

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MAGNEZYUM VE ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP
DOPLU LiFePO_4 KATOD MALZEMESİ KULLANARAK
LİTYUM-İYON PİLLERİN ELEKTROKİMYASAL
PERFORMANSLARININ GELİŞTİRMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

**Mohammed Abdulkareem Mansoor Mohammed
AL-SAMET**

Danışman
Prof. Dr. Engin BURGAZ

SAMSUN
2020

Tez Kabul ve Onayı

Mohammed Abdulkareem Mansoor Mohammed AL-SAMET tarafından, Prof. Dr. Engin BURGAZ danışmanlığında hazırlanan Magnezyum ve çok duvarlı karbon nanotüp doplu LiFePO_4 katod malzemesi kullanarak lityum-iyon pillerin elektrokimyasal performanslarının geliştirilmesi başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 21/07/2020 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı/Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Doç.Dr. Bekir DİZMAN Sabancı Üniversitesi Kompozit Teknolojileri Mükemmeliyet Araştırma Merkezi		☐ Kabul ☐ Ret
Üye (Danışman)	Prof. Dr. Engin BURGAZ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof.Dr. Ömer ANDAÇ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı		☐ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... / 2020
Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

Bilimsel Etiğe Uygunluk Beyanı

Hazırladığım yüksek lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim

İmza

/ / 2020

Mohammed Abdulkareem Mansoor Mohammed AL-SAMET

ÖZET

MAGNEZYUM VE ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP DOPLU LiFePO_4 KATOD MALZEMESİ KULLANARAK LİTYUM-İYON PİLLERİN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARININ GELİŞTİRMESİ

Mohammed Abdulkareem Mansoor Mohammed AL-SAMET

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Malzeme Bilim Ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans, Haziran / 2020

Prof. Dr. Engin BURGAZ

Lityum demir fosfat (LiFePO_4), yüksek verimli lityum-iyon piller için umut verici bir katod malzemesidir. Bununla birlikte, LiFePO_4 düşük iletkenliğe ve yavaş Li^+ iyonlarının taşınımına sahiptir. Bu çalışmada, bu dezavantajların üstesinden gelmek için aşağıdaki işlemler yapılmaktadır: Parçacıklarının yüzeyindeki elektronik iletkenliği iyileştirmek için ince bir karbon tabakası ile kaplanmıştır. Parçacıkların içindeki lityum difüzyonu sağlamak için Mg elementi katkılanmıştır. Parçacıklarının arasındaki elektron taşıması arttırmak için karbon nanotüpler ileve edilmektedir.

Çalışmalar esnesinde, LiFePO_4 katot malzemesine MWCNT ve Magnezyum katkılanması yapılarak LiFePO_4 , $\text{LiFePO}_4\text{-}2.5\%\text{MWCNT}$, $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4\text{-}2.5\%\text{MWCNT}$, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-}2.5\%\text{MWCNT}$, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-}0.25\%\text{MWCNT}$ ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4\text{-}2.5\%\text{MWCNT}$ katot malzemeleri hidrotermal reaksiyon yöntemi kullanılarak ve 700°C 'ta azot atmosferinde sinterlenerek üretilmiştir. Üretilen Numunelerin tozu, kristal yapısını ve parçacıkların morfolojisini belirlemek için X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Üretilen numuneler katot haline getirilerek CR2032 düğme piller üretilmiş ve bu pillerin kapasite ölçümleri ve çevrimsel voltametri incelenmiştir.

XRD paternleri gösterir ki, LiFePO_4 tozunun Pnma uzay grubu ile ortorombik yapıya (olivin faz) sahip olduğu ve hiçbir safsızlık fazı gözlenmemiştir. Ancak yüksek Mg katkılamlarında ise $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4\text{-}2.5\%\text{MWCNT}$ yapının safsızlık fazları gösterilmiştir. Numunelerin şarj-deşarj performansları incelenmiştir. Yavaş şarj hızında (C/10, C/5, C/2, 1C), katkılı LiFePO_4 numunelerin çoğunun saf LiFePO_4 numnueden daha az kapasiteye sahip olduğu gözlenmiştir. Fakat $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-}0.25\%\text{CNT}$ numunenin Saf LiFePO_4 numuneden biraz daha fazla kapasitesi sergilenmiştir. Bununla birlikte, yüksek şarj hızlarında (2C, 3C, 5C), $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4\text{-}2.5\%\text{MWCNT}$ ve $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-}2.5\%\text{MWCNT}$ numuneleri saf LiFePO_4 numuneye kıyasla yüksek kapasite göstermişlerdir.

$\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-}2.5\%\text{MWCNT}$ ve $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-}0.25\%\text{MWCNT}$ numuneleri 100. döngüden sonra en iyi kapasitesi ve daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-}2.5\%\text{MWCNT}$ ve $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-}0.25\%\text{MWCNT}$ Mg katkılı pillerin katkılama yapılmamış saf LiFePO_4 katot malzemesi kullanılan pillere göre uzun vadede ve yüksek şarj-deşarj hızı daha yüksek kapasiteye sahip olduğu tesbit edilmiştir.

Anahtar Kelimeleri: Lityum iyon pilleri; Katot malzemeleri; Lityum demir fosfat; Hidrotermal reaksiyonu; Nano boyutlu materyali; Karakterizasyon.

ABSTRACT

ENHANCING ELECTROCHEMICAL PERFORMANCES of LITHIUM-ION BATTERIES BY USING LiFePO_4 CATHODE MATERIAL THAT IS DOPED WITH MAGNESIUM and MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE

Mohammed Abdulkareem Mansoor Mohammed AL-SAMET

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Materials Science and Engineering

M.A., June / 2020

Prof. Dr. Engin BURGAZ

Lithium iron phosphate (LiFePO_4) is a promising cathode material for high efficiency lithium-ion batteries. However, LiFePO_4 has low conductivity and slow transport of Li^+ ions. In this work, the following processes are carried out to overcome these disadvantages: The surface of the particles was coated with a thin layer of carbon to improve electronic conductivity. The Mg element has been doped to provide lithium diffusion inside the particles. Carbon nanotubes were added to increase the electron transport between the particles.

During this work LiFePO_4 , LiFePO_4 -2.5% MWCNT, $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4$ -2.5% MWCNT, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5% MWCNT and $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -0.25% MWCNT and $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4$ -2.5% MWCNT materials were produced by using hydrothermal reaction method and by sintered in a nitrogen atmosphere at 700 °C. The produced samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy to determine the crystal structure and particle morphology. Later, the produced samples were converted into cathodes, CR2032 coin cell batteries were produced and their capacity measurements and cyclic voltammetry were examined.

The XRD pattern showed that, the LiFePO_4 powder has orthorhombic structure (olivine phase) with Pnma space group and no impurity phase is observed, while in higher additives, the impurity phases of the $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4$ -2.5% MWCNT structure was noted. Charge-discharge performances of samples were investigated. The slow charge rate (C / 10, C / 5, C / 2,1C) has been observed that, most of the doped LiFePO_4 samples have less capacity than pure LiFePO_4 samples. But $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -0.25% MWCNT exhibited slightly more capacity than Pure LiFePO_4 sample. However, at high charge rates (2C, 3C, 5C), $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4$ -2.5%MWCNT and $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5%MWCNT samples showed high capacity compared to pure LiFePO_4 sample.

$\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5%MWCNT ve $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -0.25%MWCNT sample were observed to be the best capacity and more stable after the 100th cycle. The result determined that, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5% MWCNT ve $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -0.25%MWCNT samples, Mg and MWCNT additive batteries have higher capacity in the long term and higher charge-discharge rate than batteries using pure LiFePO_4 cathode material.

Keywords: Lithium ion batteries; Cathode materials; Lithium iron phosphate; Hydrothermal reaction; Nano-sized material; characterization.

TEŞEKÜRLER

Bu tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi (PYO.MUH.1904.19.009) nolu proje kapsamında yapılmış olup bu projelerin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize finansal olarak destekte bulunan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne;

Yüksek lisans çalışmasının ders aşamasından itibaren tez aşamasının bitimine kadar deneysel çalışmalarım boyunca bana yol gösteren ve bilgilerini benimle paylaşan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Engin BURGAZ'a;

Tez çalışmalarımın deneysel kısımlarında bana her zaman destek olan Sayın prof. Dr. Ömer ANDAÇ'a;

Yüksek lisans ders eğitiminde bana her zaman yardımcı olanlar ve bilgi birikimleri ile bana yol gösterenler Sayın Doç. Dr. Özgür DEMİRCAN, Doç. Dr. Sevim ALIŞIR, Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İNANÇ ve Dr. Öğr. Üyesi Sinem ÇEVİK'e;

Beni yetiştirdikleri ve bu seviyeme gelmemde verdikleri emek için sevgili Anneme, kardeşlarım ve eşime'ye;

en içten teşekkürlerimi sunmak isterim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKÜRLER	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
GİRİŞ	1
1. LİTYUM İYON PİLLER	3
1.1. Giriş	3
1.2. Pillerin Terimleri	5
1.3. Li –iyon Pillerin Bileşenleri	9
1.3.1. Anot	9
1.3.2. Katot Malzemeleri	9
1.3.2.1. Katmanlı Bileşikler	10
1.3.2.2. Spinel Bileşikleri	11
1.3.2.3. Olivin Bileşikleri	13
1.3.3. Elektrolit	15
2. LiFePO ₄ KATOT MALZEMESİ OLARAK	17
2.1. LiFePO ₄ 'ın Hazırlama Yöntemleri	17
2.1.1. Katı Hal Reaksiyonları	17
2.1.2. Hidrotermal	19
2.1.3. Sol-jel	20
2.1.4. Diğer Metodlar	21
2.2. LiFePO ₄ 'ın Kristal Yapısı	22
2.3. LiFePO ₄ 'ın Elektrokimyasal Özellikleri	24
2.3.1. Li ⁺ iyonun Yerleşme / ayrılma Mekanizması	26
2.4. Elektrokimyasal Performans Faktörleri	27
2.4.1. Kapasite Oranı (<i>Rate capability</i>)	27
2.4.2. Kapasite Yoğunluğu (<i>Capacity density</i>)	28
2.4.3. Çevrimler ve Beklenti Ömür	30
2.4.4. Sıcaklık Bağımlılığı (<i>Temperature dependence</i>)	31

2.5. Performans ve Enerji Maliyetinin Etkileyen Faktörleri	32
2.5.1. Parçacık Boyutu	32
2.5.2. LiFePO ₄ Katkılamasının Literatür Taraması	34
2.5.3. İletken Malzemeleri ile Kaplama	38
2.5.4. İletken Karbon	39
2.6. LiFePO ₄ 'ın Zorlukları.....	40
3. MAGNEZYUM KATKILI LiFePO₄-MWCNT/C KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU	41
3.1. Sentez İşlemi	41
3.2. Yapısal Karakterizasyon	45
3.2.1. X Işını Kırınımı (XRD).....	45
3.2.2. Elektron Mikroskobu	48
3.2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu / Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi.....	48
3.2.2.2. Taramalı transmisyon elektron mikroskobu (STEM)	48
3.3. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	49
3.3.1. Döngüsel Voltametri (CV).....	49
3.3.2. Çevrim Performansı Analizleri	51
3.4. Katot Hazırlaması	52
3.4.1. Çamur Hazırlama	52
3.4.2. Kaplama ve Kurutma	53
3.4.3. Katot Diskler Kesmesi	55
3.4.4. Düğme Pil Montajı.....	56
3.4.5. Düğme Pil Testi	57
4.ARAŞTIRMA BULGULARI.....	59
4.1. X-Işınları (XRD) Analizi Sonuçları.....	59
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-STEM) Analizi Sonuçları	65
4.2.1. Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDS) Analizi Sonuçları.....	72
4.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon Analizleri	73
4.3.1. Sonuçların Döngüsel Voltametri (CV) Analizi.....	73
4.3.2. Numunelerin Çevrim Performansı Analiz	76
5. SONUÇLAR	83
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ.....	96

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

LiFePO_4	Lityum Demir Fosfat
mAh/g	Melli Ambir Saat Per Gram
Li^+	Lityum İyon
mw	Mellivat
MW	Megavat
Fe^{+3}	Ferrik İyon
Fe^{+2}	Demir İyonu
LiMn_2O_4	Lityum Manganez Oksit
Fe	Demir
PO_4	Fosfat
$^{\circ}\text{C}$	Sıcaklık
V_{oc}	Açık devre voltajı
LiCoO_2	Lityum Kobalt Oksit
C	Bir saatlik zaman içinde pilin tam şarj etmesi için gereken akım

KISALTMALAR

UPS	Kesintisiz Güç Kaynağı
HEV	Hibrit Elektrik Araç
EV	Elektrik Araç
CNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
LFP	LiFePO_4 Lityum Demir Fosfat
CNF	Karbon Nanofiber
LIB	lityum iyon pil
SEI	Yüzey-elektrolit-arayüz (<i>surface–electrolyte-interface</i>)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Şarj edilebilir bir lityum iyon pilde şarj etme ve boşaltma işlemleri	4
Şekil 1.2.	Katmanlı LiMO_2 'nin kristal yapısı (Mavi: Co, Ni ve Mn gibi geçiş metali iyonları; Kırmızı: Li iyonları	11
Şekil 1.3.	Spinel LiM_2O_4 'ün kristal yapısı (Mavi: geçiş metali iyonları; Kırmızı: Li iyonları	12
Şekil 1.4.	Olivin LiMPO_4 'ın kristal yapısı	13
Şekil 2.1.	Otoklavın şematik gösterim ve fotoğrafı	19
Şekil 2.2.	LiFePO_4 kristal yapısının şematik gösterimi	22
Şekil 2.3.	LiFePO_4 kristal yapısının parametreleri ve atomların düzlemleri	23
Şekil 3.1.	kariştirme işlemi azot altında yapılması.	42
Şekil 3.2.	Ultrasonik banyosu	43
Şekil 3.3.	Hydrothermal reaktor	43
Şekil 3.4.	Numunelerin filterlem işlemi	43
Şekil 3.5.	Vakum fırınınd numuneler kurutulması	44
Şekil 3.6.	Numunelerin sinterleme işlemi	44
Şekil 3.7.	Karbon kaplama sonuçları.....	45
Şekil 3.8.	X-ışınlarının kafes düzlemlerinden kırınımı ve Braggs yasasının geometrik gösterimi.	46
Şekil 3.9.	LiFePO_4 'ın toz X ışını kırınım modeli. Bragg yansımasının her birini karakterize eden dört tür bağımsız gözlemlenebilir belirtilmiştir.	47
Şekil 3.10.	JEOL-JSM-7001F model taramalı elektron mikroskobu	49
Şekil 3.11.	CV döngüsel voltagramın çizimi.....	50
Şekil 3.12.	Gamry Referans 600 cihazı.	51
Şekil 3.13.	MIT pil test sistemi görüntüleme	52
Şekil 3.14.	Aktif malzeme ve karbon siyahı karışım öğütülmesi	53
Şekil 3.15.	Manyetik karıştırıcı ve sonik banyusunda karışımın işlemi	53
Şekil 3.16.	Al folyo üzerinde katod kaplama işlemleri.	54
Şekil 3.17.	Numunelerin kurutulma işlemleri.	54
Şekil 3.18.	Katod filmi presleme işlemi	55
Şekil 3.19.	Katod Diskin Kesici cihazı	55

Şekil 3.20.	Glovebox ve çalışma parametreleri	56
Şekil 3.21.	Pilin bileşenleri montaj edilmesi	57
Şekil 3.22.	Özel hidrolik pres sistemi.....	57
Şekil 4.1.	Numunelerin XRD paternleri	59
Şekil 4.2.	LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -C numunesinin XRD profillerinin rietveld inceltmesi (Uzay grubu pnma #62, PDF(96-400-1847 RP = 11.1)).....	60
Şekil 4.3.	hücreler hacmi değerleri.....	61
Şekil 4.4.	Williamson -Hall yönteminin grafiği	64
Şekil 4.5.	Ortalama taneler büyüklüğünün Mg katkılama (X) miktarına göre değişimi.	64
Şekil 4.6.	Mikro gerilme değerleri	65
Şekil 4.7.	(a) LiFePO ₄ , (b) LiFePO ₄ -C görüntüleri.	66
Şekil 4.8.	(a), (b) LiFe _{0.98} Mg _{0.02} PO ₄ -C-2.5%CNT, (c) LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -C-0.25%CNT, (d) LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -C-2.5%CNT, (e),(f) LiFe _{0.94} Mg _{0.06} PO ₄ -C-2.5%CNT görüntüleri. ...	70
Şekil 4.9.	(a) ve (b) LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -C-0.25%CNT kompozitinin HR-STEM görüntüsü.	71
Şekil 4.10.	LiFe _{0.98} Mg _{0.02} PO ₄ -C-CNT numunesinin EDS haritası	72
Şekil 4.11.	LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -C-0.25%CNT numunesinin tanesinin EDS spektrumları.	73
Şekil 4.12.	Üretilen LiFePO ₄ malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.	74
Şekil 4.13.	Üretilen LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ 2.5% CNT malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.	74
Şekil 4.14.	Üretilen numunelerin döngüsel voltometri eğrileri.	75
Şekil 4.15.	Farklı C hızında Saf ve Mg katkılı LiFePO ₄ numunelerinin şarj-deşarj performansı..	76
Şekil 4.16.	Farklı C oranlarında saf LiFePO ₄ elektrotlarının şarj /deşarj kapasiteleri.....	77
Şekil 4.17.	Farklı C oranlarında LiFePO ₄ -2.5%CNT elektrotlarının şarj /deşarj kapasiteleri.....	78
Şekil 4.18.	Farklı C oranlarında LiFe _{0.98} Mg _{0.02} PO ₄ -2.5%CNT elektrotlarının şarj/deşarj kapasiteleri.....	78
Şekil 4.19.	Farklı C oranlarında LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -2.5%CNT elektrotlarının şarj/deşarj kapasiteleri.....	79
Şekil 4.20.	Farklı C oranlarında LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -0.25%CNT elektrotlarının şarj/deşarj kapasiteleri.....	79
Şekil 4.21.	Farklı C oranlarında LiFe _{0.94} Mg _{0.06} PO ₄ -2.5 % CNT elektrotlarının şarj/deşarj kapasiteleri.....	80
Şekil 4.22.	Pillerin C/2 hızında 100. döngü sonucunda kapasiteleri.	82

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Ana katot malzemelerinin gerilim ve kapasiteler karşılaştırılması	14
Tablo 2.1.	Tipik Li-ion hücrelerin tahmini malzeme içeriği	29
Tablo 2.2.	Farklı katotlara sahip 18.650 hücrede ana bileşenlerin tahmini maliyeti.	30
Tablo 3.1.	Numunelerin oranları.....	42
Tablo 3.2.	Numunelerin aktif malzemelerin ağırlığı ve gereken akımlar	58
Tablo 4.1.	Numunelerin parametreleri ve hacim değerleri	61
Tablo 4.2.	$\text{LiFe}_{0.096}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ 2.5% CNT numunenin Williamson -Hall yönteminin dataları	63
Tablo 4.3.	Üretilen pillerin 100. döngü sonucunda ortaya çıkan kapasite değerleri ve oluşan değişiklik % olarak değeri.	81

GİRİŞ

Enerji ihtiyaçlarının artmasıyla birlikte, fosil yakıtların yenilenemeyen kaynaklar olduğu ve çevresel kaygıları artırdığı için yeni bir enerji kaynaklar aramasını gerekmektedir. Bunun için yenilenebilir yeşil enerji kaynaklarından yararlanmasını büyük önemi taşınmaktadır. Güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir kaynakların ana sorunlarından biri, aralıklı olmalarıdır. Yenilenebilir enerjinin bu kesintili durumunu çözmek için, enerji depolama sistemleri tüm enerji stratejilerinin önemli bir parçası haline gelmektedir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, elektrokimyasal olmayan depolama sistemlerine kıyasla enerjiyi depolamak daha verimli olduğunu kanıtlanmaktadır. Piller ve süper kapasitörler, elektronik sistemler için mW'den sabit sistemler için MW'a kadar çeşitli uygulamalar için yoğun çalışmalar altındadır.

Pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir cihazdır. Piller temel olarak iki gruba ayrılır: Birincil ve İkincil pillerdir. Birincil piller genellikle tek kullanımlıktır ve şarj edilememektedir. Bu nedenle, deşarj olduktan sonra atılırlar, çünkü birincil pilde kullanılan malzemeler, kimyasal reaksiyon kolayca tersine çevrilemediğinden dolayı orijinal formlarına geri dönmeyebilmektedir. İkincil piller şarj edilebilir piller olarak bilinir, yani deşarj sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonu tersine çevirmek için bir elektrik akımı uygulayarak pili yeniden kullanılabilir hale getirerek her deşarjdan sonra birçok kez şarj edilebilmektedir.

Şimdiye kadar üretilen farklı şarj edilebilir piller arasında, bu çalışmada dikkate alınan lityum iyon pil (LIB), diğer çeşitli şarj edilebilir pillere kıyasla en iyi hacimsel ve gravimetrik enerji yoğunluğunu göstermektedir(Dresselhaus ve Thomas, 2001).

