal reaksiyonlar daha hızlı ilerledikçe Li-iyon piller daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi performans gösterir. Uygulamada, pil performansını sınırlayan bir modüldeki pil hücreleri aynı değildir. Aracın çalışması sırasında sürücü, hızlanma veya fren pedallarından motor torkunu dolaylı olarak kontrol eder. Dönüştürücü, izin verilen aralığa göre tork kontrol döngüsündeki akımı besler. Araç hızlandığında, istenen tork ve akü

akımı pozitifdir ve akü deşarj olur. Regen frenleme sırasında istenen tork negatifdir, bu nedenle batarya şarj olur. Bu da batarya akımının pozitif olduğu anlamına gelir [55]. NaFePO₄ ve NaCoO₂ gibi az sayıda malzeme geliştirilmiş ve bu tür piller elektrikli araçlar için umut verici olacaktır [30].

Daha önce lityum metal pillerin Li-iyon muadilinden daha fazla enerji depoladığı belirtilmişti. Bununla birlikte pil teknolojisinin asıl görevi büyük bir enerjiyi tek bir şarjla depolayan ve araçların fiyatlarında artışa neden olmayan bir pil bulmaktır. Bu dönüşüm, karbondioksit (CO₂) emisyonunun azaltılması ve benzinli araçlarla ilişkili iklim değişikliğiyle mücadelede çok önemli olacaktır. 1909 yıllarında Berkeley elektrikli otomobilleri kullanımdaydı. Bu araç pillerle çalışmaktaydı ve kolayca şarj edilebilecekleri yakın mesafedeki şarj istasyonları olduğu için çevreye olumsuz bir etkisi olmadı. Bu araba fiyatının çok yüksek olması nedeniyle araç piyasasında rekabet edemedi. Müşteriler bunun yerine Ford tarafından yapılan ucuz benzinli araçları tercih etti. Bu yüzyılda son iklim değişiklikleri ve aşırı CO₂ emisyonu nedeniyle, bilim adamları bir kez daha EV 'ları bir çözüm olarak görme noktasında bir araya geldiler. Mevcut sorunların aşılması EV 'ları uzun mesafe aralıklarını kapsayacak şekilde güçlendirebilecek daha uygun bir maliyetle iyi bir pil bulmaya bağlı. Elektrikli araçlar şu ana kadar çok başarılı olamadı ancak giderek daha popüler hale gelmektedir. Elektrikli araçların düşük kabul edilebilirlik nedenleri arasında; Yüksek maliyet ve özellikle sadece birkaç şarj istasyonu olduğundan aracın tek bir şarjla kat edebileceği mesafenin kısa olmasıdır. Daha az satışa rağmen, otomobil üreticileri uzun mesafe aralığını kapsayacak ve benzin muadili olarak nispeten ucuz araba üretmek için hala çalışmaktadır. Örneğin, 2016 'da Tesla Inc firması, tek bir şarjla 354 km 'ye kadar çıkabilen yeni Tesla model 3 arabasını tanıttı. Tesla her yıl yaklaşık 500.000 elektrikli otomobil üretiyor ve kullanılan şarj edilebilir pil Lityum iyon pil ancak Li-iyon elektrikli araçlar için mümkün olan en iyi pil mi? Elektrikli araçlara Li-iyon pil ne kadar güvenlidir? Li-iyon elektrikli arabaların geleceği midir? Bu sorular halen cevaplanması gereken önemli sorulardır [40]. “Süper pil NOVA belgeseli” filminde, Li-iyon pillerin ölümcül bir kaza durumunda nasıl başarısız olabileceğini görmek için ezilme testine tabi tutulmaktadır. Bir Li-iyon pil test laboratuvarında bir baskı denemesine maruz bırakılır. Akünün merkezi, elektrikli bir araba kazasında meydana gelebilecek 15.000 pound 'a kadar kuvvetle yavaşça parçalanmış ve bir piston, pozitif ve negatif elektrot temas edene kadar pilin iç hücrelerini ezdi ve böylece kısa devre oluşturup elektronların doğrudan iki elektrot boyunca akmasına neden oldu. Bu devasa elektron akışı, yaklaşık 1800 °F sıcaklığa kadar çıkararak bir yangına neden olabilecek büyük ısıya neden oldu. Bu sıcaklık pili eritecek kadar yüksektir. Bu

nedenle, Li-iyon pil testini geçemedi ve ciddi bir kaza durumunda yangın olasılığı ortaya çıkmaktadır. Bu durum, gelecekteki elektrikli araçlar için daha güvenilir bir pilin dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

1.4.3. Yenilenebilir enerji sistemleri

Lityum iyon pilleri son zamanlarda rüzgar ve güneş enerjisi santrallerinde enerji depolama olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal enerji depolama aygıtları şu anda yalnızca daha küçük ölçekte enerji depolamak için kullanılmaktadır. Bu çerçevede, Li-iyon piller bu ailenin diğer üyeleriyle rekabet etmek zorundadır. Elektriksel enerji depolama sistemleri için kullanılan kurşun asit pillerin (i) sağlamlık, (ii) kendi kendine deşarj oranı ve (iii) yüksek teknoloji gerektirmemesi gibi bazı avantajları vardır [66]. Şarj edilebilir piller, enerji ihtiyacı olduğunda önceden depolanan kimyasal enerjinin kullanılmasına dayanmaktadır. Güneş ve rüzgar hava değişimlerinin uygun olduğunda depolandığı ve hava olaylarının enerji üretimine uygun olmadığı zamanlarda mevcut enerjinin kullanıldığı sistemlerdir. Yenilenebilir enerji sistemlerinde CO₂ gazlarının olmadığı, çevreci ve sağlıklı bir ortamın gerçekleştirilmesi için çok önemlidir. Elektrikli arabalar sonunda benzinli araçların yerini aldığı anda onları şarj etmek için kullanılan enerji kaynağının çevre dostu olması son derece önemlidir. Güneşten ve rüzgardan elde edilen enerjinin ticari faaliyetler ve genel kullanım için yüzlerce megawatt güç üreten bir kaynak olduğu bilinmektedir. Üretilen bu enerjinin başarısı kullanılan depolama sistemine önemli ölçüde bağlıdır. Kullanılan enerji depolama sisteminin yenilenebilir enerji kaynakları ile uyumluluk göstermesi son derece önemlidir [40].

Üretilen yenilenebilir enerjinin depolandığı çeşitli teknolojiler vardır. Amerika Birleşik Devletlerinde (ABD) şebekelerin % 99 'u tarafından kullanılan teknolojilerden biri de pompalı hidro elektrik sistemleridir. Bu sistemler, hidroelektrik şirketinin suyun bir üst rezervuardan bir alt rezervuara akmasına izin verdiği bir hidroelektrik baraj gibi çalışır. Gün boyunca talep yüksek olduğunda türbinleri döndürmek ve elektrik üretmek gerekmektedir. Enerji talebinin düşük olduğu gece, mevcut suyu yeniden yüksek rezervuara geri pompalayarak bir potansiyel oluşturur. Ancak inşaat için doğru coğrafyaya ihtiyaç duyulmakta ve arazi yapısında görülen zorluklar maliyetlerin artmasına neden olmaktadır. Bir diğer sistem olan Amber Kinetics Volanlar, üretilen enerjiyi depolayan sistemler olarak kullanılmaktadır. Her şarj edilebilir pil, kendi yollarıyla benzersizdir ve her birinin belirli amaçlar için seçilmeden önce dikkatlice değerlendirilmesi gereken güçlü ve zayıf yönleri

vardır. Enerji üretiminde dikkate alınması gereken dört (4) faktör bulunmaktadır. Bunlar; i) Fiyat, ii) Kapasite, iii) Voltaj ve iv) Çevrim döngüsü olarak sıralanmaktadır. Yenilenebilir enerji sistemleri için kurşun asit piller kullanılmaktadır. Kurşun asit piller daha ucuzdur, uzun bir ömre sahiptir (iyi bakılırsa 20 yıla kadar sürebilir) ve yüksek miktarda enerji depolama özelliğine sahiptir. Lityum iyon piller, enerjiyi çok uzun süre saklama kabiliyeti ve yavaş deşarj oranı nedeniyle yenilenebilir enerji sistemleri için en uygun olan pillerdir. Ayrıca, ömürleri boyunca kurşun asit ve Nikel pillerden daha fazla döngü sayısına sahiptir. Bununla birlikte, Lityum iyon piller kurşun asit ve nikel pillere kıyasla daha pahalıdır. Yenilenebilir enerji sistemleri için en iyi pil sistemleri şimdilik lityum iyon pil olmaya devam etmektedir [40].

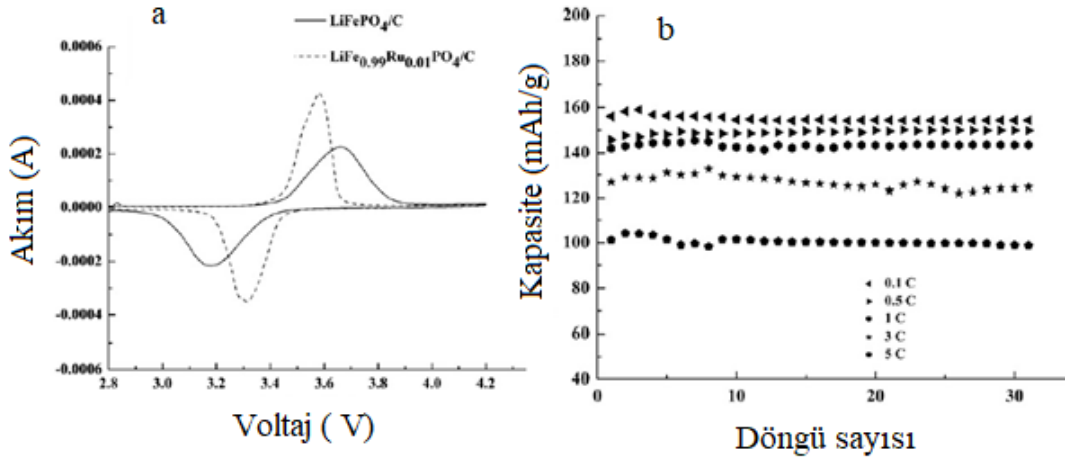
1.5. LiFePO₄ ve NaFePO₄ Pillerinin Önemi

Lityum iyon pil fiyatlarının uygun olması sebebiyle günümüzde birçok elektronik cihazda kullanılmaktadır. Yüksek güç gerektiren uygulamalarda ise LiFePO₄ piller oldukça mantıklı bir seçenek olmaktadır. Bu pillerin şarj edilmemiş hali 3.7 V potansiyele sahiptir. Pilin voltajı 2.5 V 'tun altına düştüğünde kapasite ve performans kayıpları meydana gelmektedir. Pilin potansiyeli 4.2 V 'tun üzerine çıktığında aşırı şarj olmakta ve sonunda patlamaktadır. Çalışma voltajı 2.5-4.2 V aralığında olup yaklaşık 1000 kez şarj/deşarjdan sonra %20 'ye kadar kapasite kaybına uğramaktadır. Li-iyon pillerin hafıza etkisi denilen şarj sorunu yoktur. Li-iyon pilleri şarj etmek için tamamen boşaltmak gerekmez. Fakat üretildiği andan itibaren performansı düşmeye başlar. Pilin ömrünü azaltan nedenlere bakıldığında yanlış şarj ve ortam sıcaklığı başlıca etmenlerdir. Silindirik şeklindeki lityum iyon pillerin en çok kullanılan ve bilinen kodu 18650 'dir. Bu kod pil ölçülerinden gelir pilin ölçüleri; 18 mm genişliğinde ve 65 mm uzunluğundadır. Özellikle dizüstü bilgisayarların bataryalarında kullanılır. LiFePO₄ katot malzemesi lityum iyon pillerden daha gelişmiş bir bileşiktir. Bu piller soğuk havalarda çok daha az etkilenir, yüksek sıcaklıklarda maksimum akım verir ve yüksek akım sağlayarak çok hızlı şarj olmaktadır. Ayrıca, bu piller yüksek güç gerektiren projelerde kullanılmaktadır. LiFePO₄ pilleri Lityum iyon pillere kıyasla raf ömrü daha uzun olup depolamada daha yavaş bir kapasite kaybına uğramaktadır. Sıcaklığa göre değişken 2000-8000 kez şarj/deşarjdan sonra %20 'ye kadar kapasite kaybına uğramaktadır. LiFePO₄ katot malzemesinin minimum deşarj gerilimi 2.5 V ve maksimum şarj voltajı 3.65 V civarındadır [168].

Sodyum iyon pillerin ticarileştirilmesi ile ilgili yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. NaFePO₄ katot malzemelerinden üretilen pillerin geliştirilmesi konusunda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Olivin tipi NaFePO₄ katot malzemesi ise Na-iyon piller için bir elektrot malzemesi olarak düşük güç yoğunluğuna sahiptir. LiFePO₄ ve NaFePO₄ katot malzemeleri arasındaki güç yoğunluğu farkını anlamak için iyon ve elektron taşıma özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ile araştırılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi çalışmalarında, elektronik göç enerjilerinde hem LiFePO₄ hem de NaFePO₄ katot malzemesi için önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Ayrıca NaFePO₄ katot malzemesinde sodyum iyonunun göç enerjisi, LiFePO₄ katot malzemesindeki lityum iyonundan 0.05 eV kadar daha yüksektir. Bu sonuç NaFePO₄ katot malzemesindeki Na iyonlarının hareket kabiliyetinin düşük olması ile açıklanabilir [135].

1.6. Rutenyum ve Lantanit Katkılı LiFePO₄/NaFePO₄ Katot Malzemeleri

Bugüne kadar literatürde yapılan çalışmalar detaylı incelendiğinde Rutenyum (Ru) katkıli LiFePO₄ ile ilgili sadece 1 adet makale bulunmakta ve bu makalede ise sistematik bir çalışma yapılmamıştır. Wang ve diğ. [67] rutenyum katkıli LiFe_{0.99}Ru_{0.01}PO₄/C katot malzemesini başarılı bir şekilde üretmiştir. Şekil 1.34a 'da 0.05 mV/s tarama hızında LiFePO₄/C ve LiFe_{0.99}Ru_{0.01}PO₄/C katot malzemesinin CV profillerini göstermektedir. CV grafikleri katot malzemelerinin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için kullanılmaktadır. LiFe_{0.99}Ru_{0.01}PO₄/C katot malzemesinin CV eğrisi üzerindeki anodik ve katodik piklerin, LiFePO₄/C katot malzemesinin CV eğrisinden daha keskin olduğu görülmektedir. LiFe_{0.99}Ru_{0.01}PO₄/C katot malzemesinin ilk akımının büyüklüğü LiFePO₄/C malzemesinin iki katıdır. Bu durum Ru katkılmasına bağlı olarak Li⁺ iyonun difüzyon kabiliyetinin arttığı anlamına gelmektedir. LiFe_{0.99}Ru_{0.01}PO₄/C katot malzemesinde anodik ve katodik pikler arasındaki potansiyel farkı 0.27 V ve LiFePO₄/C katot malzemesinde ise bu oran 0.48 V olarak ölçülmüştür. Bu çalışmada LiFe_{0.99}Ru_{0.01}PO₄/C katot malzemesinin Ru katkısı ile birlikte kristal yapısının iyileştirildiği anlaşılmaktadır. Şekil 1.34b 'de farklı deşarj akımlarında LiFe_{0.99}Ru_{0.01}PO₄/C katot malzemesinin döngü performansını göstermektedir. Bu malzemeler 2.4 V ve 4.2 V voltaj aralıklarında ve 0.1 C akımda şarj/deşarj edildi. Deşarj sürecinde farklı C oranlarında herhangi bir kapasite kaybı gözlemlenmedi. Kapasite kaybının olmaması, katot malzemesinin karbon ile homojen olarak kaplanmasından kaynaklanan elektronik iletkenliğinin artırılmasıyla ilişkilendirilmiştir [169].



Şekil 1. 34. LiFePO₄/C ve LiFe_{0.99}Ru_{0.01}PO₄/C katot malzemesinin, (a) CV, (b) Kapasite-döngü sayısı performans grafiği [169].

Literatürde lantanitler kullanılarak yapılan çok az sayıda pil çalışması vardır. Zhang ve diğ. [170] Nd katkılı LiFePO₄/C katod malzemesini, inert gaz kullanmadan 750 ° C 'de katihal reaksiyon yöntemi ile sentezlemiştir. Hazırlanan numunenin olivin yapısına sahip olduğunu ve karbon modifikasyonunun numunenin yapısını etkilemediğini ancak deşarj kapasitesi ile elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiğini gösterdiler. Yapılan bu çalışmada Li_{0.99}Nd_{0.01}FePO₄/C katot malzemesinin deşarj kapasitesi ve çevrim performansı büyük ölçüde iyileştirilmiştir. Li_{0.99}Nd_{0.01}FePO₄/C katot malzemesinin 0.1 C hızında yaklaşık 161 mAh/g oranında spesifik bir başlangıç deşarj kapasitesi göstermesine karşılık, LiFePO₄/C katot malzemesi için bu oran 143 mAh/g olarak ölçüldü. Katot malzemesinin sadece yüzeyinin karbon ile kaplanması, LiFePO₄ katot malzemesinin yüksek hız performansı göstermesi için yeterli değildir.

Nannan ve diğ. [7] Ce³⁺ iyon katkılama miktarının LiFePO₄ katot materyalinin özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Bu çalışmada LiFe_{1-x}Ce_xPO₄/C katot malzemeleri katihal reaksiyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Çeşitli Ce katkılama miktarlarının LiFePO₄/C katot malzemesinin mikroyapısı ve elektrokimyasal performansı üzerindeki etkileri yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Elektrokimyasal test sonuçları LiFe_{0.9}Ce_{0.1}PO₄/C katot malzemesinin 0.2 C 'de 155.4 mAh/g başlangıç spesifik kapasite göstermiş ve elektrokimyasal performansı 1 C 'de 100 döngüde % 99.6 kapasite tutma oranları sergilediği bildirilmiştir.

Pang ve diğ. [105] LiFe_{1-x}Gd_xPO₄/C kompozitlerini (x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08) katkılama oranlarında Gd elementi kullanarak katihal reaksiyonu yöntemi ile sentezlediler. Hazırlanan LiFe_{0.93}Gd_{0.07}PO₄/C katot malzemesinin maksimum deşarj kapasitesinin 0.2 C, 1 C, 5 C ve 10 C için sırasıyla 150.7 mAh/g, 125.9 mA/g, 106.0 mAh/g

ve 81.3 mAh/g olarak hesapladılar. Üretilen katot malzemesinin 0.1 C hızında, başlangıç deşarj kapasitesi, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında 66.3 mAh/g ‘dan 122.2 mAh/g ‘a monoton olarak arttığını gösterdiler.

Bir başka çalışmada LiFePO_4 katot malzemesine Ce ve Er katkılanması yapılarak elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır [172]. Ce katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ katot malzemesi katihal reaksiyon yöntemiyle $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3 saat ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ‘de 8 saat ısıtılarak uygulanarak $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.10$ ve 0.15) oranları kullanılarak hazırlanmıştır. XRD analizlerine göre Ce katkılanmasıyla herhangi bir safsızlık fazı görülmemiş ve Ce katkılanma miktarı arttıkça yapının kristalitesi artmıştır. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4/\text{C}$ katot malzemelerinin başlangıçtaki şarj/deşarj eğrileri 2.3–4.2 V voltaj aralığında 0.2 C ‘deki değerleri incelenmiş ve başlangıçtaki spesifik deşarj kapasite oranları sırasıyla 147.6, 151.8, 155.4 ve 149.7 mAh/g olarak hesaplanmıştır. Ce katkılanan tüm malzemelerin daha iyi elektron iletimine sahip olduğu ve saf LiFePO_4/C katot malzemesi ile kıyaslandığında daha yüksek kapasite ve daha düşük katkılanma oranlarında polarizasyon sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca LiFePO_4/C katot malzemesinin deşarj kapasitesi ve döngü performans değerlerinin Ce katkılanması yapılarak daha belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. $\text{LiFe}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ malzemesinin elektrokimyasal performansları karşılaştırıldığında Ce katkılı numunelerinin elektrokimyasal performansları, saf LiFePO_4 katot malzemesine oranla önemli ölçüde geliştirilmiştir. Bir diğer çalışmada, Er katkılı $\text{LiEr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$ katot malzemeleri $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ısıtılarak uygulanarak katihal reaksiyon yöntemi ile üretilmiştir. XRD verilerine göre Er katkılı LiFePO_4 ‘te herhangi bir safsızlık fazı görülmemiştir. LiFePO_4 katot malzemesine Er katkılanması ile birlikte $\text{LiEr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4$ katot malzemesinin pil performansları incelenmiş, Er katkılı $\text{LiEr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ ve katkisiz LiFePO_4/C katot malzemesi sırasıyla 149 ve 136 mAh/g deşarj kapasitesine sahip olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuç LiFePO_4 malzemesinin morfolojisini optimize etmek ve elektrokimyasal kinetiğini geliştirmede önemli bir rol oynamaktadır. Bu pillerin 0.1C ile 2 C oranlarında değişen kapasite ve deşarj oranları arasındaki ilişkiyi bakıldığında $\text{LiEr}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ katot malzemesinin deşarj kapasitelerinin saf LiFePO_4 katot malzemesine göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Yapılan bu çalışmada Er katkısı yapılarak saf malzemeye oranla mevcut kapasitenin yükseldiği görülmüştür [172].

Bugüne kadar NaFePO_4 katot malzemelerine birçok element katkılanması yapılmıştır. Bu katkılanma ile birlikte bileşiğin kristal yapısında meydana gelecek değişiklik sonucu fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerin şarj edilebilir pillerde muhtemel iyi sonuçların elde edilmesi amaçlanmaktadır. Ancak NaFePO_4 katot malzemelerine Lantanitler grubundan

herhangi bir element katkılması yapılmadığı yapılan literatür araştırmalarından anlaşılmıştır.

1.7. Tezin Amacı

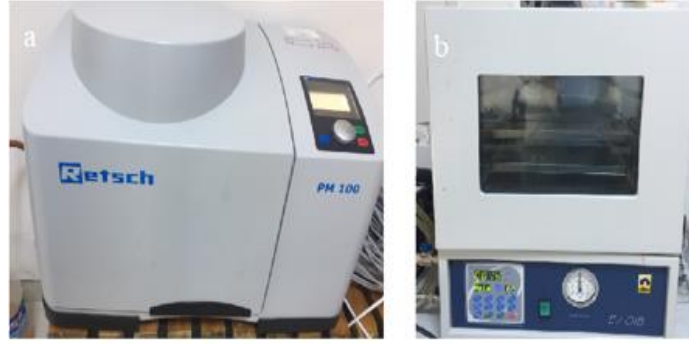
- İlk olarak Rutenyum (Ru) ve Holmiyum (Ho) katkılı LiFePO_4 katot malzemesinin katihal reaksiyon yöntemi kullanılarak sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu yöntemin seçilmesindeki temel nedenler düşük enerji tüketimi, düşük maliyet ve üretim süresinin kısa olmasıdır. Bu amaçla $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) oranlarında Ru katkılması ve $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine ise ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranlarında Ho katkılması yapılmıştır. Benzer şekilde Ru ve Ho katkılı NaFePO_4 katot malzemesi için aynı yöntem kullanılmıştır. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranları kullanılarak Ru katkılması ve $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine ise ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranları kullanılarak Ho katkılması yapılmıştır. Üretimden sonra bu katot malzemelerinin fiziksel karakterizasyonu ve bu malzemelerden üretilen jeton pillerin elektrokimyasal özellikleri incelenerek meydana gelen değişimlerin nedenleri ve sonuçları araştırılacaktır. Bunun için XRD, SEM, FTIR, Manyetik (χ -T), CV, Kapasite, Farklı C-oranı (C-rate) ve döngü sayıları gibi analizler yapılacaktır.
- LiFeMPO_4 ve NaFeMPO_4 (M=Ru, Ho) katot malzemelerine yapılan katkılama neticesinde üretilen malzemelerden ve jeton pillerden özgün sonuçların ortaya çıkması ve ülke ekonomisine katkı sağlayacağı beklenmektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu doktora tez çalışmasında elektriksel aygıtlar için kullanılmak üzere şarj edilebilir piller için üretilecek katot malzemesi seçiminde LiFePO_4 ve NaFePO_4 bileşiklerine Rutenyum (Ru) ve Holmiyum (Ho) elementi katkılanması yapılacaktır. Katıhal reaksiyon yöntemi malzeme sentezinde kullanılan en kolay ve yaygın yöntemdir. Saf LiFePO_4 ve saf NaFePO_4 katot malzemeleri üretilmiş ve ardından Ru ile Ho katkılanması yapılarak toplamda 20 adet malzeme üretilmiştir. Üretilen 20 adet katot malzemesinin fiziksel karakterizasyonu ve manyetik özellikleri ile bu malzemelerden üretilen jeton pillerin kapasiteleri incelenmiştir.

2.1. Malzemelerin Üretilmesi

Katıhal reaksiyon yöntemi ile LiFePO_4 ve NaFePO_4 katot malzemelerinin üretimi literatürdeki benzer çalışmalarda izlenen prosedürlere uygun olarak yapılmıştır. Katot malzemesi olarak kullanılacak $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ bileşiği ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) oranlarında üretilmiştir. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ bileşiklerinde ise molar olarak ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranlarında Ru ve Ho elementi katkılanması yapılarak üretim yapılmıştır. Sentezlenen katot malzemeleri için %99 saflıkta Li_2CO_3 (lityum karbonat), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (demir okzalit dihidrat), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (amonyum dihidrojen fosfat), Na_2O_2 (sodyum peroksit), RuO_2 (rutenyum dioksit), Ho_2O_3 (holmiyum oksit) ve %10 glikoz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) kullanıldı. Bu karışımın daha homojen karışması için aseton ilave edilerek ball milling yapıldı (Şekil 2.1a). Tüm toz numunelere kütlece 1/4 oranında çelik bilyeler ilave edilerek 350 rpm hızında 5 saat ball milling yapıldı ve ardından 60°C de etüvde 1 gece bekletildi (Şekil 2.1b). Katot malzemesi olarak kullanılacak tozlar için 350°C de 10 saat kuvars tüpünde, %7 H_2/Ar saflık oranına sahip gaz ortamında birinci ısıl işlem yapıldı (Şekil 2.2). Bu işlemin ardından 500 rpm hızda 5 saat tekrar ball milling yapıldı ve sonrasında kurutuldu. Son ısıl işlem %7 H_2/Ar saflık oranına sahip gaz ortamında 650°C sıcaklıkta 12 saatte tamamlandı. Bu çalışmada kullanılan malzemelerin üretiminde sıcaklık ve zaman parametreleri literatürde daha önce yapılan çalışmalar incelenmiş, ön denemeler yapılmış ve optimum değerlere ulaşılmıştır. Bundan dolayı tez kapsamında sadece optimum değerlerde elde edilen veriler kullanılmıştır.



Şekil 2. 1. a) Ball milling cihazı, b) Etüv fırını.



Şekil 2. 2. Isıl işlem fırını.

2.2. Katot Malzemelerinin Fiziksel Karakterizasyonu

2.2.1. X-ışınları (XRD) ölçümleri

X-ışını kırınımı malzemelerin kristal yapısını ve fazları belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Birkaç angstrom dalga boyuna sahip düzlemsel monokromatik bir X-ışını numune yüzeyine odaklanır. Bu ışınlar numuneyi oluşturan atomların elektron bulutu tarafından elastik olarak saçılır ve aynı dalga boyuna sahip ikincil küresel elektromanyetik dalgalar oluşturur. Bu küresel dalgaların bozucu etkisi küresel dalgaların dağılımının birbirini etkilediği birçok yönde meydana gelir. Saçılan X-ışını dalgalarının desenleri Bragg yasası ile belirlenen karakteristik özelliklere sahiptir. Bu yasa denklem (2.1) 'deki gibi formüle edilmektedir:

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

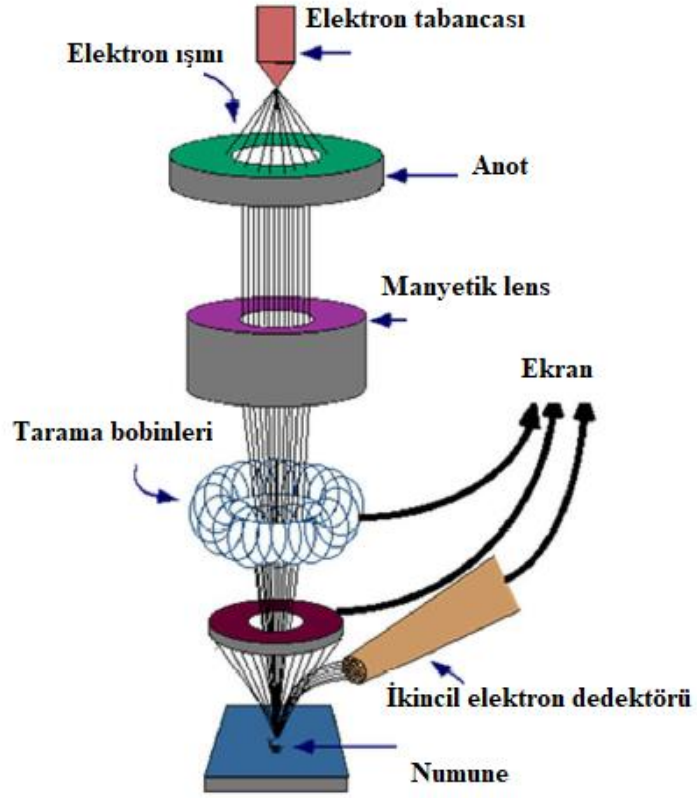
Burada d verilen malzemelerdeki kristal düzlemler arasındaki boşluk, θ geliş açısı, n bir tamsayı ve λ ise X-ışını demetinin dalga boyudur. Ayrıca Rietveld-refinement yöntemiyle malzemelerin kristal yapısını, birim hücre hacim boyutlarını belirlendi. Üretimi

yapılan numunelerin X-ışını analizleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi (İBTAM) bünyesinde bulunan Rigaku RadB-DMAX II marka bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile $CuK\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirildi. Fiziksel karakterizasyon için kullanılan tüm malzemelerin XRD ölçümleri $2\theta=3-80$ derece değerleri arasında $3 \text{ }^\circ/\text{dk}$ sabit tarama hızında alındı.

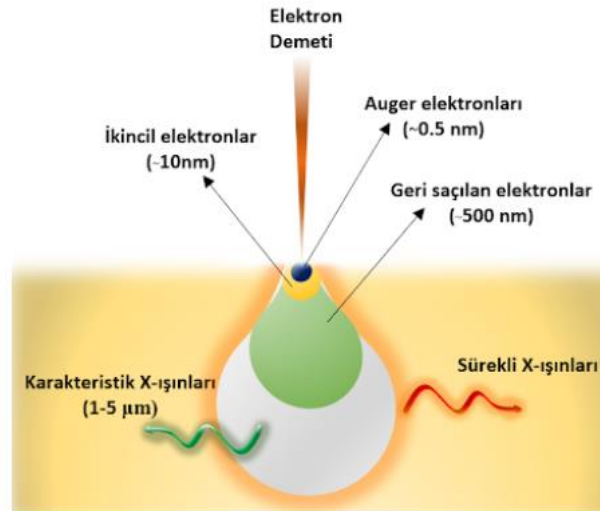
2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

Bir taramalı elektron mikroskobu cihazında yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektron ışınlarının numune yüzeyinden yansması sonucu görüntü elde edilmesi ilkesine dayanmaktadır (Şekil 2.3). Yüksek enerjili ışın demetleri numune yüzeyindeki atomların dış yörüngelerinde bulunan elektronlar ile elastik olmayan girişim yapmakta ve düşük enerjiye sahip Auger elektronlarının oluşmasına neden olmaktadır. Malzemedeki atomların yörüngelerinde bulunan elektronları ile etkileşim sonucunda yörüngelerinden kopan veya enerjisi azalan elektronlar numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron (Secondary electrons) olarak adlandırılır. Numune yüzeyine odaklanan elektron demetleri numunedeki atomlar ile elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu şekilde oluşan elektronlar geri saçılmış (Back scattering electrons) elektronlar olarak isimlendirilir ve geri saçılan elektron miktarı numunenin atom numarasıyla orantılıdır. Söz konusu bu saçılmalar bir BSE veya SE dedektör yardımıyla toplanarak numunenin yüzey görüntüsü elde edilmiş olur (Şekil 2.4). Bu görüntüleme tekniği, incelenen numunenin tanecik büyüklüğünü ve boyut dağılımını belirlemek amacıyla uygulanmaktadır. Malzeme yüzeyinde oluşabilecek şarj birikimlerini önlemek ve elektronik iletkenlik sağlamak için karbon (C) veya Altın (Au) ile kaplama yapılmaktadır.

Üretilen numunelerin SEM görüntüleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) bünyesinde bulunan LEO marka, EVO 40 XVP model cihaz ile yapılması sağlandı (Şekil 2.5). Kullanılan SEM cihazı 30 kV hızlandırma voltajında, XVP modunda 4.5 nm ayırma gücüne sahip, 0.2-30 kV hızlandırma voltaj aralığı kullanılarak 1.000.000 kez büyütme gücüne sahip elektron mikroskobu ile gerçekleştirildi.



Şekil 2. 3. SEM cihazının şematik görüntüsü [173].



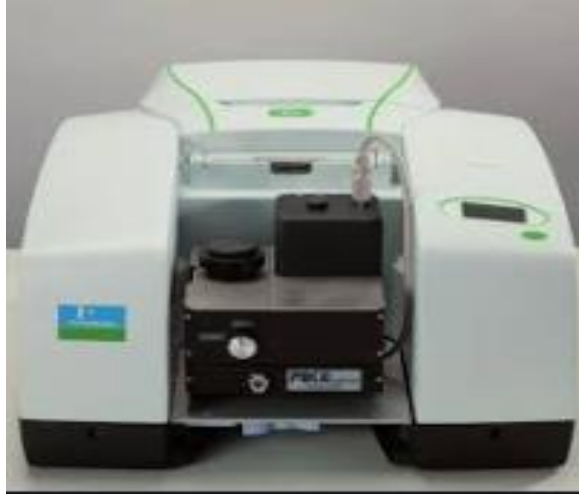
Şekil 2. 4. Elektron demeti ile malzeme arasındaki etkileşim [174].



Şekil 2. 5. SEM ölçümlerinin yapıldığı cihaz.

2.2.3. FTIR spektroskopisi ölçümleri

FTIR spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre) moleküllerin yapısındaki bağların tanımlanması için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin temel mantığı, molekül içi bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınların, yapıdaki bağların titreşim ve dönme hareketleri ile enerjinin soğurulmasına dayanır. Bir FTIR spektrometresi aynı anda geniş spektral aralıkta veri toplar. Kızıl ötesi ışınlar bölgesinde kimyasal bağların titreşimlerdeki değişim ve absorpsiyon özellikleri spektral piklerin oluşmasını sağlamaktadır [20,34]. FTIR ölçümleri alınmadan önce toz halindeki numuneler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmıştır. Karışımdaki malzeme miktarının %3 oranını geçmemesine özen gösterilmiş ve bu karışım tamamen öğütüldükten sonra 1 cm çapında peletler hazırlanarak ölçümler alınmıştır. FTIR ölçümleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde bulunan Kimya Laboratuvarında bulunan, Perkin Elmer marka Spectrum One model cihazı kullanılarak $450-4000\text{ cm}^{-1}$ ölçüm aralığında tüm malzemelere ait ölçümler yapılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2. 6. FTIR ölçümlerinin yapıldığı cihaz.

2.2.4. Manyetik (χ -T) Ölçümler

Katot malzemesi olarak üretilen numunelerin manyetizasyon-sıcaklık (χ -T) analizleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (IBTAM) bünyesinde bulunan Quantum Design Ppms cihazının ile yapılmıştır (Şekil 2.7). Her bir analiz için pelet olarak hazırlanan numunelerin ağırlıkları hassas terazide ölçülmüş ve χ -T sonuçları emu/mol.Oe-K cinsinden hesaplanmıştır. Katot malzemelerinin χ -T ölçümleri 5-300 K sıcaklık aralığında ve 1000 Oe manyetik alan altında alınmıştır.

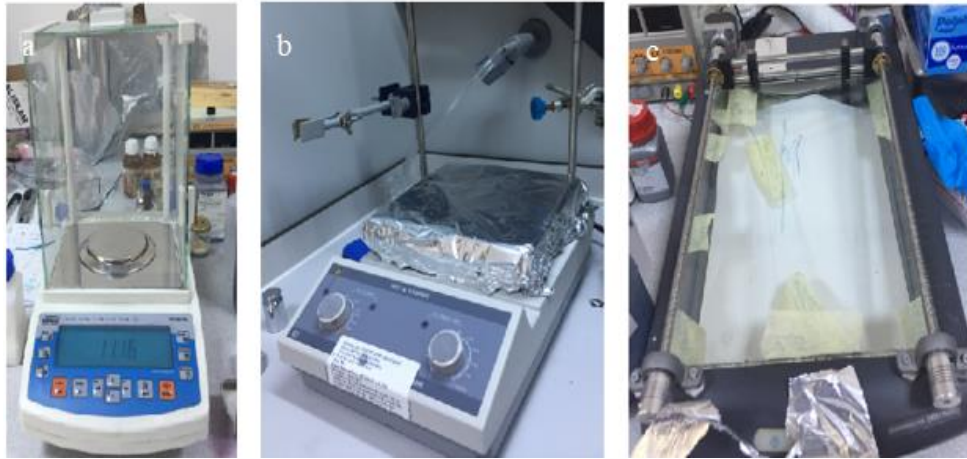


Şekil 2. 7. Manyetik ölçümlerin yapıldığı cihaz.

2.3. Katot Malzemelerinin Hazırlanması

Laboratuvar ortamında toz halinde üretilen katot malzemesi hassas tartı cihazı (Şekil 2.8a) ile tartılarak ağırlıkça %70 aktif malzeme ve %15 karbon siyahı kullanarak agat havanda homojen karışım elde edilene kadar yaklaşık 30 dakika boyunca karıştırıldı. Ayrıca

manyetik karıştırıcı (Şekil 2.8b) cihazında, 2 ml NMP (N-methyl-2-pyrrolidone), %15 oranında PVDF (polyvinylidene difluoride) ve 2 adet magnet ilave edilerek 60 dakika karıştırıldıktan sonra katot aktif malzemesi ilave edildi. Bu karışımın 1 (bir) gün boyunca karıştırılması sağlandı. Katot malzemesinin üretiminde kullanılan karbon siyahı elektronik iletkenliği, PVDF maddesi bağlayıcı özelliğini ve NMP maddesi ise çözücü özelliğinin artırılması için kullanıldı. Daha sonra alüminyum folyo bir cam üzerine serilmiş ve çamur halindeki katot malzemesi alüminyum folyo üzerine dökülerek folyo üzerinde 100 µm kalınlıktaki daktır blade ile ince bir tabaka olacak şekilde yayılmıştır (Şekil 2.8c). Çözücünün karışımdan uzaklaştırılması için folyo üzerine serilmiş çamur halindeki bu karışım etüv fırını içerisinde 110 °C 'de bir gece boyunca bekletilmiştir. Bu ısıl işlem sonunda alüminyum folyo üzerine yapışmış olan katot malzemesi jeton pil boyutlarına uygun (15 mm çapında) olacak şekilde kesilmiştir.

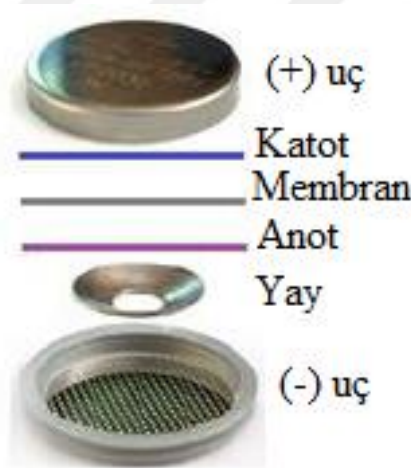


Şekil 2. 8. a) Hassas tartı cihazı, b) Manyetik karıştırma cihazı, c) Katot serme cihazı.

2.4. Jeton Pillerin Üretimi

Katot malzemesi olarak üretilen malzemelerin hepsi glove box içerisine alınıp bir gece bekletilmiş ve birleştirme işlemi yine glove-box içerisinde yapılmıştır. Bunun temel nedeni pilin içerisine giren oksijenin ve nemin pil ömrünü kısaltmasıdır. Ayrıca kullanılan elektrolitin ve metallerin oksijenden ve nemden olumsuz etkilenmesini önlemektir. Bu nedenle glove-box içinde nem ve oksijen seviyesi pilin birleştirilme işlemi sırasında 100 ppm'den fazla olmamasına dikkat edilmelidir. Katot malzemeleri glove-box içerisine alındıktan sonra sıra ile birleştirme işlemi yapılır (Şekil 2.9). Birleştirilme işlemi esnasında kullanılan jeton pil CR2032 'dir. Pil içerisine yerleştirilen metal iletken paslanmaz çeliktir ve anot ile katot arasında akım toplayıcı olarak görev yapar. Anot kapağı ile metal iletken

arasına konulan paslanmaz çelik yayın görevi ise pil içerisindeki malzemeleri birbirine temasını arttırmak için sıkıştırma görevi yapmaktadır. Lityum piller için Celgrad ve sodyum piller için whatman GF/B membranı kullanılmıştır. Lityum iyon piller için 1 M LiPF₆ tuzu ile EC/DMC elektroliti kullanıldı. Sodyum iyon piller için 1 M NaClO₄ tuzu ile EC/PEC elektrolit malzemesi kullanıldı. Pillerin tüm bileşenleri birleştirildikten sonra pilin kapatılması için özel olarak üretilmiş hidrolik presleme sistemi kullanılmış ve bu sistemde yaklaşık 800-1000 psi basınç uygulanarak birleştirme işlemi tamamlanmıştır. Katot malzemelerinden üretilen jeton piller ölçüm yapılmadan bir gece boyunca glove-box içerisinde bekletilmesi sağlanmıştır (Şekil 2.10). Böylece pil içerisine ilave edilen elektrolit sıvısının daha iyi bir şekilde yayılması sağlanmış olacaktır. Aksi takdirde elektrolit pil içerisine tam olarak yayılmadığı için pil içerisinde iyonik iletkenlik tam olarak sağlanamaz ve bu da pilden beklenen performansın düşük olmasına neden olacaktır.



Şekil 2. 9. CR2032 jeton pillerin bileşenleri.



Şekil 2. 10. Argon gazı kabini (glove box).

2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

2.5.1. Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri

Döngüsel Voltametri (CV) tekniği elektrokimyasal teknikler içerisinde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Şarj edilebilir pil sistemlerinde üretilen pillerin şarj edilebilir olduklarının anlamak için CV grafiklerine bakılmalıdır. CV grafiklerinde görülen piklerin şiddetli ve simetrik olması pilin şarj kabiliyetini göstermektedir. Bu pikler anodik (yükseltgenme) ve katodik (indirgenme) şeklinde oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında döngüsel voltametri ölçümleri, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde aktif olarak kullanılan Zive marka SP1 model cihaz ile yapılmıştır. Lityum piller için 2.0-4.3 V potansiyel aralığında ve sodyum piller için 1.5-4.0 V potansiyel aralığında 0.1 mV/s tarama hızında ölçüm yapılmıştır.

2.5.2. Kapasite ölçümleri

Katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin uygulanan voltaj-kapasite ve kapasite-döngü sayısı değişimleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ve Iviumstat model Octostat marka potentiostat cihazı ile alınmıştır (Şekil 2.11). Lityon iyon piller için 2.0-4.3 V ve sodyum iyon piller için 1.5-4.0 V voltaj aralığında akım uygulanarak ölçümler yapılmıştır. Jeton piller için yapılan ölçümler oda sıcaklığı olan 25 °C 'de yapılmıştır.



Şekil 2. 11. Elektrokimyasal ölçüm cihazı.

2.5.3. Çevrim performansı ölçümleri

Katot malzemelerinden üretilen CR2032 jeton pillerin döngü ömürleri sabit akım altında ve belirli bir voltaj değerine kadar şarj/deşarj şeklinde tekrarlanması ile elde edilmektedir. Şarj/deşarj sırasında farklı akımlar ve farklı süreler uygulanarak voltaj değişimleri incelenmiş ve farklı C-oranları (C-rate) belirlenmiştir. Jeton pillerin şarj/deşarj ölçümleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan MTI-BST8 marka pil analiz cihazı ile test edilmiştir.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında katihal reaksiyon yöntemiyle üretilen malzemeler iki ana başlık altında toplanmıştır. Birinci başlıkta olivin yapılı saf LiFePO_4 katot malzemesine Rutenyum (Ru) ve Holmiyum (Ho) elementi katkılanması yapılarak üretilmiş olan malzemelerden elde edilen veriler analiz edilmiştir. İkinci başlıkta ise saf NaFePO_4 katot malzemesine Rutenyum (Ru) ve Holmiyum (Ho) elementi katkılanması yapılarak üretilmiş olan malzemelerden elde edilen verilerin analiz edilmiştir. Üretimi yapılmış olan 20 adet malzemenin fiziksel karakterizasyonu ve katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Fiziksel karakterizasyon analizlerinde katot malzemelerinin XRD analizleri, SEM görüntüleri, FTIR analizleri ve manyetik ölçüm (χ -T) sonuçları incelenmiş ve detaylı tartışılmıştır. Elektrokimyasal analiz sonuçlarında ise jeton pil haline getirilen katot malzemelerinin CV eğrileri, kapasite ölçümleri, döngü sayıları ve farklı C-oranları incelenmiş ve pil performansları tartışılmıştır.

