

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

**CAM-SERAMİK ve KATIHAL REAKSİYON YÖNTEMLERİ ile LiFePO₄
ÜRETİMİ ve ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ezgi GÜLTEK

Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Ekim 2022

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

**CAM-SERAMİK ve KATIHAL REAKSİYON YÖNTEMLERİ ile LiFePO₄
ÜRETİMİ ve ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ
ARAŞTIRILMASI**

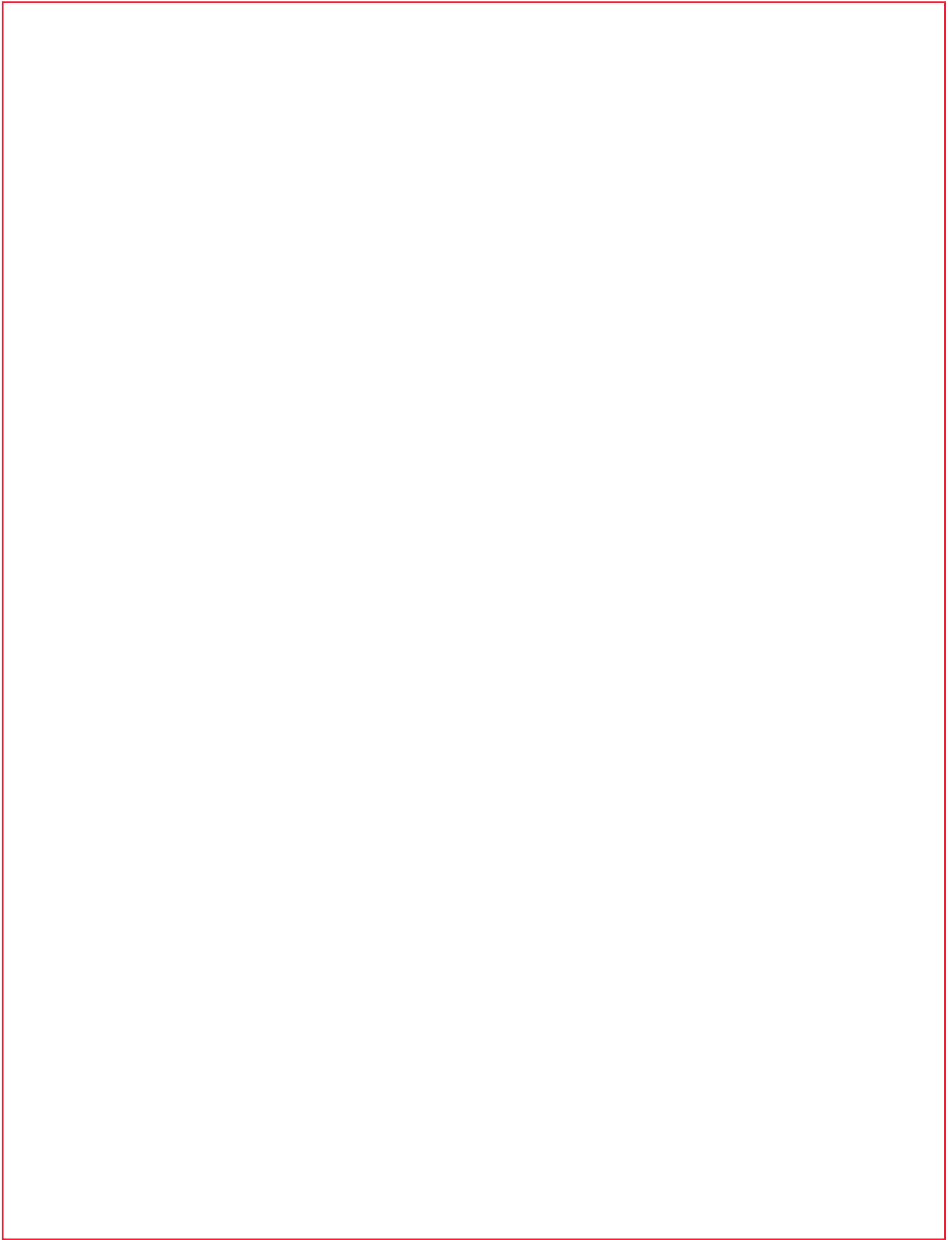
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ezgi GÜLTEK
(36193628017)**

Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Ekim 2022



TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalıőmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve maddi-manevi desteğini esirgmeden beni her konuda yönlendiren ve yüreklendiren danıőmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Serdar ALTIN' a, maddi ve manevi hiçbir desteğini esirgemeyen diğer bir hocam Prof. Dr. Sedat YAŐAR' a, bana olan inancı ve varlıkları için Prof. Dr. Nusret TAN ve Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK' e;

Çalıőmalarımnda ve hayatımın her alanında benden maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, hep yanımda olan, kararlarıma saygı duyan ve benimle bu zorlu süreçte beraber olan, moral kaynağım öncelikle canım anneme ve aileme,

Tezin uygulama aşamasında FYL-2021-2638 proje kapsamında, vermiő oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine

Teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Cam-Seramik ve Katıhal Reaksiyon Yöntemleri ile LiFePO_4 Üretimi ve Elektrokimyasal Performanslarının Araştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığıın bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ezgi GÜLTEK



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1.GİRİŞ	1
1.1. Lityum İyon Piller.....	2
1.1.1. Lityum iyon pillerin bileşenleri	9
1.1.1.1. Lityum iyon pillerde kullanılan katot malzemeler.....	9
1.1.1.2. Lityum pillerde kullanılan anot malzemeler.....	10
1.1.1.3. Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitler.....	11
1.1.1.4. Lityum pillerde kullanılan membranlar.....	12
1.2. LiFePO ₄ Bataryalar ve Özellikleri.....	13
1.2.1. LiFePO ₄ Olivin yapısı.....	15
1.3. Cam ve Kristal Malzemeler.....	19
1.3.1. Cam seramiklerin bilimsel önemi.....	21
1.3.2. Cam seramiklerin teknolojik önemi.....	22
1.4. LiFePO ₄ Katot Malzemesi İçin Üretim Teknikleri.....	27
1.4.1. Katı hal sentezi ile üretim.....	27
1.4.2. Sol-jel yöntemi ile üretim.....	28
1.4.3. Mekanik-kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretim.....	29
1.4.4. Karbo-termal indirgeme yöntemi ile üretim.....	29
1.4.5. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile üretim.....	31
1.4.6. Hidrotermal sentez ile üretim.....	31
1.4.7. Sprey piroliz ile üretim.....	32
1.4.8. Mikro emülsiyon kurutma ile üretim.....	32
1.4.9. Birlikte çökeltme yöntemi ile üretim.....	33
1.5. Literatürde Benzer Çalışmalar.....	34
1.6. LiFePO ₄ Bataryaların Teknolojideki Yeri.....	35
1.7. Tükenmiş LiFePO ₄ Bataryaların Atıkları ve Geri Dönüşümü.....	43
1.8. Tezin Amacı.....	44
2. MATERYAL – YÖNTEM.....	45
2.1. Malzemelerin Üretimi.....	45
2.2. Cam Elde Edilmesi.....	48
2.2.1. Cam malzemenin yoğunluk ölçümü.....	53
2.2.2. Kalsinasyon işlemi.....	55
2.3. Katı Hal Reaksiyonu ile LiFePO ₄ Üretimi.....	58
2.4. Katotların Termal Karakterizasyonu.....	60
2.4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	60
2.4.2. DTA Analizi.....	61
2.5. Katotların Fiziksel Karakterizasyonu.....	63

2.5.1. XRD (X – ışınları) ölçümleri.....	63
2.5.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi.....	65
2.5.3. FTIR spektroskopisi ölçümü.....	67
2.5.4. Raman Spektroskopisi.....	68
2.6. Katotların Hazırlanma Aşaması.....	69
2.7. Jeton Pillerin (CR2032) Üretilmesi.....	72
2.8. Elektrokimyasal Ölçüm Aşamaları.....	74
2.8.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü	74
2.8.2. Döngüsel voltametri (CV) ölçümü.....	75
2.8.3. Çevirim performans (C-rate) ölçümü.....	75
2.8.4. Kapasite ölçümü.....	77
3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	77
3.1. Cam-Seramik ile LiFePO ₄ İçin Yapısal Özellikler.....	78
3.1.1. Yoğunluk analizi sonucu.....	78
3.1.2. Termal analizler.....	79
3.1.2.1. DTA-GTA analizi sonuçları.....	79
3.1.3. Fiziksel Karakterizasyon Analizi Sonuçları.....	80
3.1.3.1. XRD analizi.....	80
3.1.3.2. SEM görüntü analizi.....	86
3.1.3.3. FTIR analizi.....	90
3.1.4. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları.....	93
3.1.4.1. EIS ölçümleri.....	93
3.1.4.2. CV analizi sonuçları.....	94
3.1.4.3. C-rate ölçümleri.....	95
3.1.4.4. Kapasite analizi sonuçları.....	98
3.2. Katı hal ile LiFePO ₄ için Yapı Özellikleri ve Sonuçları.....	101
3.2.1. Fiziksel karakterizasyon analizi.....	101
3.2.1.1. XRD analizi.....	101
3.2.1.2. SEM görüntü analiz.....	105
3.2.1.3. FTIR analizi.....	112
3.2.1.4. Raman spektroskopisi analizi.....	113
3.2.2. Elektrokimyasal analiz sonuçları.....	114
3.2.2.1. EIS analizi.....	114
3.2.2.2. CV analizi.....	115
3.2.2.3. C-rate ölçümleri.....	118
3.2.2.4. Kapasite ölçümü.....	121
3.2.2.5. Yüksek akımda kapasite ölçümü.....	127
4. PİYASA MALİYETİ ve GELECEK PİYASASI.....	129
5. DEĞERLENDİRMELER.....	131
5.1. Cam-seramik Yöntemi ile Üretilen Katot ve Piller.....	132
5.2. Katıhal Yöntemi ile Üretilen Katot ve Piller.....	132
KAYNAKLAR.....	134
ÖZGEÇMİŞ.....	139

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 : Lityum iyon pillerde üretilen katot malzemeleri.....	10
Çizelge 1.2 : Pillerde kullanılan membranlar ve üreticileri.....	13
Çizelge 1.3 : Tipik bir LFP pilinin genel bileşenleri.....	18
Çizelge 2.1 : Farklı C oranlarında tipik süreleri.....	76
Çizelge 3.1 : Üretilen saf ($x=0$) ve diğer Pb katkılı cam LiFePO_4 malzemelerin örgü parametreleri.....	83
Çizelge 3.2 : Üretilen malzemelerin 850°C ' de kalsine edilmiş halleri ile elde edilen örgü parametreleri.....	84
Çizelge 3.3 : Üretilen malzemelerin 0.1mVs tarama hızında anodik ve katodik Akım değerleri ve pikleri.....	95
Çizelge 3.4 : Üretilen ($x=0.03, 0.06, 0.09$ ve 0.12) örneklerin örgü parametreleri.....	103
Çizelge 3.5 : Kurşun katkılı malzemelerde hesaplanan oksijen konsantrasyonu.....	105
Çizelge 3.6 : Pb katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinin SEM görüntülerinden elde edilen ortalama tanecik boyutları ve ortalama sapmaları.....	111
Çizelge 4.1 : Kullanılan malzemelerin fiyatlarını gösteren tablo.....	131

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 : Lityum periyodik cetvel ve yörünge.....	3
Şekil 1.2 : Lityum iyon pillerin çalışma prensibi.....	4
Şekil 1.3 : Lityum iyon bataryaların standart üretim süreci diyagramı.....	5
Şekil 1.4 : SEI tabakasının oluşumunu etkileyen faktörler.....	6
Şekil 1.5 : 2015'ten itibaren elektrikli araç üretiminin öncüsü Çin' in üretimindeki gelişim ve buna bağlı olarak lityum iyon pil pazarındaki talebin yıllara göre araçlar için artışı.....	7
Şekil 1.6 : Daha uzun menzil ve daha az termal kararlılık için saf elektrikli araçlarda lityum iyon pilin yol haritası.....	8
Şekil 1.7 : Lityum iyon piller için elektrolitler ve sınıflandırmaları.....	12
Şekil 1.8 : Farklı metal iyonları ile hücre voltajlarının ve özgül kapasitelerin değişimi.....	14
Şekil 1.9 : Ortorombik LiFePO ₄ ' ün üç boyutlu olivin görünümü.....	16
Şekil 1.10 : Cam ile kristal oluşmasında sıcaklık – hacim ilişkisi.....	21
Şekil 1.11 : Bir M ₂ O ₃ oksidin kristalin formda (a) ve camsı formda (b) iki boyutlu temsili görünümü.....	26
Şekil 1.12 : Birbirine bağlı LiFePO ₄ /C parçacıklarının oluşum sürecinin şeması.....	28
Şekil 1.13 : LiFePO ₄ / C için karbo-termal üretim tekniğinin basit şemalanması.....	30
Şekil 1.14 : (1) pH 1-4' te olacak şekilde birlikte çöktürme, (2) glikoz karıştırma ve (3) tek aşamalı kalsinasyon / karbonizasyondan oluşan C / LFP Tozlarının şematik görünümü.....	34
Şekil 1.15 : Lityum demir fosfat pillerin kullanıldığı (a) airsoft silahlar, (b) radyo kontrollü modeller, (c) elektrikli otobüs, (d) cep telefonu, tablet, bilgisayarlar ve (e) elektrikli bisiklet görselleri.....	35
Şekil 1.16 : Elektrikli araçlarda BYD pil paketi evrimi.....	37
Şekil 1.17 : CATL LFP pil için teknolojik yol haritası.....	38
Şekil 1.18 : Elektrikli araçlar için BYD e-Platform 3.0 batarya.....	39
Şekil 1.19 : 600 mile kadar 800V şarj ve optimize edilmiş verimliliği ile elektrikli ara teknolojisinde BYD e-platform 3.0 batarya.....	39
Şekil 1.20 : LFP bataryalı EV araçların öncülerinden Tesla Model Y ve 3.....	40
Şekil 1.21 : Lityum demir fosfat pillerinin en çok üretildiği dünya markaları.....	41
Şekil 1.22 : BSLBATT tarafından üretilmiş LiFePO ₄ evlerde kullanılabilir güneş enerjili sistemler için batarya dış ve iç görünümü.....	42
Şekil 1.23 : BSLBATT firmasının LiFePO ₄ batarya ile sokak aydınlatmalarında güneş enerjili sistem kullandığı aşamalardan görseller.....	42
Şekil 1.24 : Lityum demir fosfat pil teknolojisiyle güneş enerjisini depolayan sokak aydınlatmaları.....	43
Şekil 2.1 : Sentezlenen katotlarda kullanılan Fe ₂ O ₃ , Li ₂ O, P ₂ O ₅ ve PbO.....	45
Şekil 2.2 : Elde edilmesi istenilen ürün için hassas tartıda bileşenlerin tartılması.....	46
Şekil 2.3 : Eklenen Pb (kurşun) elementi tartılırken bir görüntü.....	46
Şekil 2.4 : Çelik bilyalı değirmen ve bilyeleri.....	47
Şekil 2.5 : Öğütme-karışım işleminin yapıldığı öğütme (ball milling) cihazı.....	47
Şekil 2.6 : Ergimede işleminde kullanılan alümina potalar.....	48
Şekil 2.7 : 1200° C' de ergime işleminin gerçekleştiği fırın.....	49
Şekil 2.8 : Yüksek sıcaklıktan zarar görmemek için kullanılan yanmaz eldivenler, maşa ve ısıdan etkilenmeyen gözlükler.....	50
Şekil 2.9 : Sıvı nitrojen tankı.....	51

Şekil 2.10 : Ani soğutma işlemi-1	52
Şekil 2.11 : Ani soğutma işlemi-2	52
Şekil 2.12 : Sıvı azottan çıkarılıp elde edilen cam malzemenin görüntüsü	53
Şekil 2.13 : Suda yüzdürme yönteminin işleyiş şekli	54
Şekil 2.14 : Numunelerin önce havada (a), sonra su içine alınarak (b) yoğunluğunun ölçülmesi	55
Şekil 2.15 : Akik havanda dövülerek toz haline getirilen cam numune	56
Şekil 2.16 : Isıl işlem öncesi karbon kaplama yapma üzere karışımın hazırlanması	57
Şekil 2.17 : Alümina kayığa alınan ısıl işleme hazırlanmış numune	57
Şekil 2.18 : Isıl işlem fırını	58
Şekil 2.19 : Tüm malzemelerin glikoz ilavesiyle birleşip akik havanda karıştırılması	59
Şekil 2.20 : Tüm malzemenin ilk değirmene katılması	59
Şekil 2.21 : Termogravimetrik analizde kullanılan cihaz	61
Şekil 2.22 : DTA analizi bileşenlerinin diyagramı	62
Şekil 2.23 : DTA ölçümlerinin yapıldığı cihaz	63
Şekil 2.24 : XRD ölçümlerinin yapıldığı üniversitemize ait ölçüm cihazı	64
Şekil 2.25 : SEM çalışma prensibi	65
Şekil 2.26 : SEM analizlerimizin yapıldığı cihaz	66
Şekil 2.27 : FTIR ölçümlerinin yapıldığı cihaz	67
Şekil 2.28 : Raman Tekniği	68
Şekil 2.29 : Raman spektroskopisi analizi için kullanılan cihaz	68
Şekil 2.30 : PVDF' nin NMP' de çözülmesi için karışıma koyulması	69
Şekil 2.31 : Katot karışımı	70
Şekil 2.32 : Katot serme işlemi	70
Şekil 2.33 : 110° sıcaklıkta katot kurutulmasında kullanılan etüv cihazı	71
Şekil 2.34 : a) Katot presleme, b) Katot kesme işlemleri	72
Şekil 2.35 : Glove box	72
Şekil 2.36 : Hidrolik presleme ile pilin kapatılması	73
Şekil 2.37 : EIS ölçümündeki bir CR2032 pil (a,b)	74
Şekil 2.38 : MTI-BST8 C-rate ölçme cihazı	76
Şekil 2.39 : Kapasite-döngü ve voltaj-kapasite ölçümlerinin yapıldığı diğer bir cihaz	77
Şekil 3.1 : Numunelerin yoğunluk analizinden elde edilen yoğunluk-numune grafiği	78
Şekil 3.2 : Saf numunede DTA spektrumları	79
Şekil 3.3.a : $Li_{1.4}Fe_{1-x}Pb_xPO_4$ ' ün farklı oranlarda Pb etkisi ile cam üretiminden elde edilen XRD kırınım deseni	81
Şekil 3.3.b : $Li_{1.4}Fe_{1-x}Pb_xPO_4$ ' ün farklı oranlarda Pb etkisi ile 10 saat 850°C sıcaklık ve %7 H ₂ -Ar gaz akışı altında ısıl işleminden elde edilen toz numunelerin XRD kırınım deseni	82
Şekil 3.3.c : x=0.03-850 numunesinin Rietvelt - Refinement yöntemiyle elde edilmiş grafik	85
Şekil 3.4.a : x=0 (saf) SEM görüntüsü	86
Şekil 3.4.b : x=0.03 SEM görüntüsü	87
Şekil 3.4.c : x=0.06 SEM görüntüsü	87
Şekil 3.4.d : x=0.09 SEM görüntüsü	88
Şekil 3.4.e : x=0.12 SEM görüntüleri	88
Şekil 3.4 : x=0 (f)- x=0.03 (g)- x=0.06 (h)- x=0.09 (j)- x=0.12 (k) numunelerinin Fe, P, Pb, O elementlerinin katkılama oranlarına göre dağılımını gösteren EDX görüntüleri	90
Şekil 3.5.a : FTIR spektrumları	91
Şekil 3.5.b : Cam - ısıl işlem (850°C) görmüş seri, FTIR spektrumları	92

Şekil 3.6 : Cam seramik yöntemiyle üretilen katkılı seride EIS analizi grafiği.....	93
Şekil 3.7 : CV grafiği.....	94
Şekil 3.8 : Saf olarak üretilen ilk örneğin C-rate grafiği (a), 2. olarak üretilen ilk katkılı örneğin C-rate grafiği (b), 3. örneğin C-rate grafiği (c), 4.örneğin C-rate grafiği (d) ve son, en yüksek katkılı malzemenin C-rate grafiği (e).....	98
Şekil 3.9 : a) x=0.03 kapasite, b) x=0.06 kapasite, c) x=0.09 kapasite d) x=0.12 kapasite grafiği.....	100
Şekil 3.10 : Saf (x=0) LFP malzemenin XRD kırınım deseni.....	102
Şekil 3.11 : Katı hal analiziyle üretilen $Li_{1.4}Fe_{1-x}Pb_xPO_4$ XRD kırınım deseni.....	102
Şekil 3.12 : x=0.06 örneği için $Li_{1.4}Fe_{1-x}Pb_xPO_4$ ' ün Rietvelt-Refinement yöntemiyle elde edilmiş grafik.....	104
Şekil 3.13 : Pb, x=0.03 katkılı (a) ve x=0.06 katkılı (b) malzemelerin SEM görüntüleri.....	107
Şekil 3.14 : Pb, x=0.09 katkılı (a) ve x=0.12 katkılı (b) malzemelerin SEM görüntüleri.....	109
Şekil 3.15 : x=0.03, 0.06, 0.09, 0.12 Pb-katkılama oranlarındaki malzemelerin SEM görüntüleri ile Image J tanecik boyutu hesaplamaları.....	111
Şekil 3.16 : Üretilen malzemelere ait FTIR spektrumları.....	112
Şekil 3.17 : Raman spektrumu.....	113
Şekil 3.18 : Üretilen pillerin EIS grafiği.....	114
Şekil 3.19: x=0 saf LFP pilin cv grafiği (a), x=0.03 katkılı pilin cv grafiği (b), x=0.09 katkılı pilin cv grafiği (c), x=0.12 katkılı pilin cv grafiği (d).....	117
Şekil 3.20 : x=0.06 katkılı jeton pilin deşarj cv grafiği.....	118
Şekil 3.21 : Üretilen x=0 (a), x=0.03 (b), x=0.06 (c), x=0.09 (d) ve x=0.12 (e) jeton pillerin c-rate grafiği.....	121
Şekil 3.22.a : x=0 saf pilin voltaj-kapasite grafiği.....	122
Şekil 3.22.b : x=0.03 Pb katkılı pilin voltaj-kapasite grafiği.....	122
Şekil 3.22.c : x=0.06 katkılı pilin grafiği.....	123
Şekil 3.22.d : x=0.09 Pb katkılı pilin voltaj-kapasite grafiği.....	123
Şekil 3.22.e : x=0.12 Pb katkılı pilin voltaj-kapasite grafiği.....	124
Şekil 3.23.a : x=0 saf pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.....	125
Şekil 3.23.b : x=0.03 Pb katkılı pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.....	125
Şekil 3.23.c : x=0.06 Pb katkılı pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.....	126
Şekil 3.23.d : x=0.09 Pb katkılı pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.....	126
Şekil 3.23.e : x=0.12 Pb katkılı pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.....	127
Şekil 3.24 : x=0 (a) ve x=0.06 (b) pillerin yüksek akımda kapasite-döngü sayısı grafikleri.....	128

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

A	: Amper
Å	: Angstrom
AC	: Alternatif akım
Ah	: Amper saat
BEV	: Saf akülü Elektrikli Araç
cm	: Santimetre
CV	: Çevrimsel Voltmetri
DEC	: Dietil Karbonat
DC	: Doğru akım
DMC	: Dimetil Karbonat
DTA	: Diferansiyel Tarama Analizi
e	: Elektron
EC	: Etilen Karbonat
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EV	: Elektrikli araç
FTIR	: Fourier dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
GCTP	: Gravimetrik hücreden pakete
h	: Saat
HEV	: Hibrid Elektrikli Araç
HES	: Hidroelektrik Santrali
ICE	: İçten yanmalı araç
Kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
LFP	: Lityum Demir Fosfat
Mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
mA	: Miliamper
mAh	: Miliamper Saat
nm	: Nanometre

NMP	: N-Metil Prolidon
PC	: Propilen Karbonat
PE	: Polietilen
PLC	: Programlanabilir Mantık Denetleyici
PP	: Polipropilen
psi	: inç kareye pound cinsi kuvvet
PVDF	: Polivinil Florür
rpm	: Dakika devir sayısı
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
V	: Volt
VCTP	: Hacimsel hücreden pakete
θ	: Weiss sıcaklığı
XRD	: X-ışınım kırınımı
Wh	: Watt saat
eV	: Elektrovolt
Ω	: ohm
€	: Euro
\$: Amerikan doları
TL	: Türk Lirası
°	: Derece

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CAM-SERAMİK ve KATIHAL REAKSİYON YÖNTEMLERİ ile LiFePO₄ ÜRETİMİ ve ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

Ezgi GÜLTEK

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

139+XII sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Serdar ALTIN

Bu yüksek lisans tez çalışmasında elektriksel cihazlarda ve platformlarda kullanılmak üzere lityum bazlı kurşun katkılamalı katotlar üretilmiştir. Bu üretim için cam-seramik yöntemi kullanılmıştır. Öncelikli olarak saf LiFePO₄ üretilmiş ve daha sonra kurşun (Pb) katkılı katot üretimleri yapılmıştır. Li_{1,4}Fe_{1-x}Pb_xPO₄ formülü kullanılarak yapılan bu çalışmada, x değişkeni 0-0.03-0.06-0.09 ve 0.12 olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen katot malzemelerinde %99.9 saflık oranındaki Li₂O, Fe₂O₃, PbO ve P₂O₅ kimyasalları kullanılarak, asetonla bilyalı öğütücüde 450 rpm hızında 18 saat karışım yapılmıştır. Öğütülen tozlar alumina potalara koyularak 1200°C 'de 2 saat, erime işlemi için elektrikli fırına koyulmuştur. Ani soğutma yapmak üzere fırından çıkarılan cam malzeme, sıvı nitrojen kullanılarak dondurulmuştur. Havanda asetonla beraber homojenize olarak toz haline getirilen malzeme %10 oranındaki glikoz ile öğütülmüştür. Hazırlanan numune, 5 dakikada 850°C sıcaklığa çıkıp, 12 saat bekleyecek şekilde ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Bu ısıtma işlemi kuvars tüplü, %7 Ar/H₂ gazının bulunduğu bir fırında yapılmıştır.

Yapılan çalışmanın güvenilirliği ve kıyaslanması açısından az uygulanmış bir cam-seramik yöntemine karşılık; sık kullanılan katı hal yöntemi ile farklı bir prosedür izlenerek aynı formül ve katkılama oranlarında üretim gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde yine %99.9 saflık oranındaki Li₂CO₃, FeC₂O₄.2H₂O, NH₄H₂PO₄, PbO ve C₆H₁₂O₆ kullanılmıştır. Tüm malzemeler sitokiyometrik oranlarda 350 rpm hızında 5 saat asetonla bilyalı öğütücüde karıştırılıp etüvde kurutulmuştur. Ardından 10 saat 350° ısıtma işlemi tabi tutulup elde edilen malzeme, 500 rpm hızında 5 saat asetonla tekrar bilyalı öğütücüde öğütülmüştür. Elde edilen karışım son olarak 650°, 12 saat ısıtma işlemi bırakılmıştır.

İki prosedür için de ayrı ayrı; fiziksel karakterizasyon ve elektrokimyasal analizler yapılmıştır. Bu veriler sonucunda şarj edilebilen lityum pil üretilmiştir. Morfolojik yapıları incelendiğinde safsızlığın gözlemlenmediği ve kristalizasyonun gerçekleşip olivin yapının elde edildiği, Pb-Fe yer değişiminin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Elde edilen kapasiteler, akım ve voltaj değerleri grafiklerle değerlendirilmiştir. Katkılama ile kapasite değerinde artış gözlemlenip cam-seramik yönteminde en yüksek kapasite 80 mAh/g, katı hal yönteminde en yüksek kapasite 140 mAh/g olmuştur.

Anahtar Kelimeler: lityum, batarya, enerji, LFP, cam-seramik, katıhal. Li-ion.

ABSTRACT

Master Thesis

PRODUCTION of LiFePO_4 by GLASS-CERAMIC and SOLID STATE REACTION METHODS and INVESTIGATION of It's ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE

Ms. Ezgi GÜLTEK

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Energy Science and Technologies

139+XII sayfa

2022

Supervisor: Prof. Dr. Serdar ALTIN

In this master thesis, lithium-based lead doped cathodes were produced for use in electrical devices and platforms. Glass ceramic method was used for this production. First of all, pure LiFePO_4 was produced and then lead (Pb) doped cathodes were produced. This is done using the formula $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ in the study, the variable x was determined as 0-0.03-0.06-0.09 and 0.12. By using Li_2O , Fe_2O_3 , PbO and P_2O_5 chemicals with 99.9% purity in the synthesized cathode materials, acetone was mixed in a ball mill at 450 rpm for 18 hours. Grinding powders were put into crucibles and placed in an electric furnace for 2 hours at 1200°C for melting. The glass material removed from the furnace was frozen using liquid nitrogen for instant cooling. The material, which was homogenized and pulverized with acetone in a mortar, was ground with 10% glucose. The prepared humene was subjected to heat treatment by rising to 850°C in 5 minutes and waiting for 12 hours. This heat treatment was carried out in a quartz tube furnace with 7% Ar/H_2 gas.

In contrast to a less applied glass ceramic method in terms of reliability and comparison of the study; by following a different procedure with the frequently used solid state method, production was carried out with the same formula and doping ratios. In this method, Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, PbO and $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ with 99.9% purity were used. All materials were mixed in a ball mill with acetone at 350 rpm at stoichiometric ratios for 5 hours and dried in an oven. Then, it was subjected to heat treatment at 350°C for 10 hours and the obtained material was ground in a ball mill again with acetone at 500 rpm for 5 hours. The resulting mixture was finally heat treated at 650°C for 12 hours.

Separately for both procedures; physical characterization and electrochemical analyzes were carried out. As a result of these datas, a rechargeable lithium battery was produced. When their morphological structures were examined, it were observed that no impurities were observed, crystallization took place and olivine structure was obtained, and Pb-Fe substitution took place. Obtained capacities, current and voltage values were evaluated with graphics. An increase was observed in the capacity value with doping, and the highest capacity was 80 mAh/g in the glass-ceramic method, and the highest capacity was 140 mAh/g in the solid state method.

Keywords: lithium, battery, energy, LFP, glass-ceramics, solid state, Li-ion.

1. GİRİŞ

Enerjiye olan ihtiyaç insanlığın tüm zaman dilimlerinde oldukça önemli olmuştur. Eski çağlardan beri bulunulan şartlara göre insanlar enerji ihtiyacını çeşitli yollarla karşılamışlardır. Günümüzde ise bu ihtiyaç artık vazgeçilmez bir noktaya ulaşmış, enerjiye bağımlı olmadan kullanılabilen hiçbir cihaz ve yaşam döngüsü neredeyse kalmamıştır. Teknolojinin ilerlemesi, yapılan yeni keşifler ve gelişen dünya ufku ile enerjinin üretim yöntemleri, çeşitliliği, yayıldığı alan, kullanım şekli ve önemi de oldukça artmıştır. Enerjinin çevre ve sağlık dostu oluşu, yeşil enerji grubunda yer alabilmesi, kolay kullanılabilir olması, güvenilir, kaliteli, düşük maliyetli ve sürdürülebilir olması da bu açıdan oldukça önemsenmektedir. Günlük hayatta kullanılan telefon, tablet, televizyon, beyaz eşyalar, arabalar, uzaktan kumandalar, akıllı saatlerden engelli araçlarına, askeri alandan uzay teknolojilerine kadar her alanda kullanılan cihazlarda enerji depolama sistemleri ön plandadır. Bu depolama sistemlerinde kullanılan jeneratörler, elektriksel aygıtlar, bataryalarda kullanılan enerji ham maddeleri, rezervi ve kullanım ömrü devamlılık anlamında büyük önem taşımaktadır. Günümüzdeki ham madde arayışı; yeni alternatifleri de beraberinde getiren ve bilim insanlarının da araştırmalarını devamlı hale getiren bir etken olmuştur.

Enerjinin her alanda kullanılması ve giderek duyulan ihtiyaç sebebiyle tüm ülkeler enerji hammadde arayışına girmiş ve kaynakları tespit etmekle meşgul olmuştur. Bu arayışta fosil yakıtların giderek azalması, bazı ham maddelerin tükeniyor olması ve doğanın bu teknoloji ile ciddi zararlar görüyor olması yeni kaynaklara ve bulunan kaynakların çeşitli yöntemler ile değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Kullanılan bataryaların, kullanılmayan alanlarda kullanılmasını sağlamak, bunu yaygınlaştırmak, performansını daha da iyileştirmek böylece farklı yöntemlerle de yeni seçenekler oluşturmak gelişen dünyanın önemli bir amacı haline gelmiştir.

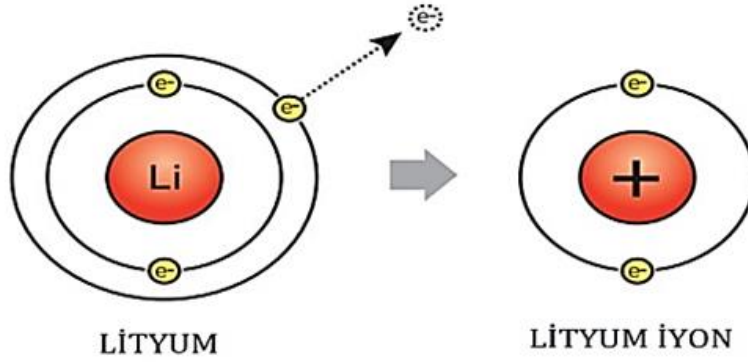
Lityum iyon pillerin her alanda kullanılması ve birçok avantaj sağlaması, lityum esaslı farklı katotlarla yeni pillerin üretilmesini ve bu katotların farklı yöntemlerle üretilmesinin önünü açmıştır. Bu sebeple lityum esaslı lityum demir fosfat pillerinin üretim proseslerinin bir alternatifi olabilecek cam-seramik ile üretim yöntemi literatür araştırmaları yapılarak çalışma konusu haline getirilmiştir.

1.1. Lityum İyon Piller

Periyodik cetvelde en indirgeyici ve hafif metal olan Lityum, alkali metaller olarak bilinen 1A grubundadır ve atom numarası 3'tür, yani hidrojen ile helyumdan sonra en küçük 3. atomdur. En hafif metal olması sebebiyle lityumun anodu ile katodu arasındaki hareket kolayca sağlanmaktadır. 1A grubunun genel özelliklerinden dolayı elektron verme ve artı yüklenme eğilimindeki lityum bataryalarda kullanılabilir en uygun elementtir. Lityumun cazibesi buradan kaynaklanmaktadır. Çünkü bütün metal elementlerinin arasında en fazla elektrokimyasal potansiyeli ve ağırlık başına en çok enerji yoğunluğunu barındırmaktadır. Fakat lityum saf halindeyken kararsızdır ve hava ile çok kolay tepkimeye girer bu nedenle de yağ içinde depo edilmesi gerekmektedir, aksi durumda oksitlenmeden kaçınmak zordur. Lityum piller; şarj edilebilen ve şarj edilemeyen tek seferlik pil olarak kendi içinde sınıflandırılabilir. Lityum iyon piller içerisinde lityum elektrolit içinde iyonik formda bulunur, bu nedenle de şarj edilebilirler.

Lityum iyon pillerin; yüksek çalışma voltajı, düşük ağırlığı ve yüksek enerji depolama yoğunluğu vaat etmesi lityum iyon pil araştırmalarını gerekli kılmıştır. (Şekil 1.1) [5]. Bu önemli özellikler, 1950'li yıllardan beri bilinmekte olup birincil ve ikincil piller için de uzun süre tartışılmıştır.

1	H	
3	Li	4
11	Na	12
19	K	20
37	Rb	38
		21
		39
		Y



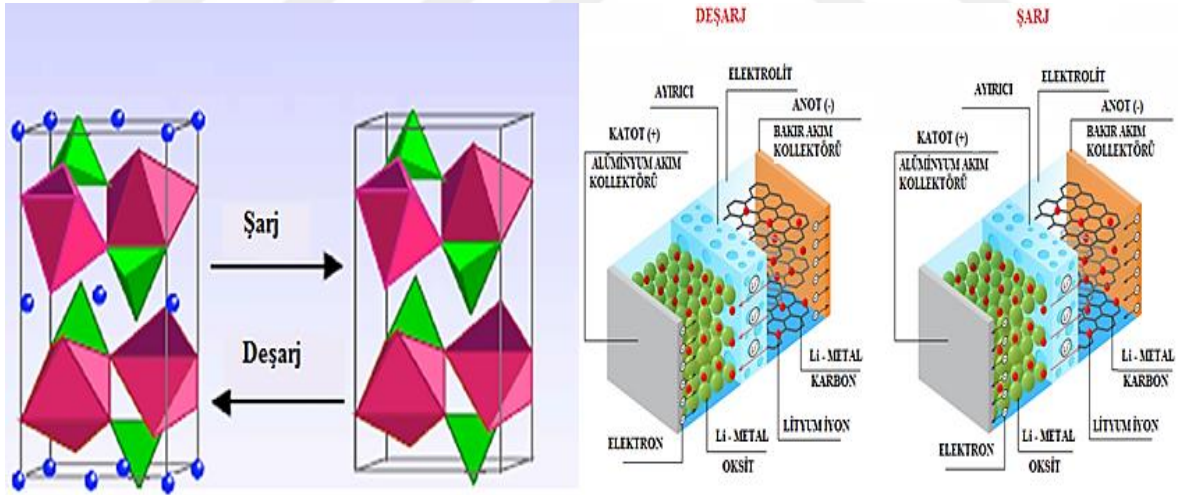
Şekil 1.1. Lityum periyodik tablodaki üçüncü element ve en hafif metaldir. Elektron kaybederek en dış yörüngesinde, bir lityum atomu, pozitif yüklü bir lityum iyonu haline gelir. Bir Li-ion pilin olduğu gibi çalışmasına izin veren bu iyonların hareketidir [5].

1970'lerin başında Whittingham ve arkadaşları, taşınmış moleküllerin, daha önce bir sentez tekniği olarak görülen katmanlı yapılarda, elektrokimyasal etkileşimin enerjisi depolamak ve serbest bırakmak (şarj/deşarj) için kullanılabileceğini fark etmişler ve oda sıcaklığında yeniden şarj edilebilir pillerde lityum kullanmak için pil elektrotlarıyla araştırmaya başlamışlardır [6].

Lityum iyon piller birçok özelliği ve özellikle şarj edilebilir olması sebebiyle son yıllarda dünyanın gözde araştırma konularından olmuştur. Taşınabilen elektronik cihazlar için önemli bir güç kaynağı haline gelen lityum iyon bataryalar, modern ulaşım sektörünün elektrifikasyonu lityum iyon bataryalara duyulan ilgiyi artırmıştır. Taşınabilen ve kullanımı yaygınlaşan cihazlar haricinde, otomotiv sektöründeki bu talep yeni arabalar için zorunlu emisyon azaltma prosedürüne ilişkin AB mevzuatıyla daha da güçlenmiştir. Şarj işlemi Li metal dendrit birikimi sebebiyle uzun yıllar güvenlik sorunu aşılamayıp, 1970'lerin başında $Li / Li^+ / Li_xTiS_2$ 'e dayanan ilk lityum pil teknolojisi, pili kısa devre yapan lityum dendritlerin oluşumundan dolayı hızla piyasadan çekilmiştir. 20 yıl sonra 1991' de yeni nesil lityum iyon piller ($Li_xC_6 / Li^+ / Li_{1-x}CoO_2$) Sony Corporation tarafından ticarileştirilmiştir.

Şu anda lityum iyon piller çoğunlukla Japon üreticiler tarafından üretilmektedir. Li-iyon teknolojisindeki bu gelişme, metalik lityum anodun; lityumu tersine çevirme yeteneğine sahip ve lityuma göre düşük potansiyelli grafitle değiştirildiğinde mümkün olmuştur. Şarj ve deşarjlar, lityum iyonlarının bir elektrottan diğerine tersinir olarak “pompalanmasıdır”. Grafitin katmanlı yapısı ve yüksek elektronik iletkenliği, grafit elektrotta iyonik-elektronik işlemlerin yüksek verimliliğini sağlamak için uygundur.

Li-iyon pil parametrelerinde önemli iyileştirmeler yapmak için bulunulan yaklaşım, katot malzemelerini iyileştirmek ve yükseltmektir. Katot malzemeleri lityum çıkarıldığında, tipik olarak, metallerin oksit ve fosfatlarıdır. Geçiş metalinin oksitlenmesi bileşikte yük nötrlüğünü korumasına rağmen, büyük bileşim değişiklikleri genelde faz değişimlerine yol açar. Bu nedenle, geniş bileşim aralıklarında kararlı kristal yapılar kullanılmalıdır. Bu yapısal kararlılık, özellikle lityumun çoğu katottan çıkarıldığında şarj olur. Deşarj esnasında, katot malzemesine lityum yerleştirilir ve anottan gelen elektronlar, katottaki geçiş metal iyonlarını daha düşük bir valansa indirgeyerek çalışma mekanizmasını tamamlar. Şekil 1.2, Li-ion pillerin çalışma mekanizmasını göstermektedir [7].

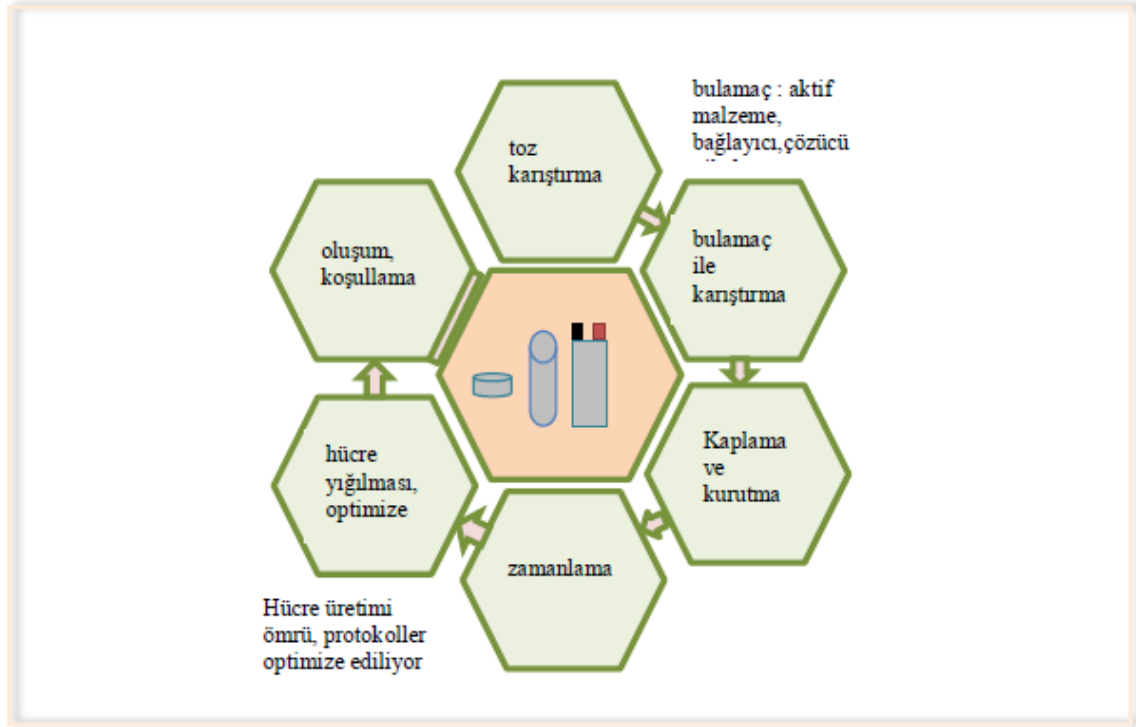


Şekil 1.2. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi [7].

Lityum iyon piller, lityum iyonlarının katotta bulunduğu ve grafit anodun da hiçbir lityum içermediği deşarj zamanında yapılır. Bu sebeple de piller kullanılmadan önce şarj edilmesi gerekmektedir. Şarj işleminde, oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları sırası ile

katot ve anotta devam eder. Deşarj işlemindeyse bu işlemler tersine döner (tersinirlik). Sonuç olarak lityum iyon pil tepkimeleri, sadece lityum iyonlarını ve elektronlarını hareket ettirerek çalışmaya devam eder.

Mevcut üretim süreçleri, 1990’larda Sony tarafından geliştirilen üretim proseslerine dayanmaktadır. Lityum iyon pillerin çok aşamalı üretim süreci diyagramı Şekil 1.3’ te gösterilmiştir [7].

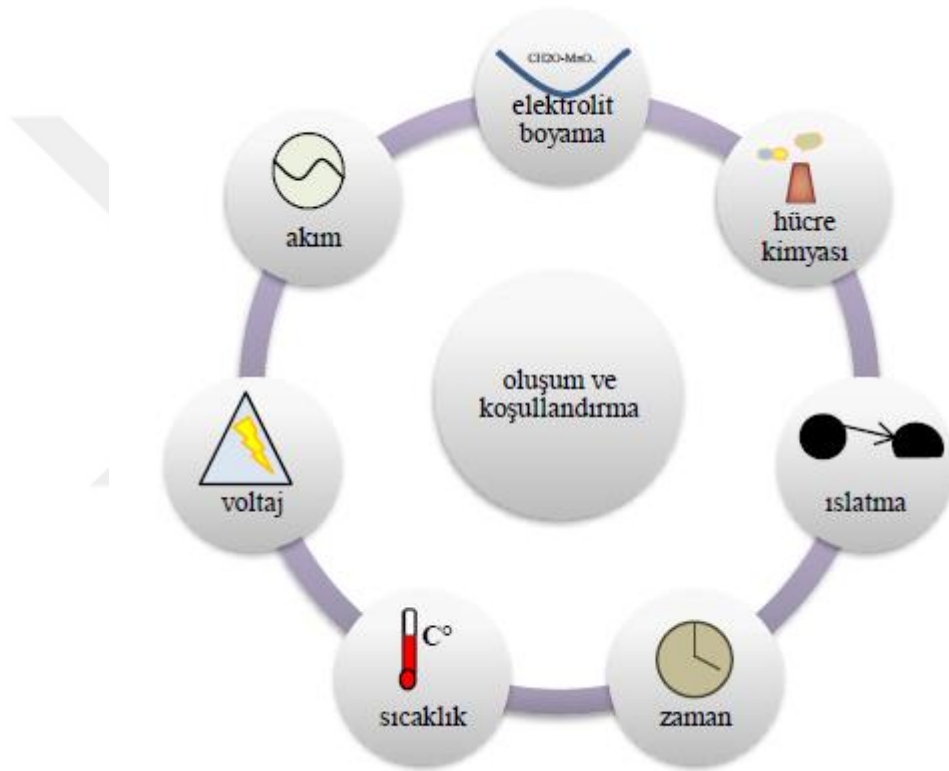


Şekil 1.3. Lityum iyon bataryaların standart üretim süreci diyagramı [7].

Aktif malzemeler önce mürekkep bulamacı oluşturmak için çözücü, bağlayıcı ve iletken katkı maddesiyle karıştırılır. Karışıma bir kesme kuvveti uygulandığında akar ve silindirden geçirilerek serilir. Bu aşama gözeneklilik ve iletkenlik için oldukça önemlidir. Elektrotlar daha sonra kesilir ve hücre yığınlarına monte edilir. Elektrotun gözeneklerine hava dolduktan sonra hücreler mühürlenir (pres) ve oluşum sürecinden geçirilir. Hammaddenin masrafının yanı sıra hücre oluşumu, pil yapım aşamasında toplam maliyetin %6’sını kapsayacak şekilde en fazla maliyetli aşamadır.

Elektroliti, lityumlu grafitte karşı stabilize etmek için ara yüzlerin yüzeyinin büyütüldüğü adım, oluşum sürecidir. Elektrolit, grafit anodun yüzey ara yüzü yani SEI

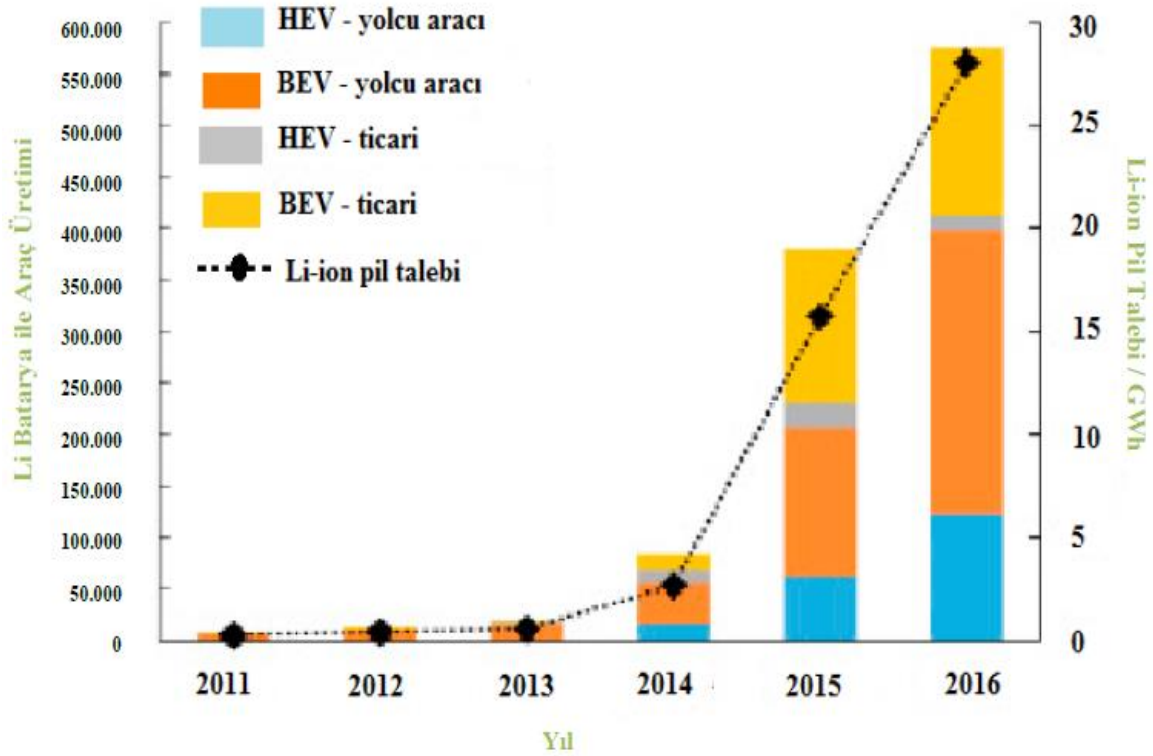
tabakasının oluşumuyla sonuçlanır. SEI (katı elektrolit arayüzü) tabakasının davranışı, yapısı; emniyet ve pil performansını etkiler. Hücre oluşum protokolüne göre, kararlı bir SEI tabakası oluşturulmalıdır ki, pilin ömrü boyunca aktif lityum kaybı, elektrolit tükenmesi sorunu ve kapasite azalması en aza indirilebilsin. İdeal bir SEI katmanı, şarj-deşarj esnasında anotta gerçekleşecek genişleme ve büzölmeye toleranslı birkaç nanometre kalınlığa yakın, elektriksel olarak dirençli ve lityum iyonlarına karşı oldukça geçirgen olmalıdır. Geniş bir sıcaklık ve voltaj aralığına sahip olup elektrolitte çözünmemelidir. SEI katmanının özellikleri ve etkilediği faktörler Şekil 1.4' te sembolize edilmiştir.



Şekil 1.4. SEI tabakasının oluşumunu etkileyen faktörler.

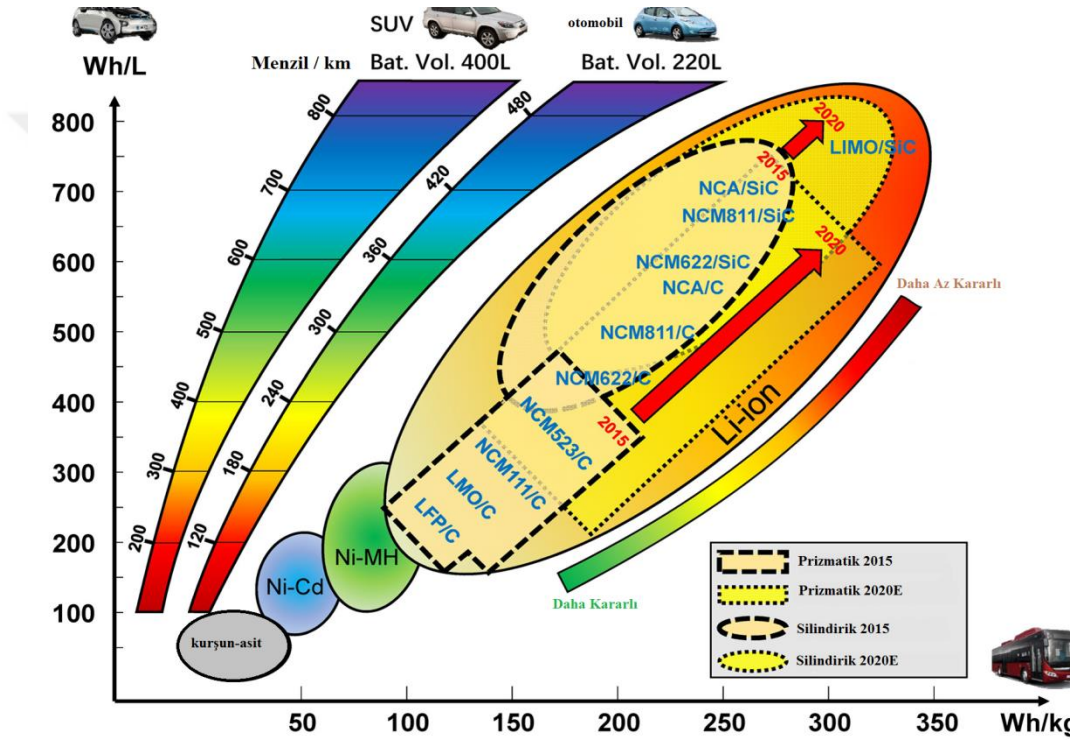
Lityum iyon piller taşınabilir tüm elektronik cihazlarda yüzyılın icadı olarak görölmekte ve kullanılmaktadır. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, tablet, kameralar, ses kaydedici cihazlar, tekrar şarj edilebilen bluetooth kulaklık- yedekleme – müzik çalar cihazlar, el fenerleri, sağlık alanında kullanılan tansiyon- şeker – ölçüm cihazları, işitme cihazlarından özel kişiler için kullanılan elektronik yürüteç, protez, sandalyelere kadar birçok alanda lityum iyon bataryalar kullanılmaktadır. Günümüz teknolojisinde son yıllarda enerji tüketiminin hızla artması, doğaya daha az zarar veren yakıt tüketimine önem verilmesi hatta

yeşil enerjiye olan yoğun ilgi, gürültü kirliliğini en aza indirecek motor güç kaynakları, atak ve uzun menzilde kullanılabilen ve aynı zamanda hafif kaynaklara sahip; bunların sonucunda da yıllar sonra kullanımı sona erdiğinde en az atıkla doğaya terk edilebilen veya geri dönüşüme katılabilen elektrikli araçlar ön planda tutulmaktadır. Geliştirilmesi büyük çaba harcanan ve tüm dünyanın şuan üzerinde çalıştığı elektrikli araçlarda lityum iyon bataryaların kullanımı da büyük merak konusudur. Güvenlik sorunları büyük ölçekli kullanımlarda endişe yaratsa da, belirtilen gereklilikler bu problemin çözülmesinde aciliyet haline gelmiştir. Enerji depolama ve güç aktarımında yeni elektrikli araçlar, hibrit elektrikli araç (HEV) ve saf akülü elektrikli araç (BEV) olarak 2' ye ayrılır. 2015' ten bugüne kadar Çin'deki elektrikli araçların üretilmesindeki artış dünya pazarındaki EV üretiminin yayılışının küçük bir özetidir (Şekil 1.5) [8]. EV üretimi 2016 yılı itibariyle de lityum iyon pil üretimine olan ihtiyacı da artırmıştır.