Yeni tip Li-ion pillerinde istenen özellikler, hücre başına yüksek voltaj, yüksek enerji yoğunluğu, geniş bir çalışma sıcaklığı aralığında ve yüksek güç kapasitesi içirmektedir. Li-ion piller düşük kendiliğine deşarj, -20 ila +60 ° C aralığında büyük çalışma sıcaklığı, uzun ömür ve kararlı, ancak önemli ölçüde daha yüksek maliyetler özelliklerine sahiptir. Ek olarak, Li-ion piller neredeyse hiç hafıza etkisi yoktur ve bu nedenle herhangi bir zamanda şarj edilebilirler. Bu özellikleri, taşınabilir elektronik cihazlardaki uygulamalar, sabit enerji depolama, hibrid elektrikli araçlar (HEV'ler) ve elektrikli araçlar (EV'ler) için gerekli olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; LiFePO_4 katot materyaline Mg elementi katkılanması yapılarak ve MWCNT eklenerek $\text{LiFePO}_4\text{-2.5\%MWCNT}$, $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4\text{-2.5\% MWCNT}$, $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\% MWCNT}$, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-0.25\% MWCNT}$ ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4\text{-2.5\% MWCNT}$ katot materyallerini üretmek, elde edilen bu materyallerin fiziksel özelliklerinin değişimini ve bu katot materyalleri ile üretilen pillerin performanslarını incelemektir.

Çalışmanın sonucunda; $\text{LiFePO}_4\text{-2.5\%MWCNT}$, $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4\text{-2.5\% MWCNT}$, $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\% MWCNT}$, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-0.25\% MWCNT}$ ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4\text{-2.5\%MWCNT}$ katot materyalleri kullanılarak üretilen pillerin yüksek sayıda şarj/deşarj döngüsü sonrası, saf LiFePO_4 katot materyali ile yapılan pilden daha az kapasite kaybına uğradığı bulunmuştur. Yanısıra yüksek şarj-deşarj hızında Mg ve MWCNT katkılı katod malzemelerin kapasitelerinin saf LiFePO_4 katod malzemedan daha yüksek olduğunu gözlemlenmiştir.

1. LİTYUM İYON PİLLER

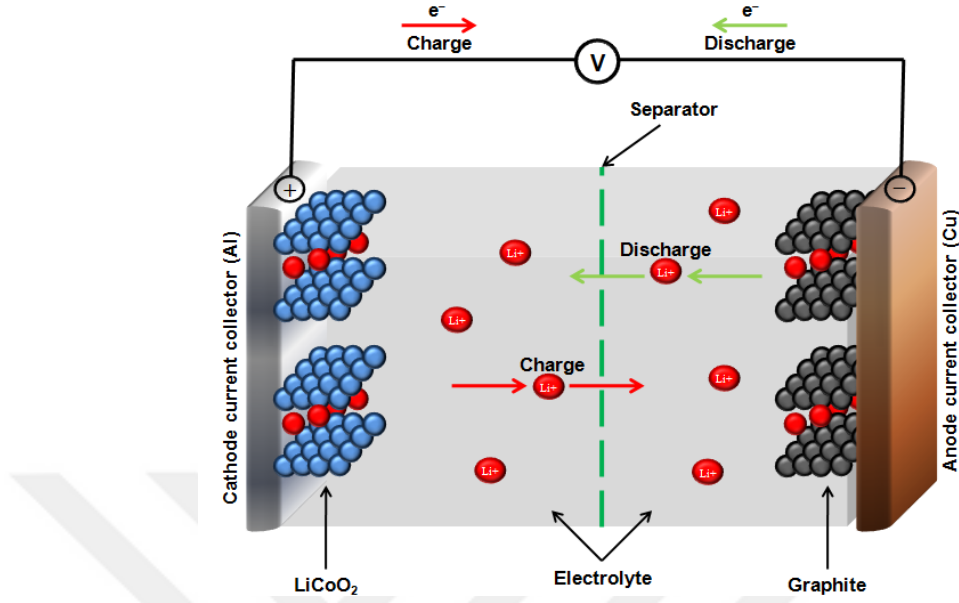
1.1.Giriş

Lityum iyon pil ilk olarak 1970 yılında Whittingham tarafından önerilmiş ve Sony tarafından piyasaya sürülmüştür(Tarascon ve Armand, 2010). Li-iyon pil, aktif maddelerinde depolanan kimyasal enerjiyi, elektrotlardaki oksidasyon reaksiyonunun neden olduğu elektron ve Li^+ iyon hareketi yoluyla elektrik enerjisine dönüştüren bir cihazdır (Whittingham, 1976). Gerekli voltajı ve kapasiteyi sağlamak için hücreler sırasıyla seri veya paralel bağlanmaktadır. Bu Çalışmalarda, Lityum iyon pil tek bir elektrokimyasal hücreye atıfta bulunmaktadır.

Her hücre katot, anot, elektrolit ve ayırıcı olmak üzere dört parçadan oluşmaktadır. Anot (negatif elektrot) deşarj sırasında oksitlenir ve elektronları serbest bırakır. Normalde, düşük (negatif) standart indirgeme potansiyeline sahip malzemeler anot olarak kullanılmaktadır. Katot (pozitif elektrot) deşarj sırasında elektronları alır. Yüksek (pozitif) standart indirgeme potansiyeli malzemeleri katotlar olarak tercih edilmektedir. Elektrolit, şarj / deşarj işlemlerinin sırasında Li^+ iyonunu transferi sağlamak için iyi iyonik iletkenliği bir malzeme olmalıdır, ancak kısa devreyi önlemek için elektriksel yalıtkanlığı olmalıdır. Ayırıcı, iyonik iletme izin verirken katot ve anodun doğrudan temasını önlenmektedir. Gözenekli polimerden oluşturan ayracı, elektrotlar arasına yerleştirilmiş olan elektriksel olarak yalıtkan olmalıdır. Tipik olarak, katot ana malzeme LiCoO_2 kullanılırken anot grafit malzemeyi kullanılır. Elektrolit, bir miktar hacimsel orana sahip organik bir çözücü (etilen karbonat, dietil karbonat veya dimetil karbonat) ve lityum tuzu (LiPF_6 , LiBF_4 veya LiClO_4) bir karışımdır (Tarascon, 2010; Armand, 2008).

Li-iyon pilin, şekil 1.1.'de görüldüğü gibi bir Kristal yapıya Li^+ iyonlarının yerleşme ve ayırlam reaksiyonlarını gösterilmektedir. Deşarj işlemi sırasında, Li^+ iyonları elektrolit vasıtasıyla anottan katoda dahili olarak taşınırken, elektronlar devre dışındaki bağlantı üzerinden anottan katoda aktarılmaktadır. Bu işlem bir akım oluşturur ve elektrik enerjisi sağlanmaktadır. Bununla birlikte, katot üzerine Li^+ iyonlarının yerleşmesi, katodun elektriksel potansiyeli anot malzemesinin potansiyeli ile aynı değere ulaştığında durmaktadır. O anda, kimyasal enerji tamamen elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Li^+ iyonlarının konak (katot) malzemeden ayrılması, pilin şarj edilmesi sırasında ters yönde bir akım uygulanarak meydana

gelmektedir. Şarj işlemi sırasında, Li^+ iyonları elektrolit içinde katottan anoda dahili olarak akarken, elektronlar dış devre yoluyla katottan anot tarafına aktarılmaktadır.



Şekil 1.1. Şarj edilebilir bir lityum iyon pilde şarj etme ve boşaltma işlemleri (Esfandarani, 2013)

Buna ek olarak, Li-iyon piline “sallanan sandalye hücresi” denir, çünkü Li^+ iyonları şarj ve deşarj esnasında anot ve katot arasına sarılır veya sallanır. Bir Li-iyon pilinin elektrokimyasal performanslarını tanımlayan ana faktörler pil potansiyeli (V), enerji yoğunluğu, döngü ve şarj-deşarj hız kabiliyetidir. Pil potansiyeli, malzemelerin gerçek kimyasına bağlıdır. Hacim veya kütle başına depolanan enerji miktarına atıfta bulunan enerji yoğunluğu, lityum iyonlarını Wh / L veya Wh / kg birimleri cinsinden barındırma yeteneğini arttırmaktadır. Enerji yoğunluğu, pil potansiyelinin ve malzemenin kapasitesinin bir fonksiyonudur. Yüksek enerji yoğunluğu için, yüksek potansiyele ve büyük özgül kapasiteye sahip bir malzemeye ihtiyaç duymaktadır. Özgül kapasite, belirli bir sürede mAh / g biriminde akan aktif malzemelerdeki maksimum akımla ilgilidir. Döngü kabiliyeti, birçok şarj / deşarj döngüsünden sonra pilin performans kararlılığını ifade etmektedir. Uzun ömürlü ve minimum performans kaybı (kapasite kaybı) olan bir malzeme tercih edilmektedir. Malzemede elektron ve Li^+ - iyon yerleşme/ ayrılma, hem elektrotlerin içindeki elektrik ve iyonik iletkenliği hem de elektrolit içinde, elektrolit ve elektrot arayüzü boyunca iletkenliği ile belirlenmektedir. Bu işlem oran yeteneği (*Rate Capability*) olarak tanımlanmaktadır.

Farklı aktif maddelerin performansını karşılaştırmak amacıyla, C oranı kullanılmaktadır. Bu oran pilin deşarj veya şarj modlarında ürettiği veya kabul ettiği akım miktarını (mA veya A) ile tanımlamaktadır. Aktif maddelerin kapasitelerinin incelemek için genellikle 1C, 5C, 10C veya C/10 gibi farklı C hızları kullanılır. Örneğin: 1C spesifik kapasitenin tümünü bir saat içinde kullanmak için gerekli akım miktarı olarak tanımlanmaktadır. Eğer çalışma akımı x C ise, teorik özgül kapasite $1 / x$ saat içinde elde edilir. Genel olarak, deneysel kapasite teorik kapasiteye yakın olduğunda, hangi C-oranının uygulandığına bakılmaksızın, bir malzemenin iyi bir performansına sahiptir(Esfandarani, 2013).

1.2. Pillerin Terimleri

Pillerin performansını anlamak amacıyla bazı terimler şarttır, aşağıdaki paragraflarda açıklanmaktadır(Wu, 2015).

1. Birincil pil (*Primary battery*): Bu, şarj edilemeyen pilleri ifade edilmektedir. Genellikle, elektrokimyasal reaksiyonları geri dönüşümsüzdür. Kimyasal enerji sadece dış devre yoluyla elektrik enerjisi formuna dönüştürülebilmektedir. Bununla birlikte, şarj sırasında performanslarının iyi olmamasına rağmen, bazı birincil pillerin de şarj edilebilir olduğu anlaşılmaktadır.

2. İkincil pil (*Secondary battery*): Bu, tekrar tekrar şarj- deşarj edilenlere pilleri ifade edilmektedir. Bunu başarmak için elektrokimyasal reaksiyonları geri dönüşümlü olmalıdır. Bu tersinir işlem pil tipine ve kalitesine bağlı olarak yüzlerce veya binlerce kez tekrarlanabilir. Sonuç olarak, ikincil bir pilin ömrü birincil pilden çok daha uzundur.

3. Pozitif elektrot: Bu, negatif elektrottan daha yüksek redoks potansiyeline sahip bir elektrot anlamına gelir. Elektronlar, deşarj işlemi sırasında dış devre üzerinden geçer. Deşarj işlemi sırasında bu, indirgeme reaksiyonunun meydana gelmesi nedeniyle katot olarak da adlandırılabilir.

4. Negatif elektrot: Bu, pozitif elektrottan daha düşük redoks potansiyeline sahip bir elektrot anlamına gelir. Elektronlar, deşarj işlemi sırasında dış devre üzerinden çıkar. Deşarj işlemi sırasında bu, oksidasyon reaksiyonunun meydana gelmesi nedeniyle anot olarak da adlandırılabilir.

5. Elektron- iyon yerleşme (*Intercalate*): Bu, genellikle katmanlı bir yapıya sahip olan bir konuk ekleme işlemini ifade edilmektedir. Bu konuk genellikle lityum iyondur ve konakçı pozitif veya negatif bir elektrot malzemesidir.

6. Elektron- iyon ayrılma (*DE intercalate*): Bu, bir konuk genellikle katmanlı bir yapıdan kaldırılması işlemidir. Yukarıda terim 5'te belirtildiği gibi, konuk genellikle lityum iyondur ve konakçı, pozitif veya negatif bir elektrot malzemesidir.

7. Nominal gerilim: Bir pilin toplam deşarj işlemi sırasında C/5 hızı ile ortalama gerilimi ifade edilmektedir.

8. Nominal kapasite: Bu, bir pilin deşarj işlemi sırasında C/5 hızı ile toplam kapasiteyi ifade edilmektedir.

9. Açık devre voltajı (*Open-circuit voltage*): Bu, pilde yük olmadığında pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki voltajı ifade edilmektedir.

10. Çalışma voltajı: Buna kapalı devre voltajı da denir. Pilde yük olduğunda pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki voltajı ifade edilmektedir.

11. Deşarj eğrisi: Bu, bir deşarj işlemi sırasında zamanla voltaj değişimini ifade edilmektedir.

12. Deşarj kapasitesi: Bu, bir pilin deşarj işlemi sırasında aktarılan elektron sayısını ifade eder. Genellikle amper-saat ve miliamper-saat gibi bir zaman ve akım olarak verilmektedir.

13. Deşarj oranı (*Discharge rate (C)*): Pillerin tanımlanmasında, deşarj akımı, piller arasında farklı olan pil kapasitesi belirlemek amacıyla bir C hızı olarak ifade edilmektedir. C hızı, bir pilin maksimum kapasitesine göre deşarj edilme hızının bir ölçüsüdür. 1 C oranı, deşarj akımının tüm pili 1 saatte deşarj edeceği anlamına gelir. 1/5 C oranı ise, deşarj akımının tüm pili 5 saatte deşarj edeceği anlamına gelir. Pilin güç çıkışı yeteneğini değerlendirmek için kullanılabilir.

14. Deşarj derinliği (*Depth of discharge (DOD)*): Bu, deşarj edilen pil kapasitesinin maksimum kapasitene göre yüzdesini olarak ifade edilmektedir. En az% 80 DOD değerine deşarj, derin deşarj olarak adlandırılmaktadır.

15. Kesme / terminal gerilimi: Bu, bir şarj veya deşarj işlemi sırasında pile ulaşabileceğini maksimum veya minimum voltajdır.

16. Aşırı deşarj: Bu, bir deşarj işlemi devam ederken belirtilen terminal voltajının altında olduğunda meydana gelmektedir. Bu genellikle pilin, özellikle deşarj edilebilir pilin kullanım ömrü üzerinde bazı hasarlara veya yan etkilere neden olmaktadır.

17. Kendiliğini deşarj (*Self-discharge*): Bu, dahili yan kimyasal reaksiyonların, elektrotlar arasında herhangi bir bağlantı olmadan bataryanın depolanmış kapasitesini azalttığı bir olgudur. Kendi kendine deşarj, pillerin raf ömrünü kısaltır. Gerçekte kullanıldığında başlangıçta tam şarjdan daha az şarj olmasına sebep olmaktadır.

18. İç direnç (*Internal resistance*): Pilin, toplayıcılar, elektrot aktif maddeler, ayırıcılar ve elektrolitlerden gelen direnç dâhil olmak üzere iki elektrot arasındaki toplam dirençtir. Genellikle, iç direnç ne kadar küçük olursa, elde edilecek olan performans o kadar iyi olur. Aynı zamanda pilin şarj / deşarj durumuna da bağlıdır. İç direnç arttığında, daha fazla şarj enerjisinin ısıya dönüştürüldüğü için pil verimliliği düşer ve termal kararlılık azlmaktadır.

19. Çevrim ömrü (*Cycle life*): Şarj edilebilir pilin şarjı kabul etme yeteneğini kaybetmeden önce kaç kez (şarj ve deşarj) çevrilebileceği sayısıdır. Bataryada meydana gelen işlemler tamamen "kimyasal" olarak geri döndürülemez. Dolayısıyla tekrarlanan şarj / deşarj işleminden sonra pil, kapasitenin ve şarj kabiliyatının daha düşük bir sınırına (arıza olarak tanımlanır) ulaşılmaktadır. Bu sınır genellikle nominal kapasitenin % 80'ine ayarlanır. Farklı pil sistemlerini karşılaştırmak için, çevrim sayısının belirtilmesi gerekir. Pil tipine, kimyasal bileşime, DOD, hücre tasarımına ve sıcaklığa bağlıdır.

20. içsel kısa devre (*Internal short circuit*): Bu, pilde negatif elektrodun bir geçiş devresi oluşturmak için pozitif elektrotla temas ettiği olgusunu ifade edilmektedir. Ana nedenler ayırıcıların yok edilmesi, iletken safsızlıkların karıştırılması ve dendrit oluşmasıdır.

21. Şarj eğrisi: Bu, şarj işlemi sırasında zaman fonksiyon ile voltaj değişimlerini ifade edilmektedir.

22. Aşırı şarj (*Over Charge*): Bu, şarj voltajı belirtilen terminal voltajının üzerine çıktığında şarj işleminin devam ettiği olgusunu ifade edilmektedir. Aşırı şarj sırasında kimyasal veya elektrokimyasal yan reaksiyonlar meydana gelebilmektedir.

Bunu da elektrolitin ayrışmasına sebep olabilir. Bazı pil sistemlerinde, elektrolitin ayrışmasıyla ortaya çıkan gazlar, iç basınç artarak pil patlatılması yol açar. Bu sorunu önlemek için, pil modülü veya paketinin her bir hücresinin voltajını düzenlemek amacıyla bilgisayar kontrollü bir şarj sistemi kullanılmaktadır.

23. Sabit voltaj şarjı: Bu, sabit voltajlı (genellikle sabit potansiyel olarak adlandırılır) şarj cihazının, şarj işlemi sırasında piline neredeyse aynı voltaj girişinde tutulduğu ifade dilmektedir. Potansiyel belirlenen voltaja ulaştığında (terminal gerilimi), bu işlem sona erer. Sabit voltajlı şarj cihazları, pil ve şarj cihazı arasındaki potansiyel farkın büyük olması nedeniyle pile yüksek bir başlangıç akımı sağlar. Sabit voltajlı bir şarj cihazı, ilk 30 dakikada önceki deşarjın% 70'i kadar geri dönebilir. Bu, çoklu şarj senaryolarını içeren birçok pil uygulamasında yararlı olduğunu kanıtlamaktadır. Pil şarj edilirken voltajı hızla artar. Şarj akımında buna karşılık gelen hızlı bir düşüşle akımı tahrik eden potansiyeli azaltır. Sonuç olarak, bir pil hızlı bir şekilde kısmi şarja ulaşsa bile, tam şarj olması uzun bir şarj süresi gerektirir.

24. Sabit akım şarjı: Bu, şarj işlemi sırasında piline neredeyse aynı akım girişinde sabit akım şarj cihazının tutulduğu bir işlemdir. Akım belirtilen ampere ulaştığında, bu işlem sona erer. Bir pil şarj edildiğinde, voltajı sürekli olarak artar. Bu işlem, voltaj veya potansiyeldeki keskin değişimleri önleyebildiğinden kullanılmaktadır. Dolayısıyla pildeki yan reaksiyonlara azalmasına neden olur.

25. Kapasite yoğunluğu: Bu, birimi genellikle litre başına miliamper saat veya gram başına miliamper saat olan bir pilin hacim veya kütlesi başına deşarj kapasitesini ifade edilmektedir.

26. Enerji yoğunluğu: Bu, birim hacim veya kütle başına nominal pil enerjisini ifade edilmektedir. Spesifik enerji yoğunluğu, pil kimyasının bir özelliğidir.

27. Güç yoğunluğu: Bu, birimi genellikle litre başına watt veya gram başına watt olan bir pilin hacim veya kütlesi başına deşarj enerjisidir. Özgül güç yoğunluğu, pil kimyasının ve pil montajının bir özelliğidir. Belirli bir performans hedefine ulaşmak amacıyla gereken pil boyutunu belirlenir.

28. Koulombik verimlilik: Deşarj kapasitesi ile şarj kapasitesine oranı. Bu oran yüzde olarak ifade edilmektedir.

29. Güç verimliliği: Bu, tüm pil bileşenleri tarafından harcanan enerjinin, pil enerji tüketimine kıyasla oranıdır (yüzde olarak ifade edilir).

1.3. Li –iyon Pillerin Bileşenleri

1.3.1. Anot

Anot, dış devreye elektron veren ve elektrokimyasal deşarj reaksiyonu sırasında oksitlenen negatif elektrottur. Anodik malzeme genellikle kolayca oksitlenebilen yüksek iletkenliğe sahip metallerden oluşmaktadır. Son zamanlarda, karbon ihtiva eden malzemeler Li-ion pilde anotların üretmesini tercih edilmektedir. Örneğin, teorik kapasitesi 372 mAh / g olan grafit, Li'nin karbon konak kafesine tersinir yerleşme, Li dendrit oluşumu sorununu önleyebilmektedir. Dolayısıyla Li-ion pil anotların döngüseli ve güvenliği sağlanmaktadır. Li-ion pillerin enerji ve güç yoğunluklarını arttırmak amacıyla, Li depolamasına daha aktif yerler oluşturmaları gerekmektedir. Bunu için bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve gözenekli karbon bazlı anotlar gibi nano yapılandırılmış malzemeleri geliştirilmiştir (Ji vd., 2011). Son çalışmalar, tek bir karbon tabakası (2D) olan grafen, Li-ion pil uygulamaları için potansiyel bir elektrot malzemesi olduğunu gösterilmiştir (Wang vd., 2009). Bunun sebebi, grafenin üstün elektrik iletkenliği, yüksek yüzey alanı ve geniş elektrokimyasal penceresine sahiptir. Karbon malzemelerin yanı sıra, lityum ile alaşımlar oluşturabilen metaller ümit vaat eden malzemeler birçok element vardır. örneğin Si, Sn, Sb, Al, Mg, Bi, In, Zn, Pb, Ag, Pt, Au, Cd, As, Ga.Si en çok çalışılan anot malzemesidir (Ji vd., 2011).

1.3.2. Katot Malzemeleri

Li-iyon pillerin ilk tanıtılmasından beri, farklı tipler katot malzemeleri keşfedilmiştir. Li-iyon pili uygulamalarında, mükemmel bir katot malzemesini kullanılmak için aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır: (Armand ve Tarascon, 2008)

1. Katot materyalinin yükseltgenme değeri yüksek olmalıdır. Ayrıca malzemesinin Fermi enerji seviyesi düşük olmasını gerekir.