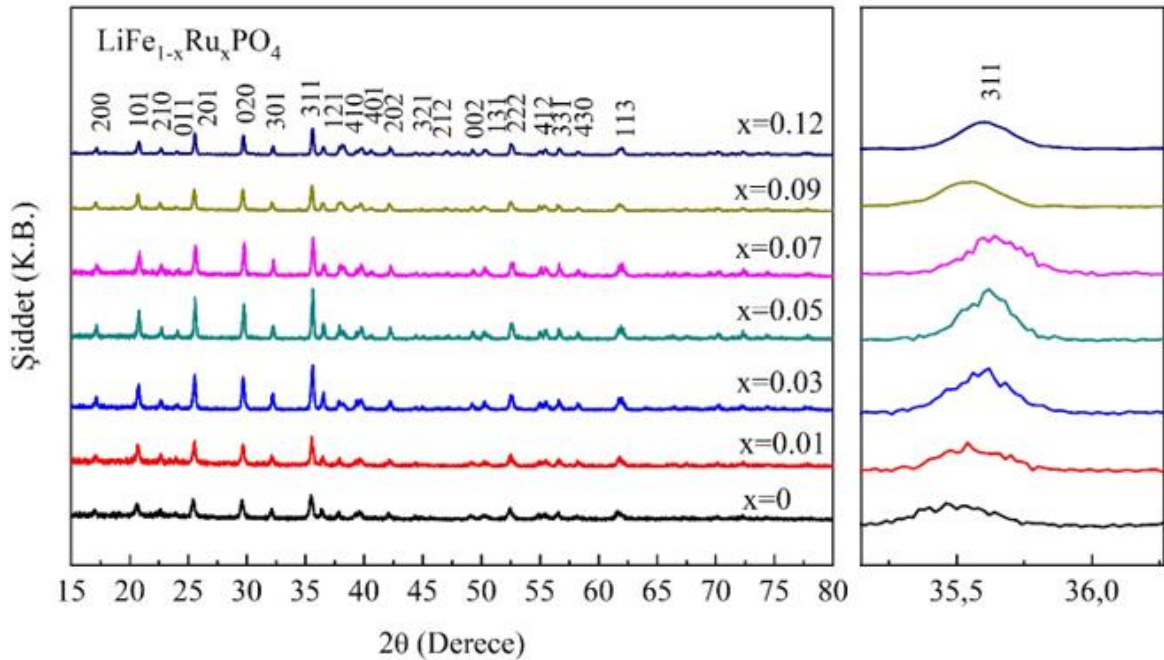
3.1. Olivin LiFePO_4 Katot Malzemesi

3.1.1. Fiziksel karakterizasyon analizleri

3.1.1.1. X-ışınları analiz sonuçları

Olivin yapılı saf LiFePO_4 katot malzemesi katihal reaksiyon yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Saf LiFePO_4 katot malzemesinin XRD kırınım desenleri literatür incelemelerinde elde edilen kırınım desenleri ile birebir uyum göstermekte ve bu yapının uzay grubu Pmna olan olivin LiFePO_4 kristaline ait olduğunu anlaşılmıştır [175]. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine farklı oranlarda ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) yapılan Ru katkılanması ile bu malzemeler üretilmiştir. Üretimi yapılan farklı katkılama oranlarına sahip $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinden elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 3.1 'de verilmiştir. Katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri detaylı incelendiğinde saf LiFePO_4 katot malzemenin ve Ru katkılı tüm malzemelerde herhangi bir safsızlık fazı gözlenmemiştir. Safsızlık fazının oluşmaması kristallenmenin iyi olduğunu göstermekte ve Ru elementinin yapı içerisinde çözünmüş olduğu anlaşılmaktadır. XRD kırınım desenlerinde (101), (201), (020) ve (311) piklerinin şiddetli olması üretilen malzemelerde kristallenmenin iyi olduğunu göstermiştir. Farklı oranlarda yapılan Ru katkılama oranlarında pik şiddetlerinin $x=0.07$ oranına kadar bir artışın olduğu anlaşılmıştır. Daha yüksek katkılama oranlarında ise ($x=0.09$ ve $x=0.12$) pik şiddetlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Pik şiddetlerindeki bu azalmanın nedeni Ru elementinin kristal yapıda çözünmemesi veya

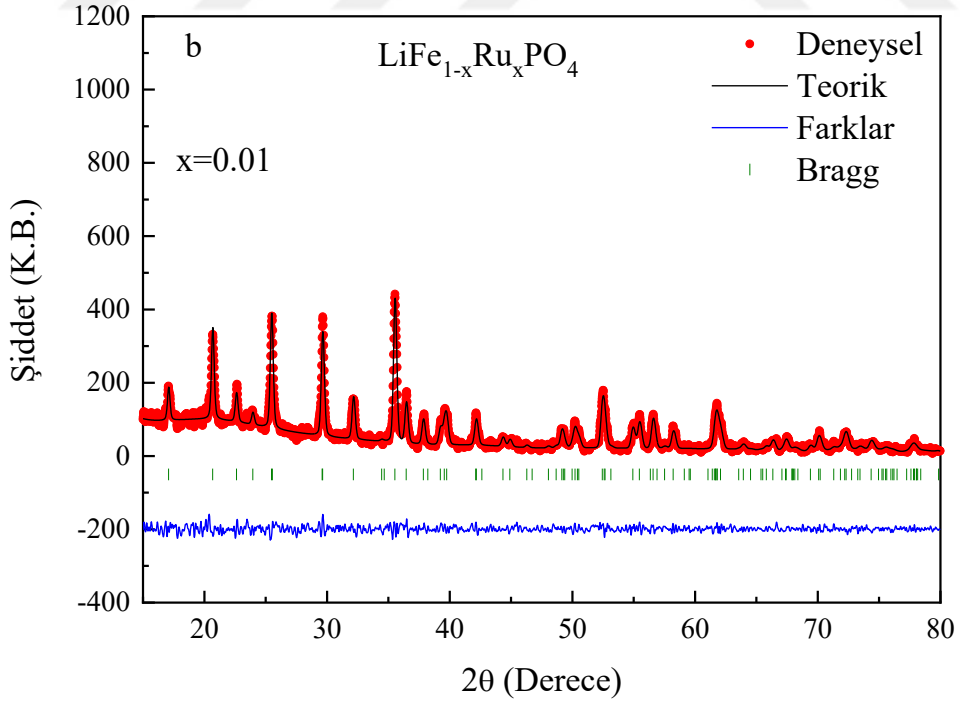
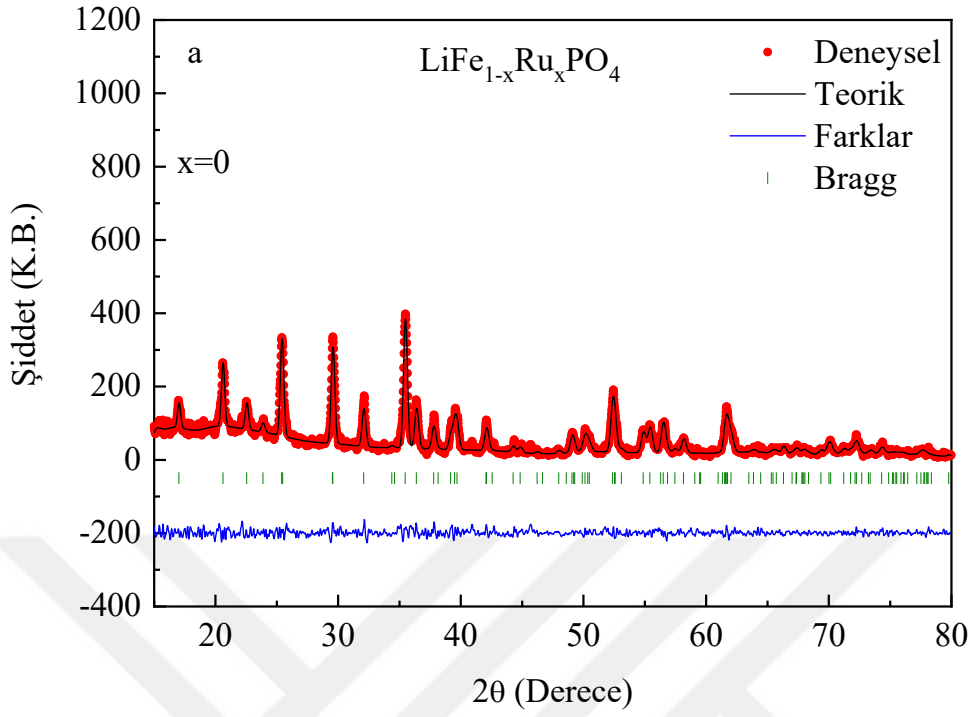
tanecik büyümesinden kaynaklanan kristalleşmenin azalmasından kaynaklanmaktadır. Kristal yapı içerisinde tanecik boyutlarının değişmesi elektrokimyasal özelliklerinin değişmesinde etkili olmaktadır. Bütün katot malzemelerinin üretimi sürecinde kristal yapıda meydana gelen değişimler sonucu malzemenin kristal yapısı içerisinde gerilmelerin oluşması muhtemeldir. Ayrıca Ru elementinin kristal yapı içerisinde yaratacağı deformasyonların pil performansına nasıl etki edeceği ilerleyen bölümlerde tartışılacaktır. Üretimi yapılan katot malzemelerinde kullanılan Ru^{+4} elementinin iyonik yarıçapı (76 pm) Fe^{+2} elementinin iyonik yarıçapına (78 pm) oranla daha küçüktür. Katkılama yapılan Ru elementinin miktarı kristal yapı içerisinde kademeli olarak arttırılmıştır. Buna bağlı olarak kristal yapıya daha küçük atomların yerleşmesi sonucu oluşan bu stres ve deformasyon XRD kırınım piklerinin kaymasına ve kristal yapının küçülmesine neden olmuştur. Tane boyutlarının değişmesine bağlı olarak kristal yapı içerisinde mikro gerilmelerinde değişmesi beklenmektedir. Şekil 3.1 'deki sağ panelde XRD kırınım deseninin (311) pikinde stres ve deformasyondan kaynaklanan sağa doğru bir kayma açıkça görülmektedir. Ancak $x=0.09$ ve $x=0.12$ oranları için bu piklerin sola kayması, kristal yapı içerisinde Ru^{+4} iyonlarının yarattığı difüzyon hızının azalmasından kaynaklanan deformasyonların etkisiyle oluşmuştur.

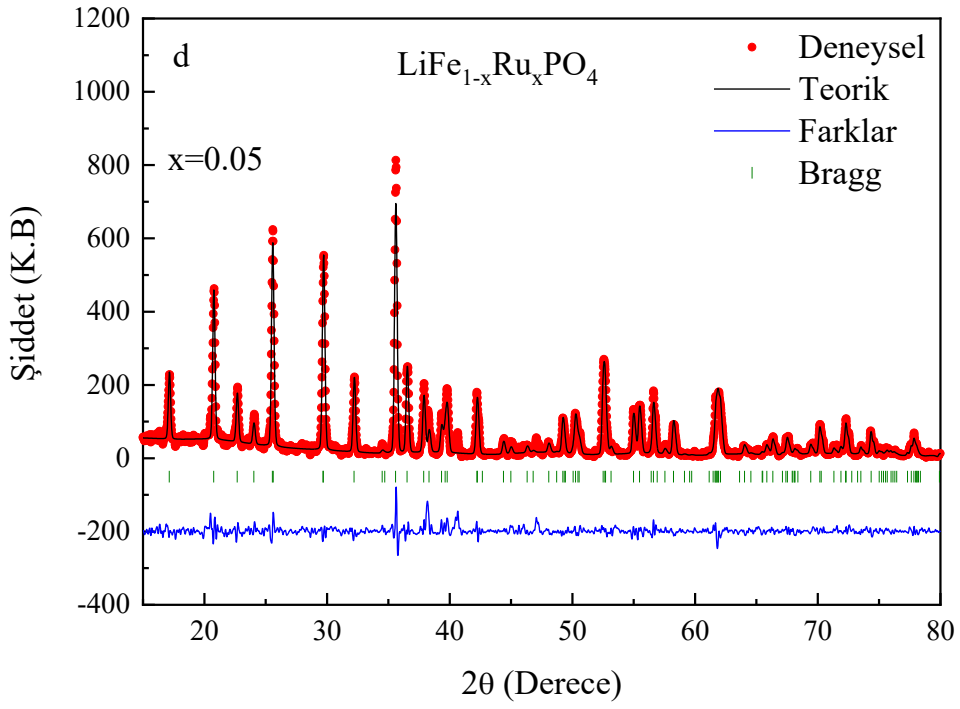
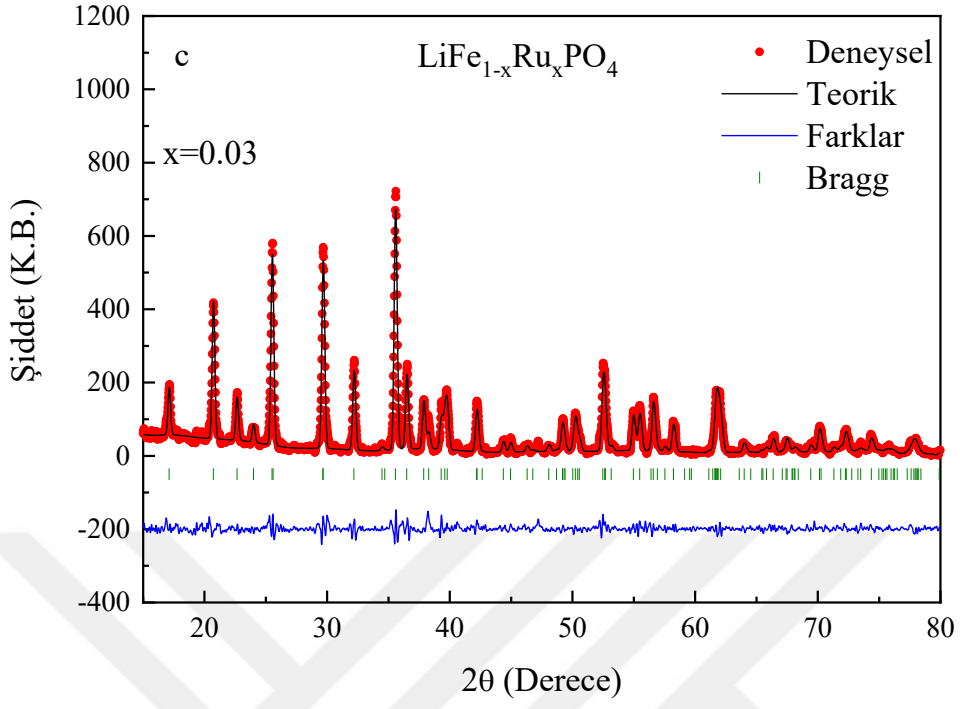


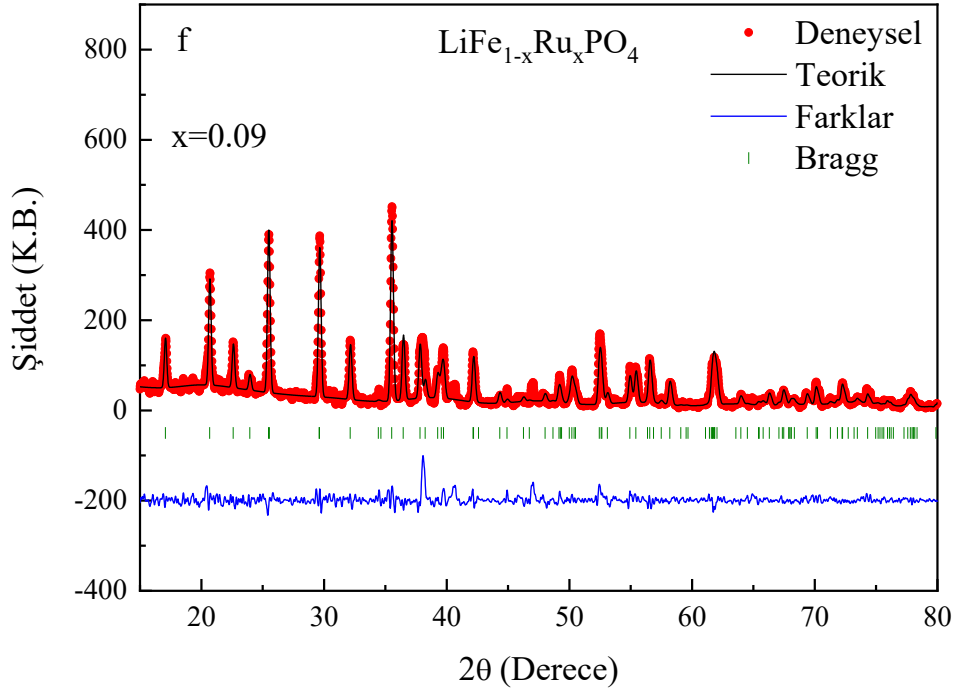
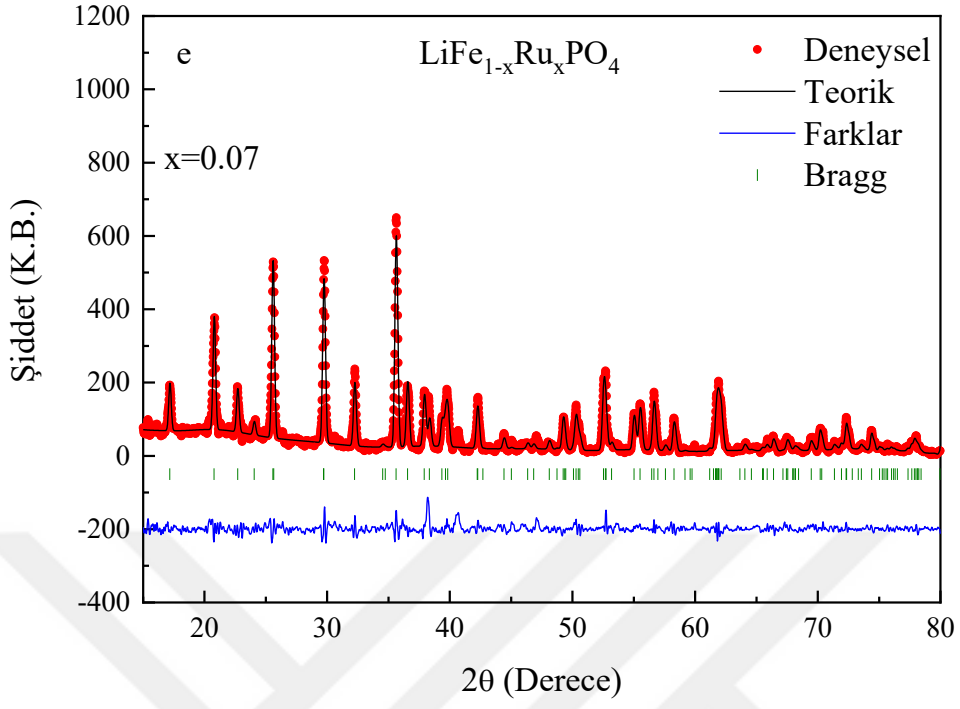
Şekil 3. 1. $LiFe_{1-x}Ru_xPO_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri.

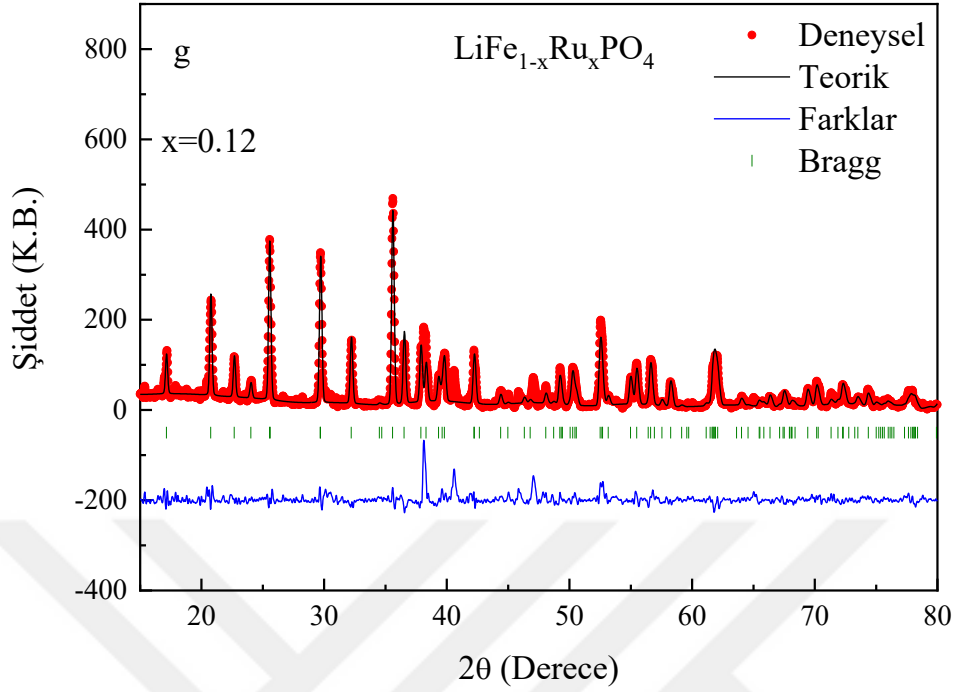
Üretilen $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin birim hücre parametreleri, hacim oranları, w_R ve R_f değerleri açık kaynak kodlu GSAS-II programı ile LiFePO_4 malzemesinin cif dosyası kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemine göre hesaplanmıştır. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin deneysel, teorik, deneysel ve teorik hesaplamalar arasındaki fark ile brag pik pozisyonları Şekil 3.2 'de gösterilmektedir. Saf LiFePO_4 malzemesinin deneysel ve teorik değerleri literatürdeki mevcut değerler ile benzerlik oluşturmaktadır [98]. Ru katkı miktarına bağlı olarak Şekil 3.2c ve Şekil 3.2d 'de pik şiddetlerin $x=0.03, 0.05$ ve 0.07 oranları için arttığı ancak daha yüksek katkı oranlarında pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerinin yüksek olması Ru elementinin kristal yapıda Fe elementi ile yer değiştirdiğini ve kristallenmenin arttığını göstermektedir.

$\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal yapısındaki a, b ve c parametreleri, birim hücre hacmi, w_R ve R_f değerleri Çizelge 3.1 'de verilmiştir. Kristal yapı içerisinde Ru^{+4} iyonlarının kademeli olarak artması sonucu kristalin birim hücre hacminde bir azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. Birim hücre hacminde meydana gelen azalmanın Li^+ iyonlarının yerleşme/ayrılma reaksiyonlarına önemli bir etkisinin olacağı muhtemeldir [82]. Daha yüksek katkı oranlarında kristalin birim hücre yapısına daha fazla Ru elementinin çözünemediği ve boşluklu yapının azaldığı c kristal parametresinin azalmasından anlaşılmıştır. Çizelge 3.1 detaylı incelendiğinde saf LiFePO_4 ve Ru katkılı malzemelerin R_f değerlerinin 5 'ten büyük olması hesaplanan kafes parametrelerinde hata payının normalin biraz üstünde olduğu görülmektedir. Ayrıca katkı ile birlikte kristal malzemenin tabakaları arasındaki uzaklığı temsil eden a kristal parametresindeki küçülme Ru katkı miktarı ile orantılı olmuştur. Farklı Ru katkı miktarına bağlı katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri Şekil 3.3 'te verilmiştir. Buna göre en yüksek birim hücre hacmi $x=0$ oranı için elde edildi ve Ru katkı oranları arttıkça birim hücre hacim değerleri kademeli olarak azalmıştır. İlerleyen bölümlerde kristal parametrelerde oluşan bu değişimlerin ve birim hücre hacim oranlarının pil performansına nasıl etki ettiği ayrıca tartışılacaktır. Ayrıca üretilen jeton pillerde kullanılan katot malzemelerinin kristal yapısında oluşan deformasyonların pil performansları üzerinde nasıl bir etki oluşturacağı elektrokimyasal ölçümlerde tartışılacaktır. Katot malzemelerin üretimi sırasında Fe elementinin oksitlenmesini engellemek ve bu malzemenin iletkenliğini artırmak için karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmıştır. XRD kırınım desenlerinde $2\theta=10-80$ arasında karbona ait bir pik bulunmaması karbonun amorf yapıda olduğunu göstermiştir. Ayrıca Fe^{+3} ile ilişkili istenmeyen safsızlık fazlarının olmaması, üretim esnasında kullanılan glikozun safsızlık fazlarının oluşmasını engellediğini göstermiştir [176].

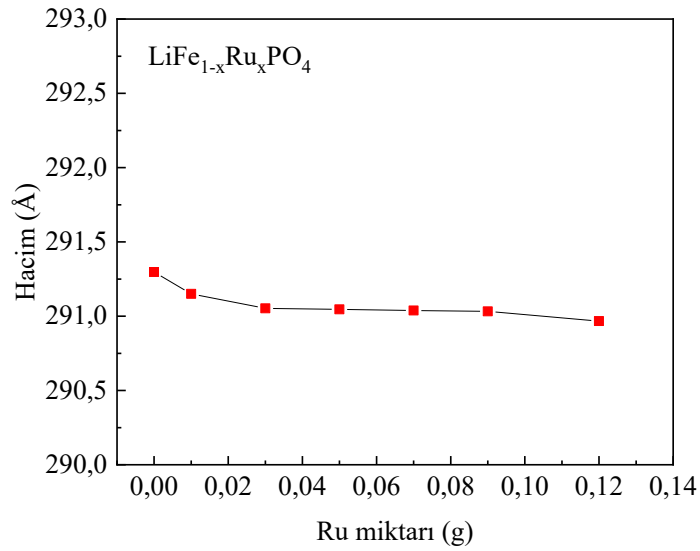








Şekil 3. 2. LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemeleri kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemi ile elde edilen grafikler. a) x= 0, b) 0.01, c) 0.03, d) 0.05, e) 0.07, f) 0.09, g) 0.12



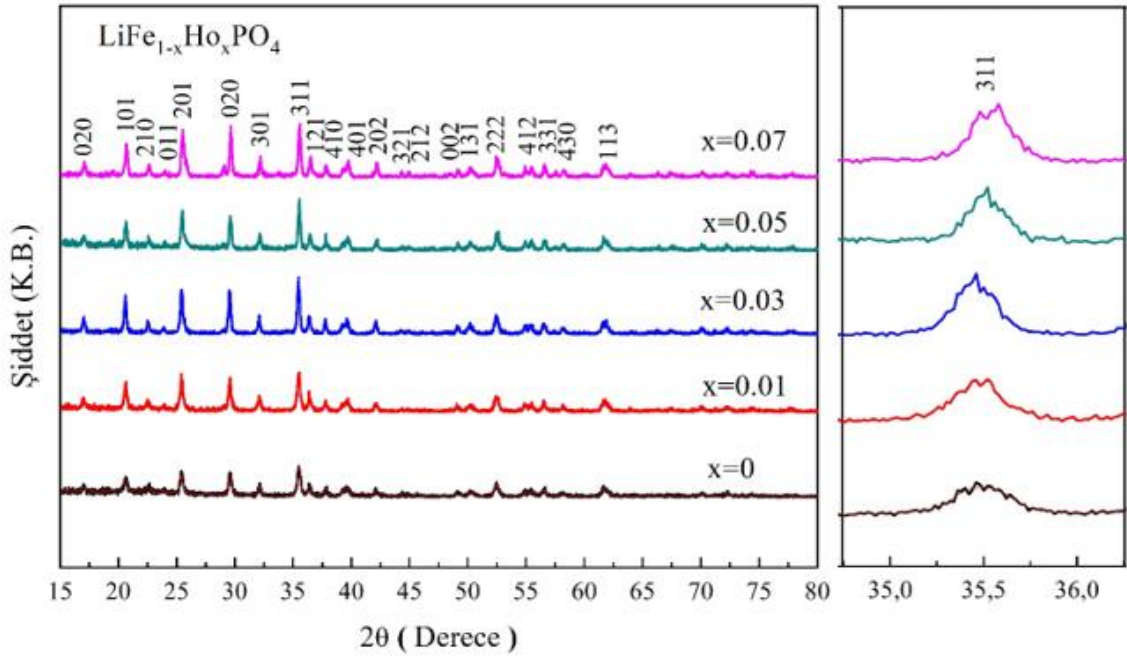
Şekil 3. 3. Farklı Ru katkılama miktarına bağlı LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri grafiği.

Çizelge 3. 1. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal parametreleri, hacim oranları, wR ve Rf değerleri.

Malzeme	Kafes Parametreleri (Å)	Hacim (Å ³)	wR (%)	Rf (%)
LiFePO_4	a=10.329481 ± 0.000507 b=6.008388 ± 0.0003170 c=4.693531 ± 0.0002590	291.297 ± 0.049	19.27	7.18
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$	a=10.326440 ± 0.000559 b=6.007320 ± 0.0003290 c=4.693381 ± 0.0002640	291.150 ± 0.019	23.65	12.78
$\text{LiFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$	a=10.325743 ± 0.000585 b=6.006594 ± 0.0002530 c=4.692691 ± 0.0002740	291.053 ± 0.020	18.83	12.48
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$	a=10.324573 ± 0.000466 b=6.007127 ± 0.0002640 c=4.692701 ± 0.0002310	291.046 ± 0.016	16.93	10.89
$\text{LiFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$	a=10.315385 ± 0.000746 b=6.007381 ± 0.0004030 c=4.696550 ± 0.0003830	291.038 ± 0.025	14.76	7.48
$\text{LiFe}_{0.91}\text{Ru}_{0.09}\text{PO}_4$	a=10.318764 ± 0.000648 b=6.005229 ± 0.0003780 c=4.696593 ± 0.0003210	291.032 ± 0.022	12.91	7.44
$\text{LiFe}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{PO}_4$	a=10.320566 ± 0.000458 b=6.006854 ± 0.0002530 c=4.693468 ± 0.0002120	290.967 ± 0.015	17.41	7.49

$\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine farklı oranlarda ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) Ho katkılması yapılarak 4 adet malzeme üretilmiştir. Üretimi yapılan farklı katkılama oranlarına sahip bu malzemelerin XRD kırınım desenleri Şekil 3.4 'te verilmiştir. Katkılama yapılan tüm malzemelerin XRD kırınım desenleri incelendiğinde safsızlık fazlarının oluşmadığı gözlenmiştir. Safsızlık fazlarının oluşmaması malzemenin yapısında kristallenmenin iyi olduğunu ve Ho elementinin kristal yapı içerisinde çözünmüş olduğunu göstermiştir. XRD kırınım desenleri detaylı incelendiğinde (101), (201), (020) ve (311) piklerinin Ho katkılama miktarına bağlı olarak $x=0.03$ oranına kadar arttığı ve daha yüksek katkılama oranlarında ise değişmediği Şekil 3.4 'ten anlaşılmaktadır. XRD kırınım desenlerindeki pik şiddetlerinin artması Ho elementinin kristal yapıda çözüldüğünü ve daha yüksek katkılama oranlarında kristal yapının doyuma oluşması nedeniyle daha fazla

çözünme olmamıştır. Üretimi yapılan malzemelerde kullanılan Ho^{+3} elementinin iyonik yarıçapı (104 pm) ile Fe^{+2} elementinin iyonik yarıçapı (78 pm) kıyaslandığında daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. Malzemenin kristal yapısına daha büyük yarıçapa sahip elementlerin yerleşmesi taneciklerin daha da büyük olmasında etkilidir [82]. Malzemenin kristal yapısına daha büyük iyonların kademeli olarak artan oranlarda yerleşmesi kristal yapıda gerilme ve deformasyonlara neden olmaktadır. Şekil 3.4 ‘teki sağ panelde görüldüğü gibi XRD kırınım deseninin (311) pikinde kristal yapıdaki bu değişimlerden kaynaklanan sağa doğru kademeli bir kayma ve genişleme açıkça görülmektedir. Ho elementinin katkılama oranlarına bağlı olarak üretilen katot malzemelerinin kristal yapısında meydana getirdiği değişimlerin pil performanslarına nasıl etki edeceği elektrokimyasal analizler bölümünde tartışılacaktır.

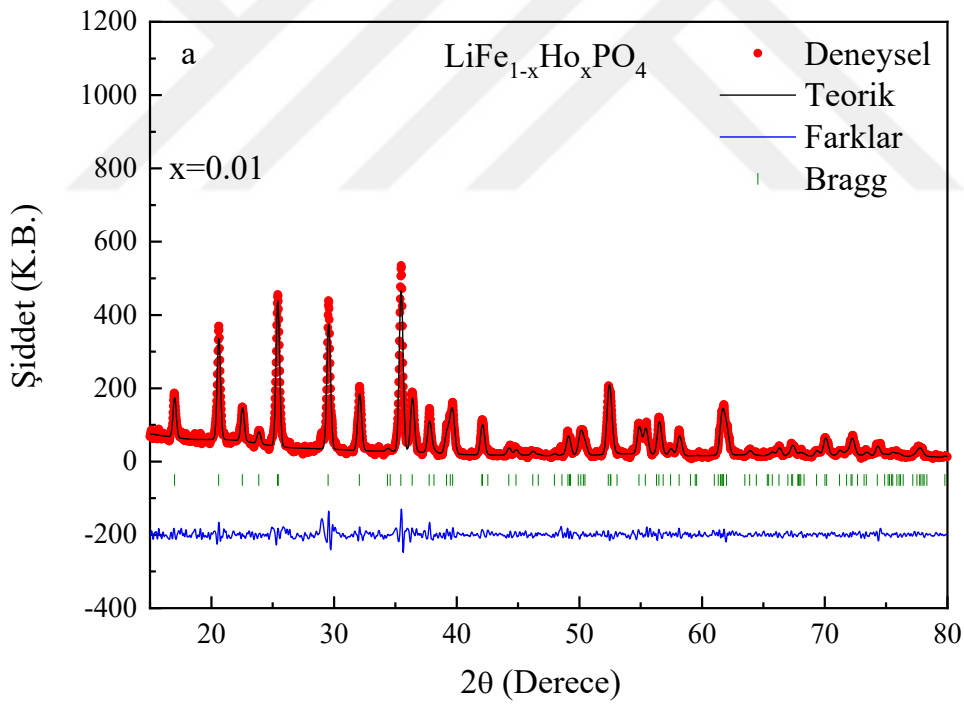


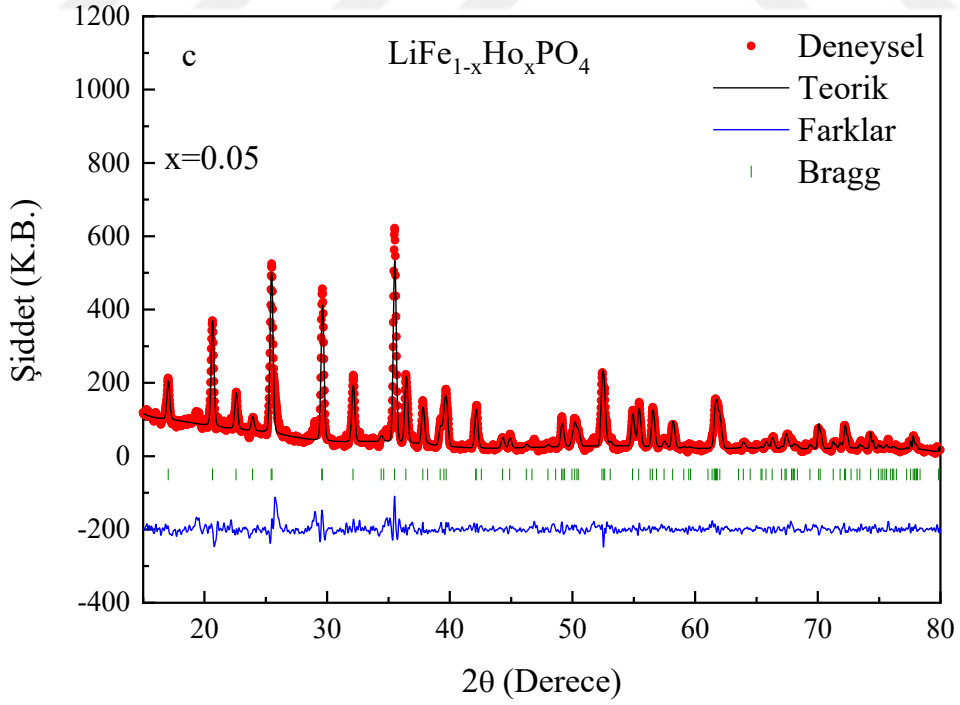
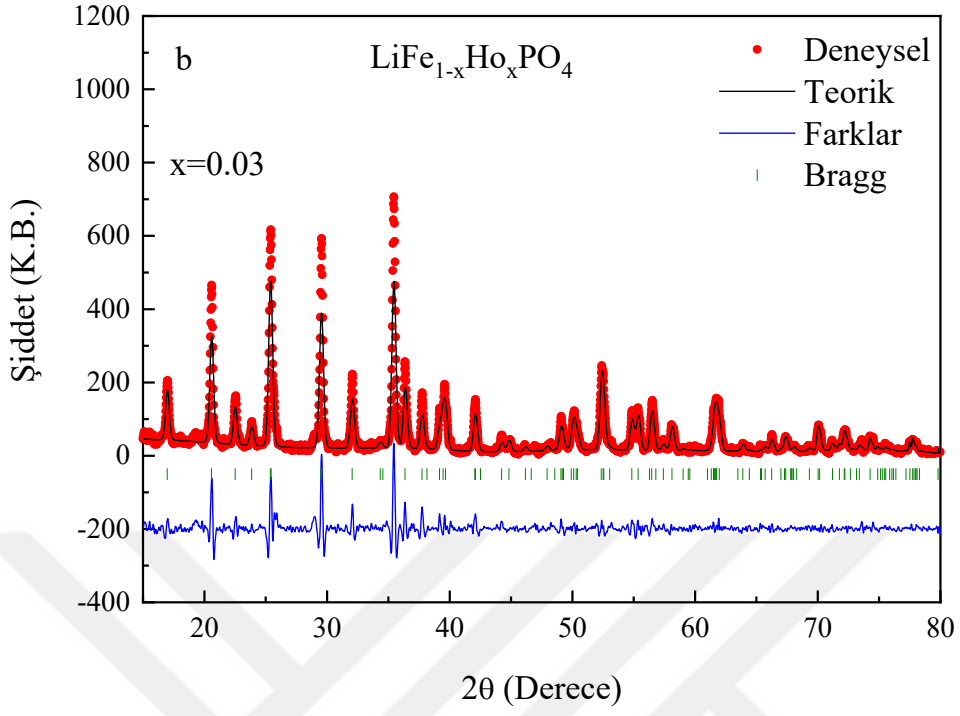
Şekil 3. 4. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri.

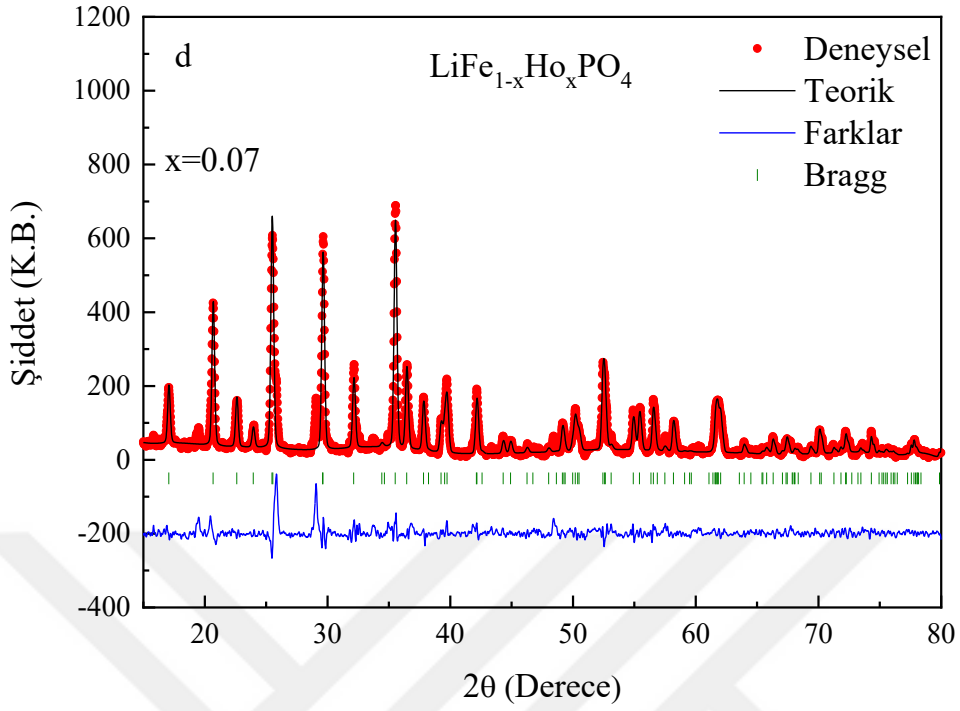
Üretimi yapılan Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin Rietvelt-refinement yöntemi kullanılarak elde edilen deneysel, teorik, deneysel ve teorik hesaplamalar arasındaki fark ile brag pik pozisyonlarının grafikleri Şekil 3.5 ‘te gösterilmektedir. Düşük oranlarda yapılan Ho katkılama sonucu pik şiddetlerinin arttığı ve daha yüksek katkılama oranlarında ise pik şiddetlerinin sabit kaldığı gözlenmiştir. Ho katkılmasına bağlı olarak pik şiddetlerindeki artışın kristallenme ile bağlantılı olduğu anlaşılmaktadır. Ho katkılama miktarı artıkça deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki farkın $x=0.03$ oranında yapılan katkılama için daha büyük olduğu Şekil 3.5 ‘te görülmektedir. Yüksek oranlarda yapılan katkılama ile kristal yapı içerisinde Ho elementinin çözünmesinden dolayı boşluklu yapının

azalacağı ve Li^+ iyonlarının difüzyonunu engelleyerek pil performanlarına olumsuz bir etkiye neden olacağı muhtemeldir.

Üretimi yapılan Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenlerinden elde edilen kafes parametreleri, birim hücre hacmi, wR ve R_f değerleri Çizelge 3.2 'de verilmiştir. Saf LiFePO_4 malzemesinin kristal parametreleri ve birim hücre hacimleri ile Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri ile kıyaslandığında Ho elementinin Fe elementi ile yerdeğiştirmesi birim hücre hacminin artmasına neden olmuştur. Ho katkılama miktarının artmasına bağlı olarak daha büyük iyonik yarıçapa sahip elementler kristal yapıda çözünmüş ve kristal parametrelerde meydana gelen artma sonucu birim hücre hacmi artmıştır. Üretilen katot malzemelerin kristal yapısındaki c parametresi artmış ve bu durum boşluklu yapının arttığı ve Ho elementinin çözünerek kristal yapıda kaldığı anlaşılmıştır. Ho katkılama miktarına bağlı olarak elde edilen birim hücre hacminin değişim grafiği Çizelge 3.2 kullanılarak Şekil 3.6 grafiği çizilmiştir.



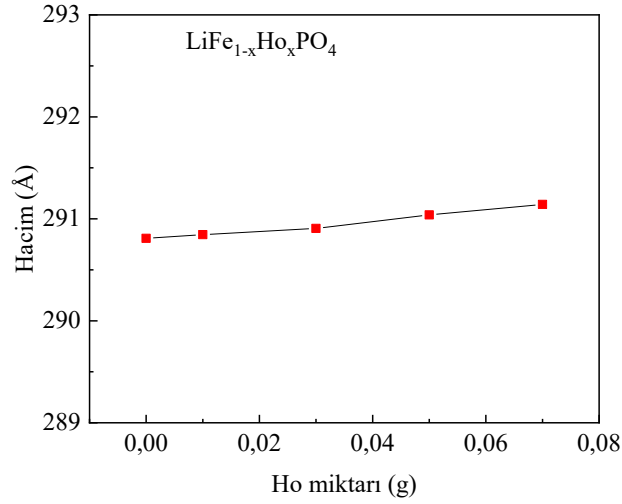




Şekil 3. 5. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemi ile elde edilen grafikler. a) $x=0.01$, b) 0.03 , c) 0.05 , d) 0.07

Çizelge 3. 2. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal parametreleri, hacim oranları, wR ve Rf değerleri.

Malzeme	Kafes Parametreleri (Å)	Hacim (Å ³)	wR (%)	Rf (%)
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{PO}_4$	a=10.322375 ± 0.000611 b=6.005483 ± 0.0003670 c=4.693839 ± 0.0003030	290.845 ± 0.037	14.80	12.20
$\text{LiFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$	a=10.317971 ± 0.000761 b=6.007094 ± 0.0004220 c=4.694592 ± 0.0003720	290.906 ± 0.046	14.17	7.78
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{PO}_4$	a=10.315385 ± 0.000746 b=6.007381 ± 0.0004030 c=4.696550 ± 0.0003830	291.038 ± 0.025	14.76	7.48
$\text{LiFe}_{0.93}\text{Ho}_{0.07}\text{PO}_4$	a=10.324258 ± 0.000700 b=6.007687 ± 0.0004270 c=4.693937 ± 0.0003530	291.141 ± 0.045	20.58	9.49



Şekil 3. 6. Farklı Ho katkılama miktarına bağlı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri grafiği.

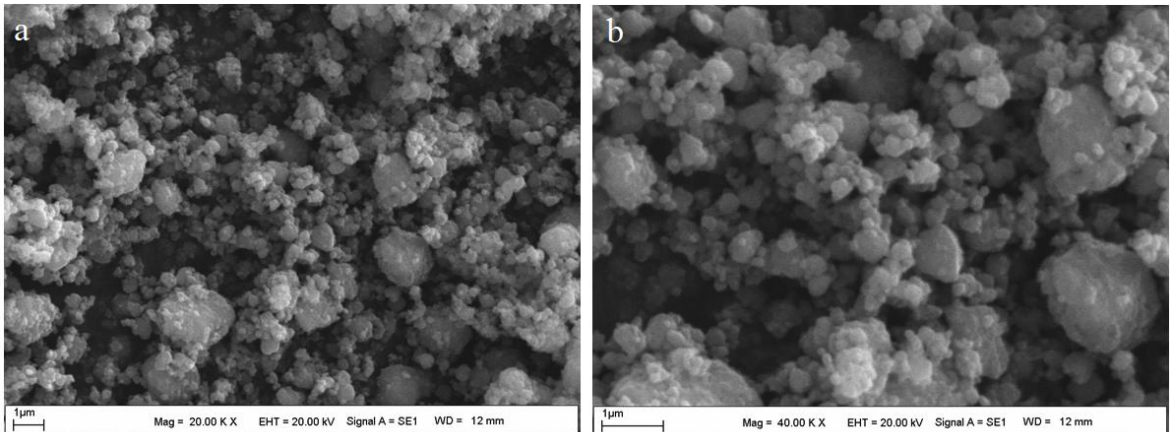
Katıhal reaksiyon yöntemiyle üretilen tüm $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin katkılama miktarına bağlı olarak muhtemel oksijen derişimleri Çizelge 3.3 'te gösterilmiştir. Bu çizelgede yapılan hesaplamalar $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_{4+y}$ formülüne göre yapılmış ve bu formüldeki y oranları $M=\text{Ru}$, Ho elementleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çizelge 3.3 detaylı incelendiğinde Ru ve Ho katkılama miktarları arttıkça malzemenin yapısında oksijen derişimlerinin arttığı ve FeO_6 deformasyonuna neden olduğu görülmektedir. Katot malzemelerindeki oksijen derişimlerinin pil performanslarına etkisi elektrokimyasal analiz bölümünde detaylı olarak tartışılacaktır.