Şekil 1.5. 2015'ten itibaren elektrikli araç üretiminin öncüsü Çin' in üretimindeki gelişim ve buna bağlı olarak lityum iyon pil pazarındaki talebin yıllara göre araçlar için artışı [8].

Elektrikli araçların üretiminde öncü olan Çin, uluslararası platformlarda duyurduğu ulusal strateji olarak adlandırdığı “Made in China 2025” projesiyle daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum iyon pil geliştirmektedir. Şekil 1.6 Çin’ in elektrikli araçlarda lityum iyon piller için izlediği yol haritasını göstermektedir [8]. Hedeflediği gibi 2020’ de hücre seviyesinde 300Wh/kg ve paket seviyesinde 200Wh/kg’ den az olmayan, toplam menzili 400 km ve daha fazlasını vaat eden elektrikli araçlar üretmiştir. Bu amaca ulaşmak için katot malzemesi olarak LiFePO₄ (LFP) kullanımına da ihtiyaç duymuştur.



Şekil 1.6. Daha uzun menzil ve daha az termal kararlılık için saf elektrikli araçlarda lityum iyon pilin yol haritası. [8]

Lityum iyon piller elektrikli araçlar için hala geliştirilmekte olan ve Dünya'nın değişik katotlarla lityum iyon pil üzerinde durmasına rağmen bu sürede meydana gelen kazalar önlenememiştir. 2015 yılında elektrikli otomobil pazarında meydana gelen patlama ve ardından sıkça karşılaşılan patlamalar lityumun güvenlik sorununu bir kez daha düşündürmüştür. Boeing 787 Dreamliner uçak yangını lityum bataryada termal kaçıktan kaynaklanan bir yangındı, sadece 18 gün önce teslim alınmış uçağın bilir kişi raporunda

yangının arızalı bir lityum iyon batarya hücresinden gelen ısının, kendisi ve çevresindeki hücrelerin bozulmasına neden olduğu, böylece daha fazla ısı ürettiği bunun bir kaçak yoluyla yangına sebep olduğu bildirilmişti. Yine başka elektrikli araçlarda gerçekleşen kazalarda lityum bataryadan kaynaklı ısınma, iletken soğutucuların kısa devre yapması, hücrelerden sızan yanıcı gazların tespiti, çarpışmaya bağlı voltaj yükselmesi gibi problemlerle lityum iyon bataryaların elektrikli araçlardaki güvenlik önlemlerinin ne kadar önemli olduğu ve gelecek nesil araçlarda neler yapılması gerektiği ile ilgili araştırmalar gündeme gelmiştir.

Malzeme açısından bakılacak olursa pildeki ısınmayı ve bozulmayı azaltmak için lityum-iyon difüzyonunu, elektronik iletkenliği, elektrot malzemelerinin alev geciktiriciliğini, termal kararlılığını, elektroliti, SEI tabakasını ve separatörü iyileştirmek gerektiği düşünülmektedir. Ayırıcının ve SEI katmanının ayrışma sıcaklığının iyileştirilmesi, dahili kısa devreyi ve termal kaçakları geciktirebilir. Ayrıca, pil içindeki fazla ısı iletimi, kritik sıcaklığı iyileştirmenin ve sıcaklık artışını kontrol etmenin etkili bir yolu olabilir.

1.1.1. Lityum iyon pillerin bileşenleri

Lityum iyon pillerin bileşenlerine bakılacak olursa genel olarak; anot, katot, elektrolit ve ayırıcı hücre (membran) olarak tanımlanabilir. Anot olarak bilinen malzeme, eksi kutup yani negatif elektrot, katot malzemesi ise artı kutup yani pozitif elektrotur. Membranlar, bu elektrotlar arasında bir ayırıcı levha görevini görmektedir. Elektrolit ise, iyon geçişini sağlamak amacıyla kullanılan bir maddedir. Katot, anottan daha fazla gerilime sahiptir. Ancak oksidasyon işleminde görev alan kısım anottur ve şarj esnasında lityum iyonlarının yerleştiği bölge olarak bilinmektedir.

1.1.1.1. Lityum iyon pillerde kullanılan katot malzemeler

Kullanılan katotların iyonik ve elektronik özelliklerinin yüksek olması, pil performansı için oldukça önemlidir. Düşük olan elektrik iletkenliği katodun hazırlanması esnasında belli ölçülerde elektriksel olarak iletkenlik sağlayan katkı maddeleri katkılanarak iletkenlik artırılabilir. Bu katkı maddeleri; karbon, grafit, keten siyahı veya karbon nanotüptür.

Lityum iyon pillerde üretilen katot malzemelerinden bazıları Çizelge 1.1.' de verilmiştir [20].

Çizelge 1.1. Lityum iyon pillerde üretilen katot malzemeleri [20].

Katot Malzeme	Gerilim (V)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)
LiCoO₂ (LCO)	3.9	140
LiNiO₂ (LNO)	3.6	150
LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂ (NMC)	3.8 - 4.0	160 – 170
LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA)	3.8	180 – 200
LiFePO₄ (LFP)	3.45	150– 170
LiMn₂O₄ (LMO)	4.1	100 – 120
LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ (LMN)	4.8	140

Ticari olarak kullanılmakta olan lityum iyon bataryalarda, geçiş metal oksitlerine dayanan interkalasyon türünde katot malzemeleri kullanıldığı bilinmektedir. Son zamanlardaki katotların ana gruplarına bakıldığında, spinel türü LiMn₂O₄, LiCoO₂ gibi katmanlı oksit yapılar ve olivin türü LiFePO₄ malzemeleri kullanılmaktadır. Lityum-iyon bataryalarda kapasite en çok katot malzemesine ve onun kimyasal özelliklerine bağlıdır. Kimyasal potansiyel ve kullanılmış olan lityum iyonlarının miktarı, bataryanın gerilimi ve şarj kapasitesini büyük oranda etkilemektedir [21].

1.1.1.2. Lityum pillerde kullanılan anot malzemeler

Ticari kullanımda en yaygın kullanımı olan karbon anot yerine geçebilecek anot malzemesinin seçilişinde kapasitenin yüksek olması, güvenilirliğinin yüksek olması ve yüksek güç yoğunluklu olması için yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Bu araştırmalarda düşük maliyetli, yüksek kararlılığa sahip ve yüksek güvenlik özelliğiyle grafit önemli hale gelmiştir. Yapılan araştırmalarda lityum metalinin magnezyum, kalsiyum, alüminyum, silisyum, germanyum, kalay gibi farklı metallerle yaptığı alaşımlar incelenmiş ve bu anot malzemelerin üretimi yapılmıştır. Lityum iyonlarının 994 mAh/g kapasiteli kalay ve 4200 mAh/g kapasiteli silisyum gibi malzemelere kolay bağlanıp ayrılabilmesi dolayısıyla teorik

olarak kapasitenin yüksek olmasına sebep olmaktadır. Ticari olarak kullanılan kalay oksit anodu, metal alaşımları ve lityum titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) yaygın olarak kullanılmaktadır [22,23].

Lityum titanatın potansiyelinin yüksek oluşu, SnO_2 ' nin büyük oranda tersinmeyen bir kapasiteye sahip oluşu ve metal alaşımların döngüdeyken çok fazla hacim değişikliğine uğraması bu bileşiklerin, karbonun yerini almasını engellemektedir. Çünkü, döngüde gerçekleşebilecek hacim değişiklikleri, malzemede oluşabilecek çatlaklara bu çatlakların da elektriksel iletimi engellemesine hatta hızlı kapasite düşüşüne sebep olabilir.

Genel olarak lityum pillerde kullanılacak anot malzemelerinin özelliklerini sıralayacak olursak bunlar;

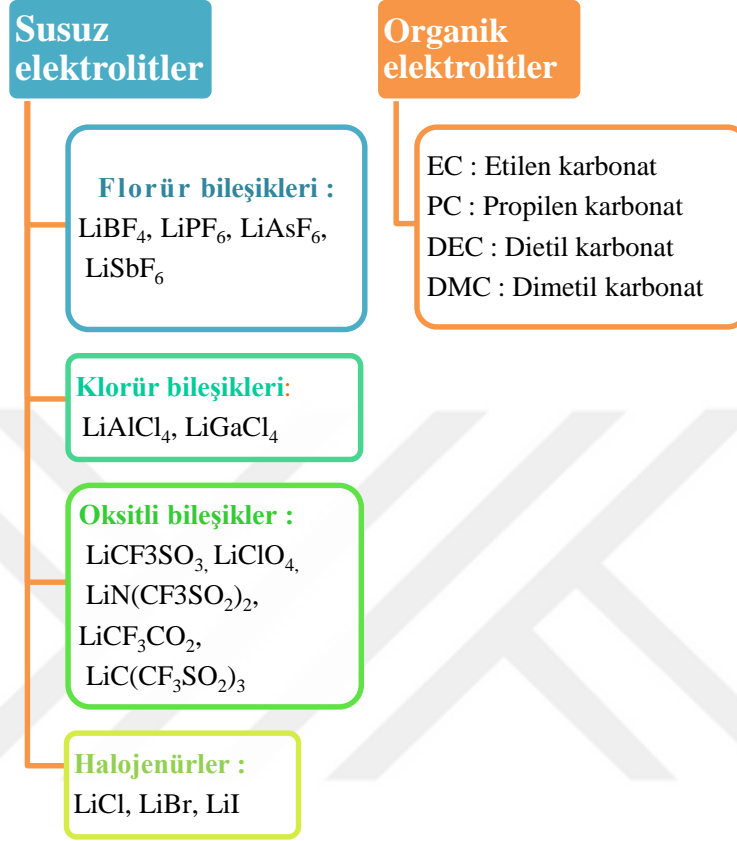
- Lityum iyonlarının anot yapıya kolay yerleşip anot yapıdan kolay ayrılabilmesi,
- Yüksek kapasite,
- Kapasite korunumunun en üst düzeyde olabilmesi (ani iniş ve çıkışların olmaması),
- Lityumların yerleşim-kopma aşamalarında kristaldeki hacim değişikliğinin en az olması,
- Düşük maliyet,
- Üretiminin kolay olması [24].

1.1.1.3. Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitler

Yapısında serbest iyonlar içeren ve elektriksel iletkenliğe sahip malzemeye elektrolit denilmektedir. Genelde iyonik sıvılar olarak kullanılırlar. Organik ve inorganik sıvı elektrolitler, katı polimer elektrolitler, hibrit elektrolitler ve inorganik katı elektrolitler olarak guruplara ayrılırlar [25]. Lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitlerden beklenen yanmaya karşı dirençli olması, uzun raf ömrüne sahip olması, uzun pil ömrü için de voltajı dengede koruyabilmesidir [26]. Elektrolitler ayrıca SEI oluşumunu da kontrol etmektedir. Li^+ iyonları grafitte eklendiğinde SEI' nin gözenekli, dirençli ve kararsız halini değiştirmektedir. Bu değişim ile güvenlik sorununun yaşanmaması için elektrolitlere farklı farklı katkı maddeleri eklenmektedir.

Elektrolitler genel olarak LiPF_6 ve EC: DMC karışımından oluşmaktadır. Kullanılan elektrolitlerin özelliklerinden kısaca bahsedilecek olursa; etilen karbonat- EC ve propilen

karbonat- PC NŞA' da katı halde bulunmaktadır. Elektrolitler ve gruplandırmaları Şekil 1.7.' de verilmiştir.



Şekil 1.7. Lityum iyon piller için elektrolitler ve sınıflandırmaları.

1.1.1.4. Lityum pillerde kullanılan membranlar

Membran (separatör, ayırıcı hücre), pildeki karşılıklı duran iki elektrodu birbirinden ayırmaya yarayan bir malzemedir. Bu ayırmanın amacı, meydana gelebilecek kısa devreleri engellemektir. Membranda aranan en önemli özellik, iyi bir iyonik iletken olması ve nötr (kimyasal olarak) olmasıdır. Pillerde kullanılan ayırıcı hücrelerin kalınlığı 10 – 30 µm, 0.03 – 0.1 µm arasında gözenekliliği ve %30 ile 50 arasında gözenek yoğunluğu bulunmaktadır. Yaygın olarak kullanılan membranlar polietilen (PE) ve polipropilen (PP) ile üretilmiş poliolefin membranlardır. Pillerde kullanılan membranlar ve üreticileri Çizelge 1.2.' de verilmiştir [27].

Çizelge 1.2. Pillerde kullanılan membranlar ve üreticileri [27].

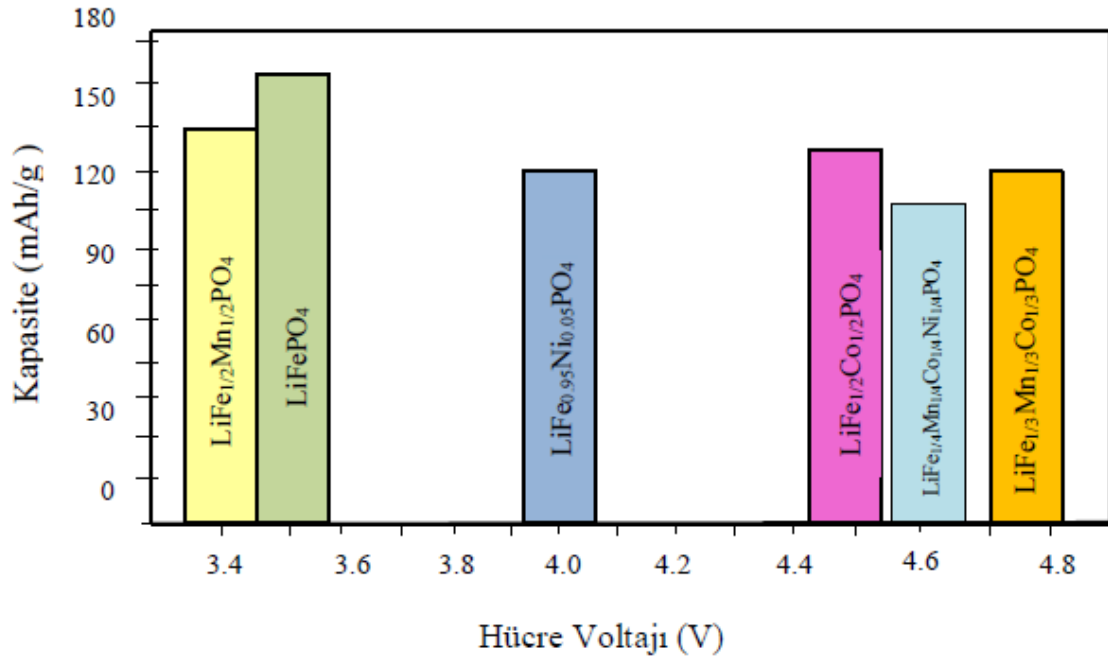
Membran	Üreticisi
PE,PP & PP / PE / PP	Celgrad LLC
Poliiolefin	Kimyasallar
Poliiolefin ve seramik dolgulu	Asahi Kasei
PE	SK Enerji
PP / PE / PP	Ube Industries
PE & PE / PP karışım	Exxon Mobil / Tonen
Seramik dolgulu UHMWPE	Entek

1.2. LiFePO₄ Bataryalar ve Özellikleri

Lityum iyon pillerin ticarileşmesinden beri, katot malzemeleri önemli bir araştırma konusu olmuştur. İyi bir pil performansı pilin bileşenleriyle doğrudan alakalıdır. Geleceğe temiz ve yeşil bir enerji ve teknoloji bırakabilmek için şarj edilebilir pillere yönelim ve bu doğrultuda lityum iyon piller ve buna bağlı geliştirilebilecek malzemeler oldukça ilgi çekmektedir. Bu amaçla pil bileşenlerinden en önemlisinin katot malzemesi olduğu araştırılmış ve buna yönelik geliştirme çabaları hız kazanmıştır.

Şu an araştırılmakta olan başlıca katot malzemeleri LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ ve kompozitleridir. Bu katot malzemelerinden LiCoO₂, toksiktir ve çok pahalıdır. Saf LiNiO₂, organik elektrolitin çökmekte olan lityumdan arınmış LiNiO₂ yapısıyla ekzotermik oksidasyonunu seyreden güvenlik endişeleri sebebiyle ticarileştirilememiştir. LiMn₂O₄ 'ün çevirim ve termal kararlılığı katot olarak uygulanmasında sınırlayıcı bir faktör olmuştur. LiCoO₂ yaygın olarak kullanılan bir katot malzemesi olsa da araştırmacılar pilden daha iyi performans, daha düşük maliyet ve güvenlik sorunu daha az bataryalar üretmek için farklı katot malzemelerine yönelmişlerdir. Bu sebeple diğer bir ana sınıf LiMPO₄ grubu olan fosfat bazlı katot malzemeleri araştırılmıştır (M = Fe, Co, Ni, Mn). Yapılan araştırmalarda olivin yapısını oluşturduğu gözlemlenmiştir. LiMnPO₄, LiCoPO₄ ve LiNiPO₄ katotları LiFePO₄

(3.5V) ‘ ten daha yüksek açık devre voltajlarına (4.1 ile 4.8V) sahiptir. Ancak daha düşük kapasitelidir. Şekil 1.8.’ den de görüleceği gibi hücre gerilimleri ve özgül kapasiteleri farklı metal iyonlarıyla değişmektedir. Ayrıca yapılan araştırmalarda $Mn_2P_4O_7$ ve $Co_2P_4O_7$ ayrışmaları sebebiyle pil ömrünün kısaldığı ve ayrışma pozisyonu tepkimesi esnasında oksijen oluştuğundan güvenlik sorunu yarattığı gözlemlenmiştir.



Şekil 1.8. Farklı metal iyonları ile hücre voltajlarının ve özgül kapasitelerin değişimi.

Demir ise, elektrikli araçlara güç sağlamak ve dağınık elektrik güç kaynaklarını gerçekleştirmek için büyük boyutlu piller yapmak adına önemli bir metaldir. Demir, bol miktarda bulunur ve çevreye zararsızdır. En çok bulunan 4. metaldir. Anyon olarak oksijen içeren demir bazlı oksitlerde Fe^{4+} / Fe^{3+} redoks enerjisi, bir lityum anoda göre Fermi enerjisinin çok altında kalma eğilimindeyken, Fe^{3+} / Fe^{2+} çiftinin redoks enerjisi Fermi enerjisine çok yakındır.

Olivin tipi lityum demir fosfat ($LiFePO_4$, LFP) piller ilk olarak 1996’ da sentezlenmiştir. Düşük pil özellikleri nedeniyle enerji depolama, elektronik donanım ve EV (Electric Vehicle) gibi bazı uygulamalarda oldukça önem kazanmıştır. LFP pilleri, lityum,

grafit ve fosforun varlığı nedeniyle bir stratejik malzeme kaynağıdır ve en son ikisi Avrupa Komisyonu tarafından kritik hammaddeler listesine dahil edilmiştir.

Lityum demir fosfat piller bir nevi lityum iyon pildir. Çünkü depolama ve taşıma yöntemi aynıdır. Lityum demir fosfat pillerde lityum iyon yerine lityum metal ile taşıma ve depolama yapılır. Güçlü kristal yapısı sebebiyle pilin paketlenmesinden açılmasına kadar genel olarak bozulma gerçekleşmediği bilinmektedir.

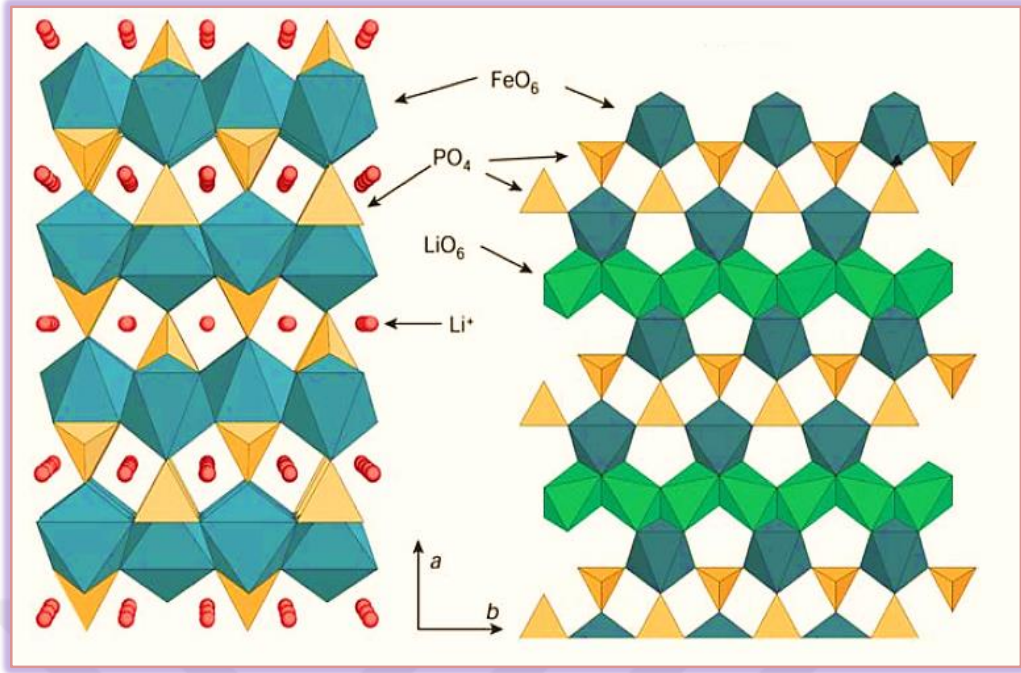
Lityum demir üzerine yapılan çalışmalarda fosfat bazlı, fosfat bazlı katot malzemeleri arasında umut verici olmuştur. Düşük maliyeti, toksik olmaması ve çevreye zarar vermemesi elektrikli araçlara (EV) ler, hibrit elektrikli araçlara (HEV) elektrikli bisikletlere ve elektrikli aletlere uygulamak için uygun olacaktır.

1.2.1. LiFePO₄ Olivin yapısı

1996 yılında Texas Üniversitesi'nde yapılan çalışmalarda fosfat bazlı malzemelerin lityum iyon bataryalarda pozitif elektrot olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. LFP katodu düşük maliyeti, çevre dostu oluşu, uzun çevirim ömrü ve yüksek akım değerine sahip olması sebebiyle iyi bir elektrokimyasal performans sunacağı belirlenmiştir. Enerji yoğunluğu diğer lityum esaslı katotlardan daha düşüktür [27].

LiFePO₄ piller geniş sıcaklık aralığına sahiptir ve 60°C ile -30°C sıcaklıkları arasında çalışmaktadır ve kendiliğinden daha yüksek deşarj özelliğine sahiptir [28].

Olivin LFP katodu, lityum iyonlarının geçmesine imkan veren tek boyutlu kanallar bulundurmaktadır. LiFePO₄ küçük hacim değişikliği (%6,8) nedeniyle 3,5 civarında geri dönüşüm kapasitesi ve çevirim ömrü sergilemesi beklenmektedir. Lityum demir fosfat katodun olivin yapısı Şekil 1.9.' da gösterilmektedir [9].



Şekil 1.9. Ortorombik LiFePO_4 'ün üç boyutlu olivin görünümü [9].

Katmanlı bir bileşik gibi izlenim verse de Fe-O düzlemleri PO_4 köprüleri ile güçlü bir bağla bağlanarak olivin yapı oluşturmaktadır. Olivin yapıdaki LiFePO_4 katodu, uzay grubu Pnma olan ortorombik bir örgü yapısındaki sıralı Li-ortorombik fosfat olivinine ait bir materyaldir. Bu yapı lityum demir fosfat malzemesinin kararlı bir katot olmasını sağlamaktadır [29].

LiFePO_4 bataryalar iyi bir döngü kararlılığına ve çok iyi termal kararlılığa sahiptir. Bu avantajlardan dolayı lityum bataryalarda LiFePO_4 katotlu piller oldukça gelecek vaat etmektedir.

LiFePO_4 , 8 yüzlü oktahedral bölgelerde Li ve Fe, 4 yüzlü tetrahedral bölgelerde P içeren bozulmuş bir hcp yapısında oluşan ortorombik bir olivin yapısı karakterize edilmiştir. Pnma uzay grubuna sahiptir. Oksijen atomları hafif çarpık, altıgen, sıkı bir düzende yer alır. Fosfor atomları tetrahedral düzeni, demir ve lityum atomları sırasıyla oktahedral 4a ve 4c yerlerini işgal ederler. Her FeO_6 oktahedron, b-c düzlemindeki ortak köşeler yoluyla dört FeO_6 oktahedra ile zikzak düzlemler oluşturarak bağlanırlar. LiO_6 oktahedra, b eksenini boyunca kenar paylaşım zincirleri oluşturur. Bir FeO_6 oktahedron, iki LiO_6 oktahedra ile ortak kenarlara sahiptir. PO_4 grupları Şekil 1.9.' da gösterildiği gibi bir kenarı FeO_6 oktahedron ve iki kenarı LiO_6 oktahedra ile paylaşır. Örgü parametreleri;

- $a = 10.33 \text{ \AA}$
- $b = 6.01 \text{ \AA}$
- $c = 4.69 \text{ \AA}$
- $V = 291.2 \text{ \AA}^2$ şeklindedir.

LiFePO₄ ayrıca (PO₄)³⁻ polianyonik kümelerdeki güçlü kovalent P-O bağları nedeniyle mükemmel kararlılığa sahiptir. Hem LiFePO₄ hem de FePO₄ yapıları 350°C sıcaklığa kadar olan atmosferde N₂ veya O₂ ' de değişmeden kalır. Ayrıca, DSC testleri, 85°C' ye kadar şarjlı ve deşarjlı koşullar altında elektrolit ve LiFePO₄, katot arasında potansiyel olarak sorunlu reaksiyonlara dair hiçbir kanıt vermemiştir. Konak çerçevenin korunması, sıcaklık sınırlaması olmadan döngü sırasında malzemeyi stabil hale getirir ve oksijen kaybı olmaması da malzemeyi güvenli hale getirir.

Aslında kötü bir elektrik iletkenliği olan LFP, karbon esaslı maddeler eklenerek kullanıldığında bu sorun çözülmektedir. LiFePO₄ katodunun içindeki elektronlar taneciklerin yüzeyine ulaşır, yapı boyunca süzülen karbon iletkeni ile akım toplayıcıya iletilir. Olivin yapısındaki bu katodun iletkenliği düşük olduğu için de genel olarak karbon kaplanmış LFP (LiFePO₄ / C) halinde kullanılmaktadır [30]. Olivin yapıda hem demir hem de fosfor atomları tarafından oksijen atomları güçlü bir şekilde bağlanmaktadır. Bu bağlanma ile yüksek sıcaklıklarda LiCoO₂ gibi katmanlı oksitlerden de fazla kararlı kalmaya sebep olmaktadır. LFP içindeki oksijenlerin, demir ve fosfor ile oluşturduğu güçlü bağ nedeniyle düşük bir iyonik difüzyon ve zayıf bir elektronik iletkenlik meydana gelmektedir. Bu problemler lityum iyon pillerdeki düşük kapasite ve performansa yol açmaktadır. Aynı zamanda başlangıç kapasitesinin de düşmesine ve redoks reaksiyonu ile şarj/deşarj döngüsünün bozulmasına yol açmaktadır [31]. Bu yapı 2 fazlı tepkime mekanizmasına sahiptir. (Denklem 1.1.)



En iyi performanslı katot malzemesi üretimi için öncelikli olarak katodun yüksek saflıkta ve yüksek kristallikte olması gerektiği yapılan araştırmalarda belirtilmektedir [32].

LFP piller ağırlıklı olarak elektrikli araçlarda ve elektrikli depolama sistemlerinde kullanılmaktadır. Tipik bileşenleri Çizelge 1.3.' de verilmiştir [19].

Çizelge 1.3. Tipik bir LFP pilinin genel bileşenleri [19].

Pil Bileşenleri	Malzemeler ve Bileşenler	Ağırlık Yüzdesi, %
Paket + Modül	Çelik (vidalar dahil)	7.3
	Kablolama	1.1
	Elektrik ve Elektronik Ekipman (EEE)	2.1
	Plastikler	5.7
	Al	22.2
Hücre Muhafazası	Al	8.1
Anot	Karbon	10.9
	Cu Folyo	10.5
Katot	Al Folyo	6.1
	Li	0.4
	Fe	3.1
	P	1.7
	O	3.5
Ayırıcılar	Plastikler	9.7
Sekmeler	Cu	0.6
	Al	0
Elektrolit	Çözücü	7

LiFePO₄ bataryaların teorik özgül kapasitesi 170 Ah/kg'dır. Fakat pratikte bu kadar yüksek kapasiteye ulaşamadığından, bilinen özgül kapasite genel olarak 150 Ah/kg civarındadır. Tam hücre bataryalarında; minimum deşarj voltajının 2.5V, çalışma voltajının 3 – 3.5V, maksimum şarj voltajının 3.65V olduğu bilinmektedir. Hacimsel enerji yoğunluğu 220 WH/L (790 kJ/L) ' dir. Kütleli enerji yoğunluğu 90 ile 160 Wh/kg arasındadır.

Lityum demir fosfat pillerin maliyet açısından lityum iyon pillerin de olduğu gibi oldukça düşük maliyetli olduğu bilinmektedir. Bunun birçok farklı sebebi vardır. Her bataryanın büyük ölçekte montajlanması evresinde olduğu gibi, LiFePO₄ bataryalarda da ilk kurulum için aynı maliyetlerde sayılabilecek kurulum ve teknik hizmet olarak bir maliyeti vardır. Fakat burada diğer bataryalardan farkı, başka tür bataryalarda değişim gerekirken lityum demir fosfat bataryalar uzun ömürlü oluşu sebebiyle değişim gerektirmez ve yeniden bir maliyet çıkarmaz. Birçok batarya türü; bakım, onarım, kontrol gibi ve kullanımı süresince işçilik giderleri de üstüne eklenerek fazla maliyetli olmaktadır. Oysa lityum bazlı tüm bataryalar kullanımı esnasında bakım, onarım veya kontrol gerektirmez, kapalı bir sistemde çalışmaya devam eder. Bir diğer tasarruf ise şarj maliyetidir. LiFePO₄ bataryalar kısa sürede şarj oluşu sebebiyle şarj süresince harcanacak enerjiden de (elektrik) tasarruf sağlamaktadır. Bir bataryadan yüksek kapasitede, toleransı fazla, uzun çevrim ömrünün olması gibi özellikler yanında düşük maliyet de oldukça önemlidir. LiFePO₄ bataryalar bu yönü ile büyük ölçekte oldukça avantaj sağlamaktadır.

1.3. Cam ve Kristal Malzemeler

Cam seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile hazırlanan polikristal katılardır. Kristalizasyon, uygun camların, cam içinde kristal fazların çekirdeklenmesi ve büyümesiyle sonuçlanan dikkatle düzenlenmiş bir ısı işlem programına tabi tutulmasıyla gerçekleştirilir.

Cam-seramiklerde, kristalli fazlar tamamen homojen bir cam fazdan kristal büyümesiyle üretilir ve bu, katı hal reaksiyonları sebebiyle ortaya çıkabilir. Bu malzemeler, bir miktar yeniden kristalleşme veya yeni kristal türleri meydana gelebilse de kristalli malzemenin çoğunun seramik bileşimi hazırlanırken eklendiği geleneksel seramiklerden ayırır. Cam seramikler, camlar amorf veya kristal olmayan olduklarından, büyük miktarlarda kristallerin mevcudiyeti ile camlardan ayırt edilirler.

Cam-seramiklerin gelişimi nispeten yeni olmasına rağmen, çoğu camın uygun bir sıcaklıkta yeterli bir süre ısıtıldıklarında kristalleşebileceği veya camdan arındırılacağı uzun zamandır bilinmesine rağmen, bir Fransız kimyager olan Reaumur'un camdan polikristal malzemeler üretmeye yönelik erken girişimlere yol açmıştır. Cam şişelerin kum ve alçı karışımına doldurulup birkaç gün boyunca kırmızı ısıya maruz bırakılması durumunda, opak porselen benzeri nesnelere dönüştüğünü göstermiştir. Reaumur, camı çok kristalli bir seramiğe dönüştürebilmiş olsa da, gerçek cam-seramik üretimi için gerekli olan kristalizasyon sürecinin kontrolünü sağlayamamıştır. Bu proses ile üretilen malzemelerin, mekanik mukavemetlerinin düşüktü ve ısıl işlem prosesi sırasında malzemelerde bozulma meydana gelmekteydi.

Reaumur' un çalışmasından yaklaşık 200 yıl sonra, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Corning Glass Works' ta yapılan araştırmalar, cam-seramiklerin günümüzdeki gelişimine yol açmıştır. İlk önemli adım, ışığa duyarlı camların keşfiydi. Bunlar, camların ısıl işlemi sırasında çok küçük kristaller şeklinde çökeltilebilen küçük miktarlarda bakır, gümüş ve altın içermektedir. Camlar ısıl işlemden önce ultraviyole ışıkla ışınlansa ve uygun bir maske kullanılarak seçici ışınlama ile camda fotoğrafik bir görüntü üretilebilirse, çökeltme işlemi çok daha kolay gerçekleşecektir.

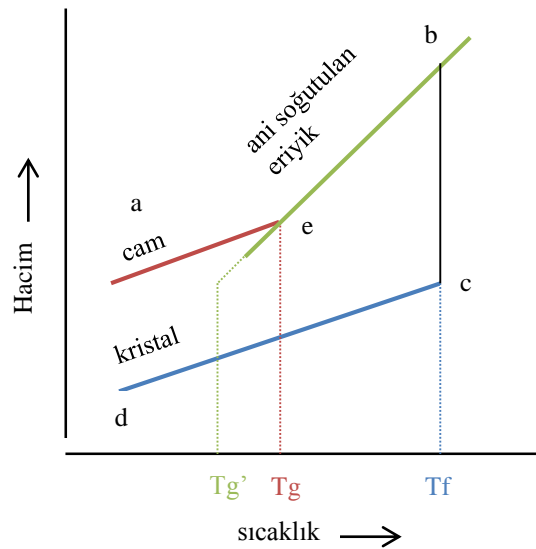
Daha sonraki gelişmelerde, ışığa duyarlı camların, orijinal metalik kristaller üzerine başka kristallerin çökeltilmesiyle ışınlanan bölgelerde opaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Ancak bu şekilde yapılan malzemeler cam-seramik olarak kabul edilmeyecektir, çünkü mevcut kristalli malzeme nihai malzemenin sadece küçük bir bölümünü oluşturmaktadır.

S. D. Corning Glass Work' tan Stookey, ışığa duyarlı olarak opaklaştırılmış bir camı normalde ısıl işlem sürecinde kullanılanlardan daha yüksek bir sıcaklığa ısıttığında önemli bir temel buluş yaptı. Camın erimek yerine opak bir polikristal seramik malzemeye dönüştürüldüğünü buldu. Bu malzeme, orijinal camdan çok daha yüksek bir mekanik dayanıma sahipti ve elektriksel yalıtım özellikleri gibi diğer özellikler önemli ölçüde iyileştirildi. Camdan seramik forma dönüşüm, eşyalarda herhangi bir bozulma olmaksızın ve sadece küçük boyut değişiklikleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu malzeme ilk yeniden cam seramiği temsil ediyordu. Açıkça, küçük metalik kristaller, camdan ana fazların kristalizasyonu için çekirdeklenme olarak görev yaptı. Mevcut olan çok sayıda çekirdek ve bunların cam boyunca tek biçimli dağılımı, kristal büyümesinin düzgün bir şekilde ilerlemesini ve sıcaklık yükseldikçe cam eşyanın sertliğini korumak için bir kristal

iskeletinin üretilmesini sağlamıştır. Işığa duyarlı metallerin, çekirdeklenme katalizörleri olarak başarılı bir şekilde uygulanması; camların kontrollü kristalizasyonunda gerekli bir adımdır. Camların ışınlanmasına ihtiyaç duyulmadan diğer çekirdeklenme katalizörlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Sonraki yöntemler genellikle cam içindeki kolloidal parçacıkların çökmesine bağlıdır. Çekirdeklenme siteleri S. D. Stookey çok çeşitli cam bileşimler geliştirdi, metalik kullanımı çekirdekleştirici ajan olarak titanyum dioksiti içeriyordu. Camların kontrollü kristalizasyonunu teşvik eden fosfatlar keşfedildi. McMillian ve İngiltere'deki iş arkadaşları tarafından, daha sonra işler tarafından yapılan araştırmalar ve bir dizi ülke, cam seramik üretimi için birçok farklı türde çekirdekleştirici ajanın keşfedilmesine yol açmıştır.

1.3.1. Cam seramiklerin bilimsel önemi

Cam-seramiklerin araştırılması ve geliştirilmesi, aşırı soğutulmuş sıvıların çekirdeklenmesi ve kristalizasyon çalışmaları ile yakından ilişkilidir, bu nedenle bu alanda genel ilgi görmektedir. Cam, bu tür temel çalışmalar için çok uygun bir ortamdır, çünkü cam benzeri sıvılar yüksek viskoziteye sahiptir. Böylece çekirdeklenme ve kristal büyümesini kontrol eden difüzyon süreçleri ve atomik yeniden düzenlemeler nispeten yavaş gerçekleşir. Sıcaklık düştüğünde meydana gelen hızlı viskozite artışı nedeniyle, hızlı soğutma ile kristalleşme sürecini durdurmak mümkündür. (Şekil 1.10) [1].



Şekil 1.10. Cam ile kristal oluşmasında sıcaklık – hacim ilişkisi. [1].

Amorf faz ayrımı araştırmaları, kristal çekirdeklenme ve büyüme çalışmaları ile yakından ilgilidir. Bu konu; hem ilgili temel bilimler (fizik, kimya) açısından, hem de yapısal değişime eşlik eden cam özelliklerinin türevleri açısından ilgi çekicidir. Ayrıca, önceki faz ayrımının cam kristalizasyon prosesleri üzerindeki etkisi, hem cam – seramik oluşumu hem de camların stabilitesi ile ilgili olarak birinci derecede önemlidir.

Camsı halde üretilebilen çok çeşitli bileşimler, çok farklı kimyasal ortamlarda faz dönüşümlerinin araştırılmasına izin verdiği için özellikle değerlidir. Yarı kararlı ve kararlı fazlar katı çözeltilerin oluşumu dahil olmak üzere birçok kristal türünün gelişimi kontrollü koşullar altında incelenebilir. Erimiş cam, çoğu oksit, belirli metaller ve bazı halojenürler ve diğer bileşikler için iyi bir çözücü olduğundan, bunların etkileri küçük bileşenler olarak bulunmaktadır. Bu tür çalışmalar, temel amaçlarına ek olarak, cam – seramik mikro yapıların gelişimi ile ilgili olarak büyük ilgi görmektedir.

Fiziko – kimyasal etkilerin araştırılmasındaki değerlerine ek olarak, cam seramikler ayrıca belirli fiziksel özelliklerin temel araştırmaları için de değerlidir. Cam – seramikler, çok ince bir mikro yapıya sahip olacak şekilde üretilebildikleri ve ayrıca çok çeşitli kristal türleri içerebildikleri için bu tür çalışmalar özellikle önem taşımaktadır.

Cam – seramik sistemler üzerine temel çalışmalar, Malzeme Biliminin diğer alanlarıyla bağlantılı olarak ilgi görmektedir. Genel olarak, diğer malzeme sınıflarında bulunmayan fiziksel özelliklerin kombinasyonlarını sundukları için önemlidirler. Cam teknolojisi uzmanlar için cam seramiğin gelişimi, yalnızca cam yapım tekniklerinin olası uygulamalarını genişlettiği için değil, aynı zamanda yeni cam – seramik arayışları, cam bileşimleri ve çeşitli türlerin göreceli kararlılıkları üzerine araştırmaları teşvik ettiği için büyük ilgi görmektedir. Bu verilerin çoğu, geleneksel camların ve üretim süreçlerinin geliştirilmesinde önemli olabileceği düşünülmektedir. Geleneksel seramikler alanında, kristalografik yapı ile fiziksel özellikler arasındaki ilişkiyi incelemek ilgi çekicidir.

1.3.2. Cam seramiklerin teknolojik önemi

Bir cam – seramik üretme işlemi, gerekli formda ürünler üretmek için ilk olarak erimiş veya malzemeye şekillendirilmiş bir camın hazırlanmasını içermektedir. Cam daha sonra kontrollü bir ısıl işlem döngüsüne tabi tutulur, bu da nihai ürünün polikristalin bir seramik olması için çekirdeklenme ve çeşitli fazların kristalleşmesini sağlar. Bu seramik malzeme yapma yöntemi, geleneksel seramik üretim süreçlerinden radikal bir ayrılmayı temsil eder

ve bir dizi önemli avantaj sunar. Erimiş cam homojen bir durumda elde edilebildiğinden, cam seramikler için kimyasal bileşimin homojenliği kolayca elde edilebilir. Ana camın homojenliği ile kristallerin kontrollü bir şekilde geliştirilme şekli, seramik malzemenin, gözeneksiz, çok ince taneli homojen bir yapıya sahip olmasını sağlar. Bu, yüksek mekanik mukavemet gelişimini desteklediği ve ayrıca iyi elektriksel yalıtım özellikleri sağladığı için birçok yönden faydalıdır.

Cam – seramik işleminin önemli bir özelliği, çok çeşitli bileşimlere uygulanabilmesidir ve bu, ısıl işleminde uygulanabilen varyasyonlarla birlikte, kontrollü oranlarda çeşitli kristal türlerinin geliştirilebileceği anlamına gelir. Sonuç olarak, cam-seramiklerin fiziksel özellikleri kontrollü bir şekilde değiştirilebilir ve bu, cam-seramiklerin pratik uygulamaları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Cam – seramikler, inorganik ve metalik olmadıkları için; yüksek sıcaklıkta kullanılma özelliklerini, yüksek derecede kimyasal kararlılık ve korozyon direnci ile birleştirirler. Eşsiz özellik kombinasyonları, onları özel mühendislik uygulamalarında çekici kılacaktır.

Camın çeşitli tanımları öne sürülmüştür, ancak yaygın olarak kabul edilen bir tanesi A.S.T.M. tarafından önerilendir: cam, kristalleşmeden katı bir duruma soğutulan inorganik bir füzyon ürünüdür. Bu tanım, kristalleşmeden katı bir duruma aşırı soğutulabilen ve bu formda camların özelliklerinin çoğuna sahip olacak olan glikoz veya gliserol gibi belirli organik maddeleri dışında tutacaktır. Bu tanım ayrıca, eriyik soğutma dışındaki yöntemlerle hazırlanan amorf maddeleri de haricinde tutacaktır; vakumlu buharlaştırma teknikleri buna örnektir. Yukarıda yapılan tanımlardaki camlara çok benzeyen bu yapılar için daha ileri malzeme sınıfını kapsayacak bir tanım yapılacak olursa: Amorf bir madde, atomik düzende uzun menzil düzeninin 10 nm’ den daha büyük mesafelerde mevcut olmadığı bir maddedir. Bu tanıma göre, boyutları 10 nm’ den küçük kristallerden oluşan polikristal katılar, cm^3 başına 10^{19} ‘ dan fazla nokta kusuru içeren “kristal” bir katı gibi amorf olacaktır.

Bir ana maddenin eriyiği soğutulursa, genellikle kristallerin oluşumundan dolayı katılaşmanın meydana geldiği belirli bir donma noktası olduğu gözlenir. Ancak bazen bir sıvının kristal oluşumuyla karşılaşmadan donma noktasının altında soğumaya devam etmesi mümkündür. Bu durumda sıvının aşırı soğutulduğu bilinmektedir. Aşırı soğutulmuş bir sıvı, serbest enerjisine karşılık gelen kristalinkinden daha yüksek olduğu için yarı kararlı bir durumu temsil eder, ancak aşırı soğutulmuş sıvının yapısı, herhangi bir benzer yapıdan daha düşük serbest enerjiye sahiptir. Kristalleşen bir madde için, katılaşmanın meydana geldiği

yakından tanımlanmış bir sıcaklık olduğu ve bu sıcaklıkta süresiz bir hacim değişiminin, genellikle de bir büzülmenin, meydana geldiği gözlemlenir. Ayrıca katılaşma gerçekleştiğinde ısı açığa çıkar. Cam haline soğutulabilen bir madde için ise süresiz bir hacim değişimi bulunmaz ve sıvıdan katı hale geçişe karşılık ekzotermik bir etki yoktur. Bunun yerine, sıcaklık düştükçe eriyiğin viskozitesi kademeli olarak artar ve sonunda viskozite elde edilir. Böylece camsı hal, sıvı hali ile süreklidir ve normal sıvı halden viskozitenin yüksek büyüklüğü ayırt edilir.

Sıcaklığa karşı viskozitenin değişimi genel olarak şu formülle ifade edilir :

$$\eta = A \exp \left(\frac{E_c}{RT} \right) \quad (\text{denklem 1.2.})$$

Bu temelde, eriyik, kristalleşmenin meydana gelebileceği ancak sıvı benzeri yapının korunduğu sıcaklık bölgesi boyunca soğutulduğundan, camın aşırı soğutulmuş bir sıvı olarak kabul edilebileceği açıktır. Artan aşırı soğutma dereceleriyle, serbest durumda artan bir fark vardır. Diğer aşırı soğutulmuş sıvılar gibi, bir cam da yarı kararlı durumda bir maddedir ve kristalleşerek daha düşük bir serbest enerji elde eder. Bununla birlikte, oldukça sınırlı bir sıcaklık aralığı dışında, camlar tamamen kararlı görünmektedir.

Camın sıvı benzeri yapısını doğrulayan birçok özelliği vardır. Örneğin, camın şeffaflığı, katı kristal halinden çok sıvı halin karakteristik bir özelliği olarak düşünülebilir. Metalik olmayan tek kristallerin genellikle şeffaf olduğu, ancak polikristal malzemelerin olmadığı doğrudur ve camın şeffaflığı, ışığın saçılmasına neden olabilecek tane sınırlarının tamamen yokluğunun bir sonucudur.

Camın X – ışını kırınım deseni, kristal bir madde tarafından verilen keskin çizgi deseni ile karşılaştırıldığında sadece dağınık şekiller gösterir. Bu nedenle, bir cam tarafından verilen desen, bir sıvı tarafından verileden neredeyse ayırt edilemez ve bu, camın sıvı benzeri doğasının doğrulanmasını sağlar. Cam izotropiktir; ölçüldükleri yöne bakılmaksızın özellikleri aynıdır. İzotropi, kristal yapıdan çok sıvı şekilde sodyum iyonları gibi küçük parçacıklara karşı geçirgendir ve bu, oldukça “açık” sıvı benzeri yapı ile ilişkilidir. Benzer şekilde bazı camlar hidrojen ve helyum gibi daha küçük gaz atomlarına karşı geçirgendir.

Bazı oksitler, erimiş halde soğutulduklarında cam formunda kolaylıkla elde edilebilirken, diğerleri her zaman kristalleşir. Bir oksidin, cam şeklinde elde edilip edilemeyeceği büyük ölçüde bilimsel ilgi konusudur ve cam oluşumunu yöneten temel ilkeleri anlamak oldukça önemlidir.

Goldschmidt (1926), cam oluşturan oksitlerde ortak olan özellikleri keşfetmeye yönelik ilk girişimlerden birini yaptı ve bir oksidin cam oluşturma yeteneğinin, oksijen iyonlarının katyonu oluşturmak için katyon çevresinde düzenleniş şekliyle ilgili olabileceğini öne sürdü. Kararlı kristal yapılarda, bir katyonu çevreleyen anyonların sayısı (koordinasyon sayısı), anyon ve katyonun nispi boyutları tarafından belirlenir. Geometrik değerlendirmelerden, bir M_xO_a oksit için, R_c / R_o yarıçap oranı 0-225 ve 0-414 arasındaysa, M katyonlarının koordinasyon sayısının dört olacağı gösterilebilir. Bu durumda, oksijenler, katyonun merkezi bir konumu işgal ettiği bir tetrahedronun köşelerinde düzenlenir. Goldschmidt, bir dizi cam oluşturuca oksit için, SiO_2 , GeO_2 ve P_2O_5 dahil olmak üzere kristal halde bir tetrahedral düzenleme meydana geldi ve bunun cam oluşturma yeteneğinin bir kriteri olabileceğini öne sürdü.

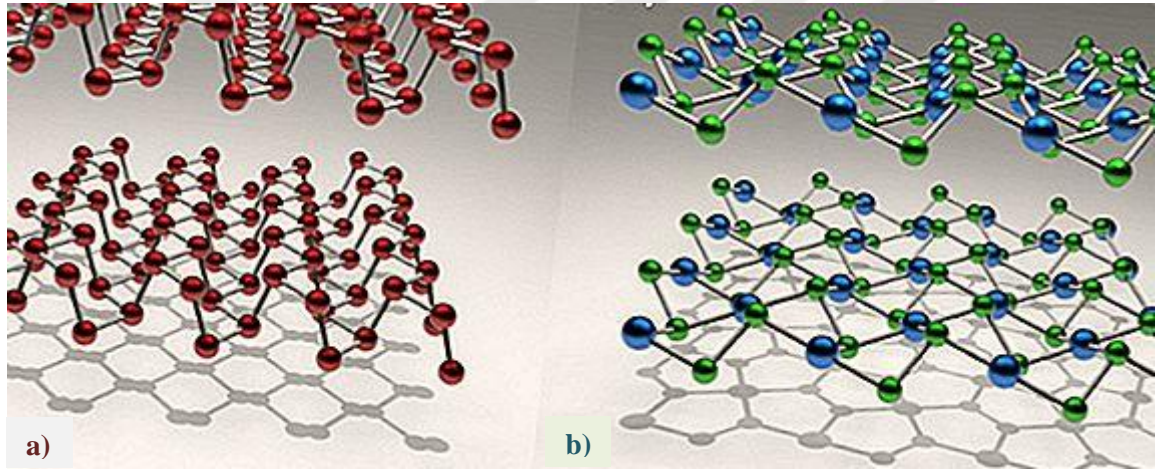
Zachariasen, camlardaki ve kristallerdeki atomlar arası kuvvetlerin temelde benzer olması ve camdaki atomların belirli denge konumları etrafında salınım yapması gerektiği temelinden yola çıkarak, atomların kristallerde olduğu gibi camda da üç boyutlu bir ağ şeklinde bağlanması gerektiği sonucuna vardı. Ağ cam, kristallerin aksine, keskin X-ışını kırınım spektrumları vermediği için periyodik olamazdı. Zachariasen ayrıca, camsı haldeki bir maddenin enerji içeriğinin, karşılık gelen kristal ağdan çok farklı olmaması gerektiğini öne sürmüştür. Bu, camdaki ve kristaldeki yapı birimlerinin pratik olarak aynı olacağı anlamına gelir. Kristalde bu yapısal birimler düzenli bir kafes yapısı olacak şekilde oluşturulur, ancak camda yapısal birimlerin rastgele bir ağ oluşturacak şekilde periyodik olmayan bir şekilde düzenlenmesine izin vermek için yeterli bağ açıları bozulması vardır. Şekil 1.11., M_2O_3 formülüne sahip bir oksit için düzenli kristal kafes ve rastgele ağ arasındaki farkları gösterir [2]. Her iki durumda da yapısal birim MO_3 üçgendir. Bu nedenle, oksijenler oldukça düzenli çok yüzlüler halinde düzenlendiğinden, ancak uzun menzilli düzensiz olduğundan, camlar kısa menzilli bir düzene sahiptir. Cam yapısının bu görünümü, camın sıvı benzeri doğası ile tamamen tutarlıdır.

Bununla birlikte, Şekil 1.11.b.' de gösterilen yapının, Şekil 1.11.a.'daki kristal kafesten oldukça büyük bir sapmayı temsil ettiği belirtilmelidir. Bağ açılarındaki daha küçük sapmalar, X-ışını ve nötron saçılması sonuçlarını hesaba katmak için uzun menzilli düzende yeterince eksik bir yapı veren periyodik olmayan bir ağ oluşturmak için muhtemelen yeterli olacaktır. Örneğin, camsı silika varyasyonu Si-O-Si bağ açısındaki değişiklik muhtemelen sadece -10/+10 arasındadır.

Cam için rastgele ağ yapısını öne süren Zachariasen, cam oluşumu için belirli koşullar önermiştir. Bir oksit M_xO_a için aşağıdakiler önerildi:

- (a) bir oksijen atomu ikiden fazla M atomuna bağlı olmamalıdır,
- (b) M'yi çevreleyen oksijen atomlarının sayısı küçük olmalıdır,
- (c) oksijen çok yüzlüleri yalnızca köşeleri paylaşılmalıdır, kenarları veya yüzleri paylaşmamalıdır.

Zachariasen tarafından önerilen dördüncü bir koşul, yani her oksijen polihedronunda en az üç köşenin paylaşılması gerektiği, daha az önemlidir ve bu koşulun sağlanmayacağı camlar bilindiği için kesin olarak uygulanabilir değildir.



Şekil 1.11. Bir M_2O_3 oksidin kristalin formda (a) ve camsı formda (b) iki boyutlu temsili görünümü. [2].