2. Katot malzemesi aktif maddesinin (Lityum vb.) iyonlarının yerleşme/ ayrılma kabiliyeti sağlayan bir kristal yapısına sahip olmalıdır.

3. Katot malzemesi düşük ağırlığa ve yüksek enerji yoğunluğa sahip olmalıdır.

4. Katot malzemesinin döngü sayısı kararlılığı sağlamak için Li + yerleşme / ayrılma sırasında kristal yapısında düşük hacimli değişiklik olmalıdır.

5. Lityum iyonlar ve elektronların, yüksek kapasite sağlayabilmesi için, katot malzemesi içerisine olabildiğince hızlı difüz etmesi gereklidir.

6. Katot malzemesi ile kullanılan Elektrolit arasında, hiçbir bir etkileşim olmamalıdır.

7. Katot malzemesi ucuz, çevreye zararlı madde içermeyen, kolay hazırlanabilen bir malzeme olmalıdır.

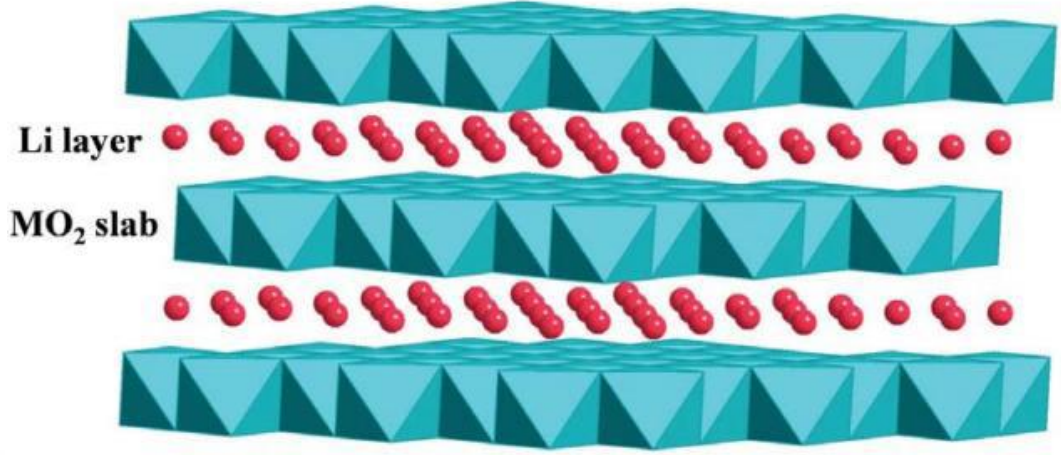
Li-iyon pillerinin katot malzemeleri kristal kafes tiplerine göre katmanlı, spinel ve olivin olarak sınıflandırılmaktadır (Thackeray, 2002).

1.3.2.1. Katmanlı Bileşikler

Ticari Li-iyon pillerinde katot olarak en yaygın kullanılan oksit tabakalıdır. Tabakalı oksitler, M'nin bir veya daha fazla geçiş metali ($M = Ni, Co, V, Mn$) olabildiği genel bir $LiMO_2$ formülüne sahiptir. Tabakalı katot malzemeleri ticari lityum pillerinde başarıyla kullanılmaktadır (Bazzi, 2011). Bununla birlikte, kafes kararsızlıkları ve elektrolit oksidasyonuna yüksek kabiliyet vardır. Ayrıca özellikle yüksek yük durumunda, geçiş metalleri oksitlenabilir. Katmanlı yapıların ve lityum bölgelerindeki geçiş metalin bozukluğunun zayıf stabilitesi, elektrodun tamamen şarj edilmesini ve boşaltılmasını kısıtlamaktadır. Bunu elektrot malzemelerinin daha düşük güç ve kapasitesiyle sonuçlanır. Daha önce belirtildiği gibi, katoda giren ve çıkan daha fazla lityum, pil kapasitesini artırır. Bu tür katmanlı katot materyalleri ile ilgili bir başka sorun, yüksek sıcaklıkta elektrot materyallerinden oksijen atumları kristal kafesinden serbest bırakabilir. Bu da pil aşırı şarj edildiğinde, veya aşırı ısındığında ciddi güvenlik risklerine neden olmaktadır (Wang vd., 2007).

$LiMO_2$ formüllü katotları katmanlı bir yapıya sahip olduğu için, lityum iyonun iki boyutta engel olmadan akmasını sağlanmaktadır. Şekil 1.3'de görüldüğü gibi, Tabaka oksitlerin yapısı, alternatif bir şekilde istiflenen MO_6 ve LiO_6 oktahedral tabakaların olarak tarif edilebilir(mavi: geçiş metal iyonları oktahedra; sarı: Li iyonları). Katmanlı oksit $LiCoO_2$, son yirmi yıldır katot olarak ticarileştirilmiştir. Bununla birlikte, maksimum iletim kapasitesi, Li^+ ayrılma işlemi sırasında malzemenin yapısal dengesizliği nedeniyle teorik değerinin (274 mAh / g) yarısı kadar bulunmaktadır (Alcántara vd., 1997). Ek olarak, kobalt toksik ve pahalıdır, bu

yüzden kobalt yerine daha ucuz bir geçiş metalinin değiştirilmesine büyük bir ilgi vardır.



Şekil 1.2. Katmanlı LiMO₂'nin kristal yapısı (Mavi: Co, Ni ve Mn gibi geçiş metali iyonları; Kırmızı: Li iyonları (Esfandarani, 2013)

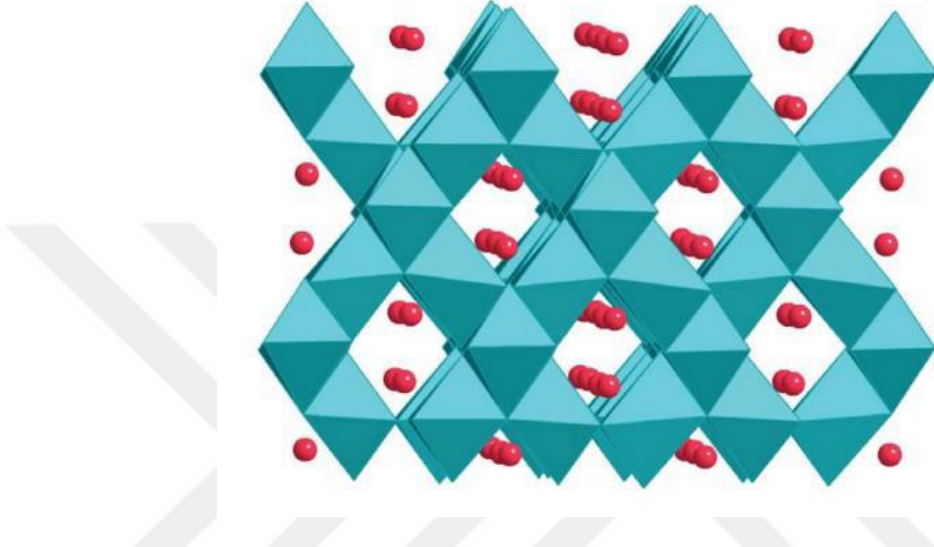
Bu nedenlerle, katmanlı bileşikler (LiCoO₂), Co iyonlarının Ni ve Mn gibi daha bol ve çevre dostu geçiş metali iyonları ile kısmen / tamamen ikame edildiğine araştırmalar odaklanmıştır (Xu vd., 2012). Örneğin, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ ve LiCo₁ / 3Ni₁ / 3Mn₁ / 3O₂ bileşikleri yüksek sıcaklıkta iyi performans göstermektedir.

LiCo_xNi_yMn_{1-x-y}O₂'nin yeni ve optimum bileşiklerini yaratma girişimleri olmuştur (Xu vd., 2012). En başarılı katmanlı oksit katot malzemesi, NCA adı verilen ve birçok ticari lityum pillerinde kullanılan Li (Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}) O₂'dir (Chung ve Ryu, 2009). Son zamanlarda, fazla lityum içeren tabakalı oksit sokulmuş LiMO₂ ve Li₂MO₃'ün tabakalı istiflenmesi olarak kabul edilen Li (Li_xM)O₂ olarak formüle edilmiştir. Bu bileşik Li-zengin katot olarak adlandırılır ve kapasitesi 200 mAh / g'den fazla sağlar. Bununla birlikte, yeni katodun voltaj kararlılığı, elektrokimyasal döngü sırasında metal oksit katmanlardaki iyonların yeniden düzenlenmesinden dolayı zayıftır (Guilmeau vd., 2011).

1.3.2.2. Spinel Bileşikleri

İkinci tip katot, LiM₂O₄, bir spinel yapıya (burada M yine bir geçiş metali) sahiptir (Thackeray, 1997) . Şekilde 1.4 gösterdiği gibi kübik kafesi olarak, oktahedral sitelerde M ve tetrahedral ve oktahedral sitelerde Li paylaşırlar. Lityum pillerde spinel yapısı tipinden ilk katot LiMn₂O₄ kullanılmıştır. 1983 yılında Thackeray ve Goodenough tarafından önerilmiştir (Thackeray vd., 1992).

Spinel, LiMn_2O_4 , $3\text{V}(\text{Li}^+ / \text{Li})$ civarında ve $4\text{V}(\text{Li}^+ / \text{Li})$ civarında iki şarj platosu sergilemektedir. İlk plato, lityum iyonlarının (Li^+ / Li) tetrahedral sitelerin yarısından ayırlamsın nedeniyle meydana gelir. Gözlemlenen ikinci plato, diğer tetrahedral sitelerden lityum iyonlarının ayırlamsından dolayı kaynaklanmaktadır. Bu tür spinel yapısının avantajlarından biri, daha yüksek çalışma voltajıdır, bu da spesifik enerjisini artırılmasına sonuçlanmaktadır.



Şekil 1.3. Spinel LiMn_2O_4 'ün kristal yapısı (Mavi: geçiş metali iyonları; Kırmızı: Li iyonları (Esfandarani, 2013))

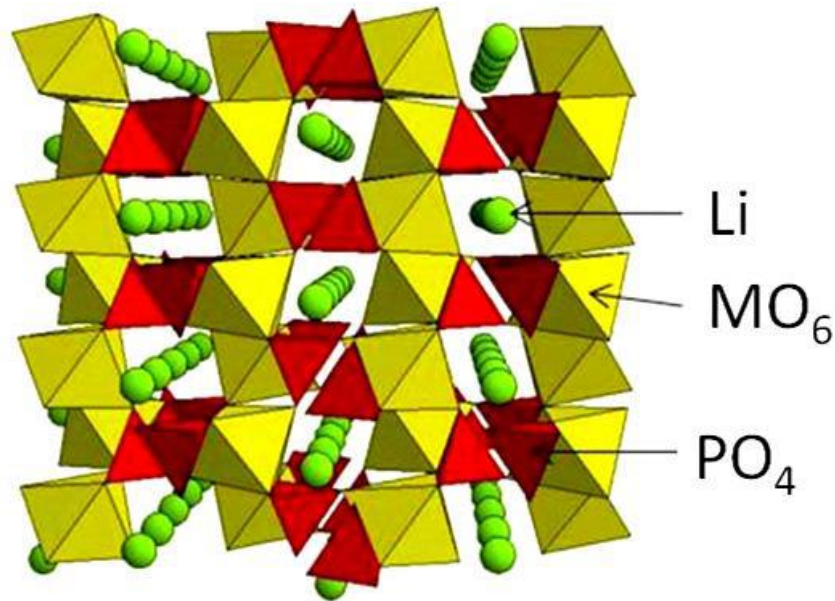
Ek olarak, spinel yapıları lityumun göçü üç boyutlu yollar sağlar, böylece spinel yapıları yüksek güçlü bir katot malzemesi haline getirmektedir. Fakat spinel yapıları katotların iki dezavantajı vardır. Birincisi, düşük kapasite gösterirler. İkincisi, pilin çalışma sırasında Mn'nin spinel-yapılarına kolayca çözünebilir. Spinel malzemelerin çevrim performansını arttırmak amacıyla Mn'nin diğer metal iyonları ile değiştirilmesine birkaç yaklaşım kullanılmıştır (Xu vd., 2012).

Bu yüksek güçlü LiMn_2O_4 spinel malzemesinden yararlanmak için, Mn çözünmesini önlemek için yeni teknoloji geliştirilmektedir. Katman yapısalı LiMO_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ve Mn) bazlı malzemenin yüksek kapasitesi nedeniyle yeni bir kompozit katot malzemesi spinel LiMn_2O_4 malzemesi ile karıştırılmaktadır. Nihai kompozit katot, güç ve kapasite tutma kabiliyetinin artar, yanı sıra daha iyi güvenlik özellikleri, dolayısıyla umut verici bir katot malzemesini kabul edilmiştir (Yoon vd., 2012). Bu yeni kompozit katot materyalleri üzerinde çeşitli çalışmalar rapor edilmiştir (Yoon vd., 2012; Myung vd., 2005).

1.3.2.3. Olivin Bileşikleri

Padhi ve ark. tarafından (Padhi vd., 1997) Li-iyon pillerde katot materyalleri olarak olivin yapısı tipi LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Co, Mn}$ veya Ni) 'yi tanıtılmıştır. Bu tür bileşikler çok araştırma ve geliştirme ilgisini çekmektedir. Şekil 1,5'te, fosfo-olivinlerinin (LiFePO_4 gibi) bir ortorombik birim hücreye sahip gösterir. Bütün oksijen iyonları, P^{5+} ile güçlü kovalent bağlar oluşturarak $(\text{PO}_4)^{3-}$ tetrahedral polianyon ve üç boyutlu kararlı bir yapı meydana getirmektedir (Armand ve Tarascon, 2008). Bu nedenle, kafesten oksijen kolayca serbest bırakılamaz. Neredeyse yüksek sıcaklıklarda herhangi bir yanma veya ayrışma tehdidini ortadan kaldırılır. Böylece, diğer malzeme türlerine kıyasla üstün termal ve kimyasal kararlılığı garanti etmektedir (Xu vd., 2004). Yukarda bahs edilen nedenlerle, araştırmacıları olivin tipi katot üzerinde çalışmalara büyük önemi vermişlerdir.

olivin yapıları arasında, 170 mAh / g civarında yüksek teorik kapasitesi ve Li^+ / Li 'ye karşı 3,45 V çalışma potansiyeline sahip olan LiFePO_4 , büyük ilgi taşınmaktadır (Terada vd., 2001) . LiFePO_4 'ın mükemmel termal kararlılık, düşük maliyet, toksik olmaması, doğada bolluk, düşük kapasiteli kaybı ve yüksek döngü kabiliyet gibi bazı avantajları vardır (Chang vd., 2009). Ek olarak, LiFePO_4 pilin düşük şarj voltajı (<4V) malzemeyi elektrolit ile daha az reaktif hale getirir. Ayrıca Li^+ iyonlarının LiFePO_4 yapısına yerleşme / ayrılma sırasında neredeyse% 100 geri dönüşümlüdür.



Şekil 1.4. Olivin LiMPO_4 'ın kristal yapısı (Meng ve Dompablo, 2009)

LiMnPO₄, LiNiPO₄ ve LiCoPO₄ gibi farklı geçiş metallerine sahip diğer kararlı olivin fazları hazırlanmıştır (Okada vd., 2001; Wolfenstine ve Allen, 2004). 4.1 V yüksek çalışma potansiyeline sahip LiMnPO₄ malzemesi, Mn'in geniş kullanılabilirliği ve ucuz olması nedeniyle dikkate değer bir seçim olabilir. Ancak, birkaç araştırmadan sonra yüksek performans gözlenmemiştir. LiMnPO₄ malzemesinin iletkenliği, LiFePO₄'ten daha düşüktür, bu da düşük oran kapasitesine neden olur. Ayrıca, düşük termal stabilite ve Mn'nin elektrolit içinde çözünmesi nedeniyle, LiMnPO₄ materyalinin kapasite azalması gözlemlenmiştir (Chen ve Richardson, 2010). Olivin yapısına sahip olan LiNiPO₄ ve LiCoPO₄ materyalleri, Li / Li⁺ ile karşılaştırıldığında sırasıyla 5.1 V ve 4.8 V çalışma potansiyeline sahiptir (Bramnik vd., 2007; Wolfenstine ve Allen, 2004). Bununla birlikte, iyi gelişmiş elektrolitlerin bu yüksek potansiyelerde kararlı olması gerekir. Ayrıca, Co ve Ni ile ilişkili çevresel kaygılar ve artan maliyet ticari uygulamalarını zor haline getirmiştir. Bununla birlikte, karışık metal fosfatlar saf LiMnPO₄ veya LiCoPO₄'ten daha iyi performans gösterilmiştir (Muraliganth ve Manthiram, 2010).

Tüm katot materyalleri arasında, LiFePO₄ birçok üstün özellik kazanır. LiCoO₂'nin en umut verici ikame adaylarından biri olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada, LiFePO₄ katot malzeme olarak kullanılacaktır. Karşılaştırma için ana katot malzemelerinin bazı elektrokimyasal parametreleri Tablo 1-1'de listelenmiştir.

Tablo 1.1. Ana katot malzemelerinin gerilim ve kapasiteler karşılaştırılması (Esfandarani, 2013)

Katod	Voltaj (V)	Teorik Kapasite (mAh/g)	Pratik Kapasite (mAh/g)
LiCoO ₂	3.5- 4.5	274	130-150
LiMnO ₂	3	285	170-220
LiNiO ₂	2.5- 4.1	276	220
LiMn ₂ O ₄	4	148	110-120
LiFePO ₄	3.4-3.5	170	160

1.3.3. Elektrolit

Elektrolit, anot ve katot arasında iyonların transferi amacıyla bir ortam sağlayan iyonik iletkenidir. Elektrolit, iyonik iletkenlik kazandırmak için çözünmüş tuzlar, asitler veya alkaliler içeren su veya diğer çözücüler gibi bir sıvı tercih edilir. Aytıca elektrolit iyi iyonik iletkenliğe sahip olmalı ancak elektronik olarak iletken olmamalıdır. Çünkü bu iç kısa devreye neden olmaktadır (Bazzi, 2011).

Fiziksel olarak, anot ve katot elektrotları, iç kısa devreyi önlemek için hücrede elektronik olarak izole edilmelidir, fakat elektrolit ile temas edilmelilerdir. Pratik hücre tasarımlarında, anodu ve katodu ayırmak için bir ayırıcı malzeme kullanılır. Elektrotların temas etmesine izin verilirse, pil kısa devreyi oluşturur. Böylece her iki elektrotta aynı potansiyele sahip olaması, dolayısıyla işe yaramaz hale gelir. Ek olarak, anot ve katot arasındaki yüksek reaksiyon ısısı nedeniyle termal kaçaklara neden olabilir. Ayırıcı, elektrotlar arasında istenen iyonik iletim yolunu sürdürmek için elektrolite geçirgen gözenekli bir polimer membran olmalıdır (Bazzi, 2011).

Günümüzde ticari lityum pil elektrolitlerinde, lityum heksaflorometansülfonat (LiPF_6), lityum tetrafloroborat (LiBF_4), lityum triflorometansülfonat (LiCF_3SO_3), lityum triflorometansülfonat (LiCF_3SO_3), lityum triflüorometansülfonat (LiCF_3SO_3) gibi bileşikler içeren organik sıvı elektrolit kullanılmaktadır.

Sıvı elektrolitler, ortam koşullarında en yüksek iyonik iletkenliği (10^{-2} Scm^{-1}) sergiler. Bu nedenle elektrolitlerin kullanılması, yüksek performanslı pillerin gerçekleştirilmesini sağlar. Bununla birlikte, elektrot üzerinde dendrit oluşumu, sürekli döngüden kaynaklanabilir. Ayrıca, çözücüler yanıcıdır, bu nedenle kullanımları ciddi güvenlik risklerine neden olabilir (Galiński vd., 2006). Bunun için alternatif elektrolitler önerilmiş ve incelenmiştir. Alternatif elektrolitler arasında iyonik sıvı bazlı elektrolit ve katı elektrolitler en umut verici görünmektedir

İyonik sıvılar, sadece iyonlardan oluşan ve herhangi bir moleküler çözücü içermeyen erimiş tuzlardır. İyonik sıvılar terimi genellikle erime noktası 1000°C 'nin altında olan tuzlara yayılır (Galiński vd., 2006). İyonik sıvılar, ihmal edilebilir buhar basıncı, yanıcılık, yüksek termal kararlılığı korozyif olmayan özelliklere sahiptir. Bunu için enerji dönüşümü ve depolama cihazlarının uygulamalarında benzersiz ve mükemmel elektrolit olarak kabul edilmektedir (MacFarlane vd., 2007).

Katı polimer elektrolit, şarj edilebilir lityum iyon piller için mükemmel güvenli bir elektrolittir. Katı polimer elektroliti, polar bir polimer içinde çözülmüş bir lityum tuzu ile hazırlanmıştır. Bu tip elektrolit hem elektrolit hem de ayırıcı olarak işlev görebilir (Lee vd., 2012). Ortam sıcaklıklarında 10^{-8} Scm⁻¹ mertebesinde çok zayıf iletkenlik gösterilir. İyonik iletkenliğini arttırmak amacıyla polimer matrisine organik plastikleştiriciler katkılama gibi birkaç çaba gösterilmiştir (Kumar ve Sekhon, 2002). Böylece elektrolitlerin elektriksel özelliklerini geliştirilmektedir.