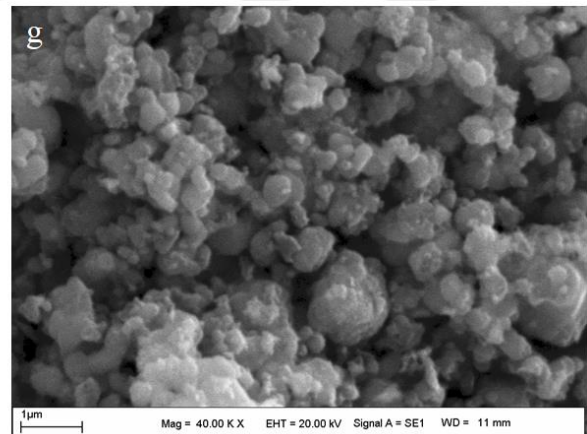
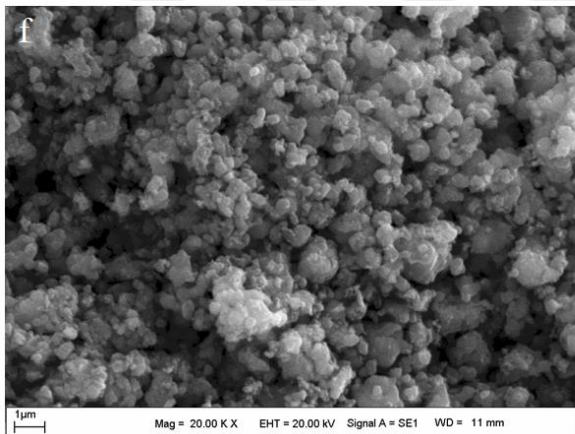
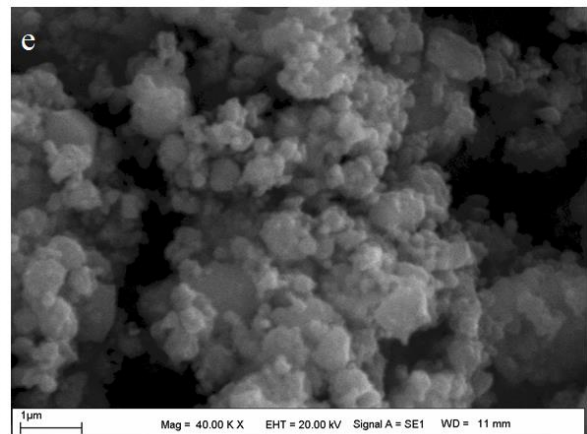
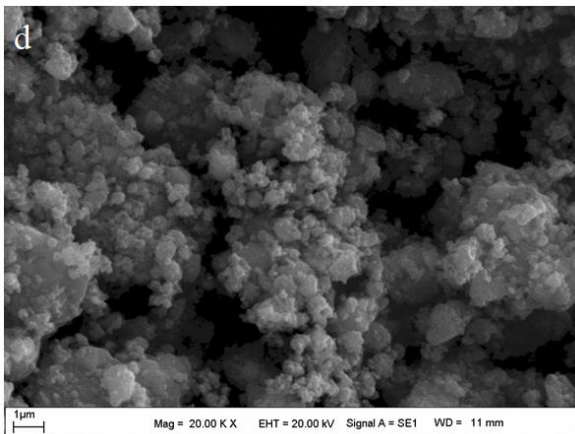
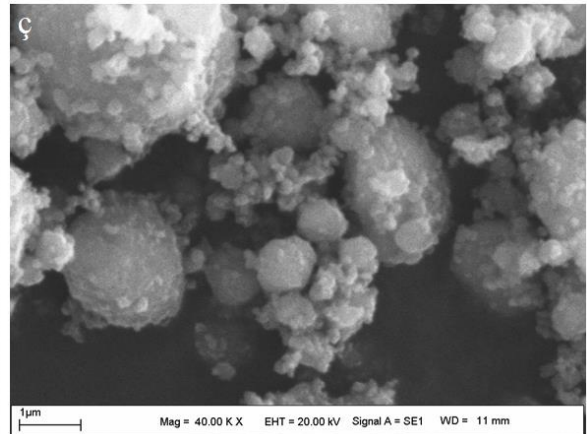
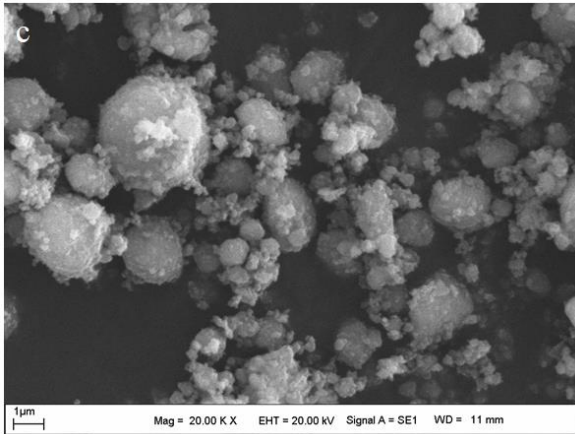
Çizelge 3. 3. Ru ve Ho katılı katot malzemelerinin muhtemel oksijen derişimleri

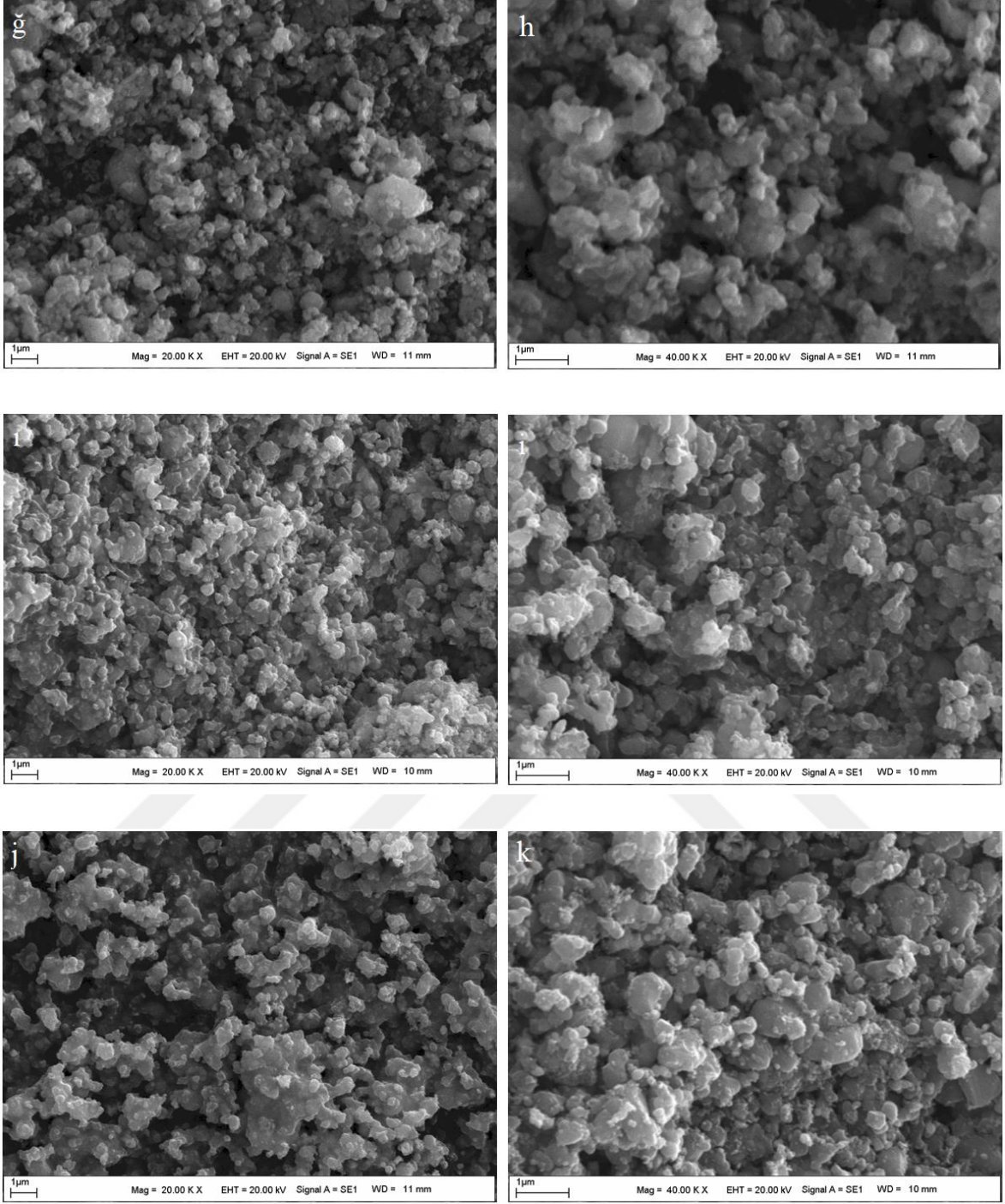
Malzeme	y- oranı (O_2)	Malzeme	y- oranı (O_2)
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$	0.01	LiFePO_4	0
$\text{LiFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$	0.03	$\text{LiFe}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{PO}_4$	0.005
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$	0.05	$\text{LiFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$	0.015
$\text{LiFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$	0.07	$\text{LiFe}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{PO}_4$	0.025
$\text{LiFe}_{0.91}\text{Ru}_{0.09}\text{PO}_4$	0.09	$\text{LiFe}_{0.93}\text{Ho}_{0.07}\text{PO}_4$	0.035
$\text{LiFe}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{PO}_4$	0.12		

3.1.1.2. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları

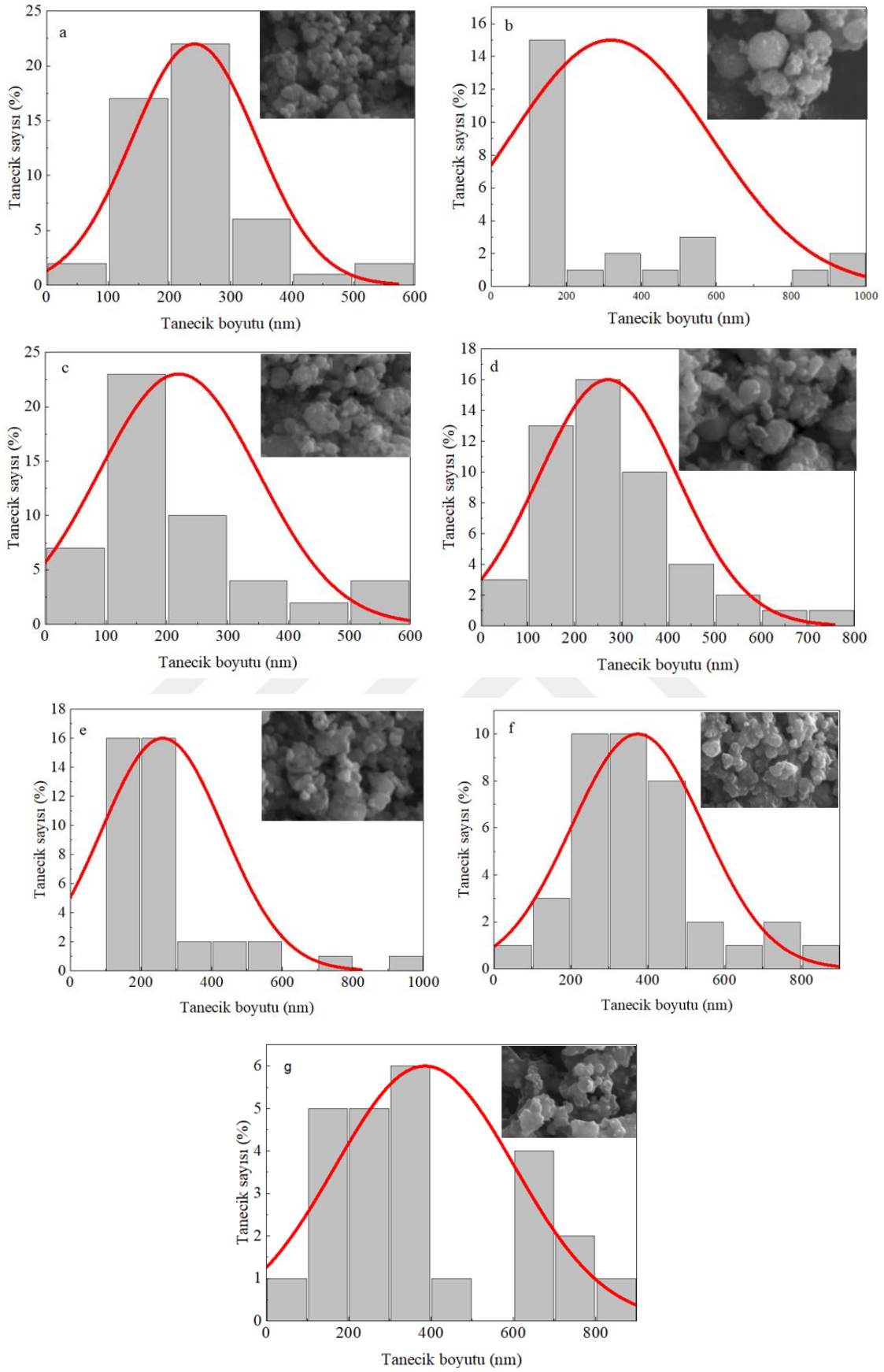
$\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) oranları için SEM görüntü analizleri alınmıştır. Üretimi yapılan saf LiFePO_4 katot malzemesi ile Ru katkılama miktarına bağlı toz halindeki numunelerin sırasıyla 20 kx ve 40 kx büyütmedeki yüzey oluşumlarının SEM görüntüleri Şekil 3.7 'de gösterilmektedir. Katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen tozların rengi siyah renkten gri rengine dönmüş olması istenen yapının elde edildiğinin bir göstergesidir. Saf LiFePO_4 katot malzemesine ait yüzey oluşumları incelendiğinde küresel tanecikli yapılar gözlenmiş ve elde edilen sonuçların literatürdeki mevcut görüntüler ile uyumlu oldukları anlaşılmıştır [63]. Ru katkılama miktarına bağlı olarak tanecik boyutlarının saf malzemeye oranla küçük oldukları ve daha yüksek katkılama oranlarında yapının homojen kalmakla birlikte tanecik boyutlarının birleşerek büyüdüğü anlaşılmaktadır. Ayrıca Çizelge 3.4 'te üretilen katot malzemelerine ait toz numunelere bakıldığında tanecik boyutlarının yaklaşık 200-400 nm boyutunda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte tanecikli yapının küçülmesi XRD kısmında bahsedilen Ru elementinin iyonik yarıçapı ile örtüşmektedir. Üretimi yapılan katot malzemelerinin parçacık boyutlarının değişimini ayrıntılı olarak incelemek amacıyla ImageJ programı kullanılarak Şekil 3.8 'deki tanecik boyutlarının grafiği çizilmiştir. Bu grafik incelendiğinde Ru katkılama oranına bağlı olarak kristal yapının küçülmesine neden olmuştur. Tanecik boyutlarının küçük olması Li^+ iyonlarının yerleşme/ayrılma reaksiyonlarında difüzyon mesafesini kısaltacağı ve daha fazla Li^+ iyonun hareketini kolaylaştırmaktadır [169]. LiFePO_4 katot malzemesindeki tanecikleri nanometre boyutunda sentezlemek pil performansı için son derece önemlidir. SEM görüntülerinde elde edilen küresel yapıdaki morfolojilerin daha büyük yüzey alanı oluşturması pillerin elektrokimyasal performansı için önemli bir parametredir [176].





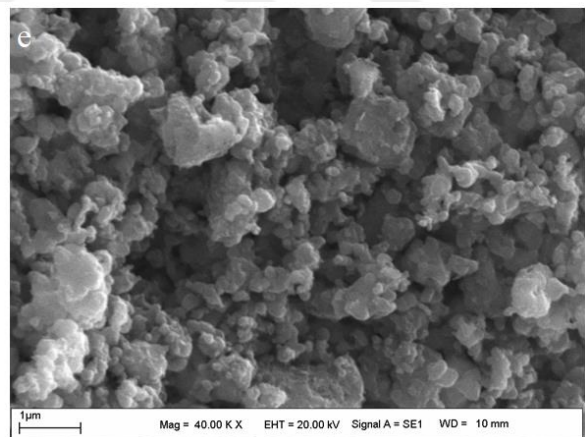
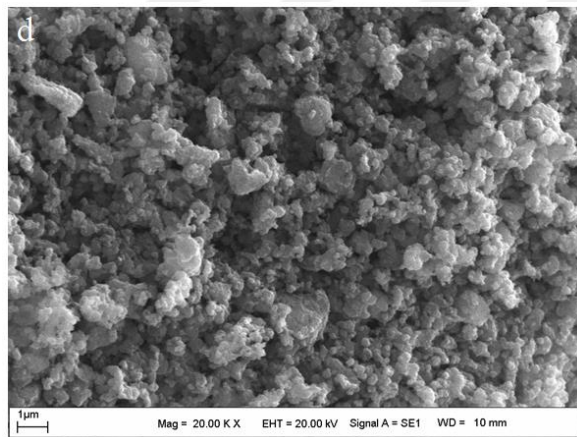
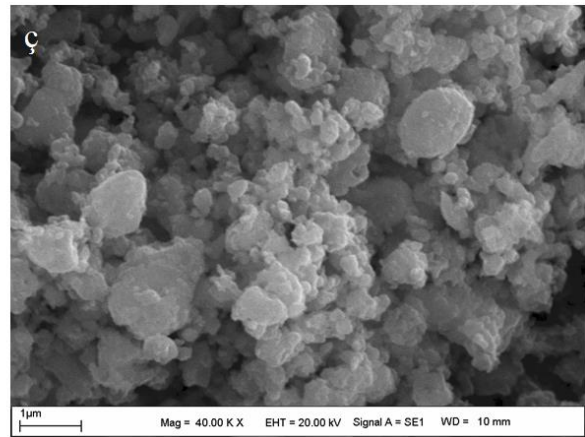
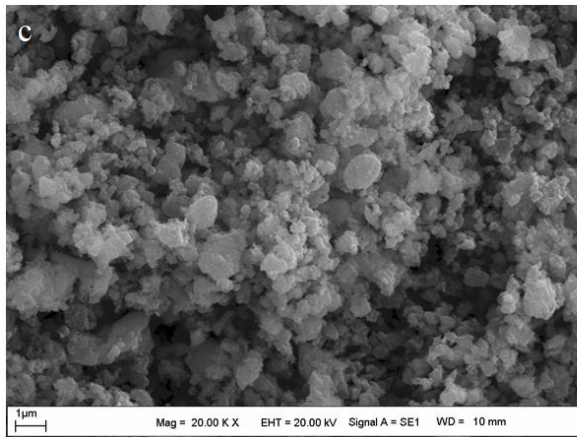
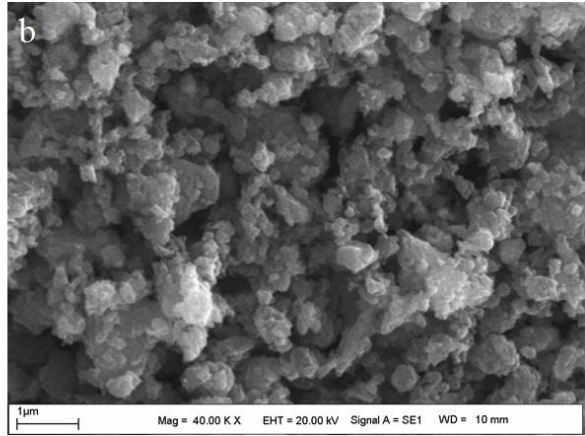
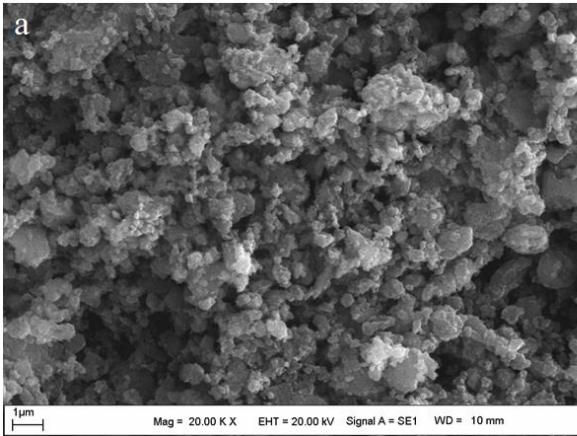


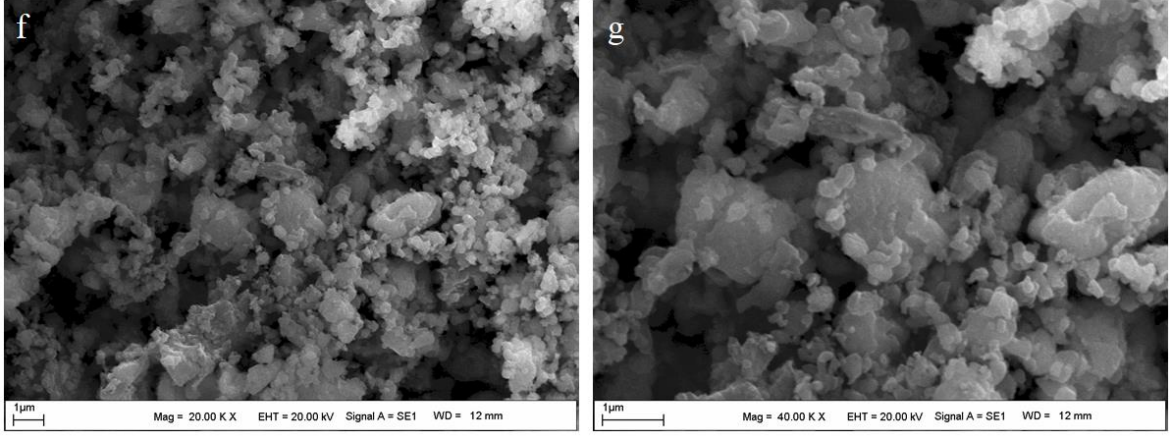
Şekil 3. 7. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 20.00 kx ve 40.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri. Saf LiFePO_4 (a,b), $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$ (c,ç), $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ (d,e), $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$ (f,g), $\text{LiFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$ (ğ,h), $\text{LiFe}_{0.91}\text{Ru}_{0.09}\text{PO}_4$ (ı,i), $\text{LiFe}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{PO}_4$ (j,k)



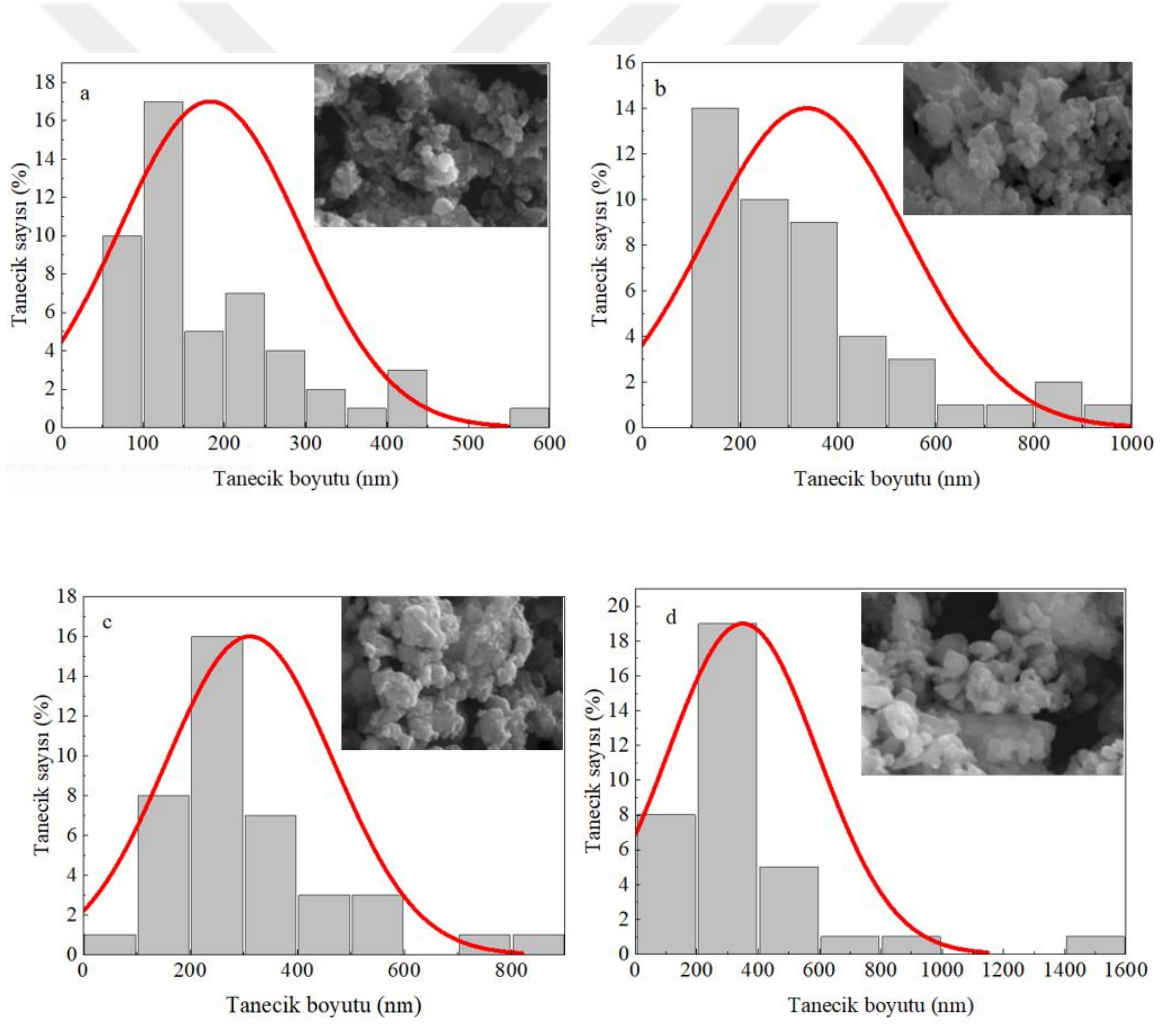
Şekil 3. 8. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen ortalama tanecik boyutları grafiği. a) $x=0$, b) 0.01, c) 0.03, d) 0.05, e) 0.07, f) 0.09, g) 0.12

Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranları için 20 kx ve 40 kx büyütmedeki yüzey oluşumlarının SEM görüntüleri Şekil 3.9 'da gösterilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik yapılarının küresel yapıda oldukları ve Ho katkılama miktarına bağlı olarak taneciklerin büyüdüğü anlaşılmıştır. XRD analizlerinde safsızlık fazlarının olmadığı ve katkılama miktarına bağlı olarak pik şiddetlerinin artması Ho elementinin kristal yapı içerisinde çözünmüş ve Fe elementi ile yer değiştirmiş olması nedeniyle taneciklerin büyümesinde etkili olmuştur. SEM görüntüleri kullanılarak tanecik boyutlarının tanecik sayısına bağlı değişim grafiği Şekil 3.10 'da verilmiştir. Saf LiFePO_4 katot malzemesinin birim hücre hacminin Ho katkılama miktarına bağlı olarak daha büyük olduğu Çizelge 3.2 'de görülmektedir. Saf LiFePO_4 katot malzemesine düşük katkılama yapıldığında Ho elementi Fe elementinin atomları ile yer değiştirmekte ve kristal yapı içerisinde çözünmüş olması nedeniyle malzemenin birim hücre hacminin artmasına neden olmuştur. Ayrıca yüksek Ho katkılama oranlarında malzeme içerisinde gerilme ve deformasyonların arttığı Şekil 3.9 'dan anlaşılmaktadır. Daha yüksek Ho katkılama yapıldığında taneciklerin boyutlarının arttığı ve ortalama tanecik boyutunun 200-400 nm aralıklarında olduğu Çizelge 3.4 'ten anlaşılmaktadır. Jeton pil haline getirilen katot malzemelerinin kristal yapısında boşlukların bulunması Li^+ iyonlarının hareketini kolaylaştırmaktadır. Li^+ elementinin iyonik yarıçapının (76 pm) kristal parametreleri ile kıyaslandığında daha küçük olması hareket kabiliyetini ve miktarını önemli ölçüde etkileyecektir. Tanecik boyutunun büyümesi yüzey alanının da küçülmesi anlamına gelmektedir. Şarj edilebilir pillerde nano boyutta taneciklerin üretilmesi pil performansı açısından son derece önemlidir. Taneciklerin nanometre (nm) boyutlarında olması lityum iyonlarının difüzyon yollarını kısaltarak bir noktadan diğerine ulaşma süresini azaltmakta ve pillerin elektrokimyasal özelliklerine katkı sağlamaktadır [63]. Tanecik boyutlarının küçük ve küresel boyutta olmaları ve malzemedeki yüzey oluşumlarının lityum iyonlarının elektrokimyasal reaksiyon esnasında kristal yapı içerisine yerleşme/ayrılma reaksiyonları sırasında pil performansı üzerinde nasıl bir etkisi olduğu ilerleyen bölümlerde ayrıca tartışılacaktır.





Şekil 3. 9. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 20.00 kx ve 40.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri. $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{PO}_4$ (a,b), $\text{LiFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ (c,ç), $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{PO}_4$ (d,e), $\text{LiFe}_{0.93}\text{Ho}_{0.07}\text{PO}_4$ (f,g).



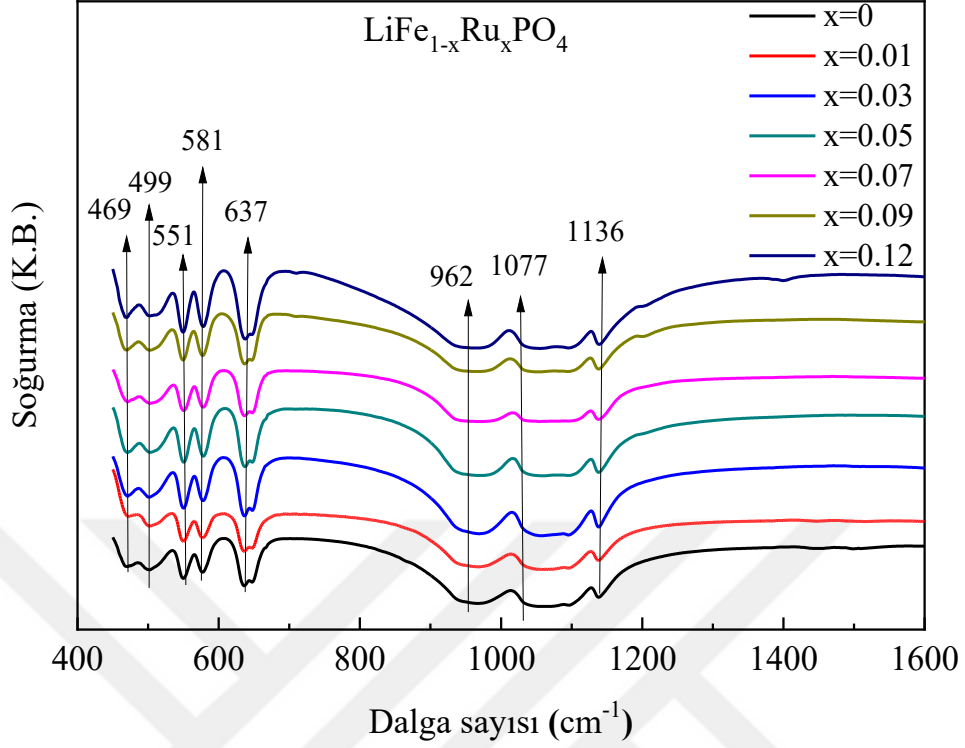
Şekil 3. 10. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen ortalama tanecek boyutları grafiği. a) 0.01, b) 0.03, c) 0.05, d) 0.07)

Çizelge 3. 4. Ru ve Ho katkılı LiFePO₄ katot malzemelerinin SEM görüntülerinden elde edilen ortalama tanecik boyutları ve ortalama sapmaları

Malzeme	Ortalama tanecik boyutu (nm)	Malzeme	Ortalama tanecik boyutu (nm)
LiFePO ₄	240.80 ± 101.71	LiFe _{0.99} Ru _{0.01} PO ₄	218.74 ± 167.93
LiFe _{0.99} Ho _{0.01} PO ₄	272.65 ± 111.84	LiFe _{0.97} Ru _{0.03} PO ₄	239.22 ± 131.06
LiFe _{0.97} Ho _{0.03} PO ₄	296.60 ± 104.78	LiFe _{0.95} Ru _{0.05} PO ₄	251.78 ± 148.83
LiFe _{0.95} Ho _{0.05} PO ₄	351.32 ± 156.26	LiFe _{0.93} Ru _{0.07} PO ₄	261.59 ± 172.57
LiFe _{0.93} Ho _{0.07} PO ₄	379.95 ± 145.40	LiFe _{0.91} Ru _{0.09} PO ₄	334.11 ± 172.19
		LiFe _{0.88} Ru _{0.12} PO ₄	365.02 ± 117.78

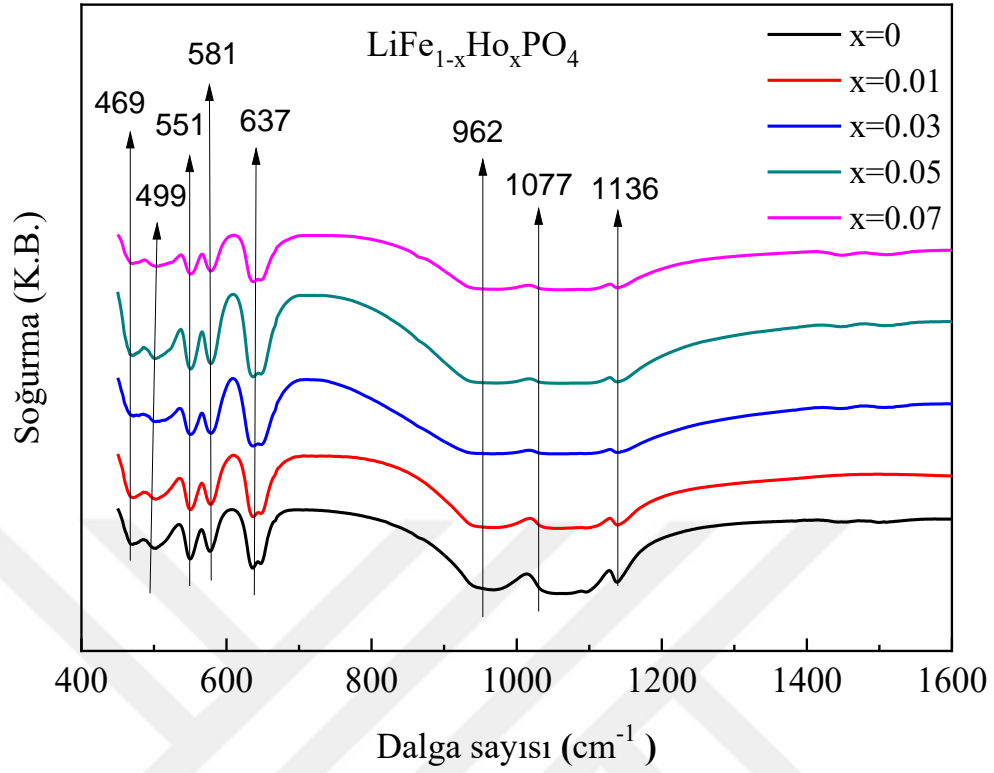
3.1.1.3. FTIR spektroskopisi analiz sonuçları

Katıhal reaksiyon yöntemiyle iki farklı ısıl işlem uygulanarak üretilen LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin (x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12) oranlarında Ru katkılama yapılarak ortaya çıkan FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçlarından üretilen grafik Şekil 3.11 'de gösterilmektedir. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisinin (FTIR) numunenin yapısını yerel ölçekte araştırmak için iyi bir yöntem olduğu bilinmektedir [177]. Farklı oranlarda yapılan katkılama miktarına bağlı olarak pik şiddetlerinin değişmediği Şekil 3.11 'deki grafikten anlaşılmaktadır. Farklı katkılama oranlarına bağlı olarak Ru atomlarının Fe atomları ile yerdeğiştirdiği grafikten anlaşılmıştır. Ru katkılı LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin FTIR spektrumuna ait pikler incelendiğinde 400-1600 cm⁻¹ değerleri arasında iki farklı bölgede pikler oluşmuştur. Birinci bölgede oluşan bu pikler 469, 499, 551, 581 ve 637 cm⁻¹ şeklinde bir dağılım göstermiş ve bu piklerin PO₄³⁻ anyonlarının molekülleri arasında meydana gelen titreşim sonucu oluşan Fe-O bağlarına ait olduğu görülmüştür [164]. İkinci bölgede oluşan 962, 1077 ve 1136 cm⁻¹ dalga sayısında görülen piklerin ise serbest fosfat iyonlarına ait P-O bağları olduğu anlaşılmıştır [39]. Katot malzemelerinin FTIR spektroskopisi ölçümlerinde Ru-O bağlarına ait pikler gözlenmemiştir.



Şekil 3. 11. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin FTIR spektrum grafiği.

Farklı oranlarda ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) Ho katkılanması yapılan $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçları ve ortaya çıkan titreşim modlarının değişimleri Şekil 3.12 'de gösterilmiştir. Ho katkılama miktarının artmasına bağlı olarak pik şiddetlerinin azaldığı grafikten anlaşılmaktadır. Pik şiddetlerinde meydana gelen azalmanın temel nedeni, Ho atomlarının Fe atomlarıyla kıyaslandığında daha büyük bir yarıçapa sahip olmasından dolayı kristal yapıya kısmen yerleştiği veya çözünmemiş olması etkilidir. Katot malzemelerinin FTIR spektroskopi ölçümlerinde Ho-O bağlarına ait pikler gözlenmemiştir. FTIR spektrum sonuçlarına bakıldığında iki farklı bölgede moleküller arasında titreşimler gözlenmiştir. Birinci bölgede oluşan bu pikler $469, 499, 551, 581$ ve 637 cm^{-1} şeklinde bir dağılım göstermiş ve ikinci bölgede oluşan pikler ise $962, 1077$ ve 1136 cm^{-1} dalga sayısında oluşmuştur. Birinci bölgede oluşan bu piklerin PO_4^{3-} atomlarının titreşimleri sonucu oluşana Fe-O bağlarına ve ikinci bölgede oluşan piklerin ise P-O bağlarına ait titreşimler olduğu anlaşılmaktadır. Ru ve Ho katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinin FTIR spektrum pikleri ve oluşan bağ yapıları Çizelge 3.5 'te verilmiştir.



Şekil 3. 12. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin FTIR spektrum grafiği.

Çizelge 3. 5. Ru ve Ho katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinin FTIR pikleri.

Pik Değeri	Bağ yapısı	Referans
469	Fe-O	[178]
499	Fe-O	[164]
551	Fe-O	[10]
581	Fe-O	[178]
637	Fe-O	[164]
962	P-O	[179]
1077	P-O	[164,179]
1136	P-O	[178,179]

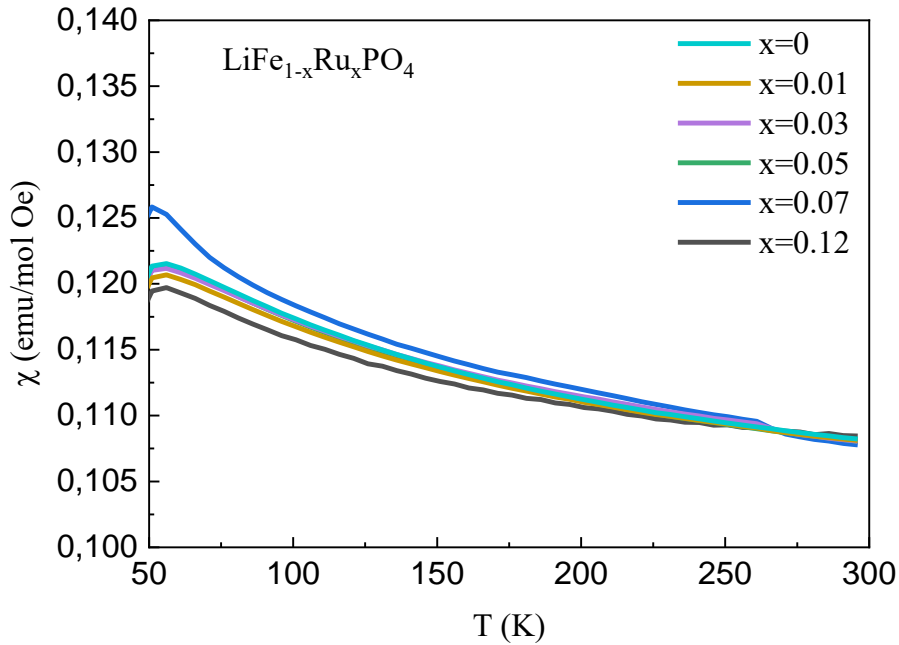
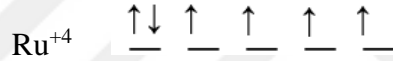
3.1.1.4. Manyetik ölçüm analiz sonuçları

Katıhal reaksiyon yöntemi ile üretilen Ru katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) oranları için 1000 Oe manyetik alan altında 5-300 K sıcaklık aralığında elde edilen χ -T ölçüm sonuçları Şekil 3.13 'te gösterilmektedir. Saf LiFePO_4 katot malzemesi için yapılan literatürdeki incelemeler sonucunda bu yapının yüksek sıcaklıklarda paramanyetik özelliğe sahip olduğu ve Curie-Weiss davranışı gösterdiği anlaşılmıştır [180]. Katot malzemesi olarak üretilen saf LiFePO_4 ve Ru katkılı malzemelerinde elde edilen deneysel sonuçlarda manyetik alınganlık değerinin (χ) sıcaklık artışı ile birlikte azaldığı gözlenmiştir. Üretimi yapılan katot malzemelerinden elde edilen deneysel veriler Labview programı yardımıyla aşağıda verilen denklemler kullanılarak μ_{eff} etkin manyetik moment (μ_{eff}), Weiss sıcaklığı (θ) ve Curie sabiti (C) hesaplanmıştır. Şekil 3.13 'teki grafik fit edilmiş, elde edilen μ_{eff} ve θ değerleri Çizelge 3.6 'da verilmiştir.

Üretilen katot malzemelerinin χ -T grafikleri incelendiğinde manyetik alınganlık değerinin sıcaklıkla ters orantılı olması nedeniyle malzemenin manyetik özellikleri $\chi(T)=C/T+\theta$ formülü kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemde verilen χ manyetik alınganlık (emu/mol Oe), C Curie sabiti, θ Weiss sıcaklığı (K) ve T mutlak sıcaklık (K) değerleridir. Ayrıca Curie sabiti $C= \mu_{\text{eff}}^2/(3k_B)$ formülü kullanılarak hesaplanmaktadır. Burada k_B boltzman sabiti ve μ_{eff} etkin manyetik moment değeridir. Yapılan literatürdeki araştırmalarda θ Weiss sıcaklığının yaklaşık 110 K olduğu bildirildi [179,180]. Çizelge 3.6 'da verilen saf LiFePO_4 ve Ru katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin Weiss sıcaklıkları 85.89-98.11 K aralıklarında değişmektedir. Weiss sıcaklığının düşük olması ferromanyetik özelliğin azalmasını ve yüksek olması ise ferromanyetik özelliğinin arttığını göstermektedir [88]. Ru katkılı ve saf LiFePO_4 katot malzemelerinin χ -T grafikleri incelendiğinde sivri uçlarda Neel sıcaklığının (T_N) yaklaşık 52 K olduğu ve bu noktanın antiferromanyetik geçişin olduğu sıcaklık değerine karşılık geldiği literatür araştırmasından anlaşılmıştır [180].

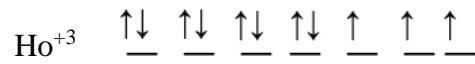
Yapılan literatür araştırmalarında saf LiFePO_4 katot malzemesinin etkin manyetik moment değerinin yaklaşık $4.98\mu_B$ olduğu anlaşılmıştır [181]. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin etkin manyetik moment değerinin Ru katkılama miktarına bağlı olarak kademeli bir şekilde arttığı Çizelge 3.6 'da görülmektedir. Farklı spin değerleri için etkin manyetik moment değeri için $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{s(s+1)}$ (s, spin durumunu göstermektedir) denklemi kullanılarak teorik olarak hesaplanabilmektedir. Katkılama yapılan Ru^{+4} iyonunun son orbitalinin $4d^2$ ile bitmesi durumunda $s=1$ olması gerektiği dikkate alındığında etkin

manyetik momentin yüksek olması ancak yüksek spin değerinde olmasına bağlı olarak büyüdüğü şeklinde yorumlanabilir. Üretilen farklı Ru katkılama oranları için etkin manyetik moment (μ_{eff}) değerleri arasındaki farkın büyümesinin temel nedeni spin orbital etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. Diğer bir durum ise yapı içerisinde stokiometrik olmayan fazlardan ve oksijen iyonlarının kısmi oksidasyonundan kaynaklanan durumlar ile açıklanabilir. Ayrıca Fe^{+2} iyonun son orbitali $3d^4$ ile bitmektedir ve son yörüngedeki elektronun spin değerinin $s=2$ olduğu anlaşılmaktadır. Fe^{+2} iyonlarının d orbital enerji seviyelerinin oktahedral ortamda ikiye bölündüğü ve spin konfigürasyonunun yüksek spin ($(t_{2g}^4 e_g^2)$, (HS)), kristal alana bağlı olarak ara spin ($(t_{2g}^5 e_g^1)$ (IS)) ve düşük spin ($(t_{2g}^6 e_g^0)$ (LS)) konfigürasyonlarının oluştuğu anlaşılmaktadır. Ancak LiFePO_4 'te FeO_6 'nın aynı oktahedral alanı için IS durumu uygun değildir. Bu nedenle yapıda yalnızca HS ve LS durumunu oluşmaktadır. Üretimi yapılan malzemelere katkılanan RuO_2 bileşiğinde Ru atomunun +4 değerlikli, atom numarası 44, periyodik cetvelde 5. periyodun 8. grubunda, $4d^6$ orbitaline sahip, gümüş renginde sert ve pürüzlü bir metal olduğu periyodik cetvelden anlaşılmıştır.