M_2O ve MO oksitleri, bu koşulları karşılayamaz. Oksijenler her M atomu etrafında üçgenler oluşturuyorsa ve MO_2 ile M_2O_5 oksitleri oksijen her M atom etrafında tetrahedron oluşturuyorsa bunu yapabilir. [3].

1.4. LiFePO₄ Katot Malzemesi İçin Üretim Teknikleri

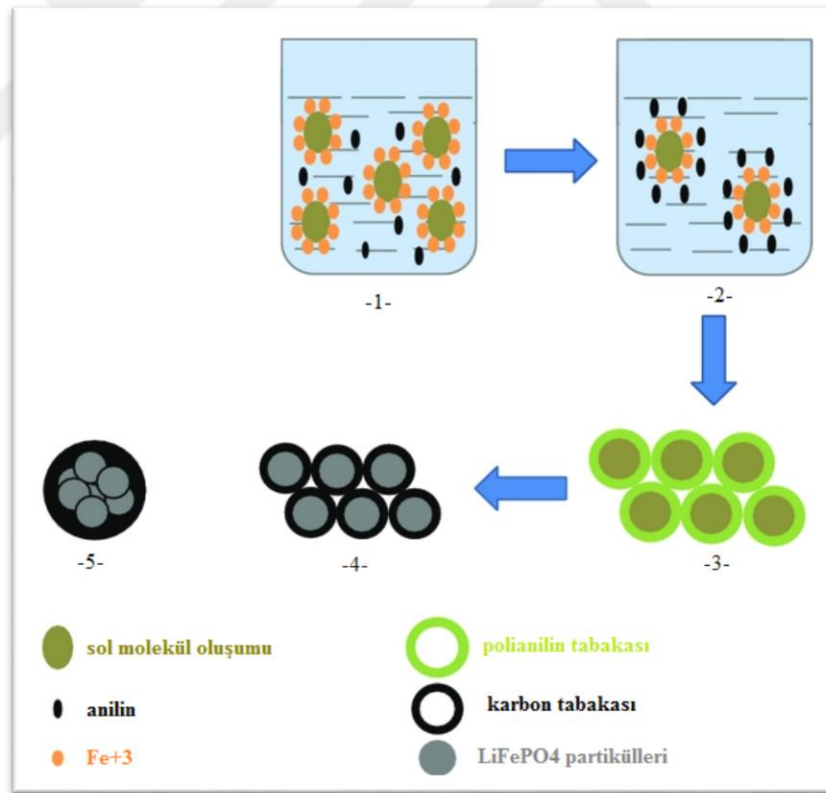
LiFePO₄ tozları hem katı hal hem de çözümlü yöntemlerle hazırlanabilir. Katı hal teknikleri, herhangi bir çözücü ekmeden yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Çözelti bazlı yöntemlerde ise, uygun çözücü sistemlerinin varlığında meydana gelen reaksiyonlara dayanır.

1.4.1. Katı hal sentezi ile üretim

Yüksek sıcaklık ve basınç gibi bir ortamda inert bir atmosfer altında yapılan, tepkimelerle kimyasal bir yapı oluşturulmaya çalışılan tekniktir. Burada ki diğer amaç demirin oksidasyonunu önlemek olmalıdır. Basit ve sanayileşmesi kolay bir teknik olduğundan dolayı, özgün ve gelişmiş yapıların seri üretiminde kullanılmaktadır. Karbon besleme stoğu öncülere göre eklenebilir veya diğer bileşenler karbon bazlı bir öncü kullanarak sentezlenebilir. Bu sentez inert bir atmosferde yüksek sıcaklıkta bir ısıl işlem olduğundan, organik bileşikler tamamen karbona dönüşecektir. Ürün kristal olmayan bir formda olduğu için, aynı olmayan ve homojen olmayan partiküller sebebiyle sentezleme süresi uzayacaktır. Isıl işlem aynı zamanda grafitin amorf karbona oranını da artıracaktır. Bu yöntemde uzun süren kalsinasyon ve tekrarlanan öğütme işlemlerinden dolayı, daha düşük elektrokimyasal performansa sahip, daha büyük taneciklerin oluşmasına da neden olmaktadır. LiFePO₄' ün elektrokimyasal performansı ham maddelerine ve tanecik boyutuna göre değişiklik göstermektedir. LiFePO₄ tozlarının katı hal sentezi tipik bilyeli öğütme ile başlar ve diğer karışımlarla devam eder. Tek aşamalı ısıl işlem yeterli olsa da diğer karışımlar ile ikinci ısıl işlem uygun görülebilir. İlk aşama ön kalsinasyon olarak adlandırılır, partiküllerin ayrışması ve gazların dışarı atılması için prosedüre göre belirlenen 250° – 350° C arasındaki yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem yapılmasıdır. İkinci aşama gerekli hallerde yapılan nispeten daha yüksek sıcaklıkta ısınmış tozların tekrar ısıtılmasıdır, son kalsinasyon olarak adlandırılır. 400° – 800° C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının yapı, patikül boyutu, boşaltma kapasitesi, tozlar üzerinde önemli bir etkisi vardır. [33,34] Genel olarak, uygun sinterleme sıcaklığı aralığı 650 – 700 °C 'dir. Sentezlenmiş su veya başka katkı maddeleri yardımıyla da, gaz çıkışını azaltacak şekilde bu işlemler yapılabilmektedir. [7,10]

1.4.2. Sol-jel yöntemi ile üretim

Genel olarak metal oksitlerin ya da farklı özel bileşimlerin hazırlanmasında kullanılan düşük sıcaklıkta ıslak olarak yapılan kimyasal bir işlemdir. Bir çözücü içinde katı taneciklerin düzenli bir koloidal süspansiyonunu ve koloidal taneciklerden yapılmış gözeneklerle birbirine bağlanmış sert bir yapıdan oluşan jel oluşumu için solun jelleşmesini içerir. Jelin özelliği çapraz bağlanma oranı ve tanecik boyutuyla belirlenir. Toz ürünün oluşması için en son, yoğunlaştırma denilen, tüm sıvının yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısı işlemlerle gözeneklerin yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Sol-jel yönteminde sıcaklık, zaman, çözücü, öncü maddeler, pH gibi parametreler oldukça önemlidir. Sol-jel yöntemi ile üretim maliyeti düşük ve fazla sıcaklık istemeyen basit yöntemlerden biridir. Üretilen madde küçük tanecik boyutunda ve yüksek saflıkta elde edildiği bilindiği için fazlaca başvurulan yöntemlerden biridir. Şekil 1.12.'de $\text{LiFePO}_4 / \text{C}$ parçacıklarının sol-jel yöntemiyle şematik olarak oluşum aşaması verilmiştir. [11]



Şekil 1.12. Birbirine bağlı $\text{LiFePO}_4 / \text{C}$ parçacıklarının oluşum sürecinin şeması. [11]

1.4.3. Mekanik-kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretim

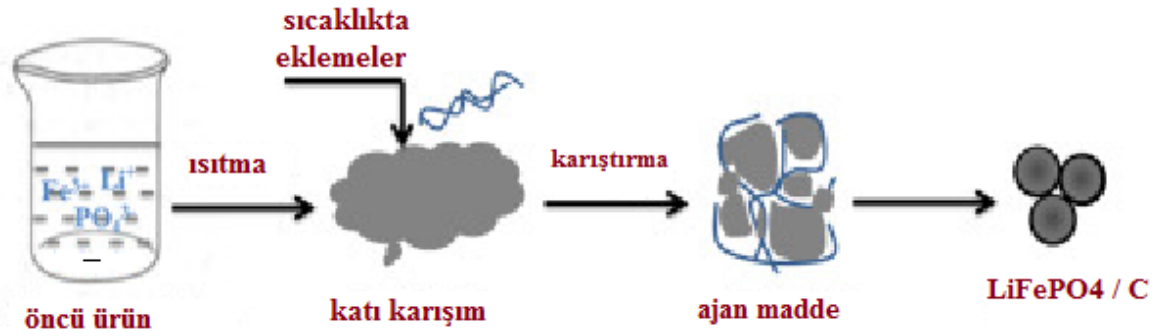
Metal tozları ve metal alaşımları hazırlamakta sık başvurulan yöntemlerden biridir. Kimyasal aktivitenin artırılmasını amaçlayan bir uygulamadır. Bu artış, malzemenin dış tabakasındaki serbest değerlerin oluşması ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yüzey alanındaki artışla meydana gelmektedir. Ancak bu tekniğin dezavantajı, öğütme ortamında meydana gelen yüksek orandaki kirlilik ve öğütmenin yüksek enerjiyle gerçekleşmesi esnasındaki sıcaklık artışıdır. Tekdüze ürünler için başarılı olsa da, LiFePO_4 tozlarının üretilmesinde pek de başarılı olmadığından lityum demir fosfat üretiminde bu yöntem, geri sıralarda kalmaktadır. Farklı sentez yöntemleriyle karşılaştırıldığında, LiFePO_4 : mekanik – kimyasal aktivasyonla hazırlanan tozlar saf, tekdüze, iyi kristalize yapılara sahiptir ve 150 mAh C/5 gibi daha yüksek bir özgül kapasite sunar. Tipik prosedür uygulaması, istenen partikül boyutuna bağlı olarak 3 – 15 saat boyunca yüksek enerjili bilyeli öğütme kullanarak karışık öncüllerin etkinleştirilmesiyle başlar. Mekanik – kimyasal olarak aktive edilmiş karışımlar daha sonra paketlenir ve 600 – 900 °C ‘ lik yüksek sıcaklıklarda, %95 Ar ve %5 H, N gibi uygun atmosferde veya 0,5 – 10 saat süreyle vakum 30-32’ de kalsine edilir. [7]

1.4.4. Karbo-termal indirgeme yöntemi ile üretim

Hem geleneksel katı hal sentezinde hem de mekanik – kimyasal aktivasyon yöntemlerinde, Fe (II) bileşikleri, LiFePO_4 tozları için Fe öncül maddeleri olarak kullanılır. Bununla birlikte, LiFePO_4 oluşumunda saflık olarak Fe (III) oluşturma eğiliminde olan kararsız Fe (II) ’nin oksidasyonunu önlemek çoğu zaman zordur. Karbo-termal indirgeme, Fe (III) bileşiklerinin Fe öncülleri olarak doğrudan kullanımına izin verdiği için dikkat çekmektedir. Genel olarak, Fe (III) bileşikleri nispeten ucuzdur, kolaylıkla temin edilebilir ve Fe (II) bileşikleriyle karşılaştırıldığında kimyasal olarak kararlıdır. Karbo-termal indirgeme, indirgeme maddesi kaynağının kullanıldığı, yüksek sıcaklıktaki indirgeme reaksiyonudur. Karbon siyahı, grafit ve pirolize organik kimyasalların, yaygın birer indirgeyici madde olarak kullanıldığı; geleneksel katı hal sentezi ve mekanik-kimyasal aktivitede LiFePO_4 tozları için Fe’ nin öncül madde olarak kullanıldığı bir üretim yöntemidir. Endotermik bir tepkimedir bu sebeple de sentez ortamına verilen kinetik enerji reaksiyonu gerçekleştirmek için yeterli yükseklikte olmalıdır. [35,36] Mekanizma ve

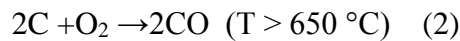
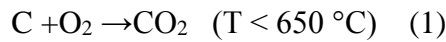
reaksiyon hızı, reaktiflerin partikül boyutu, indirgeyici ajanlar, karıştırma koşulları, difüzyon oranları, gaz konsantrasyonu ve ortamdaki kirliliklerle doğrudan ilişkilidir. [7]

LiFePO₄ / C için karbo-termal indirgeme tekniği şematik olarak Şekil 1.13.' de gösterilmiştir. [12]



Şekil 1.13. LiFePO₄ / C için karbo-termal üretim tekniğinin basit şemalanması. [12]

Çalışmalar, diğer katı hal yöntemlerine kıyasla, karbon termal azaltmanın LiFePO₄ üretmek için enerji açısından verimli bir yaklaşım olduğunu göstermektedir. İnce, homojen partikül morfolojisine ve yüksek kapasiteye sahip tozlar [36-38] için tipik prosedür 2 adım içerir; 2-4 saat boyunca bilyeli öğütme yoluyla stokiometrik miktarlarda öncüllerin ve indirgeyici maddelerin karıştırılması ve 550- 850 °C arasındaki bir sıcaklıkta Ar ve N₂ gibi bir atmosferde 8-10 saat boyunca aşağıdaki iki ana karbon oksidasyon tepkimesi Fe (III) 'ü Fe (II)'ye düşürür:



Reaksiyon (1) 'deki hem hacim hem de entropi¹ değişiklikleri ihmal edilebilir düzeydedir ve reaksiyon daha az indirgeyici atmosfer üretir. Bununla birlikte, reaksiyon (2), 650°C' den daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir ve bu, hacim ve entropide¹ önemli bir artış ile reaksiyon (1)' den daha güçlü bir indirgeme koşuluyla sonuçlanır.

1.4.5. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile üretim

Kolay ve kullanışlı bir yöntemdir. Mikrodalga enerjisinin emilimiyle malzeme hacimsel olarak ısıtılan moleküler düzeydeki bir LiFePO_4 tozu üretim tekniğidir.

Polarizasyon değişikliği sebebiyle ısı doğrudan malzeme içinde üretilir, elektrik yüklerinin hareketlenmesi ile harekete geçirilir. Isıtma hızı mikrodalga tarafından kontrol edilir. Bu üretim tekniğinin avantajları; işlem sürelerinin kısa olması, kontrol edilebilirliğin yüksek, enerji tüketiminin az maliyetinin düşük olmasıdır. Düşük sıcaklıkta yapıldığı için işlemlerin tekrarlanabilir olması da avantaj sayılmaktadır. LiFePO_4 için indirgeyici bir gaz gereksinim duyulmamaktadır. Dezavantajları ise düşük sıcaklık nedeniyle yeterli düzeyde kristal yapıya ulaşılamaması buna bağlı olarak kirleticilerin oluşmasıdır. Bu olumsuzluklar pil için düşük şarj ve deşarj kapasitesine sebep olacaktır.

Diğer birçok yöntem gibi mikrodalga yöntemiyle de üretilen LiFePO_4 tozları küreseldir. Daha uzun ısınma işlemi uygulanması üretimi olumsuz etkilemektedir. Daha uzun ısınma, daha büyük partikül boyutuna, daha düşük lityum difüzyon katsayısına ve dolayısıyla da daha fazla kapasite kaybına yol açmaktadır. Bu nedenle ısınma süresi, şiddeti oldukça önemlidir. [7]

1.4.6. Hidrotermal sentez ile üretim

Kapalı bir ortamda sıcaklık ve basınç altında, ısıtılmış bir çözelti içinde, maddelerin kimyasal tepkimelerine dayanan bir üretim şeklidir. Hidrotermal reaksiyonların mekanizması bir sıvı çekirdeklenme modeline dayanmaktadır. Reaksiyon mekanizmasının esası reaktanlar arasındaki ara yüzde atomların atomların veya iyonların difüzyonunu içeren katı hal reaksiyonlarından farklıdır. [13]

Hidrotermal sentez, mikro gözenekli kristaller gibi önemli katıların hazırlanmasında başarılı olmuştur.[14] Süper iyonik iletkenler, kimyasal sensörler, elektronik olarak iletken katılar, karmaşık oksit seramikler ve florürler, [15,16] manyetik malzemeler [17] ve limünesans fosforları [18], ayrıca; nanometre partikülleri, jeller, ince filmler, denge kusurlu katılar, sarmal – kiral yapılar ve özellikle istifleme dizisi malzemelerinde kullanılabilecek verimli yöntemlerden biridir.

Kısaca hidrotermal sentez, maddelerin sulu bir çözeltide tam stokiometrik oranla karıştırılmasıyla başlar, bulamaç haline gelen karışım kurutulmasıyla devam eder ve Ar ya da Na gazı altında ısı işlemden geçirilmesiyle sona ermektedir. [7]

1.4.7. Sprey piroliz ile üretim

Saf ve iyi kristalleşmiş fazdaki katılar için iyi bir üretim tekniğidir. Geleneksel katı hal yöntemiyle hazırlanan parçacıklarla karşılaştırıldığında, bu işlemdeki parçacık boyutu dağılımı daha dardır ve mikrometreden mikrometre altı aralığa kadar kontrol edilebilir. Ürünlerin saflığı yüksek ve tozların sentezinin kontrolü oldukça kolaydır. Prekürsör koloidal partiküller içeren bir çözeltiden sürekli bir şekilde damlacıkların oluşmasına dayanmaktadır. Damlacıklar, ultrasonik transdüksiyon ve peristaltik pompa gibi farklı teknikler kullanılarak oluşturulabilir. Sprey pirolizde, damlacıkların oluşumu kilit bir adımdır çünkü damla çekirdeklenme merkezleri olarak hareket etmesine ve sonunda iyi kristalleşmiş, yoğun ve saf partiküller geliştirmesine izin verir. Bu yöntemle üretilen tozlar küçük parçacık boyutuna, dar boyut dağılımına, geniş yüzey alanı ve yüksek saflığa sahiptir. Bu damlacıklar çekirdeklenme merkezi olarak hareketliliğe ve sonunda iyi kristalleşmiş, yoğun ve saf partiküller elde edilmesini sağlamaktadır. Tüm bu özellikler, LiFePO_4 tozlarının üretilmesinde önemli bir alternatif yaklaşım haline gelmektedir.

LiFePO_4 tozlarının sprej pirolizi tipik olarak karışık öncüllerin bir çözeltisinin bir taşıyıcı gazla damlacıklar şeklinde yaklaşık $400 - 600^\circ \text{C}$ 'de bir piroliz fırınına pompalanması ile başlar. Toplanan öncü tozlar daha sonra yaklaşık $700 - 800^\circ \text{C}$ 'lik sıcaklıklarda kalsine edilir. Bu yöntemle üretilen tozlar küçük parçacık boyutuna, dar boyut dağılımına, geniş yüzey alanı ve yüksek saflığa sahiptir. [7]

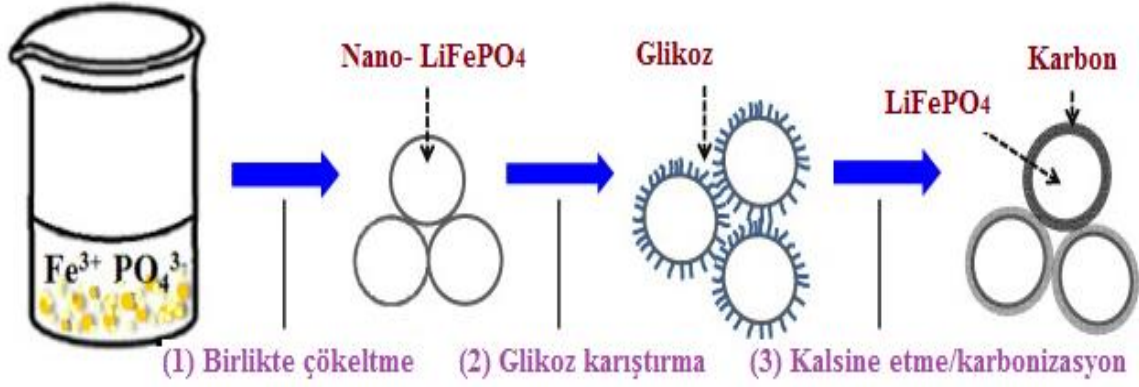
1.4.8. Mikro emülsiyon kurutma ile üretim

Termodinamik olarak kararlı sıvı olan mikro emülsiyon çözeltilerinin kurutulmasıyla hazırlanabilen bir yöntemdir. Mikro emülsiyonları stabilize eden su, yağ ve emülsifiye edici maddeden oluşan karışımlardır. [38-41] Mikro emülsiyon kurutma işlemi sırasında mikro emülsiyonlar, LiFePO_4 tozlarının sentezi için reaktör görevi görürler. Bu yöntemin türü ve özelliği, yağ ve su miktarına ve sıcaklığa bağlıdır. LiFePO_4 tozlarının mikro emülsiyon

kurutma işlemi, sitokiyometrik oranlarda sulu öncü çözeltilerin hazırlanmasıyla başlamaktadır. Sulu faz, gazyağı gibi hidrokarbonlardan oluşan yağlı bir faz ile yoğun olarak karıştırılır ve meydana gelen mikro emülsiyonlar 300 – 400° C arasında kurutulur. Bu sırada suyun buharlaşması ve organik hidrokarbonların pirolizi sebebi ile fazlaca ağırlık kaybı gözlemlenebilir. Kurutma işlemi sırasında çok az miktarda kristalli olivin LFP oluşumunun gözlemlendiği bildirilmektedir. Fakat, çoğu zaman elde edilen kurutulmuş mikro emülsiyonların 12 saat Argon gaz akışı altında 650 – 850° C’ de kalsine edilmesi gerekir. Optimum kalsinasyon sıcaklığının 750° C civarında olduğu ve daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında tanecik boyutunun artması gibi olumsuz durumların meydana gelebileceği bildirilmektedir. Yağlı bir fazla karışım yapılır ve kurutmaya alınır ve yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılır. Kalsinasyon işlemi ile partikül boyutunda büyüme gözlemlenebilir. Mikro emülsiyon kurutma işlemi, LiFePO₄ sentezi için önemlidir, çünkü saf ince tozların oluşumu, mikro emülsiyonlarda reaktanların atomik ölçek, homojen dağılımıyla en başından itibaren işlem kolaylaşmaktadır. [7]

1.4.9. Birlikte çökeltme yöntemi ile üretim

Kontrolü kolaydır ve yüksek saflıkta küçük parçacık boyutuna sahip, iyi kristalleşmiş tozlara ulaşmak için kullanılabilir başka bir çözüm bazlı yöntemdir. Bu yöntemde, karışık maddede çözeltilerdeki lityum ve fosfat bileşikleri, pH değerleri kontrol edilerek birlikte çökeltir. Birlikte çökeltilecek karışımlar daha sonra süzülür, yıkanır ve N atmosferi altında kurutulur. Bu süreçte, kurutulmuş maddeler amorf LiFePO₄ maddeler oluşturabilir. Kristalin LiFePO₄ tozları, 500 ile 800°C gibi yüksek sıcaklıklarda, yaklaşık 12 saat azot veya argon gaz akışı altında gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi ile elde edilmektedir. [42,43] Bu yöntemle üretilen LiFePO₄ tozlarının yapısı ve performansı, birlikte çökeltme işlemine karbon kaynağı olarak koyulan malzemeler veya metal katkı maddeleri tarafından değiştirilebilir.[7] Şekil 1.14.’ de birlikte çökeltme yöntemi ile LFP üretimi tekniği gösterilmiştir [42].



Şekil 1.14. (1) pH 1-4' te olacak şekilde birlikte çökeltme, (2) glikoz karıştırma ve (3) tek aşamalı kalsinasyon / karbonizasyondan oluşan C / LFP tozlarının sentezinin şematik gösterimi. [42]

1.5. Literatürde Benzer Çalışmalar

Literatürde LiFePO₄ üretiminde cam seramik yönteminin kullanıldığı çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu makaleleri kısaca inceleyecek olursak;

- ❖ R. Yang ve çalışma arkadaşları LiFePO₄ üretiminde camlaşma özelliklerini, kriterlerini ve faz diyagramını incelemişlerdir. Camlaşma özellikleri incelenmiş fakat batarya özellikleri incelenmemiştir (Yang, 2010).
- ❖ T. Nagakane ve ekibi, LiFePO₄ üretiminde LiPO₃ ve Fe₂O₃ 'ü kullanarak cam seramik yöntemi ile üretimler yapmıştır ve üretim esnasında Nb₂O₅ kullanarak cam oluşumu için Fe yerine Nb değişimi yapmışlardır. Bu çalışmada elektrokimyasal özellikler detaylı olarak incelenmemiştir (Nagakane, 2012).
- ❖ K. NAGAMINE ve arkadaşları 33,3Li₂O:33,3Fe₂O₃:33,3P₂O₅ oranlarında karışım yaparak optimum üretim sıcaklıklarını incelemiş ve 800° C' de 30 dakikalık ısı işlem yaparak LiFePO₄ üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada ayrıca batarya özellikleri de incelenmemiştir (Nagamine,2014).
- ❖ T. Aoyagi ve diğerleri, V₂O₅ – P₂O₅ – Fe₂O₃ – Li₂O kullanarak vanadyum katkılı LiFePO₄ üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada ise sadece yapısal özellikler incelenmiştir (Aoyagi, 2014).
- ❖ A. Bandy ve arkadaşı, diğer çalışmalara benzer şekilde Li₂CO₃, Fe₂O₃ ve NH₄H₂PO₄ giriş malzemelerinin, cam seramik yöntemiyle üretimlerini gerçekleştirmiş ve yapısal özellikleriyle birlikte empedans karakteristiği de

incelenmiştir. Yine bu çalışmada da diğerlerinde olduğu gibi, batarya özellikleri incelenmemiştir (Banday, 2017).

1.6. LiFePO₄ Bataryaların Teknolojideki Yeri

Teknolojinin ilerlemesi ve gün geçtikçe bu ilerlemeye bağlı olarak yeni batarya yapma çalışmaları, var olan katot malzemelerinde performans geliştirme çabaları ve büyük ölçekli alanlara bu gelişmeleri yayma çalışmaları hız kazanmıştır. Lityum iyon bataryalar günümüzde her alaxsında ilk sırada kullanılan avantajlarının çok olduğu düşünülen bir pil olduğu için, lityum esaslı farklı katot malzemelerle üretilen piller bu anlamda önem kazanmıştır. Bu çalışmada ele alınan LiFePO₄ ile üretilen bataryalar, bu açıdan oldukça önemli bir katot malzemesidir.

Küçük düz piller, telefonlar, dizüstü bilgisayar ve tabletler, airsoft silahlar, elektronik sigaralar, radyo kontrollü modeller, elektrikli sandalye-otobüs-bisiklet gibi ulaşım araçlarında, büyük ölçekte güneş enerjili sistemlerde ve rüzgâr enerjili sistemlerde destek elemanı olmak üzere birçok alanda geniş bir yelpazede teknolojik bir yer edinmiştir. (Şekil 1.15.) [45-49]



Şekil 1.15. Lityum demir fosfat pillerin kullanıldığı (a) airsoft silahlar, (b) radyo kontrollü modeller, (c) elektrikli otobüs, (d) cep telefonu, tablet, bilgisayarlar ve (e) elektrikli bisiklet görselleri. [45-49]

Uzun kullanım ömrü, bol kaynaklar, düşük toksisite ve yüksek termal kararlılığa ek olarak, karbon kaplama ve nanoteknoloji ile optimize edilmiş malzeme olan olivin LiFePO_4 , aynı zamanda elektrikli araçlara veya hibrit elektrikli araçlara güç sağlamak için mükemmel bir hız kapasitesi sergilemektedir. Şüphesiz LiFePO_4 özellikle EV' ler için ihtiyaç duyulan büyük ölçekli piller olmak üzere, küresel çevre sorunlarıyla yakından ilgili bir enerji sistemine entegre edilecek yeni nesil lityum iyon pillerin katodu için rekabetçi bir aday haline gelmiştir. [9]

Çoğu teknolojik cihazda kullanımı yaygınlaşmış olan LiFePO_4 piller son yıllarda en çok da ulaşım sektöründe kullanılmak üzere geliştirilmek istenmektedir. Bunun sebebi, yapılan çalışmalarda ulaşım sektörünün meydana getirdiği sera gazı yüzdesinin tek başına verdiği zararın oldukça yüksek olmasıdır. Bilim için amaç sadece yüksek verim, fazla enerji üretebilmek değil aynı zamanda çevreye daha az zararlı bataryalar üreterek kullanılan elektronik aygıtların kullanımını ve geri dönüşümünü de kolaylaştırmaktır. Yapılan bir çalışmaya göre ulaşım sektörü, ABD' deki sera gazı emisyonlarının %29' unu oluşturmaktadır ve bunu %59' u kişisel seyahatlerini gerçekleştiren hafif ticari araçlardan kaynaklanmaktadır. Paris Anlaşması ışığında, birçok ülke içten yanmalı (ICE) araçları aşamalı olarak kaldırma ve elektrikli araçları (EV) teşvik etme planını açıkladılar. 2010' da binlerde seyreden elektrikli araçların sayısı, 2019' da 2.1 milyona yükselmiştir. Bu rakamların 2025' te 8.5 milyona, 2035' te 54 milyona (yeni otomobil satışlarının %58'i) çıkması hedeflenmektedir. [43,44]

Lityum demir fosfat hücreleri, kitlesel pazarda elektrikli araçlar için NMC/NCA benzerlerine göre birçok farklı avantajlara sahiptir. İlk olarak bir elektrikli aracın en büyük önceliği olan, güvenlikte diğerlerinden aslında daha güvenilirdirler. İkincisi, LFP hücrelerinin kullanılması düşük pil maliyeti sağlamıştır. [50,51] 2019 yılında kWh başına 100\$ ABD dolarının altına denk gelirken maliyet, NMC/NCA paketleri kWh başına 156 ABD dolarına denk gelmiştir. Üçüncüsü, LFP malzemeler uzun ömürlü ve dayanıklıdır. [52] Dördüncüsü, LFP' de sürdürülebilir arzı oldukça şüpheli olan stratejik bir metal olan kobalt yoktur. [53] Bu nedenle LFP hücreleri, toplu pazara yönelik elektrikli araçlarda kullanıma uygun bulunmuştur.

Elektrikli araçlar için özellikle üretim yapan BYD pillerinin zamana göre verime bağlı evrimi Şekil 1.16.' da gösterilmiştir [54].



Şekil 1.16. Elektrikli araçlarda BYD pil paketi evrimi [54].

Elektrikli araçlar için kullanılan süper güvenli LFP pil paketleri ile VCTP (hacimsel hücreden pakete) ve GCTP (gravimetrik hücreden pakete) şeklinde paketler halinde meydana getirilir. LFP pil paketlerinde VCTP oranı %60, GCTP oranı %85-90 civarındadır. Pil üreticilerinin geleceğe yönelik hedefini özetleyecek olursak:

- ✚ SVOLT grafit anotlara daha fazla silikon ekleyerek LFP hücrelerinin enerji yoğunluğunu artırmayı planlıyor. Bu nedenle hedef;
 - 2022: 200 Wh/kg (grafit anot)
 - 2023: 230 Wh/kg (hibrit grafit / silikon anot)
- ✚ GUOXUAN anotlarda grafiti silikonla değiştirerek LFP hücrelerinin enerji yoğunluğunu artırmayı umuyor. Bu nedenle hedef;
 - 2022: 260 Wh/kg (JTM ile paket seviyesinde 234 Wh/kg)
- ✚ CATL 2023 yılına kadar LFP' nin yüksek voltajlı versiyonu olan LxFP pil kimyasını tanıtmayı umuyor. (Şekil 1.17.) [54]. Bu nedenle hedef;
 - 2021-2023: 180-200 Wh/kg (350-450 Wh/L)
 - 2023: 210-230 Wh/kg (450-500 Wh/L)

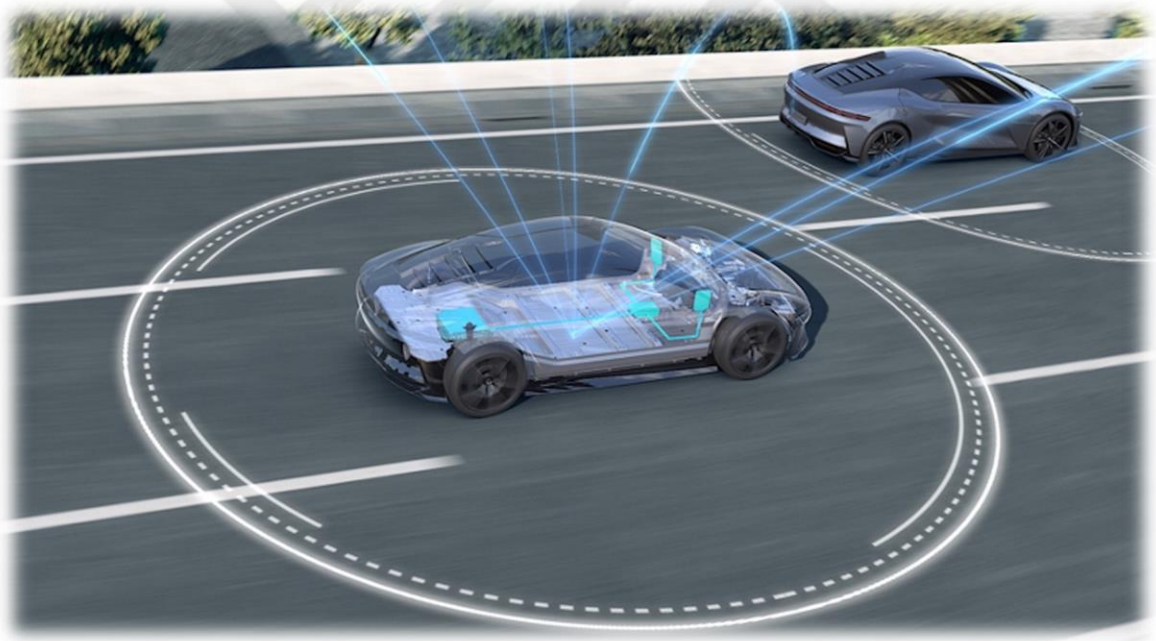


Şekil 1.17. CATL LFP pil için teknolojik yol haritası [54].

Çin'in BYD 'si, geleneksel silindirik şeklindeki pillerin yerini alması gereken bir lityum-demir-fosfat bıçak şeklindeki pili piyasaya sürdü. BYD e-platform 3.0, enerji yoğunluğu (ve dolayısıyla menzil, şimdi 900 km'ye kadar), şarj süresi (5 dakikada 135 km menzil), güvenlik, maliyet, uzun ömür (3000 döngü veya 1,2 milyon km) ve çevre (kobaltın ortadan kaldırılması) dostu oluşuyla tanıtıldı (Şekil 1.18. ve Şekil 1.19.). Bunun gibi nefes kesici gerçekçi özelliklerle, halkın toplu halde e-araçlara akın edeceği ve mobilite geçişini desteklemek için daha yüksek fikirli çevresel güdülere sahip yeşil avangardın yerini alacağı öngörülebilir. Kuzeybatı Avrupa'da günlük ortalama katedilen mesafe yaklaşık 34 km'dir (Hollanda). 900 km menzil, şarj istasyonuna ortalama 26 günlük bir ziyaret aralığı anlamına gelir. Bu, faydalı depolama sonuçlarıyla sonuçlanır; tam olarak mevsimlik depolama değildir, ancak Norveç dağlarında yüksek havzaların pompalanan hidro kapasitesinden çok daha uzundur [55-57].



Şekil 1.18. Elektrikli araçlar için BYD e-Platform 3.0 batarya [55].



Şekil 1.19. 600 mile kadar 800V şarj ve optimize edilmiş verimliliği ile elektrikli araç teknolojisinde BYD e-platform 3.0 batarya [56,57].

Son elektrikli otomobiller, yangına dayanıklılık, çevre dostu olma, hızlı şarj etme (birkaç dakika gibi kısa bir sürede) ve daha uzun ömür sağlamak için belirli enerjiyi ve belirli gücü feda eden lityum iyon kimyasında yeni varyasyonlar kullanıyor. Bu varyantlardan olan

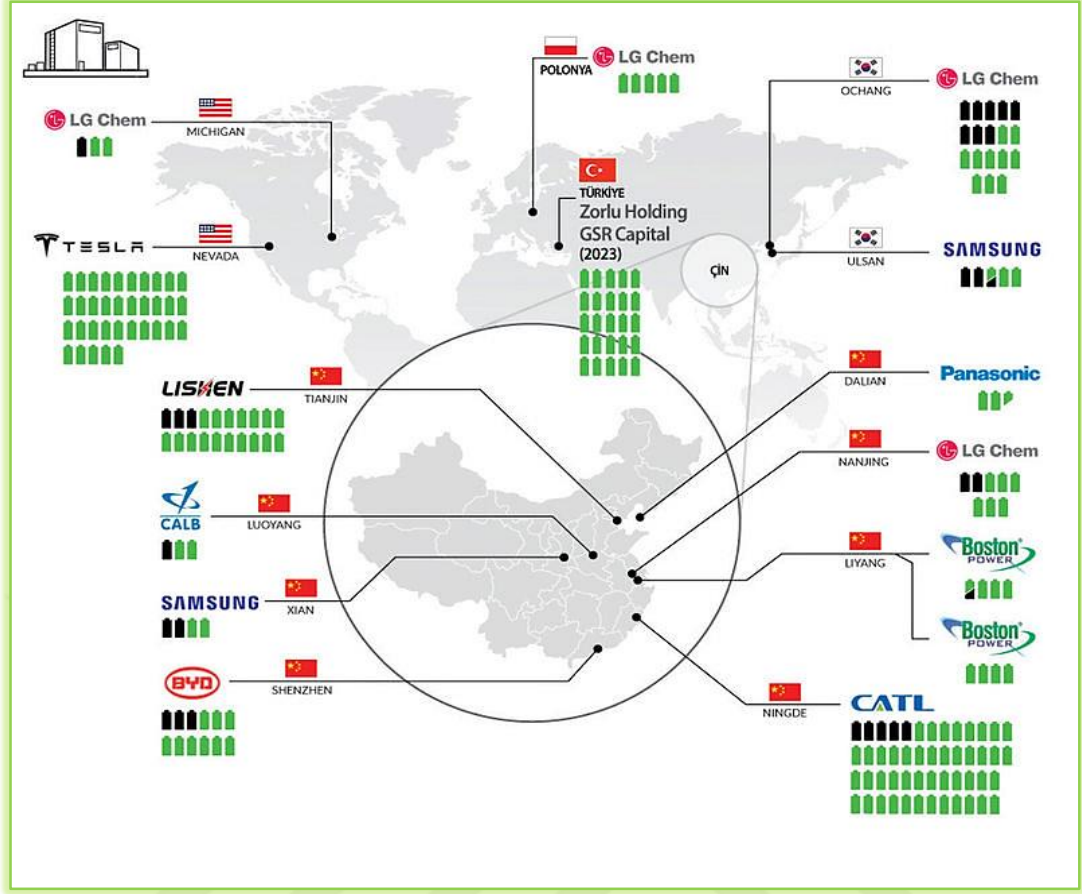
LiFePO₄ ü kullanan A123 tiplerinin en az 10 yıldan fazla ve 7000'den fazla şarj/deşarj döngüsü ile çok daha uzun bir ömre sahip olduğu gösterilmiştir [58].

LFP bataryaların kullanıldığı elektrikli araçların piyasada en bilinenleri ve oldukça iyi menzile sahip araçları; Jaguar i-pace, Kia e-niro, Hyundai Ioniq 5, Audi e-Tron GT, Bmw ix3, Fiat 500, Skoda Enyaq iv, Porsche Taycan, Volkswagen ID.3 ve piyasanın hakimi sayılabilecek Tesla Modeli Y, S ve 3' tür (Şekil 1.20) [59]. Bu araçlara üretilen bataryalar ağırlıklı LG Energy Solution ve Catl tarafından üretilmektedir [60].



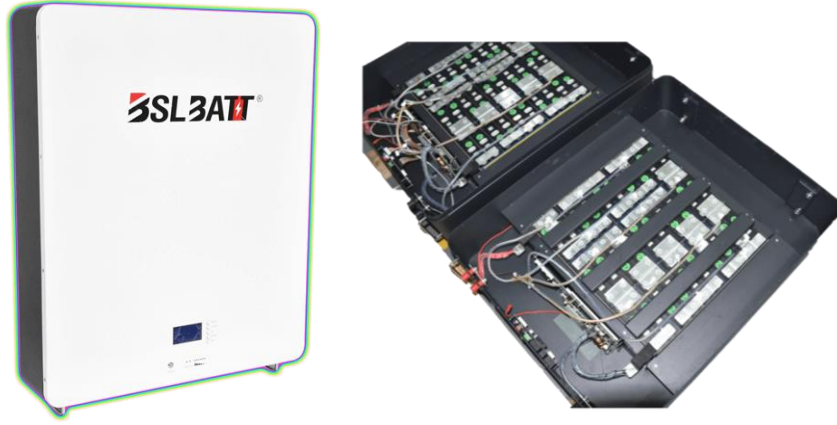
Şekil 1.20. LFP bataryalı EV araçların öncülerinden Tesla Model Y ve 3 [59].

LiFePO₄ pil üretimine yön veren ülkeler Çin, ABD, Güney Kore ve Polonya olarak bilinmektedir (Şekil 1.21). Bu ülkeler mevcut yatırımlarına ağırlık vererek yakın gelecekte de hâkimiyetlerini sürdürmeyi planlamaktadır. Zorlu Holding- GSR Capital ortaklığındaki fabrikanın, 2023'te devreye girmesiyle 4,5 milyar dolarlık bir yatırım yaparak Türkiye'nin de, lityum demir fosfat ve türevlerindeki pil üretiminde yerini alacağını duyurmuştur [60].



Şekil 1.21. Lityum demir fosfat pillerinin en çok üretildiği dünya markaları [60].

Güneş enerjisi sistemlerini tasarlarlarken verimlilik çok önemli bir faktördür. Ortalama kurşun-asit akünün gidiş-dönüş verimliliği (doludan boşa ve tekrar doluya) yaklaşık %80’ dir. Lityum demir fosfat pilin gidiş-dönüş enerji verimliliği %95-98’ in üzerindedir. Bu, tek başına kış aylarında güneş enerjisinden mahrum kalan sistemler için önemli bir gelişmedir ve jeneratör şarjından kaynaklanan yakıt tasarrufunda muazzam bir ölçü olacaktır. Yenilenebilir enerji sistemlerinde invertör ve solar şarj kontrolörlerinde üretici markalar; Victron, Goodwe, Studer, SMA, Fronius, SolarEdge, Sungrow, Huawei, Growatt olarak bilinmektedir. Güneş enerjili sistemlerde depolama ve solar enerji yönetiminde kullanılmak üzere üretilen pil markalarından biri de BSLBATT LiFePO₄ pillerdir. Şekil 1.22.’ de solar enerji için lityum demir fosfat bataryanın bir görseli sunulmaktadır [61].

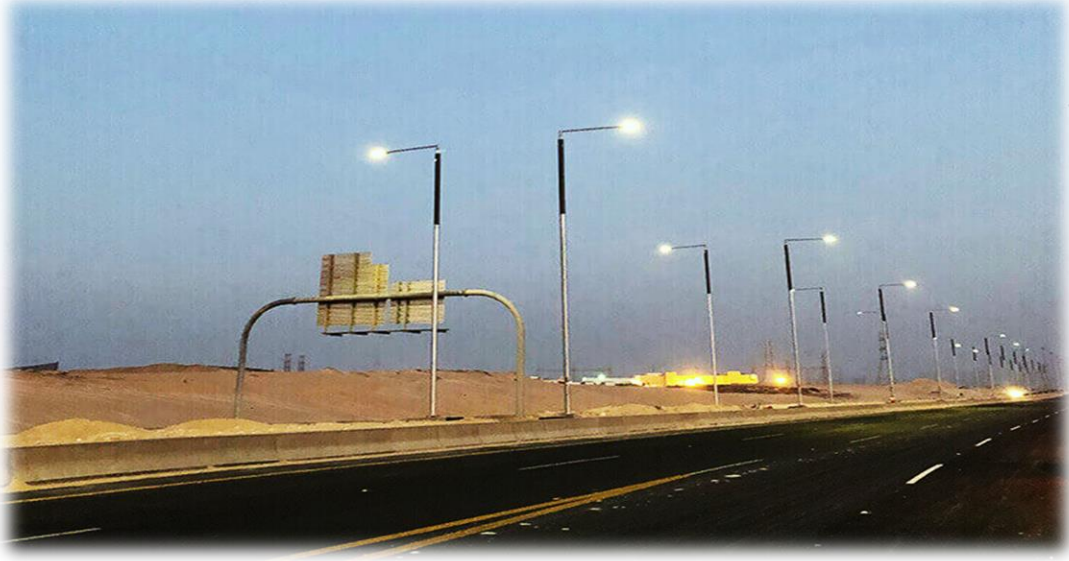


Şekil 1.22. BSLBATT tarafından üretilmiş LiFePO₄ evlerde kullanılabilir güneş enerjili sistemler için batarya dış ve iç görünümü [61].

Yine aynı firma tarafından güneş enerjisini depolayan LiFePO₄ bataryalı bir solar elektrik direği tasarımı yapılmış ve yaygınlaştırılmıştır. Bu sistemlerde derin deşarj özelliğe sahip en iyi pil çeşidi olan lityum demir fosfat bataryalar 12V, 24V ve 48V olacak şekilde tasarlanmıştır. Elektrik direklerinin alt yapısına montajlanarak güneşli veya bulutlu havada depoladığı güneş enerjisi ile sokakları aydınlatacak bir tasarım yapılmıştır. Şekil 1.23. ve şekil 1.24.’ da yapım aşamalarıyla gösterilen bu tasarım, lityum demir fosfat bataryaların; dengesiz kullanım şartlarında, çok soğuk ve çok sıcak hava şartlarında, insanların güvenliğini tehlikeye atmadığını ve her alanda kullanımının oldukça yaygın ve teknolojinin her noktasına erişebildiğini göstermektedir [61].



Şekil 1.23. BSLBATT firmasının LiFePO₄ batarya ile sokak aydınlatmalarında güneş enerjili sistem kullandığı aşamalardan görseller [61].



Şekil 1.24. Lityum demir fosfat pil teknolojisiyle güneş enerjisini depolayan sokak aydınlatmaları [61].

1.7. Tükenmiş LiFePO₄ Bataryaların Atıkları ve Geri Dönüşümü

Üretilen ve kullanılan LiFePO₄ pillerin ömrü bittiğinde her ömrü biten malzeme gibi atıl hale gelmektedir. Yapılan çalışmalarda LiFePO₄ pillerinin kullanılarak elektrikli araçlar, güneş enerjili sistemler ve daha birçok cihazda kullanılarak çevreye açığa çıkacak gaz ve kokular ile zararın en aza indirilmesi, kullanım ömrünün uzun ve bakım gereksiniminin neredeyse olmayışının hem daha az kimyasal atık hem daha az maliyet getirdiğini ortaya koymuşlardır. Ancak yine yapılan bir çalışmada LiFePO₄ bataryaların geri dönüşüm yöntemleri de araştırılmış ve olumlu adımlar belirlenmiştir. Çin’de 2011’den bu yana elektrikli araçların yaygınlaştırılması için birçok teşvik politikası uygulanmaktadır bu da batarya üretimine olan ihtiyaç ve talebi artırmaktadır. Çin Otomotiv Teknolojisi ve Araştırma Merkezi (CATARC) tarafından belirlenen istatistiklere göre, 2022’ ye kadar elektrikli araçlardan 120.000-170.000 ton kadar kullanılmış pil ve birçoğunun pil ömrü tamamlanmış olacak güç pili (EoL) olan LiFePO₄ piller olacağı bildirilmektedir [62]. Bu EoL kaynak pillerin geri dönüşümü ve tehlikeli atıklarının zararsız şekilde atılmasının oldukça zor olduğu bilinmektedir. Bu sebeple yapılan bir çalışma ile LiFePO₄ pillerin vakum piroliz yöntemiyle geri dönüşümünün sağlanıp sağlanamayacağı araştırılmıştır. Bu araştırmaya göre ham madde olarak kullanılan LiFePO₄ katotlar kullanılmıştır. Bu katotların ve akım kollektörlerinin verimli bir şekilde ayrılması için vakumlu piroliz gerçekleştirilmiş ve piroliz gazlı ürünler toplanıp karakterize edilmiştir. Yapılan deneysel aşamalar ve elde

edilen sonuçlara göre katot plakalarının vakumlu pirolizi uygulamasında sıcaklığın artmasının ve artık gaz basıncının azalmasının, Al folyolardan katot malzemelerinin serbest bırakılmasında faydalı olduğu görülmüştür. Geri dönüştürülen LiFePO_4 katodundaki karbon ve florin safsızlık içeriğinin yavaş yavaş azaldığı bulunmuştur. Bu da bağlayıcı PVDF' in termal bozulmasının yavaş yavaş yoğunlaştığını göstermektedir. Geri dönüşüm ile açığa çıkan inorganik gaz atıklar ve LiFePO_4 atık katodunun çevreye daha az zararlar ayırtılabileceği ve geri dönüşüm ile atık probleminin de çözülmesinin önünü açmıştır [63].

1.8. Tezin Amacı

Lityum iyon piller ve varyasyonları oldukça kullanılan bir batarya çeşididir. Farklı katotlarla elde edilen lityum bataryaların bir türü olan lityum demir fosfat piller daha önceki başlıklarda da belirtildiği gibi sunduğu çeşitli avantajlar ve önemi sayesinde, araştırmacılar tarafından, farklı üretim yöntemleri ile elde edilmesi büyük önem kazanmıştır. Bu çalışmada; lityum demir fosfat pillerin üretim çeşitliliğinden yola çıkılarak, üzerinde az çalışma yapılmış fakat gelecek vaat eden, gizemli tarafları ile yeni bir ufuk açacağı düşünülen, cam-seramik yöntemi ile lityum demir fosfat pil üretimi amaçlanmıştır. Yapılan literatür çalışmaları, deneysel aşamalar ve analiz süreçleri göz önüne alınarak; cam-seramik yöntemiyle LiFePO_4 üretimi ve üretilen pillerin pil performanslarının incelenerek gelecekteki üretim süreçlerine de yön vermesi ve geliştirilebilmesi, varlığı az miktarda olan cam yöntemiyle alakalı çalışmaların neden az olduğu gibi soruların cevabını bulmak amaçlanmıştır. Aynı zamanda yaygın bir teknik olan katı hal sentezi ile farklı prosedürde LiFePO_4 üreterek elektrokimyasal performanslarını incelemek, cam seramik yöntemi ile kıyaslamalar yapmaktır. İki prosedürde de kurşun katkılama ile pil performansını artırarak, yüksek kapasitede LFP batarya üretmek amaçlanmıştır.

Bu çalışma yapılırken ayrıca; üretim esnasındaki lityumun yüksek buharlaşma oranından dolayı başlangıç oranlarının optimize edilmesi, yüksek saflıkta LiFePO_4 üretebilmek, cam oluşumundan sonra kontrollü kristalleşmeyi sağlayabilmek, C/10 kapasite değerini 140mAh/g 'den fazla elde edebilmek, kapasite kayıplarını en aza indirebilmek amaçlanmıştır.

2. MATERYAL – YÖNTEM

Bu yüksek lisans tez çalışmasında şarj edilebilen piller için üretilecek katot malzemesi olan LiFePO_4 'ün, cam-seramik ve katı hal sentez yöntemleri ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra farklı oranlardaki demir (Fe) ve kurşun (Pb) elementlerinin yapısal özellikleri ve bunların batarya özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Katı hal reaksiyon sentezi, malzeme sentezlemede kullanılan en yaygın ve en kolay yöntemdir. Saf olarak LiFePO_4 üretilmiş ve ardından Fe_{1-x} ve Pb_x oranlarında belirlenen prosedür ile oranlama değişiklikleri yapılarak toplamda 10 adet malzeme üretilmiştir. Üretilen 10 adet katodun, fiziksel karakterizasyonu ve manyetik özellikleriyle bu malzemelerle üretilen jeton pillerin gerilim, kapasite, pil ömrü gibi parametreleri incelenmiştir.

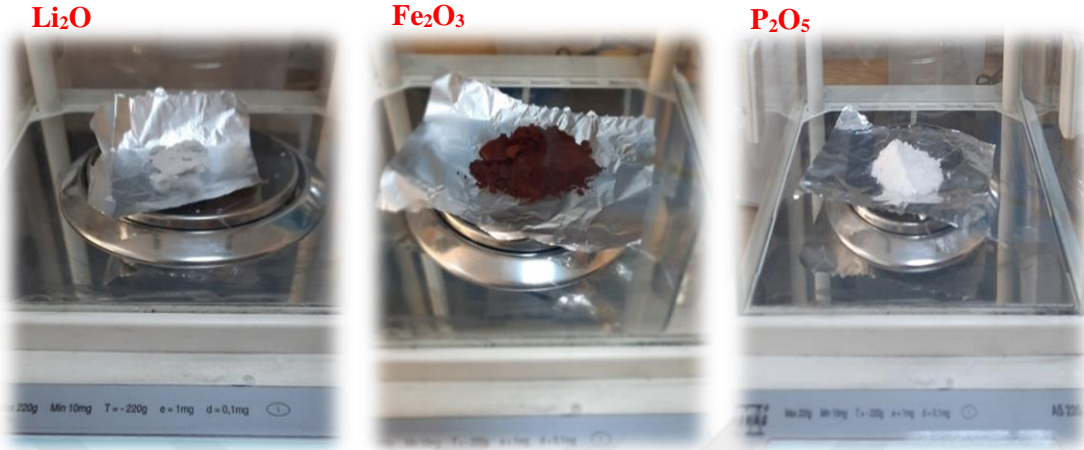
2.1. Malzemelerin Üretimi

Katot olarak kullanılacak olan $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ bileşiği; 0, 0,03, 0,06, 0,09 ve 0,12 oranlarında ilki saf diğerleri Fe ve Pb değişen değerleri ile üretilmiştir. Sentezlenen katotlarda %99.5 saflıkta lityum oksit (Li_2O), %99.9 saflıkta demir oksit (Fe_2O_3), %99 saflıkta fosfor pentoksit (P_2O_5) ve %99.9+ saflıkta demir oksit (PbO) kullanılmıştır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Sentezlenen katotlarda kullanılan Fe_2O_3 , Li_2O , P_2O_5 ve PbO .

Bu malzemelerden öncelikle cam elde edebilmek için gerekli hesaplamalar yapılarak sitokiyometrik oranlarda seçilen bileşenler, alüminyum folyoya alınarak hassas terazide tartılmıştır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Elde edilmesi istenilen ürün için hassas tartıda bileşenlerin tartılması.

Saf üretilecek olan ilk örnek dışındaki tüm örneklere kurşun oksit belirli oranlarda tartılarak karıştırılmış ve toplamda 5 farklı örnek olmak üzere sırayla bu işlemler tekrarlanmıştır (Şekil 2.3.).