2. LiFePO₄ KATOT MALZEMESİ OLARAK

Hibrit elektrikli araçlarda ve sabit elektrik enerjisi depolama cihazlarında Li-ion pilleri demir bazlı malzemeler tercih edilmektedir. Bunun nedeni, Demir'in yer kabuğunda en bol bulunan dördüncü element olması ve çevresel olarak iyi huylu olmasıdır. Böylece, Fe₂O₃, Fe₃O₄, LiFeO₂, FeOCl ve son zamanlarda LiFePO₄ gibi demir içeren bileşikler Li- iyon piller kabul edilmiştir (Yiming, 2013).

LiFePO₄ ilk olarak Padhi ve ark. tarafından 1997 yılında, bir katot malzemesi olarak rapor edilmiştir. İkincil lityum iyon piller deşarj edildiğinde LiFePO₄ fazından FePO₄ fazına dönüşür (Padhi vd., 1997). İki fazlı sistem, ~ 3,5 V'luk (lityum metale karşı) düz ve kararlı bir potansiyele sahiptir. Her iki faz da hemen hemen aynı kristal yapıyı sergilediklerinden dolayı katod mükemmel bir döngü kararlılığı gösterilmiş olur. Hücre parametreleri, LiFePO₄ fazına kıyasla, FePO₄ fazı sadece biraz farklılık gösterir ve hücre hacmi ~%6 azalır. Döngüler kararlılığının yanı sıra, LiFePO₄ / FePO₄ redoks sistemi, yüksek termal stabilitesi, toksik olmaması, çevreye dost ve düşük maliyeti nedeniyle büyük ilgi görülmüştür. 3.5 V çalışma voltajı, ticari olarak temin edilebilen geçiş metali oksit pillere göre biraz daha küçüktür (örneğin, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, sırasıyla 2 ~ 4 V çalışma voltajı), ancak elektrolit sistemleriyle daha fazla uyumluluk avantajını kazanılmıştır. Ek olarak, 170 mAh / g'lık teorik kapasite dikkate değerdir. Tüm bu avantajlara rağmen, özellikle yüksek akım oranlarında ciddi kapasite kayıplarına sahiptir. Bu zayıf ulaşım özelliklerine LiFePO₄ üzerinde yoğun bir araştırma başlatılmıştır(Bazzi, 2011). (LiFePO₄'ın katot özellikleri ve birkaç yaygın katot materyalinin karşılaştırılması Tablo 1.1'de gösterilmiştir).

2.1. LiFePO₄'ın Hazırlama Yöntemleri.

Katı hal reaksiyonları, karbotermal indirgeme reaksiyonları, sol-jel yöntemleri ve şablon yöntemleri gibi çeşitli hazırlama yöntemleri yayınlanmıştır. Farklı yöntemler farklı performansa sahip malzemeler üretecektir.

2.1.1. Katı Hal Reaksiyonları

LiFePO₄ ilk olarak, daha önce seramik malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan geleneksel katı hal metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Katı hal sentez yöntemi üç adım içerir.

1. İlk olarak, ham maddeler prekursor iyice karıştırılır ve iyice öğütülür.
2. Sonra numuneleri gazlardan kurutmak için 300 °C - 400 °C sıcaklıkta ısıtılma işlemi tabii tutulmaktadır.
3. Son olarak, karışım kimyasal tepkimeyi tamamlamak için istenen süre boyunca yeniden 600 °C ila 800 °C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenmektedir (Gong ve Yang, 2011).

Saf faz LiFeO_4 'ın katı hal reaksiyonu ile sentezi ilk önce Padhi ve ark (Padhi vd., 1997) tarafından rapor edilmiştir, Fe_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve Li_2CO_3 başlangıç prekursor olarak kullanılmıştır. Son karışım, Fe^{3+} bileşiklerinin safsızlık olarak oluşumunu önlemek için inert bir atmosferde 24 saat boyunca 800 °C'ye ısıtılmıştır. pilin elektrokimyasal performansı, 0.05 mA / cm^2 'de 100-110 mAh / g spesifik bir kapasite gösterilmiştir.

Katı Hal sentez yöntemi basit ekipman gerektirir ve sentez prosedürü da basittir. Bununla birlikte, bu yöntemin dezavantajı homojen olmayan bir kompozit, düzensiz morfoloji, kontrol edilemeyen parçacık büyümesi, topaklaşması ve gereken uzun ısıtma sürelerini içermiştir (Gong ve Yang, 2011). Yapısal ve bileşimsel değişiklik nedeniyle, bu yöntemle üretilen malzemeler genellikle; Tutarlı ve çekici elektrokimyasal performansa sahip değildir.

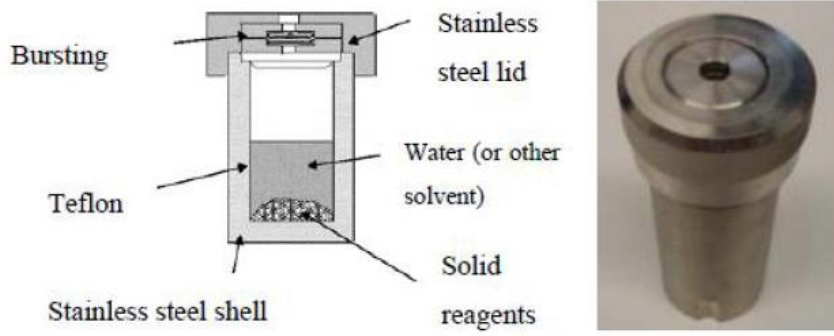
Yukarıda bahs edilen problemlerin üstesinden gelmek için, mekanik durum aktivasyonu katı hal işlemine dahil edilmiştir. Yüksek enerjili bir kapta Bilyalı öğütmenin bir sonucu olarak, toz prekursorlar temas yüzeylerinin sürekli yenilenmesiyle yakından karıştırılmakta ve büyük yüzey alanına sahip çok küçük, homojen parçacıklar elde edilmektedir. Bununla birlikte, saf LiFePO_4 elde etmek için mekanik kimyasal aktivasyon ile birlikte yüksekli sıcaklıktaki bir ısıtılma işlemi gereksinim duyulmaktadır (kısa süreli öğütme, ardından uzun süreli ısıtılma işlemi veya uzun süreli öğütme, ardından kısa süreli ısıtılma işlemi) (Jelena, 2011).

Bu yöntem sentezi, iyi elektrokimyasal davranışa sahip tozlar vermektedir. Çünkü hem LiFePO_4 / C kompozitlerinin (primer karışıma karbon prekürsörü ilave ederek) hem de doplu LiFePO_4 malzemelerinin hazırlanması için uygundur. Bununla birlikte, tekrarlanan kalsinasyon ve öğütmeye ihtiyaç duyulan, bu prosedürleri zaman ve enerji tüketir. Dolayısıyla uzun vadede muhtemelen sürdürülemez hale getirir. Daha önce belirtildiği gibi, katı hal yöntemleri parçacık büyüklüğü ve

topaklanmasının kontrolünde sınırlıdır, dolayısıyla LiFePO_4 'ın düzensiz morfolojilerine sonuçlanır.

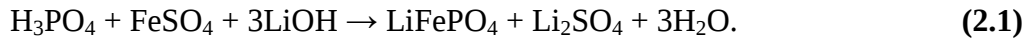
2.1.2. Hidrotermal

Hidrotermal sentezi, 19. yüzyılın başlarında hidrometalurjide mineral türlerinin üretimi için kullanılmıştır. Teknik, 1940'larda zeolitlerin sentezi için yaygın olarak kabul edilmiş ve 1960'larda oksitlerden, silikatlardan, fosfatlardan karbonata kadar neredeyse tüm inorganik türler için tanıtılmıştır (Byrappa ve Yoshimura, 2001). Hidrotermal reaksiyon genellikle otoklav adı verilen kapalı bir kaptadır (Şekil 2.1). Sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıktığında gelişen reaksiyonun doğal basıncı kullanılarak, çökelme kinetiği ve büyümesi kontrol edilebilmektedir.



Şekil 2.1. Otoklavın şematik gösterim ve fotoğrafı (Cakan, 2009).

LiFePO_4 ilk olarak 2001 yılında Shoufeng Yang grubunda 120°C sıcaklıkta hidrotermal olarak aşağıdaki reaksiyon kullanılarak sentezlenmiştir (Yang vd., 2001):



Materyaller, reaksiyon ortamını su kullanılarak yüksek basınçlı bir otoklavda hazırlanır. Otoklav ısıtıldığında, çözünmeyen veya düşük çözünürlükteki katıların çözeltisini etkilemek için yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşulu yaratılmaktadır. Hazırlanan LiFePO_4 çözeltiden çökelir. Filtreleme ve vakumla kurutmadan sonra, LiFePO_4 ürünü elde edilmektedir.

Hidrotermal sentezi daha sonra diğer araştırmacılar tarafından geliştirilmiş ve nanoyapılı LiFePO_4 üretiminin en yaygın yolu haline gelmiştir (Dokko vd., 2007; Ellis vd., 2007). Bununla birlikte, ilk sentezlenen hidrotermal LiFePO_4 'ın

elektrokimyasal kapasitesi oldukça düşüktür. Bunun sebebi, yüksek Li / Fe bozukluğuna (XRD Rietveld analizi ile hesaplanan% 7) ve nihai malzemede az miktarda Fe^{3+} ilişkili bileşiklerin varlığına ayittir (Yang vd., 2001). Katyon bozukluğu sorunlarına yönelik çözüm, inert atmosferde malzemenin 700°C veya daha yüksek sıcaklıklarda sonradan sinterlemesi veya daha yüksek sıcaklık sentezi prosedürlerinin kullanılmasıdır (175 °C'nin üzerinde) (Yang vd., 2003). Ek olarak, hidrotermal yönteminde , heksadesil-trimetilamonyum bromür (CTAB) gibi sürfaktanlar kullanılarak yüksek yüzey alanlı elde etmek mümkün olabilmektedir (Zhu vd., 2004).

Başlangıçta, $LiFePO_4$ hazırlamak için $FeSO_4$, $LiOH$ ve H_3PO_4 prekürsörler olarak kullanılmıştır, ancak son zamanda başka prekürsörler kullanılmaktadır. İyi kristallik ve faz homojenliğine sahip $LiFePO_4$, hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanabilir. İletken karbonun eklenmesi için, sulu çözeltiye poli (etilen glikol) ve glikoz gibi organik bileşikler ilave edilir. Bu, müteakip bir ısıl işlemi ile karbonlaşarak ince bir karbon katman oluşturmaktadır.

Solvotermal yöntem, hidrotermal yöntemin aynı ilkelerine dayanır. Fakat çözelti olarak su yerine farklı organik çözücüler ve çözücü karışımları (örn. Tetraetilenglikol (Kim ve Kim, 2006), benzil alkol (Murugan vd., 2008), etilen glikol (Saravanan vd., 2009) ve polietilenglikol-su karışımı (Yang vd., 2010) kullanılmaktadır.

İyonotermal yöntemi, Tarascon ve ark. Tarafından önerilenmiştir. Özel bir tür solvotermal yaklaşımı olarak kabul edilmektedir. İyonik sıvıların, yapıldıkları katyon-anyon çiftlerine bağlı olarak, yüksek termal kararlılık, önemsiz uçuculuk ve ayarlanabilir solvasyon özellikleri gibi özel çözücü özelliklerine dayanmaktadır. Nispeten düşük sıcaklıklar (250-280°C) kullanılarak, nanoyapılı, yüksek derecede kristalin $LiFePO_4$ elde edilmiştir (Tarascon, 2010).

2.1.3. Sol-jel

Sol-jel işlemi, ticari olarak küçük prekürsörler moleküllerden katı materyaller üretmek için kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Nanoyapılı malzemelerin sentezlenmesi için istenen yöntemlerden biridir. Sol-jel yöntemleri aşağıdaki avantajlara sahiptir:

1. Prekürsörler hem atomik hem de moleküler düzeyde kimyada iyi düzgünlük;
2. Düşük ısı işlem sıcaklığı;
3. Parçacıkların dar ve uniform dağılımına sahiptir;
4. Hazırlanan tozların iyi elektrokimyasal performansı;
5. Hazırlama işleminin kolay kontrolü;
6. Basit ekipmanlar.

Bununla birlikte, LiFePO_4 'ın hazırlanmasıyla ilgili bazı problemler de vardır. Örneğin, kurutma işlemi sırasında büzülme oranı büyüktür, endüstriyel üretim çok zordur, üretim süresi nispeten uzundur ve büyük miktarlarda organik çözücü kullanılır, bu da prekürsör malzemelerin yüksek maliyet ve israfına yol açılmaktadır.

Bir sol-jel yöntemiyle LiFePO_4 hazırlamak için tipik bir işlem aşağıdaki gibidir: İlk olarak, askorbik asit gibi indirgeyiciler bir LiOH ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ karışımına ilave edilir ve daha sonra fosforik asit ilave edilir. PH'ı ayarlamak için amonyak çözeltisi eklenir. Elde edilen jel saf olivin faz LiFePO_4 elde etmek için 60°C 'de ısıyla işlenir. Bu teknik sayesinde, pahalı Fe^{2+} tuzlarının prekürsör materyali yerine ucuz olan Fe^{3+} prekürsör kullanılır. Dolayısıyla maliyet azalır ve inert veya indirgeyici bir atmosfere olan talep ortadan kalkmaktadır (Wu, 2015).

2.1.4. Diğer Metodlar

LiFePO_4 'ün hazırlanması için farklı yöntemler kullanılmıştır. Örneğin emülsiyon kurutma işlemi, çökeltme yöntemi, mikrodalga ısıtma yöntemi, solvotermal yöntem, mekanokimyasal yöntemler, buhar fazı biriktirme, sıvı faz oksidasyonu / indirgeme ve puls lazer biriktirme yöntemi gibi birkaç yöntem daha vardır.

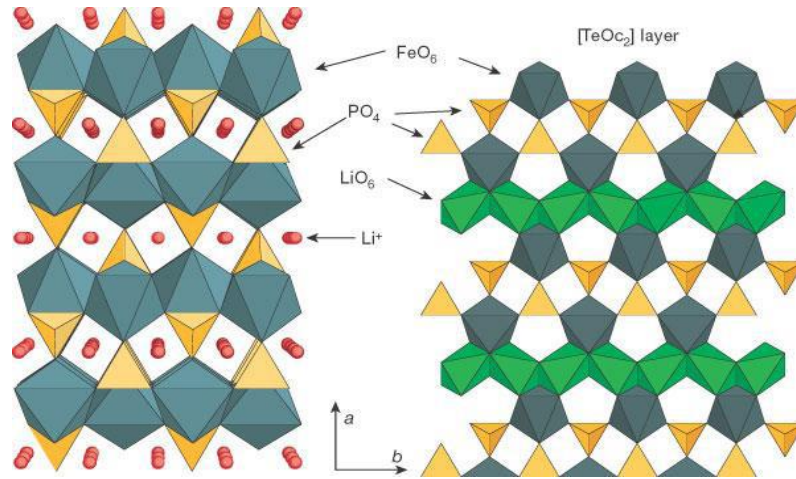
Emülsiyon kurutma işleminde, emülgatör önce gazyağı ile karıştırılır. Daha sonra, bir yağ / su karışımı elde etmek için lityum tuzlarının ve demir tuzlarının çözeltileri eklenir. Kurutma ve müteakip bir ısı işleminden sonra, uygun parçacık boyutu ve iyi kristaliniteye sahip karbon kaplı LiFePO_4 elde edilmektedir. Bu işlem, düzgün dağılımlı ve nanometre boyutunda karbon kaplı parçacıklar üretebilmektedir.

İnce film LiFePO_4 hazırlamak için darbeli lazer biriktirme yöntemleri kullanılmıştır. Film ince olduğundan, mikrometreden daha az olduğundan, elektronik iletkenliği önemli değildir. Karbon gibi bir iletken madde eklenmediğinde bile, hazırlanan ince film LiFePO_4 , özellikle yüksek akım yoğunluklarında iyi bir elektrokimyasal performansa sahip olabilmektedir (Wu, 2015).

Çeşitli yöntemlerin bir araya getirilmesi, mükemmel elektrokimyasal performans ile LiFePO_4 'ın hazırlanmasını sağlar. Son zamanlarda bu yöntemler araştırmacılara çok aktif bir alana getirmiştir. Çünkü hazırlık süreci imalat ve daha fazla çalışma için en önemlidir. Aynı zamanda hazırlanan LiFePO_4 'ın maliyeti ve kapasitesi ile de doğrudan ilgilidir.

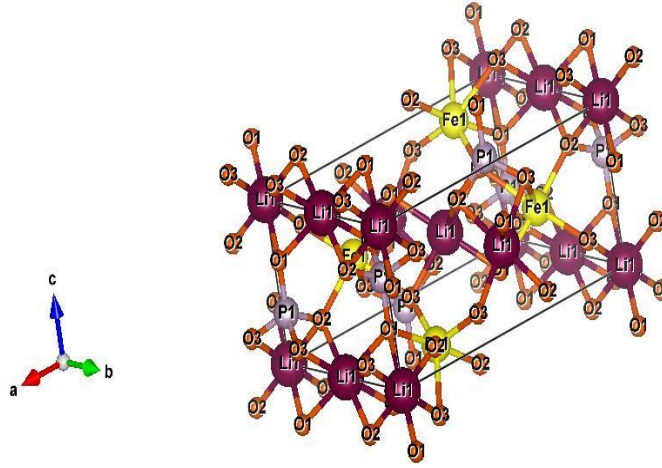
2.2. LiFePO_4 'ın Kristal Yapısı

Triplite LiFePO_4 , uzay grubu # 62 (Pnma), ortorombik bir kafes yapısına sahip ve lityum-orto fosfat olivin ailesine aittir. Olivin Yapısı, köşe paylaşımlı FeO_6 oktahedra, b-eksenine paralel uzanan kenar paylaşımlı FeO_6 oktahedra ve PO_4 gruplarından oluşmaktadır. PO_4 grupları bir kenarı FeO_6 oktahedronla, iki kenarı LiO_6 oktahedra ile paylaşır (Şekil 2.2). Böylece, fosfor atomları tetrahedral bölgeleri, demir ve lityum atomları oktahedral 4a ve 4c bölgelerini işgal ederken, oksijen atomları hafifçe çarpık, altıgen kapalı bir dizide bulunur. Sonucu olarak, açıklanan 3D yapının bir LiFePO_4 kararlı bir bileşik söylenebilir (Popovic, 2011).



Şekil 2.2. LiFePO_4 kristal yapısının şematik gösterimi (Armand ve Tarascon, 2008).

Kafes sabitleri $a = 1,0334$ nm, $b = 0,6008$ nm ve $c = 0,4693$ nm'dir ve birim hücre hacmi $= 0,2914$ nm³'dür. Büyük poyanyon PO_4 (3-) bu olivin yapısını stabilize eder ve Fe'nin çözünmesini önleyebilmektedir (Wu, 2015).



Şekil 2.3. LiFePO₄ kristal yapısının parametreleri ve atomların düzlemleri

Lityum iyonlar LiFePO₄'tan ayrıştırıldığında, LiFePO₄'a benzer bir yapıya sahip FePO₄ ortaya çıkar. Ayrıca FePO₄ bir Pmnb uzay grubuna sahiptir, kafes sabitleri $a = 0,9821$ nm, $b = 0,5792$ nm ve $c = 0,4788$ nm ve birim hücrenin hacmi = $0,2724$ nm³'dür. Lityum ayrılma, Li⁺ iyonlarının LiMn₂O₄'den ayrılmasına benzer olan kafes hacmini azaltır.

LiFePO₄'taki köşe paylaşımlı FeO₆ oktahedra, (PO₄)³⁻ tetrahedralın oksijen atomları ile ayrılır, dolayısıyla sürekli bir FeO₆ ağı oluşturamaz. Bu oksijen atomlarının ayrılması, düşük elektron iletkenliğine yol açar. Ek olarak, neredeyse yakın bir şekilde paketlenmiş altıgen oksijen atomu dizisi, Li⁺ iyonlarının hareketi için nispeten küçük bir serbest hacim sağlar, böylece kafes içinde Li⁺ iyonunun, oda sıcaklığında göç oranı düşüktür. Sonuç olarak, oda sıcaklığında mevcut akım yoğunluğu büyük olamaz. Akım çok büyükse, LiFePO₄'ın geri dönüşümlü kapasitesi belirgin bir şekilde azalır. Bununla birlikte, mevcut akım yoğunluğun daha düşük seviyelere geri kazanılması üzerine, tersinir kapasite de iyileşecektir (Wu, 2015).

Lityumun ayrıştırılması sırasında Li_xFePO₄ ve Li_{1-x}FePO₄ arasında bir arayüz üretilir. Lityumun sürekli ayrılması ile bu arayüzün alanı azalır. Kritik bir yüzey alanına ulaşıldığında, lityumun bu arayüz üzerinden sınırlı hareketi akımın akmasına izin vermez ve elektrokimyasal davranış difüzyon ile kontrol edilir. Lityumun tamamen ayrıştırılmasından sonra, elde edilen FePO₄fazının elektronik ve iyonik iletkenlikleri düşüktür. Sonuç olarak, merkezi LiFePO₄ özellikle büyük akım yoğunluklarında tam olarak kullanılamaz. Tam ayrılmadan sonra, FePO₄ ve organik elektrolitler arasındaki ekzotermik tepe 250-360 °C aralığındadır, ekzotermik

miktarda 147 J / g, tam şarjlı LiNiO₂, LiCoO₂ ve LiMn₂O₄'ten daha düşüktür. Bunu LiFePO₄'a mükemmel termal kararlılık yol açar (Wu, 2015).