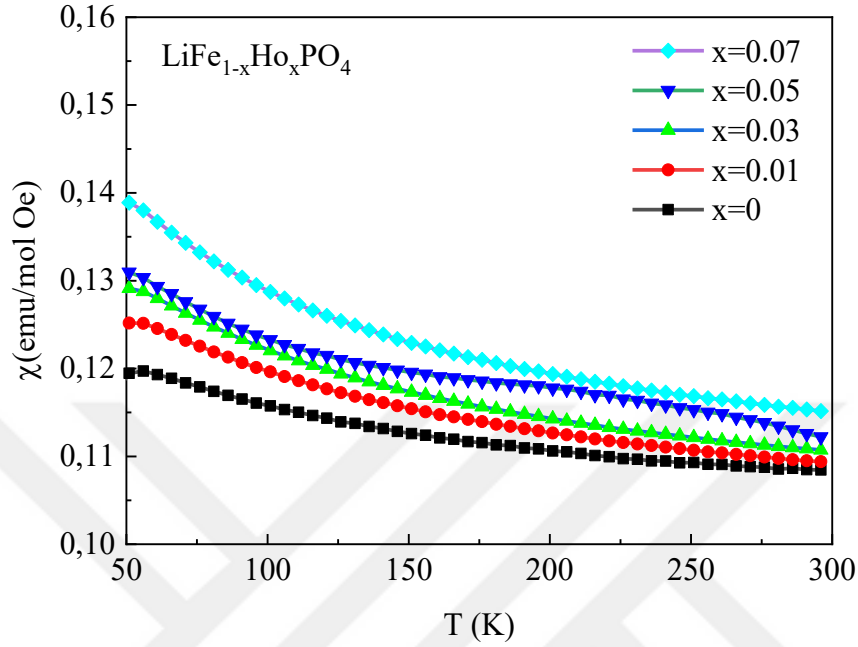
Şekil 3. 13. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin sıcaklığa karşı manyetizasyon (χ -T) grafiği.

Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemesinin ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranları için 1000 Oe manyetik alan altında 5-300 K sıcaklık aralığında elde edilen χ -T ölçüm sonuçları Şekil 3.14 'te gösterilmektedir. Üretilen katot malzemelerinin χ -T ölçüm sonuçları detaylı incelendiğinde manyetik geçirgenliğin (χ) Ho katkılama oranına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Çizelge 3.6 'da verilen Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin Weiss sıcaklıkları 10.66-98.74 K aralıklarında değişmektedir. Ho katkılı katot malzemelerinin Weiss sıcaklıklarının Ru katkılı olanlar ile kıyaslandığında daha düşük olması ferromanyetik özelliklerinin azalmış olmasından kaynaklanmaktadır. Saf LiFePO_4 katot malzemesi için etkin manyetik moment $4.98\mu_B$ olduğu anlaşılmış ve bu oranın Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin etkin manyetik moment değeri ile kıyaslandığında katkılama miktarına bağlı olarak μ_{eff} değerinin arttığı Çizelge 3.6 'da görülmektedir. Bu sonuca bakıldığında Ho katkılama oranı arttığında spin durumunun da yükseldiği anlaşılmaktadır. Ho katkılama yapılan katot malzemelerin etkin manyetik moment değerleri Ru katkılı olanlarla kıyaslandığında daha büyük olması spin orbital etkileşmelerinin arttığı anlaşılmaktadır. Ho katkılama miktarına bağlı olarak $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin etkin manyetik momentlerinin değişmesi Ho elementinin kristal özelliklerine önemli ölçüde bağlıdır. Atom numarası küçük olan elementlerde spin dizilimlerinde yarılmalara gözlenmektedir. Ho elementinin atom numarası 67 ve elektron dizilimleri $4f^{11}$ orbitaline sahip olup lantanitler grubunda bulunan büyük atom numarasına sahip bir elementtir. Ho^{+3} iyonunun son yörüngesinde bulunan elektronlarının $4f^8$ orbitalinde yer almakta olduğu ve spin değerinin $s=3$ olduğu anlaşılmaktadır. Bundan dolayı elektronların atom içerisinde perdeleme etkisi ile kristal yapı içerisinde serbest iyon gibi spin dizilimine sahip olması beklenir. Kristal yapısındaki enerji seviyelerinde meydana gelen yarılmalara ihmal edilebilecek kadar küçüktür [88].



Büyük atom numarasına sahip elementler için spin dizilimlerinde yarılmalara gözlenmekte ve büyük atom numaralı elementlerde perdeleme etkisi ile birlikte bu yarılmalara ihmal edilebilecek kadar küçüktür [88]. Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin χ -T grafikleri incelendiğinde sivri uçlarda Neel sıcaklığın (T_N) yaklaşık 52 K olduğu, bu değer Ru ve Ho katkılama oranına bağlı olmadığı ve bu noktanın

antiferromanyetik geçişin olduğu sıcaklık değeri olduğu yapılan literatür araştırmasından anlaşılmaktadır [182].



Şekil 3. 14. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin sıcaklığa karşı manyetizasyon (χ -T) grafiği.

Çizelge 3. 6. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin μ_{eff} ve θ değerleri.

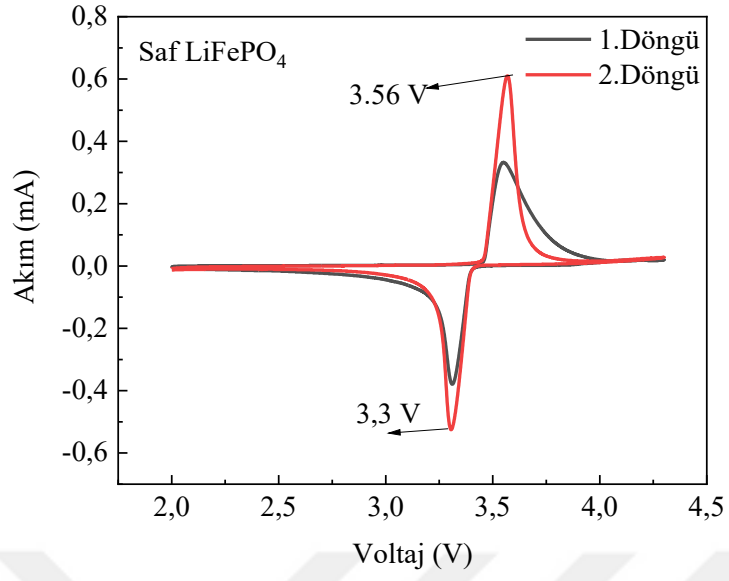
$\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$			$\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$		
Malzeme	μ_{eff}	θ	Malzeme	μ_{eff}	θ
x=0.03	4.98	85.89	x=0	4.96	98
x=0.05	4.99	85.88	x=0.01	5.41	82
x=0.07	5.15	85.25	x=0.03	5.58	79.4
x=0.09	5.34	98.11	x=0.05	6.33	92
x=0.12	5.40	83.96	x=0.07	6.88	100.6

3.1.2. Elektrokimyasal analizler

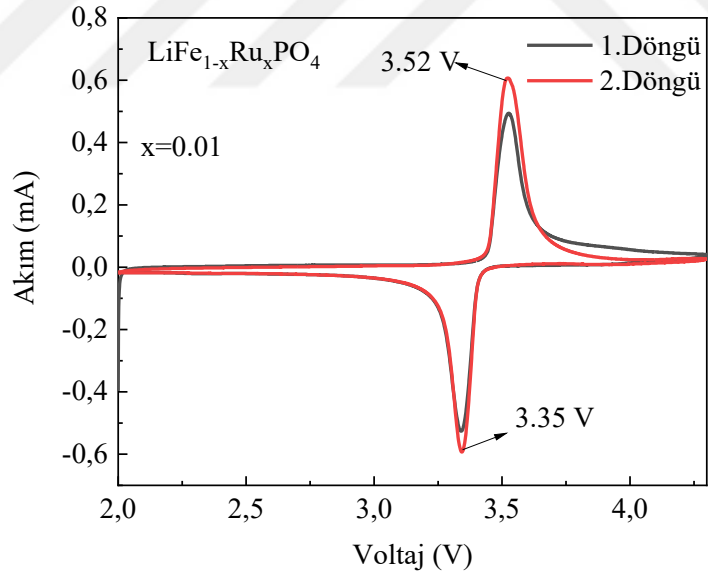
3.1.2.1. Döngüsel voltametri analiz sonuçları

Katıhal reaksiyon yöntemiyle üretilen Ru katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) oranları kullanılarak hazırlandı ve bu malzemelerin şarj edilebilir özelliklerinin belirlenmesi için CR2032 jeton pil haline getirildi. Şekil 4.15-21 'de farklı oranlara sahip Ru katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ jeton pilleri 0.1 mV/s tarama hızı ile $2.0-4.3 \text{ V}$ potansiyel aralığındaki dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri çizilmiştir. Ru katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ jeton pillerinin CV grafiklerinde oluşan anodik ve katodik piklerin varlığı, bu pillerin şarj/deşarj kabiliyetlerinin olduğunu göstermektedir. CV grafiklerinde anot ve katot piklerinin tepe noktaları arasındaki farklılık Li^+ iyonlarının difüzyon kabiliyetinden ve malzemenin kristal yapısında oluşan polarizasyondan kaynaklanmaktadır. CV grafiğinde oluşan pikler arasındaki farkın az olması katotta difüzyon hızının yüksek olmasına bağlıdır. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ jeton pillerinin dönüşümlü voltametri sonuçlarına bakıldığında $x=0.03$ katkılama oranı için pil akımlarının daha büyük ve keskin olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeni olarak Ru iyonlarının Fe iyonlarından daha küçük bir yarıçapa sahip olması nedeniyle birim hücre hacminin küçülmesine neden olmuş ve Li^+ iyonlarının sayısının nicel olarak arttırması muhtemeldir. Daha yüksek oranlarda yapılan Ru katkılamalarda akım şiddetlerinde belirgin bir azalmanın olduğu gözlenmiştir. Tanecik büyümesine ve kristal yapı içerisinde Ru elementinin çözünmüş olması Li^+ iyonlarının hareket kabiliyetini azaltmaktadır.

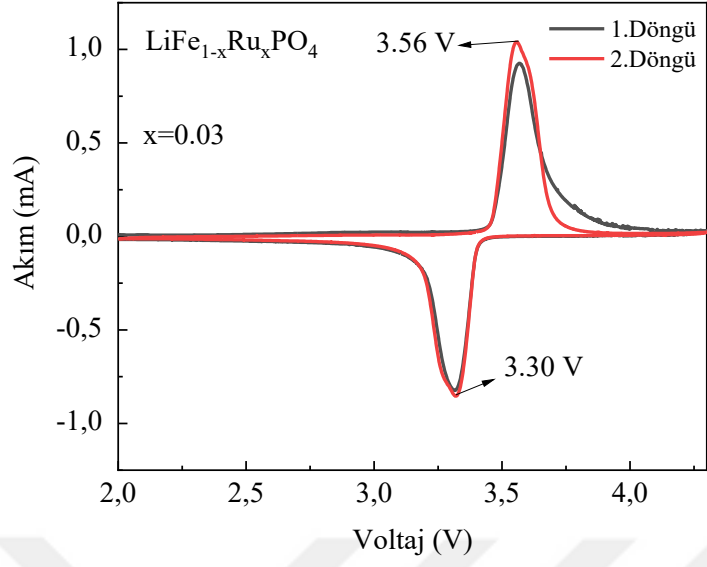
$\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemesinin ($x=0.01, 0.03, 0.05$) oranlarında Ho katkılama yapılarak üretilen jeton pillerin CV grafiklerinde anodik ve katodik pikler Şekil 3.22-24 'te görülmektedir. Ho katkılama oranı $x=0.01$ için CV grafiğinde akım oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak daha yüksek katkılama oranlarında pik şiddetlerinin keskinliğinin kaybolduğu ve elektrokimyasal potansiyel aralığının büyüdüğü görülmektedir. Ru ve Ho katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin anodik/katodik pik değerleri Çizelge 3.7 'de verilmiştir.



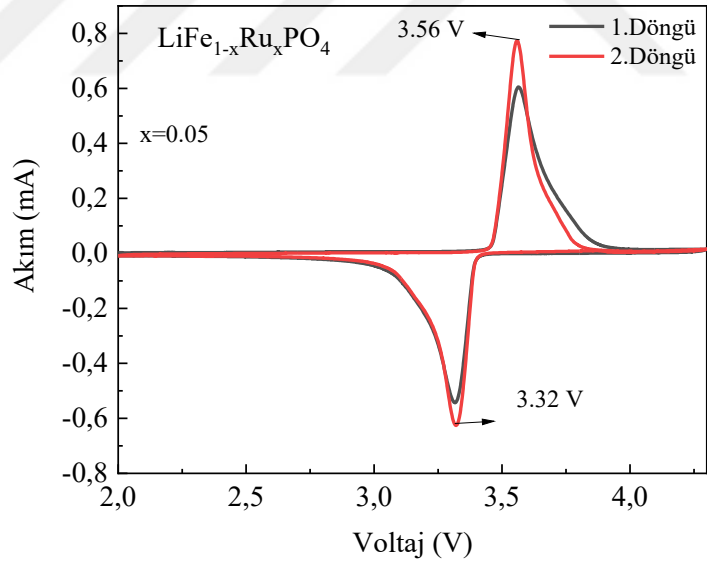
Şekil 3. 15. Saf LiFePO_4 katot malzemesinin CV grafiği.



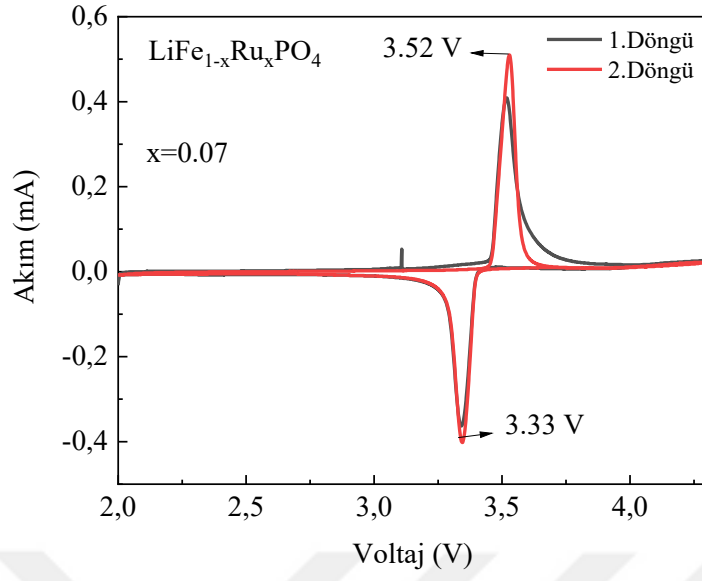
Şekil 3. 16. $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$ katot malzemesinin CV grafiği.



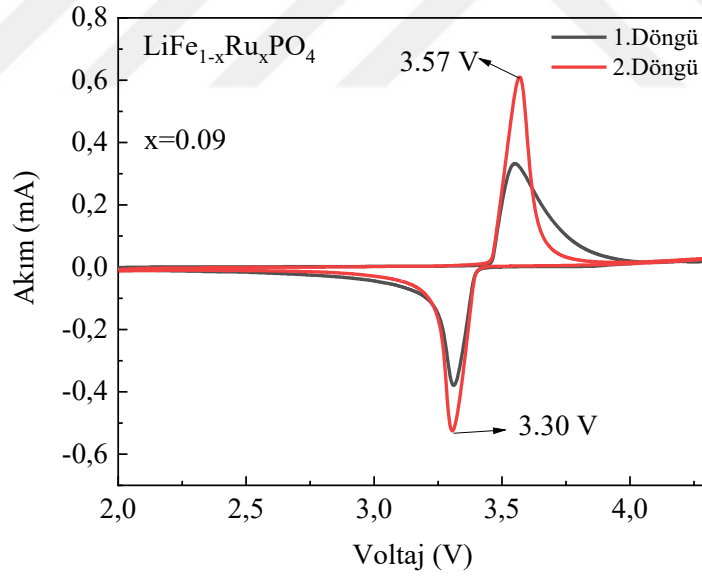
Şekil 3. 17. LiFe_{0.97}Ru_{0.03}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.



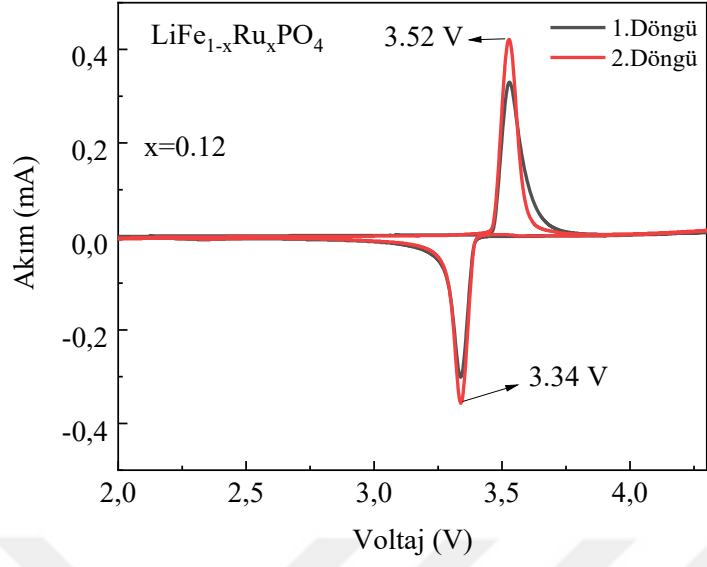
Şekil 3. 18. LiFe_{0.95}Ru_{0.05}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.



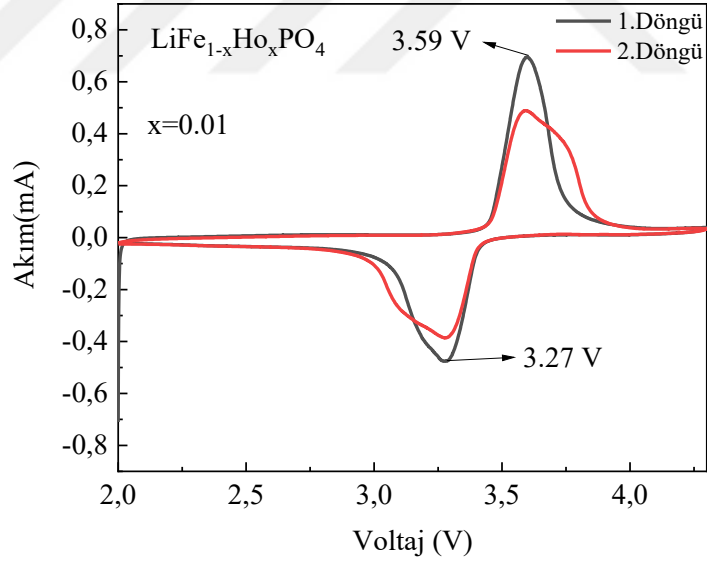
Şekil 3. 19. LiFe_{0.93}Ru_{0.07}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.



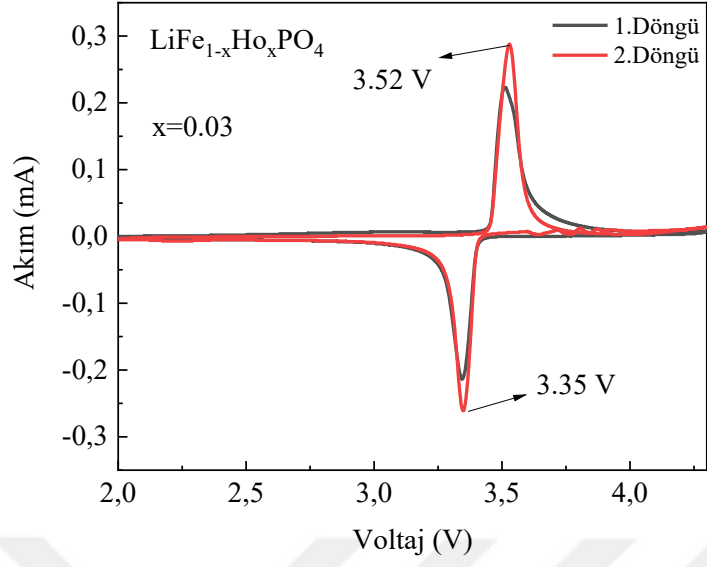
Şekil 3. 20. LiFe_{0.91}Ru_{0.09}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.



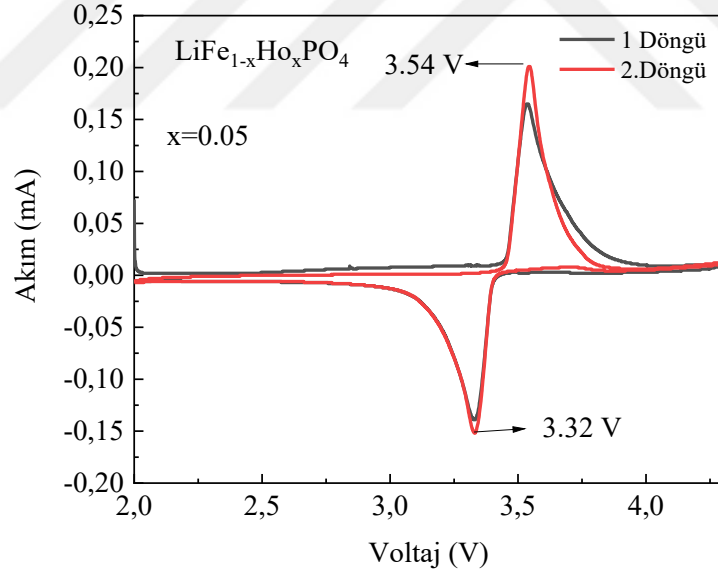
Şekil 3. 21. LiFe_{0.88}Ru_{0.12}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.



Şekil 3. 22. LiFe_{0.99}Ho_{0.01}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.



Şekil 3. 23. LiFe_{0.97}Ho_{0.03}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.



Şekil 3. 24. LiFe_{0.95}Ho_{0.05}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.

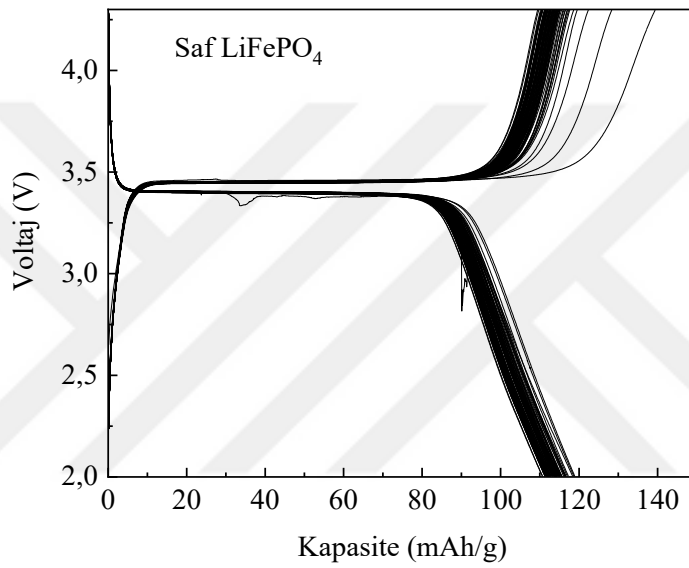
Çizelge 3. 7. Ru ve Ho katkılı LiFePO₄ katot malzemelerinin anodik/katodik pikleri.

LiFe _{1-x} Ru _x PO ₄			LiFe _{1-x} Ho _x PO ₄		
Malzeme	Anodik (eV)	Katodik (eV)	Malzeme	Anodik (eV)	Katodik (eV)
x=0.01	3.52	3.35	x=0	3.56	3.30
x=0.03	3.56	3.30	x=0.01	3.59	3.27
x=0.05	3.56	3.32	x=0.03	3.52	3.35
x=0.07	3.52	3.33	x=0.05	3.54	3.32
x=0.09	3.57	3.30			
x=0.12	3.52	3.34			

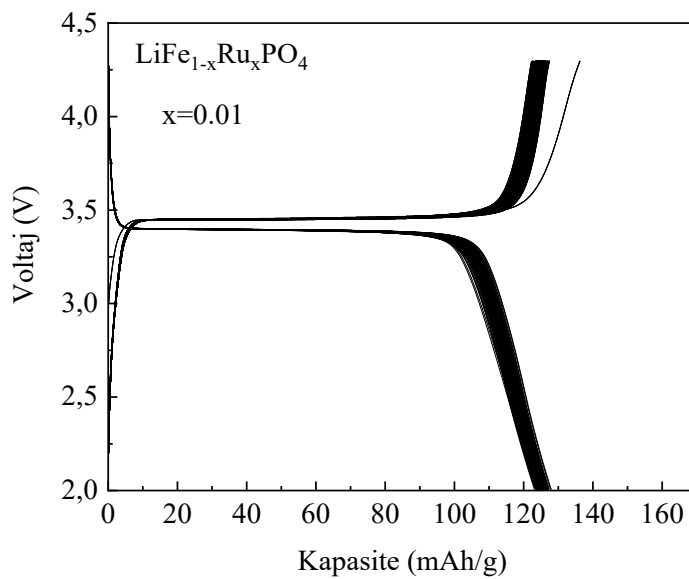
3.1.2.2. Kapasite analiz sonuçları

Ru katkılı LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemeleri (x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12) oranlarında kullanılarak jeton pil haline getirildi ve jeton pillerin 2.0-4.3 V aralığında elde edilen kapasite/voltaj grafikleri Şekil 3.25-31 'de görülmektedir. Saf LiFePO₄ jeton pil için kapasite değeri maksimum 120.12 mAh/g olarak ölçüldü ve döngü sayısına bağlı olarak az da olsa azalma olmuştur. Bu sonuçlara göre saf LiFePO₄ katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin kapasite değerleri literatürde araştırılan değerler ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır [105]. Ru katkılı jeton piller incelendiğinde katkılama miktarı ile kapasitenin x=0.07 oranı için maksimum 147.58 mAh/g olduğu görülmektedir. Daha yüksek Ru katkılama oranları için kapasite değerleri az da olsa azalmıştır. Ayrıca Ru katkılı tüm jeton pillerin saf malzemelerden üretilen pillere oranla kapasite değerlerinin genelde yüksek olduğu anlaşılmıştır. Bir şarj edilebilir pilin kapasitesinin tanecik boyutu ve kristal yapı içerisinde Li⁺ iyonlarının hareket kabiliyetine bağlı olduğu bilinmektedir. Kristal yapı içerisinde daha küçük taneciklerin daha büyük yüzey alanı oluşturması kapasite artışına neden olmaktadır. Ayrıca kristal yapının kararlı ve içerisinde açık kanalların olması difüzyonun daha kolay olmasında etkili olacaktır. Daha yüksek Ru katkılama oranlarında pil kapasitesinin kısmen düştüğü ve Li⁺ iyonlarının hareket kabiliyetinin azalmasına bağlı olarak kapasite kaybının meydana geldiği anlaşılmıştır.

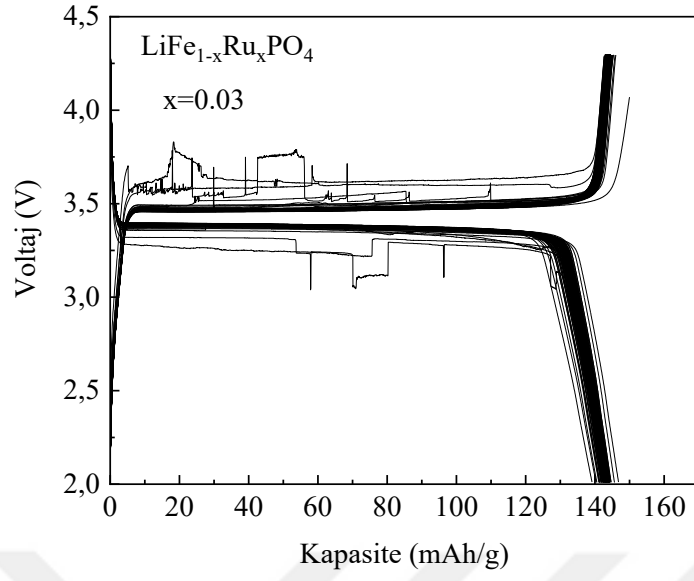
Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri ($x=0.01, 0.03, 0.05$) oranları kullanılarak jeton pil haline getirilmiş ve bu pilleri 2.0-4.3 V aralığındaki elde edilen kapasite/voltaj grafikleri Şekil 3.32-34 'de görülmektedir. Bu şekiller detaylı incelendiğinde $x=0.01$ oranında Ho katkılması yapılan pilin kapasite değerinin maksimum 137.67 mAh/g olduğu hesaplandı. Bunun en önemli nedeni büyük atom yarıçapına sahip Ho elementinin daha küçük yapıdaki Fe atomları ile yerdeğiştirmesi nedeniyle birim hücre hacim oranında meydana gelen artıştan kaynaklanmaktadır. Yüksek Ho katkılama miktarlarında Li^+ iyonlarının geçiş yollarını kapanmış ve buna bağlı olarak kapasite kaybı meydana gelmiştir.



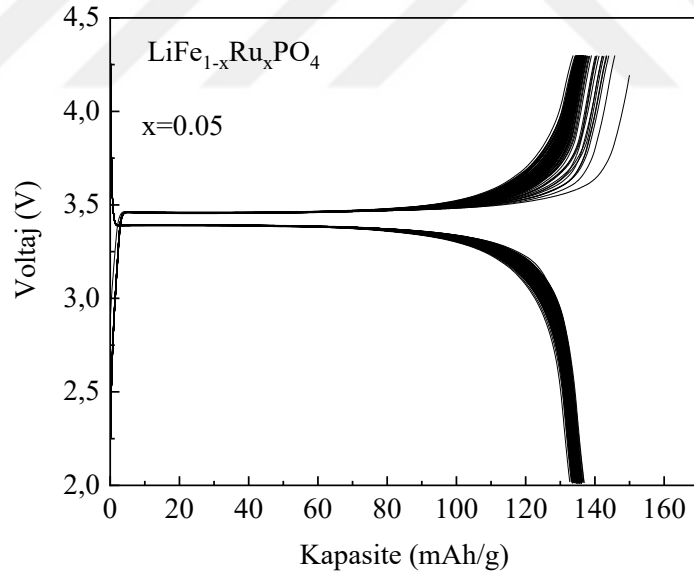
Şekil 3. 25. Saf LiFePO_4 katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.



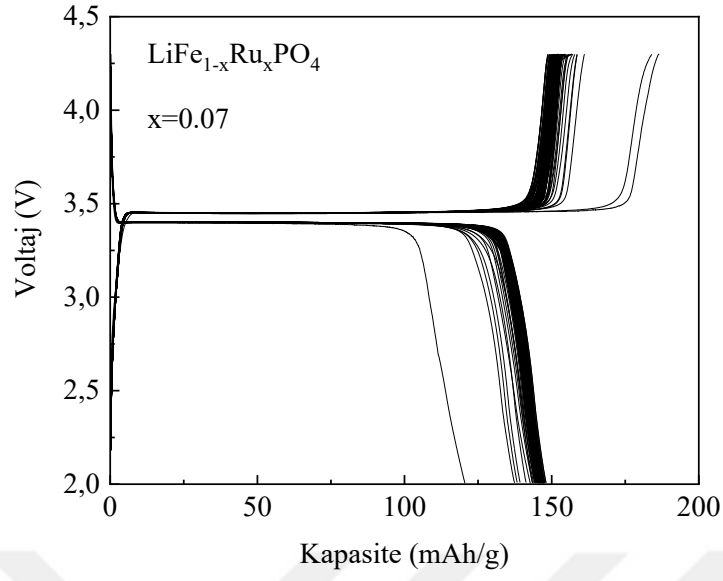
Şekil 3. 26. $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.



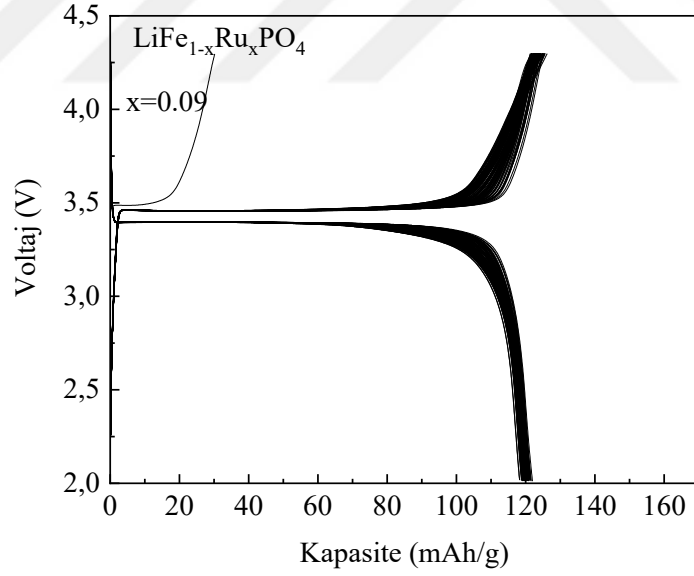
Şekil 3. 27. LiFe_{0.97}Ru_{0.03}PO₄ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.



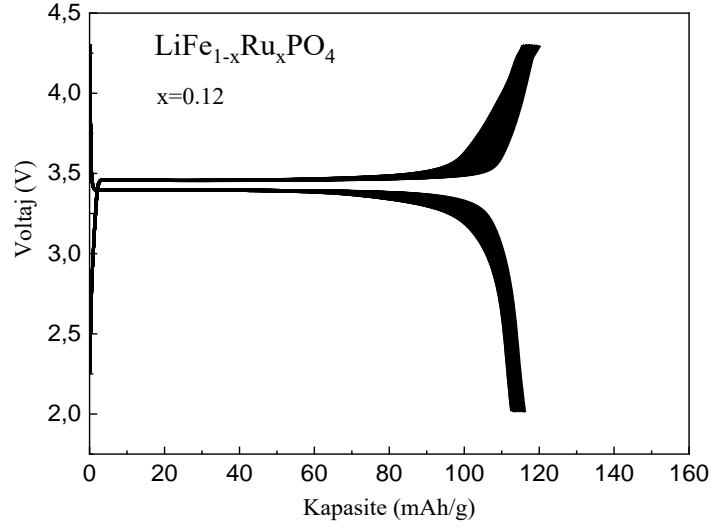
Şekil 3. 28. LiFe_{0.95}Ru_{0.05}PO₄ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.



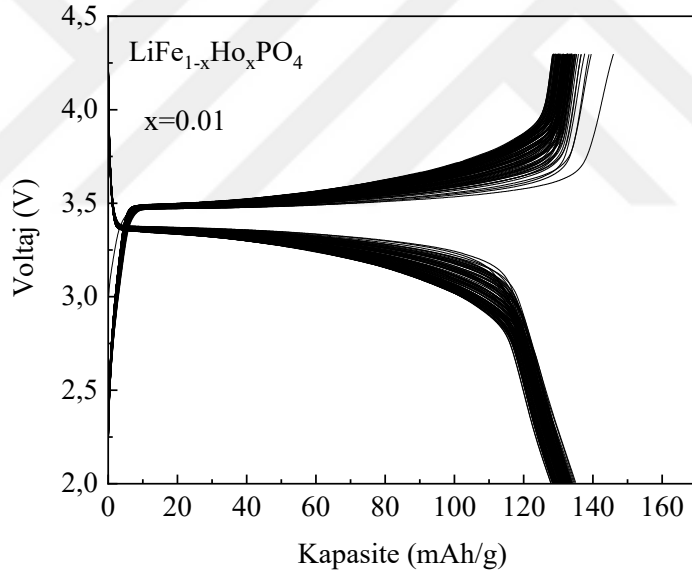
Şekil 3. 29. LiFe_{0.93}Ru_{0.07}PO₄ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.



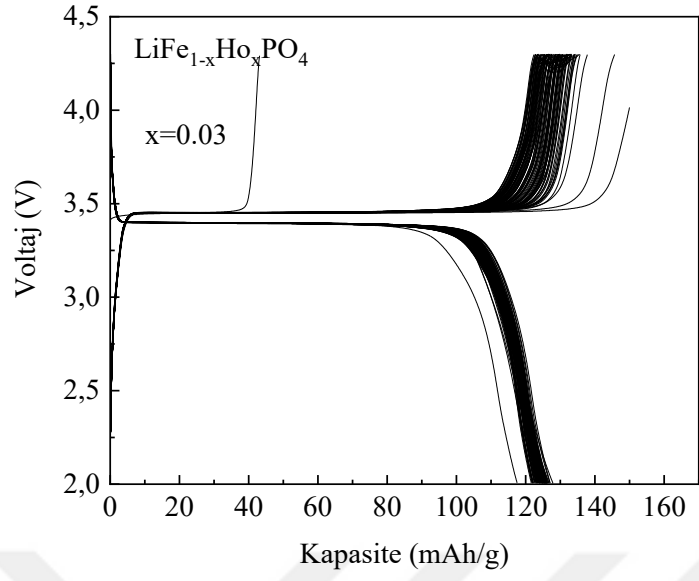
Şekil 3. 30. LiFe_{0.91}Ru_{0.09}PO₄ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.



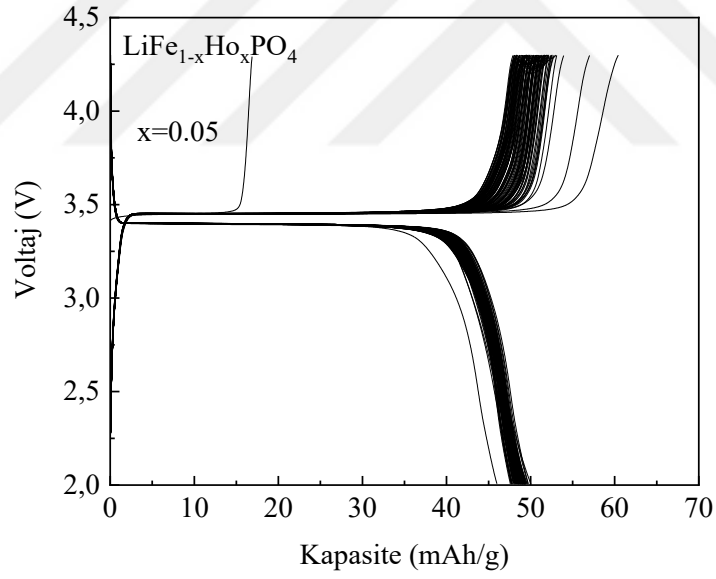
Şekil 3. 31. $\text{LiFe}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.



Şekil 3. 32. $\text{LiFe}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.



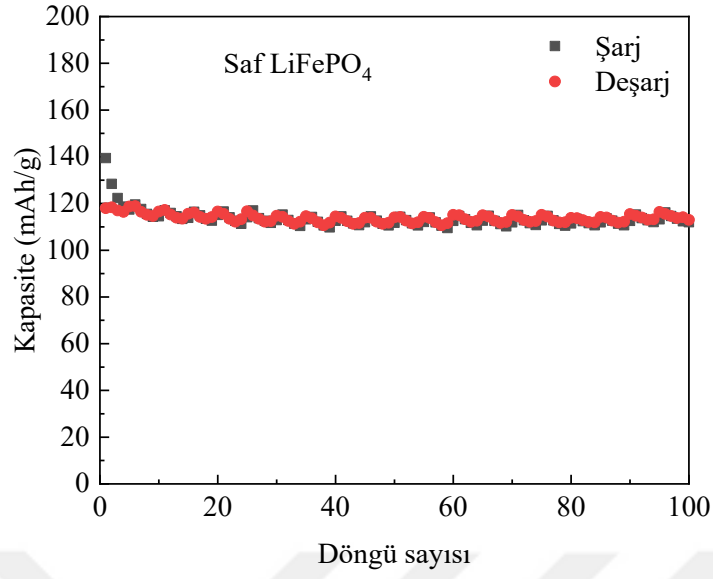
Şekil 3. 33. LiFe_{0.97}Ho_{0.03}PO₄ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.



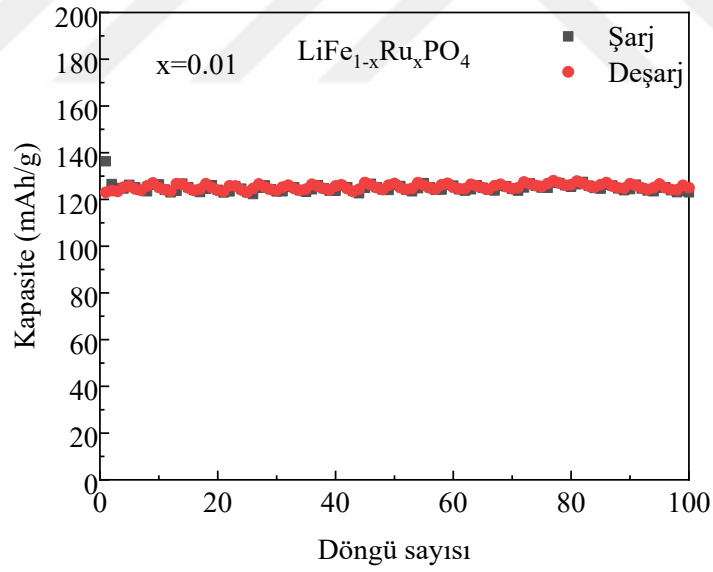
Şekil 3. 34. LiFe_{0.95}Ho_{0.05}PO₄ katot malzemesinin 2.0-4.3 V aralığındaki kapasite değişimi.

Ru katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin jeton piller haline getirilerek ölçülen pil kapasitelerinin döngü sayılarına bağlı değişimi Şekil 3.35-41 'de verilmiştir. Üretilen saf katot malzemesinin 100 döngü boyunca kapasitenin sabit kaldığı ve literatür ile uyumluluk gösterdiği anlaşılmaktadır [176]. Bu jeton pillerin 1, 25, 50 ve 100. döngü sonundaki kapasiteleri ve meydana gelen kapasite kayıpları Çizelge 3.8 'de verilmiştir. Ru katkılı pillerin kapasiteleri katkılama miktarına bağlı olarak genelde arttığı ve $x=0.03$ oranı için 1. Döngü kapasitesinin 144.75 mAh/g olduğu ancak daha yüksek döngülerde çok az bir düşüş gözlenmiştir. Ru katkılama miktarı $x=0.07$ için elde edilen kapasite değeri 147.58 mAh/g olarak elde edilmiştir. Bu sonucun oluşmasına temel etkenlerden biri Ru elementinin iyonik yarıçapının Fe elementinin iyonik yarıçapından küçük olmasıdır. Diğer bir neden ise Ru atomlarının kristal yapı içerisine yerleştiği ve Li^+ iyonlarının hareket alanını genişletmesi nedeniyle kapasite artışı olmuştur. Üretimi yapılan tüm Ru katkılı jeton pillerin döngü sayısına bağlı kapasite değerlerinin 100 döngü sonunda yaklaşık sabit ve karalı olduğu görülmektedir. Bu durum kristal yapının şarj/deşarj süreci boyunca değişmediği anlamına gelmektedir.

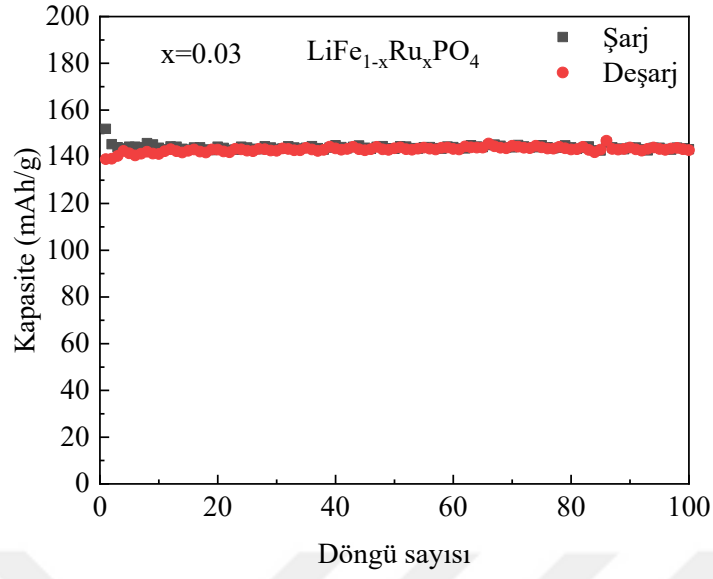
Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin jeton pil haline getirilerek ölçülen döngü sayısına bağlı kapasite değişimleri Şekil 3.42-44 'de verilmiştir. Döngü sayısına bağlı kapasitede değişimlerinin yaklaşık yatay bir seviyede kaldığı görülmektedir. Şarj edilebilir pillerde kapasitenin sabit kalması kristal yapının değişmediğinin bir göstergesidir. Saf LiFePO_4 katot malzemesinin kapasitesi $x=0.01$ oranında Ho katkılaması yapılan malzemenin kapasitesinden daha düşüktür. Ho katkılama oranı arttıkça kapasite değerleri buna bağlı kademeli bir şekilde azalmaktadır. Ho elementinin kristal yapı içerisinde çözünmesi ve daha küçük yapıda taneciklerin oluşması kapasite artışında önemli bir etken olmuştur. Katot malzemesinin kafes yapılarındaki gerilme sonucu oluşan boşlukların Li^+ iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmış olduğu ve kapasitenin artışına neden olmuştur. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 100 döngü boyunca oluşan kapasite değerleri ve kapasite kayıpları Çizelge 3.8 'de verilmiştir.