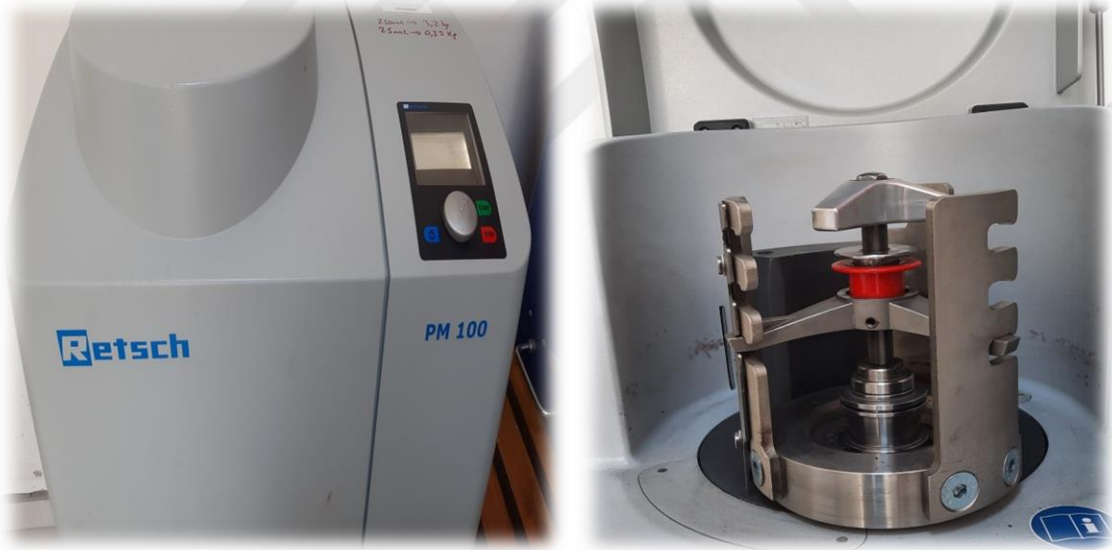
Şekil 2.3. Eklenen Pb (kurşun) elementi tartılırken bir görüntü.

Karışım için hazırlanan malzemeler öğütülme aşamasında kullanılan çelik bilyalı değirmen hazneye alınmıştır (Şekil 2.4.) [64].



Şekil 2.4. Çelik bilyalı değirmen ve bilyeleri [64].

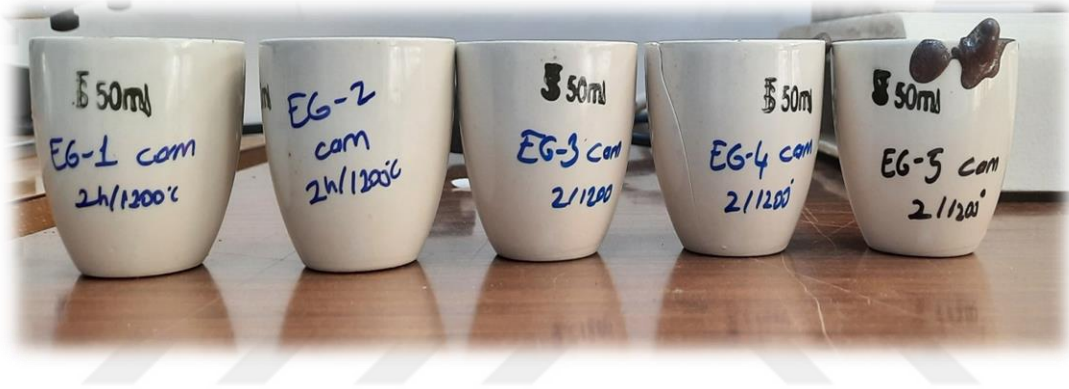
Öğütme işleminin daha homojen olabilmesi için kullanılan bilyalı öğütme cihazına koyulan numune, 18 saat süre ile 450 rpm hızında öğütülmüştür (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Öğütme-karışım işleminin yapıldığı öğütme (ball milling) cihazı.

2.2. Cam Elde Edilmesi

18 saat öğütülme işlemi sonunda bilyalı değirmenden çıkarılan malzeme, yanmamasına özen gösterilerek çelik bilyelerden ayrılmıştır. %99 oranında alümina (Al_2O_3) içerdiği bilinen, yüksek ergime sıcaklığına, mukavemete ve sertliğe sahip, yüksek oranda kimyasal direnci bulunan ve bu sayede $1200\text{ }^{\circ}C$ ' ye kadar sıcaklığa dayanabilen seramik bir malzeme olarak kullanılan 50 ml' lik alümina potalara alınmıştır. Al_2O_3 potalar, genel olarak toz kalsinasyon ve metal ergitme işlemlerinde kullanılırlar [65]. Şekil 2.6.' da deneysel aşamada kullanılan alümina potalar gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Ergimede işleminde kullanılan alümina potalar.

Alumina potalara alınan malzeme cam-seramik yöntemi aşamasında cam elde edebilmek amacıyla $1200\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta 2 saat süre ile kalacak şekilde ayarlanan elektrikli fırına bırakılmıştır (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. 1200 °C' de ergime işleminin gerçekleştiği fırın.

2 saatin sonunda cam elde edebilmek için gerçekleştirilen aşama oldukça tehlikeli ve zor bir aşamadır. Fırından çıkarılan malzemenin 1200 derece sıcaklıktan çıkacak bir eriyik olması ve çok soğuk bir sıvı ile katılaştırılma hedefi bu işlemin tehlikesini artırmaktadır. Bu sebeple fırından çıkarma ve soğutma (katılaşma) aşamasında güvenlik tedbirlerine dikkat edilmelidir. Sıcaktan etkilenmeyen yanmaz eldivenler, malzemeyi güvenilir tutabilmek için özel laboratuvar malzemeleri ve sıcaktan etkilenmez gözlük ile maske kullanılmıştır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Yüksek sıcaklıktan zarar görmemek için kullanılan yanmaz eldivenler, maşa ve ısıdan etkilenmeyen gözlükler.

Sıvı azot, soğutucu olarak yaygın kullanılan, renksiz ve düşük viskoziteli bir akışkandır. Soğutucu olarak verimliliği, daha sıcak bir nesneyle temas ettiğinde hemen kaynaması ve nesneyi yalıtkan bir azot gazı kabarcıkları katmanıyla sarması gerçekleşmektedir. “Leidenforst etkisi” olarak bilinen bu etki, herhangi bir sıvı, kaynama noktasından önemli bir ölçüde daha sıcak olan yüzeyle temasında meydana gelir. Gastronomiden uzay araçlarına kadar birçok alanda kullanılan sıvı azot, bu çalışmada soğutma banyosu yapmak üzere kullanılmıştır [66]. Sıvı azotun, cam üretiminde hızlı soğutmanın daha verimli olduğu ve bu sayede lityum kaybının daha az olduğunun düşünülmesi sebebiyle önemli bir aşamadır. Çok soğuk olması, soğukluk ve buharlaşmaya bağlı gaz üretmesi ve oluşturduğu yüksek basıncı sebebiyle dışı çok kalın, sağlam ve kapalı bir tankta depolanmaktadır (Şekil 2.9) [67].



Şekil 2.9. Sıvı nitrojen tankı [67].

Paslanmaz çelik bir kaba $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığındaki sıvı azot (nitrojen-LN₂) koyularak, çevresi köpükle koruma alanı sağlanarak sıçrama, soğuk ve sıcak yanmalara karşı, etrafa temas etmeyecek şekilde kabın izole edilmesi sağlanmıştır. Elektrikli fırında 1200 derecede erimeye bırakılan üretim numunesi, bu kaba maşa aracılığıyla daldırılıp ani soğutma-şoklama yöntemi ile pürüzsüz bir amorf madde olarak cam elde etmek üzere daldırılmış ve birkaç dakika bekletilmiştir (Şekil 2.10 ve Şekil 2.11).



Şekil 2.10. Ani soğutma işlemi-1.



Şekil 2.11. Ani soğutma işlemi-2.

Sıvı azot içerisine dökülen malzeme şekli belirsiz ve düzensiz olarak taneler halinde elde edilmiştir. Tüm örnekler aynı prosedürle üretilerek cam elde edilmiştir. Her bir numune tartılarak kodlanmış bir kısmı analizlere bir kısmı ise deneysel çalışmaların devamına ayrılmıştır. Elde edilen malzeme; görünümü parlak, geometrik olmayan, fiziksel olarak az boşluklu, sert ve malzemenin dökülme duruma göre farklılık gösteren ağırlıklara sahiptir. Sıvı azottan çıkarılıp tartılmaya bırakılan cam eldesinin görüntüsü Şekil 2.12.’ de gösterilmiştir.

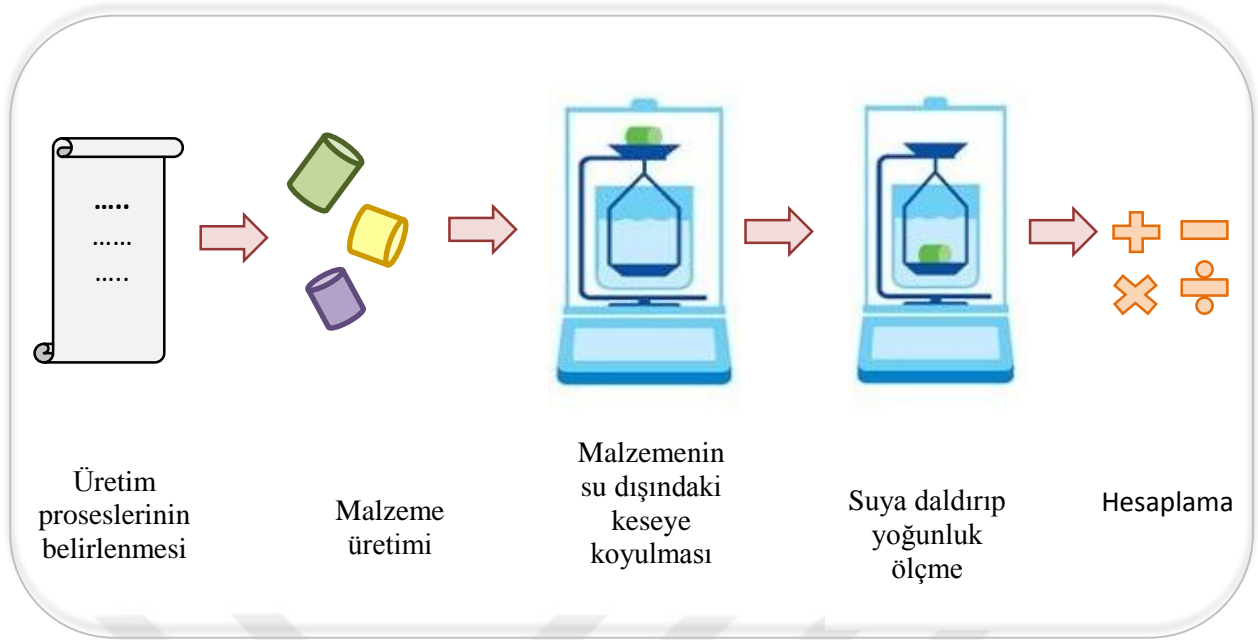


Şekil 2.12. Sıvı azottan çıkarılıp elde edilen cam malzemenin görüntüsü.

2.2.1. Cam malzemenin yoğunluk ölçümü

Bir numunenin yoğunluğunun ölçülmesi hem hammaddelerde hem de bitmiş ürünlerde önemli bir kalite parametresidir. Çeşitli malzemeler için örneğin metaller, viskozlar, sıvılar, plastik ve kimyasallar, amorf maddeler, gıda gibi birçok ürün için farklı tekniklerle yoğunluk ölçümü yapılmaktadır. Yoğunluk aynı zamanda homojenliğin sağlanmasında da kullanılabilir. Çünkü üretilen bir malzeme homojen değilse, mukavemet ve çatlama direnci gibi temel performans özellikleri de etkilenebilir. Örneğin içi hava kabarcığı veya malzemenin stres altında oluşu, ürün kalitesini düşürebilmektedir. Laboratuvar çalışmalarında gravimetrik prosedürler yoğunluk ölçümü için suda yüzdürme, yer değiştirme tekniği ve piknometre yöntemleri kullanılabilir. En yaygını Arşimet ilkesine dayanan suda yüzdürme tekniğidir [68]. Bu çalışmada da yoğunluk ölçümü için suda yüzdürme tekniği kullanılmıştır.

Suda yüzdürme yöntemine göre, suya daldırılan bir cisim, yerini aldığı sıvının ağırlığına eşit ağırlıkta belirgin bir kayıp olduğunu göstermektedir. Yaklaşık M.Ö. 200'lerden kalma bu eski teknik, günümüzde de yoğunluğu gravimetrik olarak belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Bu nedenle doğru yoğunluk ölçümü, büyük oranda doğru ağırlık değerlerine bağlıdır. Bu yöntemde kullanılan mantık, Arşimet ilkesine dayanarak kısmen veya tamamen suya batırılmış cismin, üstünde yukarı doğru kaldırma kuvvetine maruz kalmasıdır. Çalışma prensibi algoritması Şekil 2.13.' de gösterilmiştir [68].



Şekil 2.13. Suda yüzdürme yönteminin işleyiş şekli [68].

Katının yoğunluğu (ρ) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\rho = \frac{A}{A-B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (\text{denklem 2.1.})$$

ρ : Numunenin yoğunluğu

A : Numunenin havadaki ağırlığı

B : Yardımcı sıvıdaki numunenin ağırlığı

ρ_0 : Yardımcı sıvının yoğunluğu

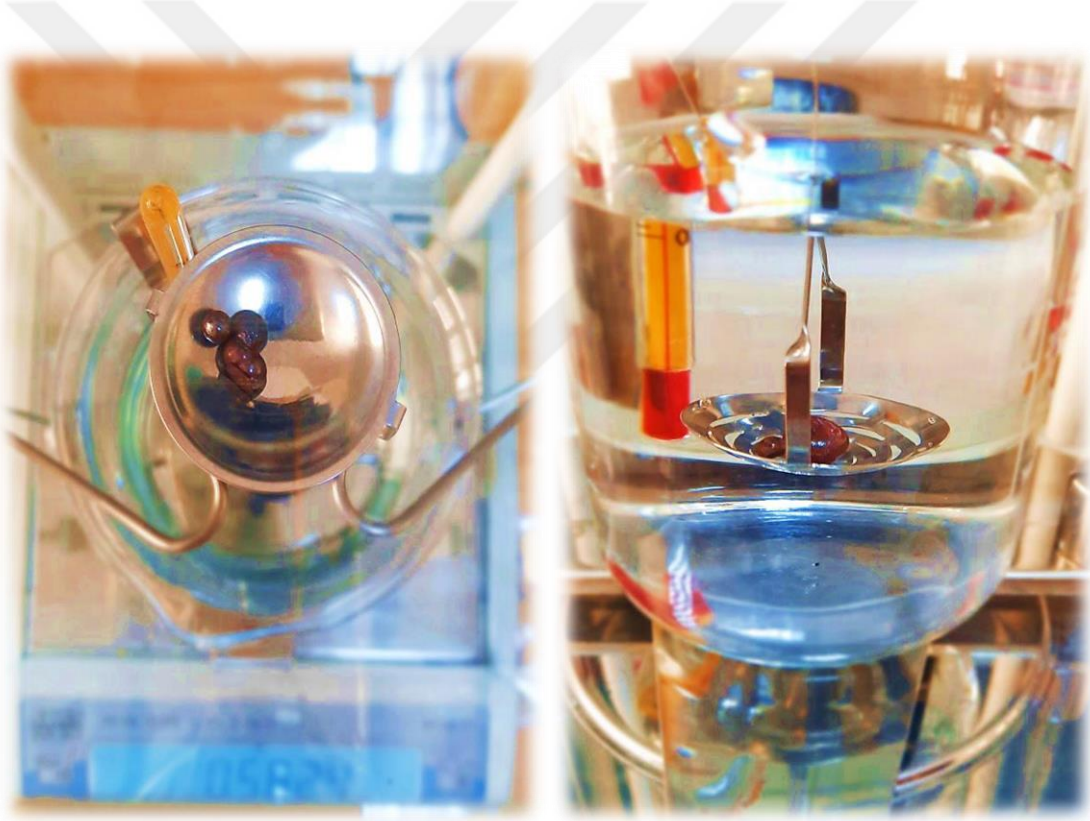
ρ_L : Havanın yoğunluğu

Bu yöntem daha şekli belli ya da belirsiz cisimler ve platin camlı sıvılar için kullanılmaktadır. Avantajları; hızlı yapılabilmesi, numune boyutu açısından esnekliğinin olması ve tartı aletiyle yapıldığı için kolay olmasıdır. Dezavantajları ise; sıcaklığa duyarlı olması, numunenin ölçümünde dikkatin fazla gerekmesi ve numune içinde fazla hava kabarcıklarının olmamasına dikkat edilmesinin gerekliliğidir.

Uluslararası yoğunluk standartları yoğunluk tayininde göz önünde bulundurulmaktadır. Bu standartlar şöyledir:

- ISO 1183-1: Plastikler - hücresel olmayan plastiklerin yoğunluğunu belirleme yöntemleri (bu yöntem aynı zamanda 4 ondalık basamaklı analitik terazinin kullanımını belirtmektedir),
- OIML G 14: OIML' ye göre yoğunluk ölçümü,
- ASTM-D-792: Yoğunluk ve özgül ağırlık standardı için Standart Test Yöntemleri [68].

Bu tezde bahsedilen suda yüzdürme yöntemi kullanılarak üretilmiş olduğumuz amorf cam numunelerin sırayla yoğunlukları ölçülüp gravimetrik olarak belirlenmiştir. Hassas terazimizle yoğunluk ölçümünde kullanılan hafif ve kolay bir kancalı yoğunluk kiti eklenerek önce havada sonra suda olacak şekilde tekrarlanmıştır (Şekil 2.14).



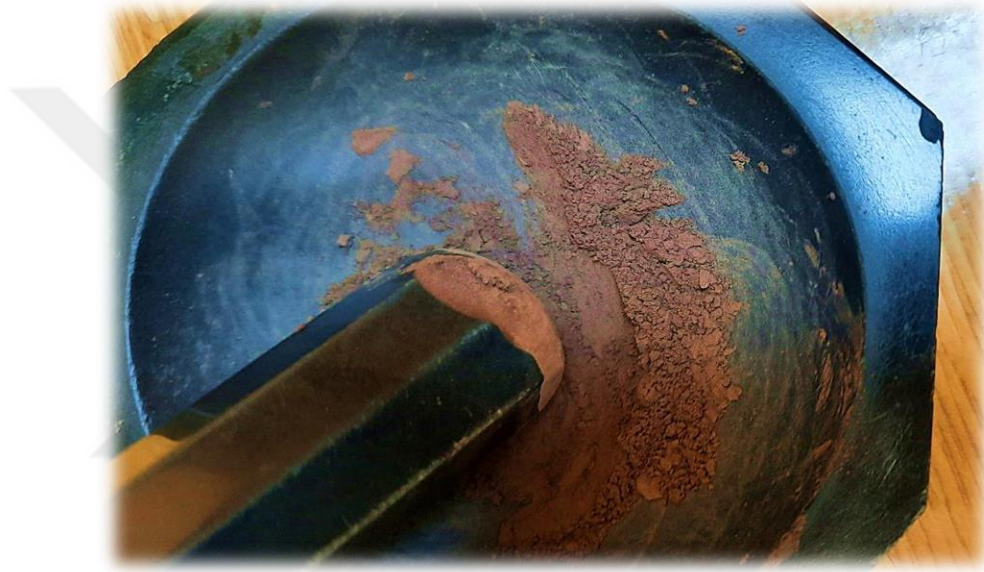
Şekil 2.14. Numunelerin önce havada (a), sonra su içine alınarak (b) yoğunluğunun ölçülmesi.

2.2.2. Kalsinasyon işlemi

Kalsinasyon, bir ısıtma işlemidir. Karbon kaplama yapabilmek ve katot üretimi aşamalarına geçebilmek için yapılan ara işlemlerden biridir. Kalsinasyon, uçucu maddelerin uzaklaştırılması, kütlelerin bir kısmının oksitlenmesi veya tanecik boyutunun küçültülmesi

amacıyla inorganik katıların yüksek bir sıcaklığa ısıtılması işlemidir. Saflaştırma işlemi olarak da bilinmektedir. Havayı dışarıda bırakacak şekilde tasarlanan bu fırınlarda hava yerine inert bir gaz kullanılmaktadır. Kalsinasyon esnasında uçucu maddelerin uzaklaştırılması, daha sonraki işlem adımlarında iç gerilmelerin oluşmasına ve sonucunda çatlama veya bükülmeye sebep olabilecek iç bükülmeyi en aza indirmektedir [69,70].

Bu çalışmada ısıl işlem için cam malzeme önce Şekil 2.15.' de görüldüğü gibi akik havanda toz haline getirilmiştir.



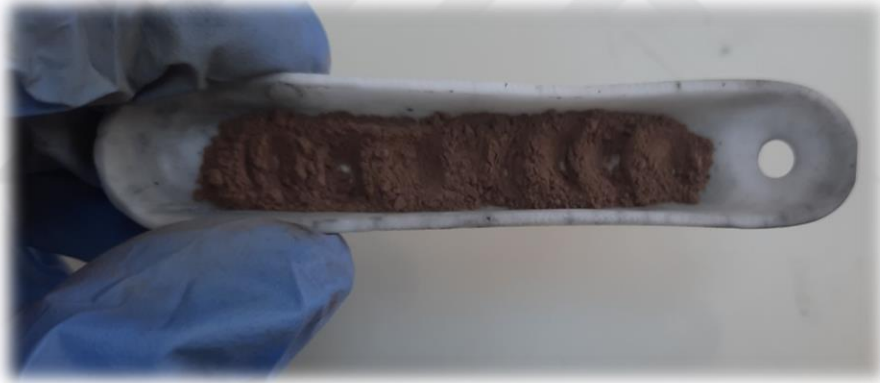
Şekil 2.15. Akik havanda dövülerek toz haline getirilen cam numune.

Daha sonra toz halindeki cam malzemeye karbon kaplama yapılması ve daha küçük taneciklere ulaşılabilmesi için tekrar en az 1 saat el ile havanda karıştırılmak üzere %10 oranında glikoz katılarak birbirleriyle özdeşleşmesi sağlanmıştır. Şekil 2.16.'de gösterilen bu karışımdaki amaç; karbon kaplama ile karbon kaynağı sağlamak, iletkenliği artırmak ve kapasite performansını artırmaktır. Yapılan karıştırma işlemi ile homojenliğin sağlanması oldukça önemlidir. Homojenize bir karışım elde edebilmek için izopropanol uçucusu ile ıslatılarak kuruyana kadar karıştırılıp döküm kayığı alınmıştır.



Şekil 2.16. Isıl işlem öncesi karbon kaplama yapmak üzere karışımın hazırlanması.

Hazırlanan malzeme, alümina kayığa koyularak ısıl işlem fırınına koyulmuştur (Şekil 2.17.). Isıl işlemin yapıldığı fırın ise şekil 2.18.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.17. Alümina kayığa alınan ısıl işleme hazırlanmış numune.



Şekil 2.18. Isıl işlem fırını.

Kalsinasyon işleminin kökeni kalsiyum oksit (sönmemiş kireç) elde etmek için yanma yoluyla karbonu kireç taşından uzaklaştırmaktır. Kalsinatör ise, ısınan fırının içinde dönen ve kontrollü bir atmosferde, yüksek sıcaklıkta işleme gerçekleştiren çelik bir silindirdir. Kalsine reaksiyonları genel olarak termal bozulma sıcaklığında veya geçiş sıcaklığında (faz geçişleri için) gerçekleşir. Bu sıcaklık genellikle belli bir kalsinasyon reaksiyonunda standart Gibbs Serbest Enerjisi' nin sıfıra eşit olduğu sıcaklık olarak tanımlanır [71]. Bu tez çalışmasında belirlenen sıcaklık, zaman gibi sayısal değerler daha önceki literatür araştırmaları incelenerek ve birçok denemeler yapılarak elde edilen optimum verilerin kullanılmasıyla elde edilmiştir.

2.3. Katı Hal Reaksiyonu ile LiFePO₄ Üretimi

Katı hal reaksiyonu ile üretim tekniği kullanılarak, LiFe_{1-x}Pb_xPO₄ üretimi yapılmıştır. Bu yöntemde kullanılan malzemeler Li₂CO₃, FeC₂O₄.2H₂O, NH₄H₂PO₄, PbO ve glikoz (C₆H₁₂O₆) olmuştur. Bu çalışma ile öncelikli olarak saf daha sonra kurşun katkılı ve cam üretiminde olduğu gibi yine 0, 0,03, 0,06, 0,09 ve 0,12 oranlarında x değerleri oluşturularak malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak Şekil 2.19.' da gösterildiği gibi, tüm malzeme 2 g hazırlanacak şekilde stokiometrik oranlarda alınıp %10 glikoz eklenerek akik havanda 30 dakika kadar karıştırılarak ilk aşama tamamlanmıştır.



Şekil 2.19. Tüm malzemelerin glikoz ilavesiyle birleşip akik havanda karıştırılması.

Aseton ile çamur haline getirilen bu karışım, 350 rpm hızında 5 saat süre ile çelik bilyeli değirmene koyulmuştur (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20. Tüm malzemenin ilk değirmene katılması.

Öğütücüden çıkarılan çelik hazne 60°C sıcaklıkta 5 saat etüvde bekletildikten sonra alümina kayığa alınarak 10 saat süre ile 5 dakikada 350°C sıcaklığa çıkacak şekilde ısıtılacak şekilde fırına koyulmuştur. Isıl işlemin biten malzeme fırından çıkarılıp tekrar öğütücünün çelik haznesine alınarak asetonla çamur haline getirilip, 500 rpm hızda 5 saat süre ile değirmen öğütücüyeye koyulmuştur. Bu işlemlerin 2 kez yapılması malzemenin homojen karışmasını ve tanecik boyutunun en aza indirilmesini sağlamıştır. Öğütücüden çıkarılan malzeme 2. kalsinasyon işlemi yapılmak üzere 12 saat, 650°C ' de ısıtılacak şekilde bırakılmıştır.

2.4. Katotların Termal Karakterizasyonu

2.4.1. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), kontrollü bir atmosfer altında sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak bir malzemedeki ağırlık değişikliklerini ölçer. Temel kullanımları, bir malzemenin termal stabilitesinin, polimerlerdeki dolgu içeriğinin, nem ve çözücü içeriğinin ve bir bileşikteki bileşenlerin yüzde bileşiminin ölçülmesini içermektedir.

TGA' nın temel kullanımları, bir malzemenin termal kararlılığının ve bileşiminin ölçülmesini içerir. Genel olarak uygulamalar şunları içerir;

- * Polimer reçinelerin dolgu içeriği
- * Artık çözücü içeriği
- * Karbon siyahı içeriği
- * Ayrışma sıcaklığı
- * Organik ve inorganik malzemelerin nem içeriği
- * Polimerlerin plastikleştirici içeriği
- * Oksidatif stabilite
- * Stabilizatörlerin performansı
- * Polimerlerdeki düşük moleküller ağırlıklı monomerler.

Bir TGA analizi, fırının dışında kalan bir analitik terazide ağırlığı ölçülürken, örneğin bir fırındaki sıcaklığı kademeli olarak yükseltilecek gerçekleştirilir. TGA' da, bir termal olay uçucu bir bileşenin kaybını içeriyorsa kütle kaybı gözlemlenir. Yanma gibi kimyasal reaksiyonlar kütle kayıplarını içerirken erime gibi fiziksel değişiklikler içermez [72]. Araştırma laboratuvarımızda bulunan şekil 2.21.' de gösterilen TGA ekipmanı ile, numunenin ağırlığı, polimerlerde solvent ve plastikleştirici kaybı, inorganik malzemelerde hidrasyon suyu gibi malzemedeki termal geçişleri göstermek için sıcaklığa veya zamana karşı ölçümler yapıp ve grafiğe dökülmektedir.

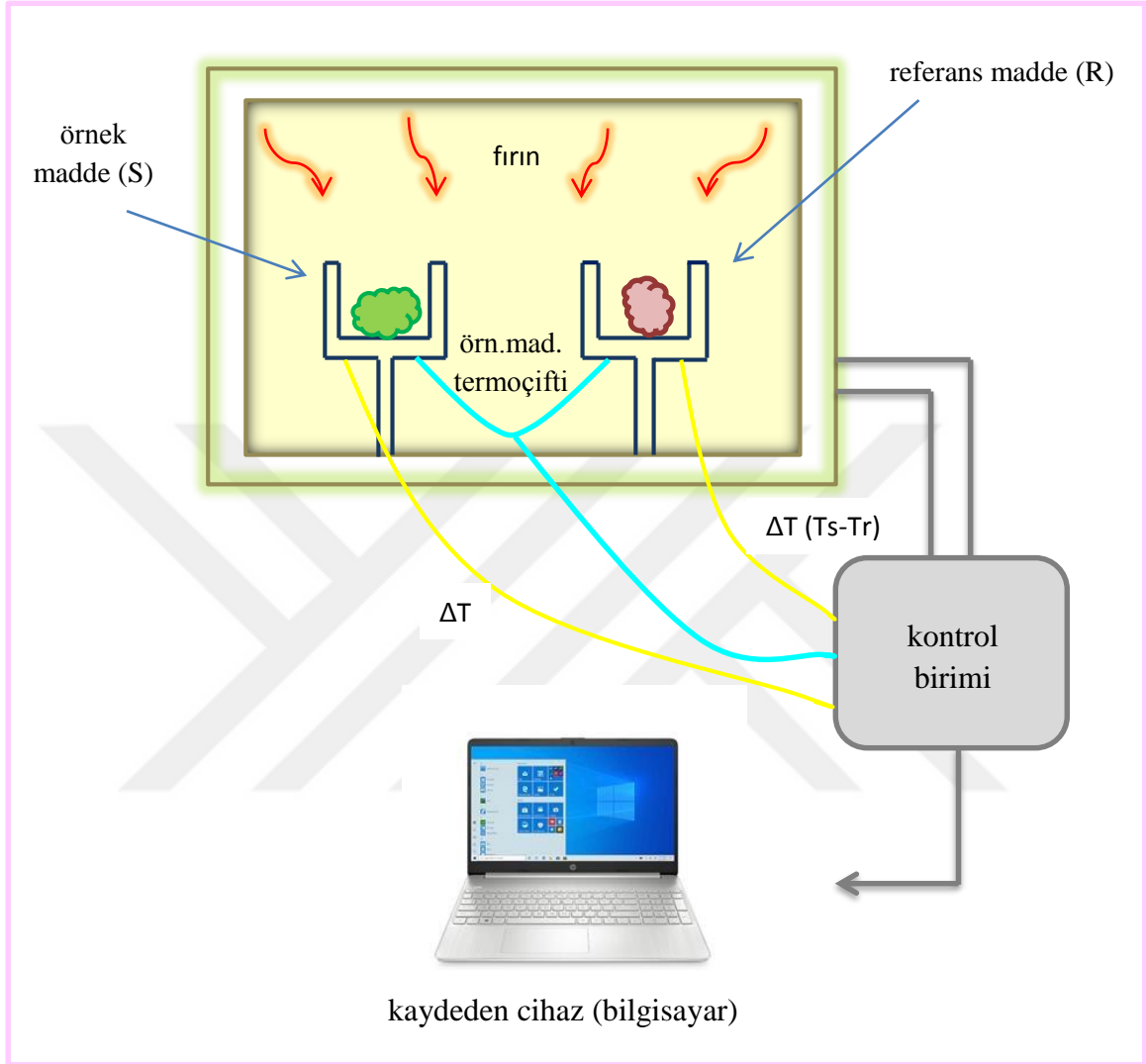


Şekil 2.21. Termogravimetrik analizde kullanılan cihaz.

2.4.2. DTA Analizi

Diferansiyel tarama kalorimetrisine benzer bir termoanalitik tekniktir. DTA' da, incelenen malzeme ve bir atıl referans, numune ve referans arasındaki herhangi bir sıcaklık farkı kaydedilirken aynı termal döngülerden (yani aynı soğutma veya ısıtma programından) geçmek için yapılır [73]. Bu farklı sıcaklık daha sonra zamana veya sıcaklığa (DTA eğrisi veya termogram) karşı çizilir. Numunedeki, ekzotermik veya endotermik değişiklikler, inert referansa göre tespit edilebilir. Böylece, bir DTA eğrisi, cam geçişleri, kristalleşme, erime ve süblimleşme gibi meydana gelen dönüşümler hakkında veri sağlar. DTA pikinin altındaki alan entalpi değişimidir ve numunenin ısı kapasitesinden etkilenmez. DTA; bir numune tutucu, termokupllar, numune kapları ve bir seramik veya metalik blok, fırın, sıcaklık programcısı ve bir kayıt sisteminden oluşur. Anahtar özellik, bir voltmetreye bağlı iki termokuplun varlığıdır. Bir termokupl, Al_2O_3 gibi inert bir malzemeye yerleştirilirken, diğeri incelenen malzemenin bir örneğine yerleştirilir. Numune bir faz geçişinden geçiyorsa, sıcaklık arttıkça voltmetrede kısa bir sapma olacaktır. Bunun nedeni, ısı girişinin inert maddenin sıcaklığını yükselteceği, ancak malzeme değiştirme fazına gizli ısı olarak dahil edilmesidir [74]. DTA cihazı, numune ve referans malzeme ile reaksiyona girmeyecek inert

ortamdan oluşur. İnerit gaz olarak genellikle helyum veya argon kullanılır. DTA analizinin nasıl alındığına dair diyagram Şekil 2.22.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.22. DTA analizi bileşenlerinin diyagramı.

DTA analizi için kullanılan cihaz ise şekil 2.23.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.23. DTA ölçümlerinin yapıldığı cihaz.

2.5. Katotların Fiziksel Karakterizasyonu

2.5.1. XRD (X – ışınları) ölçümleri

X-ışını toz kırınımı (XRD), öncelikle kristalli bir malzemenin faz tanımlaması için kullanılan hızlı bir analitik tekniktir ve birim hücre boyutları hakkında bilgi sağlayabilmektedir. Analiz edilen malzeme iyice öğütülür, homojenleştirilir ve ortalama yığın bileşimi belirlenir.

X-ışını difraktometreleri üç temel unsurdan oluşur: bir x-ışını tüpü, bir numune tutucu ve bir x-ışını detektörü. X-ışınları, elektron üretmek için bir filamanı ısıtarak ve bir voltaj uygulayarak elektronları bir hedefe doğru hızlandırarak ve hedef malzemeyi elektronlarla bombardıman ederek bir katot ışın tüpünde üretilir. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını yerinden çıkarmak için yeterli enerjiye sahip olduğunda,

karakteristik x-ışını spektrumları üretilir. Bu spektrumlar, en yaygın olanları $K\alpha$ ve $K\gamma$ olmak üzere birkaç bileşenden oluşur. $K\alpha$, kısmen $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ ' den oluşur. $K\alpha_1$, biraz daha kısa dalga boyuna ve $K\alpha_2$ ' nin iki katı yoğunluğa sahiptir. Spesifik dalga boyları, hedef malzemenin karakteristiğidir. Kırınım için gerekli olan monokromatik x-ışınlarını üretmek için folyolar veya kristal monokrom cihazlarıyla filtreleme gereklidir. $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ bu ikisinin bir ağırlıklı ortalama kullanıldığı şekilde yeterince yakın dalga boyu vardır. Bu x-ışınları konumlanır ve numuneye yönlendirilir. Numune ve dedektör döndürüldükçe yansıyan x-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. Numuneye çarpan x-ışınlarının geometrisi Bragg Denklemi sağlandığında, yapıcı girişim meydana gelir ve yoğunlukta bir tepe noktası meydana gelir. Bir dedektör, bu x-ışını sinyalini kaydeder, işler ve sinyali, daha sonra yazıcı veya bilgisayar monitörü gibi bir cihaza çıkış olarak verilen bir sayım hızına dönüştürür. Bir x-ışını difraktometresinin geometrisi, numunenin paralelleştirilmiş x-ışını ışını yolunda θ açısıyla dönmesini sağlarken, x-ışını detektörü, kırınıma uğrayan x-ışınlarını toplamak için bir kol üzerine monte edilir ve belirli bir hızda döner (2θ açısı). Açığı korumak ve numuneyi döndürmek için kullanılan alete gonyometre denir. Tipik toz desenleri için veriler, x-ışını taramasında önceden ayarlanmış açılar olan $\sim 5^\circ$ ile 70° arasında 2θ 'da toplanır [75].

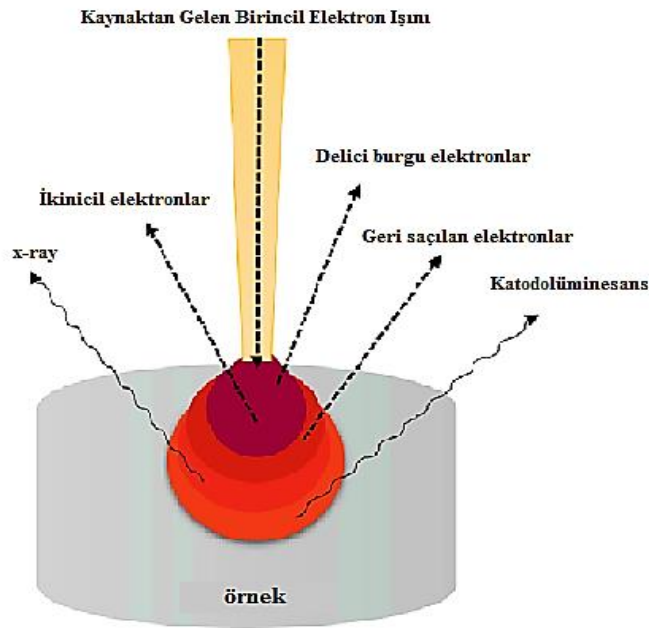


Şekil 2.24. XRD ölçümlerinin yapıldığı üniversitemize ait ölçüm cihazı.

XRD ölçümleri üniversitemiz bünyesindeki İBTAM' da şekilde gösterilen cihazda; CuK α radyasyonu ile $3 < 2\theta < 80$ dereceler arasındaki değerlerde 3 derece/ dakika tarama hızıyla yapılmıştır.

2.5.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), analiz için büyütülmüş bir görüntü üretmek üzere bir elektron ışını ile bir numuneyi tarayan bir test işlemidir. Yöntem ayrıca SEM analizi ve SEM mikroskobu olarak da bilinir ve katı inorganik malzemelerin mikro analizinde ve arıza analizinde çok etkin bir şekilde kullanılır. Elektron mikroskobu yüksek büyütmelelerde kullanılır, yüksek çözünürlüklü görüntüler üretir ve çok küçük özellikleri ve nesnelere hassas bir şekilde ölçer. SEM analizi sırasında üretilen sinyaller iki boyutlu bir görüntü üretir ve numune hakkında dış morfoloji (doku), EDS özelliği ile kullanıldığında kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan malzemelerin oryantasyonu dahil olmak üzere bilgi verir. Sistemin EDS bileşeni, nitel bilgi için numunenin içindeki veya yüzeyindeki öğeleri belirlemek için SEM analizi ile birlikte uygulanır. Ayrıca yarı nicel sonuçlar için elementel bileşimi ölçer ve doğada organik olmayan yabancı maddeleri ve metal üzerindeki kaplamaları tanımlar.



Şekil 2.25. SEM çalışma prensibi [76].

Taramalı Elektron Mikroskobu, katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için odaklanmış bir yüksek enerjili elektron demeti kullanır. Çoğu SEM mikroskopi uygulamasında, numune yüzeyinin seçilen bir alanı üzerinde veriler toplanır ve kimyasal karakterizasyon, doku ve malzemelerin oryantasyonu dahil olmak üzere özelliklerde uzamsal varyasyonları gösteren iki boyutlu bir görüntü oluşturulur. SEM, numune üzerinde seçilen nokta konumlarının analizlerini de gerçekleştirebilir. Bu yaklaşım, kimyasal bileşimleri, kristal yapıyı ve kristal yönelimlerini niteliksel veya yarı niceliksel olarak belirlemede özellikle yararlıdır. SEM analizlerinin yapıldığı cihaz şekil 2.26.' da gösterilmektedir.

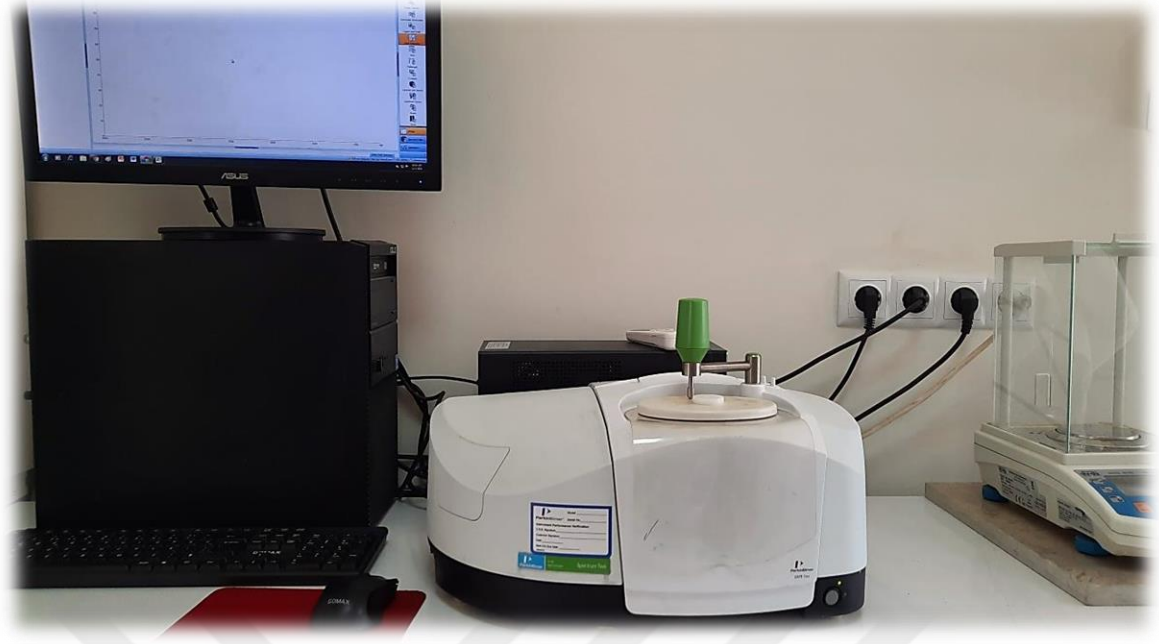


Şekil 2.26. SEM analizlerimizin yapıldığı cihaz.

2.5.3. FTIR spektroskopisi (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi) ölçümü

FTIR Analizi veya FTIR Spektroskopisi olarak da bilinen Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi, organik, polimerik ve bazı durumlarda inorganik malzemeleri tanımlamak için kullanılan analitik bir tekniktir. FTIR analiz yöntemi, test numunelerini taramak ve kimyasal özellikleri gözlemlemek için kızılötesi ışık kullanmaktadır.

FTIR analizlerinin yapıldığı cihaz şekil 2.27.' de gösterilmektedir.



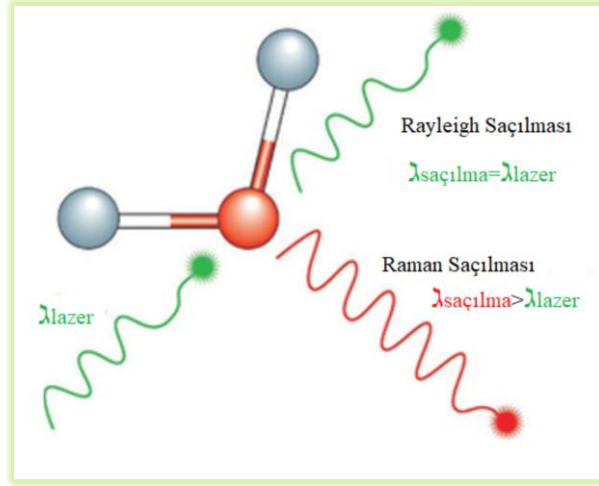
Şekil 2.27. FTIR ölçümlerinin yapıldığı cihaz.

FTIR cihazı; bir kısmı emilen ve bir kısmı içinden geçen radyasyon ile çalışmaktadır. Bir numune üzerinden, yaklaşık olarak sayıca 10.000 ile 100 cm^{-1} aralığında kızılötesi radyasyon gönderir. Soğurulan radyasyon, numune molekülleri tarafından dönme veya titreşim enerjisine dönüştürülür. Tipik olarak 400 ile 4000 cm^{-1} arasında değişen bir skalada detektör sunar ve elde edilen sinyal, numunenin molekül parmak izini temsil etmektedir (karakteristik özellik). Her molekül veya kimyasal yapı, benzersiz bir spektral parmak izi üretecek ve FTIR analizini kimyasal tanımlama için harika bir araç haline getirecektir.

FTIR ölçümleri; kimya laboratuvarına ait, şekilde de gösterilen cihaz ile 450 ile 4000 cm^{-1} ölçüm aralığı referans alınarak yapılmıştır.

2.5.4. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi (RS), malzemenin kimyasal yapısını, faz ve polimorfi, kristallik ve moleküler etkileşimleri hakkında bilgi edinebilmek için yapılan tahribatsız bir kimyasal analiz yöntemidir. Şekilde çalışma prensibi verilen RS; bir molekülün yüksek yoğunluklu lazer ışık kaynağından gelen ışığı dağıttığı bir ışık saçılım tekniğidir. Saçılan ışığın çoğu, lazer kaynağıyla aynı dalga boyunda (veya renkte) olup yararlı bilgiler sağlamaz; buna 'Rayleigh Saçılımı' denir. Bununla birlikte, analitik kimyasal yapısına bağlı olarak farklı dalga boylarında (veya renklerde) az miktarda ışık (tipik olarak $0,00000001$) saçılır – buna 'Raman Saçılımı' denir [84].



Şekil 2.28. Raman Tekniği [84].

Raman spektroskopisi bir malzemenin kimyasal yapısını inceler ve aşağıdakiler hakkında bilgi sağlar:

- Kimyasal yapı ve kimlik
- Faz ve polimorfizm
- İçsel stres/gerilme
- Kirlilik

Bir molekül veya malzeme için ayrı bir kimyasal parmak izidir. Malzemeyi çok hızlı bir şekilde tanımlamak, onu diğerlerinden ayırt etmek için kullanılmaktadır.



Şekil 2.29. Raman spektroskopisi analizi için kullanılan cihaz.

2.6. Katotların Hazırlanma Aşaması

Üretilen cam malzeme son ısıl işlemden çıkarılarak %80 oranında, %10 süper karbon (Carbon Super), %10 PVDF (binder for Li-ion) bağlayıcı ve yaklaşık 2ml NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) ile birleştirilerek oluşturulan bu karışımla katot üretimi gerçekleştirilmiştir.

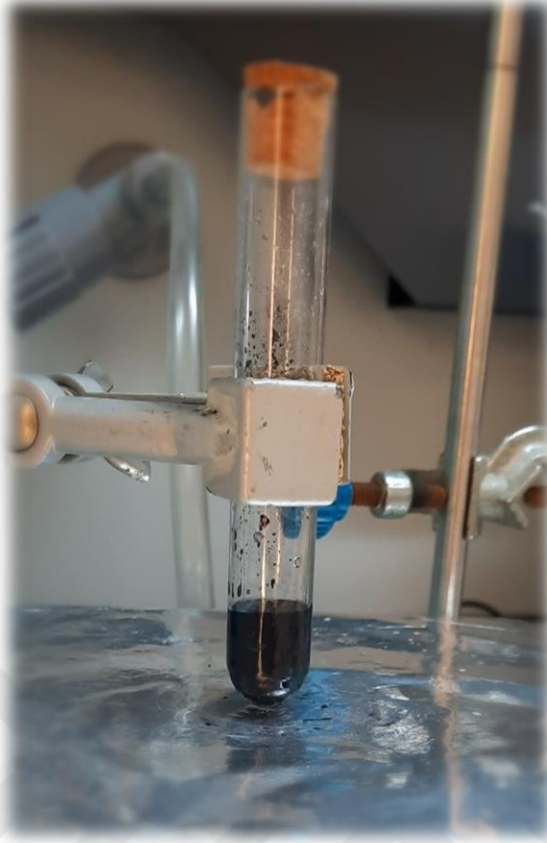
Katı hal sentezi ile üretilen katot üretiminde de tüm katot üretim aşamaları aynı olacaktır fakat tek fark; aktif malzeme %70 oranında, %15 süper karbon ve %10 PVDF olacak şekilde hazırlanmaktadır.

Bu aşama için öncelikle mantar tıpalı, nötr cam test tüpüne yaklaşık 2ml oranında NMP ve ilk olarak çözülmesi hedeflenen PVDF, mıknatıs ile koyularak ısıtıcı manyetik karıştırıcı cihaza yerleştirilmiştir. Bu aşama şekil 2.30.' da gösterilmektedir.



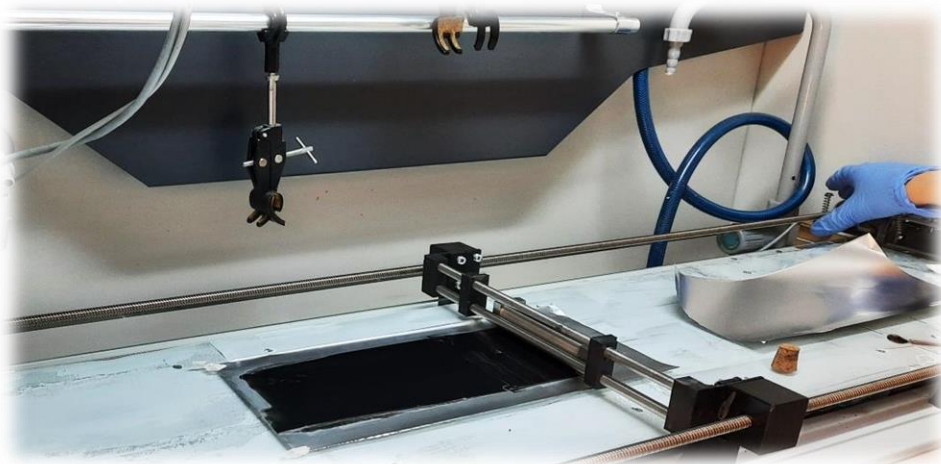
Şekil 2.30. PVDF' nin NMP' de çözülmesi için karışıma koyulması.

PVDF' in NMP içinde çözünmesi sağlandıktan sonra, 30 dk kadar el ile havanda karıştırılmış olan karbon ve aktif malzeme, üzerine eklenerek 1 gün boyunca homojen bir şekilde karışması beklenmiştir. Bu aşama şekil 2.31.' de gösterilmiştir.



Şekil 2.31. Katot karışımı.

24 saat boyunca karışan karışım; katot kaplama makinesi olan çeker ocağa sabitlenen alüminyum folyonun üzeri iki damla NMP ile temizlenerek 100 µm kalınlık oluşturacak daktır blade dökülüp kaplanmıştır (Şekil 2.32.)



Şekil 2.32. Katot serme işlemi.

Kaplama yapılan katot kuruması için 110°C sıcaklıkta kurutulma işleminde kullanılan vakumlu fırın olarak bilinen etüve alınmıştır.



Şekil 2.33. 110° sıcaklıkta katot kurutulmasında kullanılan etüve cihazı.

Kuruyup kesilmeye hazır hale gelen katot malzeme, şekil 2.34.a.' da gösterilen presleme ile preslenerek şekil 2.34.b.' de gösterilen manuel kesme makinesinde kesilerek paketlenmiş ve glove box içerisine alınarak pil yapımına hazır hale getirilmiştir.

a)



b)



Şekil 2.34. a) Katot presleme, b) Katot kesme işlemleri.

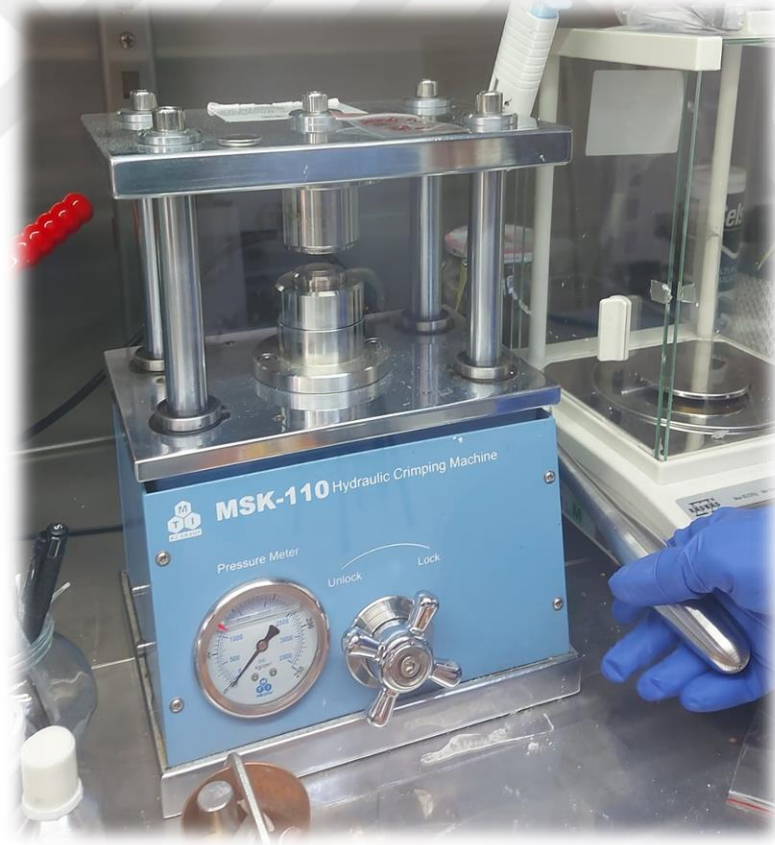
2.7. Jeton Pillerin (CR2032) Üretilmesi

Üretilen katotlar, malzemelerle birlikte dışarıdan pile girebilecek nem ve oksijenin pil ömrü ve kapasitesini azaltmasından dolayı, hassas terazide tartılarak glove box içerisine alınıp bir süre vakumda bekletilmiştir. Glove box, pillerin yapılıp hazır hale getirildiği dış ortamdaki oksijen ve nemden izole edilmiş içerisi inert argon gazı ile dolu, PLC kontrol sistemiyle çalışan basınç kontrolü ayarlanabilen hassas bir cihazdır (şekil 2.35.).



Şekil 2.35. Glove box.