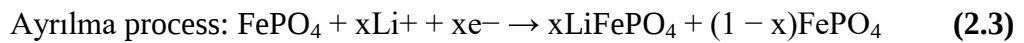
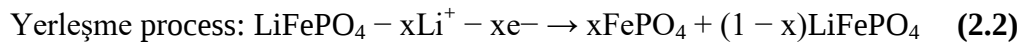
Ek olarak, (PO₄) 3- guruptaki oksijen atomları, fosfor atomları ile kuvvetli bir şekilde kovalent bağı ile bağlanır (hesaplanan etkileşimli mesafe P-O = 1,512 Å Andersson vd., 2000). Hem LiFePO₄ hem de FePO₄'ün yapıları oksijen ve azot ortamlar altında yüksek sıcaklıklarda bile (350 °C'ya kadar) kararlıdır. Bu, LiFePO₄'ın mükemmel çalışma güvenliğine sonuçlanır. Ayrıca, 85 °C'ya kadar şarj ve deşarj koşullar altında yaygın olarak kullanılan elektrolit ile LiFePO₄ arasında potansiyel olarak sıkıntılı reaksiyonların kanıtı yoktur. Dolayısıyla pil içinde ne O₂ salınımını ne da basınç oluşumu meydana gelir (Popovic, 2011).

Bununla birlikte, atmosferik havada LiFePO₄'taki Fe²⁺ 'nin oksijen ve su altında oldukça kararsız olabileceği iyi bilinmektedir. Sonuç olarak, LiFePO₄'ın uzun süreli havaya maruz kalması durumunda ciddi oksidasyona (parçacıkların yüzeyinde Fe²⁺ ila Fe³⁺ dönüşümü) yol açabilir, böylelikle elektrokimyasal performansını sınırlanmaktadır (Martin vd., 2007).

Bu sorun, LiFePO₄'ın tam karbon kaplaması kullanılarak çözülebilir. Bununla birlikte, en son raporlar, LiFePO₄ / C kompozitinin bile hava ile reaksiyona girebileceğini ve Li_xFePO₄ (OH)_x oluşturabildiğini gösterilmişlerdir (Cuisinier vd., 2010). Bu durumda, malzemelerde bozulmamış yapının geri kazanımı için ek ısı işlemleri gerekmektedir.

2.3. LiFePO₄'ın Elektrokimyasal Özellikleri

Belirtildiği gibi, LiFePO₄'ün teorik kapasitesi 170 mAh / g'dır ve deşarj potansiyeli 3,5 V'dir (Li⁺ / Li'ye karşı). Pratikte verilen potansiyel genellikle 3,45 V voltajdır. Bu, iki fazlı Li⁺ yerleşme / ayrılma mekanizmasını önerilmesi, şöyle:



İlk elde edilen LiFePO₄ kapasitesi, düşük akım yoğunluklarında sadece 110 mA h /g gösterilmiştir. Ayrıca, tersinir kapasite, artan akım yoğunluğu ile hızla azalmıştır (Popovic, 2011). Daha ileri çalışmalar, Li⁺ iyonun yerleşme / ayrılmasındaki kısıtma işlemi, sınırlı difüzyonun yüzünden olur. Bu sınırlı difüzyonun, faz dönüşüm sonunda arayüzü fazındaki düşük Li⁺ iyon difüzyon ve

düşük elektronik iletkenliği kombinasyonu ile gerçekleşmektedir, böylece LiFePO_4 ve FePO_4 arasındaki tam dönüşümü önler (Andersson vd., 2000; Takahashi vd., 2001).

Li^+ iyonunun difüzyon katsayısı çeşitli tekniklerle ölçülmüştür (örn. Galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği, elektrokimyasal empendans spektroskopisi ve sistematik döngü voltametri). Elde edilen değerlerin hepsi (10^{-10} - 10^{-16} cm^2/s) katmanlı LiCoO_2 'den (5×10^{-9} cm^2/s) daha düşüktür. Bununla birlikte, gerçekleştirilen elektrokimyasal deneyler, parçacık içindeki ve yüzeyler arasındaki kütle transferi arasında ayırım yapamamıştır. Bu nedenle, hesaplama tahminlerinin kullanılması gerekiyordu. İlk prensiplere (Morgan vd., 2003) ve iyonik iletkenliğin atomistik hesaplamalarına (Islam vd., 2005) dayanan hesaplamalar, Li^+ iyon difüzyonunun büyük olasılıkla [010] yönünde b eksenini boyunca sadece 1D kanallarından düşük geçişi olduğunu gösterilmiştir. Şekil 2.3'de şematik olarak gösterilir.

Bununla birlikte, bu ciddi bir yapısal kısıtlamadır ve belirlenen 1D kanalları, safsızlıklar veya kusurlar ile kolayca bloke edilebilir. Böylece iyonik yayılımı ve aktif hacmin kullanılabilirliğini azaltır. LiFePO_4 'teki tipik olarak bulunan kafes kusurları Fe / Li noktası kusurlarıdır (Fe^{2+} iyonları Li^+ iyonları yerine işgal eder). Ayrıca Li^+ iyon difüzyonunu daha fazla engeller ve yüksek değerlikle indüklenen elektrostatik itme nedeniyle yapısal dengesizliğe yol açar. Bu nedenle, oldukça saf ve kusursuz LiFePO_4 elde etmek için uygun sentez yönteminin geliştirilmesi gerekmektedir (Popovic, 2011).

LiFePO_4 'ın elektronik iletkenliği ($\approx 1 \times 10^{-10}$ s /cm), oda sıcaklığında katmanlı LiCoO_2 'e kıyasla daha düşükrür (Chung vd., 2002). Bu, materyalden elektron transferini büyük ölçüde sınırlandırmaktadır. LiFePO_4 elektrokimyasal reaksiyonların kinetiklerini geliştirmek için elektronik iletken olan materyalin katkı maddesi olarak ilave edilmesini gerekmektedir.

LiFePO_4 'taki iyonik ve elektronik iletkenlikle ilgili sorunları ele almak amacıyla çeşitli yaklaşımlar kullanılmıştır, şunlar:

1. iyonik ve elektronik nakil uzunluklarını azaltmak için parçacıkların küçültülmesi (Yamada vd., 2001; Wang vd., 2008);

2. Karbon kaplanması vasıtasıyla yüzey modifikasyonu (Dominko vd., 2005);

3. içsel iletkenliği artırmak için süpervatif katyonlar ile katılması (Chung vd., 2002; Bilecka vd., 2011);

4. morfolojik (gözenekliliği getiren) ve dokusal (kristal yönelimi) ayarlaması (Yu vd., 2009b; Saravanan vd., 2010).

2.3.1. Li^+ iyonun Yerleşme / Ayrılma Mekanizması

Şimdiye kadar LiFePO_4 'taki Li^+ iyonun yerleşme / ayrılma mekanizması tam olarak anlaşılmamaktadır. İlk elektrokimyasal çalışmalarda Padhi ve ark. tarafından (Padhi vd., 1997) bir "küçülen çekirdek" modeli önerilmiştir. Bu modele göre, bir fazın çekirdeği ikinci bir fazın kabuğu ile kaplanırken Li^+ iyonu, partikülün yüzeyinden çekirdeğe ilerler ve aynı anda iki faz arayüzünü hareket ettirir. Bu model Srinivasan ve ark tarafından (Srinivasan ve Newman, 2004) V_{oc} 'un deşarj başlangıcı ve sonunda 3.45'ten sürekli sapmasını ölçerek (voltaaj kompozisyon profilinin eğriliği) kanıtlanmıştır. V_{oc} sapması, iki fazlı bir arada bulunan bölgesinin dışında tek fazlı bir bölge olabileceğini öne sürmüştür. Küçük bir Li^+ iyon miktarı kafes (α) içine yerleştikten sonra, ilave Li^+ iyon yerleştirme de, faz ayrılması ile sonuçlanır ve yeni Li-zengin faz (Li içeriği $1-\beta$, β 'nın sıfıra yakın olması beklenebilir) oluşturur. Parçacığın yüzeyinde devam eden Li^+ iyon yerleştirmesi ile, kafes içine daha fazla Li^+ iyonu sokulur ve daha sonra, Li-zengin kabuk yoluyla Li^+ iyon çekirdeğe taşınır. Böylelikle daha fazla faz ayrılması ve daralma çekirdeğine yol açar. Bu işlem şarj esnasında geri çevrilebilir. Son yıllarda, deneysel sonuçlar (HR-EELS, HR-TEM) bu modeli geçersiz kılmıştır (Srinivasan ve Newman, 2004).



Laffont ve diğ. (Ramana vd., 2009), "yeni çekirdek kabuğu" modeline rapor etmişlerdir. Kanallarda Li^+ iyon göçünün asenkron olduğu ve hem şarj hem de deşarj sırasında $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$ sisteminin bir FePO_4 kabuğu ve bir LiFePO_4 çekirdeği ile aynı yapıyı koruduğu önerilmiştir. Çekirdek kabuk modelinin ve geliştirilmiş versiyonunun kusurludur. Bunun sebebi, modellerin Li yerleşme / ayrılması işleminin aşırı basitleştirilmiş bir görüntüsünü vermiştir. Ayrıca LiFePO_4 'taki iyon ve elektron hareketinin sınırlandırılmasından kaynaklanan anizotropiyi dikkate almamıştır.

Delmas ve diğ. (Delmas vd., 2010) yapısal kısıtlamaları ve reaksiyon arayüzünün etkisini dikkate alan bir “domino-kaskad” modeli geliştirmiştir (Şekil 2.5). Yapısal kısıtlamalar nedeniyle elastik enerjinin en aza indirilmesi. Sonuç olarak tüm kristal boyunca hareket eden bir dalga olarak meydana gelerek Li^+ yerleşme / ayrılma işlemini gerçekleştirilir. "Domino-kaskad" modeli, faz sınırlarının hızının aşırı yüksek olduğunu iddia eder, böylece reaksiyon fazı sırasında karıştırma fazlarına sahip parçacıklar tanımlanamaz; bu nedenle, tek parçacıklar ya LiFePO_4 ya da FePO_4 olur.

Son olarak, Ramana ve ark. (Ramana vd., 2009), bir “spinodal ayrışma” modeli getirmişlerdir. Faz sınırlarının hareketinin nispeten yavaş olduğunu ve kısmen Li^+ ayrılan parçacıklarda çoklu alanların ve faz arayüzlerinin gözlenmesi gerektiğini önerilmiştir.

Her bir Li^+ yerleşme / ayrılma modelininkendine özgü özellikleri olmasına rağmen, Li^+ iyonlarının kanallarda b-yönü boyunca hareket ettikleri ve LiFePO_4 - FePO_4 kristal yapılarının bir arada bulunduğu arayüzde (faz sınırı) çıkarıldığı / eklendiği konusunda genel bir anlaşma vardır. Farklı modellere göre, faz sınırı b-c düzleminde veya ([110], c) düzleminde bulunabilir ve son olarak sürecin dinamiğini yönetebilir. Li^+ yerleşme / ayrılma işlemlerinin parçacık boyutuna, sentez yöntemine, yüzey kaplamasına, şarj oranına ve test prosedürlerine bağlı gibi görüldüğünü belirtmek önemlidir (Yuan vd., 2011). Bu nedenle, yeni gelişmiş karakterizasyon araçlarını kullanarak gerçek çalışma koşullarında yerleşme / ayrılma mekanizmasını anlamak için daha kontrollü çalışmalara ihtiyaç vardır.

2.4. Elektrokimyasal Performans Faktörleri

2.4.1. Kapasite Oranı (*Rate capability*)

LiFePO_4 'ın kapasitesi oranı, birçok uygulamada yüksek darbe gücüne ihtiyaç duyulması nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Kapasitesi oran parçacık boyutu, katkılı karbon kaplama, sentez yolu, iletken karbon eklenmesi ve karıştırma yöntemi (Yu vd., 2009a; Delacourt vd., 2006) olmak üzere birçok faktörden etkilenir. Analizler, LiFePO_4 tozları ile akım toplayıcı arasındaki elektrik iletkenliğinin, pil hücrelerinin yüksek hız performansında kritik bir rol oynadığını bulunmuştur. Karbon kaplama, LiFePO_4 'ın hız kapasitesini, parçacık boyutları küçültülmesi ve katyon katkısından daha etkili bir şekilde geliştirdiği gibi

görülmektedir (Zhang, 2010). LiFePO_4 / FePO_4 reaksiyonu, yukarıda tartışıldığı gibi, ayrı bir işlem olmaduğundan, Li iyonlarının ve elektronların parçacıkların arasından taşınmasının sınırlayıcı bir süreç olması beklenmez. Bunun yerine, elektronların parçacık yüzeyinden akım toplayıcısına hızlı taşınması, özellikle yüksek akım hızında daha kritiktir. Fakat Li-iyonların elektrolitten anoduna difüzyonunun sınırlı olmaması gerekir. Bu nedenle, olsailikle yüksek akım hızlarında karbon kaplama ve iletken karbonunun parçacık büyüklüğü kontrolü ve katkısından daha önemli olması beklenmektedir (Zhang, 2011).

Kapasite oranı hazırlam yöntemi ile etkilenir. Poliol, direkt çöeltme, sol-jel ve bilyalı öğütme ile hazırlanan malzemeler mükemmel yüksek hız kapasiteleri sergilerlemektedir (Zhang, 2010). Düşük C hızlarında mikro boyutlu parçacıklar (doğrudan çöeltme, bilyalı öğütme yöntemi ile hazırlanan), nanosize numune (Polioil yöntemi ile hazırlanan) ile karşılaştırıldığında mükemmel yüksek hız kapasiteleri sergiler. Sonuç başkaları tarafından tartışılrsa da, yüksek C hızında (katı durum reaksiyon ile hazırlanan) malzemesinin olağanüstü yüksek hız performansını not etmek ilginçtir (Ceder ve Kang, 2009; Zaghıb vd., 2009). Bu malzeme, katı hal reaksiyonu (bilyeli öğütme) ile hazırlanır. Anot olarak Li-metal kullanılarak yarım hücrede test edilir. Bu materyalin üstün performansı, yazarlar tarafından küçük parçacıkların boyutuna (50 nm) ve partiküller üzerindeki pirofosfatların yüzey kaplamasına atfedilmiştir (Kang ve Ceder, 2009).

2.4.2 Kapasite Yoğunluğu (*Capacity density*)

Pil hücrelerinin özgül enerjisi (Wh/g) ve enerji yoğunluğu (Wh/L) EV ve diğere uygulamalar için önemli parametrelerdir. Özgül enerjinin arttırılması, pil kütleini ve maliyetini önemli ölçüde azaltır. Kütle ve maliyet EV'lerde Li-ion pillerin yaygın olarak uygulanmasının önündeki başlıca teknik engellerden ikisi sayılır (Zhang, 2011). Pil hücrelerinin özgül enerjisi, hücre tasarımı, elektrot yapısı, elektrot potansiyeli ve kapasite gibi birçok faktör tarafından belirlenir (Awarke vd., 2011; Lu vd., 2011). Bunlar arasında katotun kapasite yoğunluğu (mAh/L) en kritik faktörlerden biridir. Çünkü aktif katot materyalleri yüksek enerjili hücrelerin ağırlıkça yaklaşık% 40'ını oluşturur (Tablo 2-1).

LiFePO_4 'ın özgül kapasitesi (mAh/g) geniş bir şekilde araştırılmıştır ve bir birkaç LiFePO_4 malzemelerinde teorik değere (170mAh/g) yakın yüksek spesifik

kapasiteler elde edilmiştir. Bununla birlikte, pil hücrelerinin enerji yoğunluğunda, kapasite yoğunluğu, spesifik kapasiteden daha fazla önemlidir. Karbon kaplama ve parçacıklar boyutu küçültme nedeniyle, LiFePO_4 tozlarının (*tap density*) yoğunlukları diğer katot malzemelerine kıyasla genellikle düşüktür (Oh vd., 2010; Yang vd., 2005). Örneğin, nanosize LiFePO_4 materyalleri, $0.6\text{--}1.0 \text{ g /cm}^3$ 'lük bir sıkıştırılmış yoğunluğuna sahip iken, ticari LiCoO_2 materyalleri, yaklaşık 2.6 g /cm^3 'lük bir (*tap density*) yoğunluğuna sahiptir (Chang vd., 2009).

Tablo 2.1. Tipik Li-ion hücrelerin tahmini malzeme içeriği (Gaines ve Cuenca, 2000).

Malzeme- Bileşenler	Yüksek güç hücresi (100Ah)		Yüksek güç hücresi (10Ah)	
	Miktar (g)	Wt%	Miktar (g)	Wt%
Anod(net)	785	23	56	17
Catod	1610	47	93	29
Aktif materyal	1408	41	74	23
Elektrolit	618	18	44	13
Ayırıcı	60	1.8	16	5
Paket (diğer)	358	10	115	35

Düşük sıkıştırılmış yoğunluğu(*tap density*), enerji yoğunluğunu azaltır ve hücre boyutunu ve maliyetini artırır. Çünkü aktif tozların hacmini arttıkça bir sonucu olarak elektrolit, ayırıcı ve ambalaj malzemeleri gibi daha fazla destekleyici malzemeye ihtiyaç duyulması gerekir. Destekleyici materyaller, Tablo 2.2 ,2.1 gösterildiği gibi, pil hücrelerinin kütlesinin ve maliyetinin büyük bir bölümünü oluşturur. Bu nedenle, sıkıştırılmış yoğunluğu düşükse, özgül kapasite yüksek olsa bile, LiFePO_4 'ın yüksek enerji yoğunluğuna yol açmaz. Gelecekteki çalışmalarda, LiFePO_4 malzemelerini değerlendirmek için spesifik kapasiteden ziyade kapasite yoğunluğunun kullanılması muhtemelen daha anlamlı olacaktır (Zhang, 2011).

Mikro boyutlu LiFePO_4 'ın sıkıştırılmış yoğunluğu yoğunlukları $1.0\text{--}1.5 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir (Chang vd., 2009; Sun vd., 2009). Son zamanlarda LiFePO_4 parçacıklarının morfolojisi ve boyut dağılımını kontrol ederek sıkıştırılmış yoğunluğunu arttırmak amacıyla yeni sentez yaklaşımları araştırılmıştır (Liu vd., 2009; Zhong ve Zhou, 2010). İki aşamalı bir kurutma işlemiyle hazırlanan ağırlıkça% 7 karbon içeren bir $\text{LiFePO}_4 / \text{C}$ bileşiğinin, $1,8 \text{ g /cm}^3$ yüksek sıkıştırılmış yoğunluğu elde edilmiştir (Chang vd., 2009). Belirleten kompozit 5 C hızında, 98mAh/g gibi yüksek bir özgül kapasite ve 167mAh/cm^3 gibi yüksek bir kapasite yoğunluğu gösterilmiştir. Yanı sıra bir LiFePO_4 malzemesi $1,3 \text{ g /cm}^3$ 'lük

bir sıkıştırılmış yoğunluğuna sahip olduğu, 10 C hızında yaklaşık 100mAh/g yüksek bir özgül kapasite sergilenmiştir (Liu vd., 2009).

Tablo 2.2. Tablo 2-2. Farklı katotlara sahip 18.650 hücrede ana bileşenlerin tahmini maliyeti (Howard ve Spotnitz, 2007).

Malzeme	18650'in Hücre bileşen maliyeti (US \$)			
	$\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$	LiCoO_2	LiMn_2O_4	LiFePO_4
Catod	0.523	0.751	0.187	0.213
Anod	0.274	0.240	0.191	0.218
Elektrolit	0.267	0.296	0.296	0.276
Ayırıcı	0.174	0.156	0.130	0.140
Paket (diğer)	0.390	0.381	0.355	0.372
Toplam	1.628	1.824	1.159	1.219

2.4.3 Çevrimler ve Beklenti Ömür

Hem EV hem de HEV'deki pillerin, şarj sürdürme modunda (sığ deşarj) gerekli çevrim ömrü 300.000 döngüdür ve beklenen ömür 15 yıla ihtiyaç duyulmaktadır. Ek olarak, EV'lerinde şarj tüketen süre 5000 döngü bir çevrim ömrü gereklidir (Peterson ve Apt, 2010). Bu gereksinimlerin her türlü Li-ion pil için çok zorlayıcı olması beklenmektedir. LiFePO_4 katotlarının laboratuvar testlerinde 1500-2400 döngü uzun çevrim ömrü elde edilmiştir (Peterson ve Apt, 2010). Bununla birlikte, zorluk, EV hizmetlerindeki pil performansını etkili bir şekilde simüle edebilen ve tahmin edebilen yeterli test protokolleri geliştirmektedir (Dubarry vd., 2007). Uygun test prosedürlerini tasarlamak için, hem döngüler (sürüş) hem de depolama (park etme) koşullarında kapasite bozma mekanizmalarını anlamak gerekir.

LiFePO_4 pillerinde olası kapasite bozulma mekanizmaları aşağıdakileri içerir:

1. Bir yan reaksiyon vasıtasıyla Li envanterinin kaybı,
2. Çatlama ve çözünme nedeniyle aktif maddelerin kaybı,
3. SEI (*surface-electrolyte-interface*) yüzey-elektrolit-arayüz tabakalarının oluştuğundan dolayı pil empedansının yükselmesi
4. Elektrot yapısının fiziksel bozulması (Chang vd., 2008).

Bunlar arasında SEI oluşumuna bağlı olan Li-envanteri kaybının ana nedeni olduğu düşünülmektedir (Dubarry vd., 2011). İlk çalışmalar, LiFePO_4 pillerinde grafit anot üzerinde SEI oluşumunun, elektrolit yoluyla LiFePO_4 katotundan göç eden demir tortuları tarafından katalize edildiğini ve dengesizleştirildiğini gösterilmiştir (Striebel vd., 2005). Yanı sıra Demir çökeltileri grafit anodun yüzeyinde ve ayırıcıda gözlenmiştir (Jin vd., 2009). Kapasite bozulmasının derecesi, grafit anot üzerinde biriken demir içeriği ile doğrudan bir korelasyona sahip gibi görünmektedir (Yang vd., 2009). Bu demir iyonlar asidik elektrolit çözeltisi yüzünden aktif LiFePO_4 parçacıklarından aşındırılır. Elektrolitte LiPF_6 tuzunun daha az asidik olan LiBOB veya LiAlO_4 tuzları ile değiştirildiğinde daha az demir çözünmesini bulunmuştur. Dolayısıyla daha iyi kapasite tutulmasına yol açar (Koltypin vd., 2007).