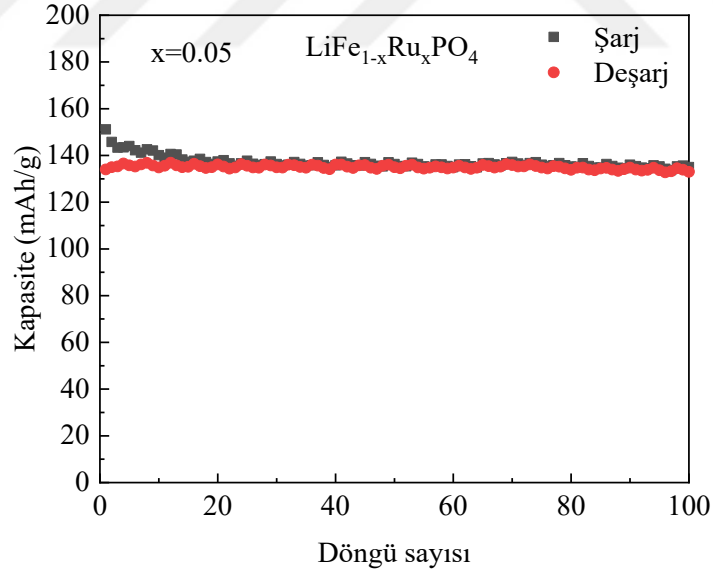
Şekil 3. 35. Saf LiFePO₄ katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



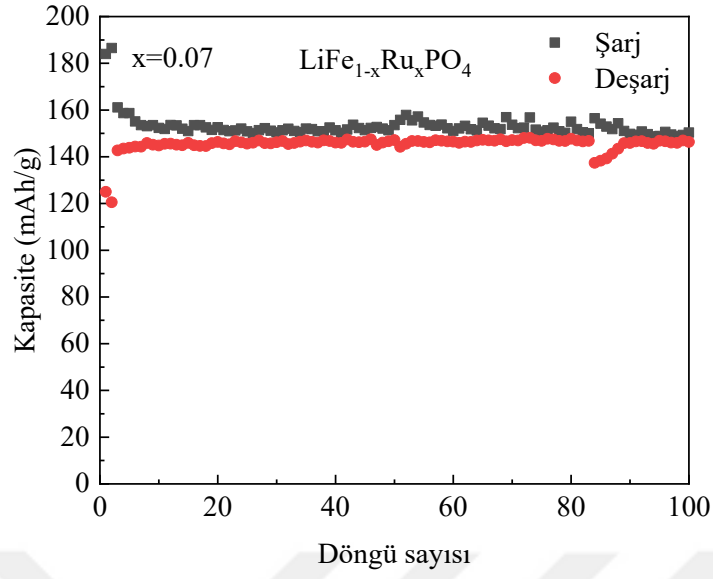
Şekil 3. 36. LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ (x=0.01) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



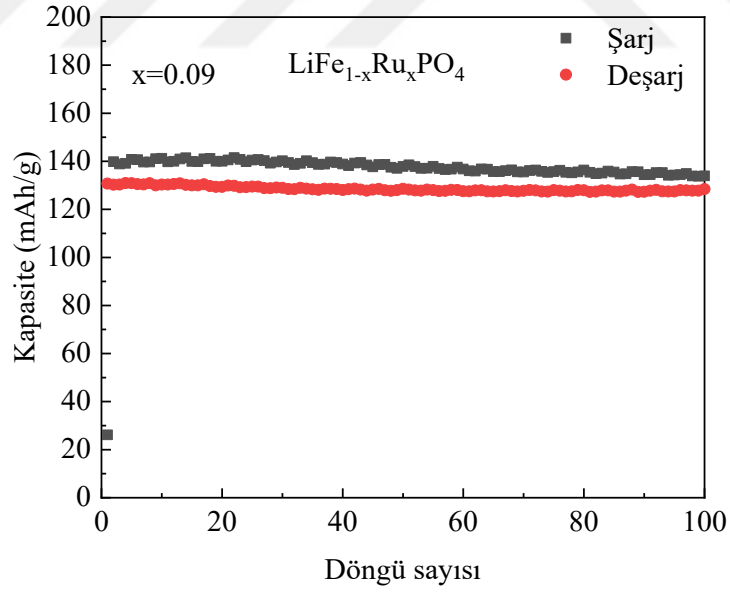
Şekil 3. 37. LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ (x=0.03) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



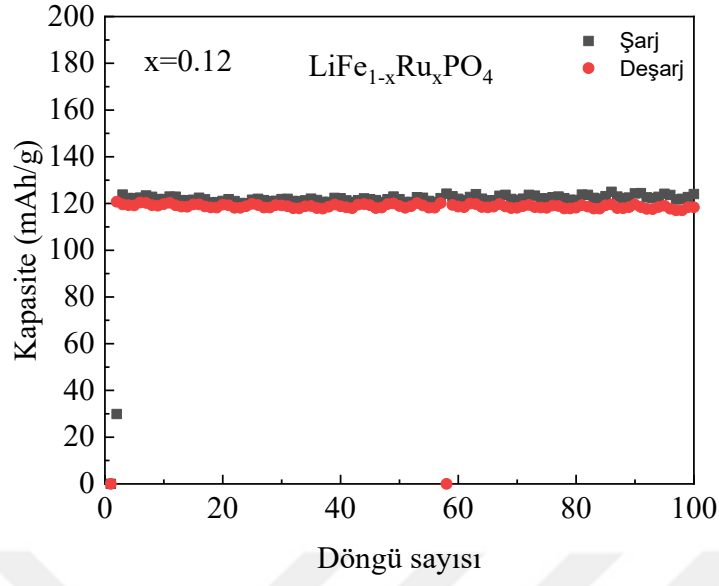
Şekil 3. 38. LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ (x=0.05) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



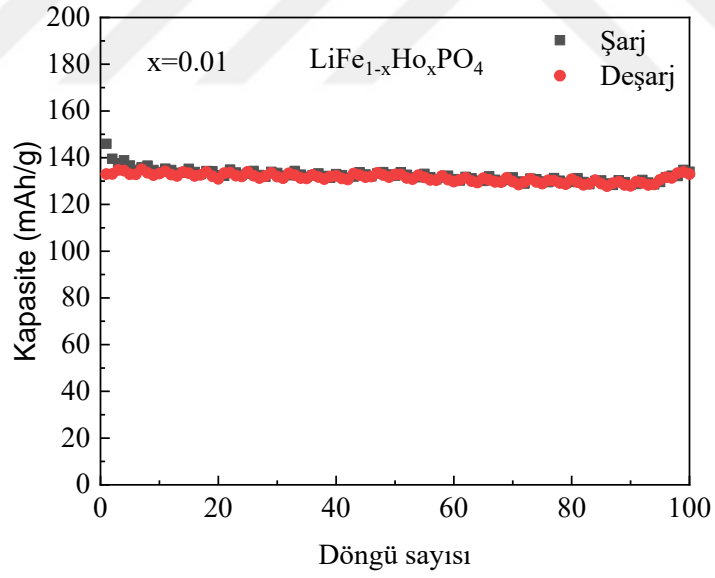
Şekil 3. 39. LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ (x=0.07) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



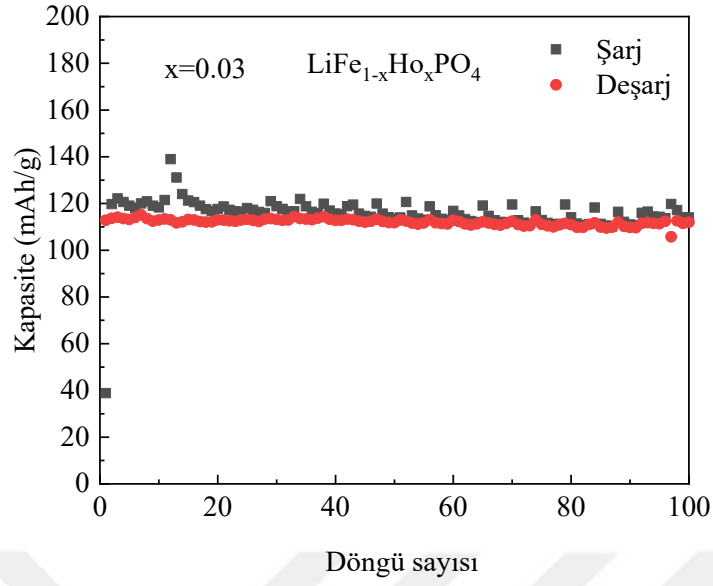
Şekil 3. 40. LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ (x=0.09) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



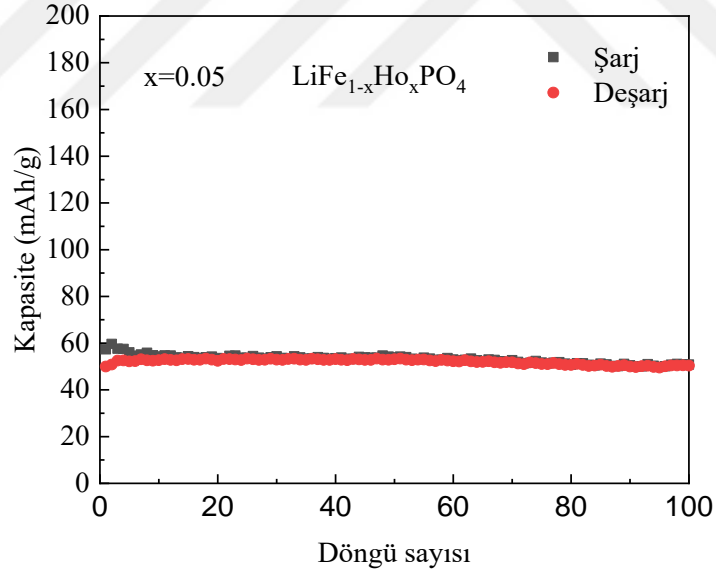
Şekil 3. 41. LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ (x=0.12) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



Şekil 3. 42. LiFe_{1-x}Ho_xPO₄ (x=0.01) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



Şekil 3. 43. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ (x=0.03) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.



Şekil 3. 44. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ (x=0.05) katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişim grafiği.

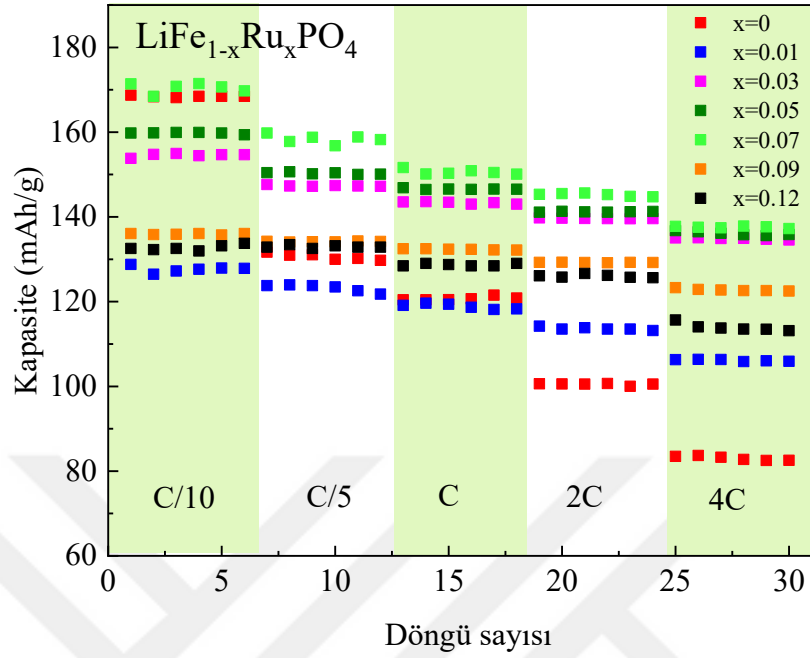
Çizelge 3. 8. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 100 döngüdeki kapasite değişimleri.

Malzeme	1.Döngü	25.Döngü	50.Döngü	100.Döngü	Kapasite kaybı
LiFePO_4	120.12	116.67	114.05	113	0.0593
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$	123.46	123.09	126.82	125	-0.0125
$\text{LiFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$	144.75	142.59	143.63	142.85	0.0131
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$	138.13	135.56	136.33	133	0.0371
$\text{LiFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$	147.58	145.62	147.12	146.34	0.0084
$\text{LiFe}_{0.91}\text{Ru}_{0.09}\text{PO}_4$	132.92	129.48	128.58	128.45	0.0171
$\text{LiFe}_{0.88}\text{Ru}_{0.12}\text{PO}_4$	120.12	120.05	120.01	120.00	0.0009
$\text{LiFe}_{0.99}\text{Ho}_{0.01}\text{PO}_4$	137.67	132.28	132.78	133	0.0339
$\text{LiFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$	130.99	130.29	129.63	123	0.0610
$\text{LiFe}_{0.95}\text{Ho}_{0.05}\text{PO}_4$	50.82	53.40	53.13	50.48	0.0067

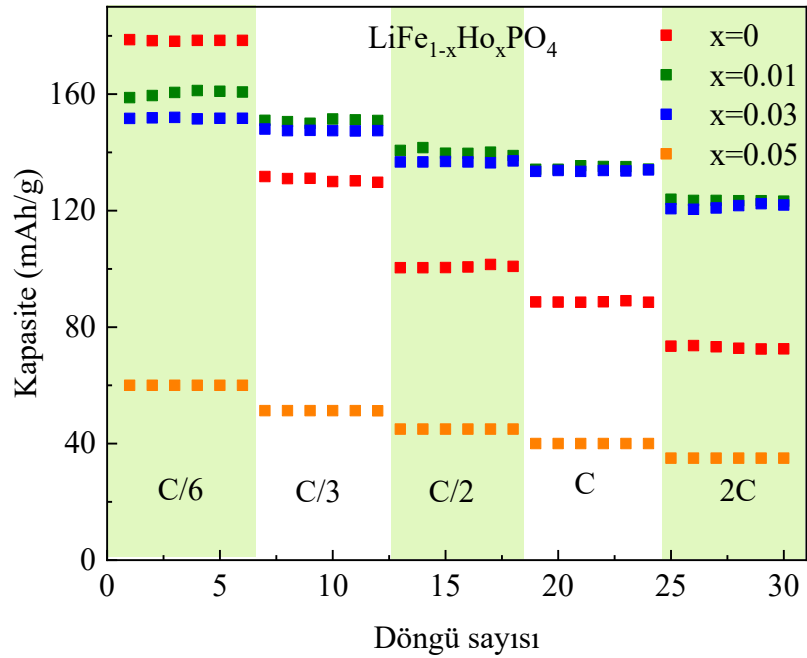
Üretimi yapılan Ru katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) oranları için jeton pil haline getirilmiş ve farklı tarama hızlarında kapasite değişimleri Şekil 3.45 'te gösterilmiştir. Farklı C oranlarında (C-rate) elde edilen pil performansları ticari uygulamalar için son derece önemli bir parametredir. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ jeton pilin $x=0.07$ oranı için C/10 'da kapasite değeri 170 mAh/g olarak ölçüldü ve daha yüksek hızlarda yapılan ölçümlerde kapasite değeri kademeli bir şekilde azalmıştır. Ru katkılı pillerde $x=0.05$ oranına sahip malzemeye kapasite değeri ise 160 mAh/g olarak ölçüldü. C oranları arttıkça bütün katot malzemelerinin kapasite değerlerinin kademeli olarak düştüğü görülmektedir. Bunun en temel nedeni tarama hızı arttıkça difüzyon hızının artmış olmasıdır.

Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri ($x=0.01, 0.03, 0.05$) oranları için jeton pil haline getirilmiş ve farklı akım oranlarında kapasite değişimleri Şekil 3.46 'da verilmiştir. En iyi kapasite oranı C/6 'da $x=0$ oranı için 170 mAh/g olarak ölçüldü. Ho katkılı malzemelerde en iyi kapasite değerinin $x=0.01$ oranında Ho katkılanması yapılan malzeme için 161.24 mAh/g elde edilmiştir. Bu oranlarda yapılan katkılamaalarda kapasitenin daha

kararlı olduğu görülmektedir. C oranları arttıkça bütün katot malzemelerinin kapasite değerlerinin kademeli olarak düştüğü görülmektedir.



Şekil 3. 45. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin farklı C oranlarında kapasite değişim grafiği.



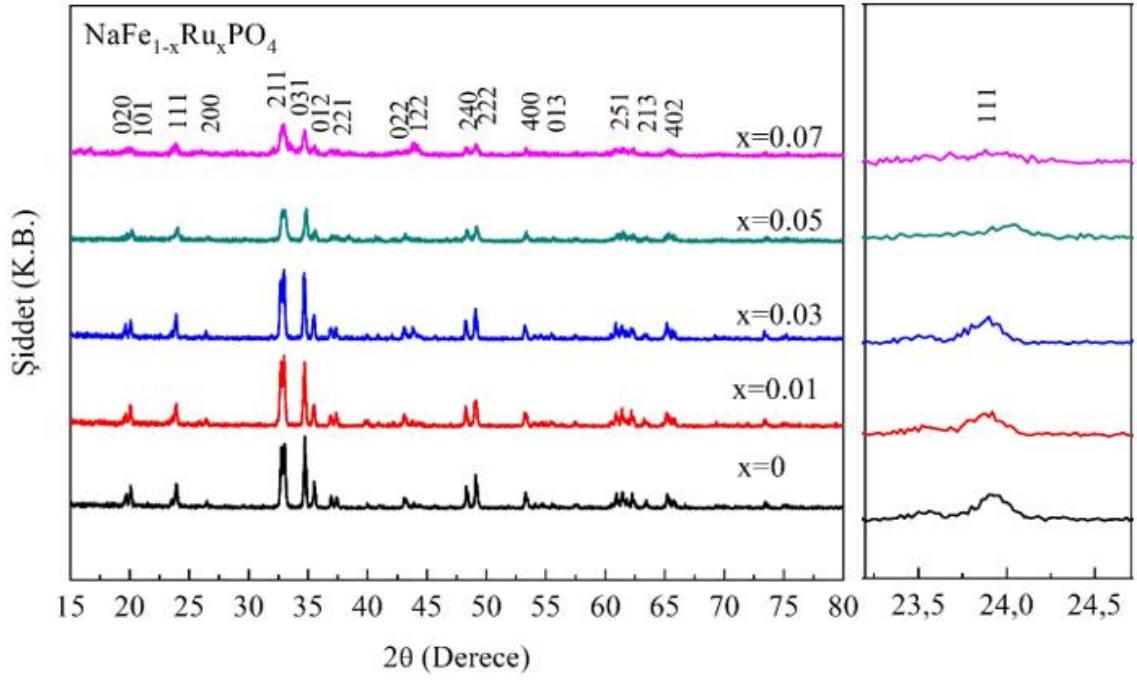
Şekil 3. 46. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin farklı C oranlarında kapasite değişim grafiği.

3.2. NaFePO₄ Katot Malzemesi

3.2.1. Fiziksel karakterizasyon analizleri

3.2.1.1. X-ışınları analiz sonuçları

Katıhal reaksiyon yöntemi kullanılarak üretilen NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ (x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri Şekil 3.47 'de gösterilmiştir. Saf NaFePO₄ katot malzemesinde safsızlık piklerinin oluşmadığı ve bu piklerin literatürde elde edilen kırınım desenleri ile birebir uyum göstermiştir. Üretilen saf NaFePO₄ katot malzemesinin uzay grubu Pmnb olan Maricite NaFePO₄ kristal yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır [183]. XRD kırınım desenleri detaylı incelendiğinde Ru katkılı malzemelerde herhangi bir safsızlık fazı gözlenmemiştir. Safsızlık fazının olmaması malzemede kristalleşmenin iyi olduğunu ve Ru atomlarının kristal yapıya girerek çözüldüğünü göstermektedir. Saf malzemede ve düşük oranlarda yapılan Ru katkılama oranında pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. XRD desenlerinde (211) ve (031) piklerinin şiddetli olması üretilen malzemelerde kristallenmenin iyi olduğunu göstermiştir. XRD kırınım desenlerinde x=0.05 ve 0.07 katkılama oranı için pik şiddetlerindeki azalma tanecik yapılarının birleşerek daha büyük tanecikler oluşturduğu ve kristal yapıda oluşan deformasyondan kaynaklanmaktadır. Ru katkılama miktarı arttıkça kafes parametreleri ve birim hücre hacim değerlerinde oluşan bu deformasyonların Şekil 3.47 'deki sağ panelde bulunan küçük grafikten açıkça görülmektedir. Sağ paneldeki grafiğin sağa doğru bir miktar kaymış olması kristal yapıdaki gerilme ve deformasyondan kaynaklanmaktadır. Malzemenin kristal yapısı içerisinde tanecik boyutlarının değişmesi elektrokimyasal özelliklerinin de değişmesinde etkili olmaktadır. Ru⁺⁴ elementinin iyonik yarıçapı (76 pm) Fe⁺² elementinin iyonik yarıçapından (78 pm) daha küçük olduğu bilinmektedir. Ru atomlarının Fe atomları ile yer değiştirmesi nedeni ile kafes gerilmelerinin birim hücre hacim azalmasına neden olacağı Çizelge 3.9 'da verilen birim hücre hacim oranındaki azalmadan anlaşılmaktadır. Ru elementinin katkılama miktarına bağlı olarak birim hücre hacim değişimleri Çizelge 3.9 'dan elde edilen veriler kullanılarak Şekil 3.49 grafiği çizilmiştir. Buna göre en düşük birim hücre hacim oranı değerleri saf NaFePO₄ katot malzemesi için elde edilmiştir. Daha yüksek katkılama oranlarında Ru elementinin kristal yapı içerisinde çözünmesinden kaynaklanan kristal yapıdaki deformasyondan dolayı birim hücre hacim oranında kısmen bir düşüş meydana geldiği Çizelge 3.9 'dan anlaşılmaktadır. Bir malzemenin kristal yapısındaki taneciklerin küçük ve kristal yapının boşluklu yapıda olması Na⁺ iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmakta ve buna bağlı olarak pil performansını arttırmaktadır [79].

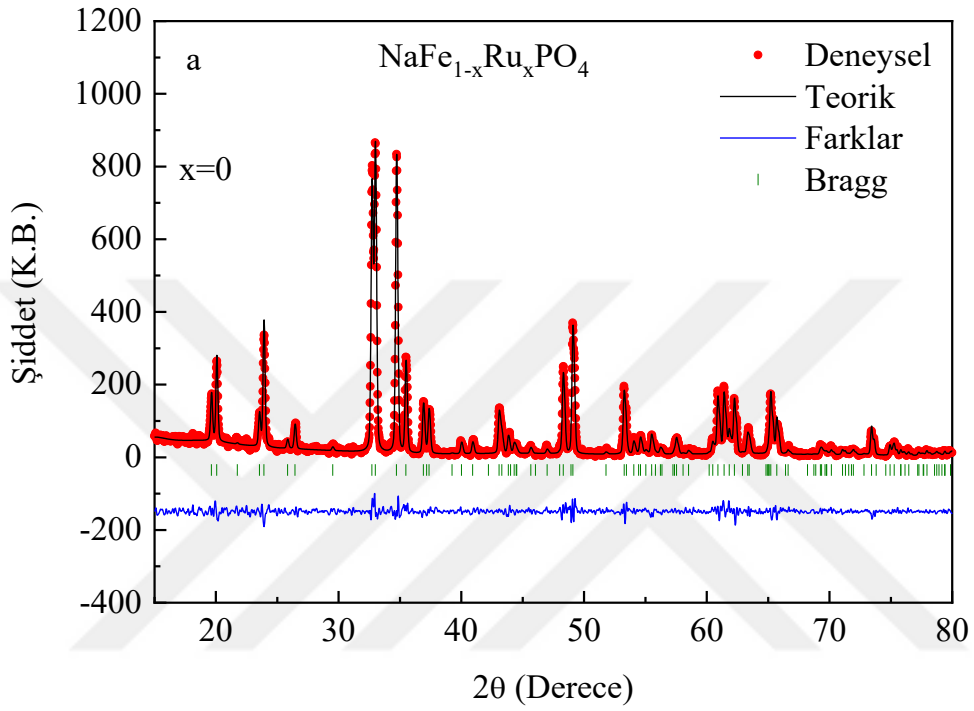


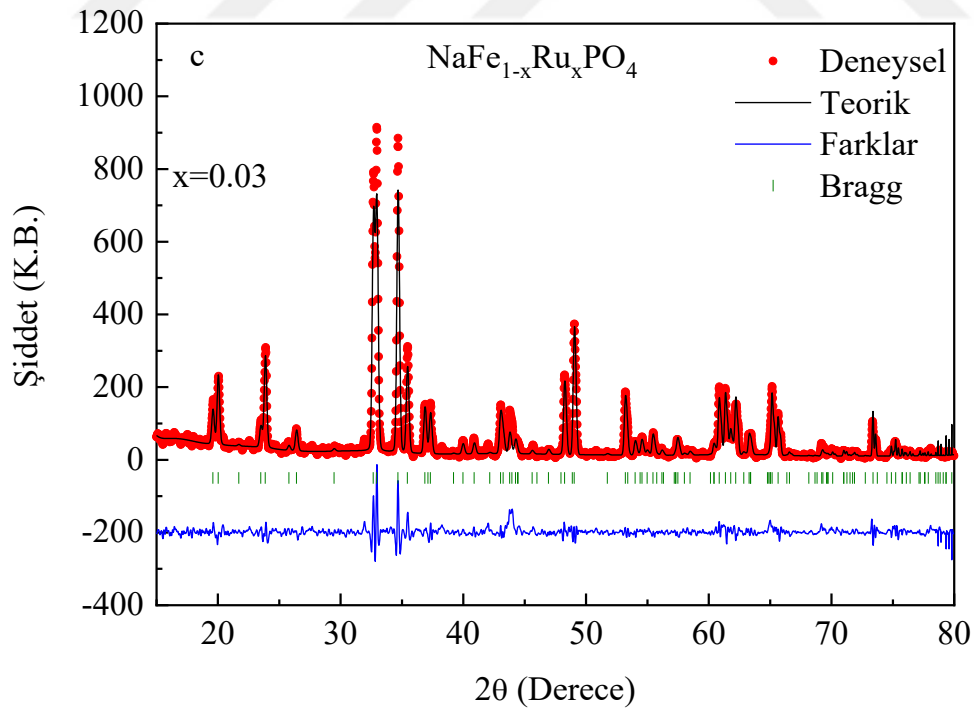
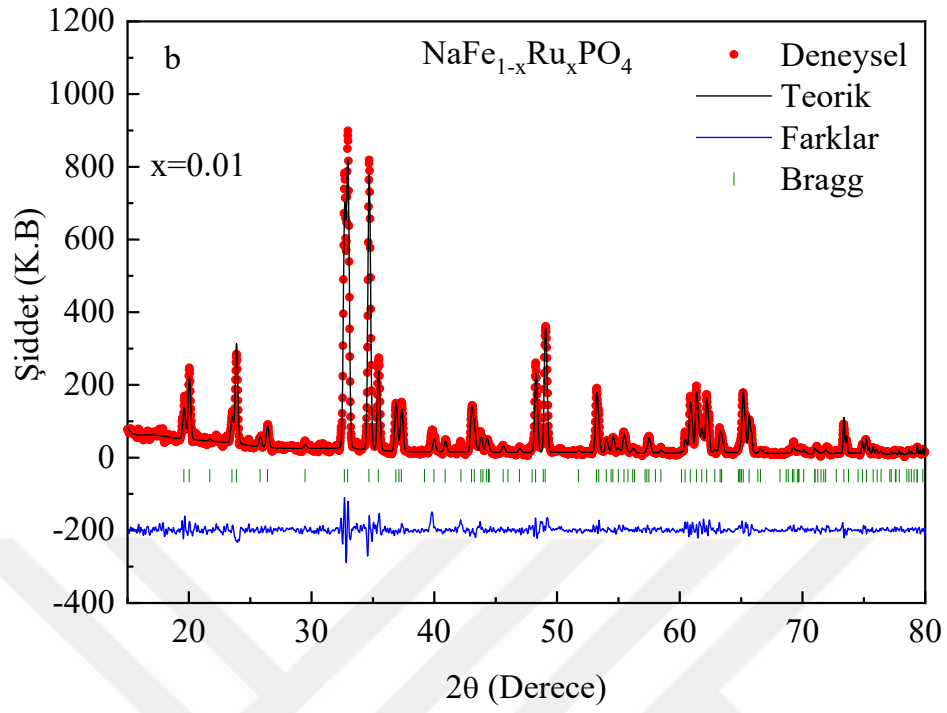
Şekil 3. 47. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri.

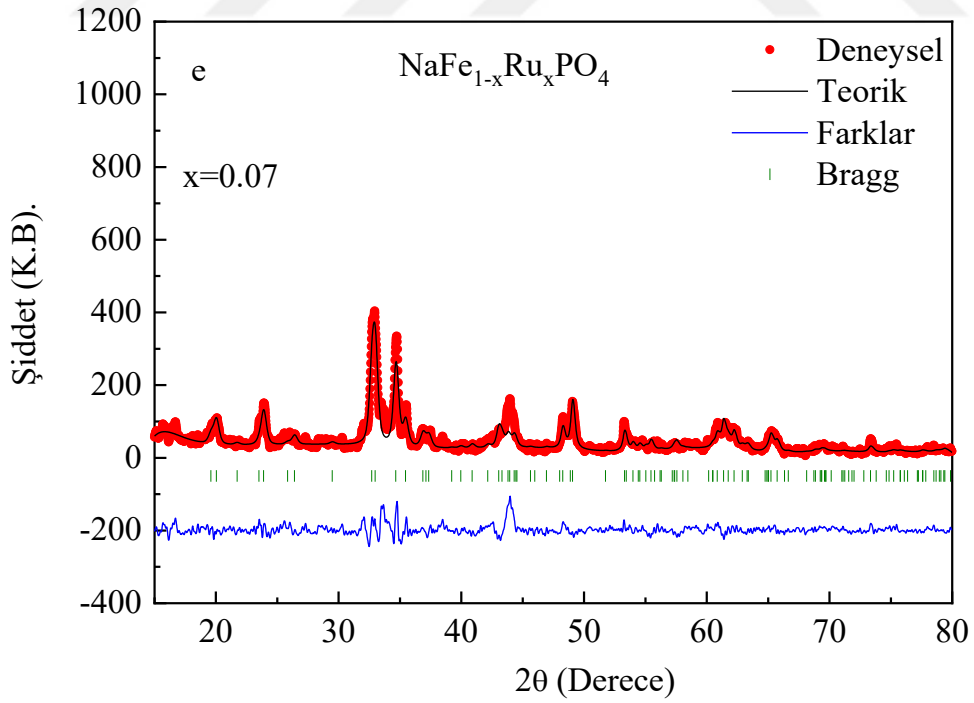
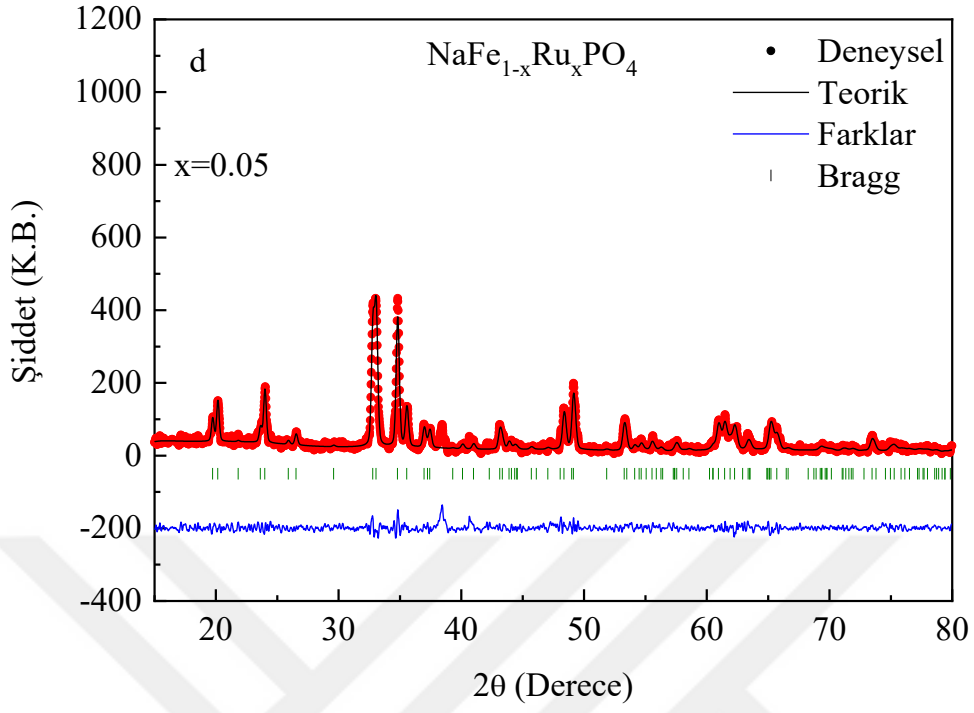
Üretilen saf ve Ru katkılı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kafes parametreleri, hacim oranları, wR ve Rf değerleri açık kaynak kodlu GSAS-II programı ile Maricite NaFePO_4 cif dosyası kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemine göre hesaplanmıştır. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin deneysel, teorik, deneysel ve teorik hesaplamalar arasındaki fark ile bragg pik pozisyonları Şekil 3.48a-e 'de gösterilmektedir. Saf NaFePO_4 katot malzemesinde ve düşük katkılı Ru katot malzemelerinde pik şiddetlerinin arttığı ancak daha yüksek katkı oranlarında ise pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmektedir. Pik şiddetlerinin artmasının temel nedeni Ru elementinin kristal yapıda çözülmüş olmasıdır. Fakat daha yüksek katkı oranlarında malzemenin kristal yapısında meydana gelen kafes gerilmelerinin ve deformasyonların artmasına bağlı olarak pik şiddetleri azalmıştır. Ayrıca Na^+ atomlarının iyonik yarıçapının (102 pm) Li^+ atomlarının iyonik yarıçapından (76 pm) daha büyük olması NaFePO_4 bileşiğinin LiFePO_4 bileşiği ile kıyaslandığında daha büyük bir birim hücre hacmine sahip olması gerektiği verilen Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.9 'dan anlaşılmaktadır.

XRD kırınım desenlerinden elde edilen kafes parametreleri, birim hücre hacmi, wR ve Rf değerleri Çizelge 3.9 'da gösterilmiştir. Farklı Ru katkı miktarına bağlı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri genel olarak Ru katkı miktarlarına bağlı olarak azalmaktadır. Kafes parametreleri incelendiğinde birim hacimdeki azalmanın nedeni kristal düzlemleri arasındaki uzaklığı temsil eden a parametresinin

azalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca c kristal parametresinin azalması kristal yapı içerisinde boşluklu yapının azalmış olması muhtemeldir. Kristal yapıdaki boşlukların jeton pillerin performansı üzerinde ve Na^+ iyonlarının yerleşme/ayrılma reaksiyonunda nasıl bir etki edeceği elektrokimyasal analizler bölümünde detaylı olarak tartışılacaktır.



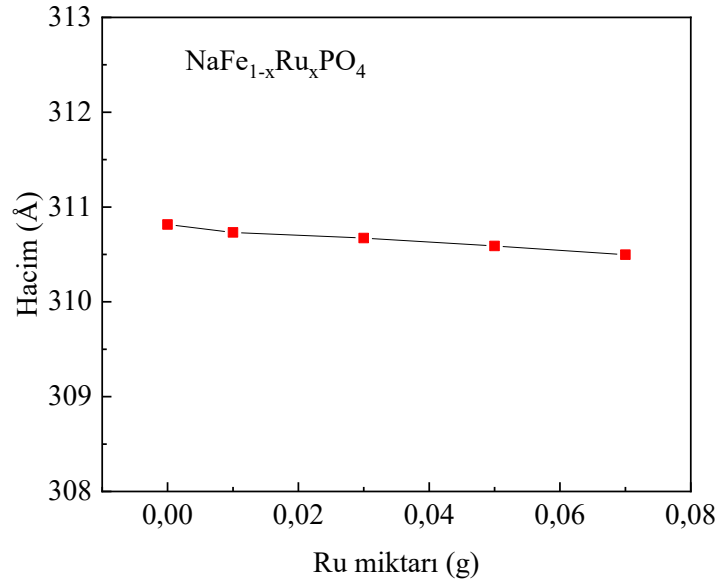




Şekil 3. 48. NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemeleri kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemi ile elde edilen grafikler. a) x=0, b) 0.01, c) 0.03, d) 0.05, e) 0.07)

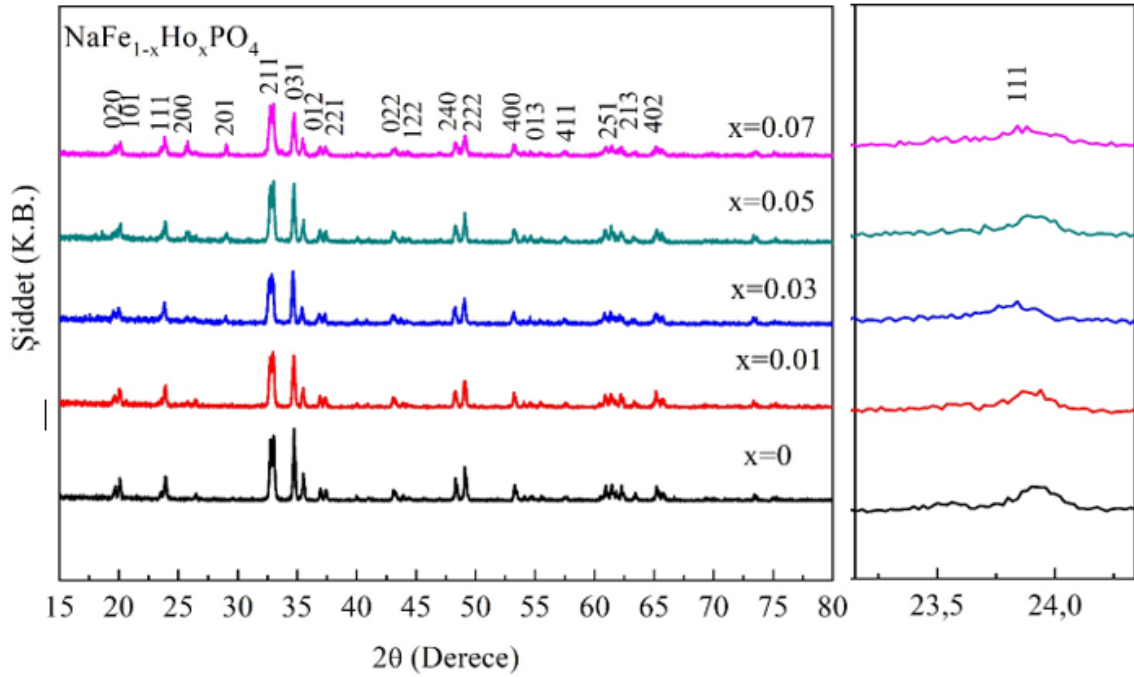
Çizelge 3. 9. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal parametreleri, hacim oranları, wR ve Rf değerleri.

Malzeme	Kafes Parametreleri (Å)	Hacim (Å ³)	wR (%)	Rf (%)
NaFePO_4	a=6.860329 ± 0.000205 b=8.981196 ± 0.000240 c=5.039710 ± 0.000138	310.816 ± 0.011	16.73	6.10
$\text{NaFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$	a= 6.862507 ± 0.000231 b= 8.983586 ± 0.000250 c= 5.041880 ± 0.000150	310.732 ± 0.012	17.93	10.08
$\text{NaFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$	a=6.863404 ± 0.000271 b=8.983113 ± 0.000072 c=5.040529 ± 0.000037	310.672 ± 0.010	21.97	12.17
$\text{NaFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$	a=6.869326 ± 0.000528 b=8.983569 ± 0.000650 c=5.044296 ± 0.000381	310.589 ± 0.030	19.95	9.07
$\text{NaFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$	a=6.853638 ± 0.001546 b=8.988880 ± 0.002308 c=5.041622 ± 0.001158	310.497 ± 0.178	21.60	10.85



Şekil 3. 49. Farklı Ru katkılama miktarına bağlı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri grafiği.

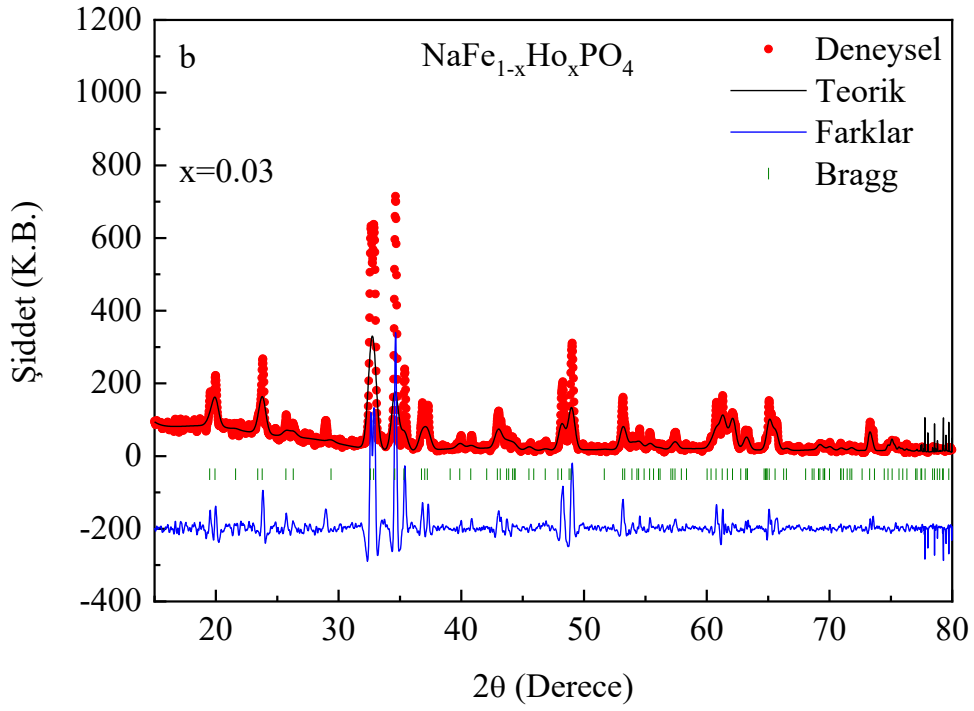
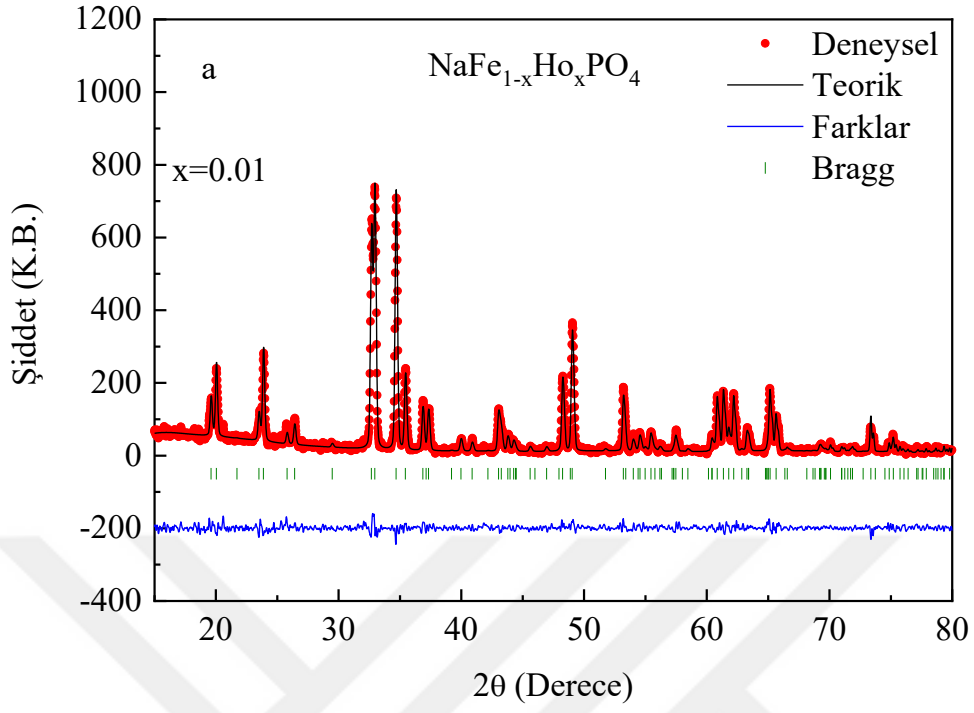
Ho katkılı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri Şekil 3.50 'de gösterilmektedir. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerine ait XRD kırınım desenleri incelendiğinde safsızlık piklerinin oluşmadığı ve Ho elementinin kristal yapı içerisinde çözündüğü anlaşılmaktadır. Ancak XRD desenlerinde pik şiddetlerinin yüksek Ho katkılama oranına bağlı olarak kısmen bir azalma olduğu ve bu durum tanecik boyutunun artması ile ilişkilendirilmektedir [146]. Üretimi yapılan katot malzemelerinde Ho^{+3} elementinin iyonik yarıçapının (104 pm) Fe^{+2} elementinin iyonik yarıçapına (78 pm) oranla daha büyük olması malzemenin kristal yapısı içerisinde stres birikimine ve gerilmelere neden olacaktır. Katot malzemelerinin kristal yapısında oluşan bu stres ve gerilmeler Şekil 3.50 'nin sağ panelinde gösterilen (111) pikinde kaymaya ve genişlemeye neden olduğu açıkça görülmektedir. XRD desenlerindeki kırınım piklerin sağa doğru kayması katkılanan Ho elementinin Fe elementi ile kıyaslandığında daha büyük iyonik yarıçapa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ho katkılaması ile birlikte birim hücre hacminin ve tanecik yapısının büyümesi Ho elementinin bir kısmının yapıya yerleştiği ve kristal yapı içerisinde çözündüğü anlaşılmaktadır. Malzemelerin kristal yapısı içerisinde oluşan bu değişimlerin pil performansına nasıl etki edeceği ilerleyen bölümlerde daha detaylı olarak tartışılacaktır. Daha yüksek oranlarda yapılan katkılamalarda tanecik boyutunun ve birim hücre hacminin büyümesine bağlı olarak pil performansları olumsuz bir şekilde etkilenmesi muhtemeldir.