CR2032 lityum pil iç dizaynı yapılırken öncelikle anot kapağı alta koyulup, kapak içerisine kısa devreyi önlemek amacıyla ortalayarak ürettiğimiz katot koyulmaktadır ve üzerine 0.1-0.2 ml civarında katodu ıslatacak kadar elektrolit damlatılmaktadır. Bu çalışmada elektrolit olarak LiPF_6 kullanılmıştır. Elektrolit iletkenliği sağladığı için az olmaması katot ve anot malzemeyi yeterince ıslatması önemlidir. Daha sonra ayırıcı hücre olarak tercih ettiğimiz beyaz renkli ince Celgrad membran yerleştirilmiştir ve tekrar aynı miktarda elektrolit damlatılıp, lityum anot çip yerleştirilmiştir. Son olarak paslanmayan çelik metal disk, anot ile katot arasındaki akımın toplanmasını ve yönlendirilmesini gerçekleştirmek üzere yerleştirilip yine paslanmaz çelik yay bu malzemelerin birbirine temasını daha sıkı sağlamak üzere koyulmuştur. Alt kapağın koyulmasıyla pil kapanmış ve hidrolik pres cihazı ile yaklaşık 1000 psi basınç uygulanarak pilin tamamen kapatılması, içerisindeki elektrolitin tamamen yayılması ve malzemelerin hareket etmesinin önlenmesi sağlanmıştır. Bu presleme işlemi uygulama esnasında çekilerek şekil 2.36.' da gösterilmiştir.



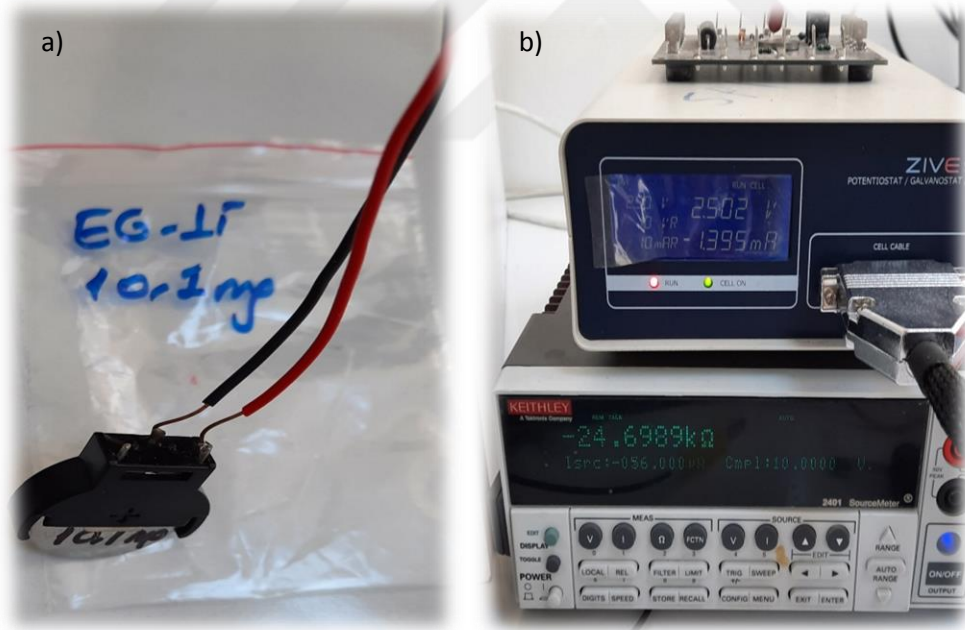
Şekil 2.36. Hidrolik presleme ile pilin kapatılması.

2.8. Elektrokimyasal Ölçüm Aşamaları

2.8.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümü

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir hücrenin empedans özelliklerini araştırmak için küçük bir genlikte, alternatif akım (AC) sinyali kullanan güçlü bir tekniktir. AC sinyali, test edilen elektrokimyasal hücre için bir empedans spektrumu oluşturmak üzere geniş bir frekans aralığında taranır. EIS, elektrokimyasal hücrede yer alan kapasitif, endüktif ve difüzyon süreçlerinin çalışmasına izin vermesi bakımından doğru akım (DC) tekniklerinden farklıdır. EIS; kaplamalar, piller, yakıt hücreleri, fotovoltailer, sensörler ve biyokimya gibi geniş kapsamlı uygulamalara sahiptir [77].

EIS ölçümleri laboratuvarımızda bulunan laptop aracılığıyla pil haricen EIS ölçüm cihazına bağlanmış ve birkaç dakika içerisinde pillerin EIS analizi yapılmıştır (Şekil 2.37.a. ve Şekil 2.37.b.).



Şekil 2.37.a-b. EIS ölçümündeki bir CR2032 pil.

2.8.2. Döngüsel voltametri (CV) ölçümü

Döngüsel Voltametri (CV), voltajın Nernst denklemi tarafından tahmin edilenden fazla olduğu koşullar altında bir elektrokimyasal hücrede gelişen akımı ölçen elektrokimyasal bir tekniktir. CV, çalışan bir elektrotun potansiyelini döndürerek ve çıkan akımı ölçerek gerçekleştirilmektedir. Döngüsel voltametri, oksidasyon-indirgeme reaksiyonlarında ara maddelerin mevcudiyeti, bir reaksiyonun tersine çevrilebilirliği gibi yani pilin şarj edilebilir olup olmadığını, çeşitli koşullar altında elektrokimyasal süreçler hakkında niteliksel bilgileri incelemek için kullanılabilir. CV ayrıca bir sistemin elektron stokiyometrisini, bir analitin difüzyon katsayısını ve bir tanımlama aracı olarak kullanılacak resmi indirgeme potansiyelini belirlemek için kullanılabilir. Yapılan ölçümler lityum pil olması nedeniyle, 2 ile 4.3V potansiyel skalasında ve 0.1mV/s tarama hızı ile yapılmıştır.

2.8.3. Çevirim performans (C-rate) ölçümü

Bir pil hücrenin C oranı; hücrenin bir saat boyunca sürdürebileceği sabit akımdaki şarj veya deşarj seviyesini temsil eder. C derecesi, bir pilden enerjinin ne kadar hızlı boşaldığının bir derecesi olarak tanımlanır. Yani C oranları, bir pilin şarj ve deşarj oranlarını yönetmektedir. Genellikle amper-saat cinsinden birimle analiz edilir ve deşarj için pildeki aktif malzeme miktarını da göstermektedir. Örneğin 20 amper saat kapasiteli bir pil hücresi, bir saat 20 amper veya 10 saat 2 amper akım verebilmelidir. C oranı, bir hücrenin nominal kapasitesi doğrultusunda elektrik akımını normalleştirmenin bir yolu olabilmektedir. Çizelge 2.1.' de çeşitli C oranlarındaki tipik süreler gösterilmektedir.

<u>C-Rate</u>	<u>Time</u>
5C	12 min
2C	30 min
1C	1 Hr
0.5C - C/2	2 Hr
0.2C - C/5	5 Hr
0.1C - C/10	10 Hr
0.05C - C/20	20 Hr

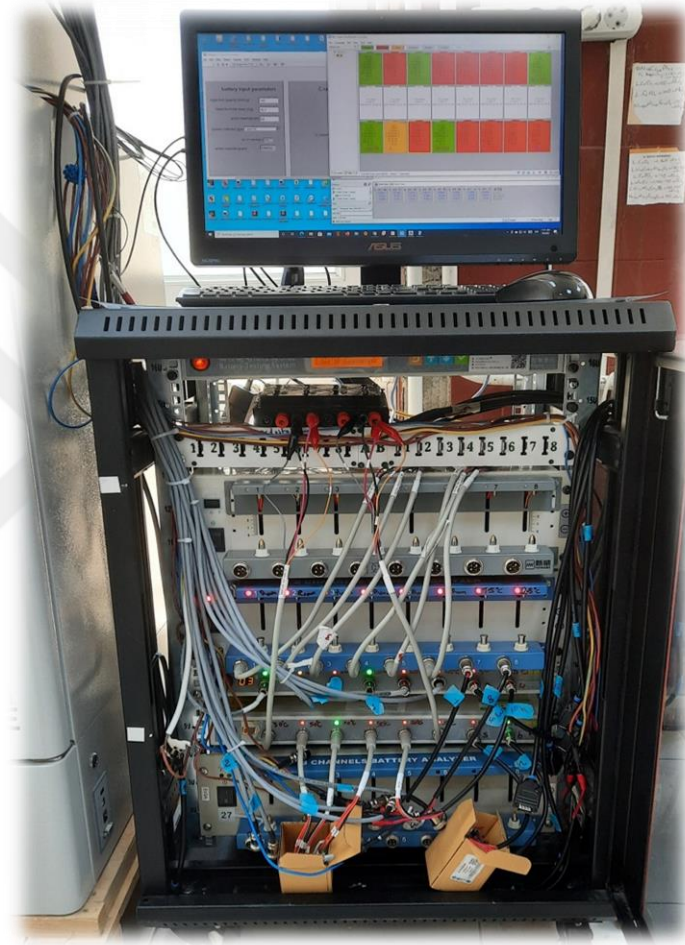
Çizelge 2.1. Farklı C oranlarında tipik süreler [78].



Şekil 2.38. MTI-BST8 C-rate ölçme cihazı.

2.8.4. Kapasite ölçümü

Bu ölçüm ise pilin voltaj-kapasite ve döngü-kapasite sayısındaki değişimleri gözlemek için yapılmıştır. Çalışma boyunca lityum pil üretildiği için 2 ile 4.3 V gerilim değerleri arasında akım uygulanarak analizler yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı cihaz MTI-BST8 cihazına ek olarak Iviumstat modelinin Octostat marka potentiostat (Şekil 2.39.) cihazı olmuştur.



Şekil 2.39. Kapasite-döngü ve voltaj-kapasite ölçümlerinin yapıldığı diğer bir cihaz.

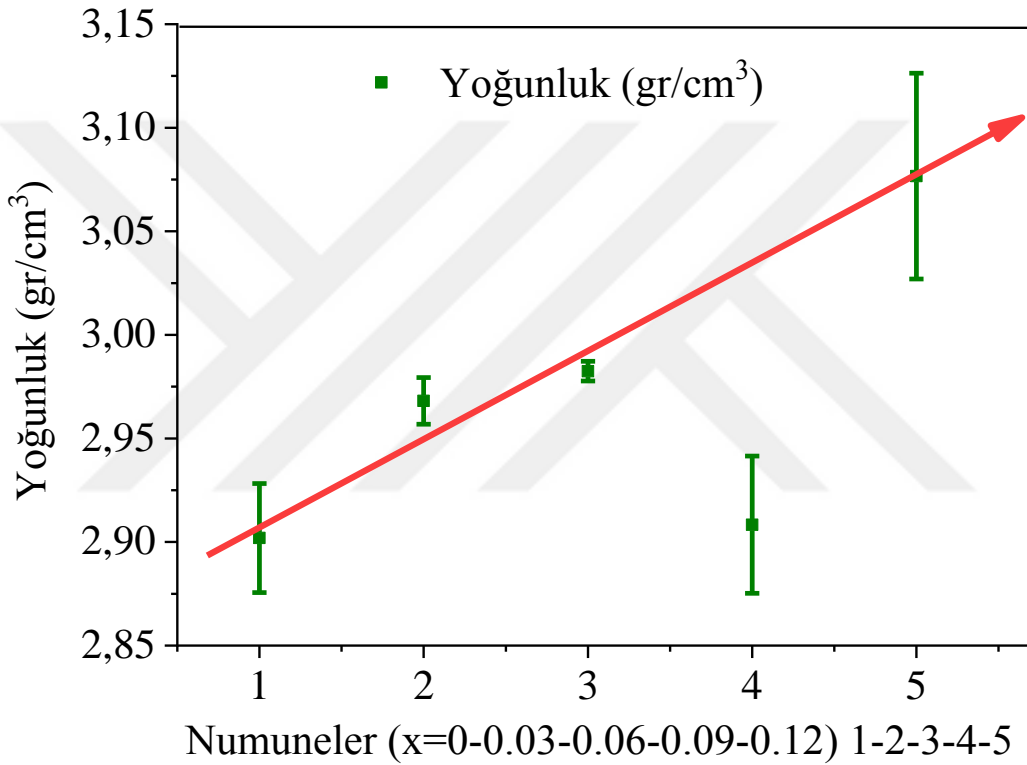
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada aynı malzeme, iki farklı yöntemle üretilip analiz edilerek karşılaştırma şeklinde yapılmıştır. İlk olarak cam-seramik yöntemiyle LiFePO_4 üretilerek Kurşun (Pb) elementinin katkılanması ile Fe-Pb yer değişimi hedeflenmiş ve buna bağlı üretilen bataryaların verileri analiz edilmiştir. İkinci olarak ise katı hal reaksiyonu tekniği ile LiFePO_4 üretilerek yine Kurşun (Pb) elementinin katkılanması ile üretilmiş olan bataryaların

verileri analiz edilmiştir. Üretilen 15 malzemenin bir kısmının termal karakterizasyonları (TGA, DTA), fiziksel karakterizasyonları (XRD, SEM, FTIR) ve katotlardan yapılmış olan pillerin elektrokimyasal performansları (EIS, C-rate, CV, cycle) gözlemlenmiştir. Üzerinde tartışmalar ve kıyaslamalar yapılmış, pil performansları üzerinde hedef-sonuç ilişkisi konuşulmuştur.

3.1. Cam-Seramik ile LiFePO₄ İçin Yapısal Özellikler

3.1.1. Yoğunluk analizi sonucu



Şekil 3.1. Numunelerin yoğunluk analizinden elde edilen yoğunluk-numune grafiği.

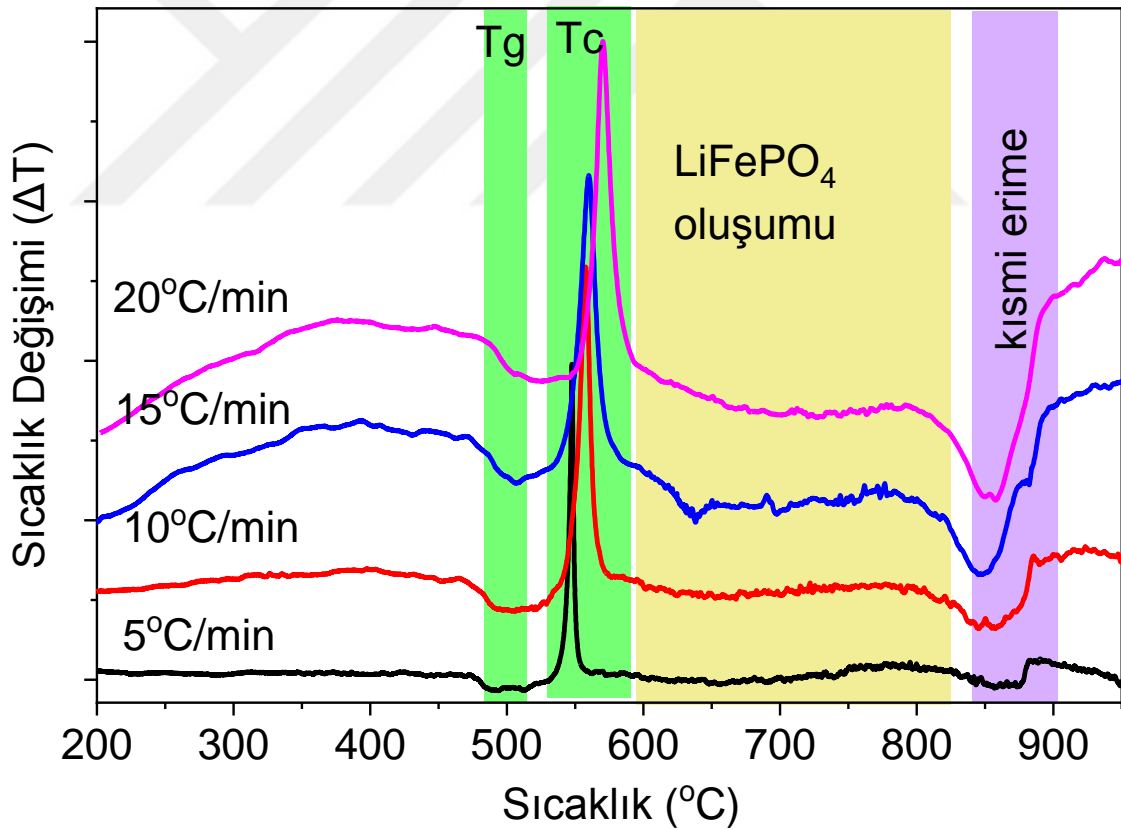
Şekil 3.1.' de gösterilen grafik her numuneden farklı farklı 2,3 veya 4 ayrı parça alınarak su ortamında, daha önce bahsedilen terazi ile yoğunluk tayini yöntemiyle ölçümleri alınmış, hesaplamaları yapılmıştır. Grafik oluşturmakta izlenen yol; her numuneden 4 farklı yoğunluk ölçümü yapıp, ortalaması bulunarak Origin çizim programı ile tayin edilmiştir. Her numunedeki farklı Pb (kurşun) katkılama oranı, cam-seramik taneciklerindeki hava boşluğu miktarı ve ağırlığı fark etmesi sebebiyle yoğunluklar ve ulaşmak istediğimiz doğrusal grafik hedefinde sapmalar meydana gelmiştir. EG-4 (x=0,09) örneğindeki

beklenilenden düşük yoğunluk hesaplamaları haricinde grafik doğrusal yol izlemekte, bu da katkılamayla doğru orantılı olarak yoğunluk artışının meydana gelmesini göstermektedir.

3.1.2. Termal analizler

3.1.2.1. DTA-GTA analizi sonuçları

Termal analizlerin yapılmasındaki amaç sıcaklığa bağlı olarak kütledeki değişimi gözlemlemektir. Bu amaçla termal analizlerin yapılması için yaklaşık olarak 3mg saf örnek alınmıştır. Yine bu analizdeki uygun sıcaklığı belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda taramalar yapılmış, malzemenin hangi sıcaklık değerlerinde bozunuma uğradığı ve hangi değere kadar taramanın devam edebildiği belirlenmiştir. Yapılan termal analizin ısınma hızında ortalama olarak 3000 – 6500 veriyle çalışılmıştır. Grafik numunede sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybını yansıtan ve sıcaklık değişimiyle LFP oluşumu ile erime alanlarını veren birer TG-TC eğrisi olarak sonuçlandırılmıştır (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Saf numunede DTA spektrumları.

DTA grafiğinde gösterilen ekzotermik ($\Delta T > 0$) tepe noktalarının LiFePO_4 fazına karşılık geldiği gözlemlenmektedir. Çekirdeklenmenin ise bu analiz sürecindeki ısıtma hızının artmasına bağlı olarak arttığı bilinmektedir. DTA eğrilerinde gözlemlenen pikler kimyasal ve fiziksel değişimin entalpisi olan ΔH ile doğru orantılıdır (Denklem 3.1.).

$$\Delta H_{KA} = \int \Delta T. dt \quad (3.1.)$$

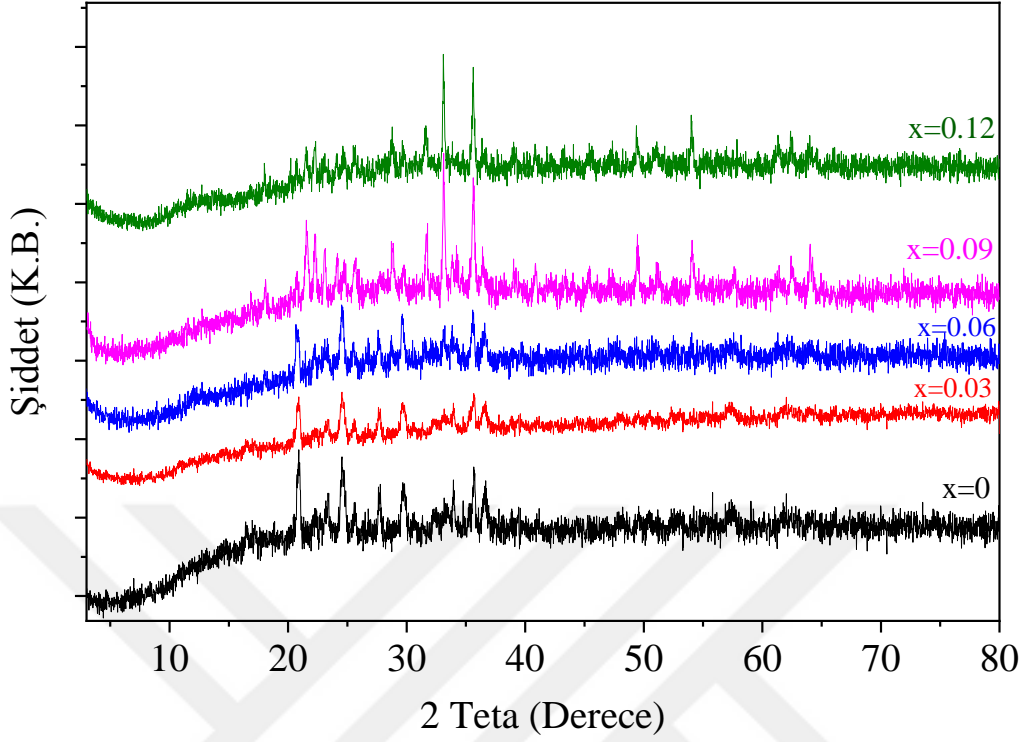
Analiz açısından değişen sıcaklıkla birlikte değişiklik gösteren K (kantitatif sabiti) sabiti, DTA analizinde kullanılan cihazlarda; Isı Akısına Dayalı DSC'lerin kullanılmadığı ve 1000°C ve üzerindeki sıcaklıklarda veya çalışma ortamı zor olan gaz akışı durumlarında sorun yaşanmadığından dolayı değişim göstermemektedir. Cam geçiş sıcaklığının (T_g) 450°C 'de başladığı, kristalizasyon sıcaklığının (T_c) ise $500-600^\circ\text{C}$ arasında olduğu yüksek pik ile görülmüştür. Malzemenin 850°C 'de erimeye geçerek bozunmaya başladığı görülmüştür.

3.1.3. Fiziksel Karakterizasyon Analizi Sonuçları

3.1.3.1. XRD analizi

Düzensiz, olabildiğince az boşluklu, belirli bir şekli olmayan amorf yapıdaki LiFePO_4 katot malzemesi cam- seramik yöntemiyle üretimi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Saf olarak elde edilen LiFePO_4 , literatürde bahsedilen XRD incelemeleriyle benzerlik göstermektedir. Bu yöntemde $\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ farklı oranlarda ($x=0.03$, $x=0.06$, $x=0.09$, $x=0.12$) üretilmiştir. Farklı kurşun katkılama oranlarına bağlı olarak elde edilen XRD kırınım desenleri Şekil 3.3.a.'da gösterilmiştir.

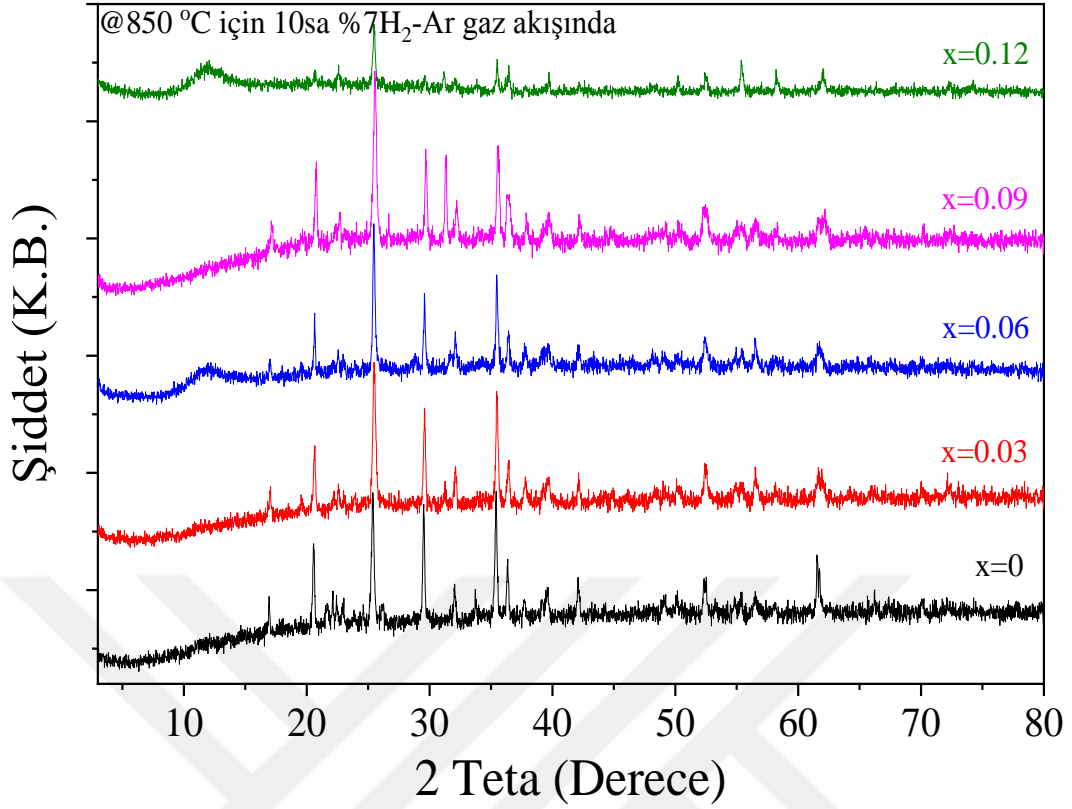
X ışınları analizi; cam-seramik yöntemiyle üretilen hem cam toz tanecikleri alınarak hem de ısıtma işlem sonrası tanecikleri alınarak ayrı iki aşamada da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katkılı numunelerde safsızlık fazları gözlemlenmiştir. Safsızlığın olmaması; beklenen kristallenmenin gerçekleştiğini ve katkılama yapılan malzemenin (Pb) eklenmesi ile toplam malzemede homojenize bir karışmanın meydana geldiğini ifade etmektedir. Şekil 3.3.a.'da gösterilen XRD desenleri ilk aşamada üretilmiş olan cam malzemelere aittir. Üretilen cam malzemeler EG-1 ($x=0$), EG-2 ($x=0.03$), EG-3 ($x=0.06$), EG-4 ($x=0.09$) ve EG-5 ($x=0.12$) oranlarında kurşun katkılı olmak üzere kodlanmıştır.



Şekil 3.3.a. $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ ' ün farklı oranlarda Pb etkisi ile cam üretiminden elde edilen XRD kırınım deseni.

Elde edilen cam malzemelerin XRD kırınım modelleri, karakteristik tepe noktaları göstermektedir ve bunlar, ortorombik bir yapı ile Pnma uzay grubuna sahip olan stokiometrik LFP kristaline işaret etmektedir. Elde edilen desenin safsızlıktan arınmış olması tüm Bragg yansımalarının $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ ' ün ortorombik olivin yapıya endekslendiğini açıkça göstermektedir.

Şekil 3.3.b.' de gösterilen XRD kırınım desenleri ise daha önce deneysel aşamalarda bahsedilmiş olan 850°C sıcaklıkta gerçekleşen ısıl işlem ile elde edilen toz malzemelerin analizleridir.



Şekil 3.3.b. $\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ 'ün farklı oranlarda Pb etkisi ile 10 saat 850°C sıcaklık ve %7 H_2 -Ar gaz akışı altında ısıl işleminden elde edilen toz numunelerin XRD kırınım deseni.

Şekilde gösterilen XRD desenlerinde 0-15 (2θ) derece arasında, 1'den 5'e doğru giderek yayılma ve geniş dalgalanma piklerinin oluşma sebebi karbon kaplamaya bağlı olarak geliştiği bilinmektedir. Isıl işlemde glikoz ile yapılan karbon tutma-kaplama işlemi bu aralıkta görülmektedir. 20 ile 35 derece arasında oluşan ve şiddetleri 310 ile 1098 arasında değişen yüksek piklerin oluşması Pb (kurşun) katkılmasının etkisiyle meydana gelmektedir. 2-3 ve 4. numunelerde bu etkinin tam olarak görülmesi mümkündür. Düşük wR (faz yüzdeleri) değerine sahip olan fazlar ile cam faz ve kristal faz yapılarından dolayı geniş bir tepe noktası görülmektedir (572). Bu çalışmada 2. XRD deseninde gözlemlendiği gibi sıcaklık ile birlikte Fe içeriği, LiFePO_4 faz oluşumuna kadar artmıştır. İlk şekilde (Şekil 3.3.a.) gösterildiği gibi 1200°C' de eriyen cam malzeme için hesaplanan en büyük kafes hacmi 883.311 \AA^3 ve 291.030 \AA^3 olmuştur. Üretilen saf ve Pb katkılı olmak üzere cam malzemelerin örgü parametreleri 1. faz ve 2.faz olmak üzere Çizelge 3.1.' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Üretilen saf ($x=0$) ve diğer Pb katkılı cam LiFePO_4 malzemelerin örgü parametreleri (1.Faz = LiFePO_4 , 2.Faz= $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$).

Örnek	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	wR (%)
x=0 (1. Faz)	10.303749 (±0.006231)	5.990854 (±0.003767)	4.700144 (±0.003554)	290.132 (±0.307)	5.28
2. faz	8.487623 (±0.004507)	11.934961 (±0.006530)	8.562970 (±0.003929)	867.406 (±1.047)	
x=0.03 (1. Faz)	10.341028 (±0.003070)	6.008751 (±0.001423)	4.720484 (±0.001348)	293.315 (±0.120)	2.56
(2. faz)	8.544962 (±0.001441)	12.012413 (±0.001941)	8.588743 (±0.001483)	881.559 (±0.280)	
x=0.06 (1. Faz)	10.288186 (±0.006791)	5.987972 (±0.003810)	4.678295 (±0.004098)	288.208 (±0.359)	6.02
2. faz	8.452441 (±0.005007)	11.929997 (±0.006093)	8.547146 (±0.004522)	861.869 (±1.098)	
x=0.09 (1. Faz)	10.372201 (±0.004452)	6.078614 (±0.003033)	4.639115 (±0.002959)	292.490 (±0.255)	6.31
(2. faz)	8.738195 (±0.002481)	12.154730 (±0.003037)	8.252879 (±0.003381)	876.516 (±0.698)	
x=0.12 (1. Faz)	10.296260 (±0.005752)	5.958769 (±0.003693)	4.679909 (±0.002520)	287.127 (±0.195)	6.42
(2. faz)	7.334310 (±0.001455)	11.331870 (±0.001373)	8.811528 (±0.001772)	732.295 (±0.167)	

Çizelge 3.2.' de ise üretilen malzemelerin toz olarak 850°C' de kalsine edilmiş, ısıtıl işlem sonrası elde edilen örgü parametreleri verilmiştir.

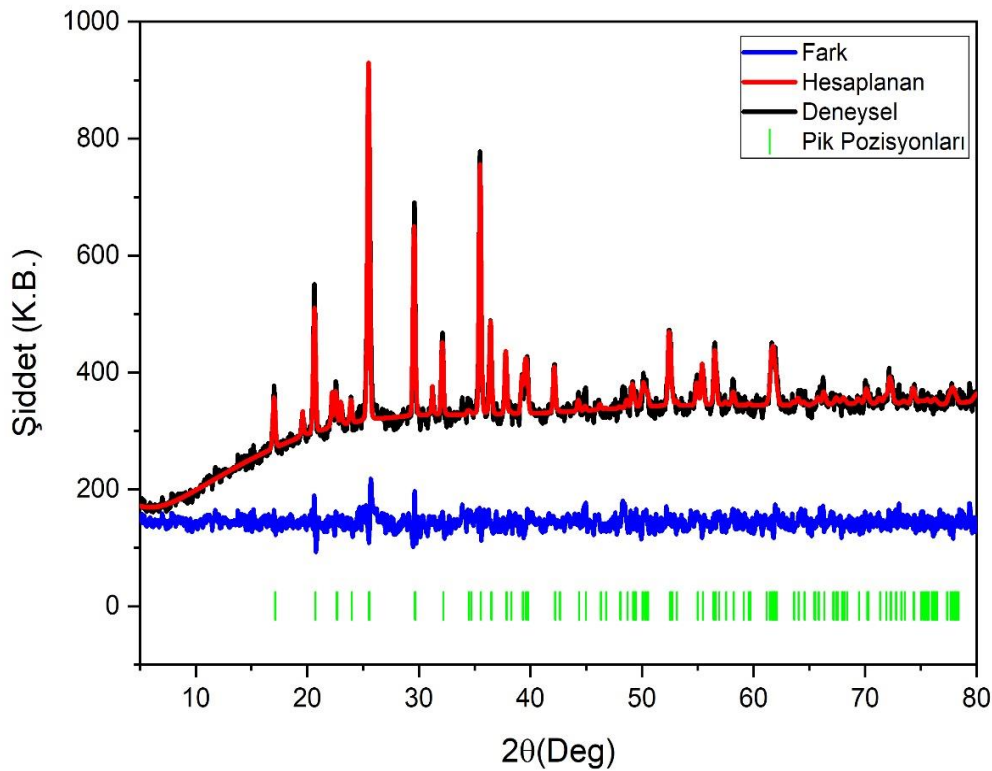
Çizelge 3.2. Üretilen malzemelerin 850°C' de kalsine edilmiş halleri ile elde edilen örgü parametreleri.

Örnek	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	wR (%)
x=0-850	10.320203 (±0.000586)	5.999659 (±0.000297)	4.687651 (±0.000254)	290.249 (±0.017)	2.99
x=0.03-850	10.319825 (±0.001007)	6.004528 (±0.000524)	4.690015 (±0.000560)	290.620 (±0.068)	3.17
x=0.06-850	10.325360 (±0.001834)	6.006621 (±0.001045)	4.694003 (±0.001040)	291.125 (±0.130)	6.41
x=0.09-850	10.340118 (±0.002300)	6.023407 (±0.001280)	4.710099 (±0.001372)	293.358 (±0.173)	5.86
x=0.12-850	10.315612 (±0.002715)	5.995721 (±0.001732)	4.682355 (±0.001592)	289.601 (±0.200)	9.52

Isıl işlem gören cam için, ısıtıl işlem öncesi XRD kırınım deseni incelenerek kıyaslandığında, LiFePO₄ faz oranının sıcaklık artışıyla artmaya başladığı ve 850° C' de maksimum faz oranının %95' lerde olduğu gözlemlenmiştir. Li_{1,4}Fe_{1-x}Pb_xPO₄ fazının kafes hacim değişikliği ile alakalı az sayıda çalışma bulunmaktadır, olan çalışmalar LiFePO₄ yapısındaki Li ve Fe iyonlarının iyonik yarıçaplarına bakılarak Fe' nin yer değişimi ile ilgili kafes hacminin azaldığını belirtmektedir. Burada her iki fazdaki kafes hacminin artışı, Li iyonlarının yüzeye tutunduğunu ve yerleştiğini kanıtlar niteliktedir. Yapılan çalışmalar, hesaplanan kafes parametrelerinde manyetik özelliklere dayanarak diyamanyetik¹, ferromanyetik ve antiferromanyetik özelliklerin artışının, malzeme içeriğindeki Li oranının artışına bağlı olarak gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Bu çalışmada da benzer şekilde lityum içeriğine bağlı olarak, kafes hacminin ve manyetik etkileşimin artışı gözlemlenmiştir. Kırınım tepelerinin birçok kısımda küçük olmasına rağmen düşük sıcaklık noktalarında (300-350°C) bile LiFePO₄ oluşumu gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışıyla (400 – 500°C) Fe⁺³ iyonlarından oluşan Fe₂O₃ kristalleri, ana faz olarak LiFePO₄ ile birlikte küçük fazlar halinde

oluşmuştur. Yüksek sıcaklıklarda (550-850°C) artık bu oluşumlar tespit edilmemiş ve farklı bir yeni faz oluşmuştur.

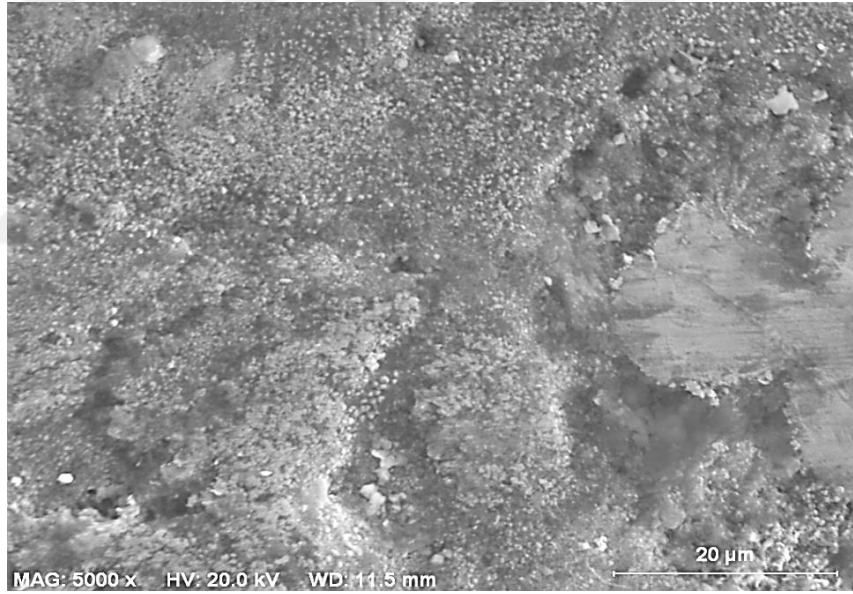
Üretilmiş olan Pb katkılı $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ katotlarından $x=0.03-850$ numunesinin XRD kırınım desenleriyle elde edilmiş olan kafes parametreleri, birim hücre hacmi, wR ve R_f değerleri Şekil 3.3.c.' de gösterilmektedir. Saf LiFePO_4 ve katkılı $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin kristal parametreleri ile birim hücre hacimleri karşılaştırıldığında Pb elementinin Fe elementi ile yer değiştirmesinin birim hücre hacminde artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir. Pb katkılmasında miktar arttıkça daha büyük iyonik çaptaki elementlerin kristal yapıda çözündüğü ve kristal parametrelerde gerçekleşen artış sonucunda birim hücre hacminin de arttığı gözlemlenmiştir. Boşluklu yapıda artış ve Pb elementinin çözünerek kristal yapıda kalabildiği anlaşılmıştır.



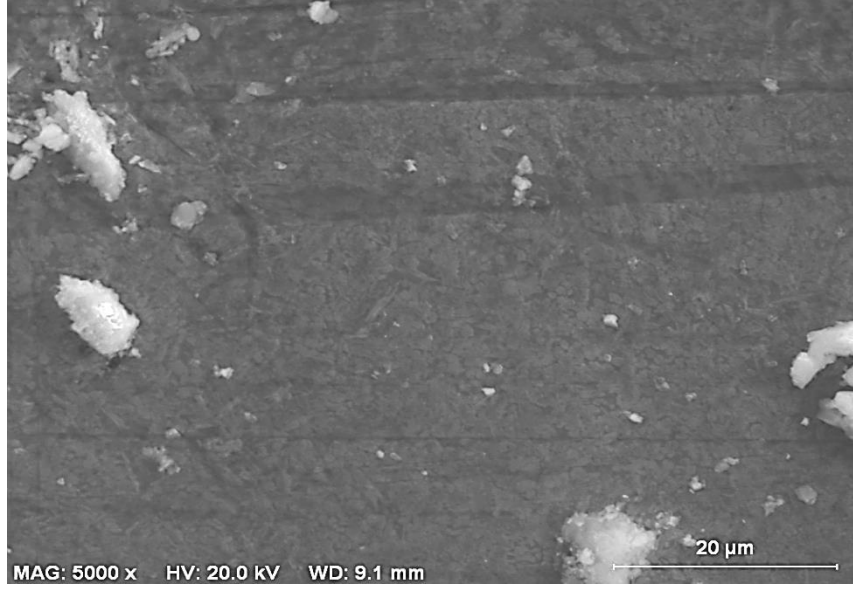
Şekil 3.3.c. $x=0.03-850$ numunesinin Rietveld-Refinement yöntemiyle elde edilmiş grafik.

3.1.3.2. SEM görüntü analizi

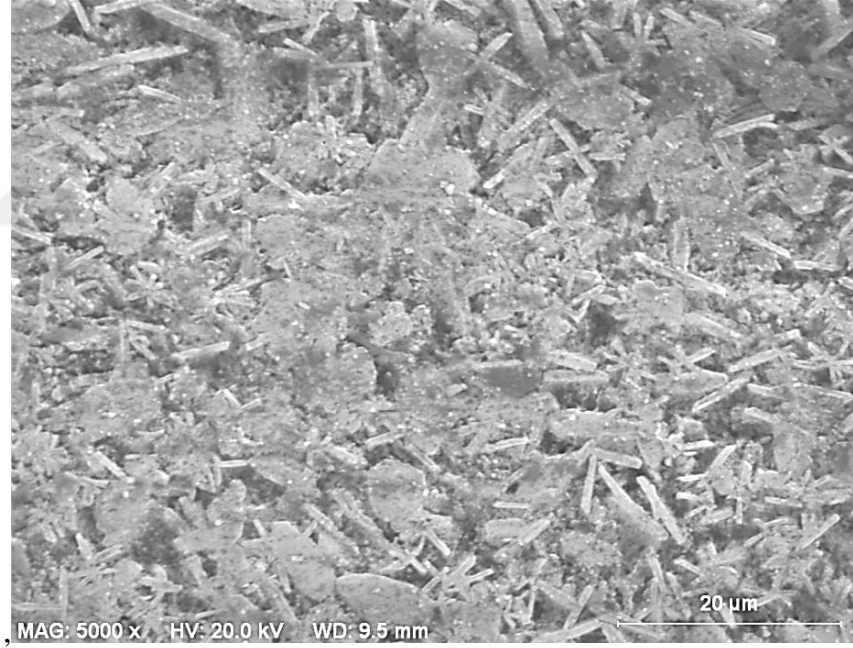
$\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ katotlarının ($x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) belirlenen oranları için SEM görüntü analizleri alınmıştır. Şekli belli belirsiz nano tanecikli kristallerin elde edildiği gözlemlenen görüntülerde kristalitlerin yüzeye yakın, yoğun ve parlak bir biçimde olduğu saptanmıştır. Şekil 3.4.a-b-c-d-e.' de gösterilen ilki (a) saf, diğerleri (b, c, d, e) katkı malzemeler olan SEM görüntülerinde, özellikle $x=0.06$ için gösterilen görüntüde, iç kısımlarda çubuksu kristalitlerin olduğu açıkça gözlemlenmiştir. 5 kx yaklaştırma oranıyla bu görüntülerin yüzey oluşumları çekilmiştir.



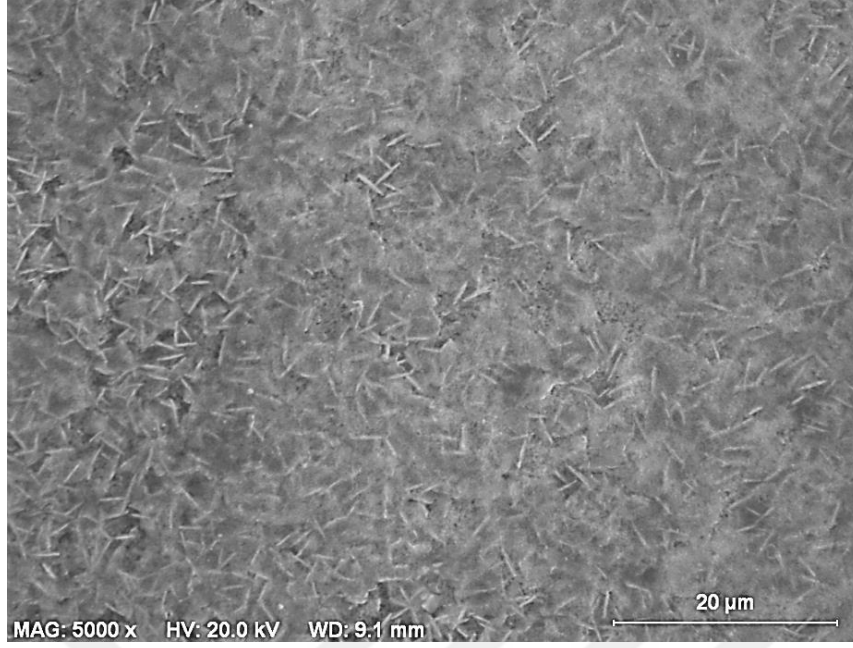
Şekil 3.4.a. $x=0$ (saf) SEM görüntüsü.



Şekil 3.4.b. $x=0.03$ SEM görüntüsü.



Şekil 3.4.c. $x=0.06$ SEM görüntüsü.



Şekil 3.4.d. $x=0.09$ SEM görüntüsü.

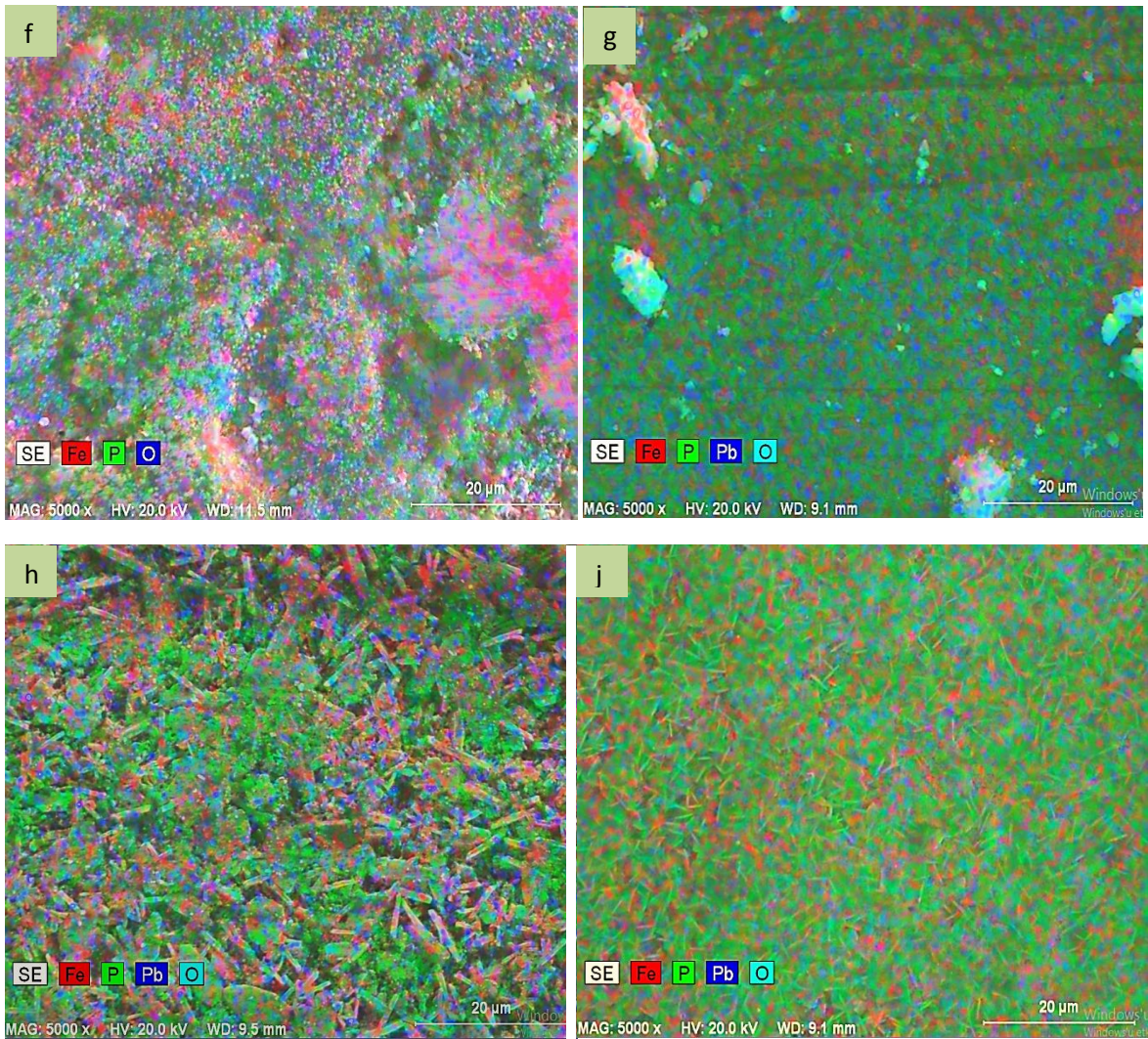


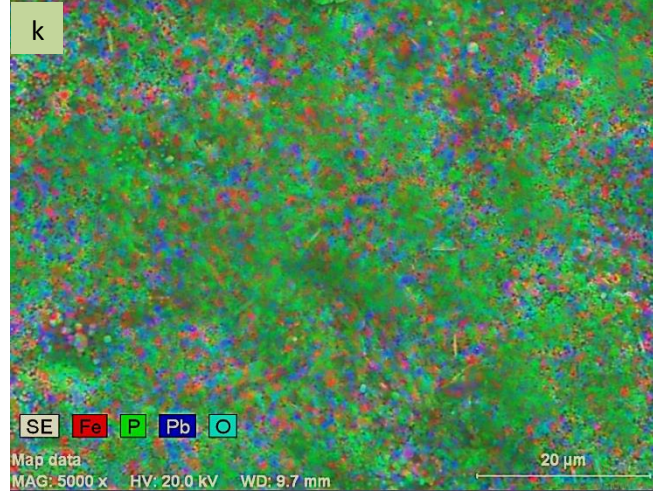
Şekil 3.4.e. $x=0.12$ SEM görüntüleri.

Katkılama oranının artmasıyla tanecik boyutundaki büyüme özellikle $x=0.03$ ve $x=0.06$ ' da belirgin olarak görülmektedir. Ancak kristallenmenin her yüzeyde ve alanda homojen olmaması ve küresel tanecik sayısının azlığı ve yeterince görünmemesi nedeniyle

tanecik boyutu hesaplamaları yapılamamıştır. Küresel taneciğin yüzey alanı, kristallenmenin her alanda iyi olması pilin elektrokimyasal performansı için oldukça önemlidir.

Şekil 3.4.f-g-h-j-k.' da gösterildiği gibi elde edilmiş malzemedeki elementlerin dağılımının homojen olmayışı düzensiz amorf yapının da bir göstergesidir. Elips şekline benzer kristalitlerin nano boyutlu Fe_2O_3 olması, Fe_2O miktarının küçük olması beklenmektedir. $850^{\circ}C$ ' de ısıtılmış numune için XRD analizlerinin de doğruladığı gibi burada da Fe_2O_3 tespit edilmemiştir.





Şekil 3.4. $x=0$ (f)- $x=0.03$ (g)- $x=0.06$ (h)- $x=0.09$ (j)- $x=0.12$ (k) numunelerinin Fe, P, Pb, O elementlerinin katkı oranlarına göre dağılımını gösteren EDX görüntüleri.

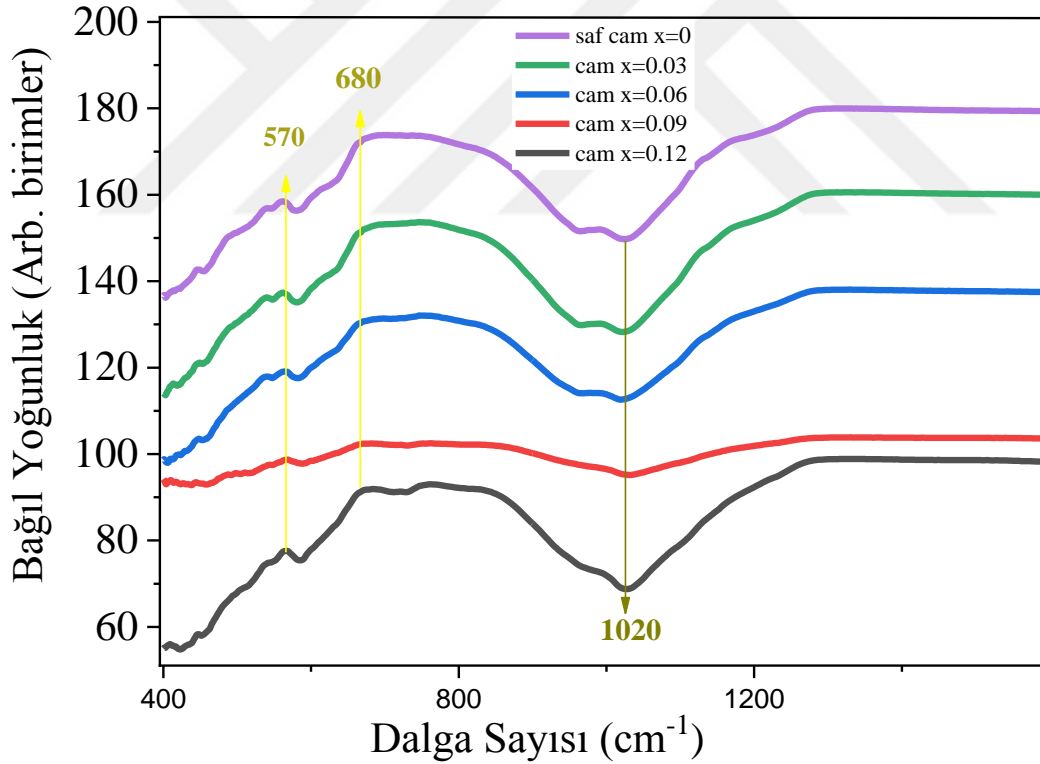
SEM görüntü analizi görüntülerinde kırmızı yansımalar Fe elementinin, yeşil yansımalar P elementinin, koyu mavi yansımalar ise Pb elementinin yayılımını temsil etmektedir. Seçilebilirlik oranı görüntüler itibariyle verimli olmasa da Pb elementinin varlığının giderek artışı görüntülerde fark edilmektedir. Saf olan ilk analizde kırmızı (Fe) alanlarının daha çok olup giderek azalması Fe-Pb yer değişimini bize açıkça göstermektedir. Kristalize parçacıkların iç kısımlarında yüzeyden yaklaşık 20nm' den daha fazla bir derinlikte kristal yapı nedeniyle bir saçak deseni gözlemlenmiştir. Bu da LFP partikülünün yüzey olarak bir amorf yapı ile kaplanabildiğini göstermektedir. Kullanılan EDX' in analitik limiti nedeniyle elementlerin yüzdeleri oranları ve Li (lityum) saptanamamıştır.