Bir elektrolitte demirin çözünme hızının, test sıcaklığına, kesme voltajına, sentez yöntemine, safsızlık içeriğine ve LiFePO_4 'ın partikül boyutuna bağlıdır (Zhi vd., 2009). Daha yüksek sıcaklık, daha yüksek kesme gerilimi (4.2 V), daha küçük parçacık boyutu ve $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ gibi nem veya safsızlık fazlarının varlığı, daha yüksek bir demir çözünme oranına ve daha hızlı kapasite solmasına neden olur. Örneğin, bir LiFePO_4 / grafit pilinin kapasite tutulması, 25°C sıcaklık 37°C sıcaklığa çıkarıldığında 100 döngüden sonra % 100'den % 57'ye düşmüştür (Koltypin vd., 2007). Grafit anodun Li-metal veya $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ değiştirilmesi ile 100 döngüden sonra 55°C sıcaklıkta kapasite tutma oranını yaklaşık % 30'dan % 90'a çıkarmıştır. Kapasitenin korunması, grafit anotun veya LiFePO_4 parçacıklarının, demirin çözünmesini ve birikmesini geciktirmek için polimer veya oksit filmlerle kaplanmasıyla da geliştirilebilir (Zhi vd., 2009). Demirin çözünmesinin birden fazla zararlı etkisi vardır: anot üzerinde SEI oluşumunu katalizlemek, aktif maddelerin envanterini azaltmak ve elektrik direncini arttırmak. Ayrıca mekanik çatlama aktif partiküllerin elektrolit veya iletken ağlardan izolasyonuna da yol açabilir (Wang vd., 2005). Dolayısıyla çevrim verimliliği azalır.

2.4.4. Sıcaklık Bağımlılığı (*Temperature dependence*)

EV uygulamalarında, düşük sıcaklıkta, Li-ion pillerin düşük performansı önemli teknik engellerden biridir (Peterson ve Apt, 2010). EV pillerin çalışma sıcaklık aralığı -40°C ila $+50^\circ\text{C}$ civarındadır. LiFePO_4 'ın spesifik kapasitelerinin, düşük sıcaklıkta (özellikle -20°C 'nin altında) hızla azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklığın

kapasite üzerindeki etkisi, yüksek şarj oranlarında daha belirgin olur. Düşük sıcaklıkta kapasite kaybı sınırlı elektrot kinetiğine, düşük elektrolit iletkenliğine, düşük Li difüzyon hızına ve elektrot / elektrolit arayüzünde yüksek şarj transfer direncine bağlanmaktadır (Liao vd., 2008). Düşük sıcaklık kapasitesi, Li-tuzları veya elektrolit çözeltileri optimize edilerek geliştirilebilir. Kuaterner karbonat esaslı elektrolit ($\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC-DEC-EMC}$), ikili elektrolite ($\text{LiClO}_4/\text{EC-DMC}$ ve $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$) kıyasla -20°C sıcaklığının altında daha iyi spesifik kapasitelere yol açar (Liao vd., 2008). Elektrolitte karışık olan $\text{LiBF}_4\text{-LiBOB}$ tuzlarının kullanılması, geniş bir sıcaklık aralığında (-50 ila 80°C) saf LiBF_4 'ten daha yüksek kapasite sağlar (Zhang vd., 2006). LiFePO_4 'ın elektrolit formülasyonu, karbon kaplama, parçacık boyutu ve yüzey yapısının etkileri, düşük sıcaklık performansına daha fazla değerlendirmeyi gerekir. Düşük sıcaklıkta LiFePO_4 'ın döngüsel kararlılığı üzerindeki etkisi henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Polimer jel elektroliti olan bir LiFePO_4 / grafit hücresi üzerinde yapılan bir çalışma, kapasitenin 0°C sıcaklıkta 25°C kıyasla daha hızlı azaldığını göstermiştir (Zaghib vd., 2004).

Yüksek sıcaklıklarda, artan lityum difüzyon hızı ve elektron transfer aktivitesi nedeniyle LiFePO_4 'ın spesifik kapasiteleri iyileştirilmektedir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta, LiFePO_4 pillerinin şarj-deşarj döngüleri, kapasitenin kaybolmasına neden olur (Wu vd., 2005). Yüksek sıcaklıkta kapasite kaybetmesinin nedeni, LiFePO_4 'ın parçacıklarından Fe-iyonlarının elektrolite artışı çözünmesine atfedilmektedir. Bunlar daha sonra grafit anot yüzeyinde biriktirilir. Biriken demir iyonları SEI filmlerinin oluşumunu katalize ederek grafit elektrotların arayüzey empedansının artmasına neden olur (Dubarry vd., 2011). Yüksek sıcaklık kararlılığı bir LiBOB elektroliti veya $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodu kullanılarak geliştirilmiştir (Amine vd., 2005). Böylelikle yüksek sıcaklık kararlılığını sağlar.

2.5. Performans ve Enerji Maliyetinin Etkileyen Faktörleri

LiFePO_4 pillerin elektrokimyasal performansı ve enerji maliyeti, elektrolit, ayırıcı ve elektrot malzemeleri gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Aşağıda, LiFePO_4 katodu ile ilgili önemli faktörler tartışılmaktadır:

2.5.1. Parçacık Boyutu

Parçacık boyutun azaltılması, LiFePO_4 malzemelerinin yüksek kapasitesini ve döngü kararlılığını geliştirmek amacıyla etkili bir yöntem olarak kabul edilmiştir

(Fey vd., 2009; Kang ve Ceder, 2009). LiFePO₄'ın yüksek akım hızlarındaki düşük kapasitelerinin, düşük iyonik iletkenliklerinden kaynaklandığını bulunmuştur (Gaberscek vd., 2007). Mantıksal olarak, , parçacık boyutu azaltıldığında yüksek oranlı performans arttırılabilir. Çünkü elektronlar ve Li-iyonların taşınma mesafesini azalır.

Bununla birlikte, literatürde bildirilen 40'tan fazla farklı LiFePO₄ materyalinin incilenmiştir (Zhang, 2010). İletken karbonun kaplanmasıyla, LiFePO₄'ın spesifik kapasitesinin, 0.1 C'de 50-400 nm aralığında parçacık boyutuna açık bir bağımlılığı olmadığını gözlenmiştir (Fey vd., 2009). Fakat 1 C hızında, LiFePO₄'ın kapasitesinin ortalama parçacık boyutuna bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. 10 C'de bile, mikro boyutlu LiFePO₄ numunelerinin (200-300 nm) karbon kaplamalı spesifik kapasiteleri, birçok nanosize numunesi ile karşılaştırılabilir (Zhang, 2011). Spesifik kapasite ve parçacık boyutu arasında doğrudan korelasyon eksikliği, yukarıda tartışıldığı gibi Li yerleşme / ayırlam sırasında Li-hareket süreci ile ilişkili olabilir. Li-iyonların bu parçacıklarda taşınması difüzyon kontrollü olmadığından dolayı, parçacık boyutunun küçültülmesi, ilgi büyüklüğü aralığında beklendiği kadar iyileşmeye yol açmayabilir.

Bilindiği gibi, 50nm'den küçük LiFePO₄ parçacıklarındaki faz dönüşümünün, mikro boyutlu parçacıklardan farklı olması muhtemeldir. Dolayısıyla, bu parçacıkların yüksek akım hızlarında üstün kapasite gösterebilmektedir. Bununla birlikte, nanosize LiFePO₄ malzemelerindeki kapasite kazancı, gerçek uygulamalardaki birçok olumsuz etkilerini dengelemek için yeterli olmayabilir. Ancak bu küçük parçacıklar üzerinde daha fazla araştırma gerekmektedir. Nanopartiküllerin sıkıştırma yoğunlukları genellikle düşüktür. Yanı sıra, üretim maliyetleri mikro boyutlu parçacıklara kıyasla genellikle yüksektir, bu da pillerin düşük enerji yoğunluğuna ve yüksek enerji maliyetine yol açmaktadır.

Ayrıca daha küçük parçacıklar bir pil hücresinde iletken karbon, bağlayıcı ve akım toplayıcı gibi daha fazla destekleyici malzeme gerektirmektedir (Awarke vd., 2011). Yüksek yüzey alanları ve daha az koordine edilmiş yüzey atomları nedeniyle, nanoparçacıklar, yüzey reaksiyonuna ve elektrolitte parçacık çözünmesine daha maruz kalır (Jamnik ve Maier, 2003). Böylece pillerin döngüsel ve beklenti ömrünü ciddi şekilde azaltabilmektedir.

Üstelikle nanoparçacıkların üretimi zordur ve sağlık ve çevresel kaygılar nedeniyle ekstra önlem alınmasını gerektirir. Bu nedenle, yüksek güçlü uygulamalar için optimum parçacık boyutu, 200-400 nm aralığında tahmin edilebilir. İdeal parçacık boyutu, yüksek enerjili uygulamalar için daha büyük olabilir. Örneğin PHEV'lerde, enerji yoğunluğu, pil kütlesi ve enerji maliyetinin yüksek oranlı kapasiteden daha önemli olduğu sayılmaktadır.

2.5.2. LiFePO₄ Katkılamasının Literatür Taraması

Bu çalışma kapsamında katot malzemesi, özellikle katkılı LiFePO₄ katot malzemesi ile incelenmiştir. Bu nedenle, LiFePO₄ materyallerinin katkısı ile ilgili destekleyici bir literatür incelemesi aşağıda sunulmaktadır.

Jian ve diğ çalışmalarında (Hua vd., 2010) vanadyum ile modifiye edilmiş LiFePO₄'ın yapısını ve elektrokimyasal davranışını incelenmiştir. Vanadyumun varlığı arttıkça birim hücrenin büyüklüğü azalırken, demir bölgesinde değil, fosfor bölgesinde olivin yapısına gömülebilir. % 5'lik vanadyum katkısının diğerlerine göre en yüksek elektriksel ve iyonik iletkenliklere sahip olduğunu belirtilmiştir. Sonuçları, LiFePO₄'ın elektrokimyasal reaksiyonunun daha ters edilebildiğini ve daha kolay hale geldiğini göstermiştir.

Yen ve diğ yaptıkları çalışmalarda (Yin vd., 2010), karbontermal indirgeme yöntemiyle Li_{1-x}Na_xFePO₄ / C - (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05) sentezlenmiş ve Na katkısının etkisini araştırılmıştır. Na katkının kafes hacmini büyütürken LiFePO₄'ın kafes yapısını bozulmadığını belirtilmiştir. Elektrokimyasal test sonuçları, Li_{0.97}Na_{0.03}FePO₄ / C numune en iyi performansına sahip olduğunu göstermiştir. Numunenin, 0.1 C, 0.5 C, 1C, 2 C, 3 C oranında deşarj edildiğinde kapasiteler 158, 151, 142, 134 ve 105 mAh /g sırasıyla sergilemiştir.

Giao ve diğ. (Gao vd., 2011), sol-jel yöntemi ile bir dizi Mo katkılı LiFe_{1-3x}Mo_xPO₄ / C (x = 0.000, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150) katot malzemesi hazırlamışlardır. Birimi hücre parametrelerinin(a ve b) ve kristal hücre hacimlerinin, Mo miktarını arttırdıkça hafifçe azaldığını gösterilmiştir. Bu, iyonik yarıçap Mo²⁺ iyonlarının Fe²⁺ iyonlarından biraz daha küçük olmasından kaynaklanabilmiştir. Ek olarak, Mo katkı artışla P-O bağları daha da güçlenir ve PO₄'ın stabilitesini arttırmaktadır. Ayrıca Li-O bağının uzamasıyla, şarj / deşarj işlemi sırasında Li + iyonlarının difüzyon hızı kolaylaştırılır. Numuneler arasında, LiFe_{0.925}Mo_{0.025}PO₄ / C

numunesi, 0.1 C hızında 162.3 mAh / g deşarj kapasitesi ile en iyi elektrokimyasal performansı gösterilmiştir. Bununla birlikte, Mo miktarını arttırmasıyla, yüksek polarizasyon ve büyük parçacık boyutları Li^+ iyon difüzyon katsayısını azaltır. Böylelikle zayıf elektrokimyasal performans elde edilmektedir. Uygun Mo katkısının, katkılanmamış malzemelere kıyasla mükemmel elektrokimyasal performans olduğunu ve Li^+ iyon difüzyon katsayısını önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir.

Wang ve ark. çalışmalarında (Wang vd., 2012), iki aşamalı bir katı hal reaksiyon yöntemi ile Ti-katkılı $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$) katot materyalleri hazırlamışlardır. Sonuçları katkı miktarı $x=0.05$ olan materyallerin tek bir faz elde edilmiştir. Daha yüksek katkı miktarına sahip olanların $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ve TiP_2O_7 gibi safsızlık fazlarını içerdiğini bulunmuştur. C/10 hızında $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2$) numunelerinin başlangıç deşarj kapasiteleri 134, 140, 144, 152, 147, 149, 142 ve 143 mAh /g sırasıyla belirtilmiştir. Numuneler arasında, $\text{LiFe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{PO}_4$ / C en yüksek deşarj kapasitesini gösterilmiştir. Ti birleşimi Li-O bağının uzamasına neden olur ve Li^+ iyonlarının yerleşme / ayrılmasını kolaylaştırır. LiFePO_4 malzemesinin elektrokimyasal performansındaki artış amacıyla uygun miktarda titanyum katkısı gerekmektedir.

Yang vd. çalışmalarında (Yang vd., 2014) Mg^{2+} katkılı LiFePO_4 / C nanokompozit katodu, yeni bir katı hal reaksiyon yöntemi kullanarak sentezlenmiştir. Amorf FePO_4 , basit ve hızlı bir oksitli çökeltme yöntemi ile önceden hazırlanmıştır. Sonra Li prekürser eklenmiştir. Elektrokimyasal testler, nihai ürünün C/5 de 145.2 mAh /g, 1 C de 129.8 mAh /g, 5 C de 107.6mAh/ g ve 20 C'de 81.4 mAh/ g sırasıyla iyi oran ve döngü performansı sergilediğini gösterilmiştir. Mg^{2+} katkılı LiFePO_4 / C, özellikle yüksek hızlarda, katkısız LiFePO_4 / C ile karşılaştırıldığında gelişmiş şarj-deşarj performansı göstermiştir.

Zhang ve diğ. yarattığı çalışmada, LiFePO_4 'ın atom ve elektronik yapılarını, Li ve Fe sitelerinde Mg katkılmasının araştırılmıştır. Mg katkı durumunda, yeni bir $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$ katı çözeltisi oluşturmak için Fe sitesinin, Li sitesi yerine öncelikli olarak almasına ihtimali yüksektir. Dolayısıyla daha yüksek bir iyonik iletkenliğe yol açar (Zhang vd., 2011) .

Song ve ekibi çalışmalarında (Song vd., 2013) , bireysel etkilerini analiz etmek için Mg katkılı $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4 / \text{C}$ materyali Li: Mg: Fe: P molar oranlarıyla 1 - y: y: 1: 1 ($y = 0.015, 0.03$) sentezlenmiştir. $\text{LiFePO}_4 / \text{C}$ kompozitinin özgül kapasitesi ve hız kapasitesi, Mg katkısıyla geliştirildiğini gözlenmiştir. Özellikle Mg katkılı numune $\text{Li}_{0.985}\text{Mg}_{0.015}\text{FePO}_4 / \text{C}$ olan deşarj kapasitesi C/10, C/2, 1C ve 5C hızında, 163mAh / g , 145.5mAh/g , 128.3mAh/g ve 103.7mAh/g, sırasıyla sergilenmiştir.

Yang ve diğ. tarafından, Fe_2O_3 prekürser materyali kullanılarak katı hal sentez yöntemiyle $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4 / \text{C}$ kompozit materyalleri hazırlanmıştır. Katod Tozların elektrik iletkenliğinin, karbon kaplama ve iyon katkısı vasıtasıyla artırılmıştır. Mg^{2+} katkılı numunenin başlangıç deşarj kapasitesi, C/5 ve 1C hızında 146 mAh / g ve 141.4 mAh / g'ye ulaşmıştır (Yang vd., 2015).

Örnek ve Efe çalışmalarında, LiFePO_4 ve nano boyutlu $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4\text{-C}$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ ve 0.08) katot materyalleri hazırlanmıştır. Numuneler, ucuz sol-jel destekli karbotermal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. XRD sonuçları, Mg^{2+} katkısından sonra LiFePO_4 'ın kristal kafesinde hafif bir düşüş olduğunu ortaya koyulmuştur. FE-SEM görüntüleri Mg katkılı partiküllerin topaklanmadığını ve parçacık boyutlarının (40-60 nm) olduğunu kanıtlamıştır. % 0.04'lük bir Mg içeriğinin kapasitesini daha yüksek bir seviyeye (167mAh / g) ulaşılmış ve 300 döngü boyunca % 97'lik iyi bir kapasite tutma gözlenmiştir. Mg ile katkılama elektronik veya iyonik hareketliliğini iyileştirmek üzerinde dikkate değer bir etkisi olmasına rağmen, katkı yoğunluğu 0.04 molün üzerinde olduğunda ciddi elektrokimyasal bozulma meydana gelmiştir (Örnek ve Efe, 2015).

X. Zhao vd. yaptıkları çalışmada, Magnezyum katkılı $\text{Li}_{1-2x}\text{Mg}_x\text{FePO}_4 / \text{C}$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05$) katot materyallerini sol-gel metodu ile sentezlenmiştir. Magnezyum katkısının lityum pillerin elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. $\text{Li}_{0.94}\text{Mg}_{0.03}\text{FePO}_4 / \text{C}$ kompozit iyi elektrokimyasal özellikleri sergilendiği yüksek C hızında, katkısız LiFePO_4 'ten daha iyi çevrim davranışı gösterilmiştir (Zhao vd., 2012).

X. Ou ve ekibi çalışmalarında (Ou vd., 2008) , LiOH , H_3PO_4 , FeSO_4 ve MgSO_4 'ten 6 saat boyunca 180 °C sıcaklıkta (hidrotermal yöntemi ile) kompozit $\text{Li}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FePO}_4$ ($x = 0.00, 0.02$) sentezlenmiş, ardından 6 saat boyunca 750 ° C'de

sinterlenmiştir. Numunelerin kafes parametrelerinin sonuçları, magnezyum iyonunun fosfo-olivin yapısının M1 (Li) sitesine başarıyla katıldığını göstermiştir. Aynı büyüklük sırasıyla, katkılı ve katkısız kompozitler arasındaki elektronik iletkenlikler açısından önemli bir fark yoktur. Katkılı ve katkısız numunelerin iletkenlikleri sinterlenmeden önce $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$, 750° C 'de sinterlendikten sonra 10^{-9} Scm^{-1} ve karbonla kaplandıktan sonra 10^{-1} Scm^{-1} olmuştur. Karbonla kaplanmış hem katkılı hem de katkısız kompozitler, C/5 hızında 146mAh/g - 144mAh/g, 1C hızında 140mAh/g - 138mAh/g ve 5 C hızında 124mAh/g - 123mAh/g sırasıyla benzer kapasiteler sergilenmiştir. 50 döngü boyunca katkılı ve katkısız numunelerin kapasite tutma oranları% 100'e yakındır (birinci döngüye karşılık gelen C oranı kapasitesine kıyasla). Magnezyum katkısının hidrotermal yöntemi ile hazırlanan LiFePO_4 kompozitlerinin elektronik iletkenliği ve elektrokimyasal özellikleri üzerinde çok az etkilendiğini bulunmuştur.

X. Qin ve ark. çalışmalarında, magnezyum katkılı Lityum demir fosfat, sulu çözeltide ticari LiOH , FeSO_4 , H_3PO_4 ve MgSO_4 materyallerden, hidrotermal yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Prekürsör çözeltisinin Li: Fe: P: Mg mol oranı 3: 1: 1: 0.02, reaksiyon çözeltisindeki Fe^{2+} ve glikoz konsantrasyonu sırasıyla 0.5 mol / L ve 15 g / L olarak kontrol edilmiştir. Deşarj kapasitesi, 28° C ortam sıcaklığında C/5 hızında 154 mAh/g ve 5 C hızında 136 mAh/g olduğunu, ayrıca 5 C hızında 90 döngü boyunca kapasite tutma % 98 gösterilmiştir (Qin vd., 2008) .

X.li ve ark (Li vd., 2007), yürüttükleri çalışmalarda LiFePO_4 partiküllerini çok duvarlı karbon nanotüplerle karıştırarak yeni bir kompozit katodu hazırlanmıştır. LiFePO_4 parçacıkları, üç boyutlu bir ağ kablolaması oluşturmak amacıyla çok duvarlı karbon nanotüpler ile birleştirilmiştir. İlk deşarj kapasitesi, C / 10 hızında 155 mAh / g, ve 1C hızında 146 mAh/ g etkin bir şekilde geliştirilmiştir.

J.Yang ve arkadaşları (Yang vd., 2012), sol-jel yöntemiyle hiyerarşik yapıya sahip, poröz bir LiFePO_4 / azot doplu karbon nanotüp (N-CNT) kompoziti hazırlamışlardır. Üç boyutlu, porözlü LiFePO_4 'de ihtiva edilen yüksek iletken ve düzgün dağılmış N-CNT'lerin elektronik ve lityum iyon difüzyon hızını kolaylaştırabildiğini bulunmuştur. 17 mA/g akım yoğunluğunda LiFePO_4 / N-CNT kompozitleri, 138 mAh /g tersine çevrilebilen deşarj kapasitesi sunarken LiFePO_4 / CNT kompozitleri yalnızca 113 mAh /g vermiştir.