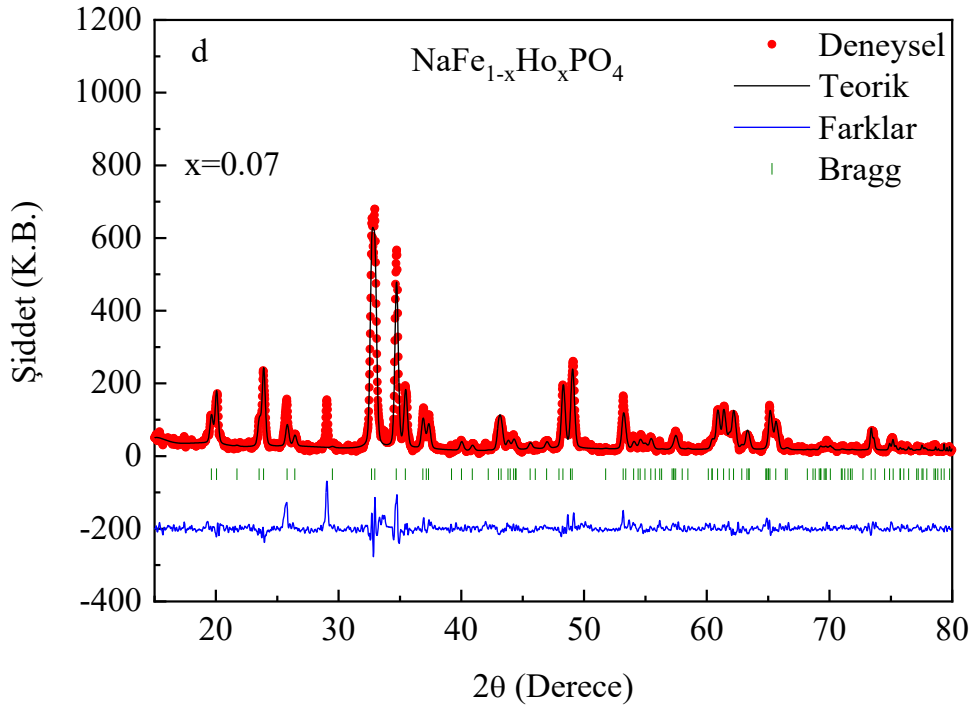
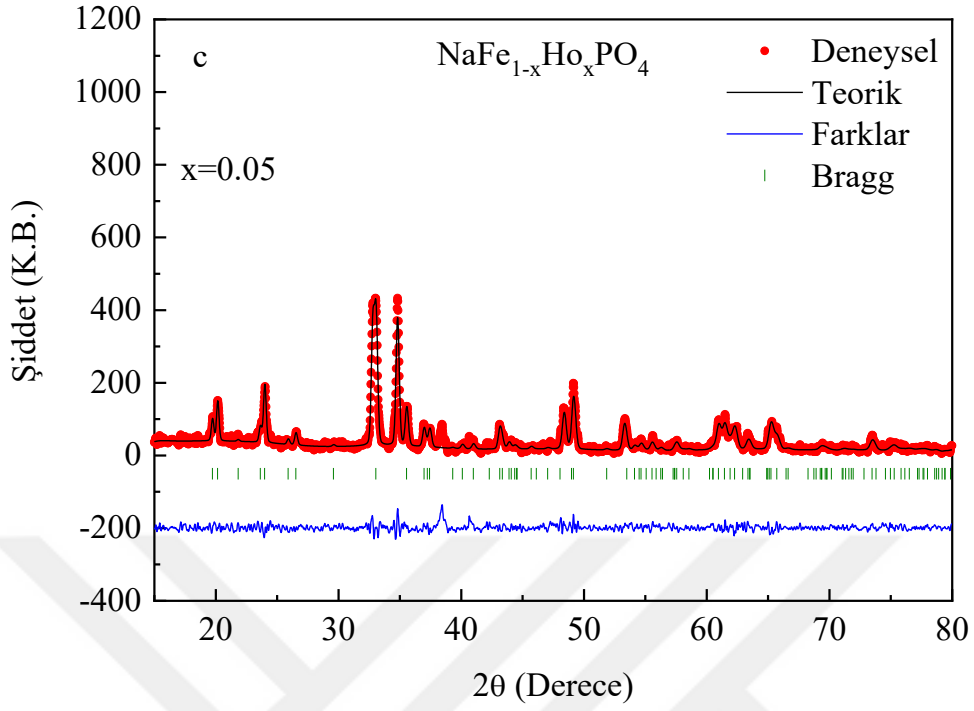


Şekil 3. 50. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri.

Ho katkılı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri için açık kaynak kodlu GSAS-II programı ile Maricite NaFePO_4 katot malzemesinin cif dosyası kullanılarak XRD kırınım desenlerinden elde edilen kafes parametreleri, birim hücre hacmi, wR ve R_f değerleri Rietvelt-refinement yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin bu yöntemine göre hesaplanan deneysel, teorik, deneysel ve teorik hesaplamalar arasındaki fark ile bragg pik pozisyonları Şekil 3.51a-d 'de gösterilmektedir. Bu grafikler incelendiğinde $x=0.05$ oranı için pik şiddetlerinin azalması yapıdaki deformasyondan ve tanecik büyümelerinden kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak kristal yapıda stres birikimine bağlı olarak gerilmeler ve deformasyonlar oluşmaktadır. [142]. Ayrıca $x=0.03$ oranı için deneysel ve teorik değerler arasındaki farkın büyük olduğu görülmüştür.

$\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin XRD kırınım desenlerinden elde edilen kafes parametreleri, birim hücre hacmi, wR ve R_f değerleri Çizelge 3.10 'da gösterilmiştir. En küçük birim hücre hacminin $x=0.07$ oranı için olduğu ve kafes parametreleri olan a ve c değerlerinin değişimlerine bakıldığında kısmen bir artışın meydana geldiği Çizelge 3.10 'dan anlaşılmaktadır. En küçük birim hücre hacim değeri için Ho elementinin Fe atomları ile yer değiştirdiği ve kristal yapı içerisinde çözündüğü sonucu ortaya çıkmaktadır. Ho katkılama miktarına bağlı olarak birim hücre hacim değişim grafiği Çizelge 3.10 'dan elde edilen veriler kullanılarak Şekil 3.52 grafiği çizilmiştir.

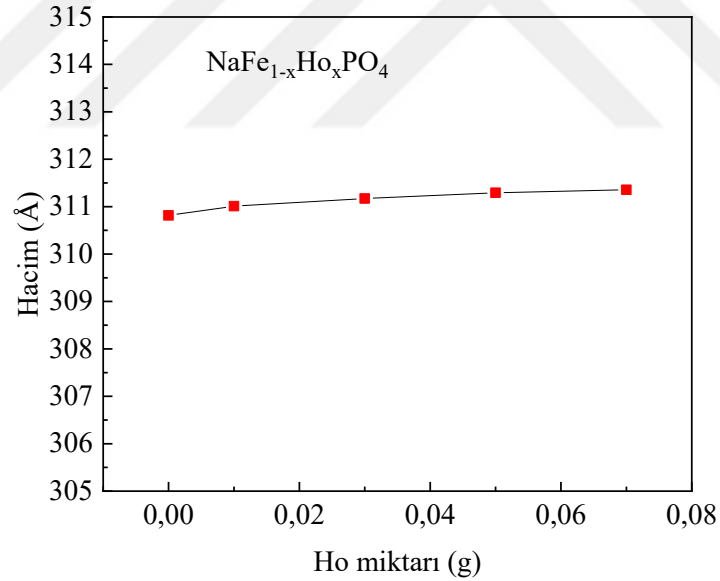




Şekil 3. 51. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemeleri kullanılarak Rietvelt-refinement yöntemi ile elde edilen grafikler. a) $x = 0.01$, b) 0.03 , c) 0.05 , d) 0.07

Çizelge 3. 10. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal parametreleri, hacim oranları, wR ve Rf değerleri.

Malzeme	Kafes Parametreleri (Å)	Hacim (Å ³)	wR (%)	Rf (%)
$\text{NaFe}_{0,99}\text{Ho}_{0,01}\text{PO}_4$	a=6.865258 ± 0.000208 b=8.985502 ± 0.002320 c=5.042973 ± 0.000138	311.009 ± 0.011	15.89	6.95
$\text{NaFe}_{0,97}\text{Ho}_{0,03}\text{PO}_4$	a=6.866990 ± 0.000014 b=8.987119 ± 0.000017 c=5.044184 ± 0.000009	311.172 ± 0.001	36.15	16.00
$\text{NaFe}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{PO}_4$	a=6.868938 ± 0.000551 b=8.983869 ± 0.000686 c=5.044498 ± 0.000400	311.294 ± 0.031	20.30	10.80
$\text{NaFe}_{0,93}\text{Ho}_{0,07}\text{PO}_4$	a=6.885930 ± 0.000433 b=8.989229 ± 0.000497 c=5.044652 ± 0.000279	311.354 ± 0.023	20.62	10.28



Şekil 3. 52. Farklı Ho katkılama miktarına bağlı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri grafiği.

$\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin katkılama miktarına bağlı olarak muhtemel oksijen derişimleri Çizelge 3.11 'de görölmektedir. Bu çizelgede yapılan tüm hesaplamalar $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_{4+y}$ formülündeki y oranları M=Ru, Ho elementleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Çizelge 3.11 detaylı incelendiğinde kristal yapı içerisinde Ru ve Ho

katkılama miktarları arttıkça kristal yapı içerisinde oksijen derişimlerinin arttığı görülmektedir. Üretimi yapılan katot malzemeleri için hesaplanan oksijen değişimlerinin pil performanslarına etkisi elektrokimyasal analizler bölümünde ayrıca tartışılacaktır.

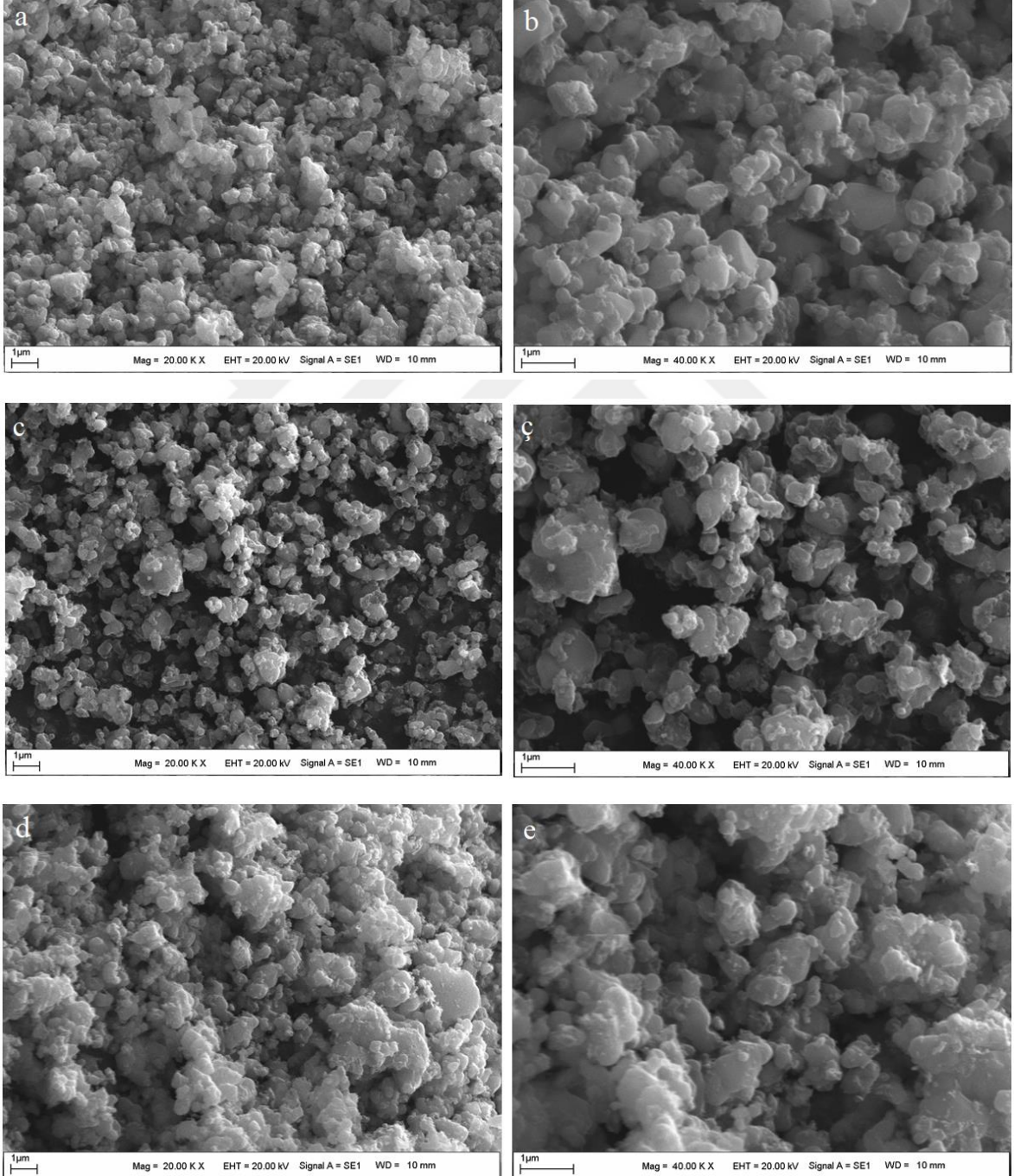
Çizelge 3. 11. Ru ve Ho katkılı katot malzemelerinin muhtemel oksijen derişimleri

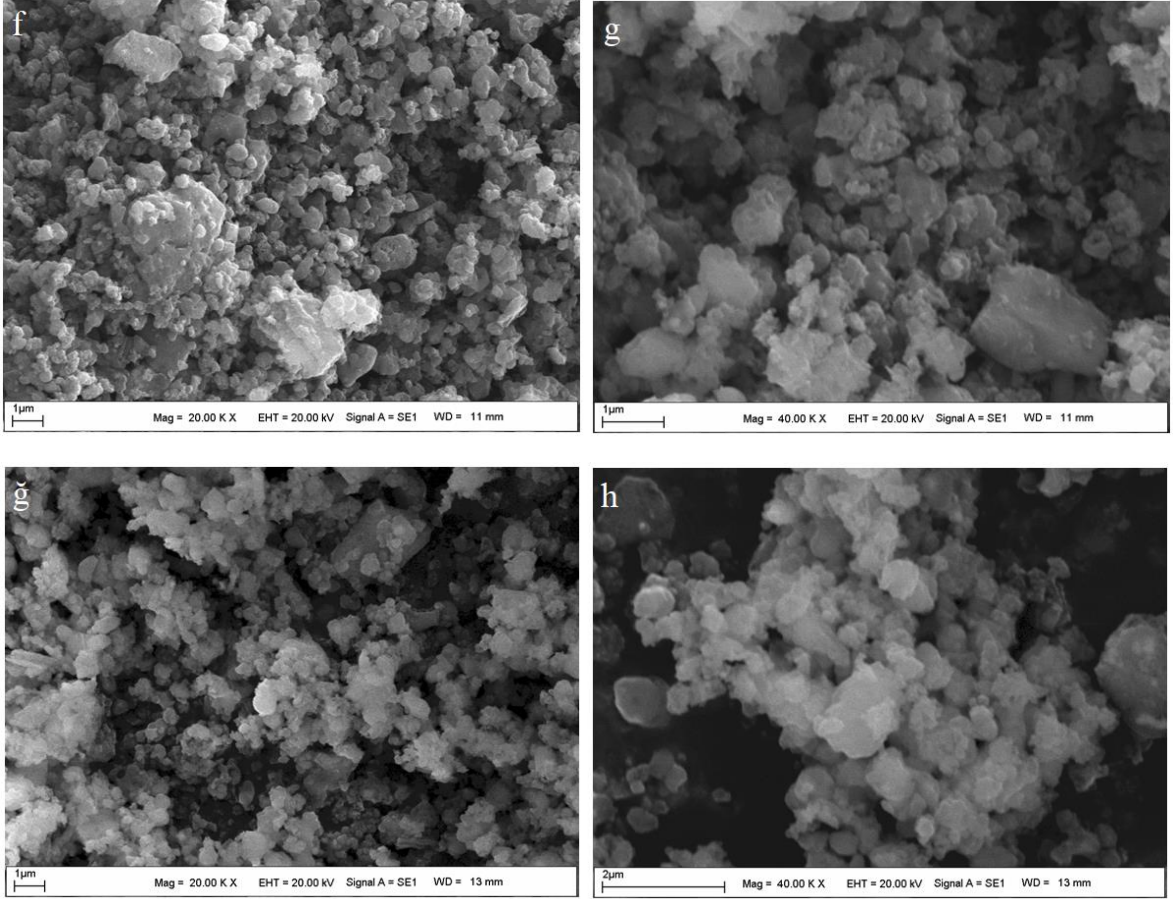
Malzeme	y- oranı (O ₂)	Malzeme	y- oranı (O ₂)
NaFePO ₄	0	NaFe _{0,99} Ho _{0,01} PO ₄	0.005
NaFe _{0,99} Ru _{0,01} PO ₄	0.01	NaFe _{0,97} Ho _{0,03} PO ₄	0.015
NaFe _{0,97} Ru _{0,03} PO ₄	0.03	NaFe _{0,95} Ho _{0,05} PO ₄	0.025
NaFe _{0,95} Ru _{0,05} PO ₄	0.05	NaFe _{0,93} Ho _{0,07} PO ₄	0.035
NaFe _{0,93} Ru _{0,07} PO ₄	0.07		

3.2.1.2. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları

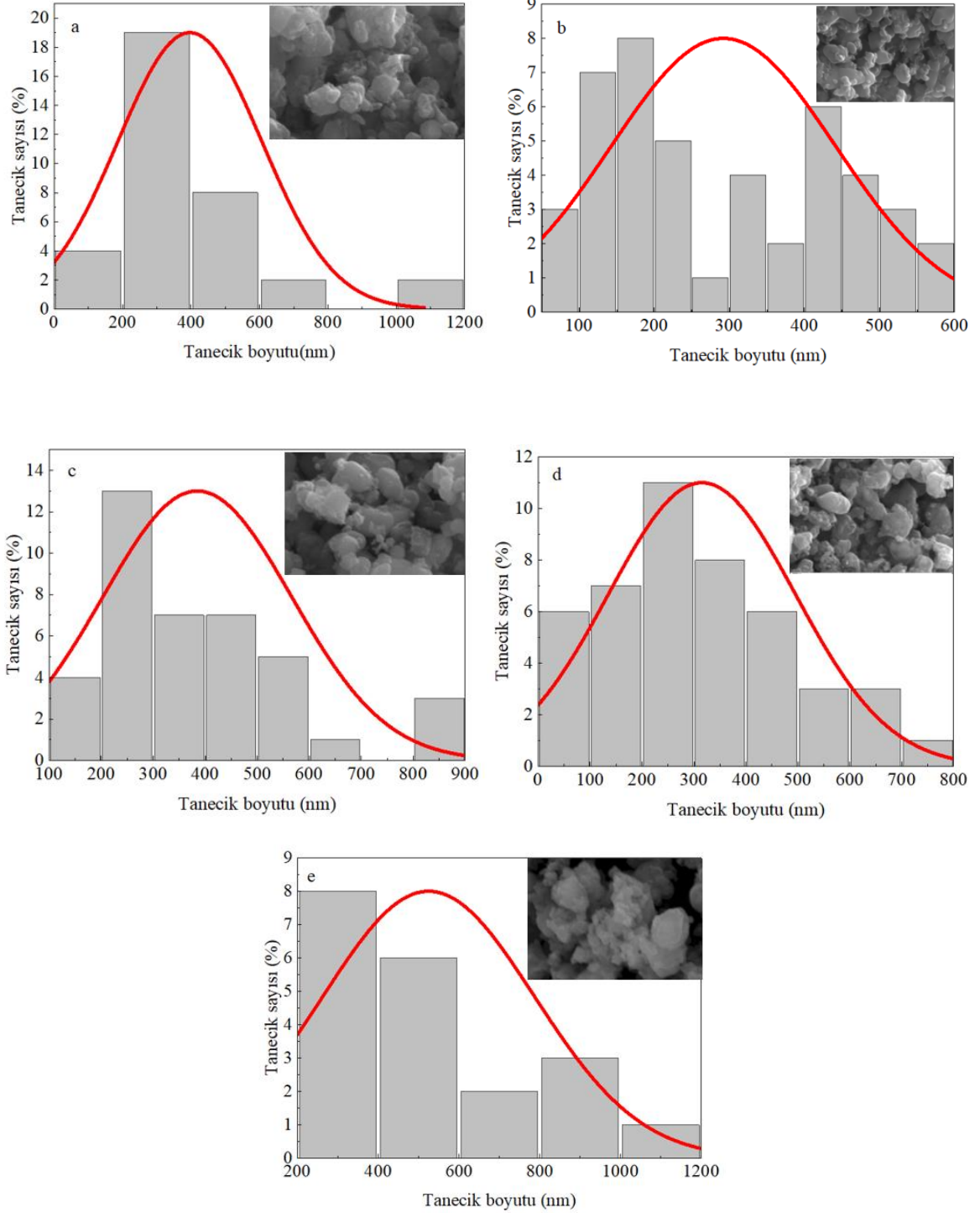
Üretimi yapılan saf NaFePO₄ katot malzemesi ile Ru katkılama miktarlarına bağlı toz halindeki malzemelerin sırasıyla sırasıyla 20 kx ve 40 kx büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.53 'te gösterilmektedir. Saf NaFePO₄ katot malzemelerinin yüzey oluşumları incelendiğinde küresel yapıdaki tanecikler gözlenmiş ve elde edilen SEM görüntülerinin literatür ile uyumlu oldukları anlaşılmıştır [176]. NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin (x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) oranları için üretilen malzemelerin SEM görüntülerinde x=0.03 oranı için küçük ve boşluklu yapılar gözlenmiştir. Yüksek Ru katkılama oranlarında tanelerin birleşerek daha büyük taneler oluşturduğu ve boşluklu yapıların azaldığı görülmektedir. Böyle bir küresel morfolojinin malzemenin elektrokimyasal performansına olan etkisi elektrokimyasal analizler bölümlerinde tartışılacaktır. Ru katkılı malzemelerde için hesaplanan tanecik boyutlarının ortalama 200-500 nm olduğu Çizelge 3.12 'de görülmektedir. Bu çizelgede görüldüğü gibi Ru elementinin kristal yapı içerisinde çözünmesinden kaynaklanan tanecik büyümeleri meydana gelmiştir. NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin SEM görüntüleri kullanarak elde edilen ortalama tanecik boyutları Şekil 3.54 'teki grafikte verilmiştir. Bu grafiğe göre Ru elementinin kademeli olarak artmasına bağlı olarak histogram eğrileri sağa doğru kaymıştır. Ru katkılı sodyum iyon malzemeler lityum iyon katot malzemeleri ile kıyaslandığında birim hücre hacminin büyük olmasında ve kristal yapıda büyük tanelerin olmasının temel nedenlerinden biri olarak Na⁺ elementinin iyonik yarıçapının (102 pm) Li⁺ elementinin iyonik yarıçapından (76 pm)

kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Ru^{+4} elementinin iyonik yarıçapının (76 pm) Fe^{+2} elementinin iyonik yarıçapından (78pm) küçük olması kristalin birim hücre hacminin azalmasında etkili olmuştur. Ru elementinin kristal yapıda çözünmesi birim hücre hacminde stres ve gerilmelere neden olacaktır. Tanecik boyutlarındaki değişim katot malzemesinin sentezi sürecinde ilave edilen glikozun sinterleme işlemi sırasında partikülün büyümesini engellemiş ve ortalama tanecik boyutunun azalmasında etkili olmuştur [141].





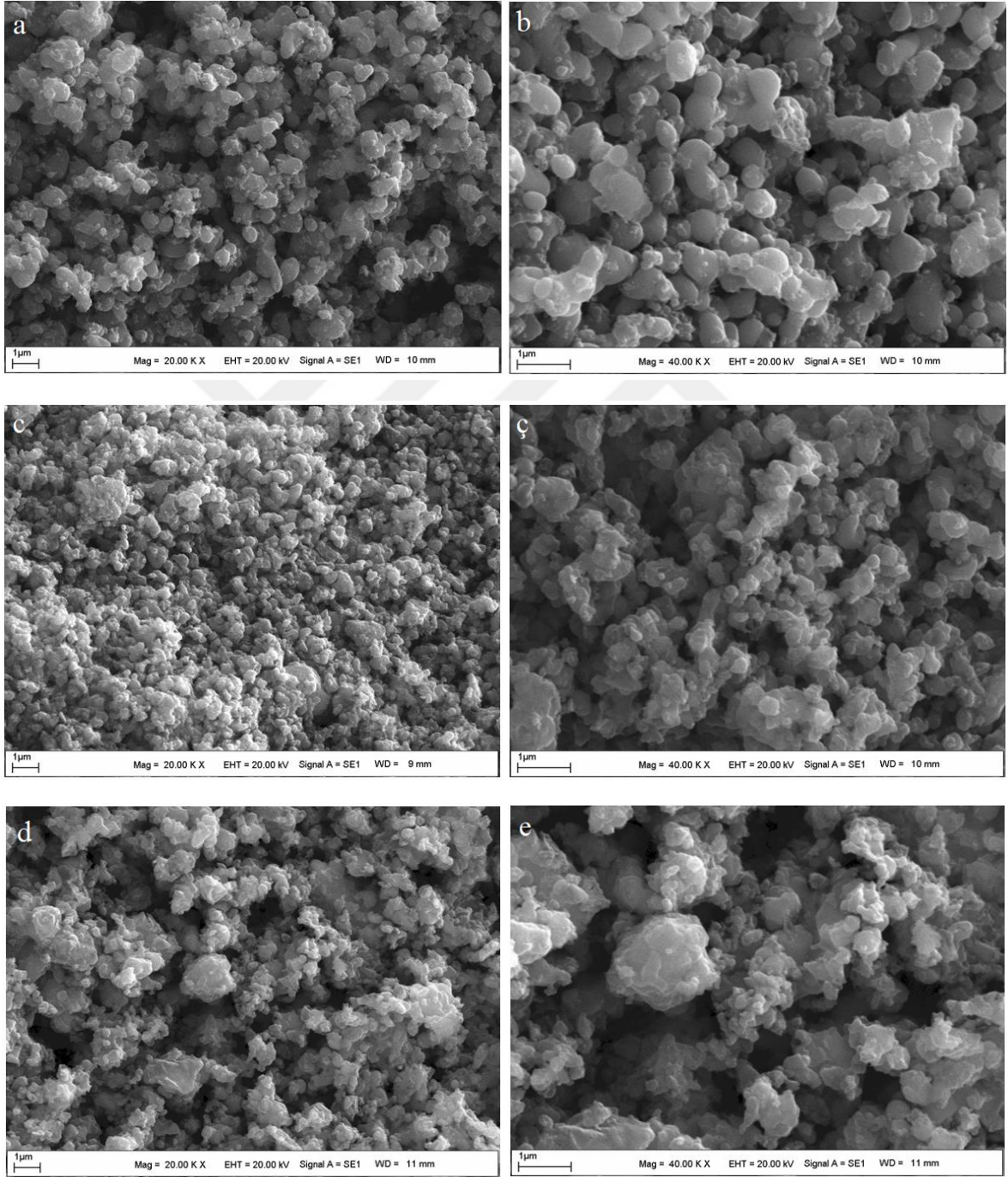
Şekil 3. 53. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 20.00 kx ve 40.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri. Saf NaFePO_4 (a,b), $\text{NaFe}_{0.99}\text{Ru}_{0.01}\text{PO}_4$ (c,ç), $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ (d,e), $\text{NaFe}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{PO}_4$ (f,g), $\text{NaFe}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{PO}_4$ (ğ,h).

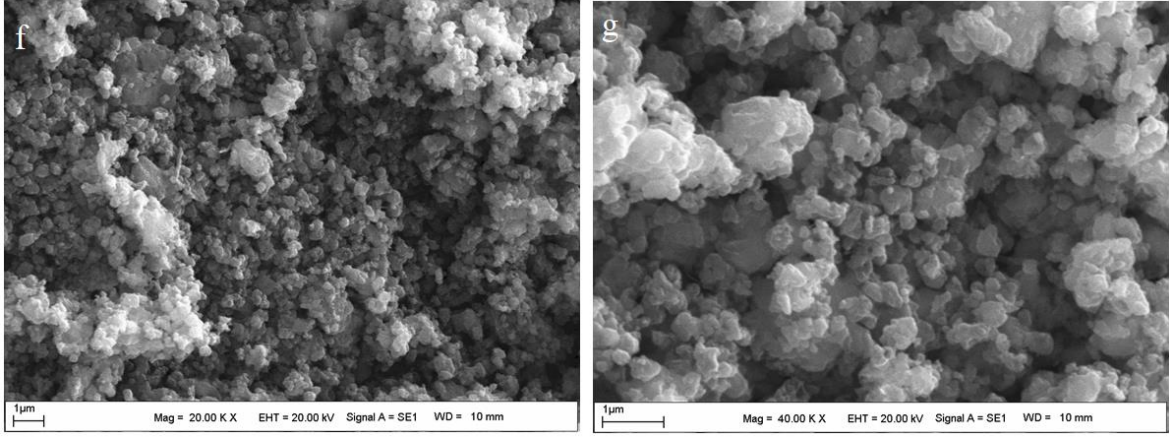


Şekil 3. 54. NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen ortalama tanecek boyutları grafiği. a) x=0, b) 0.01, c) 0.03, d) 0.05, e) 0.07)

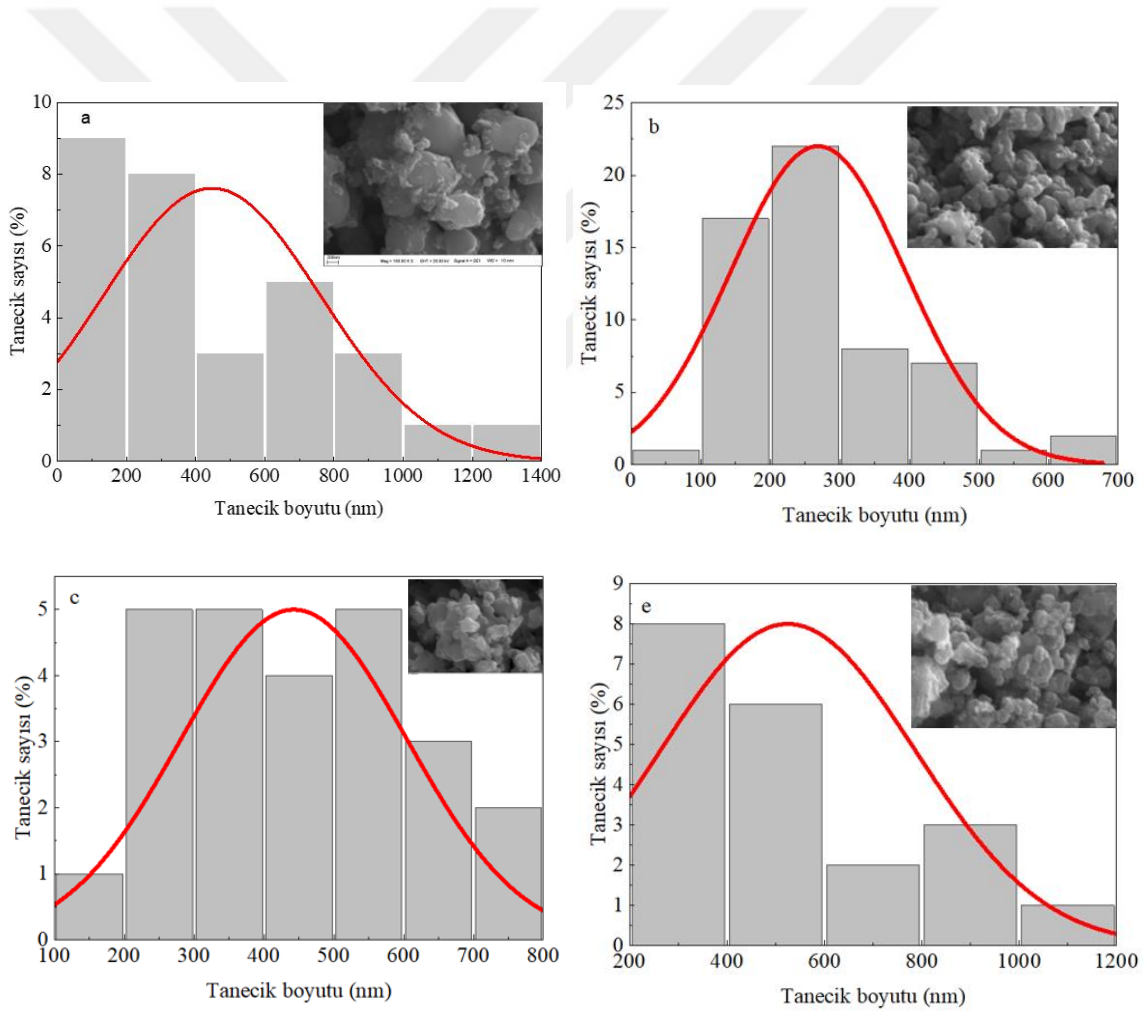
Saf NaFePO₄ katot malzemesine (x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07) oranlarında yapılan Ho katkılmasına bağlı olarak sırası ile 20.00 kx ve 40.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 3.55a-h 'da görülmektedir. Ho katkılı malzemelerin yüzey oluşumları incelendiğinde küresel yapılar gözlenmekte ve bu yapılar birleşerek daha büyük tanecekler oluşturmuştur. Ho katkılı malzemelerin

tane boyutlarının değişimi Şekil 3.56a-e 'de gösterilmektedir. Çizelge 3.12 detaylı incelendiğinde Ho katkılama oranına bağlı olarak tanecik boyutlarının değiştii görülmektedir. Ho elementinin iyonik yarıçapının Fe atomlarının iyonik yarıçapından büyük olması birim hücre hacminin artmasına neden olmuştur. Tanecik boyutlarının değişimine bakıldığında ortalama 300-500 nm olduğu görülmektedir. Tanecik boyutlarının pil performansı üzerindeki etkisi ilerleyen bölümlerde tartışılacaktır.





Şekil 3. 55. NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ katot malzemelerinin 20.00 kx ve 40.00 kx büyütmedeki SEM görüntüleri. NaFe_{0.99}Ho_{0.01}PO₄ (a,b), NaFe_{0.97}Ho_{0.03}PO₄ (c,ç), NaFe_{0.95}Ho_{0.05}PO₄ (d,e), NaFe_{0.93}Ho_{0.07}PO₄ (f,g).



Şekil 3. 56. NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ katot malzemelerinin SEM görüntüleri kullanılarak elde edilen ortalama tanecik boyutları grafiği. a) 0.01, b) 0.03, c) 0.05, d) 0.07)

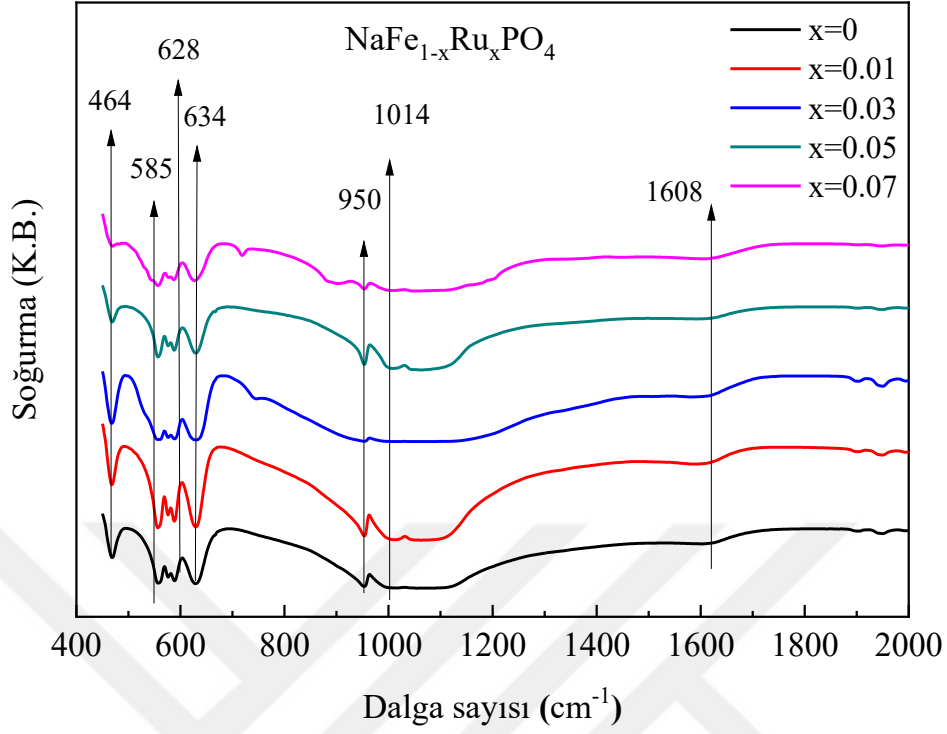
Çizelge 3. 12. Ru ve Ho katkılı NaFePO₄ katot malzemelerinin SEM görüntülerinden elde edilen ortalama tanecik boyutları ve ortalama sapmaları.

Malzeme	Ortalama Tanecik Boyutu (nm)	Malzeme	Ortalama Tanecik Boyutu (nm)
NaFePO ₄	316.52 ± 110.37	NaFe _{0.99} Ho _{0.01} PO ₄	346.56 ± 128.54
NaFe _{0.99} Ru _{0.01} PO ₄	372.23 ± 149.33	NaFe _{0.97} Ho _{0.03} PO ₄	368.71 ± 125.62
NaFe _{0.97} Ru _{0.03} PO ₄	384.76 ± 151.73	NaFe _{0.95} Ho _{0.05} PO ₄	442.84 ± 162.08
NaFe _{0.95} Ru _{0.05} PO ₄	415.25 ± 160.14	NaFe _{0.93} Ho _{0.07} PO ₄	467.43 ± 155.53
NaFe _{0.93} Ru _{0.07} PO ₄	424.89 ± 161.80		

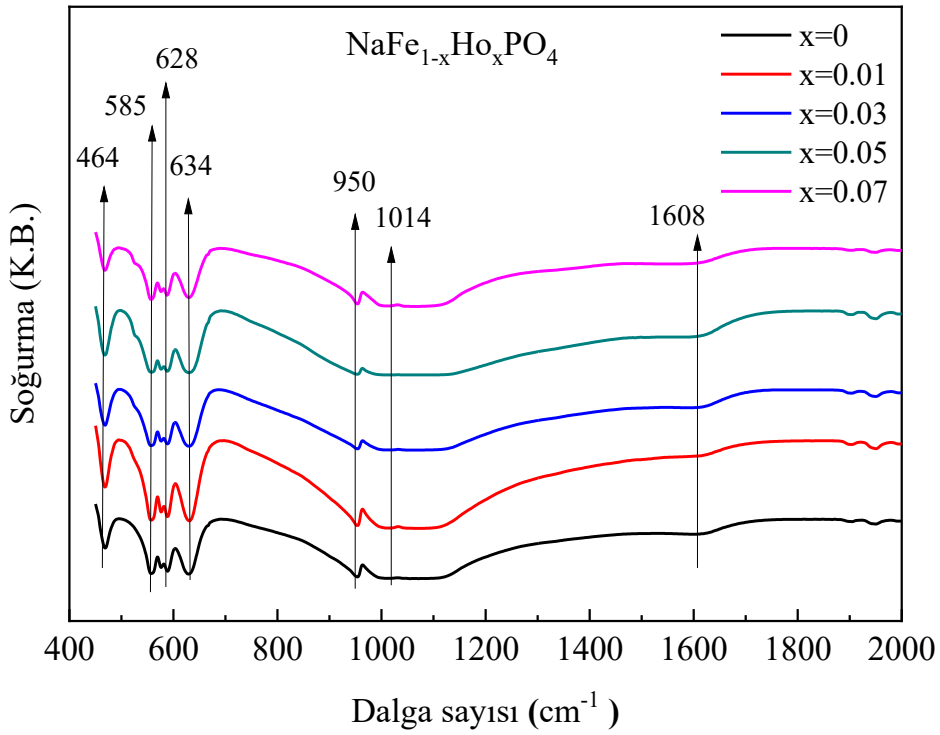
3.2.1.3. FTIR spektroskopisi analiz sonuçları

Üretimi yapılan NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin (x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07) oranları için Ru katkılanması yapılarak oluşan FTIR spektrumlarının değişimleri Şekil 3.57 'de görülmektedir. Saf NaFePO₄ katot malzemesine ait pikler literatürde elde edilen pikler ile bire bir uyuşmaktadır [184]. Ru katkılama oranı x=0.01 için pik şiddetinin yüksek olması Ru atomlarının Fe atomları ile başarılı bir şekilde yerdeğiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak Ru katkılama oranı x=0.03 için malzemede oluşan deformasyonlardan kaynaklı pik şiddetleri zayıf kalmıştır. Katot malzemelerinin FTIR spektrumları çoğunlukla PO₄³⁻ anyon grubunun molekül içi titreşimlerini temsil etmektedir. Saf NaFePO₄ ve Ru katkılı malzemelerde oluşan FTIR spektrumuna ait pikler 400-2000 cm⁻¹ değerleri arasında olup bu piklerin 3 farklı bölgede dağılım gösterdiği görülmektedir. Birinci bölgede fosfat anyonunun IR modlarının spektral bölgesinde oluşan Fe-O germe modları 464, 585, 628 ve 634 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. İkinci bölgede P-O titreşimlerinden kaynaklanan 950 cm⁻¹ ve 1014 cm⁻¹ dalga sayısında pikler elde edilmiştir. Ayrıca üçüncü bölgede gözlenen pikin ise P-O germe modlarına ait 1608 cm⁻¹ dalga sayısında oluşmuştur. Genel olarak bakıldığında pik şiddetlerinin Ru katkılama oranları arttıkça azalma eğilimi göstermiştir.

NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ katot malzemesine (x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07) oranlarında Ho katkılanması yapılarak elde edilen numunelere ait FTIR spektrumuna ait pikler 400-2000 cm⁻¹ değerleri arasında alınmıştır. Şekil 3.58 'de görüldüğü gibi bu üç farklı bölgede pikler oluşmuş ve malzemelere ait bağların yapısı ve pik şiddetleri Çizelge 3.13 'te görülmektedir.



Şekil 3. 57. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin FTIR spektrum grafiği.



Şekil 3. 58. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin FTIR spektrum grafiği.

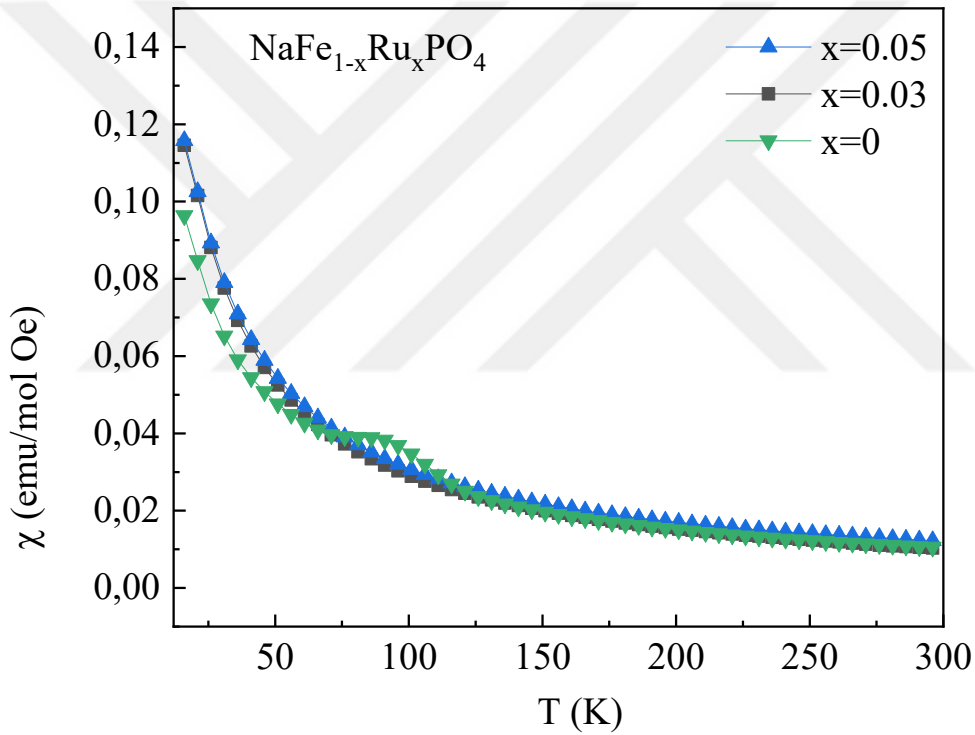
Çizelge 3. 13. Ru ve Ho katkılı NaFePO₄ katot malzemelerinin FTIR pikleri.