Bu verilere dayanarak öncü cam tozlarının karakterizasyonunda toplam demirin yaklaşık %70' i olan öncüdeki Fe^{+3} iyonları, cam tozlarıyla karıştırılan karbon kaynağı glikoz tarafından ısıtılma sırasında azaltılmış ve LFP, cam parçacıklarının füzyonu olmadan çökmüştür. Kristalizasyon esnasında parçacıkların yüzeyinde karbon içeren ince gözenekli LiO - PO bazlı amorf tabaka oluşmuştur.

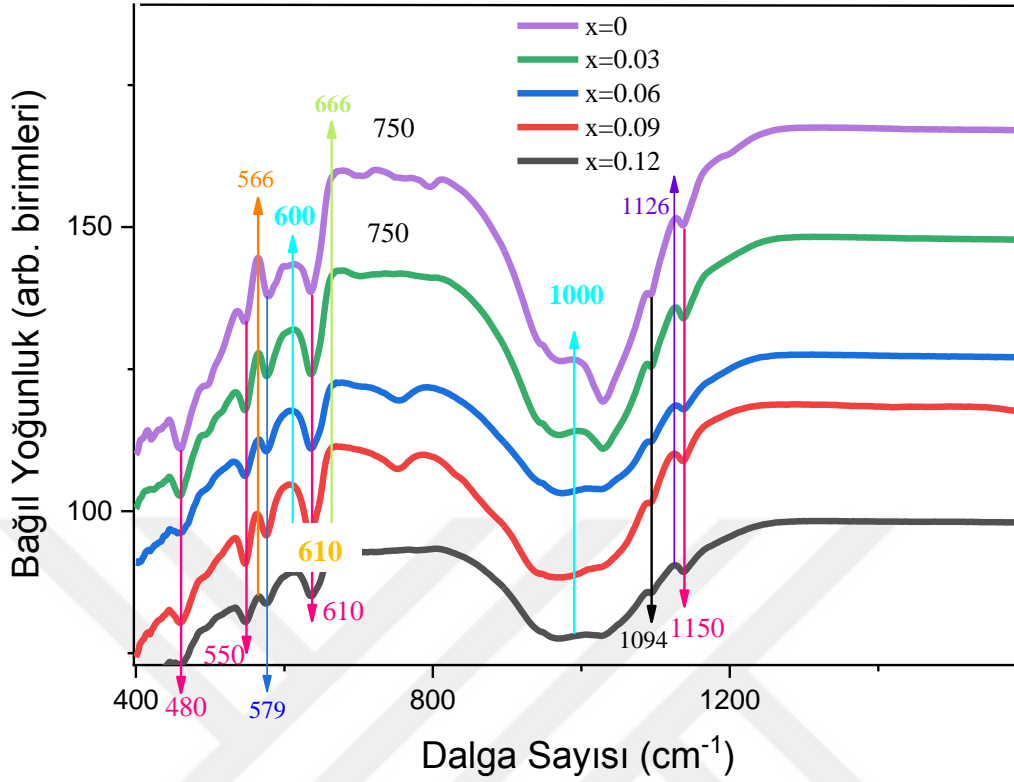
3.1.3.3. FTIR analizi

LFP' nin titreşimsel karakteristik özellikleri ve mevcut çeşitli yapısal birimleri araştırmak için etkili bir araç olan FTIR spektroskopisi aynı zamanda amorf formda herhangi

bir parazitik fazın varlığı açısından incelemede XRD analizini de tamamlar. Üretilen LFP cam malzemelerde olivin fosfat yapısına ait titreşim modlarının doğasına özgü olan farklı absorpsiyon bantları gözlemlenmiştir. LFP’ de demir oktahedra katmanları köşe, LiO_6 oktahedranının lineer zincirleri kenar paylaşımıdır. Kenar ve köşe paylaşımli fosfat tetrahedral birimler tarafından köprülendikleri doğrusal zincirler tarafından kararlı bir üç boyutlu ağ yapısı oluşturulmuştur. Bu nedenle, FTIR spektrumlarına esas olarak PO_4^{3-} un temel titreşimleri hakimdir, bunlar yapıdaki Fe-O birimleriyle bağlantının neden olduğu korelasyon etkisinden dolayı diğer birçok bileşene ayrıldığı varsayılan anyonlardır. 450 – 600 cm^{-1} aralığındaki bantlar (b), O-P-O simetrik ve anti-simetrik bükmeyi içeren bükme modlarından kaynaklanmaktadır. 600 - 650 cm^{-1} civarlarındaki kırılmalar (b) ise öteleme nedeniyle görülmektedir. Şekil 3.5.a.’ da birleşik olarak gösterilen FTIR analiz sonucu üretilen cam malzemeye, Şekil 3.5.b.’ de gösterilen ise ısıl işlem görmüş numunelere aittir.



Şekil 3.5.a. FTIR spektrumları.



Şekil 3.5.b. Cam - ısıtıl işlem (850°C) görmüş seri, FTIR spektrumları.

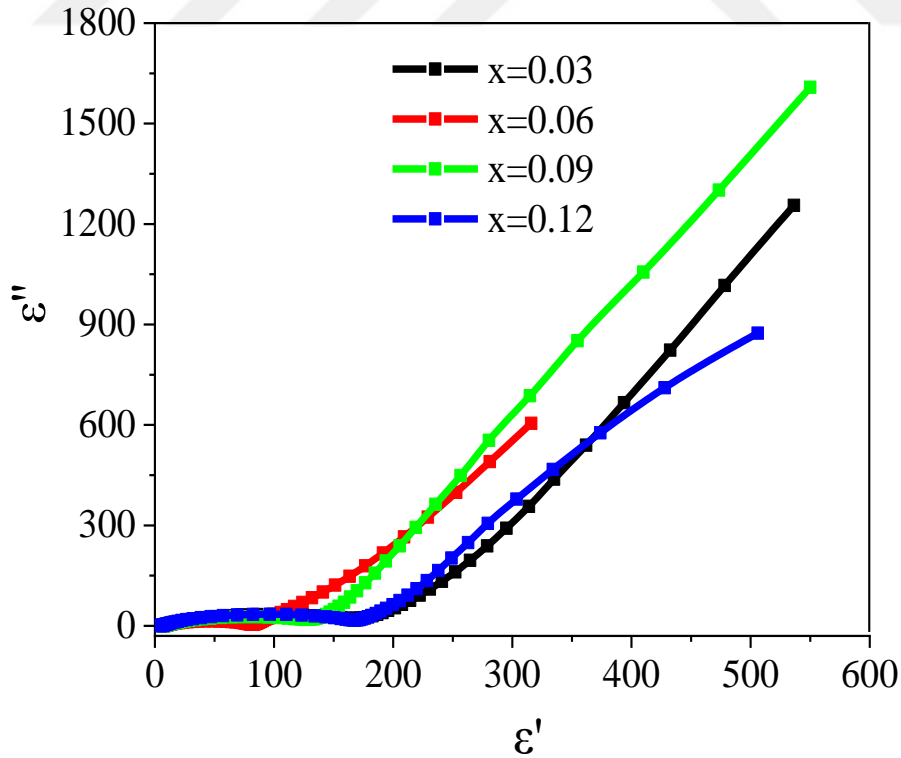
Titreşimsel spektroskopik veriler, doğal yapı belirleme yönteminin ve X-ışını difraktometrisinin kullanıldığı amorf sistemlerde özellikle önemlidir. Literatürde bildirilmiş olan kristal LiFePO_4 'ün IR spektrumları ile karşılaştırılmıştır. Oluşturulan grafikte ölçülen cam değerlerinin absorpsiyon bantlarıyla kristal faz olan LiFePO_4 'ün spektrumları arasında iyi bir uyum vardır. Cam-seramikler için oluşan bantların genişlemesi ve üst üste binmesi, camlardaki yüksek derecede düzensizlikten kaynaklanmaktadır. 2. Grafikte gözlemlenen $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ e denk gelen yaygın dalgalanmanın karbon kaplamadan kaynaklandığı düşünülmektedir. İncelenen ısıtıl işlem görmüş camların spektrumları, yaklaşık 800 ve 900 cm^{-1} merkezli iki geniş özelliğe ayrılabilir. Bu bantlar PO_4 'ün simetrik ve asimetrik germe salınımlarına, birimlere, bu birimlerin eğilme salınımlarına ve kafes modlarına karşılık gelir. Kafes modları (700 cm^{-1} 'nin altında) temel olarak oksijen, fosfor ve demir atomlarının salınımlarından oluşur. Yüksek bir dalga sayısı aralığında, IR bantlarının olması dikkat çekmektedir. 850 ile 1000 cm^{-1} (Li-O salınımları) spektral aralığındaki bantlar, yerel

lityum ortamına zayıf bir şekilde bağlıdır. Yaklaşık 610 cm^{-1} 'deki mod FeO_6 titreşimleriyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bunun PO_4 ' ünkinden daha zayıf ve daha az çözülmüş olması, FeO_6 oktahedranının camlarda büyük ölçüde düzensiz olduğuna dair kanıt sağlamaktadır.

3.1.4. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

3.1.4.1. EIS ölçümleri

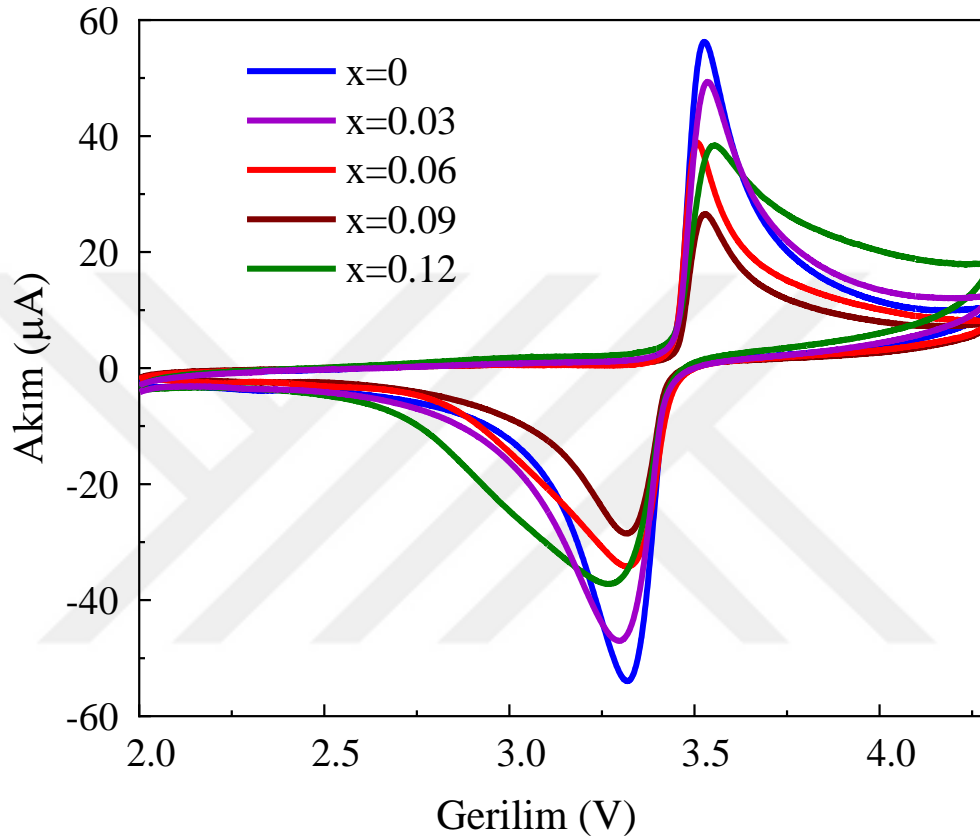
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi, orta-yüksek frekansta yarım daire şeklinde ve düşük frekans bölgeleri için ise doğrusal bir eğriden meydana gelmektedir. Pil bileşenlerinin elektrokimyasal performanslarını izlemek için yapılan bu analizde yüksek frekans bölgesinin EIS'si, pilde bulunan elektrolit çözeltisinin direncine, temas direncine ve aktif malzemelerdeki direnç de dahil olmak üzere iç direnci temsil eden yarım daireye denk gelmektedir. Bu sebeple grafikte 0.06 kurşun katkılı pilin empedansı en düşük olduğundan en iyi EIS' nin elde edildiği pil olmuştur. Mavi-siyah eğriler en kötü sonucu veren piller olup, pil performansları diğer elektrokimyasal analizlerde tartışılacaktır.



Şekil 3.6. Cam seramik yöntemiyle üretilen katkılı seride EIS analizi grafiği.

3.1.4.2. CV analizi sonuçları

Cam seramik tekniği ile hazırlanan LFP numunelerinden iyi olduğu düşünülen katotlar seçilerek yapılan jeton pillerin CV analizleri alınmıştır. 2.0 V ile 4.3 V gerilim değerleri arasında ve 0.1 mVs tarama hızında gerçekleştirilen bu ölçümlerin CV grafikleri Şekil 3.7.' de verilmiştir.



Şekil 3.7. CV grafikleri.

Grafikte saf LFP' den daha iyi sonuç elde edilemese de; saf LFP ardından numune 1 ile ilk katkılama yapılmış olan 2. numunenin yüksek akım değeri gösterdiği için daha iyi pil performansı göstereceği öngörülmüştür. Grafiğin analiziyle elde edilen anodik ve katodik pik değerleri ile akımları Çizelge 3.3.' de gösterilmiştir. Malzemeyi korozyondan (malzemelerin birbiri ve çevresindeki materyallerle alakalı yaptığı kimyasal tepkimeler) korumak üzere anodik yönde uygulanan dış akımın pasiflik potansiyeline gelmesi için uygulanan elektrokimyasal yöntem ile oluşan akım değeri ve piklere anodik akım değerleri denilmektedir. Katodik akım ise, sıvı ile yani elektrolit ile temas eden, metalik özellikler

barındıran malzemelerin korozyondan korunmak için oluşturulan akım değeri olarak bilinmektedir.

Çizelge 3.3. Üretilen malzemelerin 0.1mVs tarama hızında anodik ve katodik akım değerleri ve pikleri.

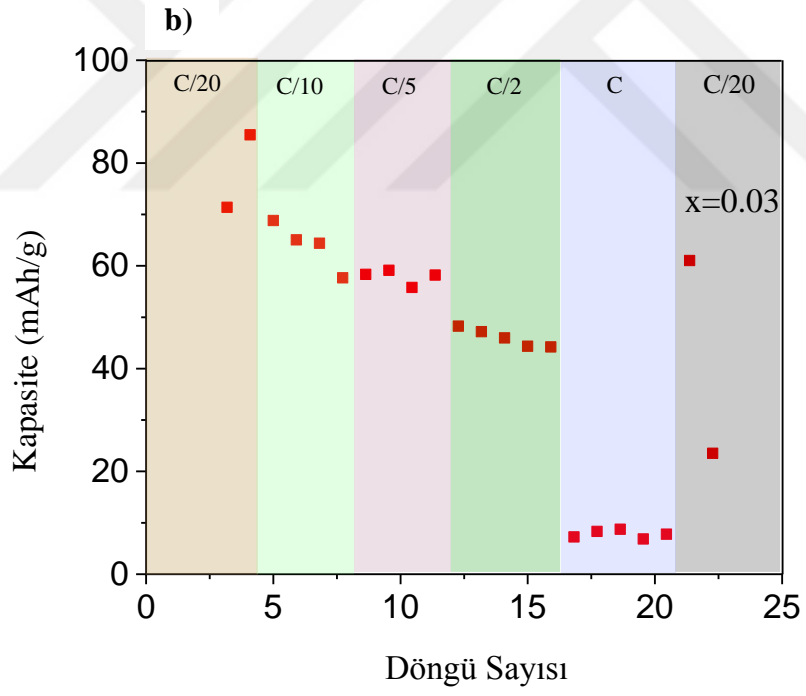
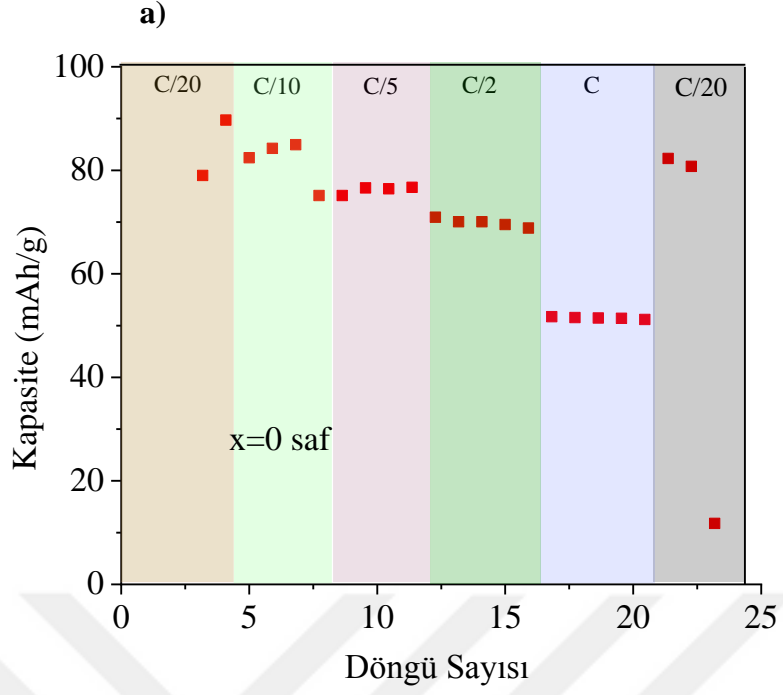
Üretilen	Anodik (eV)	Katodik (eV)	Akım (μ A)
EG-1	3.53	3.32	56.38
EG2	3.54	3.3	49.17
EG-3	3.5	3.31	38.8
EG-4	3.53	3.32	26.69
EG-5	3.55	3.27	38.52

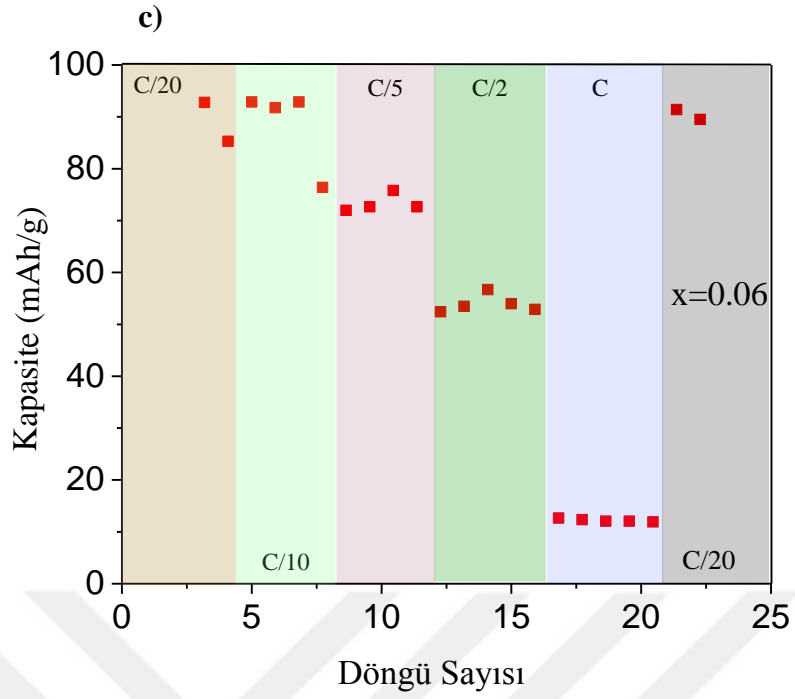
CV sonuçları değerlendirildiğinde 1. ve 2. numunelerin diğerlerinden daha iyi performans göstereceği fakat genel olarak beklenen yüksek akımın katkılama oranı arttıkça numunelerde farklı olarak değiştiği, kararlı artış veya azalışın gözlenemediği belirlenmiştir asıl performans analizini bize kapasite ölçümleri gösterecektir.

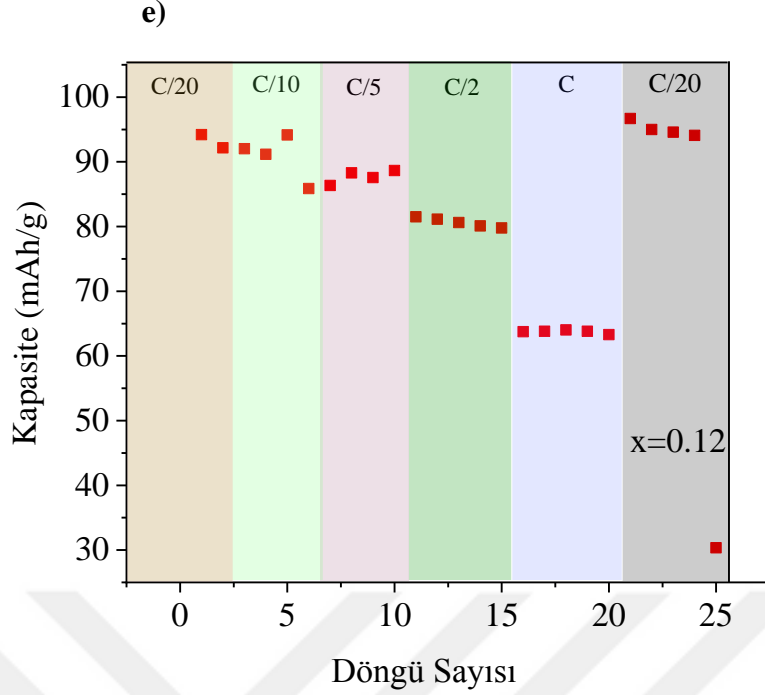
3.1.4.3. C-rate ölçümleri

Cam seramik yöntemiyle üretilmiş olan malzemelerin pil performansı analizleri için oda sıcaklığında, C/20, C/10, C/5, C/2, C ve tekrar C/20' ye gelecek şekilde ve 250 döngülük, her örneğin farklı ağırlıklarına bağlı olarak değişen akım değerlerinde C oranları ile ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.8.a, b, c, d ve e' de gösterilen analiz sonuçlarında her döngü sayısına ait kapasite değerleri şarj ve deşarj durumuna göre gösterilmektedir.

Genel olarak bakıldığında bütün malzemelerde şarj-deşarj hızının artmasıyla kapasitede düşüşün olduğu gözlemlenmektedir. Kapasitedeki düşüş ise üretilen hiçbir pil için istenen bir durum değildir. Özellikle C/20' de kapasite değerlerinin düzenli bit şekilde elde edilememesi, kapasitelerde hedef 150'lerde iken düşük kalması tüm piller için olumlu bir sonuç vaat etmemiştir. 0.09 kurşun katkılı pil kapasitesinin 120 mAh/g' a yaklaşması olumlu iken yüksek akımlarda hızlıca kapasite kaybına uğraması, kararlı kalamaması açıkça görülmektedir.





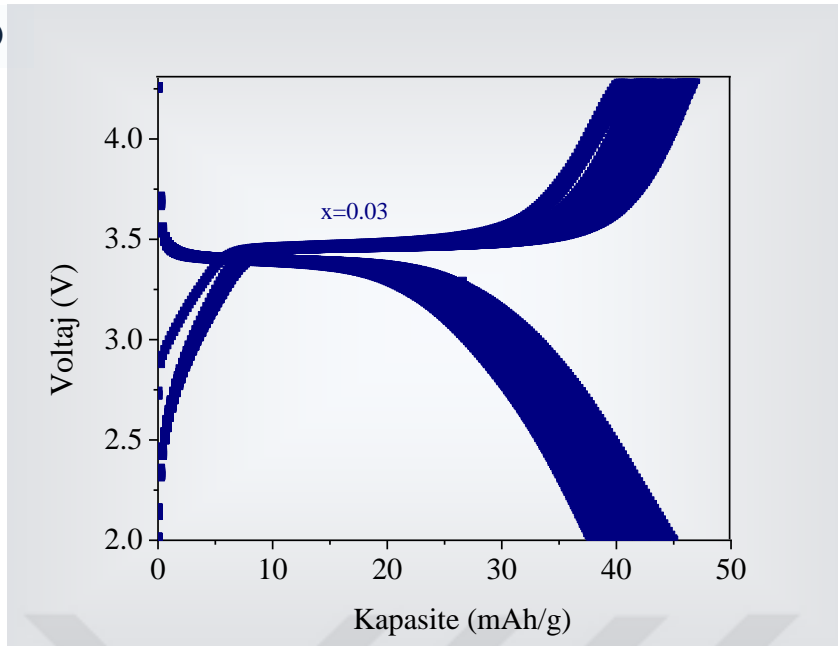


Şekil 3.8. Saf olarak üretilen ilk örneğin C-rate grafiği (a), 2. olarak üretilen ilk katkılı örneğin C-rate grafiği (b), 3. örneğin C-rate grafiği (c), 4.örneğin C-rate grafiği (d) ve son, en yüksek katkılı malzemenin C-rate grafiği (e).

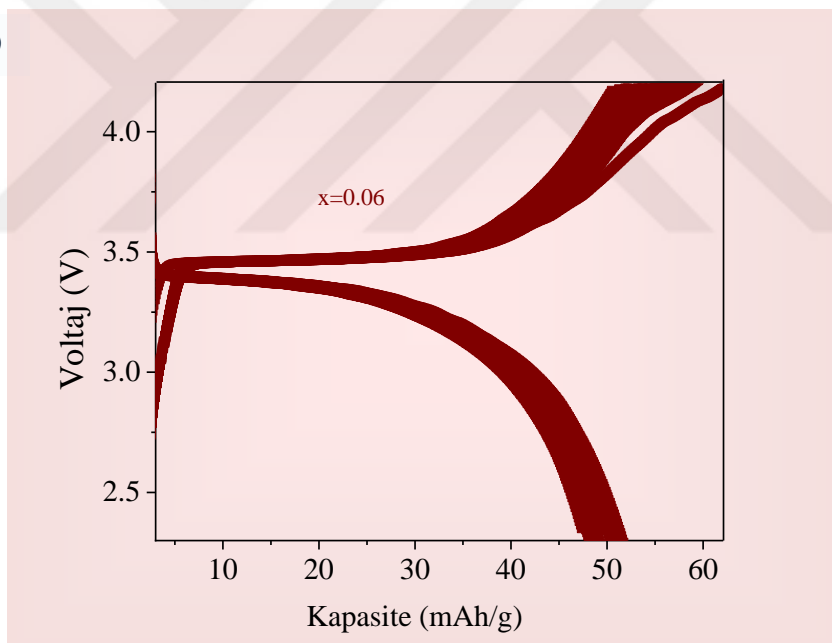
3.1.4.4. Kapasite analizi sonuçları

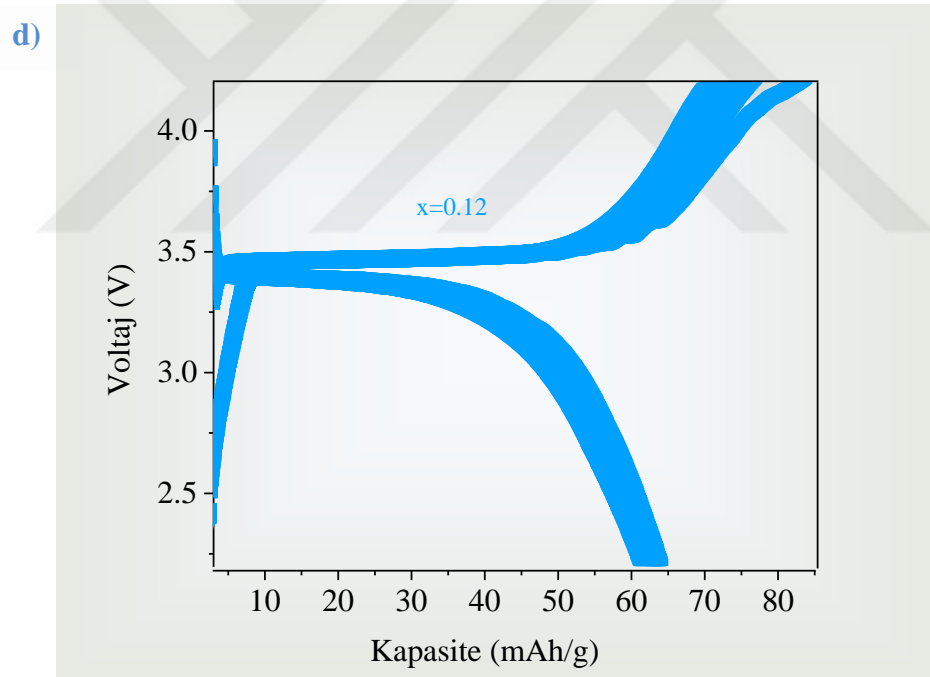
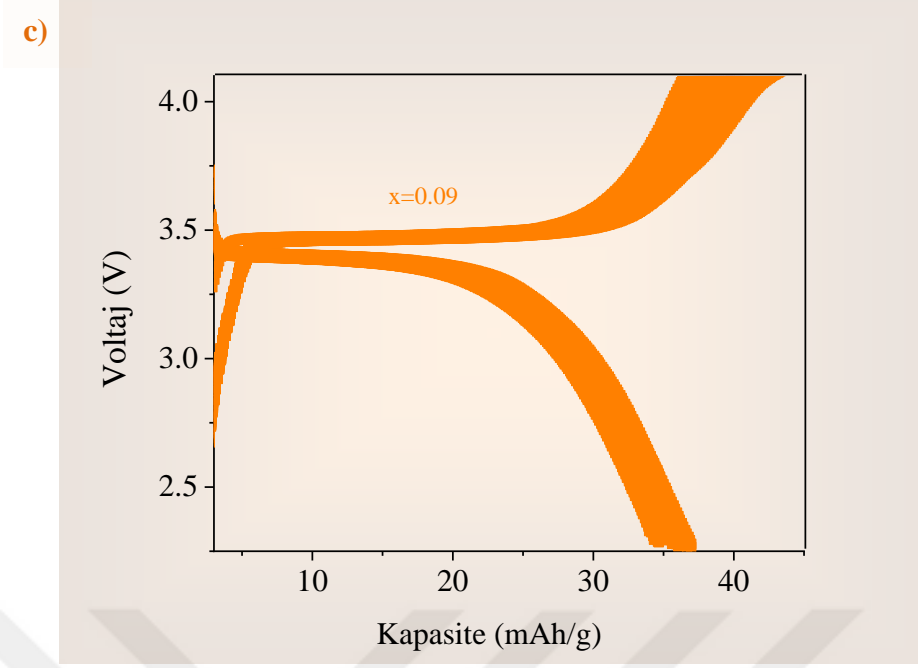
Pil performansı olarak en belirleyici analizlerden biri kapasite ölçümüdür. C/10' da 100 döngülük kapasiteleri incelenen örneklerde kapasitelerin grafikleri oluşturulmuştur. Şekil 3.9.' da gösterilen grafiklerde 2.0 – 4.3 V alınmış kapasite analizi sonuçları gösterilmektedir. Bu verilere göre $x=0.12$ ' nin beklenen kapasitenin altında olmasına rağmen diğer örneklere göre en iyi kapasitede olduğu görülmektedir. Tüm ölçümler oda sıcaklığında ve normal basınç altında yapılmıştır. Sırasıyla örneklerin kapasiteleri 45, 52, 38 ve 66 mAh/g olarak belirlenmiştir. Lityum iyon difüzyon hızının düşük sıcaklıkta yavaş olduğu bu sebeple de düşük sıcaklıklarda pil kapasitesinin de düştüğü bilinmektedir. N.Ş.A.' da yapılmış olan bu ölçümlerin yüksek sıcaklıklar ile tekrarlanmasında kapasitelerinin artabileceği düşünülmektedir.

a)



b)





Şekil 3.9. a) $x=0.03$ kapasite, b) $x=0.06$ kapasite, c) $x=0.09$ kapasite d) $x=0.12$ kapasite grafiği.

Batarya üretiminde geleceği açısından önemsenen en önemli kriterlerden biri kapasite kaybıdır. Deşarj ve şarj kapasiteleri arasındaki fark ne kadar fazlaysa kapasite kaybı o kadar çoktur. Kapasite kaybı ise istenen bir şey değildir. Zaten pil üretimi ve paketlenmesi itibarıyla diğer katotlara göre lityumda minimal de olsa %5 ile %10 arasında bir kayıp söz

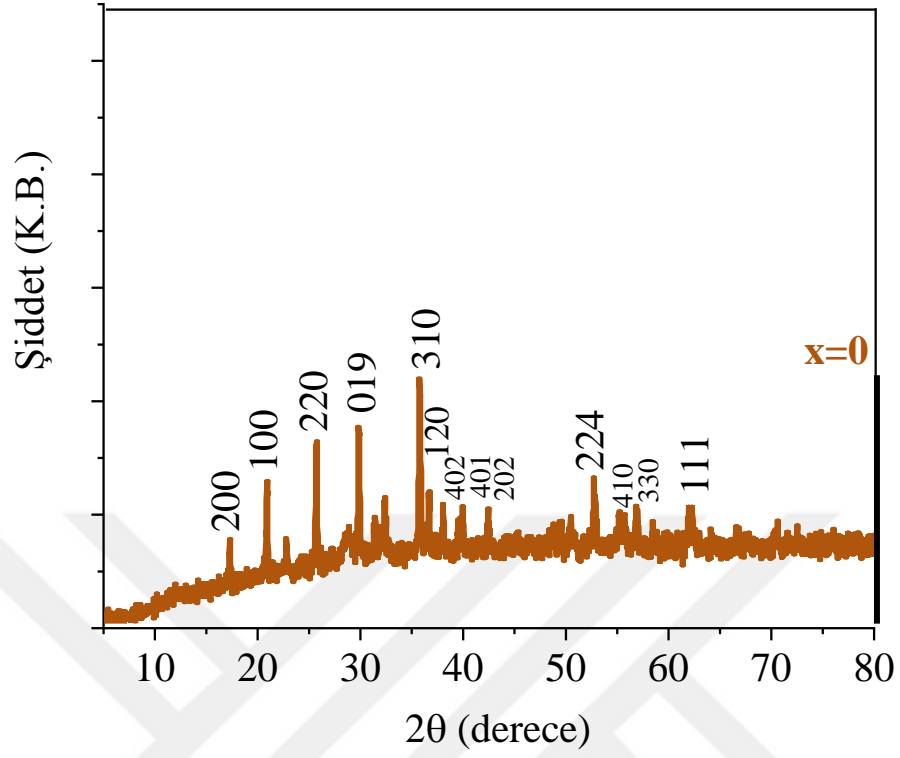
konusudur. Şekilde gösterilen kapasite analizlerinde en iyi sonucu veren $x=0.12$ oranlı son malzemede deşarj kapasitesi 85 mAh/g iken şarj kapasitesi 66 mAh/g olmuştur. 19 mAh/g'lık yani pilin yaklaşık %22' si oranında bir kapasite kaybı söz konusu olmuştur.

3.2. Katı hal ile LiFePO₄ için Yapı Özellikleri ve Sonuçları

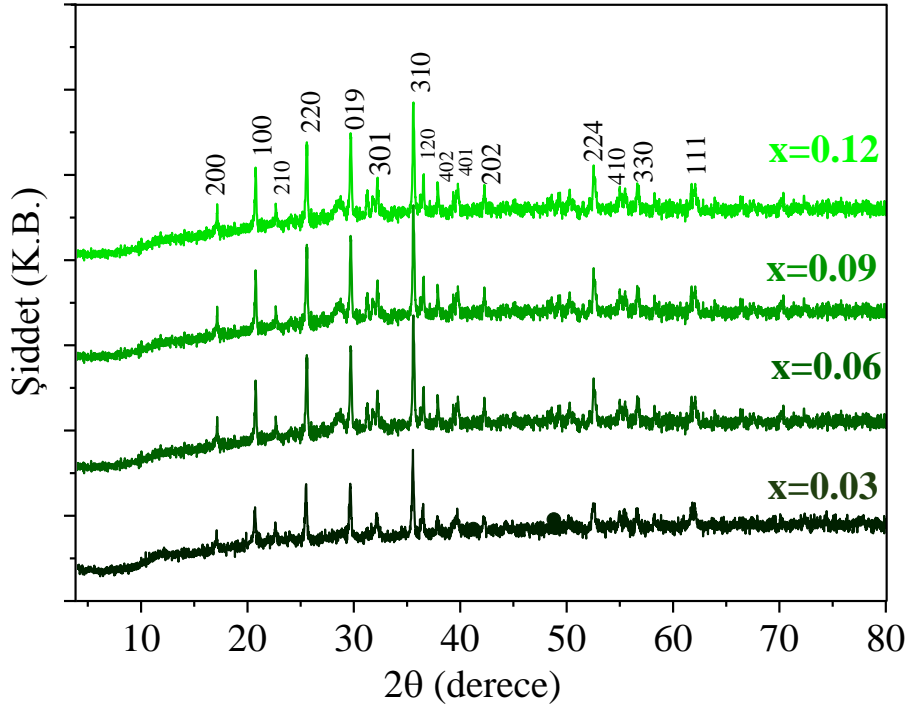
3.2.1. Fiziksel karakterizasyon analizi

3.2.1.1. XRD analizi

Olivin yapıdaki saf ve Pb katkılı LiFePO₄ malzemesi katı hal tepkimeleri yöntemi ile başarılı bir biçimde üretilmiştir. Literatür araştırmalarında elde edilen kırınım desenleriyle bu deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen XRD kırınım desenleri benzerlik göstermekte olup yine bu yapının cam seramik yönteminde de olduğu gibi, uzay grubu Pnma olivin LFP kristali olduğu görülmüştür. Katkılama oranları yine 0.03, 0.06, 0.09 ve 0.12 Pb olarak ele alınmıştır. X ışını incelemelerinde üretilen saf malzemenin XRD grafiği Şekil 3.10.'da gösterilmiştir. Malzemelerin kristalliklerinin iyi, safsızlık fazının da oluşmadığı görülmüştür. Şekil 3.11.' de üretilen örneklerin X ışını analiziyle elde edilen grafiklerinde şiddetli piklerden (100), (220), (019) ve (310)'in varlığı kristalleşmenin iyi olduğunu göstermektedir. Katkılama oranının aşamalı olarak artmasıyla XRD kırınım deseninde piklerde artış ve minimal düzeyde kaymalar meydana gelmiştir. Bu, aynı zamanda Fe-Pb yer değişimi ile malzemelerde stres ve deformasyona sebep olduğundan dolayı meydana gelmiştir. Meydana gelen bu dalgalanmalar ise Şekil 3.11.' de gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Saf ($x=0$) LFP malzemenin XRD kırınım deseni.



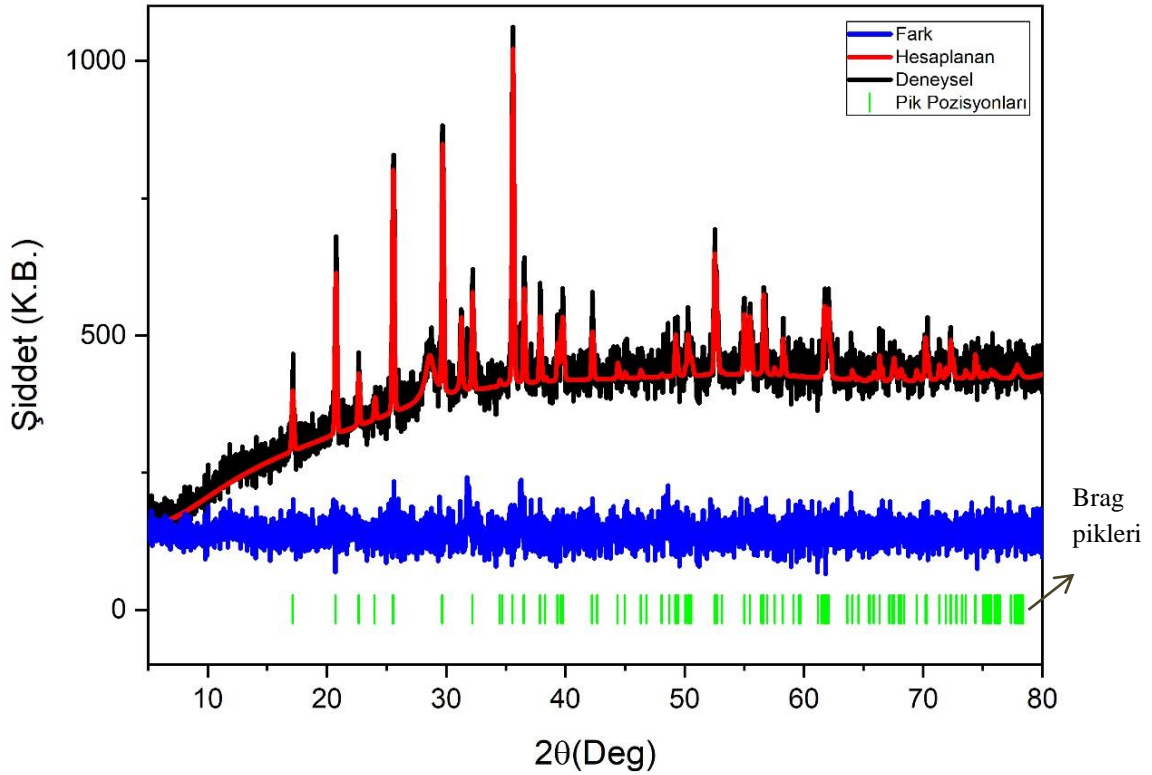
Şekil 3.11. Katı hal analiziyle üretilen $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ XRD kırınım deseni.

GSAS programıyla, üretilen katot malzemelerinin cif dosyası kullanımıyla Rietvelt-refinement yöntemine bağlı olarak birim hücre parametreleri, hacim oranları, W_r ve $V(\text{Å})$ değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.4). $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ malzemesinin deneysel, teorik ve brag pik pozisyonları $x=0.06$ örneği için Şekil 3.12.' de gösterilmiştir.

Katkılama oranı arttıkça kristal yapıdaki tabakalar arası mesafeyi temsil eden a parametresinin azaldığı görülmektedir; bu, boşluklu yapının azaldığı düşüncesini kuvvetlendirmektedir. Katkılamada ve malzeme üretiminde safsızlık fazının oluşumunu engellediği düşünülen, hem demir elementinin oksitlenmesini engellemek hem de malzeme iletkenliğini artırmak için karbon kaynağı olarak glikoz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) kullanılmıştır. Bu kullanımın iletkenliğe ve pil performansına etkisi elektrokimyasal analizlerde değerlendirilecektir.

Çizelge 3.4. Üretilen ($x=0.03, 0.06, 0.09$ ve 0.12) örneklerin örgü parametreleri.

Örnek	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	wR (%)
EA-2	10.318208 (±0.001205)	6.003031 (±0.000638)	4.690144 (±0.000612)	290.510 (±0.039)	5.60
EA-3	10.321928 (±0.000994)	6.003356 (±0.000568)	4.688992 (±0.000538)	290.559 (±0.066)	5.32
EA-4	10.320652 (±0.001402)	6.004961 (±0.000852)	4.689975 (±0.000789)	290.662 (±0.103)	5.85
EA-5	10.320586 (±0.001195)	6.002469 (±0.000684)	4.687623 (±0.000642)	290.394 (±0.082)	6.11



Şekil 3.12. $x=0.06$ örneği için $\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ ' ün Rietvelt-Refinement yöntemiyle elde edilmiş grafik.

XRD kırınım deseni ve elde edilen bu grafik, literatür ile birbirini destekler niteliktedir. Pik şiddetlerinin katılama oranı arttıkça artıyor olması, kristalleşmenin iyi gerçekleştiği ve Fe-Pb değişiminin gerçekleştiğini göstermektedir. Yapılan hesaplamada kristal yapıdaki Pb^{+4} iyonlarının aşamalı olarak artırılmasıyla kristallenmenin birim hücre hacminde azalmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu azalmanın, Li^+ iyonlarının da yerleşme / ayrılma reaksiyonlarında etki yaratacağı düşünülmektedir. Örneklerin katılama oranı arttıkça c kristal parametresinin azalıyor olması Pb elementinin kristal yapıda birim hücrede çözünmesinin azaldığını ve boşluklu yapının da azaldığını göstermektedir.

Üretilen malzemelerde katılama oranı arttıkça oksijen derişiminin de arttığı bilinmektedir. Malzeme içindeki oksijen miktarı arttıkça FeO_6 deformasyonu gerçekleşmektedir. Bu deformasyon pil performansını elektrokimyasal olarak olumsuz etkilese de, küçük oranlarda bir deformasyon olması nedeniyle performansı düşüren büyük sebeplerden biri sayılmayacaktır. Malzemedeki oksijen derişimi miktarı Çizelge 3.5.' de gösterilmektedir.

Çizelge 3.5. Kurşun katkılı malzemelerde hesaplanan oksijen konsantrasyonu.

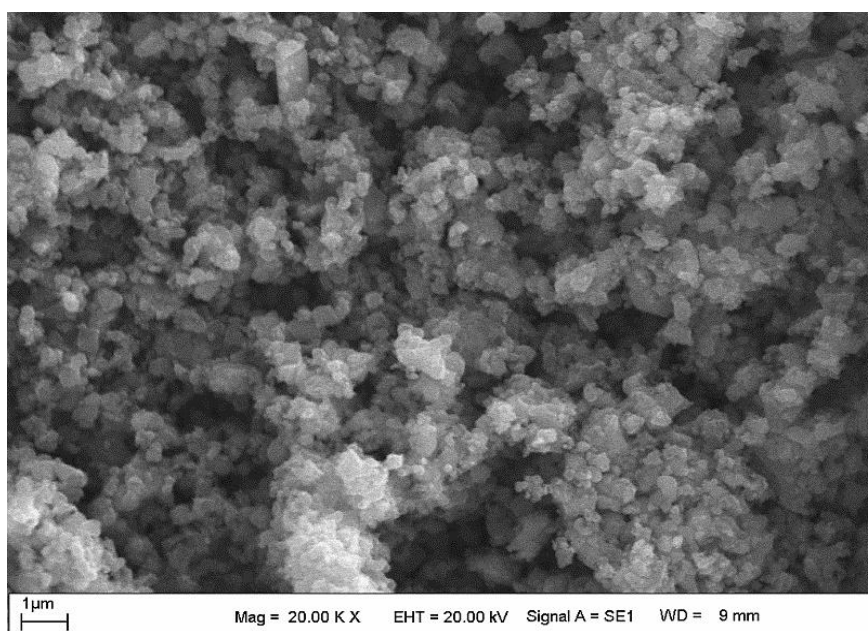
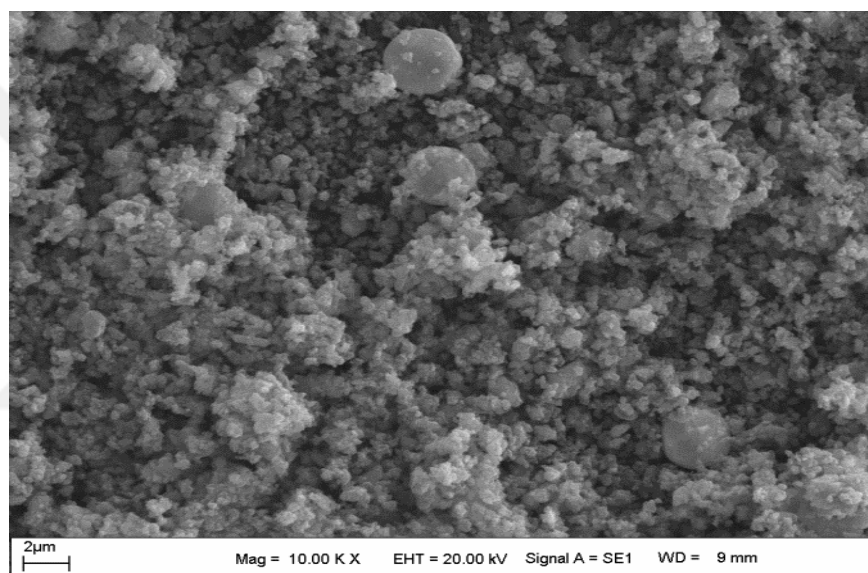
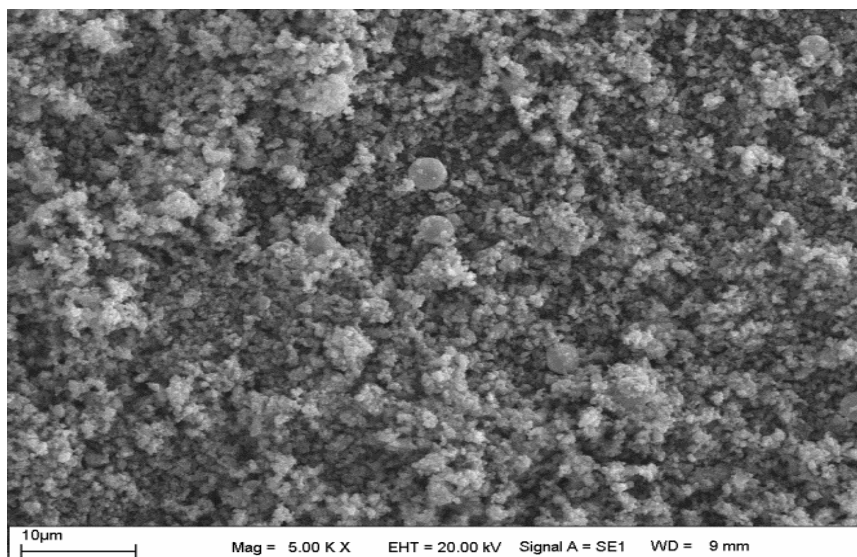
Üretilen Malzeme	Oksijen konsantrasyonu (y- oranı)
$\text{Li}_{1,4}\text{FePO}_4$	0
$\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{0,97}\text{Pb}_{0,03}\text{PO}_4$	0,03
$\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{0,94}\text{Pb}_{0,06}\text{PO}_4$	0,06
$\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{0,91}\text{Pb}_{0,09}\text{PO}_4$	0,09
$\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{0,88}\text{Pb}_{0,12}\text{PO}_4$	0,12

Çizelgede belirtilen y-oranı $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{K}_x\text{PO}_{4+y}$ formülüne göre hesaplanmıştır. Burada ‘K’ ile belirtilen katkılanan malzemedir. Katı hal reaksiyonu ile üretilen bu malzemede katkılanan madde Pb olduğundan dolayı K yerine Pb koyularak katkılama oranlarıyla belirlenen hesaplamalarda katotlarda oluşan oksijen derişimi bu şekilde hesaplanmıştır.