Nguyen vd. (Nguyen vd., 2013), mikro kürelerin FePO_4 içine gömülmüş olan karbon nanotüp (FePO_4 / CNT) kompizet kolay hidrotermal bir işlemle hazırlamışlardır. LiFePO_4 / CNT malzemesi yüksek akım oranları (5C'de $> 155 \text{ mAh/cm}^3$ ve sabit şarj / deşarj çevrilebilirliği (1000 şarj / deşarj döngüsünden sonra > 90 kapasite tutma) gösterilmiştir.

Üç boyutlu (3D) porözlü C / LiFePO_4 / MWCNT, sol jel yöntemi ve kolay bir elektro-polimerizasyon polianilin tekniği ile Qin ve ark. tarafından sentezlenmiştir (Qin vd., 2014). Sentezlenen LiFePO_4 kompozit C / 10 hızında deşarj kapasitesi 169.6 mAh/g (neredeyse teorik kapasitesi 170 mAh/g) sergilemiştir. Ayrıca 20C yüksek hızında 141.9 mAh/g ve sabit şarj / deşarj devresi kabiliyeti (200 şarj / deşarj devresinden sonra > 95 kapasite tutma) göstermiştir. Bu iyi performans, 3D hiyerarşik poröz topolojilerine ve parçacıkların içinde elektron taşınımının ve lityum iyon difüzyonunun kinetiğini kolaylaştıran yüksek elektronik ilettime atfedilmiştir.

Zhang vd. yürüttükleri çalışmalarda, elektrosponning ve ısı işlem yöntemi ile saf LiFePO_4 , LiFePO_4 - karbon nanofiber (CNF) ve LiFePO_4 - çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) üç kompozit hazırlanmıştır. Ağırlıkça% 0.15 MWCNT içeren kompozitler, C/2 hızında 156.7 mAh/g uygun bir başlangıç deşarj kapasitesi sağlanmıştır. MWCNT'lar ile sentezlenen kompozitler, LiFePO_4 -CNF kompozitlerinden daha iyi kapasite ve daha kararlı şarj-deşarj performansları sergilemiştir. Bu iyileşme MWCNT'ler ile kompozitler içindeki elektron transferin ve lityum-iyon difüzyonun artıştan kaynaklanmıştır (Zhang vd., 2016).

2.5.3. İletken Malzemeleri ile Kaplama

Karbon kaplama, LiFePO_4 'ın özgül kapasitesini, hız performansını ve çevrim ömrünü artırmak için kullanılan en önemli tekniklerden biridir (Doeff vd., 2003). Karbon kaplamanın ana rolü, aktif malzemelerin parçacıklarının yüzey elektronik iletkenliğini arttırmaktır. Ayrıca Karbon kaplama sinterleme sırasında partikül büyümesini engelleyerek LiFePO_4 'ın partikül boyutunu azaltır (Lin vd., 2008). Ek olarak karbon, sinterleme sırasında Fe^{2+} iyonlarının Fe^{3+} iyonlarına oksidasyonunu baskılayarak indirgeyici faktör olarak işlev görebilir, böylece sentez işleminde atmosfer gereksinimini basitleştirmektedir (Wang vd., 2009). Karbon kaplamalı $\sim 300 \text{ nm}$ 'lik mikro boyutlu parçacıklar, nano boyutlu parçacıkları ile karşılaştırıldığında yaklaşık aynı kapasite sergilenir. Karbon kaplamanın

dezavantajları arasında yüksek işlem maliyeti ve düşük pil yoğunluğu sayılabilir, bu da yüksek enerji maliyeti ve pil hücrelerinin düşük enerji yoğunluğuna yol açabilir (Awarke vd., 2011; Yang vd., 2005). Bu nedenle, EV uygulamaları için performans ve maliyet hedeflerini karşılamak üzere LiFePO_4 üzerindeki karbon kaplamayı optimize etmek önemlidir.

LiFePO_4 üzerindeki karbon kaplama önceden mevcut karbon tozları ile veya organik prekürsörler yerinde karbonizasyonu ile hazırlanabilir (Zhang vd., 2005). Fakat yerinde oluşturulan karbon kaplamaların önceden mevcut karbonlardan çok daha iyi performans gösterdiğine inanılmaktadır (Liang vd., 2008). üretilen karbon kaplamanın yapısı ve elektronik iletkenliği, organik prekürsörlerden ve piroliz sıcaklığından güçlü bir şekilde etkilenir (Doeff vd., 2003). Yüksek sıcaklıkta (> 700 °C) hazırlanan karbon kaplamalar, düşük sıcaklıkta (< 600 °C) hazırlananlardan daha yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir (Doeff vd., 2003). Bunun nedeni, Yüksek sıcaklıkta grafit karbon miktarını artırır. Grafit karbonlar (sp^2 -koordine edilmiş) düzensiz karbonlardan (sp^3 -koordine edilmiş) daha iletkenlerdir. Yüksek elektronik iletkenlik ve daha iyi performans, polistiren ve şeker gibi karbon-halka yapılarına sahip olduğunu organik prekürsörler kullanılarak elde edilmektedir (Delacourt vd., 2006; Wang vd., 2009). Yüksek kaliteli karbon kaplamalar ile katot hazırlanmasında kullanılan iletken karbon miktarı azaltılabilir (Awarke vd., 2011). İdeal karbon kaplamanın yoğun, homojen, grafit benzeri, 2-3 nm kalınlığında ve ağırlıkça % 1-3 oranında olması gerekmektedir (Awarke vd., 2011).

Ayrıca bazı çalışmalar gümüş, bakır, CuO , ZnO ve TiO gibi metaller ve metal oksitleri ile LiFePO_4 'ın yüzey kaplamasına da odaklanmıştır. Bu raporlar, metal oksitler kaplamanın LiFePO_4 'ın hız performansını ve döngü kararlılığını artırabildiğini göstermektedir (Yiming, 2013).

Bununla birlikte, karbon veya iletken metal kaplama yöntemleri, kafes içindeki elektronik iletkenliğini veya lityumun kimyasal difüzyon katsayısını arttırmaz. Ayrıca karbon ve diğer iletken katkı maddeleri pilin elektrokimyasına katılmaz, böylece malzemenin enerji yoğunluğunu azaltır (Yiming, 2013).

2.5.4. İletken Karbon

Aktif tozlar ve akım toplayıcı arasındaki elektronik teması geliştirmek amacıyla katoda iletken karbon tozları eklenir. İletken karbonun eklenmesi ve

karıştırma yöntemi hazırlanan hücrelerin elektrokimyasal performansını önemli ölçüde etkilemektedir (Zhang, 2010). Daha yüksek iletken karbon eklenmesi genellikle hız kapasitesini artırır, ancak hücrelerin enerji yoğunluğunu azaltır. Ayrıca katottaki iletken karbon partiküllerinin geniş veya ıslak karıştırma yoluyla homojen dağılımı da önemlidir (Awarke vd., 2011). İyi bir pilin performans sağlamak için iletken karbonların parçacık boyutu, ekleme ve karıştırma yöntemine daha fazla dikkat alması gerekmektedir.

2.6. LiFePO₄'ın Zorlukları

Katot malzemesi olarak kullanılan LiFePO₄'ın hala bazı sorunları vardır. Hem sıkıştırılmış yoğunluğu hem de düşük sıcaklıkta LiFePO₄'ın performansı düşüktür. Sıkıştırılmış yoğunluğu(*tap density*), parçacıkların kütlesinin, parçacıkların kapladığı toplam hacme bölünmesiyle tanımlanır. LiFePO₄'ın teorik yoğunluğu sadece 3.60 g/cm³ civarındadır. Bu yoğunluğu diğer katot malzemelerinden daha düşüktür. Genel olarak, çoğu LiFePO₄ sadece 1 ila 1.4 g /cm³ yoğunluğa sahiptir (Yuan vd., 2011). Toz malzemelerin hem teorik yoğunluk hem de parçacık morfolojisi sıkıştırılmış yoğunluğuna karar verebilir. Parçacık morfolojisi parçacık boyutunu, parçacık dağılımını ve geometrik şekli içerir. Daha küçük partikül boyutu yoğunluğu azaltacak ve daha fazla karbon içeriği de yoğunluğu azaltacaktır (Yuan vd., 2011). LiFePO₄ katot malzemelerinin küçük parçacık boyutu ve karbon kaplama oran performansı için önemlidir. Böylece LiFePO₄'nın yoğunluğunu düşük yapan çelişkili bir sorun haline gelmektedir. Düşük sıkıştırılmış yoğunluğu, LiFePO₄'nin elde tutulan bir cihazda sınırlı kullanımına neden olur.

Bir başka düşük performans ise LiFePO₄'nin düşük sıcaklık performansıdır. LiFePO₄ pilinde sıcaklık düştükçe kapasite da düşer (Yuan vd., 2011). Bu karakter, pilin elektrikli araçlar için gereksinimi karşılayamamasını sağlar. LiFePO₄ pilin elektroliti de aynı soruna sahiptir. Sıcaklık düşük olduğunda, özellikle -20 °C'nin altında Li⁺ difüzyonu elektrot ve elektrolit arasında azalmaktadır (Cheng, 2016).

3. MAGNEZYUM KATKILI LiFePO₄-MWCNT/C KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

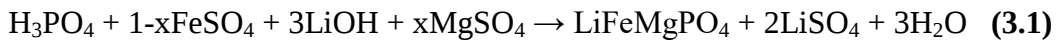
LiFe_{1-x}Mg_xPO₄ -MWCNT (x = 0.00, 0.02, 0.04,0.06) kompozit katot malzemeleri hidrotermal yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Hazırlanan katod malzemelerinin yapısal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, Mg katkılanmış LiFePO₄ malzemelerinin pil performansları üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Numuneler X-ışını kırınımı analizi (XRD), taramalı elektron mikroskopu analizi(SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ve Taramalı transmisyon elektron mikroskopu (STEM) ile karakterize edilmiştir. Katod malzemeleri pil haline getirildikten sonra ise pilin elektrokimyasal özellikleri şarj-deşarj ve döngüsel voltametri (CV) ölçüm analizleri yapılarak Mg katkılarının pil performansına etkisi araştırılmıştır.

3.1. Sentez İşlemi

Üç boyutlu ağlara sahip olduğu LiFe_{1-x}Mg_xPO₄ / MWCNT kompoziti, yerinde hidrotermal büyüme ile hazırlanmıştır. Başlangıç materyalleri, Lityum hidroksit monohidrat (LiOH • H₂O, saflık% 99.5), Demir (II) sülfat heptahidrat (FeSO₄ • 7H₂O), Magnezyum sülfat heptahidrat (MgSO₄ • 7H₂O) ve fosforik asit (o-H₃PO₄, % 85 ağırlık) Aldrich ve Merck firmalarından satın alınmışlardır.

Prekürsör çözeltisinde Li: 1-x Fe: xMg: Po molar olarak , 3 : 1-x: x: 1, (x = 0.00,0.02,0.04,0.06) oranlarında tutulmuştur. Ayrıca çok duvarlı karbon nanotüp farklı oranlarda(0.25%, 2.5%, 5%) eklenmiştir.

Etkileşim denkleme şu şekilde:



Numunelerin oranları 3.1 tabloda belirtilmiştir.

Balon şişeye 25 ml damıtılmış su yerleştirilmiş ve içerideki oksijenden kurtulmak için manyetik karıştırma altında azot gazı balon şişeye 10 dakika geçirilmiştir. 0.005 mol LiFe_{1-x} Mg_xPO₄ kompozitine karşılık gelen stokiometrik miktarlarda FeSO₄•7H₂O, LiOH•H₂O ve H₃PO₄, MgSO₄ • 7H₂O, manyetik karıştırma altında su içinde çözülmüştür. Şöyle:

Tablo 3.1. Numumelerin oranları

Bileşenler (g)	Control Sample (Mgx=0)	Mgx=0 MWCNT (2,5%)	Mgx=0,02 MWCNT (2,5%)	Mgx=0,04 MWCNT (2,5%)	Mgx=0,04 MWCNT (5%)	Mgx=0,04 MWCNT (0.25%)	Mgx=0,06 MWCNT (2,5%)
LiOH	0.635	0.635	0.635	0.635	0.635	0.635	0.635
FeSO ₄	1.404	1.404	1.376	1.348	1.348	1.348	1.32
H ₃ PO ₄ (0.31 L)	0.5765	0.5765	0.5765	0.5765	0.5765	0.5765	0.5765
MgxSO ₄	0	0	0.0246	0.0493	0.0493	0.0493	0.074
Glikoz	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
MWCNT	0	0.02	0.02	0.02	0.04	0.002	0.02

1. LiOH, H₃PO₄ ile manyetik karıştırma (400rpm) altında 10 dakika boyunca karıştırılmıştır.
2. ikinci olarak manyetik karıştırma altında da FeSO₄.7H₂O ve MgSO₄.7H₂O eklenmiştir.



Şekil 3.1. Karıştırma işlemi azot altında yapılması.

3. Müteakip olarak önceden yüzeyini modifiye edilmiş MWCNT-COOH, 30 dakika boyunca ultrasonikasyon altında dağıtılmıştır.

Tüm prosedürler, Fe²⁺ iyonunun oksidasyonundan kaçınmak için N₂ atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Azot akış altında ultrasonik banyosu

4. Elde edilen karışım hemen kapalı bir Teflon astarlı paslanmaz çelik otoklav (4749 genel purföse asit sindirim kabı) içine dökülmüş ve 190°C sıcaklıkta 6 saat boyunca ısıtılmış, daha sonra çözelti oda sıcaklığına soğutulmuştur.



Şekil 3.3. Hydrothermal reaktor

5. Otoklavdan çıkan çökelti, su renksiz hale gelinceye kadar birkaç kez deiyonize su ile yıkanmıştır.



Şekil 3.4. Numuelerin filterlem işlemi

6. Elde edilen filtre keki vakumlu bir fırında 120 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle kurutulmuştur.



Şekil 3.5. Vakum fırınınd numuneler kurutulması

7. Kurutulan numuneler, 20% glikoz (karbon kaynağı olarak) ile karıştırılmıştır. Numunelerin, azot akışı altında boru şeklindeki bir fırın içinde, 700 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca yüzeyinde ince karbon katman elde etmek için sinterleme işlemini tabi tutulmuştur.



Şekil 3.6. Numunelerin sinterleme işlemi

Sinterleme işleminden elde edilen numuneler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Resimden anlaşılabildiği gibi, numuneler sinterlemeden önce farklı renklerde olmasına rağmen sinterlemeden sonra siyah rengine dönüşmüştür. Bu, numuneler başarılı bir şekilde karbon ile kaplandığını kanıtlamıştır.

Sinterlem İşlemi						
Numune	1	2	3	4	5	6
Önce						
Sonra						
	CNT=0 Mg=0	CNT=2.5% Mg=0	CNT=2.5% Mg=0.02	CNT=2.5% Mg=0.04	CNT=5% Mg=0.04	CNT=2.5% Mg=0.06

Şekil 3.7. Karbon kaplama sonuçları

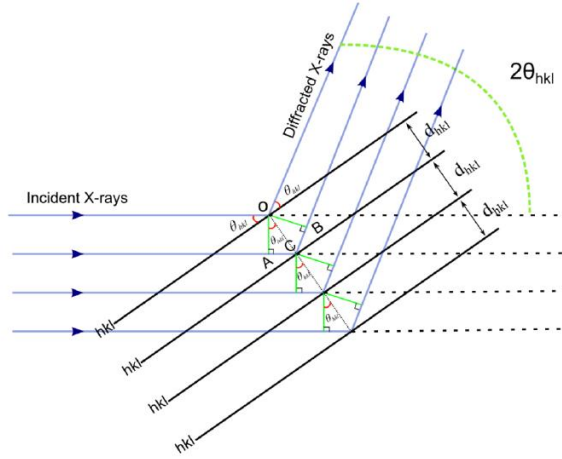
3.2. Yapısal Karakterizasyon

3.2.1. X Işını Kırınımı (XRD)

X ışını kırınımı, kristalli malzemelerin kristal yapısını ve faz içeriğini incelemek amacıyla çok yönlü bir analitik tekniktir. M.Von Laues'in 1912 yılında kristallerden kırılan X-ışınları hakkındaki ilk gözlemlerinden beri bu yana, X-ışını kırınımı kullanarak materyalleri incelemek için çeşitli teknikler ve yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında, Toz X-ışını kırınımı, büyük kristalli malzemelerden tek kristal elde etmek için sıklıkla karşılaşılan pratik zorluklar nedeniyle en yaygın kırınım tekniğidir. Ayrıca, hızlı, nispeten basit ve yine de çok güçlü bir tekniktir (Pecharsky ve Zavalij, 2008; Will, 2006).

Toz X-ışını kırınımının prensibi basit bir kinematik yaklaşımla açıklanabilir. X-ışınları bir madde boyunca yayıldığında, madde atomlarının elektronları ile elastik saçılma (Thomson saçılması), elastik olmayan saçılma (Compton saçılması) ve emilim şeklinde etkileşirler. Eğer madde kristal bir malzemesi ise ve X-ışınları sabit dalga boyuna sahip ise, belirli olay açılarında, periyodik kristal kafeslerden elastik olarak saçılmış X-ışınlarının hareket yolunun uzunluğu farklılıkları X-ışını dalga

boyunun tam sayı katına eşittir. Böylece dağınık X-ışınları kırınım oluşturmak için yapıcı bir şekilde etkileşime girer (Yiming, 2013). Kırınım geometrisi, şekil 3.8'den görülebildiği ve Braggs yasası ile ifade edildiği gibi, bir dizi kristalografik düzlemden gelen olay X-ışınlarının ayna yansıması ile açıklanabilir ve görselleştirilebilir:



Şekil 3.8. X-ışınlarının kafes düzlemlerinden kırınımı ve Braggs yasasının geometrik gösterimi (Will, 2006)

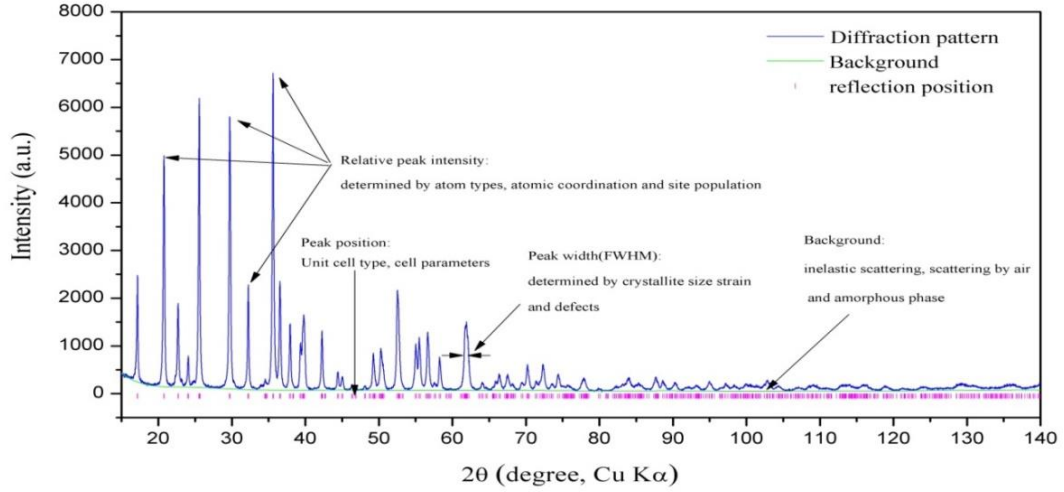
$$\text{Braggs yasası: } N\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (3.2)$$

Burada N tamsayı yansıma sırasısıdır (genellikle 1 olarak alır), λ X-ışınının dalga boyu ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$ - Cu Ka), d_{hkl} eşit aralıklı paralel kristal düzlemleri (aynı Miller indeksi hkl'ye sahip olan) arasındaki düzlemsel mesafedir ve θ_{hkl} , paralel X-ışınlarının Bragg açısı olarak da adlandırılan olay açısıdır.

Adından da anlaşıldığı gibi, toz X-ışını kırınımında, numune teorik olarak sonsuz sayıda ideal büyüklüğü $\sim 10\mu\text{m}$ 'den az olan küçük katı parçacıklardan oluşan bir tozdur (polikristalin). Bu, kristalin oryantasyonun randomizasyonunu garanti eder, böylece her kırınım piki eşit sayıda kristalitten saçılır (ancak, numune tutucu üzerine koyduğunda tercih edilen oryantasyondan kaçınmak için özel dikkat gösterilmelidir).

Toz malzemeden kırınan X-ışınlarının yoğunluğu, tek bir bağımsız değişkenin (Bragg açısı) bir fonksiyonu olarak ölçülür ve bir toz kırınım modeli olan 2θ yoğunluklu grafik olarak sunulur. Böylece, “bir kristalin üç boyutlu karşılıklı kafesi, tek boyutlu bir enstantane ile temsil edilir” (Pecharsky ve Zavalij, 2008). Bununla

birlikte, toz kırınım modeli, şekil 3.9'den görülebileceği gibi, birim hücre tipi, hücre parametreleri, atomik konum, kristal boyutu, mikro gerinim ve faz bileşimi gibi önemli yapısal bilgiler içermektedir.



Şekil 3.9. LiFePO₄'ın toz X ışını kırınım modeli. Bragg yansımasının her birini karakterize eden dört tür bağımsız gözlemlenebilir belirtilmiştir (Yiming, 2013).