Pik Değeri	Bağ yapısı	Referans
464	Fe-O	[184]
585	Fe-O	[184]
628	Fe-O	[184]
634	Fe-O	[139]
950	P-O	[184]
1014	P-O	[184]
1608	P-O	[139]

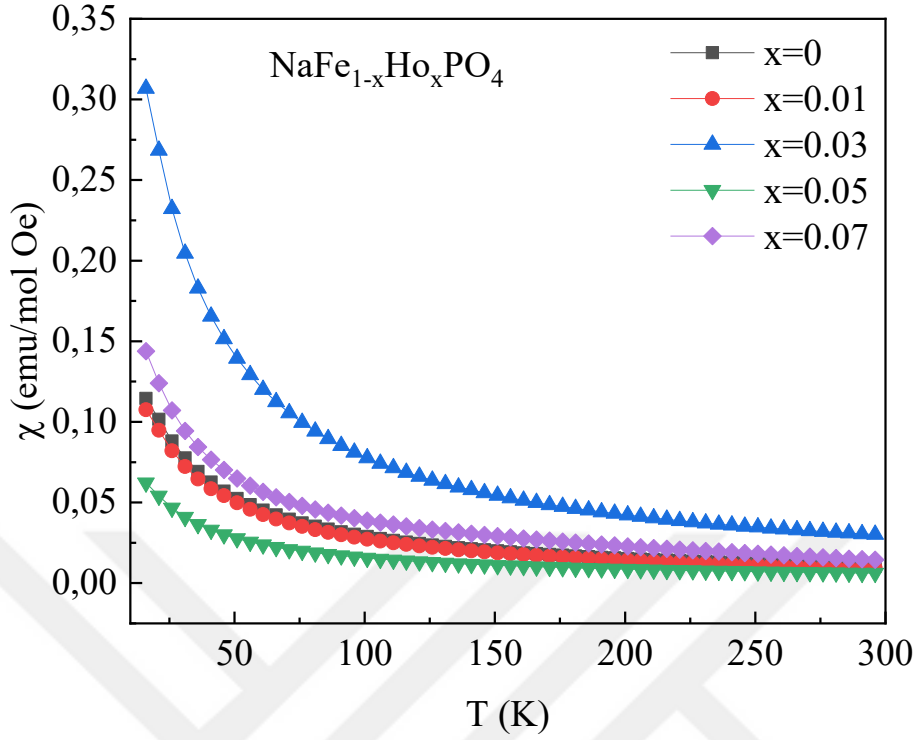
3.2.1.4. Manyetik ölçüm analiz sonuçları

Ru katkılı NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin (x=0, 0.03, 0.05) oranları için 1000 Oe manyetik alan altında 5-300 K sıcaklık aralığında elde edilen manyetizasyon sıcaklık (χ -T) ölçüm sonuçları Şekil 3.59 'da görülmektedir. Saf NaFePO₄ katot malzemesi için yapılan literatür çalışmalarında bu malzemelerin Curie-Weiss davranışı gösterdiği anlaşılmıştır [181]. Ru katkılı malzemeler ile saf NaFePO₄ malzemelerden elde edilen deneysel sonuçlarda manyetik alınganlık değerinin sıcaklık ile ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. Üretimi yapılan katot malzemelerden elde edilen deneysel veriler Labview programı yardımıyla Çizelge 3.14 'te verilen etkin manyetik moment (μ_{eff}) ve Weiss sıcaklıkları (θ) hesaplanmıştır. Üretilen Ru katkılı katot malzemelerinin Weiss sıcaklığının 8.73-19.02 K aralığında olduğu anlaşılmıştır [185]. Ru katkılı malzemelerin χ -T grafiği incelendiğinde sivri uçlarda Neel sıcaklığının (T_N) yaklaşık 14 K olduğu ve bu noktanın antiferromanyetik geçiş sıcaklık değeri olduğu anlaşılmıştır. NaFePO₄ katot malzemesinin etkin manyetik moment değerinin literatür araştırmasında $6.4\mu_B$ olduğu anlaşılmıştır [186]. Ru katkılı NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin etkin manyetik moment değerinin katkılama miktarına bağlı olarak kademeli bir şekilde arttığı Çizelge 3.14 'te görülmektedir. Farklı spin değerleri için etkin manyetik moment değeri $\mu_{\text{eff}}=2\sqrt{s(s+1)}$ denklemi kullanılarak teorik olarak hesaplanabilmektedir. Ru⁺⁴ iyonlarının son yörüngedeki elektron diziliminin 4d² ile bittiği (s=1) dikkate alındığında etkin manyetik momentin yüksek olması ancak yüksek spin değerinde olması gerektiği şeklinde yorumlanabilir.

Ho katkılı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranları için 1000 Oe manyetik alan altında 5-300 K sıcaklık aralığında elde edilen χ -T ölçüm sonuçları Şekil 3.60 'ta verilmiştir. Bu malzemelerin etkin manyetik moment değerleri ve Weiss sıcaklıkları Çizelge 3.14 'te verilmiştir. Ho katkılı malzemelerin etkin manyetik moment değerinin, Weiss sıcaklıklarının ve Neel sıcaklığının saf NaFePO_4 malzemesine yakın değerler oluşturduğu anlaşılmıştır. Ru ve Ho katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinin Weiss sıcaklıklarının NaFePO_4 katot malzemelerine göre yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum NaFePO_4 katot malzemelerinin paramanyetik özelliklerinin düşük olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 3. 59. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin sıcaklığa karşı manyetizasyon (χ -T) grafiği.



Şekil 3. 60. NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ katot malzemelerinin sıcaklığa karşı manyetizasyon (χ -T) grafiği.

Çizelge 3. 14. NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ ve NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ katot malzemelerinin μ_{eff} ve θ değerleri.

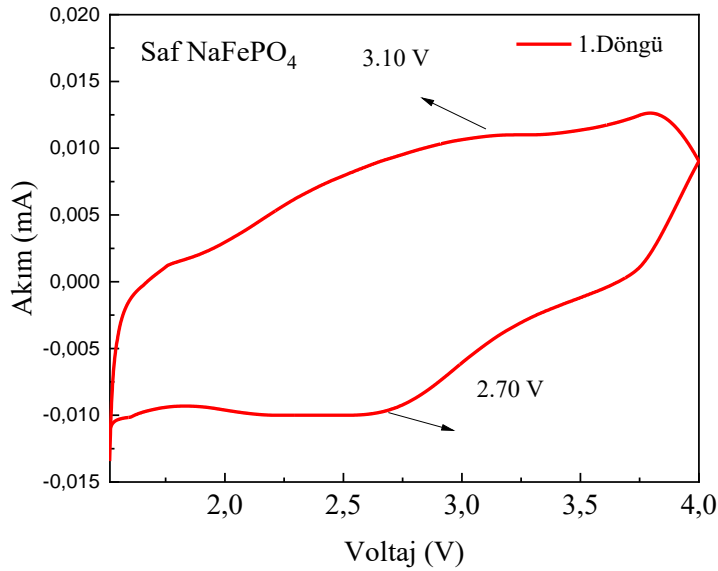
NaFe _{1-x} Ru _x PO ₄			NaFe _{1-x} Ho _x PO ₄		
Malzeme	μ_{eff}	θ	Malzeme	μ_{eff}	θ
x=0	4.98	8.73	x=0.01	5.10	10.66
x=0.03	5.19	19.02	x=0.03	5.96	18.38
x=0.05	5.41	15.66	x=0.05	6.21	20.30
			x=0.07	8.60	18.38

3.2.2. Elektrokimyasal analizler

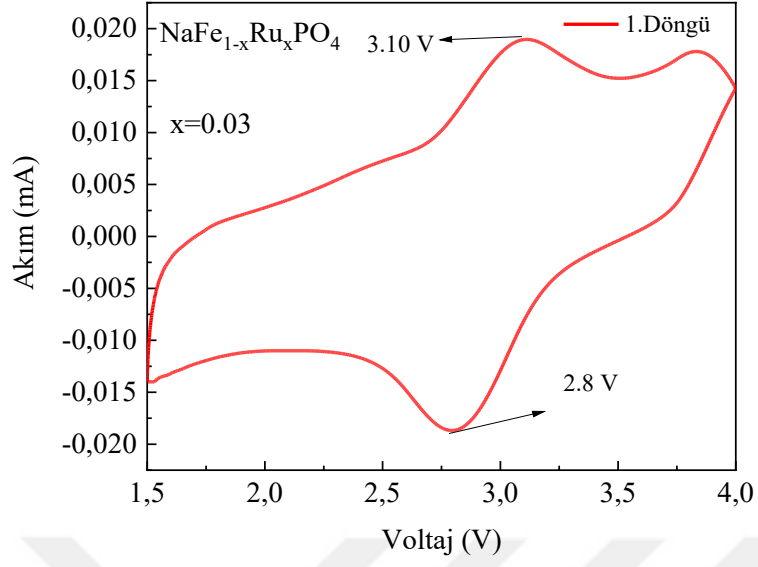
3.2.2.1. Döngüsel voltametri analiz sonuçları

NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ (x=0, 0.03) ve NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ (x=0.03) katot malzemelerine Ru ve Ho katkılanması yapılarak üretilen jeton pillerin dönüşümlü voltametri (CV) eğrileri Şekil

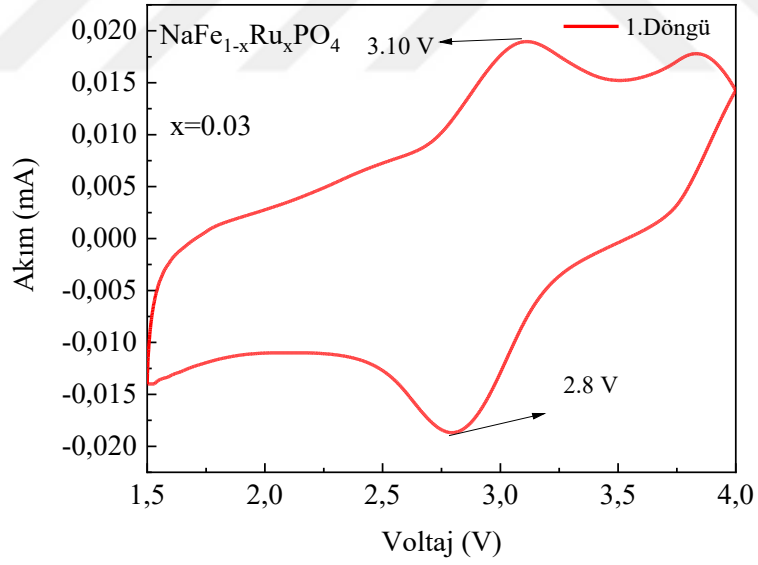
3.61-63 'te gösterilmektedir. Şekil 3.61 'de gösterilen saf NaFePO₄ katot malzemelerinden üretilen jeton pilinin CV grafiği literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır [141]. CV grafiklerinde oluşan piklerin varlığı yerleşme/ayrılma reaksiyonları sonucu pillerin şarj edilebilir olduklarını göstermektedir. Çizelge 3.15 'te elde edilen pikler 0.1 mV/s tarama hızlarında alınmıştır. Saf NaFePO₄ jeton pili için anodik pik 3.10 V 'ta ve katodik pik ise 2.70 V 'ta olduğu görülmektedir (Şekil 3.61). Ru katkısı x=0.03 oranında yapılarak üretilen NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ jeton pillerinde oluşan anodik ve katodik pikleri sırası ile 3.10 V ve 2.80 V olarak ölçüldü (Şekil 3.62). Ru katkılama miktarına bağlı olarak oluşan piklerin saf malzemeye oranla daha şiddetli olmasının temel nedeni daha çok Na⁺ iyonlarının reaksiyona katkı sağlamasıdır. Ho katkısı x=0.03 oranı kullanılarak üretilen NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ jeton pilinde anodik ve katodik pikleri ise sırası ile 3.25 V ve 2.65 V olarak ölçüldü (Şekil 3.63). Katkılama oranı x=0.03 oranı için yapılan Ho katkılı pillerin CV grafiklerinde pik şiddetlerinin saf malzemeye oranla daha iyi olduğu ancak Ru katkılı malzemeye oranla da daha zayıf pikler elde edilmiştir. Bu pik çiftlerinin (katodik ve anodik) oluşumu reaksiyonların tersine çevrilebilir olduğunu kanıtlamaktadır. Üretilen jeton pillerin CV eğrileri sonraki döngülerde neredeyse değişmeden kaldı ve bu durum elektrokimyasal reaksiyonun kararlı ve geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir [16].



Şekil 3. 61. Saf NaFePO₄ katot malzemesinin CV grafiği.



Şekil 3. 62. NaFe_{0.97}Ru_{0.03}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.



Şekil 3. 63. NaFe_{0.97}Ho_{0.03}PO₄ katot malzemesinin CV grafiği.

Çizelge 3. 15. Ru ve Ho katkılı NaFePO₄ katot malzemelerinin anodik/katodik pikleri

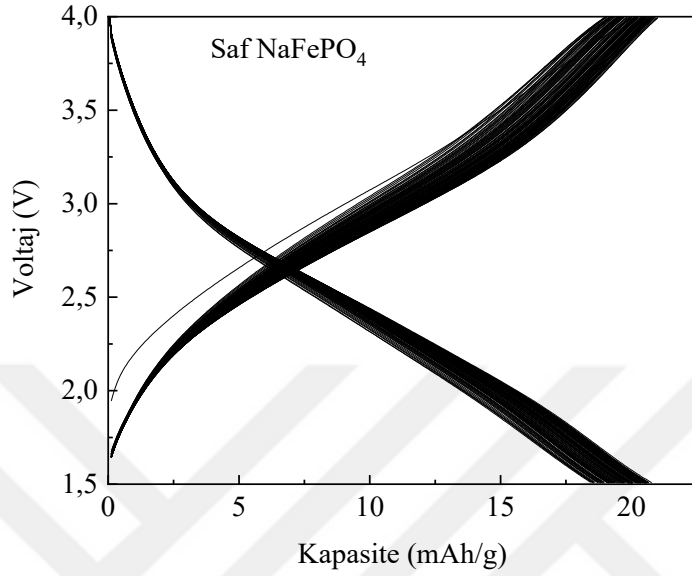
NaFe _{1-x} Ru _x PO ₄			NaFe _{1-x} Ho _x PO ₄		
Malzeme	Anodik (eV)	Katodik (eV)	Malzeme	Anodik eV)	Katodik (eV)
x=0	3.10	2.70	x=0.03	3.25	2.65
x=0.03	3.10	2.80			

3.2.2.2. Kapasite Analiz Sonuçları

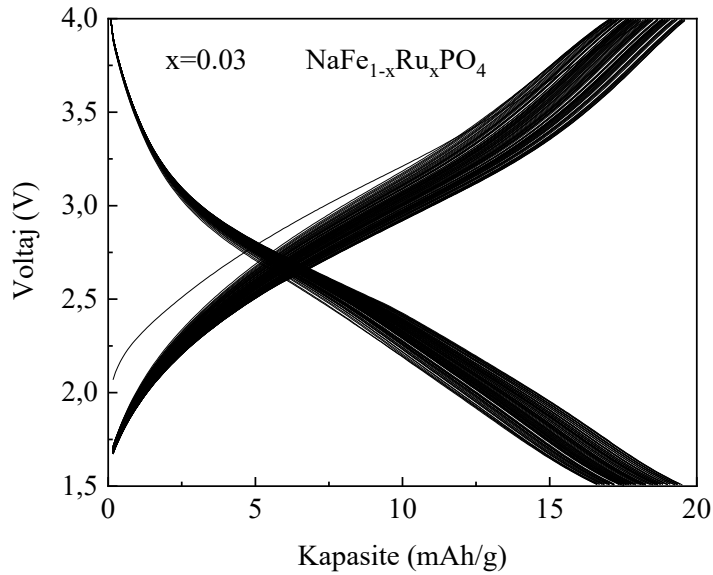
Katot malzemesi olarak üretilen saf NaFePO₄ bileşiğine Ru ve Ho katkılanması yapılarak jeton pil haline getirilmiş ve bu pillerin kapasite-voltaj ölçümleri 1.5-4.0 V aralıklarında ölçülmüştür (Şekil 3.64-66). Saf NaFePO₄ katot malzemesinden üretilen jeton pillerin kapasite değeri 26.84 mAh/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca, x=0.03 oranı için yapılan Ru katkılı malzemeden üretilen pilin kapasite değeri 26.25 mAh/g ve x=0.03 oranı için yapılan Ho katkılı malzemeden üretilen pilin ise kapasite değeri 16.54 mAh/g olarak ölçülmüştür. Saf NaFePO₄ katot malzemesinden üretilen jeton pile ait kapasite değerinin literatür ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır [141]. Bu sonuçlara bakıldığında x=0.03 oranı için yapılan Ru veya Ho katkılı malzemelerin kapasite değerinin saf malzemeye göre katkılama oranı artmasına bağlı olarak düştüğü anlaşılmıştır. Ancak aynı oranlarda yapılan Ru ve Ho katkılı malzemelerin kapasite değerleri ile kıyaslandığında üretilen jeton pillerde Ru katkılanmasının Ho katkılanmasından daha iyi bir sonuç verdiği anlaşılmıştır.

Saf NaFePO₄ ile NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ (x=0.03) ve NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ (x= 0.03) katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin kapasite-döngü sayılarını gösteren grafikler Şekil 3.67-69 'da gösterilmektedir. Döngü sayısına bağlı olarak elde edilen kapasite değerleri literatür ile uyumlu oldukları anlaşılmıştır [171]. Çizelge 3.16 'da sodyum esaslı katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin 100 döngü sonunda kapasite değerleri ve kapasite kayıpları verilmiştir. Maricite NaFePO₄ katot malzemesine ağırlıkça % 10 oranında glikoz eklemenin malzemenin iletkenliğini arttırdığı ve sodyum iyonunun hareketini kolaylaştırarak nüfuz etmesine imkan sağlamış sağlamıştır [141]. Ru katkılı katot malzemelerinin 1.döngüde kapasite değerinin yüksek olmasına rağmen 100. döngü sonundaki kapasite değerleri saf NaFePO₄ katot malzemesine yakın olduğu görülmüştür. Ho katkılı malzemenin ise 100 döngü sonunda kapasite değerinin saf NaFePO₄ katot malzemesi ile kıyaslandığında düştüğü anlaşılmıştır (Çizelge 3.16). Katot malzemeleri kullanılarak

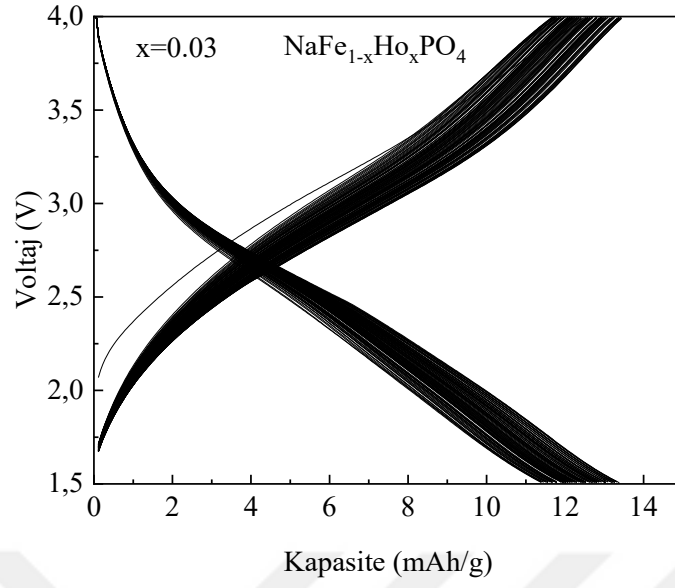
üretileen bütün jeton pillerin kapasite değeriinin döngü sayısı arttıkça stabil bir durum göstermesi şarj edilebilir pillerin ticarileştirilmesi durumunda dikkate değeri bir parametredir.



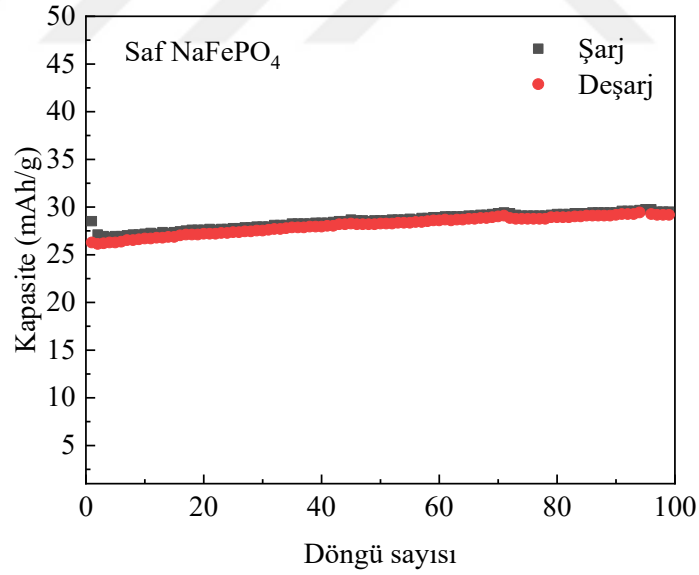
Şekil 3. 64. Saf NaFePO₄ katot malzemesinin 1.5-4.0 V aralığındaki kapasite değeriini.



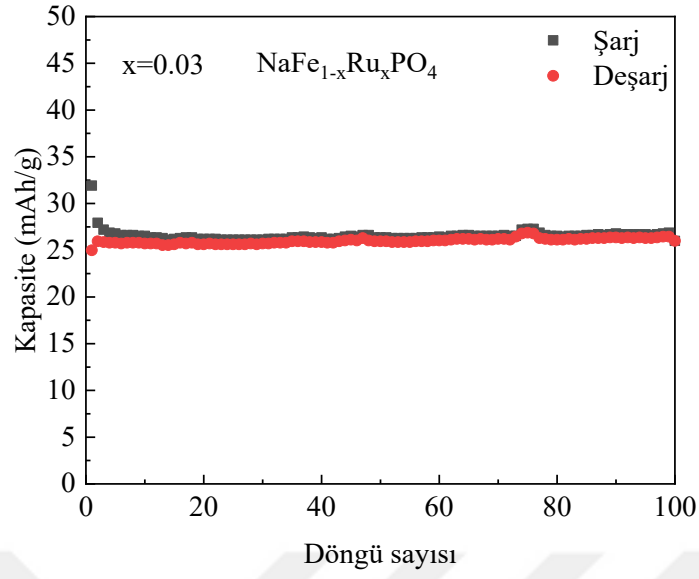
Şekil 3. 65. NaFe_{0.97}Ru_{0.03}PO₄ katot malzemesinin 1.5-4.0 V aralığındaki kapasite değeriini.



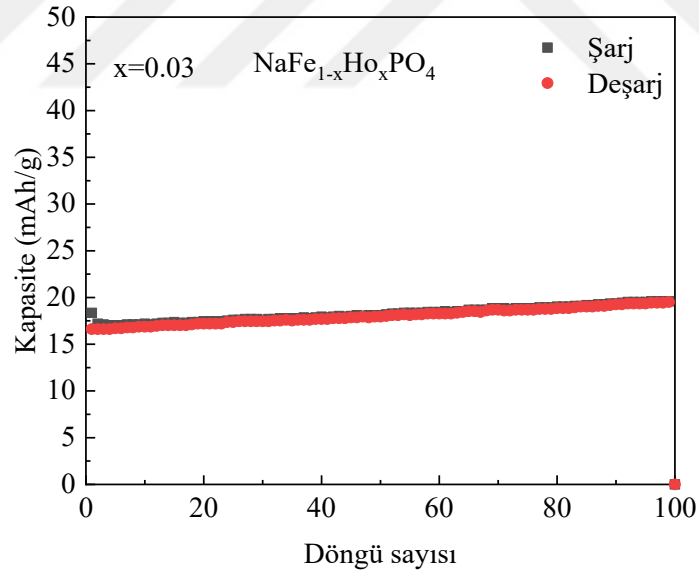
Şekil 3. 66. $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 1.5-4.0 V aralığındaki kapasite değişimi.



Şekil 3. 67. Saf NaFePO_4 katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişimi.



Şekil 3. 68. $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişimi.



Şekil 3. 69. $\text{NaFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$ katot malzemesinin 100 döngülük kapasite değişimi.

Çizelge 3. 16. $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ ve $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin 100 döngüdeki kapasite değişimleri.

Malzeme	1.Döngü	25.Döngü	50.Döngü	100.Döngü	Kapasite kaybı
NaFePO_4	26.29	27.36	28.27	29.18	-0.1099
$\text{NaFe}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{PO}_4$	25.00	25.63	26.37	26.00	-0.0400
$\text{NaFe}_{0.97}\text{Ho}_{0.03}\text{PO}_4$	16.62	17.61	17.94	19.51	-0.1739

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Olivin LiFePO_4 ve Maricite NaFePO_4 katot malzemelerinin üretimi iki farklı ısıl işlem uygulanarak katihal reaksiyon yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen bu malzemeler ile ilgili olarak elde edilen sonuçlar iki farklı başlık altında toplanmıştır. Birinci bölümde, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.12$) oranlarında Rutenyum (Ru) elementi ve $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranlarında Holmiyum (Ho) elementi katkılması yapılmıştır. İkinci bölümde ise, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranlarında Rutenyum (Ru) elementi ve $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemesine ise ($x=0.01, 0.03, 0.05, 0.07$) oranlarında Holmiyum (Ho) elementi katkılması yapılmıştır. Daha sonra üretimi yapılan tüm katot malzemelerinin fiziksel karakterizasyonu ve katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin elektrokimyasal analizleri yapılarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca tez kapsamında yapılan çalışmalar ile ilgili olarak bazı öneriler sunulmuştur.

a) Olivin yapılı LiFePO_4 katot malzemesi

Üretimi yapılan $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Ho}$) katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri detaylı incelendiğinde saf malzeme ile farklı oranlarda Ru ve Ho katkılama yapılan tüm malzemelerde herhangi bir safsızlık fazı gözlenmemiştir. Farklı oranlarda yapılan Ru katkılama oranlarında pik şiddetlerinin $x=0.07$ oranına kadar bir artışın olduğu anlaşılmıştır. Daha yüksek katkılama oranlarında ise ($x=0.09$ ve $x=0.12$) pik şiddetlerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Kristal yapı içerisinde Ru^{+4} iyonlarının katkılama miktarına bağlı olarak kristalin birim hücre hacminde bir azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. Ho katkılı malzemelerin XRD kırınım desenleri detaylı incelendiğinde (101), (201), (020) ve (311) piklerinin Ho katkılama miktarına bağlı olarak $x=0.03$ oranına kadar arttığı ve daha yüksek katkılama oranlarında değişmemiştir. Ayrıca üretimi yapılan $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Ho}$) katot malzemelerinde Ru ve Ho katkılama miktarları arttıkça yapı içerisinde oksijen derişimlerinin arttığı anlaşılmıştır.

$\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Ho}$) katot malzemelerinin SEM görüntü analizlerinde Ru katkılama miktarına bağlı olarak tanecik boyutlarının saf malzemeye oranla tanecik boyutlarının küçüldüğü ve tanecik boyutlarının yaklaşık 200-400 nm boyutunda olduğu hesaplanmıştır. Ho katkılı malzemelerin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik yapılarının

küresel yapıda oldukları ve Ho katkılama miktarına bağlı olarak taneciklerin büyüdüğü anlaşılmıştır.

FTIR spektroskopisi ölçüm sonuçlarında $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemesine farklı oranlarda yapılan Ru katkılama miktarına bağlı olarak safsızlık fazları oluşmamış ve pik şiddetleri değişmemiştir. Ayrıca Ho katkılı malzemelerde herhangi bir safsızlık fazı gözlenmemiş ancak katkılama miktarının artmasına bağlı olarak pik şiddetlerinde bir miktar azalma olmuştur. $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinin FTIR spektrumları çoğunlukla Fe-O ve PO_4^{3-} anyon grubunun molekül içi titreşimleri olan P-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Üretilen katot malzemelerinin χ -T grafikleri incelendiğinde manyetik alınganlık değerinin sıcaklıkla ters orantılı olduğu anlaşılmıştır. Saf LiFePO_4 ve Ru katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin Curie-Weiss sıcaklıkları 85.89-98.11 K aralıklarında değişmektedir. Neel sıcaklığın yaklaşık $T_N=52$ K olduğu ve bu noktanın antiferromanyetik geçişin olduğu sıcaklık değeri olduğu anlaşılmıştır. Ru katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin etkin manyetik moment değerinin katkılama miktarına bağlı olarak kademeli bir şekilde 5.40 değerine kadar arttığı görülmüştür. Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ho}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin Curie-Weiss sıcaklıkları 10.66-98.74 K aralığında değişmekte ve katkılama miktarına bağlı olarak μ_{eff} değerinin arttığı görülmüştür. Ho katkılı katot malzemelerinin Curie-Weiss sıcaklıklarının Ru katkılı olanlar ile kıyaslandığında daha düşük olması ferromanyetik özelliklerinin azalmış olmasından kaynaklanmaktadır.

Ru ve Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin CV grafiklerinde oluşan anodik ve katodik piklerin varlığı bu pillerin şarj/deşarj kabiliyetlerinin olduğunu göstermiştir. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinden üretilen jeton pillerinin dönüşümlü voltametri sonuçlarına bakıldığında $x=0.03$ katkılama oranı için pik akımlarının daha büyük ve keskin olduğu görülmüştür. Ho katkılama oranı $x=0.01$ için CV grafiğinde akım oranının diğer katkılama oranları ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak daha yüksek katkılama oranlarında pik şiddetlerinin keskinliğinin kaybolduğu ve elektrokimyasal potansiyel aralığının büyüdüğü görülmektedir.

Ru ve Ho katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) jeton pillerinin kapasite-voltaj grafikleri incelendiğinde, Ru katkılı malzemelerde katkılama miktarı ile kapasitenin $x=0.07$ için maksimum 147.58 mAh/g olduğu görülmektedir. Daha yüksek Ru katkılama oranlarında pil kapasitesinin düştüğü ve Li^+ iyonlarının hareket kabiliyetinin azalmasına bağlı olarak kapasite kaybının meydana geldiği anlaşılmıştır. Ho katkılama oranı $x=0.01$ ve $x=0.03$ oranında yapıldığında pil kapasitesinde saf LiFePO_4 katot malzemesine oranla artışa neden olmuştur.

Bunun en önemli nedeni büyük atom yarıçapına sahip Ho elementinin daha küçük yapıdaki Fe atomları ile yerdeğiştirmesi ve kristal yapıda çözünmeye sebebiyle birim hücre hacim oranında meydana gelen artış etkili olmuştur. Malzemenin kristal yapısı içerisinde oluşan boşlukların varlığı daha çok Li⁺ iyonun elektrokimyasal reaksiyona katkı sağlamasına neden olmuştur.

Ru ve Ho katkılı LiFe_{1-x}M_xPO₄ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin kapasitelerinin döngü sayılarına bağlı olarak değişimine bakıldığında Ru katkılı pillerin kapasiteleri katkılama miktarına bağlı olarak artmıştır. Ru katkılanması x=0.03 oranı için 1. Döngü kapasitesinin 144.75 mAh/g olduğu ancak daha yüksek döngülerde az bir düşüşle 142.85 mAh/g olarak gözlenmiştir. Ru katkılama miktarı x=0.07 için 1.döngüde elde edilen kapasite 147.58 mAh/g olmasına rağmen sonraki döngülerde kapasite için 146.34 mAh/g değeri elde edilmiştir. Üretimi yapılan tüm Ru katkılı pillerin döngü sayısına bağlı kapasite değerlerinin 100 döngü sonunda yaklaşık sabit ve kararlı olduğu görülmektedir. Bu sonuç üretilen malzemenin kristal yapısının kararlı olmasına bağlıdır. Saf LiFePO₄ katot malzemesinin kapasitesi x=0.01 oranında Ho katkılanması yapılan malzemenin kapasitesinden daha düşüktür. Ho katkılı malzemede Ho elementinin yapı içerisinde çözündüğü ve daha küçük yapıda taneciklerin oluşması kapasite artışında önemli bir etken olmuştur.

Ru ve Ho katkılı LiFe_{1-x}M_xPO₄ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinden üretilen jeton pillerinin farklı C oranlarında (C-rate) elde edilen pil performansı ticari uygulamalar için son derece önemli bir parametredir. Saf LiFePO₄ katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin kapasite değeri düşük akımlarda C/10 için 168 mAh/g elde edildi. Ancak daha yüksek akımlarda kapasiteler daha düşük olmuştur. En iyi kapasitenin Ru katkılanması x=0.07 oranına sahip malzemeye ait olduğu ve C/10 'da 170 mAh/g olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca x=0.05 oranı için kapasite değeri C/10 'da 160 mAh/g ölçülmüş ve C oranları arttıkça bütün katot malzemelerinin kapasite değerlerinin kademeli olarak düştüğü görülmektedir. Bunun en temel nedeni tarama hızı arttıkça difüzyon hızının artmış olmasıdır. Ho katkılı jeton pillerde en iyi kapasite değerinin x=0.01 oranı için 161.24 mAh/g olarak elde edilmiştir. Ho katkılı jeton pillerde C oranları arttıkça bütün pillerin kapasite değerlerinin kademeli olarak düştüğü anlaşılmıştır. Saf LiFePO₄ katot malzemesinde üretilen jeton piller için bu düşüş hızlı olmasına rağmen x=0.05 oranında Ho katkılı malzeme için kapasite değerinde daha kararlı bir durum ortaya çıkmıştır.

b) NaFePO₄ katot malzemesi

Üretimi yapılan NaFe_{1-x}M_xPO₄ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinin XRD kırınım desenleri detaylı incelendiğinde saf ve farklı oranlarda katkılama yapılan tüm malzemelerde herhangi bir safsızlık fazı gözlenmemiştir. Üretilen saf NaFePO₄ katot malzemesinin uzay grubu Pmnb olan maricite NaFePO₄ yapısına sahip olduğu anlaşılmıştır. Malzeme yapısında safsızlık fazının olmaması kristalleşmenin iyi olduğunu ve katkılanan malzemelerin kristal yapıya girerek çözüldüğünü göstermiştir. Saf malzemede ve düşük oranlarda yapılan Ru katkılamasında XRD desenlerinde pik şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. XRD desenlerinde (211) ve (031) piklerinin şiddetli olması üretilen malzemelerde kristalleşmenin iyi olduğunu göstermiştir. XRD kırınım desenlerinde x=0.05 ve 0.07 katkılama oranı için pik şiddetlerindeki azalma tanecik yapılarının birleşerek daha büyük tanecikler oluşturduğu ve kristal yapıda oluşan deformasyondan kaynaklanmaktadır. En düşük birim hücre hacim oranı değerleri x=0 için elde edilmiştir. Daha yüksek katkılama oranlarında Ru elementinin yapı içerisinde çözünmesi ve kristal yapıdaki deformasyondan dolayı birim hücre hacim oranında azalma meydana gelmiştir. NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin deneysel, teorik, deneysel ve teorik hesaplamalar arasındaki fark ile brag pik pozisyonları incelendiğinde saf NaFePO₄ katot malzemesinde ve düşük katkılı Ru katot malzemelerinde pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür. Ancak daha yüksek katkılama oranlarında ise pik şiddetlerinde azalma olduğu anlaşılmıştır. Farklı Ru katkılama miktarına bağlı NaFe_{1-x}Ru_xPO₄ katot malzemelerinin birim hücre hacim değişimleri incelenmiş ve saf NaFePO₄ için elde edilen birim hücre hacimlerinin en düşük olduğu anlaşılmıştır. Ho katkılı malzemelerin XRD kırınım desenlerinde pik şiddetlerinin katkılama miktarına bağlı olarak kısmen bir azalma olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç Ho katkılama oranının artmasına bağlı olarak tanecik boyutunun artması ile ilişkilendirilmiştir. Düşük oranlarda yapılan Ho katkılaması x=0.03 için birim hücre hacminin ve tanecik yapısının küçüldüğü, Ho elementinin bir kısmının yapıya yerleştiği ve çözüldüğü değerlendirilmektedir. NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ katot malzemelerinin bu yöntemine göre hesaplanan deneysel, teorik, deneysel ve teorik hesaplamalar arasındaki fark ile brag pik pozisyonları incelendiğinde Ho katkılaması x=0.05 oranı için pik şiddetlerinin azalması yapıdaki deformasyondan ve tanecik büyümelerinden kaynaklanmaktadır. Ho katkılaması x=0.03 oranı için deneysel ve teorik değerler arasındaki farkın büyük olduğu anlaşılmıştır. NaFe_{1-x}Ho_xPO₄ katot malzemelerinin XRD kırınım desenlerinden elde edilen kafes parametreleri ve birim hücre hacim değerleri ve kafes parametreleri olan a ve c değerlerinin değişimlerine bakıldığında ise kademeli bir artışın

meydana geldiği anlaşılmıştır. Üretimi yapılan $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinde Ru ve Ho katkılama miktarları arttıkça yapı içerisinde oksijen derişimlerinin arttığı anlaşılmıştır.

Saf NaFePO_4 katot malzemenin yüzey oluşumları incelendiğinde küresel yapıda tanecikler gözlenmiş ve elde edilen SEM görüntülerinin literatür ile uyumlu oldukları gözlenmiştir. Üretimi yapılan $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinin Ru katkılı olanların SEM görüntülerinde $x=0.03$ oranı için küçük ve boşluklu yapılar gözlenmiştir. Yüksek Ru katkılama oranlarında tanelerin birleşerek daha büyük taneler oluşturduğu ve boşluklu yapıların da azaldığı anlaşılmıştır. Ru katkılı malzemelerde için hesaplanan tanecik boyutlarının ortalama 200-500 nm olduğu anlaşılmıştır. Ru katkılı sodyum iyon malzemeler lityum iyon katot malzemeleri ile kıyaslandığında birim hücre hacminin büyük olmasında ve kristal yapıda büyük tanelerin olmasının temel nedenlerinden biri olarak Na^+ elementinin iyonik yarıçapının (102 pm) Li^+ elementinin iyonik yarıçapından (76 pm) daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Ho katkılı malzemelerin yüzey oluşumları incelendiğinde küresel yapılar gözlenmiş ve bu yapılar birleşerek daha büyük tanecikler oluşturmuştur. Ho elementinin iyonik yarıçapının Fe atomlarının iyonik yarıçapından büyük olması birim hücre hacminin artmasına neden olmuştur. Tanecik boyutlarının değişimine bakıldığında ortalama 300-500 nm olduğu anlaşılmıştır.

Saf NaFePO_4 katot malzemesine ait FTIR spektrum pikleri literatürde elde edilen pikler ile uyuşmaktadır. Üretimi yapılan $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinin FTIR pikleri incelendiğinde Ru katkılama oranı $x=0.01$ için pik şiddetinin yüksek olması Ru atomlarının Fe atomları ile yerdeğiştirmiş olduğunu göstermektedir. Ancak Ru katkılama oranı $x=0.03$ için malzemede oluşan deformasyonlardan kaynaklı pik şiddetleri zayıf kalmıştır. Genel olarak bakıldığında bütün pik şiddetlerinin Ru katkılama oranları arttıkça azalma eğilimi göstermektedir. Ho katkılama miktarına bağlı olarak pik şiddetlerinin azaldığı elde edilen sonuçlardan anlaşılmıştır. $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinin FTIR spektrumları çoğunlukla Fe-O ve PO_4^{3-} anyon grubunun molekül içi titreşimleri olan P-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Saf NaFePO_4 katot malzemesi için yapılan χ -T manyetik ölçüm sonuçlarının literatürde yapılan incelemeler ile kıyaslandığında bu malzemenin Curie-Weiss davranışı gösterdiği anlaşılmıştır. Üretimi yapılan $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemelerine Ru ve Ho katkılı malzemelerden elde edilen deneysel sonuçlarda manyetik alınganlık değerinin sıcaklık ile ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir. Ru katkılı malzemelerin χ -T grafiğinde sivri uçlarda Neel sıcaklığının yaklaşık $T_N=14$ K olduğu ve bu noktanın

antiferromanyetik geçişin olduğu sıcaklık değeri olduğu anlaşılmıştır. Ru katkılı $\text{NaFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin etkin manyetik moment değerinin saf malzemeye göre daha düşük bir değerde kaldığı anlaşılmıştır. Ru katkılı malzemenin etkin manyetik momentin yüksek olması ancak yüksek spin değerinde olması ile açıklanmaktadır. Ho katkılı malzemelerin etkin manyetik moment değerinin, Curie-Weiss sıcaklıklarının ve Neel sıcaklığının saf NaFePO_4 malzemesine yakın değerlerde olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca Ho katkılı malzemenin etkin manyetik momentinin saf malzemenin literatürdeki oranlarına denk bir değerde olduğu görülmüştür. Ru ve Ho katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinin Curie-Weiss sıcaklıklarının NaFePO_4 katot malzemelerine göre yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç LiFePO_4 katot malzemelerinin NaFePO_4 katot malzemelerine oranla daha yüksek oranda ferromanyetik özellik gösterdiği anlamına gelmektedir.

Ru ve Ho katkılı $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinden üretilen jeton pillerin CV grafiklerinde oluşan zayıf piklerin varlığı yerleşme/ayrılma reaksiyonları sonucu pillerin şarj edilebilir olduklarını göstermiştir. Ru katkısına ($x=0.03$) bağlı olarak oluşan piklerin saf malzemeye oranla daha şiddetli olması daha çok Na^+ iyonlarının reaksiyona katkı sağlamaktadır. Katkılama oranı $x=0.03$ oranı için yapılan Ho katkılı pillerin CV grafiklerinde pik şiddetlerinin saf malzemeye oranla daha iyi olduğu ancak Ru katkılı malzemeye oranla daha zayıf pikler elde edilmiştir.

Ru ve Ho katkılı $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) katot malzemelerinden üretilen jeton pillerinin kapasite-voltaj ölçümleri 1.5-4.0 V aralıklarında yapıldı. Saf NaFePO_4 katot malzemesinden üretilen jeton pilin kapasite değeri 1. döngü için 26.29 mAh/g ve 100. döngü için 29.28 mAh/g olarak ölçülmüştür. Ru katkılı miktarı $x=0.03$ oranı için jeton pilin kapasite değeri 1. döngü için 25 mAh/g ve 100. döngü için 26 mAh/g olarak ölçülmüştür. Ho katkılama miktarı $x=0.03$ oranı için jeton pilin kapasite değeri ise 1. döngü için 16.62 mAh/g ve 100. döngü için 19.51 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara bakıldığında $x=0.03$ oranı için yapılan Ru ve Ho katkılı malzemelerin kapasite değerinin saf malzemeye göre katkılama oranı artmasına bağlı olarak düştüğü anlaşılmıştır. Ru ve Ho katkılı $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M=Ru, Ho) jeton pillerinin kapasite-döngü sayılarına bakıldığında Ru katkılı katot malzemenin 1.döngüde kapasite değerinin yüksek olmasına rağmen 100. döngü sonundaki kapasite değerinin saf NaFePO_4 katot malzemelerinden üretilen jeton pillere yakın olduğu görülmektedir. Ho katkılı malzemenin ise 100 döngü sonunda kapasite değerinin saf malzemeye göre daha düşük olduğu anlaşılmıştır. Katot malzemeleri kullanılarak üretilen bütün jeton pillerin kapasite değerlerinin döngü sayısı arttıkça stabil bir durum göstermiştir.

Olivine yapılı LiFePO_4 ve NaFePO_4 katot malzemelerinden elde edilen deneysel bulgular ve yapılan tartışmalar neticesinde bu konuda yapılacak çalışmalar için aşağıdaki öneriler sıralanmaktadır.