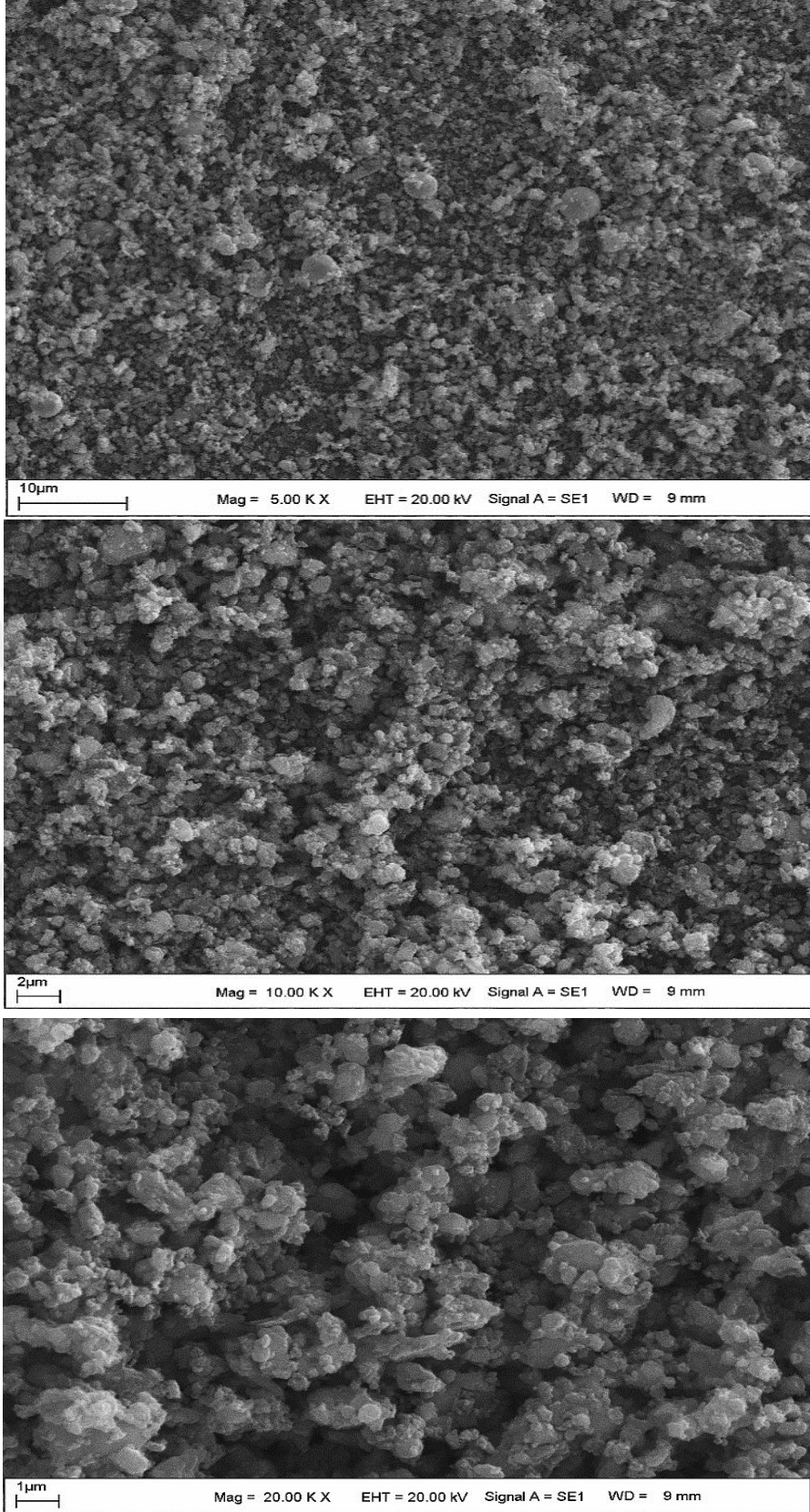
3.2.1.2. SEM görüntü analizi

Katı hal yöntemi ile üretilen saf LiFePO_4 ve katkılı ($x=0,03-0,06-0,09-0,12$) $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ ün toz olarak hazırlanmış örneklerinden alınan yüzey oluşumları 5.000 kx, 10.000kx ve 20.000 kx büyütmede SEM analizleri ile elde edilmiştir. Elde edilen analiz görüntülerinde küresel yapıda tanecikler görülmüştür. Yapılan araştırmalarda da katı hal reaksiyonuyla üretilen malzemelerde küresel tanecikli yapıların oluşu, rengin siyahtan griye dönüşmesi elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Görüntü analizlerinde saf ve katkılama miktarı az olan örneklerin (Şekil 3.13.a,b) tanecik boyutlarının küçük olup, katkılama miktarı arttıkça (Şekil 3.14.a,b) birleşerek büyüdüğü görülmektedir.

a)

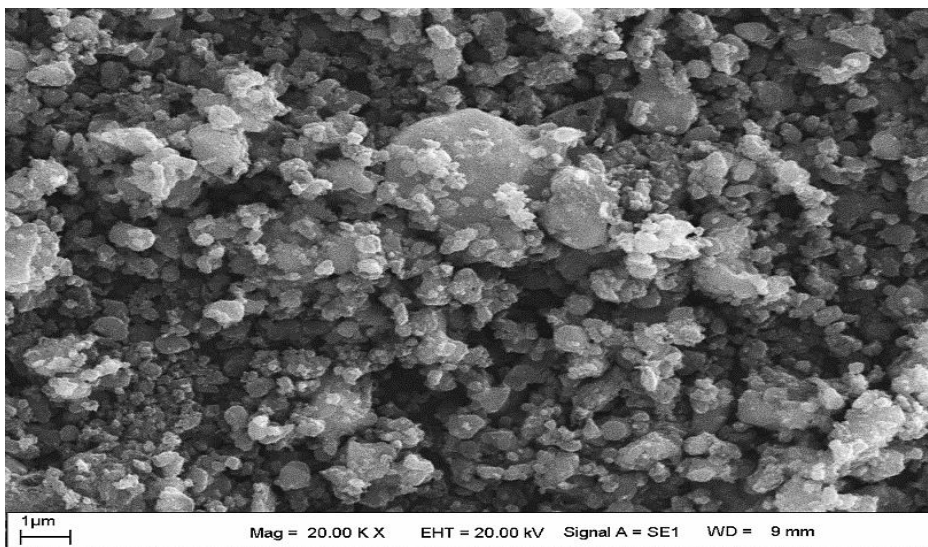
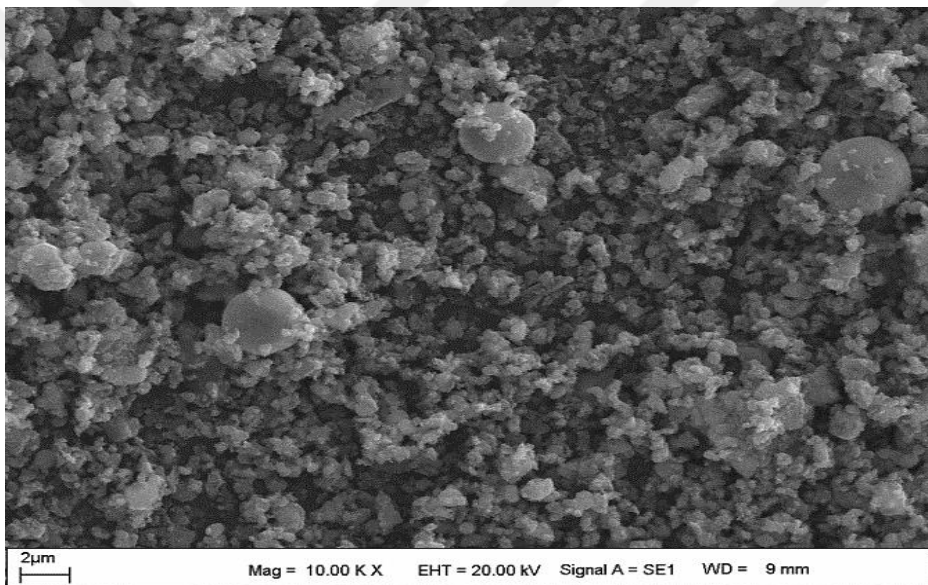
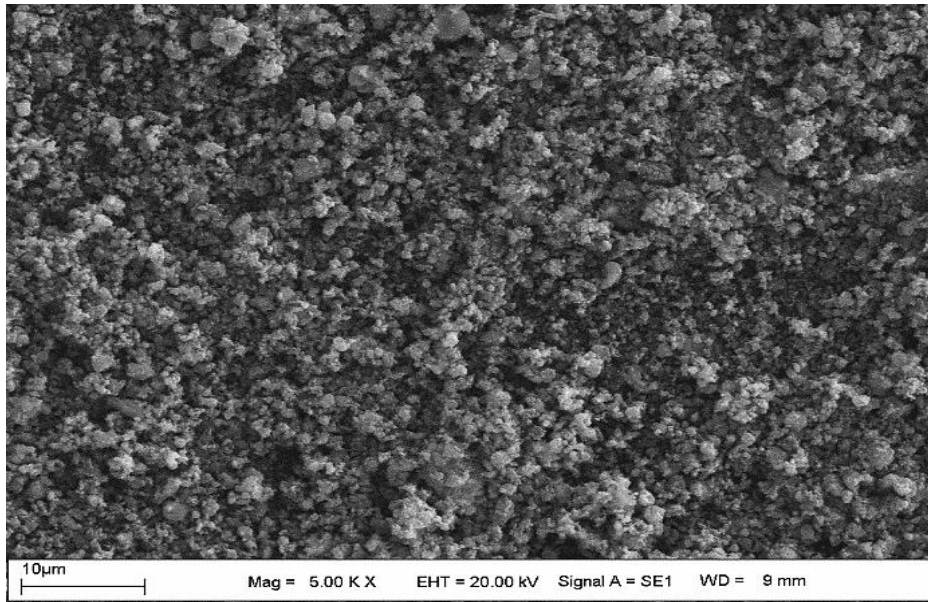


b)

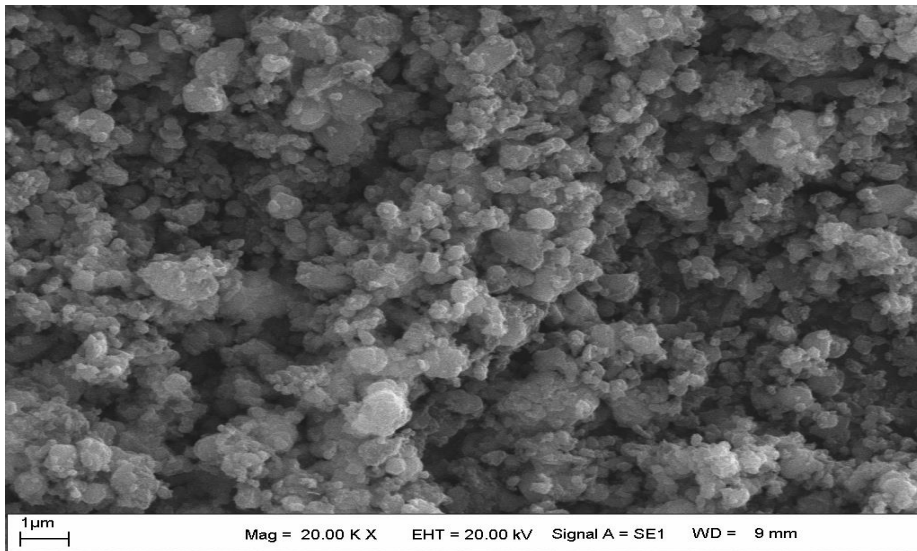
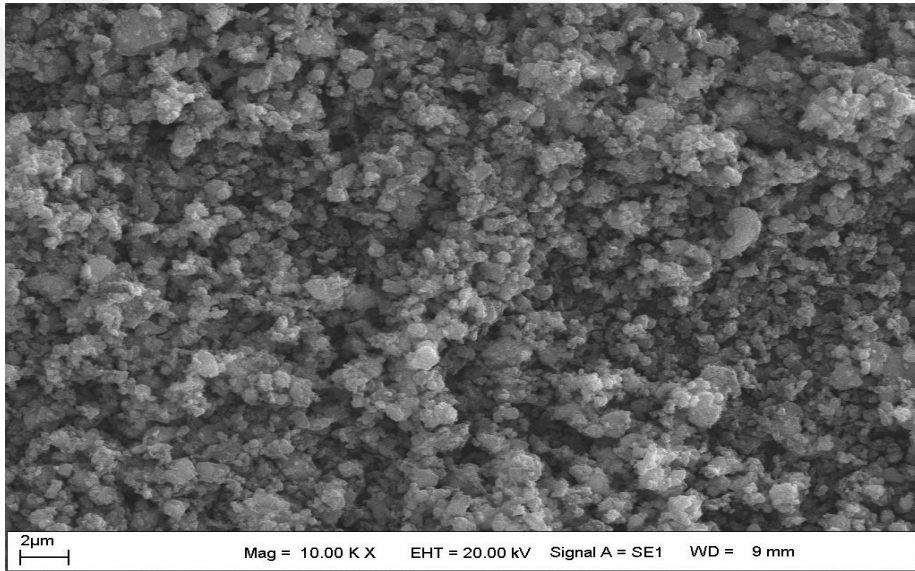
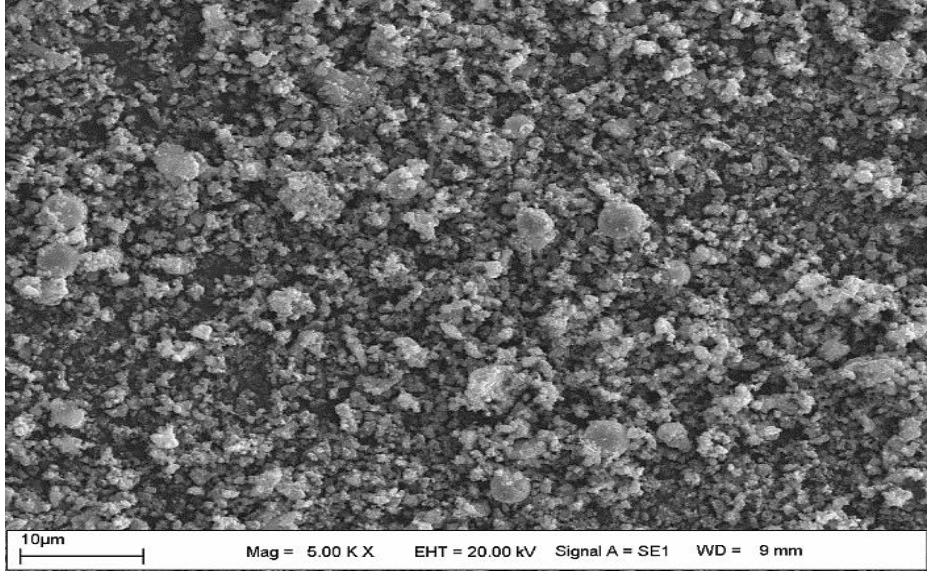


Şekil 3.13. Pb, $x=0.03$ katkılı (a) ve $x=0.06$ katkılı (b) malzemelerin SEM görüntüleri.

a)



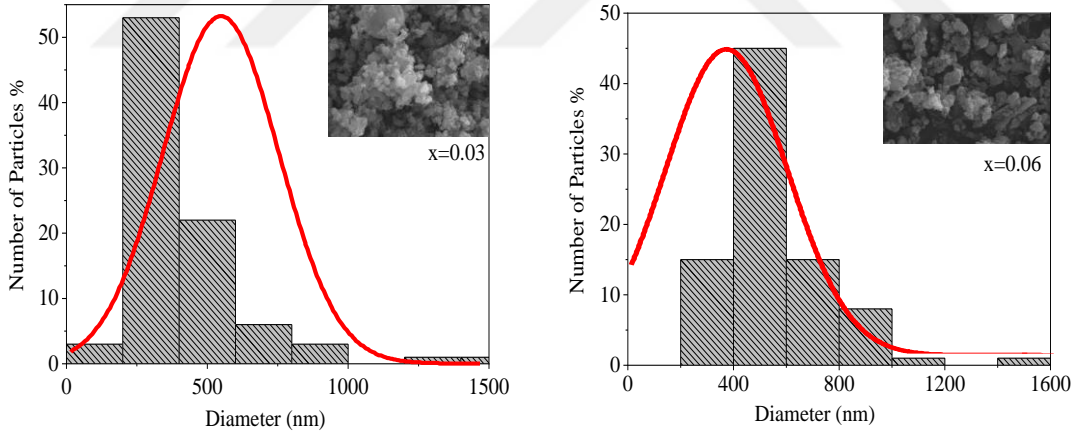
b)

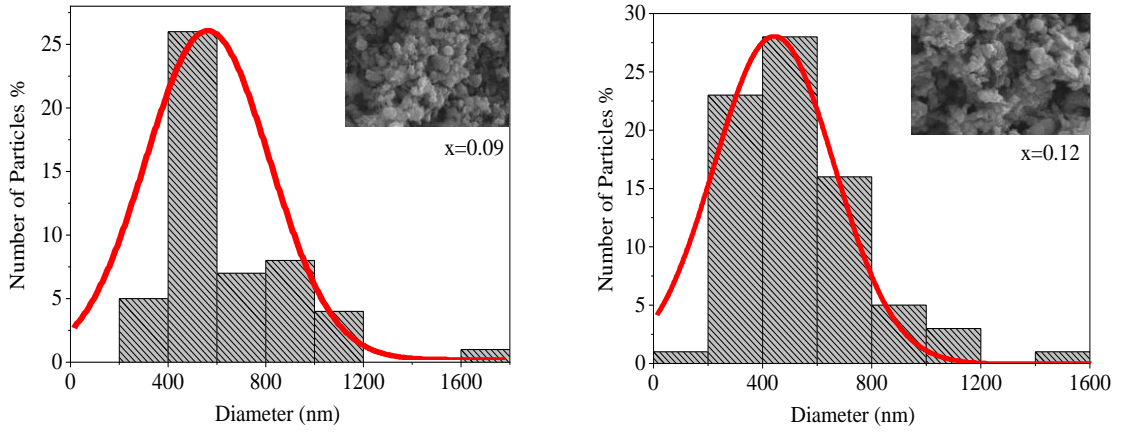


Şekil 3.14. Pb, x=0.09 katkılı (a) ve x=0.12 katkılı (b) malzemelerin SEM görüntüleri.

Tanecik boyutlarının küçük olması için üretilen malzeme deneysel aşamada elde ve öğütücüde öğütülmüştür. SEM görüntü analizinde yakınlaştırma pikseli taneciğin boyutuna göre ayarlanmaktadır. Tanecik boyutu büyük olan üretimlerde yakınlaştırmaya daha az ihtiyaç duyulurken, tanecik boyutu küçük olan üretimlerde yakınlaştırma daha fazla gerekmektedir. Bu analizde 5, 10, 20, 40 ve 60 bin kx' lik büyütme oranları ile görüntü alınmıştır. Elde edilen en net veriler paylaşılmış ve tanecik şeklinin belirsiz, homojen olarak küresel ve küçük olduğu gözlemlenmiştir. Tanecik boyutunun küçüklüğü katkılamayla kristal yapıda küçülmeye aynı zamanda da lityum iyonlarının ayrılma ve yerleşme tepkimelerindeki difüzyon mesafesiyle hızını artıracığı için daha fazla lityum iyon hareketliliğini sağlayacağı gözlemlenmiştir. Küresel tanecik yapılarının varlığı pil performansını artıracığı için oldukça önemlidir.

Image J programı ile, katkılanmış malzemelerin tanecik boyutları hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda tanecik boyutlarının genel olarak 350-550 nm boyutlarında olduğu görülmektedir. Şekil 3.15.' te tanecik boyutlarının istatistiksel grafiği ve Çizelge 3.6.' da tanecik boyutlarının katkılamaya bağlı olarak değişimi verilmiştir.





Şekil 3.15. $x=0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ Pb-katkılama oranlarındaki malzemelerin SEM görüntüleri ile Image J tanecik boyutu hesaplamaları.

Literatürde de olduğu gibi katkılama oranı arttıkça tanecik boyutu da büyümüştür. Bunun taneciklerin birleşerek homojen bir şekilde büyümesinden kaynaklandığı bilinmektedir. Tanecik boyutları XRD analizinde belirtilen iyonik yarıçaplar ile örtüşerek kristal yapının küçüldüğü gözlemlenmiştir.

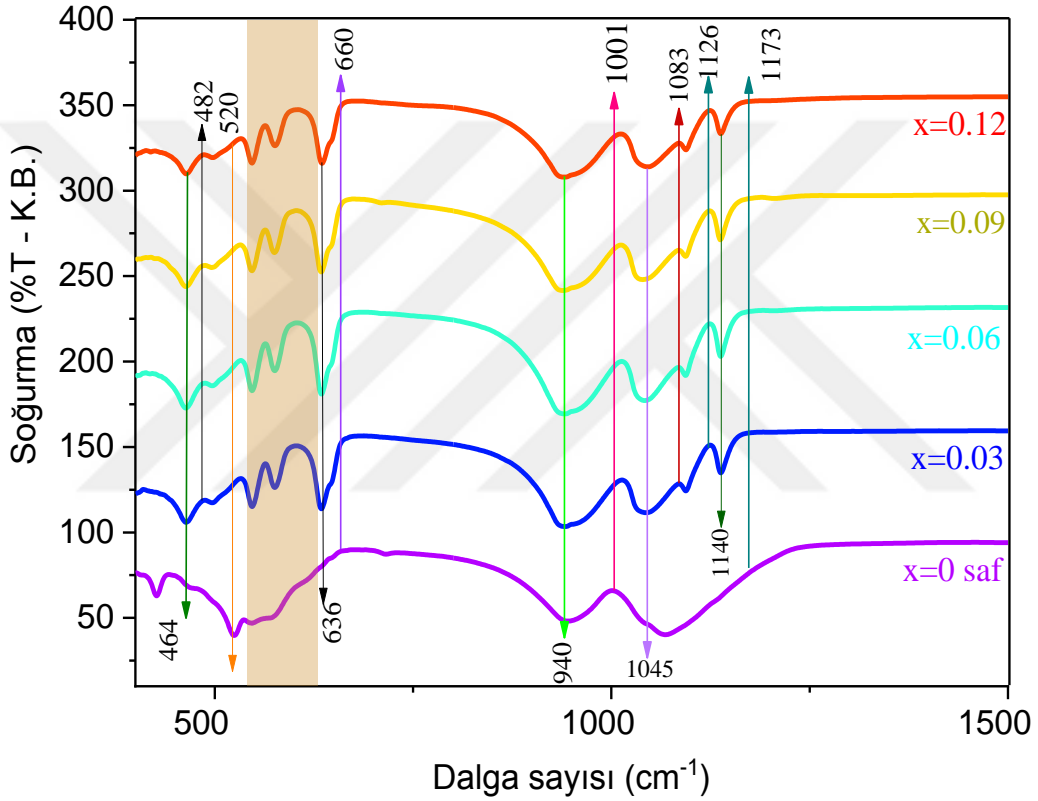
Çizelge 3.6. Pb katkılı LiFePO_4 katot malzemelerinin SEM görüntülerinden elde edilen ortalama tanecik boyutları ve ortalama sapmaları.

Malzeme	Ortalama Tanecik Boyutu (nm)
$\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{0.97}\text{Pb}_{0.03}\text{PO}_4$	234.71 ± 355.19
$\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{0.94}\text{Pb}_{0.06}\text{PO}_4$	306.01 ± 500.99
$\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{0.91}\text{Pb}_{0.09}\text{PO}_4$	238.3 ± 515.38
$\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{0.88}\text{Pb}_{0.12}\text{PO}_4$	456.96 ± 474.39

3.2.1.3. FTIR analizi

Fourier serisi dönüşümünden yola çıkılarak ele alınan FTIR analizi malzemenin lokal olarak incelenmesinde önemli bir veridir. 350°C 10 saat ve 650°C 12 saat iki ayrı ısıl işleme tabi tutularak yapılan katı hal sentezi ile üretimde elde edilen $\text{Li}_{1.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ ' ün saf ve farklı oranlarda katkı, toz numunelerinin FTIR analizi yapılmıştır.

FTIR spektroskopisi ölçümlerinden oluşturulan grafik Şekil 3.16.' da gösterilmiştir.



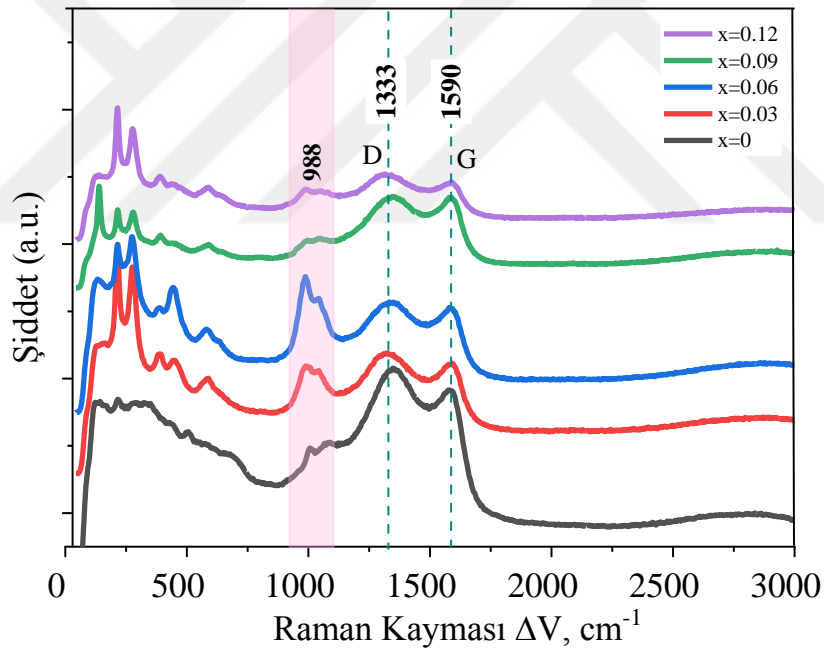
Şekil 3.16. Üretilen malzemelere ait FTIR spektrumları.

Grafikte elde edilen 464, 520, 630 ve bunlar arasında oluşan diğer iniş ve çıkışların Fe-O bağından kaynaklandığı, PO_4^{3-} anyonlarının bağ titreşiminin de meydana geldiği, saf malzemede bu dalgalanmanın daha erken gerçekleştiği görülmüştür. Bu farklılık katkılama ile Fe-Pb atomları yer değişiminin gerçekleştiğini, katkılamamanın hedeflenen düzeyde olduğunu göstermektedir. 940, 1001, 1173 ve bu bölgede gerçekleşen genişlemiş ve sıklığı azalan dalgaların, serbest fosfat iyonlarından kaynaklandığı ve P-O bağlarının varlığı tespit

edilmiştir. 520 ve 636 aralığındaki farklı renkle boyalı olarak gösterilen dalgaların saf olarak üretilen malzemede oldukça yaygın hatta yok denilecek kadar küçük titreşimler olarak gözlemlenmesi oldukça dikkat çekicidir. Bunun sebebi saf malzemede Pb katkılmasının olmayışı demirin varlığında analizin gerçekleşmesidir. Kurşun katkılması malzemede daha fazla bağ oluşumuna, bu bağlardan kaynaklanan bağ gerilimi-streslerine ve titreşimlerine, yer değişimi hareketliliğine sebep olmuştur. Pik değerlerinin belirlenmesi grafikte x koordinatlarına bağlı olarak yapılmıştır. 630 – 940 pikleri arasındaki geniş salınım, glikoz ile ısıtılma işlemine tabi tutulan malzemede karbon kaynağının varlığını simgelemektedir.

3.2.1.4. Raman spektroskopisi analizi

Karbon mikro yapısını gözlemlemek için yapılan raman spektroskopisi analizi sonuçları değerlendirilecek olursa, Şekil 3.17.' de gösterilmektedir.



Şekil 3.17. Raman spektrumu.

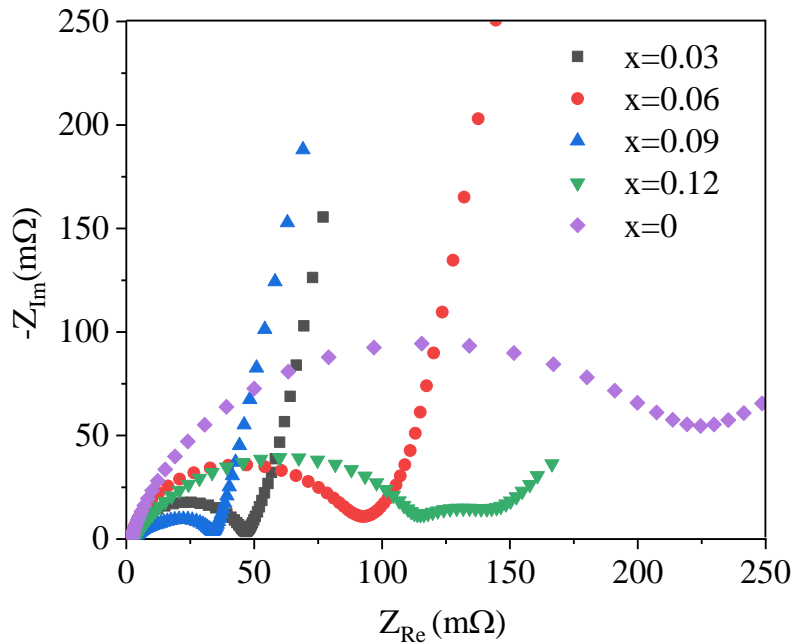
Literatüre göre güçlü bir raman zirvesinin beklendiği 900-1000 raman kayması bandında 988 cm^{-1} ' de pik oluşumu gözlemlenmiştir. Bu dalgalanmanın, saf LiFePO_4 için tespit edilen PO_4 grubunun simetrik titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Raman analizi sonucunun XRD ve FTIR analizi sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. 1333-1590 cm^{-1} aralığı; D (düzensiz karbon titreşimi) – G (düzenli- grafit karbon titreşimi) bandı

olarak isimlendirilmektedir. Burada D bandının G bandına oranı I_D/I_G yoğunluk olarak bilinmekte ve 0,84 olarak hesaplanmıştır. Yoğunluk ne kadar küçük ise, grafit karbon derecesi de o kadar yüksek olacaktır [85].

3.2.2. Elektrokimyasal analiz sonuçları

3.2.2.1. EIS analizi

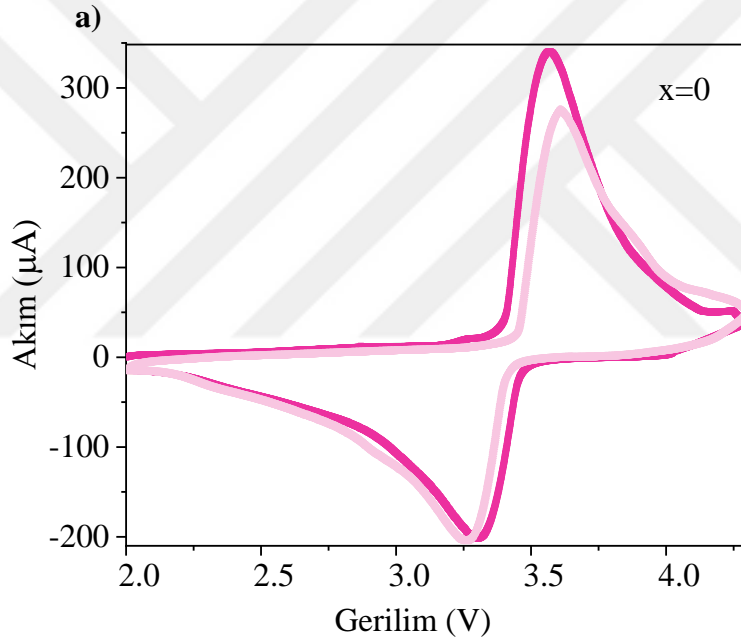
Katı hal tekniği ile üretilen katotlardan elde edilmiş olan CR2032 jeton piller elektrokimyasal analizlere alınmak üzere ilk olarak $x=0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ oranlarındaki katkılamalarla meydana getirilen piller EIS testinden geçirilmiştir. Bu test ile pillerin direnç performansları incelenmiştir ve elde edilen datalar grafiğe dökülerek Şekil 3.17.' de gösterilmiştir. Burada empedansı en düşük pil 0.09 kurşun katkılı pil iken, empedansı en yüksek pil saf LFP' dir. Bu grafiği etkileyen en büyük etmen elektrolit kullanımı ve katot ağırlığıdır. Katkılama oranı arttıkça doğrulmanın azaldığı ve direnç değerinin daha yüksek seyrettiği gözlemlenmiştir. Bu görüntü en fazla katkılı pilde oldukça belirgindir. Katkılamalara bağlı olarak doğru orantılı olmamakla birlikte pillerde yaşanan direnç değeri farklılıkları pil performansında da olumlu veya olumsuz etkilere sebep olacaktır. Üretilen pillerde beklenen, direncin düşük olması böylece daha yüksek akım çekebilmesi, buna bağlı olarak da voltaj toleransının fazla ve hatta yüksek değerlere ulaşabilmesidir.

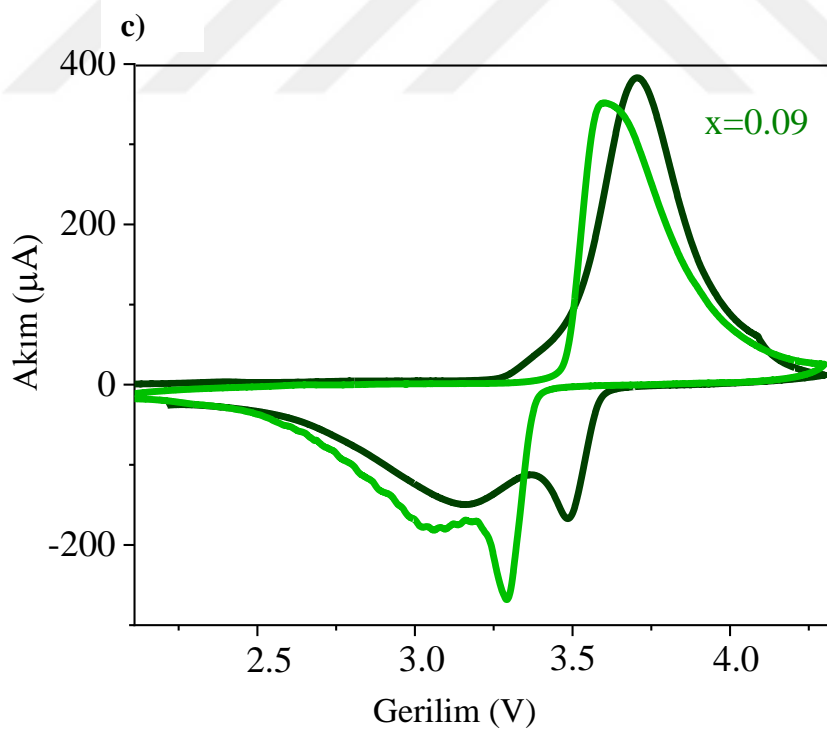
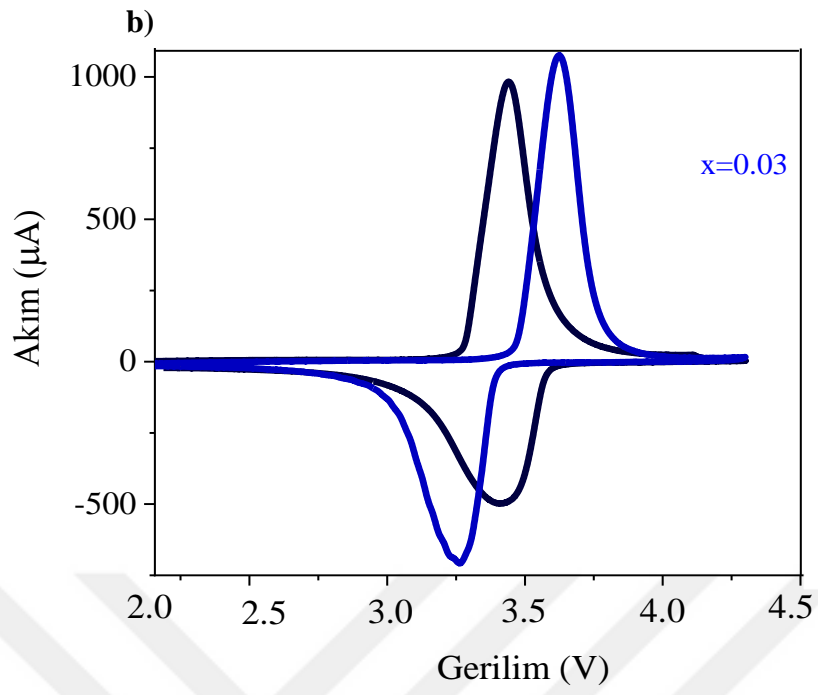


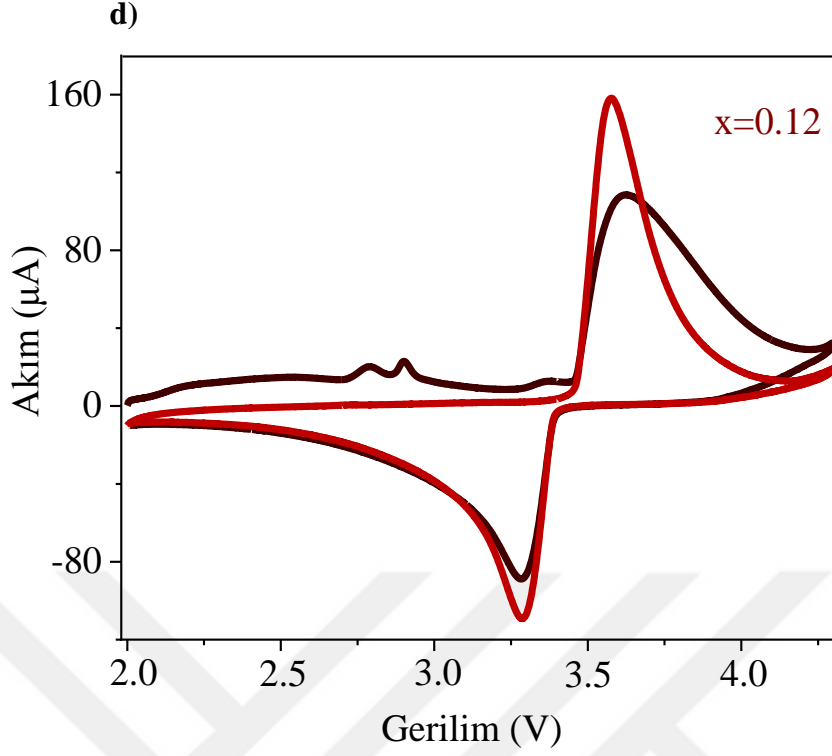
Şekil 3.18. Üretilen pillerin EIS grafiği.

3.2.2.2. CV analizi

Pillerin şarj edilebilir olup olmadığını tespit edebilmek için, üretilen $x=0$ ve $x=0.03$, 0.06 , 0.09 , 0.12 oranlarında katkılanmış malzemelerin, jeton piller haline getirilmesiyle CV analizleri yapılmıştır. Bu analizler $0,1$ mV/s tarama hızında 2.0 ile $4.3V$ sabit gerilimleri uygulanarak dönüşümlü olarak elde edilen grafiklerin değerlendirmeleri yapılmıştır. Grafikler incelendiğinde anodik ve katodik piklerin görülmesi üretilen CR2032 jeton pillerin şarj edilebilir olduğunu göstermiştir. Meydana gelen bu anodik ve katodik pikler, lityum iyonlarının difüzyon yeteneklerinden ve malzemedeki kristal yapının polarize yapısından kaynaklanmaktadır. Şekil 3.19.' da a, b, c ve d şıkları ile, analizi yapılmış jeton pillerin grafikleri gösterilmektedir.

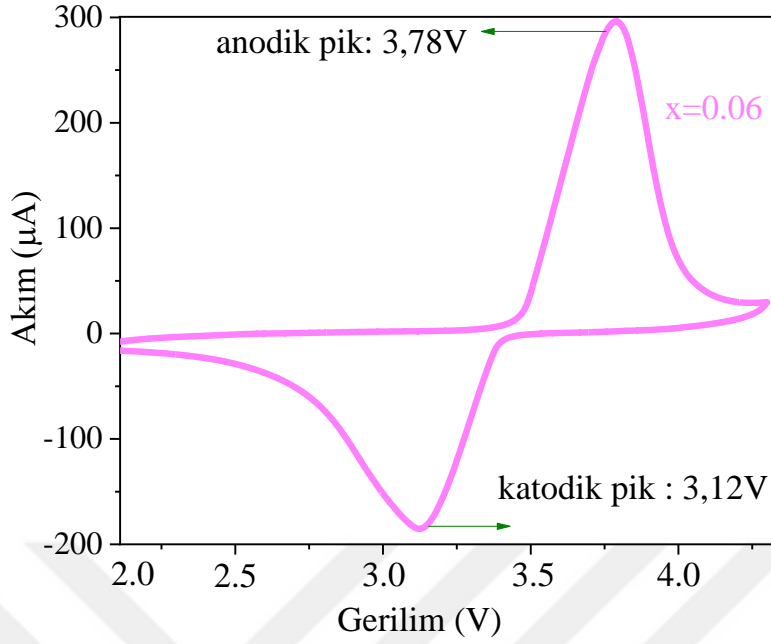






Şekil 3.19. $x=0$ saf LFP pilin cv grafiği (a), $x=0.03$ katkılı pilin cv grafiği (b), $x=0.09$ katkılı pilin cv grafiği (c), $x=0.12$ katkılı pilin cv grafiği (d).

Şekil 3.19.' da da görüldüğü gibi anot ve katot pikleri arasındaki fark azdır. Bunun sebebi katot tarafından difüzyon hızının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. En fazla pik yani en yüksek akım değerine $x=0.03$ ve $x=0.06$ (Şekil 3.20) oranında katkılama yapılan malzemede görülmüştür. Bunun sebebinin periyodik cetvelde katkılama maddesi olarak kullanılan Pb iyonlarının değişimi hedeflenen Fe iyonlarının yarıçapından küçük olup, yerleşim ile birim hacmin küçülmesine sebep olması ve Li iyonlarının sayıca artışına sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda katot malzemelerin ağırlıklarındaki farklılık, özellikle ağır katotlarda yüksek cv pikleri olarak yansımaktadır. Katkılama arttıkça bu piklerin daha azaldığının gözlenmesi ise taneciklerin büyümesi ve kristal yapıdaki Pb elementinin çözünmesinden dolayı Li^+ iyonlarının hareket alanının kısıtlanmasından dolayıdır.

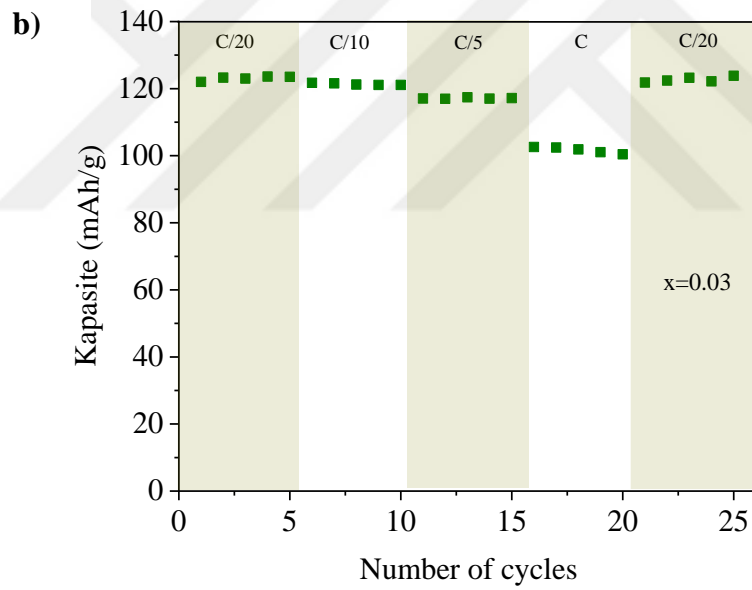
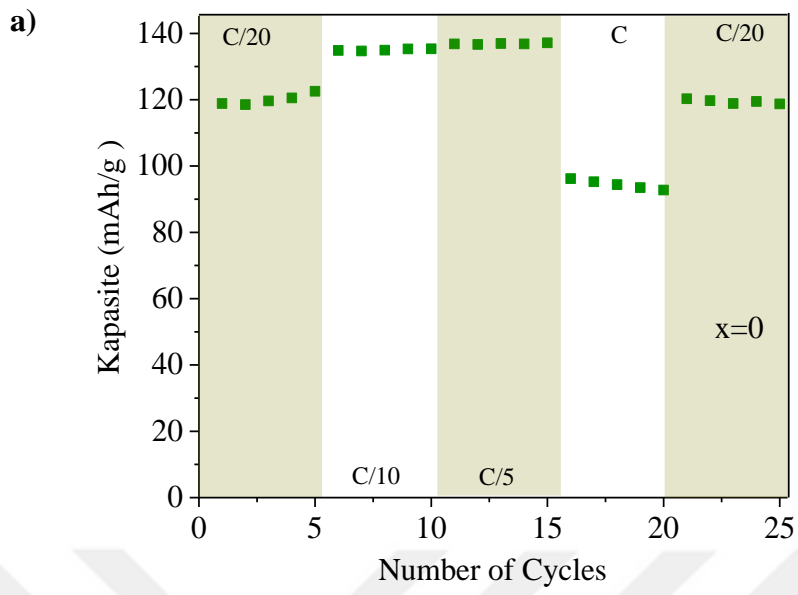


Şekil 3.20. x=0.06 katkılı jeton pilin deşarj cv grafiği.

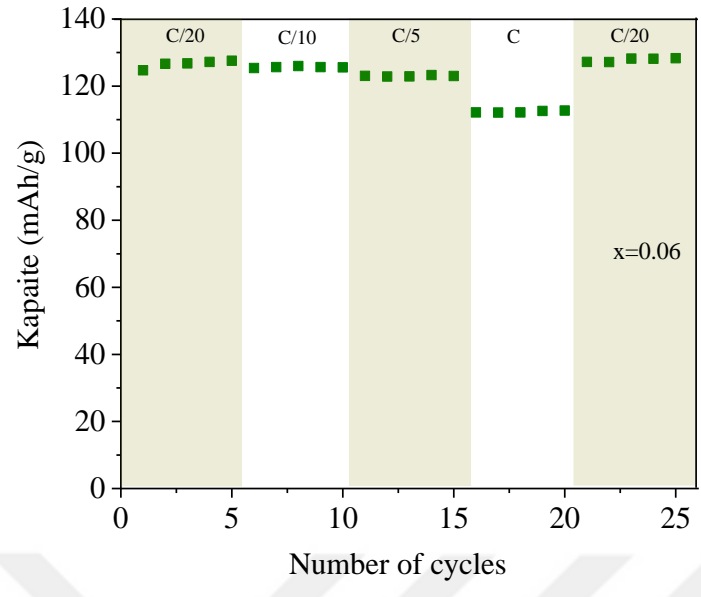
Şekil 3.19.' da x=0.06 katkılı pilin deşarj cv grafiği ayrıca verilmiştir. Anodik ve katodik piklerin daha iyi görülebilmesi için grafik ayrıca verilmiştir. 3,78 V anodik pik, 3,12 V katodik pikin meydana geldiği pilde, akım değerlerinin $\sim 300 \mu\text{A}$ ile $\sim (-200)\mu\text{A}$ ' de olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek katkılama ile elektrokimyasal potansiyel aralığında artış olduğu ve piklerdeki keskinliğin azaldığı gözlemlenmiştir.

3.2.2.3. C-rate ölçümleri

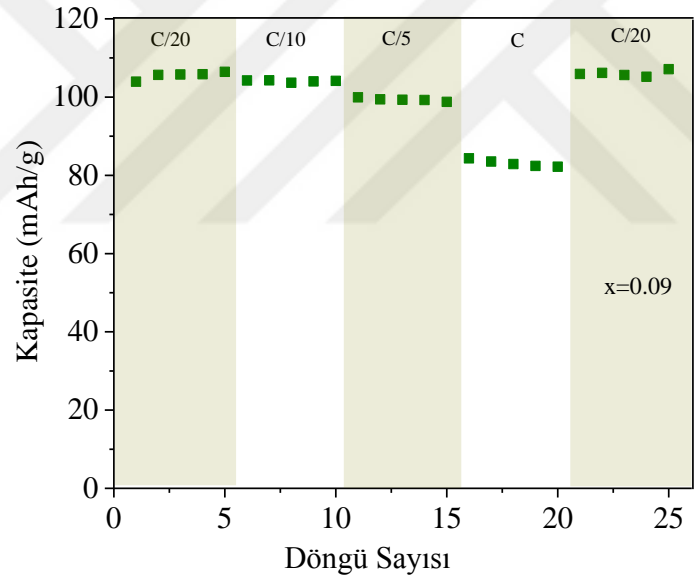
Katı hal sentezi ile üretilen Pb katkılı $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ katot malzemelerinin x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12 oranlarındaki CR2032 pillerin farklı tarama hızlarındaki kapasite değişimleri c-rate analizi ile incelenmiştir. Bu analizin farklı C oranlarında yapılmasından dolayı c-rate olarak adlandırılan bu ölçümler, pil performansı için ve ticari pil üretimi açısından oldukça önemlidir. Bu ölçümler tüm üretilen piller için C/20, C/10, C/5, C ve tekrar C/20' ye dönecek şekilde yapılmıştır. C oranı arttıkça kapasite değeri düşmektedir. Bunun nedeninin tarama hızının artmasıyla difüzyon hızının artması olarak düşünölmektedir. Bu nedenle C/20' de yüksek olan kapasitenin C oranında daha düşük olduğu görölmüştür. Şekil 3.21.' de üretilen jeton pillerin c-rate grafikleri verilmiştir.

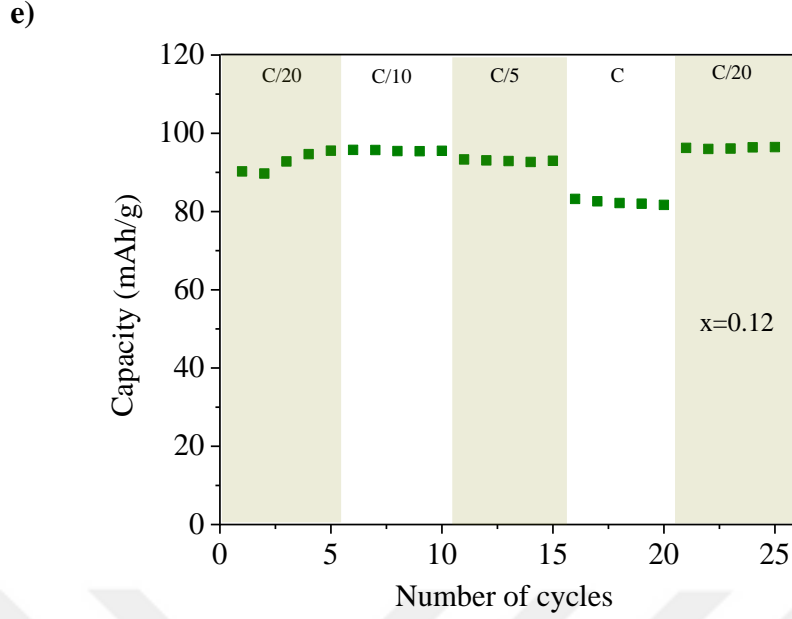


c)



d)





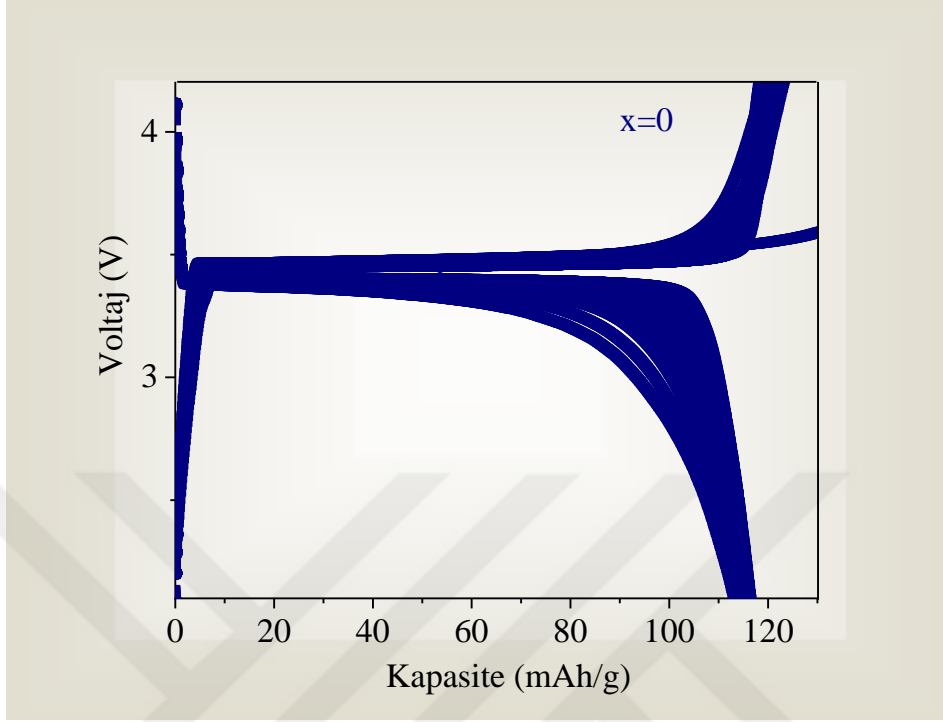
Şekil 3.21. Üretilen $x=0$ (a), $x=0.03$ (b), $x=0.06$ (c), $x=0.09$ (d) ve $x=0.12$ (e) jeton pillerin c-rate grafikleri.

Elde edilen data'lara bağlı olarak çizilen grafiklerde de görüldüğü gibi c-rate ölçümlerine bağlı en yüksek kapasite $x=0.06$, ardından $x=0.03$ katkı oranındaki pile ait ve yaklaşık 140 ile 125 mAh/g kapasitede olduğu görülmüştür. Saf LFP c-rate ölçümünde 135 mAh/g kapasiteye çıktığı görülmüş fakat farklı C oranlarında $x=0.06$ Pb katkılı pilin sergilediği kararlı ve yüksek kapasiteye denk gelememiştir.

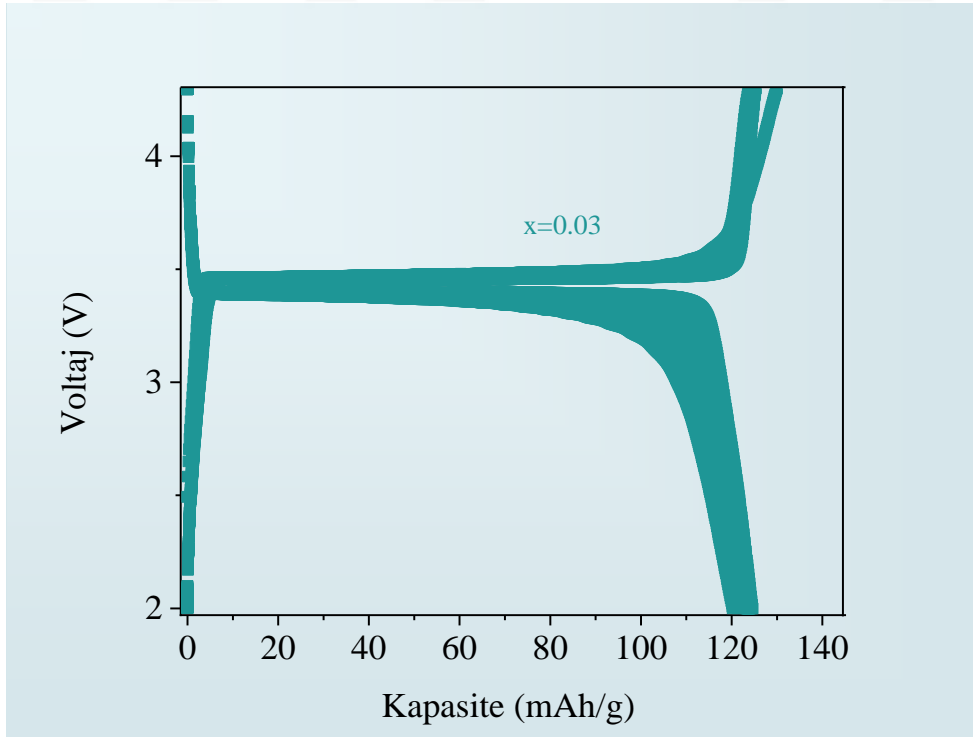
3.2.2.4. Kapasite ölçümü

Kapasite ölçümlerinde kullanılan analizlerden bir diğeri ve en önemlisi de, (lityum jeton pillerde) 2.0 – 4.3 V aralığında elde edilen voltaj-kapasite grafiğini elde etmemizi sağlayan bu analizdir. 100 cycle ve 250 cycle olmak üzere farklı iki döngüde numune analizi yapılarak en uygun analiz döngüsü seçilip (100) ve üretilen pillerin ayrı ayrı kapasite ölçümleri analiz edilmiştir. Bu ölçümler diğeri analiz sürelerinden daha uzun sürmekle beraber bu çalışmada yapılan en son elektrokimyasal ölçüm verileri olacaktır. Ölçümlerin ilk aşamasında saf olarak üretilen malzemeye ait pilin ölçümü alınmış ve literatür sonuçları ile kıyaslanmış, birbirlerine uyum gösterdiği gözlemlenerek katkılama yapılmış pillerin analizine geçilmiştir. Pildeki kapasiteyi etkileyen tanecik boyutunun ve boşluklu kristal yapının, katkılama ile değişimi grafiklerde katkılama oranı arttıkça görülebilmektedir. Şekil

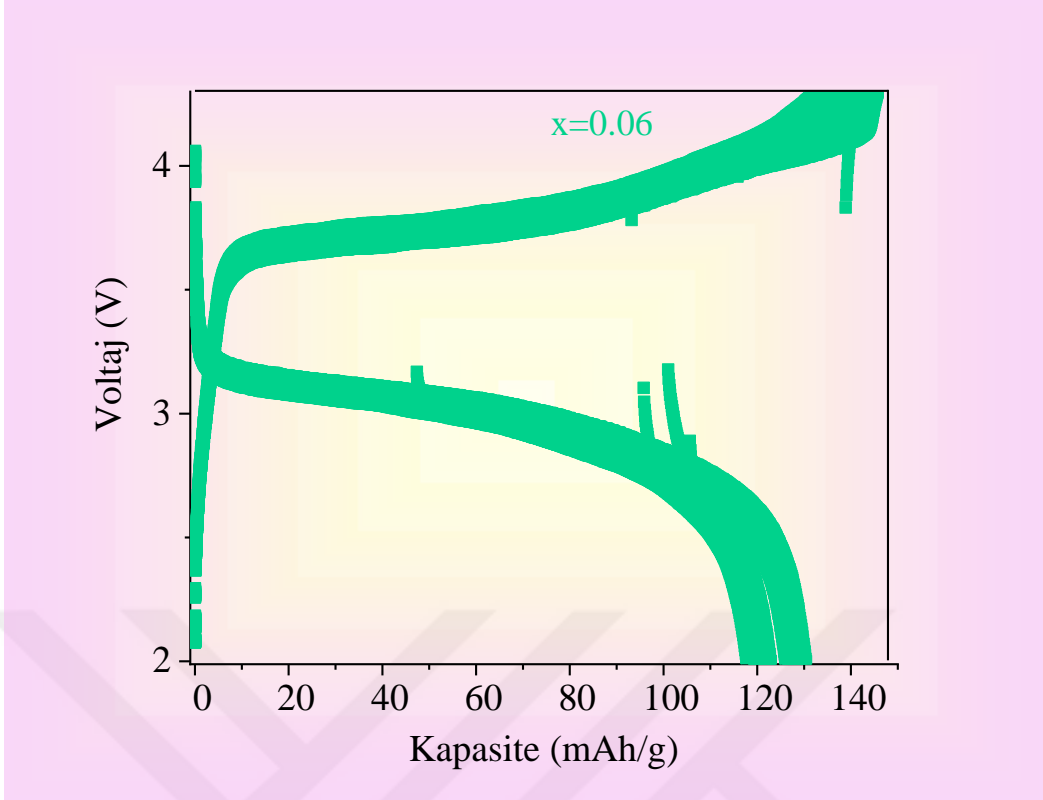
3.22.'de (a-b-c-d-e) üretilen ilk katkılı iki pilin 2.0-4.3V aralığındaki gerilimdeki kapasite gösteren grafikleri verilmiştir.