- Üretimi yapılan katot malzemelerine farklı türde karbon kaynağına sahip malzeme katkılanması yapılarak kristalizasyon davranışı ve pil performansları detaylı bir şekilde incelenebilir.
- Karbon kaynağı olarak bitkisel kökenli organik maddeler ile kaplama çalışması yapılabilir.
- Aynı anda iki farklı metal katkılama işlemi gerçekleştirilerek elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri incelenebilir.
- Metal katkılama süreçlerinde farklı stokiometrik değerler üzerinde yoğunlaşılabilir.
- Karbon veya uygun bir metal oksit ile kaplama çalışması yapılabilir.
- Katot malzemelerinin bilyalı değirmen ile öğütme işlemlerinde farklı hızlar ve süreler kullanılabilir.
- Sentezleme süreleri ve farklı kimyasal özelliklere sahip gazların malzeme üzerindeki etkileri değerlendirilebilir.
- Pil haline getirilen katot malzemelerinin iyon değişimi yöntemi uygulanarak elektrokimyasal performanslarının değişimleri incelenebilir.
- Üretilen katot malzemelerinin difüzyon mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılabilir.
- Şarj deşarj döngüleri sonrasında elektrotların yüzeylerinde meydana gelen değişimlerin incelenebilmesi için ex-situ SEM analizleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Zhichen Xue, Xianyue Qi, Luyu Li, Wei li, Lian Xu, Yongqiang Xie, Xiangwan Lai, Guorong Hu, Zhongdong Peng, Yanbing Cao, and Ke Du.** (2018). Sodium Doping to Enhance Electrochemical Performance of Overlithiated Oxide Cathode Materials for Li-Ion Batteries via Li/Na Ion-Exchange Method, *ACS Appl. Material Interfaces* 2018, 10, 27141–27149.
- [2] **Dragana Jugovic, Dragan Uskokovic.** (2009). A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 538–544.
- [3] **Renjie Chen, Taolin Zhao, Xiaoxiao Zhang, Li Li and Feng Wu.** (2016). Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics, *Nanoscale Horizons, Journal Name*, 2013, 00, 1-3.
- [4] **J.M. Tarascon.** (2010). Key challenges in future Li-battery research, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* (2010) 368, 3227–3241.
- [5] **Qing Zhao, Xuetian Li, Zhongbao Shao, Binshi Xu, Chengjun Liu, Maofa Jiang, Ron Zevenhoven, Henrik Saxén.** (2018). Synthesis of LiFePO₄/C with Fe₃O₄ as Iron Source by High Temperature Ball Milling, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 2236 – 2247.
- [6] **Ghulam Ali, Ji-Hoon Lee, Dieky Susanto, Seong-Won Choi BWC, Kyung-Wan Nam and Kyung Yoon Chung.** (2016). Polythiophene-Wrapped Olivine NaFePO₄ as a Cathode for Na-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016, 8, 15422–15429.
- [7] **Zhao Nannan, Li Yongsheng, Zhi Xiaoke, Wang Li, Zhao Xinxin, Wang Yamian, Liang Guangchuan.** (2016). Effect of Ce³⁺ doping on the properties of LiFePO₄ cathode material, *journal of rare earths*, vol. 34, No. 2, 2016, P. 174.
- [8] **Yu Miao, Patrick Hynan, Annette von Jouanne and Alexandre Yokochi.** (2019). Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements. *Energies* 2019, 12, 1074.
- [9] **A. M. Skundin, T. L. Kulova, and A. B. Yaroslavtsev.** (2018). Sodium-Ion Batteries (a Review), *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, Vol. 54, No. 2, pp. 113–152.
- [10] **Xiao Zheng-Wei, Hu Guo-Rong.** (2014). A novel synthesis of LiFePO₄/C from Fe₂O₃ without extra carbon or carbon-containing reductant, *Journal Cent South Univ.* 21: 2143–2149.
- [11] **Fuquan Cheng, Wang Wan, Zhuo Tan, Youyuan Huang, Henghui Zhou, Jitao Chen, Xinxiang Zhang.** (2011). High power performance of nano-LiFePO₄/C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2999–3005.
- [12] **Shiyong Chu, Yubo Chen, Jie Wang, Jie Dai, Kaiming Liao, Wei Zhou, Zongping Shao.** (2019). A cobalt and nickel co-modified layered P2-Na_{2/3}Mn_{1/2}Fe_{1/2}O₂ with excellent cycle stability for high-energy density sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 775 (2019) 383-392.
- [13] **Heath, J.** (2017). *Beyond lithium: atomic-scale Insights into cathode materials For*

- sodium and magnesium Rechargeable batteries*, (Doctoral dissertation), University of Bath, Department of Chemistry.
- [14] **H. Liu, C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, Y.P. Wu, H.Q. Wu.** (2006). Kinetic study on LiFePO_4/C nanocomposites synthesized by solid state technique, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 717–720.
- [15] **Markas Law Lee Lam.** (2016). *Experimental Investigation Of Nanostructured Polyanion-Based Cathode Materials For Sodium-ion Batteries*, (Doctoral dissertation), Department of mechanical engineering National university of singapore.
- [16] **Chun Li, Xue Miao, Wei Chu, Ping Wu and Dong Ge Tong.** (2015). Hollow amorphous NaFePO_4 nanospheres as a high-capacity and high-rate cathode for sodium-ion batteries, *Material Chemistry A*, 2015, 3, 8265.
- [17] **Heng Su, Saddique Jaffer, Haijun Yu.** (2016). Transition metal oxides for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater* 2016;5:116–31.
- [18] **Kei Kubota and Shinichi Komaba.** (2015). Practical Issues and Future Perspective for Na-ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (14) A2538-A2550 (2015).
- [19] **Boyang Ruan.** (2018). *Study of New Materials for Sodium-ion Batteries*, (Doctoral dissertation), Institute of Innovative Materials, University of Wollongong, Australian.
- [20] **Dawei Su B.** (2013). *Development of Novel Electrode Materials for Li-ion Batteries and Na-ion Batteries*, (Doctoral dissertation), University of Technology, Faculty of Science, Sydney.
- [21] **S. Miyazaki, S. Kikkawa and M. Koizum..** (1983). Chemical and electrochemical deintercalations of the layered compounds LiMO_2 ($\text{M} = \text{Cr, Co}$) and $\text{NaM}'\text{O}_2$ ($\text{M}' = \text{Cr, Fe, Co, Ni}$). *Synthetic Metals*, 6 (1983) 211 - 217.
- [22] **Yuichi Itou, Yoshio Ukyo.** (2005). Performance of LiNiCoO_2 materials for advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 146 (2005) 39–44.
- [23] **Toprakçı, O.** (2012). *Advanced Nanofiber-Based Lithium-Ion Battery Cathodes*, (Doctoral dissertation), Graduate Faculty of North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.
- [24] **Örnek, A.** (2013). *Lityum-iyon Pillerde Nano Yapılı LiFePO_4/C ve $\text{LiM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ Katot Materyalinin Sentezi*, (Doktora Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [25] **Şen, S.** (2014). *Lityum İyon Pillerde Katot Aktif madde Olarak Kullanılan LiFePO_4 Bileşiğinin İletkenliğinin Arttırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [26] **Göktepe, H.** (2009). *Lityum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan LiFePO_4 Bileşiğinin Karbon Kaplama ve Metal Katkılama İle Elektrokimyasal Performansının Arttırılması*, (Doktora Tezi), Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [27] **Liu Shu-Xin, Yin Heng-Bo, Wang Hai-Bin, He Ji-Chuan, Wang Hong.** (2014). Characterization and Electrochemical Performance of ZnO Modified LiFePO_4/C

Cathode Materials for Lithium-ion Batteries, *Chinese Journal. Structure Chemistry* Vol. 33, No. 3, 2014. 3.

- [28] **Amol Naik, Jian Zhou, Chao Gao, Guizhen Liu, Lin Wang.** (2015). Impact of incorporation of chromium on electrochemical properties of LiFePO₄/C for Li-ion batteries, *Materials Science-Poland*, 33(4), 2015, pp. 742-750.
- [29] **S.S. Zhang, J.L. Allen, K. Xu, T.R. Jow.** (2005). Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO₄/C composite cathodes, *Journal of Power Sources* 147 (2005) 234–240.
- [30] **Bharat Kale, and Sandip Chatterjee.** (2020). Electrochemical energy storage systems: India perspective, *Bulletin. Material Science* (2020) 43:96.
- [31] **A.J. Fernandez-Ropero, D. Saurel, B. Acebedo, T. Rojo, M. Casas-Cabanas.** (2015). Electrochemical characterization of NaFePO₄ as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 291 (2015) 40-45.
- [32] **Asier Fdz De Anastro, Nerea Lago, Carlos Berlanga, Montse Galceran, Matthias Hilder, Maria Forsyth, David Mecerreye.** (2019). Poly(ionic liquid) iongel membranes for all solid-state rechargeable sodium battery, *Journal of Membrane Science* 582 (2019) 435–441.
- [33] **Cengiz, E.C.** (2019). *Şarj Edilebilir Lityum-Sülfür (Li-S) ve Sodyum-Sülfür (Na-S) Bataryaların elektrokimyasal performansının Geliştirilmesi*, (Doktora Tezi), Gebze Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [34] **Öz, E.** (2015). *Bor Katkılı Li-iyon Pil Üretimi ve Elektriksel Performanslarının Araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [35] **Mühendis, V.** (2019). *Li-ion Pillerin Farklı Kullanım Koşullarında Performanslarının Ölçülmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya.
- [36] **Usta, S.** (2019). *Nasicon Türü Malzemelerin Üretilmesi ve Pillerde Uygulanması*, (Yüksek Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [37] **Özdoğan, E.** (2010). *Atık Nikel Kadmiyum Pillerin Geri Kazanımına Yönelik Proses Geliştirilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim: 25 Haziran, 2020. <https://www.muhendisbeyinler.net/pil-cesitleri-ve-ozellikleri/%20eri%C5%9Fim%20tarihi%2010.11.2020>.
- [39] **V. Koleva, E. Zhecheva, R. Stoyanova.** (2009). A new phosphate-formate precursor method for the preparation of carbon coated nano-crystalline LiFePO₄, *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 950–957.
- [40] **N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, S.A. Petrov.** (2010). Fast and low-cost synthesis of LiFePO₄/C composites using Fe³⁺ precursor, *ECS Transactions*, 25 (14) 27-35 (2010).
- [41] **S. Altın, S. Altındağ, E. Altın, M. Harfouche, A. Bayri.** (2020). An investigation of the improvement in energy storage performance, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2020) 31:14784–14794.
- [42] **Melissa Morris and Sabri Tosunoglu.** (2012). Comparison of Rechargeable Battery

Technologies, *ASME Early Career Technical Conference*, November 2-3, Atlanta, Georgia USA.

- [43] **Wan Lin Wang, En Mei Jin, and Hal-Bon Gu.** (2012). Electrochemical Performance of Lithium Iron Phosphate by Adding Graphite Nanofiber for Lithium Ion Batteries, *Transactions On Electrical And Electronic Materials*, Vol. 13, No. 3, pp. 121-124.
- [44] **Kasvayee K.A.** (2011). *Synthesis of Li-ion battery cathode materials via freeze granulation*, (Master's thesis), Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- [45] **Sylvain Franger, Frederic Le Cras, Carole Bourbon, Helene Rouault.** (2003). Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties, *Journal of Power Sources* 119–121 (2003) 252–257.
- [46] **Patey, T.J.** (2009). *Oxide nanoparticles for electrodes in lithium-ion batteries*, (Doctoral Thesis), Eth Zurich, Switzerland.
- [47] **Hüseyin Göktepe, Halil Sahan and Saban Patat.** (2009). Determination of Optimum Carbon Content of LiFePO₄ Cathode Material for Lithium Ion Batteries, *Asian Journal of Chemistry* Vol. 21, No. 4 (2009), 3186-3192.
- [48] **Yourong Wang, Yifu Yang, Xin Hu, Yanbo Yang, Huixia Shao.** (2009). Electrochemical performance of Ru-doped LiFePO₄/C cathode material for lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 590–594.
- [49] **Bucher N.J.** (2016). *On Improvements of Sodium Manganese Oxide Materials as Sodium-Ion Battery Cathode*, (Doctoral dissertation), Technische Universität München, Fakultät für Chemie.
- [50] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim: 12 Mayıs, 2020. http://www.grs-batterien.com/fileadmin/user_upload/Download/Wissenswertes/Infomaterial_2010/GRS_WDB_eng.pdf.
- [51] **Marca M. Doeff.** (2011). *Batteries: Overview of Battery Cathodes*, Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California.
- [52] **Valentina Massaccesi.** (2016). *Electrode materials for Na-ion batteries: a new route for low-cost energy storage*, (Doctoral dissertation), Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.
- [53] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim: 22 Nisan, 2020. http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_4_23698_736.pdf, Erişim Tarihi 20.02.2020.
- [54] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim: 02 Ocak, 2020. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926961401800137>.
- [55] **Moshirvaziri A.** (2013). *Lithium-ion Battery Modeling For Electric Vehicles And Regenerative Cell Testing Platform*, (Master's thesis), Graduate Department of Electrical and Computer Engineering University of Toronto.
- [56] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim: 18 Nisan, 2020. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/inf2.12000>.
- [57] **Güner, C.** (2013). *Dışarıdan Şarj Edilebilen Hibrit Elektrikli Araç ile Menzil*

Artırcılı Elektrikli Araç Konseptlerinin Karşılaştırmalı Analizi, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [58] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim: 12 Mart, 2020. https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=1HSsx9fPAKkC&oi=fnd&pg=PR3&dq=Battery+technology+handbook,+Second+edition,&ots=7SLPYs3Jqd&sig=FqPcwZV-HdRdNlh1p5d7WIZ1yBw&redir_esc=y#v=onepage&q=Battery%20technology%20handbook%2C%20Second%20edition%2C&f=false
- [59] **Xia, Y.** (2008). *Development of Low Cost Cathode Materials for Lithium-ion Batteries*, Department of Energy and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering, Saga University.
- [60] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim: 25 Temmuz, 2020. https://pdhonline.com/courses/e233/e233_new.htm.
- [61] **Md Mokhesur Rahman, Irin Sultana, Srikanth Mateti, Junnan Liu, Neeraj Sharma and Ying Chen.** (2012). Maricite NaFePO₄/C/graphene: a novel hybrid cathode for sodium-ion batteries, Retrieved from <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/TA/C7TA04946C#!divAbstract>.
- [62] **Chunli Gong, Zhigang Xue, Sheng Wen, Yunsheng Ye, Xiaolin Xie.** (2016). Advanced carbon materials/olivine LiFePO₄ composites cathode for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 318 (2016) 93-112.
- [63] **Ho Chul Shin, Won Il Cho, Ho Jang.** (2006). Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1472–1476.
- [64] **Kül, H.G.** (2017). *Lityumca Zengin Nikel Kobalt Mangan Oksit (NCM) Katot Üretimi ve Al₂O₃ Yüzey Modifikasyon ile Elektrokimyasal Özelliklerinin Geliştirilmesi.* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [65] **S Priyono, N R Ginting, S Humaidi, A Subhan and B Prihandoko.** (2018). Synthesis of lithium mangan dioxide (LiMn₂O₄) for lithium-ion battery cathode from various lithium sources, *Journal. Physics Conference Ser.* 985 012054.
- [66] **A. Mauger and C. M. Julien.** (2017). Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable?, *Ionics* (2017) 23:1933–1947 2019.
- [67] **Yan Wang, Zhe-Sheng Feng, Jin-Ju Chen, Chuan Zhang.** (2011). Synthesis and electrochemical performance of LiFePO₄/graphene composites by solid-state reaction, *Materials Letters* 71 (2012) 54–56.
- [68] **Kang Fei-yu, Ma Jun, Li Bao-hua.** (2011). Effects of carbonaceous materials on the physical and electrochemical performance of a LiFePO₄ cathode for lithium-ion batteries, *New Carbon Materials*, 2011, 26(3):161–170.
- [69] **Lander, L.** (2016). *Exploration of new sulfate-based cathode materials for lithium ion batteries*, (Doctoral dissertation) ,Université Pierre et Marie Cure.
- [70] **Huihui Zenga, Xiaoxiao Jia, Fangchang Tsaia, Qunchao Zhanga, Tao Jianga, Robert K.Y. Lib, Hengchong Shic, Shifang Luanc, Dean Shia.** (2018). Enhanced cycling performance for all-solid-state lithium ion battery with LiFePO₄ composite

- cathode encapsulated by poly (ethylene glycol) (PEG) based polymer electrolyte, *Solid State Ionics* 320 (2018) 92–99.
- [71] **Dervis Emre Demirocak, Sessa S. Srinivasan and Elias K. Stefanakos.** (2017). A Review on Nanocomposite Materials for Rechargeable Li-ion Batteries, *Appl Sci* 2017, 7, 731.
- [72] **Ozan Toprakci, Hatice A.K Toprakci, Liwen Ji, Xiangwu Zhang.** (2010). Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-ion Batteries, *Kona Powder Part Journal* No 28:50–73.
- [73] **Zongyi Wang, Sisi Huang, Baojun Chen, Hao Wu and Yun Zhang.** (2014). Infiltrative coating of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ microspheres with layer-structured LiTiO₂: Towards superior cycling performances for Li-ion batteries, *Journal Materials Chemistry A*, 2014, 2.
- [74] **Demirel, S.** (2017). *Li-iyon ve Na-iyon Piller İçin Ti-Bazlı Anot Materyallerinin Geliştirilmesi*, (Doctoral Thesis), Inonu University Institute of Science, Malatya.
- [75] **Han chen, Shao-chang han, Wen-zhi yu, Hong-zhi bo, Chang-ling fan and Zhong-yu xu.** (2006). Preparation and electrochemical properties of LiFePO₄/C composite cathodes for lithium-ion batteries, Indian Academy of Sciences, *Bull. Materials Science*, Vol. 29, No. 7, December 2006.
- [76] **T.V.S.L. Satyavani, A. Srinivas Kumar, P.S.V. Subba Rao.** (2016). Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review, *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19 (2016) 178–188.
- [77] **Christian M. Julien, Alain Mauger, Karim Zaghib and Henri Groult.** (2015). Comparative Issues of Cathode Materials for Li-ion Batteries, *Inorganics* 2014, 2, 132-154.
- [78] **Zhumabay Bakenov, and Izumi Taniguch.** (2011). LiMnPO₄ Olivine as a Cathode for Lithium Batteries, *The Open Materials Science Journal*, 2011, 5.
- [79] **E. Oz, S. Demirel, S. Altin.** (2016). Fabrication and electrochemical properties of LiCo_{1-x}Ru_xO₂ cathode materials for Li-ion battery, *Journal of Alloys and Compounds* 671 (2016) 24-33.
- [80] **Bruno G. A. Freitas, José M. Siqueira Jr., Leonardo M. da Costa, Glaucio B. Ferreira and Jackson A. L. C. Resende.** (2017). Synthesis and Characterization of LiCoO₂ from Different Precursors by Sol-Gel Method, *Journal Braz. Chem. Soc.*, Vol. 28, No. 11, 2254-2266, 2017.
- [81] **E. Oz, S. Altin, S. Demirel, A. Bayri, E. Altin, O. Baglayan, S. Avci** (2016). Electrochemical effects and magnetic properties of B substituted LiCoO₂ : Improving Li-battery performance, *Journal of Alloys and Compounds* 657 (2016) 835-847.
- [82] **S. Altin, S. Altundag, E. Altin, A. Bayri.** (2019). Improving of the battery performance of Dy-substituted LiCoO₂ and investigating the mechanism of the cells, *Journals of Solid State Electrochemical*, Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04391-6>.
- [83] **Dmitry Chernyshov, Vadim Dyadkini, Wouter van Beek and Atsushi Urakawa.**

- (2016). Frequency analysis for modulation-enhanced powder diffraction, *Acta Cryst* (2016) A72.
- [84] **Ping Nie, Laifa Shen, Haifeng Luo, Hongsen Li, Guiyin Xu and Xiaogang Zhang.** (2013). Synthesis of nanostructured materials by using metal-cyanide coordination polymers and their lithium storage properties, *Nanoscale* 2013;5:11087–93.
- [85] **Qin Hao, Caixia Xu, Suzhen Jia, Xiaoyun Zhao.** (2013). Improving the cycling stability of LiCoO₂ at 4.5V through surface modification by Fe₂O₃ coating, *Electrochimica Acta* 113 (2013) 439–445.
- [86] **Qin Hao, Houyi Ma, Zhicheng Ju, Guangda Li, Xiaowei Li, Liqiang Xu, Yitai Qian.** (2011). Nano-CuO coated LiCoO₂: Synthesis, improved cycling stability and good performance at high rates, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 9027–9031.
- [87] **E. Altin, S. Altundag, S. Altin, A. Bayri.** (2019). Fabrication of Cr doped Na_{0.67}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₂ compounds and investigation of their structural, electrical, magnetic and electrochemical properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2019;30:17848–55.
- [88] **Altundağ, S.** (2020), *Dy katkılanmış Li-iyon pillerde Pil performanslarının araştırılması*, (Yüksek Lisans Tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [89] **Yasunori Nishida, Kenji Nakane, Tomoari Satoh.** (1997). Synthesis and properties of gallium-doped LiNiO₂ as the cathode material for lithium secondary batteries, *Journal of Power Sources* 68 (1997) 561-564.
- [90] **Arup Chakraborty, Mudit Dixit, Doron Aurbach and Dan T. Major.** (2018). Predicting accurate cathode properties of layered oxide materials using the SCAN meta-GGA density functional, *Nat Partn Journals* 2018:46–9.
- [91] **Shinichi Komaba, Seung-Taek Myung, Naoaki Kumagai, Toru Kanouchi, Kenichi Oikawa, Takashi Kamiyama.** (2002). Hydrothermal synthesis of high crystalline orthorhombic LiMnO₂ as a cathode material for Li-ion batteries, *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 311–318.
- [92] **W.K. Pang, J.Y. Lee, Y.S. Wei, S.H. Wu.** (2013). Preparation and characterization of Cr-doped LiMnO₂ cathode materials by Pechini's method for lithium ion batteries, *Materials Chemistry and Physics* 139 (2013) 241-246.
- [93] **Z. Su, Z.W. Lu, X.P. Gao, P.W. Shen, X.J. Liu, J.Q. Wang.** (2009). Preparation and electrochemical properties of indium- and sulfur-doped LiMnO₂ with orthorhombic structure as cathode materials, *Journal of Power Sources* 189 (2009) 411–415.
- [94] **S. Demirel, E. Oz, S. Altin, A. Bayri, E. Altin and S. Avci.** (2016). Enhancement of battery performance of LiMn₂O₄: correlations between electrochemical and magnetic properties, *RSC Adv.*, 2016, 6, 43823-43831.
- [95] **Zhangxian Chen, Weixin Zhang and Zeheng Yang.** (2020). A review on cathode materials for advanced lithium ion batteries: microstructure designs and performance regulations, *Nanotechnology* 31 (2020) 012001.
- [96] **Hyun-Wook Lee, P. Muralidharan, Riccardo Ruffo, Claudio M. Mari, Yi Cui, and Do Kyung Kim.** (2010). Ultrathin Spinel LiMn₂O₄ Nanowires as High Power Cathode Materials for Li-Ion Batteries, *Nano Letters* 2010, 10, 3852–3856.

- [97] **Bo Xu, Danna Qian, Ziyang Wang, Ying Shirley Meng.** (2012). Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering R* 73 (2012) 51–65.
- [98] **Fredrick Omenya, Natasha A. Chernova, Qi Wang, RuiBo Zhang, and M. Stanley Whittingham.** (2013). The Structural and Electrochemical Impact of Li and Fe Site Substitution in LiFePO₄, *Chemistry Materials* 2013, 25, 2691–2699.
- [99] **Bazzi, K.** (2014). *Nanostructured Lithium Iron Phosphate As Cathode Material For Lithium Ion-Batteries*, (Doctoral Thesis), Wayne State University, Detroit, Michigan.
- [100] **Yong Zhang, Qing-yuan Huo, Pei-pei Du, Li-zhen Wang, Ai-qin Zhang, Yan-hua Song, Yan Lv, Guang-yin Li.** (2012). Advances in new cathode material LiFePO₄ for lithium-ion batteries, *Synthetic Metals* 162 (2012) 1315–1326.
- [101] **Charles F. Oladimeji, Pedro L. Moss, and Mark H. Weatherspoon.** (2016). *Analyses of the Calendarling Process for Performance Optimization of Li-Ion Battery Cathode*, Retrieved from <https://www.hindawi.com/journals/ac/2016/7395060/>
- [102] **Ali Eftekhari.** (2017). LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 343 (2017) 395-411.
- [103] **Hyun-Soo Kim, Dae-Woong Kam, Woo-Seong Kim, Hoe-Jin Koo.** (2011). Synthesis of the LiFePO₄ by a solid-state reaction using organic acids as a reducing agent, *Ionics* (2011) 17:293–297.
- [104] **Feixiang Wu, Joachim Maier and Y.Y.** (2019). Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries, *Chem Soc Rev.* Retrieved from <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cs/c7cs00863e#!divAbstract>
- [105] **Lijuan Pang, Minshou Zhao, Xian Zhao, Yujun Chai.** (2011). Preparation and electrochemical performance of Gd-doped LiFePO₄/C composites, *Journal of Power Sources* 201 (2012) 253–258.
- [106] **S. Demirel, S. Altın.** (2019). Structural properties and electrochemical performance V-doping Li₂Ti₃O₇ and Li₄Ti₅O₁₂ anode materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2019) 30:11665–11675.
- [107] **Man Huon Han, Elena Gonzalo, Gurpreet Singh and Teofilo Rojo.**(2015). A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries, *Energy Environment Science*, 2015, 8, 81–102.
- [108] **Liwen Ji, Zhan Lin, Matz Alcoutlabi and Xiangwu Zhang.** (2011). Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environment Science* 2011, 4, 2682.
- [109] **John B. Goodenough and Youngsik Kim.** (2010). Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chemistry Materials* 2010, 22, 587–603.
- [110] **Claus Daniel.** (2008). Materials and processing for lithium-ion batteries, *Mater and Coatings* Vol. 60 No. 9, 2008;60:43–8.
- [111] **Neha Chawla, Neela Bharti, Shailendra Singh.** (2019). Recent Advances in Non-Flammable Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries, *Batteries* 2019, 5, 19.

- [112] **Cengiz Bağcı and Öncü Akyıldız.** (2018). Synthesis, characterization and electrochemical performance of Nb doped LiFePO_4/C cathodes, *Hittite Journal of Science and Engineering*, 2018, 5 (1) 49-55.
- [113] **J. Trottier, P. Hovington, F. Brochu, I. Rodrigues, K. Zaghbi, A. Mauger and C.M. Julien.** (2011). NaFePO_4 Olivine as Electrode Materials for Electrochemical Cells, *ECS Transactions*, 35 (34) 123-128 (2011).
- [114] **Khan, S.** (2019). Fast Charging Technique For Lithium-Ion Cell, (Doctoral Thesis), University of North Dakota.
- [115] **Gülcan, M.F.** (2020). *Development Of Iron-Rich Anode Materials For Lithium-Ion Battery Technology From Local FeCr Alloys*, (Master's thesis), Istanbul Technical University, Graduate School Of Science Engineering And Technology, İstanbul.
- [116] **Jiabin Chen, Shengkui Zhong, Xiaoping Zhang, Jiequn Liu, Shaonan Shi, Yong Hu, Ling Wu.** (2017). High performance of hexagonal plates $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ cathode material synthesized by an improved solid-state method, *Materials Letters* 202 (2017) 21–24.
- [117] **Haoyu Fua, Mengyang Xia, Ruijie Qi, Xiaoqiang Liang, Man Zhao, Zailei Zhang, Xianmao Lu, Guozhong Cao.** (2018). Improved rate performance of Prussian blue cathode materials for sodium ion batteries induced by ion-conductive solid-electrolyte interphase layer, *Journal of Power Sources* 399 (2018) 42–48.
- [118] **Juliette Billaud, Raphaële J. Clément, A. Robert Armstrong, Jesus Canales-Vázquez, Patrick Rozier, Clare P. Grey, and Peter G. Bruce.** (2014). $\beta\text{-NaMnO}_2$: A High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries, *Journal of the American Chemical Society*, Retrieved from <http://pubs.acs.org>.
- [119] **Meng He, Kostiantyn Kravchyk, Marc Walter, and Maksym V. Kovalenko.** (2014). Monodisperse Antimony Nanocrystals for High-Rate Li-ion and Na-ion Battery Anodes: Nano versus Bulk, *Nano Lett.* 2014, 14, 1255–1262.
- [120] **Santanu Mukherjee, Shakir Bin Mujib, Davi Soares and Gurpreet Singh.** (2019). Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries, *Materials* 2019, 12, 1952.
- [121] **Öz, E.** (2019). *Characterization of Electrodes Used in Rechargeable Batteries by Synchrotron Radiation*, (Doktora Tezi), Inonu University Graduate School of Natural And Applied Science, Malatya.
- [122] **Zhang H.H.** (2018). *Polyanionic cathode materials for sodium-ion batteries*, (Doctoral Thesis), Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, des Karlsruher Instituts für Technologie.
- [123] **Luyuan Paul Wang, Linghui Yu, Xin Wang, Madhavi Srinivasana, and Zhichuan J. Xu.** (2012). Recent developments of electrode materials for sodium ion batteries, *Journal Name*, 2012, 00, 1-3.
- [124] **Naoaki Yabuuchi, and Shinichi Komaba.** (2014). Recent research progress on iron- and manganese-based positive electrode materials for rechargeable sodium batteries, *Science and Technology of Advanced Materials*, 15 (2014) 043501 (29pp).
- [125] **Joon-ki Park, Geun-gyung Park, Hunho H. Kwak, Seung-Tae Hong, and Jae-**

- won Lee.** (2018). Enhanced Rate Capability and Cycle Performance of Titanium-Substituted P2-Type $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as a Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Omega* 2018, 3, 361–368.
- [126] **Serdar Altin, Erdinc Oz, Emine Altin, Serkan Demirel, Ali Bayri and Sevda Avci.** (2018). Investigations of the capacity fading mechanism of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ via ex situ XAS and magnetization measurements, *Dalton Transactions*, 2018, 47,17102.
- [127] **Kei Kubota, Naoaki Yabuuchi, Hiroaki Yoshida, Mouad Dahbi, and Shinichi Komaba.** (2014). Layered oxides as positive electrode materials for Na-ion batteries, *Mrs Bulletin* Vol. 39, Retrieved from <https://tus.elsevierpure.com/en/publications/layered-oxides-as-positive-electrode-materials-for-na-ion-batteri>.
- [128] **D. O. Demchenko and D. B. Ameen.** (2013). Lattice thermal conductivity in bulk and nanosheet Na_xCoO_2 , *Computational Materials Science* 82 (2014) 219–225.
- [129] **Subhendu Jana, Govindaraj Lingannan, Mohd Ishtiyak, Gopabandhu Panigrahi, Arumugam Sonachalam, Jai Prakash.** (2020). Syntheses, crystal structures, optical, Raman spectroscopy, and magnetic properties of two polymorphs of NaMnPO_4 , *Materials Research Bulletin* 126 (2020) 110835.
- [130] **Jiabin Chen, Shengkui Zhong, Xiaoping Zhang, Jiequn Liu, Shaonan Shi, Yong Hu, Ling Wu.** (2017). High performance of hexagonal plates P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ cathode material synthesized by an improved solid-state method, *Materials Letters* 202 (2017) 21–24.
- [131] **Xizheng Liu, Xi Wang, Akira Iyo, Haijun Yu, De Lia and Haoshen Zhou.** (2014). High stable post-spinel NaMn_2O_4 cathode of sodium ion battery, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 14822.
- [132] **Donghan Kim, Eungje Lee, Michael Slater, Wenquan Lu, Shawn Rood, Christopher S. Johnson.** (2012). Electrochemistry Communications Layered $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application, *Electrochemistry Communications* 18 (2012) 66–69.
- [133] **Mao Tamaru, Xianfen Wang, Masashi Okubo, Atsuo Yamada.** (2013). Layered Na_2RuO_3 as a cathode material for Na-ion batteries, *Electrochemistry Communications* 33 (2013) 23–26.
- [134] **Seung-Min Oh, Seung-Taek Myung, Jusef Hassoun, Bruno Scrosati, Yang-Kook Sun.** (2012). Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries, *Electrochemistry Communications* 22 (2012) 149–152.
- [135] **Masanobu Nakayama, Shohei Yamada, Randy Jalem, Toshihiro Kasuga.** (2015). Density functional studies of olivine-type LiFePO_4 and NaFePO_4 as positive electrode materials for rechargeable lithium and sodium ion batteries, *Solid State Ionics* 286 (2016) 40–44.
- [136] **N.V. Kosova, V.R. Podugolnikov, E.T. Devyatkina, A.B. Slobodyuk.** (2014). Structure and electrochemistry of NaFePO_4 and $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ cathode materials prepared via mechanochemical route, *Materials Research Bulletin* 60 (2014) 849–857.
- [137] **Wei Tang, Xiaohe Song, Yonghua Du, Chengxin Peng, Ming Lin, Shibo Xi, Bingbing Tian, Jiabin Zheng, Yuping Wu, Feng Pan and Kian Ping Loh.** (2016).

- High-performance NaFePO₄ formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries, *Journal Material Chemistry A*, 2016, 4, 4882.
- [138] **B. Mortemard de Boisse, D. Carlier, M. Guignard, and C. Delmas.** (2013). Structural and Electrochemical Characterizations of P2 and New O3-Na_xMn_{1-y}Fe_yO₂ Phases Prepared by Auto-Combustion Synthesis for Na-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (4) A569-A574 (2013).
- [139] **Miao Guan, Jiabin Chen, Xiaoping Zhang, Liu Yang, Binjue Wang, Shengkui Zhong.** (2017). Yarn-ball-shaped P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ nanofibers prepared by magnetic-assisted electrospinning method as high-performance cathode material for Na-ion batteries, *Materials Letters* 254 (2019) 24–27.
- [140] **Bilim etigi.** (t.y.). Erişim: 12 Kasım 2020. <https://www.semanticscholar.org/paper/High-Performance-Olivine-NaFePO4-Microsphere-by-for-Fang-Liu/582b7a0c79f78c34680a000030a371e1dd68097e>.
- [141] **Ling Zhao, Dengmei Zhou, Wanxia Huang, Xueya Kang, Qiwu Shi, Zhilin Deng, Xianwei Yan, Yongbo Yu.** (2017). Electrochemical performances of maricite NaFePO₄/C as cathode material for sodium-ion and lithium-ion batteries, *International Journal Electrochemical Science*, 12 (2017) 3153-3165.
- [142] **Jang-Yeon Hwang, Seung-Taek Myung and Yang-Kook Sun.** (2017). Sodium-ion batteries: Present and future, *Chemical Society Review*, 2017,46, 3529.
- [143] **Pier Paolo Prosini, Cinzia Cento, Amedeo Masci, Maria Carewska.** (2014). Sodium extraction from sodium iron phosphate with a Maricite structure, *Solid State Ionics* 263 (2014) 1–8.
- [144] **Weijin Konga, Huibo Wang, Limei Sun, Chunjian Sua, Xiangfeng Liub.** (2017). Understanding the synergic roles of MgO coating on the cycling and rate performance of Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ cathode, *Applied Surface Science* 497 (2019) 143814.
- [145] **Jiajun Wang and Xueliang Sun.** (2015). Olivine LiFePO₄: The remaining challenges for future energy storage, *Energy Environment Science*, 2015, 8,1110.
- [146] **Wei Luo, Fei Shen, Clement Bommier, Hongli Zhu, Xiulei Ji, and Liangbing Hu.** (2015). Na-Ion Battery Anodes : Materials and Electrochemistry. *Accounts Chemical Society*, Retrieved from <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00482>
- [147] **Yulei Sui, Yueying Hao, Xiaoping Zhang, Shengkui Zhong, Jiabin Chen, Jiangpeng Li, Ling Wu.** (2019). Spray-drying synthesis of P2-Na_{2/3}Fe_{1/2}Mn_{1/2}O₂ with improved electrochemical properties, *Advanced Powder Technology*, Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.10.010>.
- [148] **Yang Wen, Kai He, Yujie Zhu, Fudong Han, Yunhua Xu, Isamu Matsuda, Yoshitaka Ishii, John Cumings, Chunsheng Wang.** (2014). Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nature Communications*, 54033 2014:1–10.
- [149] **S. Altin, S. Demirel, E. Oz, E. Altin, C. Hetherington A.Bayri and S.Avci.** (2020). Synthesis of Na₂Ti₃O₇ nano-rods by V-assisted route and investigation of their battery performance, *CrystEngComm*, Retrieved from <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ce/c9ce01955c#!divAbstract>.
- [150] **D. A. Stevensa and J. R. Dahn.** (2000). High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (4)

1271-1273 (2000).

- [151] **Shinichi Komaba, Wataru Murata, Toru Ishikawa, Naoaki Yabuuchi, Tomoaki Ozeki, Tetsuri Nakayama, Atsushi Ogata, Kazuma Gotoh, and Kazuya Fujiwara.** (2011). Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries, *Advanced Functional Materials* 2011, 21, 3859–3867.
- [152] **K. Vignarooban, R. Kushagra, A. Elango, P. Badami, B.-E. Mellander, X. Xu, T.G. Tucker, C. Nam, A.M. Kannan.** (2015). Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries. *International Journal of Hydrogen Energy* 4 (2016) 2829-2846.
- [153] **Veronica Palomares, Montse Casas-Cabanas, Elizabeth Castillo-Martinez, Man H. Hanb and Teofilo Rojo.** (2013). Update on Na-based battery materials. A growing research pat, *Energy Environment Science*, 2013, 6, 2312.
- [154] **Alexandre Ponrouch, Remi Dedryvere, Damien Monti, Atif E. Demet, Jean Marcel Ateba Mba, Laurence Croguennec, Christian Masquelier, Patrik Johansson and M. Rosa Palacin.** (2013). Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization, *Energy and Environment Science*, 2013, 6, 2361.
- [155] **Alexandre Ponrouch, Elena Marchante, Matthieu Courty, Jean-Marie Tarasconbc and M. Rosa Palacin.** (2012). In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries, *Energy and Environment Science*, 2012, 5, 8572.
- [156] **R. Viswanatha, Brij Kishore, U. Bharath, and N. Munichandraiahz.** (2018). Electrochemical Investigation of Plate-Like $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ for Sodium Ion Cathode, *Journal of The Electrochemical Society*, 165 (2) A263-A265 (2018).
- [157] **Li, W.** (2015). *Investigation on the promising electrode materials for rechargeable sodium ion batteries*, (Doctoral Thesis). University of Wollongong, Institute for Superconducting and Electronic Materials, Faculty of Engineering.
- [158] **Wei-Jun Zhang.** (2011). Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 2962–2970.
- [159] **Yılmaz, M. S.** (2018). Şarj Edilebilir Lityum Bataryalar İçin Yüksek Performanslı Elektrot Malzemelerinin Geliştirilmesi, (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [160] **Jae Hyeon Jo, Chang-Heum Jo, Zhengfu Qiu, Hitoshi Yashiro, Liyi Shi, Zhuyi Wang, Shuai Yuan and Seung-Taek Myung.** (2020). Nature-Derived Cellulose-Based Composite Separator for Sodium-Ion Batteries. *Frontier Chemistry* Volume 8:153.
- [161] **Weihua Chen, Lupeng Zhang, Chuntai Liu, Xiangming Feng, Jianmin Zhang, Linquan Guan, Liwei Mi, and Shizhong Cui.** (2018). Electrospun Flexible Cellulose Acetate-Based Separators for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Stability and Excellent Wettability: The Role of Interface Chemical Groups, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 23883–23890.
- [162] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim: 06 Haziran 2020, <https://goenergylink.com/blog/what-types-of-commercial-batteries-are-used-in-energy-projects>.

- [163] **K. V. Muralidhar sharma and Vishal Yadav.** (2016). Comparison of batteries in automotives, *International Journal of Advanced Research* (2016), Volume 4, Issue 4, 1316-1321.
- [164] **Erabhoina Hari Mohan, Varma Siddhartha, Raghavan Gopalan, Tata Narasinga Rao and Dinesh Rangappa.** (2014). Urea and sucrose assisted combustion synthesis of LiFePO_4/C nano-powder for lithium-ion battery cathode application, *AIMS Materials Science*, Vol 1, Issue 4, 191-201.
- [165] **M. Armand and J.-M. Tarascon.** (2008). Building better batteries, *Nature* Vol;451:652–7.
- [166] **Yuejiu Zheng, Languang Lu, Xuebing Han, Jianqiu Li, Minggao Ouyang.** (2013). LiFePO_4 battery pack capacity estimation for electric vehicles based on charging cell voltage curve transformation, *Journal of Power Sources* 226 (2013) 33-41.
- [167] **Weijin Kong, Huibo Wang, Limei Sun, Chunjian Su, Xiangfeng Liu** (2013). Understanding the synergic roles of MgO coating on the cycling and rate performance of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ cathode, *Applied Surface Science* 497 (2019) 143814.
- [168] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim: 02 Eylül 2020 <https://320volt.com/li-ion-li-po-lifepo4-piller-hakkinda/>. <https://320volt.com/li-ion-li-po-lifepo4-piller-hakkinda/>.
- [169] **W. Ojczyk, J. Marzec, J. Dygas, F. Krok, R. S. Liu, J. Molenda.** (2006). Structural and transport properties of $\text{LiFe}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{PO}_4$ as a cathode material in Li-ion batteries, *Materials Science-Poland*, Vol. 24, No. 1, 2006.
- [170] **Qiang Zhang, Shumei Wang, Zhufa Zhou, Guilin Ma, Wenwen Jiang, Xinshuang Guo, Song Zhao.** (2011). Structural and electrochemical properties of Nd-doped LiFePO_4/C prepared without using inert gas, *Solid State Ionics* 191 (2011) 40–44.
- [171] **Roman R. Kapaev, Andrey A. Chekannikov, Svetlana A. Novikova, Tatiana L. Kulova, Alexander M. Skundin and Andrey B. Yaroslavtsev.** (2017). Activation of NaFePO_4 with maricite structure for application as a cathode material in sodium-ion batteries, *Mendeleev Commun*, 2017, 27, 263–264.
- [172] **Oier Arcelus, Sergey Nikolaev, Javier Carrasco and Igor Solovyev.** (2010). Magnetism of NaFePO_4 and related polyanionic compounds, *journal name* vol.1-12.
- [173] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim:17 Nisan 2020. <https://www.kuark.org/2017/04/taramali-elektron-mikroskobu-sem-eds-analizi>.
- [174] **Bilim etiği.** (t.y.). Erişim:12 Mayıs 2020. <http://nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskobu>.
- [175] **J. Triwibowo, E. Yuniarti, and E. Suharyadi.** (2014). The characteristic of carbon-coated LiFePO_4 as cathode material for lithium ion battery synthesized by sol-gel process in one step heating and varied pH, *3rd international conference on theoretical and applied physics 2003 (ICTAP 2013)*, *AIP Conference Proceedings* 1617, 52-56.
- [176] **R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, and J. Jamnik.** (2005). Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical

Performance of LiFePO₄/C Composites, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (3)A607-A610.

- [177] **Cui Miao, Peifeng Bai, Qianqian Jiang, Shuqing Sun, Xingyao Wang.** (2014). A novel synthesis and characterization of LiFePO₄ and LiFePO₄/C as a cathode material for lithium-ion battery, *Journal of Power Sources* 246 (2014) 232-238.
- [178] **S. Demirel, E. Oz, A. Bayri, S. Altin.** (2015). Magnetic and microstructural properties of LiCrO₂.Cr₂O₃ system by doping of the boron ions, *J Mater Sci: Mater Electron* (2015) 26:9178–9184.
- [179] **N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghbi, J.B. Goodenough,| A. Mauger, F. Gendron, and C.M. Julien.** (2007). Mechanism of the Fe³⁺ Reduction at Low Temperature for LiFePO₄ Synthesis from a Polymeric Additive, *Chem. Mater.* 2007, 19, 2595-2602.
- [180] **K. Zaghbi, J. Trottier, A. Mauger, H. Groult, C. M. Julien.** (2013). Surface and Bulk Properties of LiFePO₄ Probed by the Magnetic Analysis, *Int. J. Electrochem. Sci.*,8 (2013) 9000 - 9014.
- [181] **Hee Hwan Kim, Han Yu, Hoon Sik Kim, Hyun-Joo Koo, and Myung-Hwan Whangbo.** (2015). On Why the Two Polymorphs of NaFePO₄ Exhibit Widely Different Magnetic Structures: Density Functional Analysis, *Inorg Chem* 2015, 54, 4966–4971.
- [182] **Zouhair Hanani. Daoud Mezzane, M'barek Amjoud, Yaovi Gagou, Khalid Houmada, Carine Perrin, Anna G. Razumnaya, Zdravko Kutnjak, Adnane Bouzina, Mimoun El Marssi, Mohamed Gouné, Brigita Rožič.** (2020). Structural, dielectric, and ferroelectric properties of lead-free BCZT ceramics elaborated by low-temperature hydrothermal processing, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2020) 31:10096–10104.
- [183] **Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Yuki Oriksa, Misaki Katayama, Yasuhiro Inada, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara.** (2018). Crystalline maricite NaFePO₄ as a positive electrode material for sodium secondary batteries operating at intermediate temperature, *Journal of Power Sources* 377 (2018) 80–86.
- [184] **Murugesan C, Lochab S, Senthilkumar B, Barpanda P.** (2018). Earth-Abundant Alkali Iron Phosphates (AFePO₄) as Efficient Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution, *Chem Cat Chem* 2018, 10, 1122-1127.
- [185] **Maxim Avdeev, Zakiah Mohamed, Chris D. Ling, Jiechen Lu, Mao Tamaru, Atsuo Yamada and Prabeer Barpanda.** (2013). Magnetic Structures of NaFePO₄ Maricite and Triphylite Polymorphs for Sodium-Ion Batteries. *Inorg Chem* 2013, 52, 8685–8693.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Abdurrahman YOLUN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2001, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü.
- **Yüksek Lisans** : 2016, Adıyaman Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Doktora** : 2021, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü.

MESLEKİ DENEYİM:

- 2001-2004 Samatya Eğitim ve Araştırma Hastanesi, İstanbul, Memur
- 2004-2007 Atatürk Lisesi, Bingöl, Fizik Öğretmeni
- 2007-2009 Kahta Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Fizik Öğretmeni
- 2009-2012 Fevzi Çakmak Anadolu Lisesi, Fizik Öğretmeni
- 2012-2013 Adıyaman Lisesi, Fizik Öğretmeni
- 2013-2017 Ticaret Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Fizik Öğretmeni
- 2017-2021 Esentepe Anadolu Lisesi, Fizik Öğretmeni

Yayın Listesi:

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- [1] A. Yolun, M. Şimşek, M. Kaya, E. E. Annaç, M. Köm, Ö. Çakmak., (2020). *Fabrication, Characterization, and In Vivo Biocompatibility Evaluation of Titanium-Niobium Implants*, Journal of Engineering in Medicine, JOEIM-20-0107.

B. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- [1] S.Altundağ, S. Altın, A. Yolun, C. A. Canbay. (2020). *Na_{0.67}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₂ Katot Malzemelerinin Üretimi Yapısal ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi 32(2), 21-30.
- [2] M. Kaya, A. Yolun, Ö. Çakmak, F. Yakuphanoğlu, E. Elibol, M. Köm, M. Güvenç. (2018). *Biyomedikal Uygulamalar İçin Titanyum Esaslı Gözenekli TiNb Alaşımının Üretimi*, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi (2018), 7(1) 49-59.

C. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

- [1] M. Kaya, A. Yolun, (2016). *Ti esaslı implant malzemelerde hidroksiapatit kullanımı*, International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'16), Nevşehir, Turkey.

- [2] A. Yolun, M. Kaya, A. Akkuş, (2016). *Biyomalzeme ve Korozyon*, International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia IMSTEC'16, Nevşehir, Turkey.
- [3] A. Yolun, M. Kaya, (2016). *Study on Microstructure and Fabrication of Ti-5.4Nb Alloy by Conventional Sintering*, The International Science and Technology Conference, Vienna, Austria.
- [4] M. Kaya, A. Yolun, Ö. Çakmak, (2016). *Mechanical Properties of Ti-18Nb Alloy Fabricated By Powder Metallurgy*, The International Science and Technology Conference, Vienna, Austria.

D. TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- [1] A. Yolun, S. Altın. (2020). *Ho katkılı NaFePO₄ katot malzemesinin üretimi ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi*. 5.Uluslararası Marmara Fen Bilimleri Kongresi, Imascon 2020-Güz, 4-5Aralık 2020, Kocaeli.
- [2] A. Yolun, S. Altın. (2020). *An investigation of battery performance of Ru-modified LiFePO₄ battery cell*. Türk Fizik Derneği 36.Uluslararası Fizik Kongresi, 1-5 Eylül 2020, İstanbul.
- [3] A. Yolun, S. Altın. (2020). *Lityum iyon (Li-iyon) piller için LiFe_{1-x}Ru_xPO₄ katotun üretim yöntemi ve batarya tasarımı*, Ulusal Patent, Başvuru no 2020/21816, Kayıt no P2020-00275.