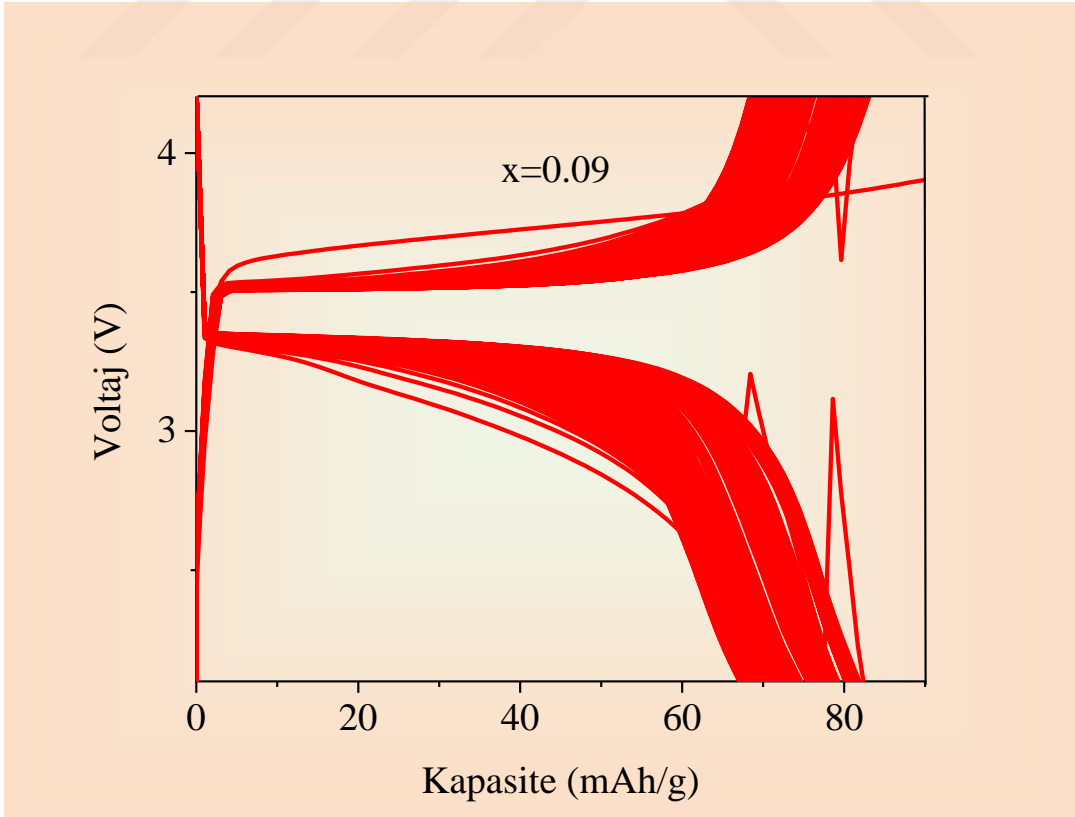
Şekil 3.22 (a) x=0 (saf) voltaj-kapasite grafiği.



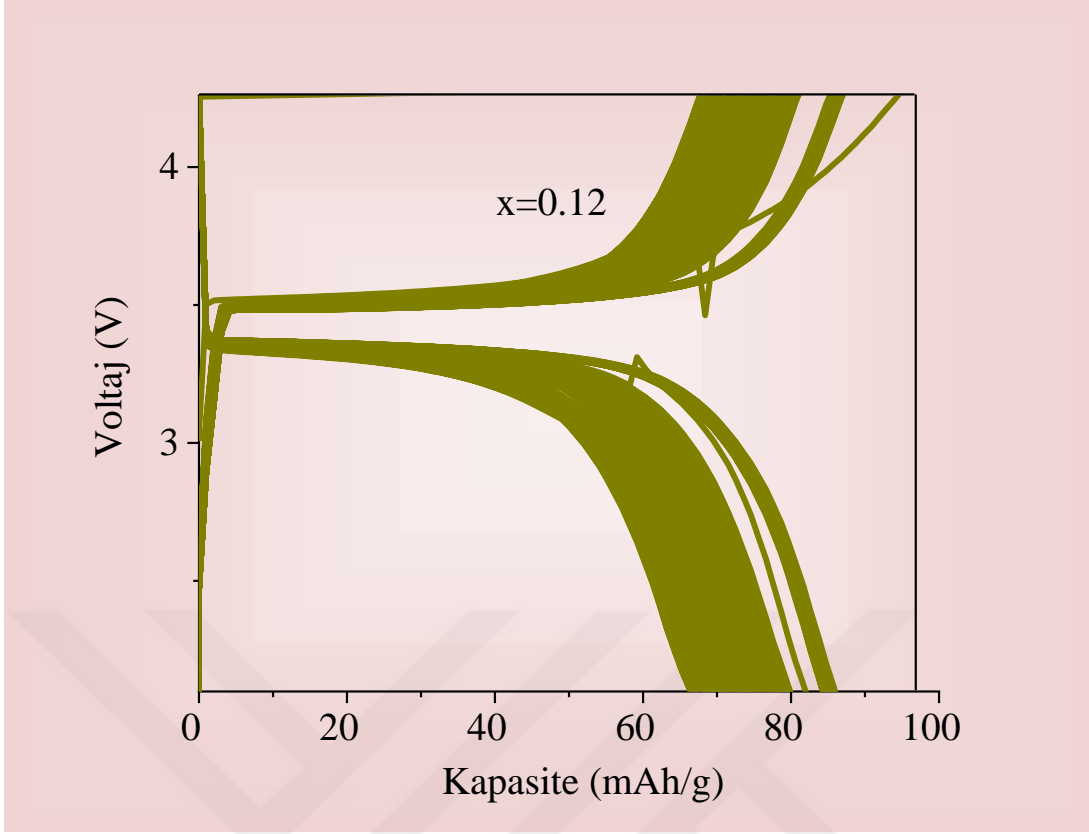
Şekil 3.22. (b). x=0.03 Pb katkılı pilin voltaj-kapasite grafiği.



Şekil 3.22. (c). $x=0.06$ katkılı pilin grafiği.



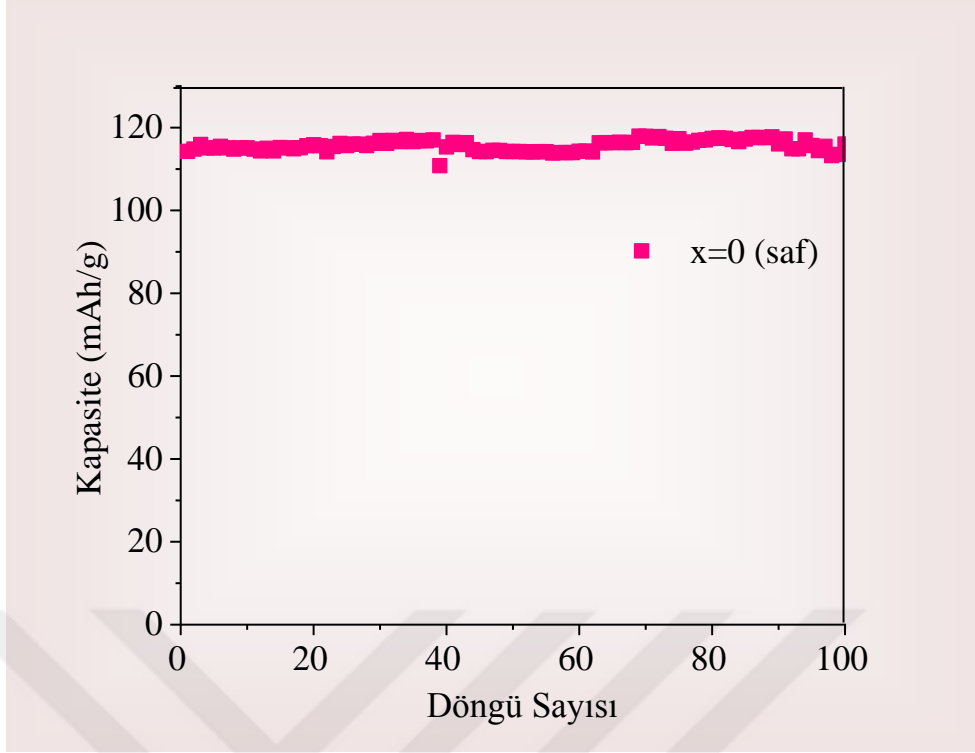
Şekil 3.22. (d). $x=0.09$ Pb katkılı pilin voltaj-kapasite grafiği.



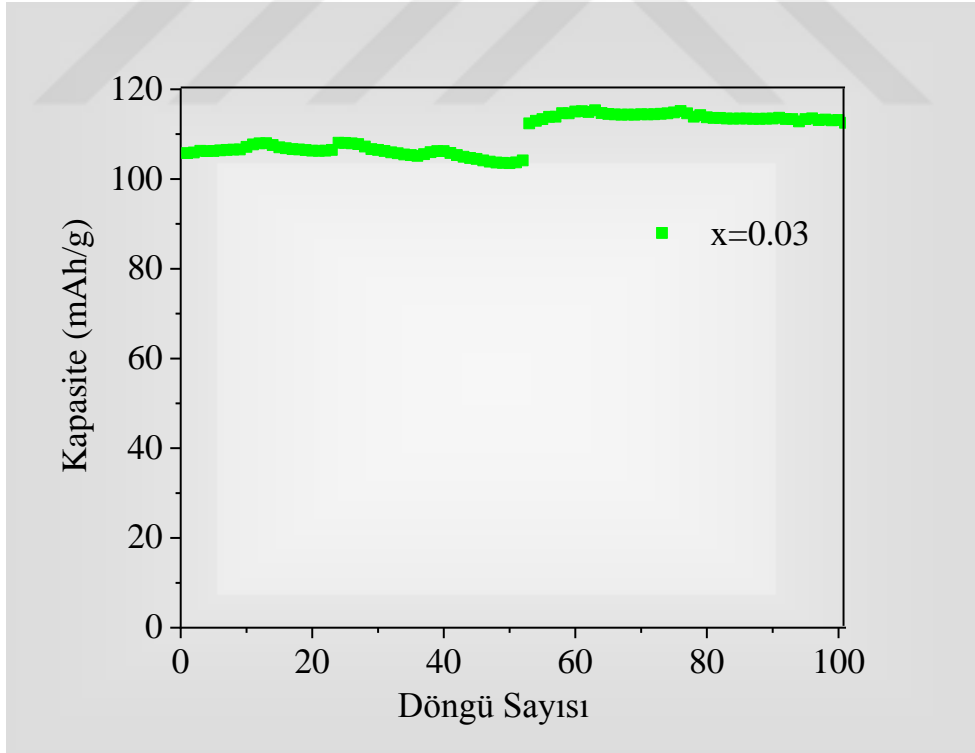
Şekil 3.22.(e). $x=0.12$ Pb katkılı pilin voltaj-kapasite grafiği.

Voltaj-kapasite grafiklerinde görüldüğü gibi en iyi kapasite $x=0.06$ Pb katkılı pilde görülmüştür. Bu katkılamadan sonraki yüksek katkılamalarda kapasite değerlerinde azalma gözlemlenmiştir.

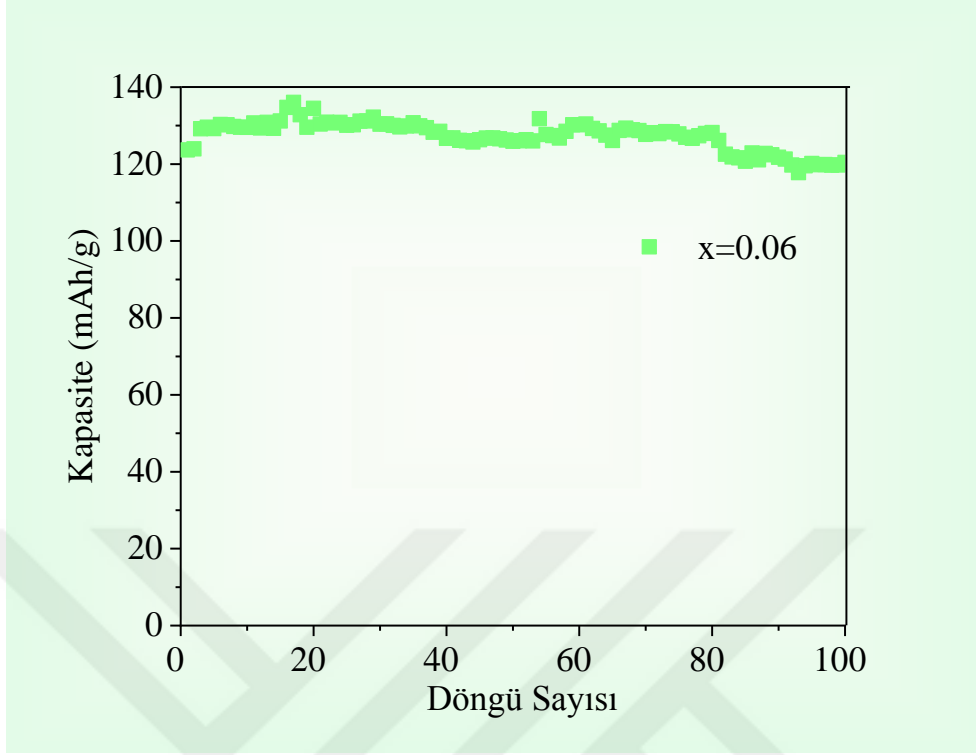
Kapasite ölçümleri; 100 döngülük bir ölçümle analiz edilmiştir. Bu analiz ile kapasitenin süreç içerisindeki değişimi, spesifik değeri, döngü sayısı arttıkça yani pil kullanım ömrüne bağlı olarak kapasitenin kararlılığını koruyup koruyamadığı gibi birçok değer bir arada görülebilmektedir. Bu değerler bize voltaja bağlı kapasite değerleri ile kıyaslama imkanı verirken aynı zamanda kapasitedeki düşüş veya değerine koruması durumuna göre daha fazla döngüye tabi tutulup tutulamayacağını yani ömür uzunluğunu artırıp artıramayacağımıza dair de ip uçları vermektedir. Şekil 3.23. (a-b-c-d-e) grafiklerine bakıldığında yine $x=0.06$ Pb katkılı pilin kapasitesinin en iyi değere ulaştığı ve teorik kapasite değerlerine yaklaşıldığı görülmüştür.



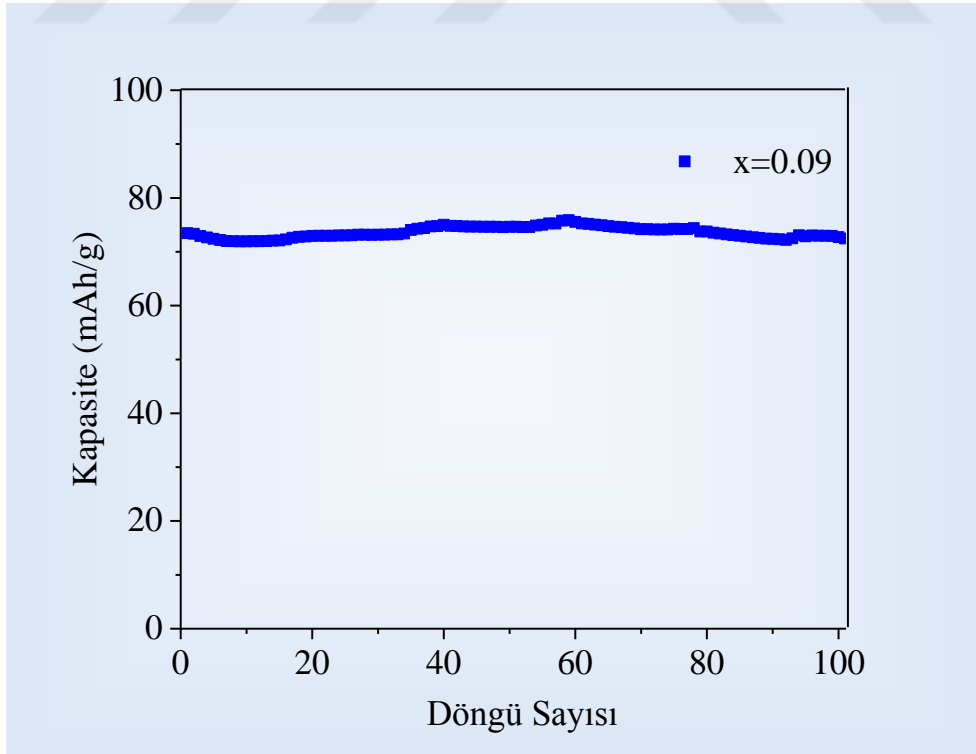
Şekil 3.23. (a) $x=0$ kurşun katkılanması yapılmamış LFP pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.



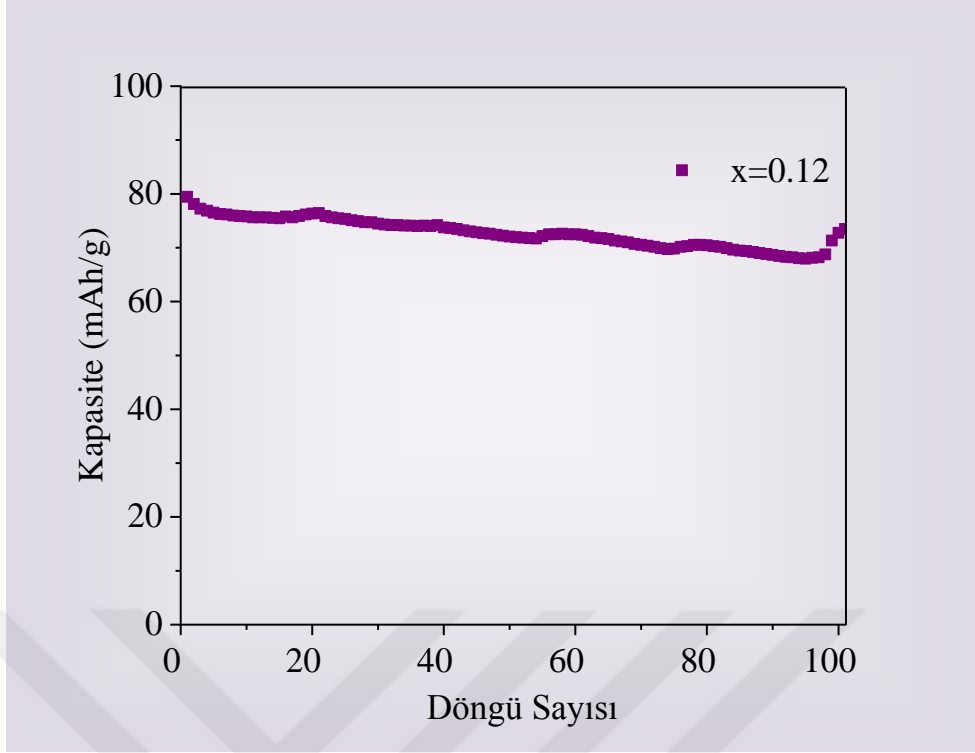
Şekil 3.23.(b) $x=0.03$ Pb katkılı pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.



Şekil 3.23.(c) $x=0.06$ Pb katkılı pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.



Şekil 3.23.(d) $x=0.09$ Pb katkılı pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.



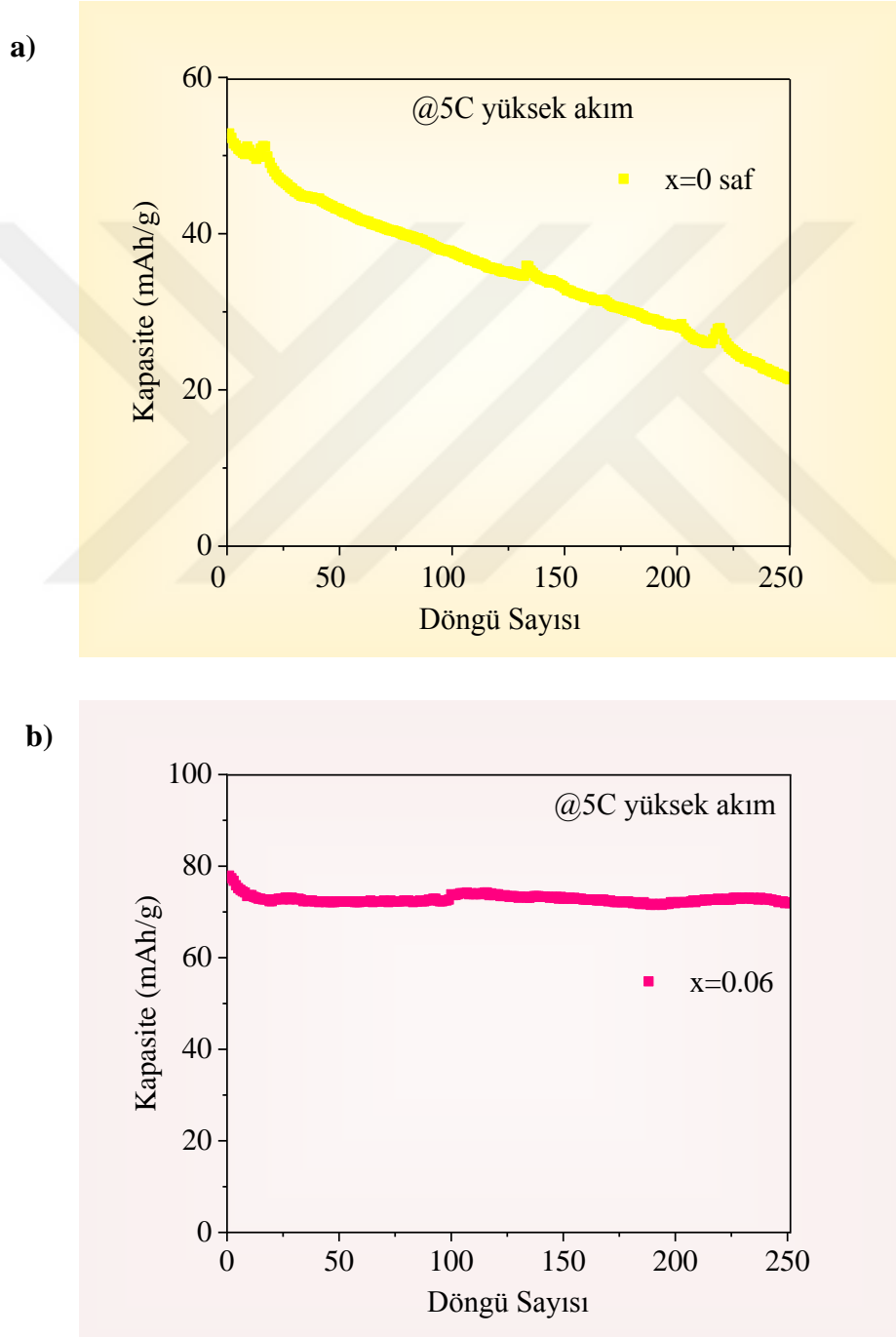
Şekil 3.23.(e) $x=0.12$ Pb katkılı pilin döngü sayısı-kapasite grafiği.

Şekil 3.23. a-b-c-d-e 'de de görüldüğü gibi katkılama yapılmadan üretilmiş olan saf LFP pilin kapasitesi 100 döngüde, C/10 hızında 120 mAh/g' a yaklaşmışken, benzer kapasite $x=0.03$ kurşun katkılamalı LFP pilde de gözlemlenmiştir. Bu katkılama ile safaya yakın bir kapasite elde edilebileceğini işaret ederken $x=0.06$ kurşun katkılamada ise en yüksek kapasiteye ulaşılmış ve 135-140 mAh/g seviyesinde seyreden iyi bir kapasite gözlemlenmiştir. Katkılama oranı arttıkça kapasitenin azaldığı, hızlı düşüşlerin meydana gelerek kararlılığın azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak bu çalışmada test edilen oranlar göz önünde bulundurularak; saf bir LFP için $x=0.06$ oranındaki kurşun katkılamasının ideal bir katkılama oranı olduğu, kapasiteyi yükseltebildiği ve istenilen artışın gözlemlenebildiği söylenebilir.

3.2.2.5. Yüksek akımda kapasite ölçümü

Tüm analizlerin bitişi ile elde edilen iyi sonuçlar baz alınarak daha yüksek akım uygulandığında yani C hızı yükseltildiğinde kapasite değerlerinin görülebilmesi için ek olarak pil yapılmış ve kapasite ölçüm analizine koyulmuştur. Bu analizden sebebi elde edilen iyi sonuçların yüksek akımda da aynı performans sağlayıp sağlayamayacağını görmek ve ileride yapılan çalışmalarda geliştirebilmek aynı zamanda ticari pillerde yüksek akımın

varlığı dolayısı ile ticari pil üretimine de bu yaptığımız çalışmanın katkısının olup olmayacağını test etmektir. Bu sebeple yukarıdaki sonuçlardan da görüldüğü gibi en iyi kapasite elde edilen $x=0.06$ Pb katkılı pil kullanılmış ve saf olarak üretilen LFP ile kıyaslanmak üzere, sırası ile ağırlıklarına bağlı olarak hesaplanan 1.96 mA ve 0.218 mA akımlarda 5C hızında analizleri yapıp grafikleri Şekil 3.24.a. ve 3.24.b.' de gösterilmiştir.



Şekil 3.24. $x=0$ (a) ve $x=0.06$ (b) pillerin yüksek akımda kapasite-döngü sayısı grafikleri.

Saf malzeme ile üretilen pilde ilk şekilde görüldüğü gibi kapasitesinin 55 mAh/g' dan başlayarak 24 mAh/g'a düştüğü görülmüştür. Döngü sayısı arttıkça kapasite kaybının %56 gibi çok yüksek bir oranda olduğu ve kararlılığının çok düşük olduğu görülmüştür. x=0.06 kurşun katkılı pilin kapasite grafiğinde 2. şekilde görüldüğü gibi 79 mAh/g' dan başlayan kapasitesinin 73 mAh/g' a düştüğü ve kapasite kaybının %7.5 gibi düşük oranlarda olduğu gözlemlenmiştir. Bu veriler yapılan kurşun katkılama ile istenilen yüksek akımda saftan daha yüksek kapasite, daha düşük kapasite kaybı ve daha yüksek kararlılığa ulaşılabileceğini, gelecek çalışmalarda daha fazla döngü sayısı ile daha yüksek akım denemelerinin yapılabileceğini göstermiştir. Katkılama oranına bağlı olarak kapasitedeki artışın olması; yüksek akım denemelerinde de elde edilen olumlu bir sonuç olmuştur.

4. PİYASA MALİYETİ ve GELECEK PİYASASI

Enerji piyasasında lityum önemli yer almaktadır. Ancak lityum bazlı üretilen piller ve farklı üretim yöntemlerinin daha fazla ön planda olduğu bilinmektedir. Bunun sebebi enerji çeşitliliğinin giderek artması, nüfus artışı ile enerjiye olan ihtiyacın artması, teknolojiye evrensel gelişmenin en üst seviyelere ulaşması ve 31 Aralık 2019 tarihinde ilk defa Çin' de Covid-19 vaka çıkışı ile global bir salgınla karşılaşılması ile enerji sistemlerine binen yük ve talebin artmasının olduğu bilinmektedir. Karşılaşılan bu beklenmedik durumun tüm dünyada ekonomik sarsılmaya, enerji bunalımının da yaşanmasına sebep olmuştur. Yaşanılan ekonomik sorunlar ülkeler arasında enerji alış-verişini zorluklara itmiş olup giderek de sorunların yaşanacağını işaret etmektedir. Son 4 ayda gerçekleşen Rusya-Ukrayna gerilimi enerjinin başkenti sayılabilen Rusya'nın da dünyaya enerji sektöründeki desteğini azaltması, ham madde taleplerinde kendini geri çekmesi kullanılan malzemelerin de fiyatlarında değişmelere neden olmuştur. Enerji alanında batarya üretimleri elektrikli araçların artışı, akıllı saatler-bileklikler, akıllı gözlükler, elektronik kelepçeler gibi günlük hayata daha fazla katılan ve yaygınlaşan cihazlar için arz talep artışından dolayı rekabet de gün geçtikçe artmaktadır. Bu sorunlara bağlı olarak ham madde sağlayıcılarında fiyatlarda düşüş yaşanacağı ve 2020 yılından itibaren de düşüşlerin yaşandığı belirtilmiştir. Kaynağı fazla olan Çin' de satış maliyetlerinin düştüğü belirtilen bir rapora göre, şu anda, lityum demir fosfat malzemesinin fiyatı 30.000 ~ 40.000 yuan/ton ve önümüzdeki iki yıl içinde fiyatın 25.000 ~ 35.000 yuan/tona düşmesi beklenmektedir. Gelecekte lityum demir piller

için büyük bir pazar büyüme alanı olmasına rağmen, lityum demir pil üreticilerinin yaşam ortamı iyimser görünmemektedir. Bunun başlıca nedenleri şunlardır:

- ✓ Lityum demir fosfat pillerin araç tarafında pazar payı giderek yoğunlaşmakta ve küçük ve orta ölçekli pil firmaları buna katılamamaktadır;
- ✓ Bazı küçük güç ve enerji depolama senaryolarında, lityum demir pilin ana rakibi kurşun asit pildir ve pil fiyatı hala tüketicilerin birincil düşüncesidir. Maliyet düşürme baskısı altında, kalite gereksinimlerini karşılayan pillerin brüt kar marjı garanti edilememektedir;
- ✓ Lityum demir pil ve malzeme teknolojisi darboğaz dönemine girmiş, teknik engeller yavaş yavaş azalmış ve pazar rekabeti şiddetli olmuştur;
- ✓ Sübvansiyonlar azalmakta ve otomobil şirketlerinin maliyet baskısı akü fabrikasına iletilmektedir. Demir ve lityumun yukarı yönlü malzeme bağlantısındaki işletmelerin kar marjı çok küçüktür, bu nedenle pil fabrikasının gerektirdiği maliyet düşüşünü karşılamak zordur, bu da pil fabrikası tarafından paylaşılan artan maliyet baskısına yol açmaktadır. Yukarıdaki nedenlerden dolayı, lityum demir fosfat pil işletmeleri, gelecekteki pazar eğilimine hala güvenememektedir. Bu da pil fabrikası tarafından paylaşılan artan maliyet baskısına yol açmaktadır [80].

Lityum demir fosfat pil işletmelerinin %90'ını barındıran Çin 1 Aralık 2021' de ton bazında ortalama fiyatının 90000 RMB/ton' u aştığını belirtmiştir [81].

Bu çalışmada üretim aşamasından ölçümlere kadar bir maliyet analizi yapılacak olunursa; kullanılan gazlı (ısıl işlem) fırından, kurutmak için kullanılan vakumlu etüve; (cam yapımında kullanılan yüksek sıcaklıklara çıkabilen) elektrikli fırından, (katot yapımında kullanılan) karıştırıcı ile serme makinesine ve pil yapımının gerçekleştirildiği Glove box' a kadar birçok aşamada harcanılan elektrik enerjisinin hesaplamadan, sadece kullanılan malzemelerle ilgili yüzeysel bir fiyat analizi gerçekleştirilmiştir. Üretimden analiz aşamasına kadar çok kez denemeler, gözlemlemek üzere tekrarlanan deneyler de göz önünde bulundurulduğunda oldukça ayrıntılı ve titizlikle çalışılması gereken bir çalışma olmuştur. Bu üretim ve sonuca varma süreci, 1 yıla ulaşan bir süreyi bulmuş, zaman enerjisinden de çokça verilen uzun bir çalışma sürecini kapsamıştır. Aşağıda verilen Çizelge 4.1' de, kullanılan malzemelerin fiyat listesi gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Kullanılan malzemelerin fiyatlarını gösteren tablo [82-86].

Malzeme	Marka	Miktar	Fiyat
Lithium oxide %99,5 (metals basis)	Alfa Aesar	50 gr	244 € ~4478,37 tl
Iron (III) oxide %99.9 (metals basis)	Alfa Aesar	50 gr	58,60 €~1082,8 tl
Phosphorus pentoxide	Sigma Aldrich	100 gr	17,40 €~330,37 tl
Lead (III) oxide	Sigma Aldrich	100 gr	25,90 €~477,2 tl
Carbon süper	Alfasol	100 gr	~800 tl
PVDF	HMHT	100 gr	0,012 \$~0,24 tl
Celgrad ayırıcı	Sigma Aldrich	5 x 384 size	88 €~1615,15 tl
Lithium electrolyte	Sigma Aldrich	100 gr	85,5 €~1559,32 tl
N-methyl-2-pyrroliden	Zeykimya	1 lt	690 tl

5. DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada cam-seramik ve kıyaslamak amacıyla katı hal yöntemi ile farklı iki şekilde olivin yapıdaki LiFePO_4 üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerle üretimler ve analizler farklı iki başlık altında ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. İlk aşamada cam-seramik yöntemi ile saf, 0.03, 0.06, 0.09 ve 0.12 oranlarında Pb (kurşun) elementi katkıları olarak $\text{Li}_{1,4}\text{Fe}_{1-x}\text{Pb}_x\text{PO}_4$ üretimi yapılmıştır. İkinci aşamada ise katı hal sentezi yöntemiyle yine aynı oranlardaki Pb elementi katkılanmasıyla üretim yapılmıştır. Her iki

üretim aşamasından sonra katot malzemesi üretilmiş, jeton piller de yapılarak fiziksel ve elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.

5.1. Cam-seramik Yöntemi ile Üretilen Katot ve Piller

- Üretim aşamasında tartım, elle öğütme, cam eriyiği elde edilmesi ilk ısıl işlem, soğutma ve ikinci gazlı ısıl işlem ile başarılı bir şekilde toz malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Üretilen toz malzemelerin DTA, XRD, FTIR, SEM analizleri yapılmıştır. XRD kırınım deseni analizlerinde herhangi bir safsızlık fazı gözlemlenmemiştir. Pik şiddetlerinde katkılama oranlarının artışıyla orantılı olarak azalmalar gözlemlenmiştir.
- Elde edilmek istenilen kristalliğe ulaşılmıştır.
- Toz numuneler katot haline getirilmiş ve jeton pil üretimi aşaması da başarı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal performanslar ile pil performansı incelemeleri yapıp değerlendirilmiştir.
- Yapılan EIS analizinde iç direnç yüksek görülmezken, c-rate ve kapasite ölçümleri aşamasında beklenen pil performansına ulaşamamıştır.
- Üretilen pil kapasiteleri en fazla 70 mAh/g' a ulaşırken, katkılama oranı arttıkça kapasitenin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşün cam-seramik yöntemine bağlı olarak taneciklerin homojen birleşmemesi, katkılama ile tanecik boyutlarındaki değişmelerin pil performansını etkilediği düşünülmektedir.
- Literatürde cam-seramik yöntemi ile yapılan çalışmaların azlığı, ulaşılan başarının azlığı ve yeterince verinin olmayışı sebebi ile bu çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı yeni veriler ile gelecek çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

5.2. Katıhal Yöntemi ile Üretilen Katot ve Piller

- Cam-seramik yöntemi ile üretilen malzemelerle kıyaslayabilmek için 2. bir yöntem olarak katı hal sentezi uygun görülmüş bu amaçla tartım, çelik bilyeli öğütücü ile öğütme, iki gazlı ısıl işlem ile toz malzeme üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

- Üretilen toz numunelerin FTIR, XRD, SEM analizleri yapılmıştır. XRD kırınım desenlerinde safsızlık oranı gözlemlenmemiş, katkılama oranının artışıyla piklerde gerçekleşen keskinlik ve yüksekliğin azaldığı gözlemlenmiştir. SEM analizi incelemelerinde katkılama gerçekleştikçe tanecik boyutlarının küçüldüğü gözlemlenmiştir.
- Toz malzemeler ile başarılı bir şekilde katot ve jeton piller elde edilmiştir. Analizi yapılan pillerin cv analizinde anodik ve katodik pikler gözlemlenmiş yani şarj edilebilen bataryanın başarıyla üretildiği görülmüştür.
- Kapasite ölçümleri dikkate alındığında yaklaşık 130 mAh/g pil kapasitesine ulaşılmış literatüre benzer ve yakın bir kapasite elde edilmiştir. Katkılama oranının artışı ile kapasite değişimleri gözlemlenmiş lityum iyonlarının hareketliliğinin kısıtlanmasından ötürü kapasite kayıplarının meydana geldiği düşünülmüştür.
- İki yöntem kıyaslandığında katıhal sentezi ile üretilen pillerin performansının daha uzun ömürlü ve güvenilir olabileceği, daha yüksek kapasitenin gözlemlenmesi ile ticari pillere dönüştürülmede cam-seramik yöntemi ile üretime göre daha kolay ve avantajlı olabileceği belirlenmiştir. Bu kıyaslamada katıhal sentezinin daha verimli bir sonuç vermesinde literatürde veri fazlalığının oluşu, daha çok denenmiş oluşu ve daha yaygın bir yöntem oluşu büyük dezavantaj olarak bilinmektedir.
- Belirtildiği gibi literatürde katıhal sentezi ile LiFePO₄ ve katkılama çalışmalarının çokça yapılmasına bağlı olarak çalışmalarımıza birçok yayın ışık tutmuş ve elde ettiğimiz verilerin yeni çalışmalara katkı sunacağı açıkça görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] **Şeşen, E.F.** (2003). Cüruf Esaslı Cam-seramiklerin Sinterleme Yöntemleri ile Geliştirilmesi, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] **Aknola, D., Yang, S., Liang, L.** (2017). PdSe₂: Pentagonal Two-Dimensional Layers with High Air Stability for Electronics, *Journal of American Chemical Society*, 139, 40, 14090–14097.
- [3] **McMillian, P.W.** (1964). *Glass-Ceramic*, New York.
- [4] **Bilim Etiği.** (t.y.). Erişim: 9 Ekim 2019, <https://www.forbes.com/sites/sujatakundu/2019/10/09/nobel-prize-in-chemistry-for-lithium-ion-battery-research/?sh=5d4410484712>
- [5] **Jarnestad, J., Goodenough, J.B., Whittingham, M.S.** (2019). The Science Behind The Lithium-Ion Battery Research That Won 2019's Nobel Prize In Chemistry, The Royal Swedish Academy of Sciences.
- [6] **Whittingham, M.S.** (1979). Intercalation chemistry and energy storage, *Journal of Solid State Chemistry*, 29 (3), 303-310.
- [7] **Satyavani, T.V.S.L., Srinivas Kumar, A., Subba Rao, P.S.V.** (2020). 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 (1), 178-188.
- [8] **Feng, X., Ouyang, M., Liu, X., Lu, L., Xia, Y., He, X.** (2018). Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review, *Energy Storage Materials*, 10, 246-267.
- [9] **Yuan, L-X., Wang, Z-H., Zhang, W-X., Hu, X-L., Chen, J-T., Huang, Y-H., Goodenough, J.B.** (2011). Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 2, 269-284.
- [10] **Eftekhari, A.** (2017). LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 343, 395-411.
- [11] **Yang, Z., Wang, S.** (2014). High Cycling Performance Cathode Material: Interconnected LiFePO₄/Carbon Nanoparticles Fabricated by Sol-Gel Method, *Journal of Nanomaterials*, (2014) Special Issue, Article ID 801562.
- [12] **Barrer, R.M.** (1983). *R.M. Barrer Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London and New York, Cambridge University Press, 18, 223-226.
- [13] **Cheetham, A.K., Ferey, G., Louseau, T.** (1999). Open-Framework Inorganic Materials, *Angewandted Chemie*, 38 (22), 3268-3292.
- [14] **Mao, Y., Li, G., Xu, W., Feng, S.** (2000). Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline pyrochlore oxides M₂Sn₂O₇ (M = La, Bi, Gd or Y), *Journal of Materials Chemistry*, 10, 479-482.
- [15] **Zhao, C., Feng, S., Chao, Z., Xu, R., Şi, C., Ni, J.** (1996). Hydrothermal synthesis of the complex fluorides LiBaF₃ and KMgF₃ with perovskite structures under mild conditions, *Chemical Commune*, 1641-1642.
- [16] **Feng, S., Wang, D., Yu, R., Na, L., Wenjun, Z., Ruren, X.** (2003). An Effective Preparation Route to A Giant Magnetoresistance Material: Hydrothermal Synthesis and Characterization of La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, 32, 1, p12.
- [17] **Zhao, C., Feng, S., Xu, R., Şi, C., Ni, J.** (1997). Hydrothermal synthesis and lanthanide doping of complex fluorides, LiYF₄, KYF₄ and BaBeF₄ under mild conditions, *Chemical Comm*, (1997) 945-946.

- [18] **Buchert, M., Sutter, J.** (2015). Ökobilanzen zum Recyclingverfahren LithoRec II für Lithium-Ionen-Batterien, Öko-Institut e.V..
- [19] **Doeff, M.M.** (2012). Batteries: Overview of Battery Cathodes, Springer Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, pp 709-739.
- [20] **Chen, R., Zhao, T., Zhang, X., Wu, F.** (2016). Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics, *Nanoscale Horizons*, 1, 423-444.
- [21] **Wu, F., Mairer, J., Yu, Y.** (2020). Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries, *Chemical Society Reviews*, 49, 1569-1614.
- [22] **Pang, L., Zhao, M., Zhao, X., Chai, Y.** (2012). Preparation and electrochemical performance of Gd-doped LiFePO_4/C composites, *Journal of Power Sources*, 201, 253-258.
- [23] **Han, M.H., Gonzalo, E., Singh, G., Rojo, T.** (2015). A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 8, 81-102.
- [24] **Goodenough, J.B., Kim, Y.** (2010). Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chemistry Materials*, 22, 587-603.
- [25] **Daniel, C.** (2008). Materials and processing for lithium-ion batteries, *Mater and Coatings*, Vol.60, 9, 60, 43-8.
- [26] **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.
- [27] **Miao, Y., Hynan, P., Jouanne, A.V., Yokochi, A.** (2019). Current li-ion battery Technologies in electric vehicles and opportunites for advancements, *Energies*, 2019, 12, 1074.
- [28] **Zhao, Q., Li, X., Shao, Z., Xu, B., Liu, C., Jiang, M., Zevenhoven, R., Saxon, H.** (2018). Synthesis of LiFePO_4/C with Fe_3O_4 as Iron Source by High Temperature Ball Milling, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (3), 2236-2247.
- [29] **Mauger, A. and Julien, C.M.** (2017). Critical review on lithium-ion batteries: are they safe, sustainable, *Ionics* 23, 1933-1947.
- [30] **Bazzi, K.** (2014). Nanostrucured lithium iron phosphate as cathode material for lithium ion-batteries, (Doctoral Thesis), Wayne State University, Detroit, Michigan.
- [31] **Hao, Q., Xu, C., Jia, S., Zhao, X.** (2013). Improving the cycling stability of LiCoO_2 at 4.5V through surface modification by Fe_2O_3 coating, *Electrochimica Acta*, 113, 439-445.
- [32] **Chen, Z.Y., Zhu, H-L., Ji, S., Fakir, R., Linkov, V.** (2008). Influence of carbon sources on electrochemical performances of LiFePO_4 composites, *Solid State Ion*, 179, 1810.
- [33] **Yamada, A., Chung, S.C., Hinokuma, K.** (2001). Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A224.
- [34] **Weimer, A.W.** (1997). Carbide, Nitride, and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman & Hall, London, U.K., ISBN: 0412540606.
- [35] **Barker, J., Saidi, M.Y., Swoyer, J.L.** (2003). Lithium iron(II) phosphoolivines prepared by a novel carbothermal reduction method, *Electrochem. Solid State Lett.*, 6, A53-A55.
- [36] **Bilim** (t.y.). *Wikipedia*. Erişim: 13 Mayıs 2022, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Entropi>

- [37] **Jugovic, D., Mitric, M., Cvjeticanin, N., Jancar, B., Mentus, S., Uskokovic, D.** (2008). Synthesis and characterization of LiFePO₄/C composite obtained by sono chemical method, *Solid State Ion*, 179, 415–419.
- [38] **Cho, T.H., Chung, H.T.** (2004). Synthesis of olivine type LiFePO₄ by emulsion drying method, *J. Power Sources* 133, 272–276.
- [39] **Myung, S.T., Komaba, S., Hirosaki, N., Yashiro, H., Kumagai, N.** (2004). Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO₄/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material, *Electrochemical Acta*, 49, 4213–4222.
- [40] **Myung, S.T., Chung, H.T.** (1999). Preparation and characterization of LiMn₂O₄ powders by the emulsion drying method, *J. Power Sources*, 84, 32–38.
- [41] **Hsieh, C-T., Chen, I-L., Chen, W-Y., Wang, J-P.** Synthesis of iron phosphate powders by chemical precipitation route for high-power lithium iron phosphate cathodes, *Electrochemical Acta*, 83, 202-208.
- [42] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 2020. Electric Vehicle Outlook 2020 (BloombergNEF), <https://about.bnef.com/electric-vehicle-outlook/>
- [43] **Yang, X-G., Liu, T., Wang, C-Y.** (2021). Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles, *Nature Energy*, 6, 176–185.
- [44] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim : 22 Mayıs 2019. <https://airsoftgunguy.com/best-airsoft-rifles/>
- [45] **Bilim Etiği** (t.y.). <https://www.dreamstime.com/rc-transport-remote-control-models-toys-design-elements-emblems-boat-ship-car-machine-revival-radios-tuner-broadcasting-image110004460>
- [46] **Bilim Etiği** (t.y.). Rad Power Bikes, <https://www.radpowerbikes.com/products/radrunner-electric-utility-bike>
- [47] **Gartner** (2014). Predicts Global Tablet Shipments, Stamford, Inc.
- [48] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 26 Ocak 2021. <https://globalnews.ca/news/7600410/battery-electric-buses-vancouver/>
- [49] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 11 Temmuz 2020. Tesla’s Shift To Cobalt -Free Batteries Is Its Most Important Move Yet, <https://www.forbes.com/sites/jamesmorris/2020/07/11/teslas-shift-to-cobalt-free-batteries-is-its-most-important-move-yet/>
- [50] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 30 Ocak 2020. <https://www.cnn.com/2020/06/30/tesla-and-the-science-of-low-cost-next-gen-ev-million-mile-battery.html>
- [51] **Takahashi, M., Ohtsuka, H., Akuto, K., Sakurai, Y.** (2005). Confirmation of long-term cyclability and high thermal stability of LiFePO₄ in prismatic lithium-ion cells, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A899.
- [52] **Olivetti, E.A., Ceder, G., Gaustad, G.G. & Fu, X.** (2017). Lithium-ion battery supply chain considerations: analysis of potential bottlenecks in critical metals, *Joule*, Volume 1 (2), 229-243.
- [53] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 14 Temmuz 2021. PushEVs, <https://pushevs.com/2021/07/13/developments-on-lfp-battery-technology/>
- [54] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 22 Nisan 2021. https://www.greencarreports.com/news/1132007_byd-next-generation-ev-platform-up-to-600-miles-800v-charging-optimized-efficiency
- [55] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 30 Mayıs 2022. <https://deepresorce.wordpress.com/2022/05/30/47-6-efficiency-with-iii-v-four-junction-cpv-cell/>

- [56] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 16 Mart 2021. <https://www.automotiveworld.com/news-releases/byd-blade-battery-set-to-revolutionise-ev-market/>
- [57] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 10 Ağustos 2007. <https://xconomy.com/boston/2007/08/10/a123-inks-deal-to-develop-battery-cells-for-gm-electric-car/>
- [58] **Tesla üretici firma.** (2021). Tesla's 2021 Impact Report.
- [59] **Bilim Etiği** (t.y.). <https://www.whatcar.com/best/best-electric-cars-2021/n17000>
- [60] **Bilim Etiği** (t.y.). Bslbatt, <https://www.lithium-battery-factory.com/partnerships-oem-solutions/lifepo4-battery-technology/>
- [61] **Wang, W., Wu, Y.** (2017). An overview of recycling and treatment of spent LiFePO₄ batteries in China, *Resources, Conservation and Recycling*, 127, 233– 243.
- [62] **Jie, Y., Yang, S., Li, Y., Hu, F., Zhao, D., Chang, D., Lai, Y., Chen, Y.** (2020). Waste Organic Compounds Thermal Treatment and Valuable Cathode Materials Recovery from Spent LiFePO₄ Batteries by Vacuum Pyrolysis, *Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 51, 19084–19095.
- [63] **Deco-ballmill üretici firma.** (2021). Vertical Mini Laboratory Planetary Ball Mill 0.4L.
- [64] **Bilim Etiği** (t.y.). <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/z247626>
- [65] **Bilim** (t.y.). *Wikipedia*. Erişim: 19 Nisan 2022. https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_nitrogen
- [66] **Bilim Etiği** (t.y.). <http://m.cncdryingtank.com/biological-liquid-nitrogen-container/liquid-nitrogen-tank-30l-yds-30b-80-semen.html>
- [67] **Bilim Etiği** (t.y.). Mettler Toledo, https://www.mt.com/sg/en/home/applications/Laboratory_weighing/density-measurement.html#overviewaf
- [68] **Bilim** (t.y.). *Britannica*. Erişim: 15 Kasım 2021, <https://www.britannica.com/technology/calciation/additional-info#history>
- [69] **PhotoMetrics Inc.** (2022). Thermogravimetric Analysis (TGA), Huntington Beach.
- [70] **Bhadeshia, H.K.D.H.** (2002). Thermal Analysis Techniques (Review), University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy.
- [71] **Robert, B., Deborah, J.W.** (1998). Instruments of Science: An Historical Encyclopedia, p. 170-171, ISBN: 9780815315612.
- [72] **Bish, D.L., Post, J.E.** (1989). Modern Powder Diffraction, *Reviews in Mineralogy*, v. 20. Mineralogical Society of America.
- [73] **Akhtar, K., Khan, S.A., Khan, S.B., Asiri, M.A.** (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, *Handbook of Materials Characterization*, pp. 113-145.
- [74] **Bilim Etiği** (t.y.). <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/>
- [75] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 28 Ağustos 2020. <https://thinkrobotics.medium.com/c-rate-of-batteries-536add1235e0>
- [76] **Satyavani, T.V.S.L., Kumar, A.S., Subba Rao, P.S.V.** (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 (1), 178-188.
- [77] **AEI** (2021). Global and China Lithium Iron Phosphate (LFP) Battery Material Market Insight Report, 2021-2025 (ID: 5359651), 147 pages, China, Global.
- [78] **Bilim Etiği** (t.y.). Erişim: 3 Aralık 2021, <https://news.metal.com/newscontent/101682854/The-average-price-of-lithium-iron->

phosphate-exceeds-90000-yuan-ton-The-head-manufacturer-has-plenty-of-orders-on-hand/

- [79] **Bilim Etiği** (t.y.). <https://www.katkideposu.com/urun/carbon-black-3-ws-suda-cozunur>
- [80] **Bilim Etiği** (t.y.). www.alfa.com
- [81] **Bilim Etiği** (t.y.). <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/br781988>
- [82] **Bilim Etiği** (t.y.). <https://www.highmountainchem.com/>
- [83] **Bilim Etiği** (t.y.). <https://okimya.com.tr/endustriyel-kimyasallar/n-methyl-pyrrolidone-nmp/>
- [84] **M. Daure and M. Cabannes.** (1928). Spectrographe à grande luminosité pour l'étude du spectre visible, *Revue d'Optique, Theorique et instrumentale*, 7, p.450-456.
- [85] **Deng, H., Jin, S., Zhan, L., Qiao, W., Ling, L.** (2012). Nest-like LiFePO₄/C architectures for high performance lithium ion batteries. *Electrochim Acta* 78:633–637.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ezgi GÜLTEK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik
- **Yüksek Lisans** : 2022, İnönü Üniversitesi, Enerji Bilimi ve Teknolojileri Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 01.07.2013-01.09.2013 Stajyer Mühendis, MAKSAN Transformatör A.Ş.
- 2019-2022 Araştırmacı, İnönü Üniversitesi Enerji Bilimi Anabilim Dalı

Yayın Listesi:

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

- **E. Altin, S. Altundag, E. Gultek, S. Altin.** (2022). $Li_{1+x}FePO_4$ ($x = 0 - 0.5$) production from Fe^{3+} sources by glass-ceramic technique with different carbon sources and investigation of structural, thermal and electrochemical performance, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 586, 121546.

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

- E. Gultek (2021). *The production of $NaFePO_4$ Cathode material by Ion-exchange technique and the investigation of electrochemical analysis*, 8th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2021), Elazığ, Turkey.
- E. Gultek (2022). *Production of $LiFePO_4$ by Glass-Ceramic Method and Investigation of It's Electrochemical Performance*, 2. International Congress of Engineering and Natural Sciences Studies (Icenss-2022), Ankara, Turkey.