XRD paternindeki tepe konumu, yoğunluk ve şekil, malzemenin kristal yapısı hakkında bol miktarda bilgi sağlar. Örneğin, birim hücre parametreleri, atom parametreleri, kristallik, bozukluk ve kusurlar. Tepe noktaları belirli malzeme ve bir polikristalin katmandaki tanelerin kristalin yönelimi karakteristiktir. Ortalama tane büyüklüğü (D) Scherrer formülünden tahmin edilebilir[(Jenkins ve Snyder, 1996).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (3.3)$$

Burada K, şekil faktörü(genellikle 0.9), λ x-ışınının dalga boyu $\beta_{1/2}$, pik maksimum genişliklerinin yarısı (FWHM) ve θ , Bragg kırınım açısıdır.

Bu çalışmada, üretilen malzemelerin tozu kristal yapı analizleri X-ışını kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numunelerin X-ışını analizleri, Ondokuz mayis Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (KITAM) bulunan (RIGAKU SMARTLAB, Japan) CuK α ($\lambda=1.5405$ Å) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler $2\theta=15-50$ aralığında 1/dk sabit tarama hızında alınmıştır. Örneklerin kristal parametreleri Origin ve Fullprof Crystal Refinement programı ile belirlenmiştir.

3.2.2. Elektron Mikroskobu

3.2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu / Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (SEM / EDS)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller oluşturmak amacıyla odaklanmış yüksek enerjili bir elektron ışını kullanarak numunelerin morfolojisini incelenmesi için güçlü bir araçtır. Elektron-numune etkileşimlerinden türetilen sinyaller, dış morfoloji, kimyasal bileşim ve kristal yapı gibi numune hakkında bilgi sağlamaktadır.

SEM'deki hızlandırılmış elektronlardan gelen kinetik enerji, elektron-numune etkileşimleri tarafından üretilen çeşitli sinyaller olarak dağıtılır. Bu sinyaller ikincil elektronlardan, geri saçılmış elektronlardan, kırınımlı geri saçılmış elektronlardan, fotonlardan, görünür ışıktan ve ısıdan üretilir. İkincil elektronlar ve geri saçılmış elektronlar, görüntüleme numuneleri için yaygın olarak kullanılır. İkincil elektronlar numuneler üzerinde morfoloji ve topografyayı göstermek için kullanılırken, geri dağılmış elektronlar çok fazlı numunelerde bileşimdeki kontrastları göstermek için araştırılır.

Bu çalışmada, LiFePO_4 tozunun parçacıkların morfolojis belirlenmek ve kompozisyon analizinin yapılmak için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Çalışma kapsamında Üretilen numuneler Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (KİTAM) bulunan JEOL-JSM-7001F model, 30 kV hızlandırma voltajında SE (Secondary Electron) 5-30 kV hızlandırma voltaj aralığı ve 7 ila 1.000.000 defa büyütme kapasitesine sahip elektron mikroskopuyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.2. Taramalı transmisyon elektron mikroskobu (STEM)

STEM analizi için numune 5mg /100 mg sulu LiFePO_4 tozu çözeltisinden hazırlanmıştır. Bu çözelti, LiFePO_4 'ın TEM ızgarasını hazırlamadan önce 15 dakika ultrasonikleştirilmiştir. Bu seyreltik LiFePO_4 sulu çözeltisinin iki damlası, karbon film kaplı TEM ızgarasına yerleştirilmiştir. LiFePO_4 tozunun morfolojisinin belirlenmesinin, STEM detektörü ile donatılmış JEOL-JSM-7001F kullanılarak gerçekleştirilmiştir. STEM deneyleri sırasında STEM detektörü, yüksek vakum modu ve 20-30 kV hızlanma gerilimleri kullanılmıştır.



Şekil 3.10. JEOL-JSM-7001F model taramalı elektron mikroskobu

3.3. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

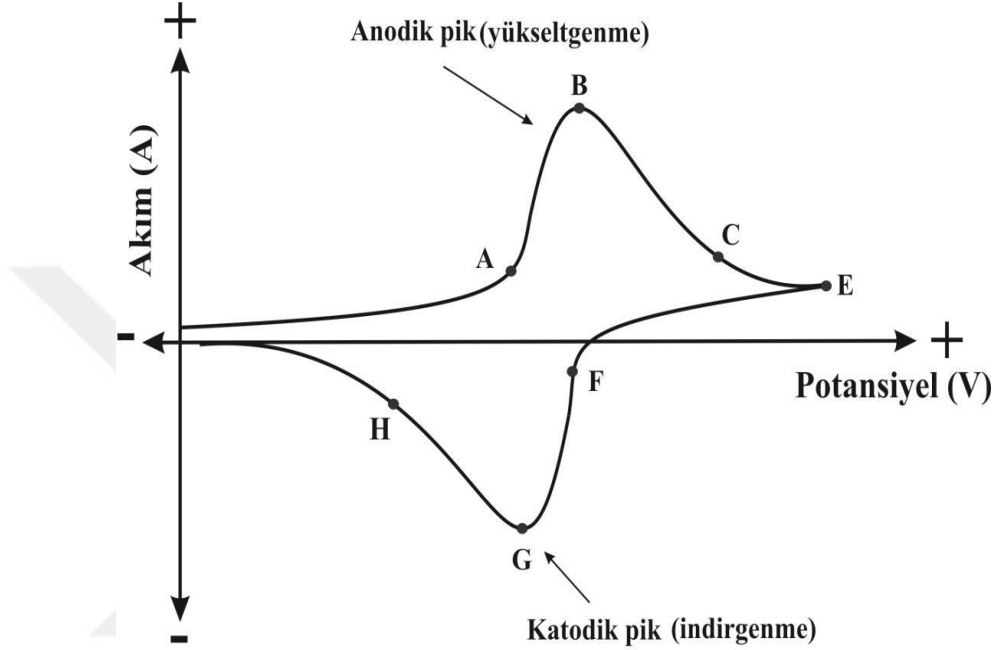
3.3.1. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV) (Nicholson, 2002), elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi elde etmek amacıyla en yaygın kullanılan bir tekniktir. CV, redoks süreçleri, adsorpsiyon süreçleri, elektron transfer mekanizması ve elektrot kinetiği hakkında bilgi vermektedir.

Bir CV deneylerinde, başlangıçta hiçbir elektrot reaksiyonunun meydana gelmediği bir değere ayarlanan sabit bir elektrodun potansiyeli, bir elektroaktif türün azaltıldığı veya oksitlendiği potansiyel bölgeye belirli bir oranda (V/s) doğrusal olarak taranır. Potansiyel, yük aktarımının meydana geldiği değerlere ulaştığında, akım kademeli olarak artar ve maksimuma ulaştıktan sonra azalmaktadır. Daha sonra, ters redoks işlemine neden olan lineer potansiyel taramanın yönü tersine çevrilir. Potansiyel tarama sırasında potansiyostat elektrokimyasal reaksiyondan kaynaklanan akımı ölçer (Yiming, 2013). Şekil 3.10'daki gibi, voltaja karşı akım çizerek döngüsel voltammogram elde edilir.

Potansiyel taraması her iki yönde de başlatılabilir, ancak dikkat edilmesi gereken durum başlangıç potansiyelinin indirgenme ya da yükseltgenme değerlerinde

olmamasıdır. Pozitif yönde başlatılan bir voltametri de, potansiyel değeri yükseltgenme değerine ulaştığında elektrotta üstel olarak artan bir akım gözlenir (A noktası). Bu akıma volta gramın kinetik bölgesi adı verilir. Yükseltgenme nedeni ile net akımın oluştuğu noktada yükseltgenmeye uğrayan iyonların gradyenti de en üst seviyeye ulaşmış olur. Elektrodun yükseltgenme ile doyuma ulaşması ile birlikte akım artışı da yavaşlamaya ve en sonunda durmaya başlar (B noktası) (Öz, 2015).



Şekil 3.11. CV döngüsel volta gramının çizimi (Öz, 2015)

Taramanın devam ettiği kısımda yükseltgenmeye uğrayan iyon kalmadığı için akım değeri azalmaya başlar (C noktası). Potansiyel taramasının bitişi ile birlikte (E noktası) tüm işleyiş tersinden tekrarlanır. Potansiyel taraması negatif yönde başlar (E noktası) ve indirgenme potansiyeline ulaşıldığında akımda negatif yönde artış gözlenir (F noktası). İndirgenme tamamlandığında akım artışı durur (G noktası) ve tarama devam ettikçe azalmaya başlar (H noktası). Reaksiyonun tersinir olması durumunda, bu işlem tekrarlanması ile birlikte aynı piklerin gözlenmesi beklenir (Öz, 2015).

Bu çalışmada, CV testler OMÜ Üniversitesinin Kimya Bölümünde bulunan Gamry Referans 600 cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Datalar Gamry instruments framworke uygulaması ile toplanmıştır. Elde edilen datalar Gamry Echem Analstt uygulaması ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.12. Gamry Referans 600 cihazı.

3.3.2.Çevrim Performansı Analizleri

Üretilen tüm jeton tipindeki piller (CR2032), argon gazı atmosferine sahip glove box içerisinde üretilmiştir. Pillerin şarj-deşarj döngüleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Labratuarı bünyesinde bulunan, NEWARE pil test sistemi ile test edilmiştir. Test sırasında 2.5-4.2 V voltaj aralığında, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 3C, 5C, akım hızı ile şarj vedeşarj uygulanmıştır. Tüm pil testleri oda sıcaklığı olan 25 C sıcaklıkta yapılmıştır. Test sırasında 100 döngülük ölçümler alınmış ve kapasitelerde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

Ayrıca, bir redoks işlemiyle ilişkili Q yükünün miktarını ölçmek mümkündür. İndirgeme reaksiyonunda yer alan yük ile karşılık gelen oksidasyon arasındaki oran, işlemin tersinirlik derecesini gösteren Koulombik Verimlilik olarak adlandırılır. Elektroaktif türlerin yük miktarı bölü aktif malzemesinin kütlesi spesifik Kapasite'yi (mAh/g) verir. Bu değeri elektrot performansını değerlendirmek için önemlidir. Tekrarlanan çevrim sırasında spesifik kapasite değerinin gelişimini ölçerek, belirli bir elektrodun çevrim ömrünü değerlendirilebilir. Genellikle bir pilin şarj edilme veya boşaltma hızı(1C=170mAh/g) , bir saat içinde tam birdeşarj / şarja karşılık geldiği C oranı ile tanımlanmaktadır.



Şekil 3.13. MIT pil test sistemi görüntüleme

3.4. Katot Hazırlaması

Ana işlem, LiFePO_4 tozun çamuru hazırlanması ve temizlenmiş bir alüminyum folyo substrat üzerine dökülmesini, ardından elektrot tabakasının kurutulmasını ve Jeton Pillerin monte edilmesi içermektedir.

3.4.1.Çamur Hazırlama

Çamur hazırlama aşağıdaki adımlardan olduğu gibi:

1. İhtiyac olan aktif malzeme miktarını tartılmıştır. Karbon siyahı miktarı, aktif malzemenin elektrik iletkenliğine bağlı olmaktadır. Bu çalışmada, LiFePO_4 % 80 aktif malzeme, % 10 Karbon siyahı (CB) ve % 10 polyvinylidene difluoride (PVDF) oranlarında karıştırılmıştır.

2. 200 mg aktif madde ve 25 mg karbon siyahı ölçülmüş ve bir küçük havan içine yerleştirilmiştir. Malzemeleri öğütmeden hafifçe karıştırılmış. Bir homojen karışım oluşmaya başladıktan sonra, küçük katı parçacıklar ezene kadar havanda 3-5 dakika boyunca elle öğütülmüştür.

3. Karıştırma tüpüne % 10 PVDF 25mg, NMP çözeltisi içinde eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı üzerine tüp yerleştirilmiş ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen viskozite, tozların yüzey alanına bağlı olur. NMP miktarı, istenen viskozite, istenen kalınlığa ve döküm yöntemine bağlıdır. Bu çalışmada kullanılan malzemeler ve döküm yöntemi için, tüm katkıların ağırlıkça: NMP, 1: 3 oranı kullanılmıştır.



Şekil 3.14. Aktif malzeme ve karbon siyahı karışım öğütülmesi

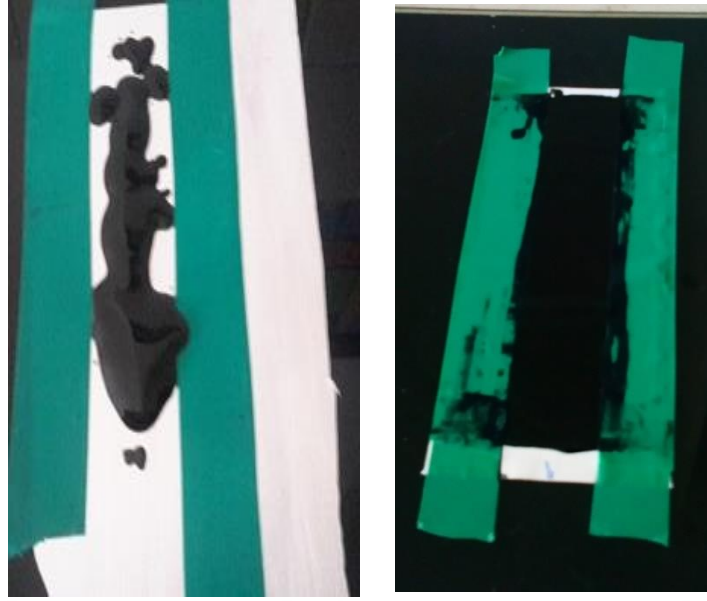
4. Havanda Karıştırılmış olan tozu karıştırma tüpüne aktarılmış ve 20dk boyunca sonik banyusunda dağıtılmıştır. Sonra bir Manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Homojen karıştırma elde etmek için karışım gece boyunca karıştırılmıştır. Şekil 3.13'de gösterildiği gibi,



Şekil 3.15. Manyetik karıştırıcı ve sonik banyusunda karışımın işlemi

3.4.2.Kaplama ve Kurutma

Önceki aşamada hazırlanan karışım bir bıçak kullanarak dökülmüştür. Önce cam plakanın üzerine bir miktar NMP koyulmuş. Akım toplayıcı olarak kullanılan özel alüminyum folyosu cam plaka üzerinde yerleştirilmiş ve bir pamuklu çubukla düzleştirilmiş. Sonra alüminyum folyosu asiton ile temizlenip folyo üzerinde kalan asiton bir peçete ile silinmiştir. Al folyo altındaki hiçbir kabarcık kalmamalıdır. Bant alüminyum folyosunun kenarları boyunca yerleştirilmiştir. Oluşturulan kanalın genişliği katod çapıdan azcık geniş hale getirilmiştir. Bu çalışmada İki bant üst üste kullanılmıştır (Stein vd., 2016).



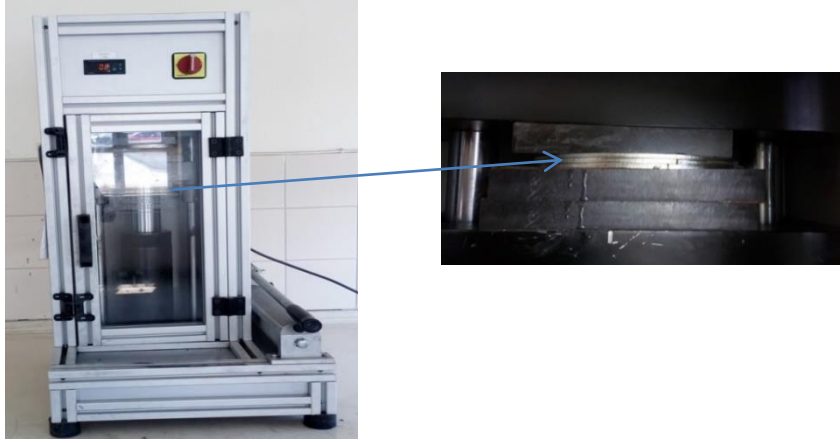
Şekil 3.16. Al folyo üzerinde katod kaplama işlemleri

Karıştırma tüpündeki karışım Al folyo üzerinde, tercihen tepeye yakın bir yerde boşaltılmıştır. Bıçak hızlı bir şekilde (kiskin veya düz, sağlam bir kenarı olmalı) sürüklenmiş. Sıcak bir plaka üzerinde (100°C) yerleştirilmiş ve bulamacın Al folyodan ayrılmasını önlemek için fazla NMP'yi hızla kurutulmuştur. Kuruduktan sonra, 12 saat boyunca 120°C sıcaklıkta bir vakumlu fırına yerleştirilmiştir.



Şekil 3.17. Numunelerin kurutulma işlemleri.

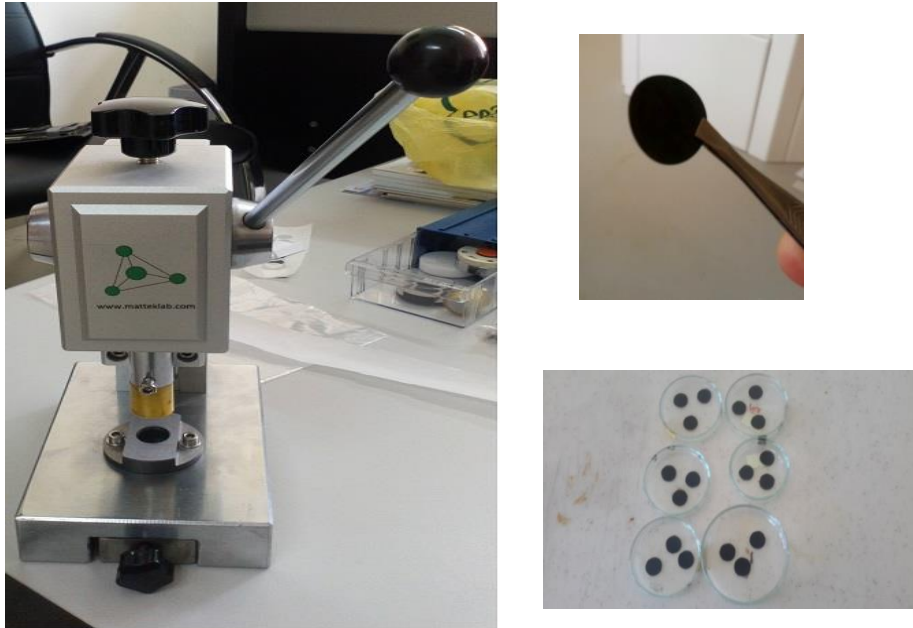
Kurutulmuş olan katod filmi iki pürüzsüz çelik plaka (kaplamayı korumak için iki tartım kağıdı) arasına yerleştirilmiş ve bir hidrolik pres kullanarak 1.5-2 ton bir yük altında bastırılmıştır.



Şekil 3.18. Katod filmi presleme işlemi

3.4.3. Katot Diskler Kesmesi

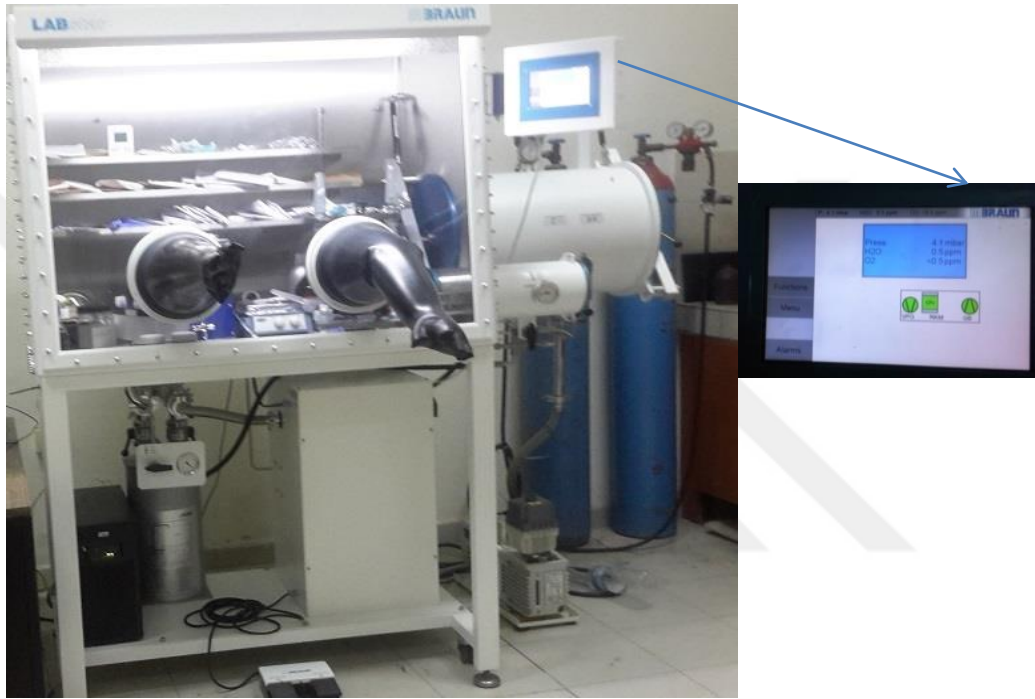
kesmekte olan katod filminin Kenar kusurlarını en aza indirmek amacıyla tereyağı kağıtlar arasında sandviçlenmiştir. Temel gereksinim, çalışma elektrodun(katod) çapının referans elektrodundan (anot) daha küçük olması ve her ikisinin de ayırıcıdan daha küçük olmalıdır. Bu çalışmada 2032 Jeton Pillerinde (20 mm çapında, 3,2mm yüksekliğinde), ayırıcı 20 mm çapında olmaktadır. Ayrıca anot elektrod olarak kullanılan lityum folyo 15 mm çapında olduğundan dolayı çalışma elektrodunun katod diskleri 14mm çapında olmalıdır. Kesilmiş olan diskler nemden kurturulması sağlamak için gece boyunca 120°C sıcaklıkta vakum fırın içinde kalmıştır.



Şekil 3.19. Katot Diskin Kesici cihazı

3.4.4.Düğme Pil Montajı

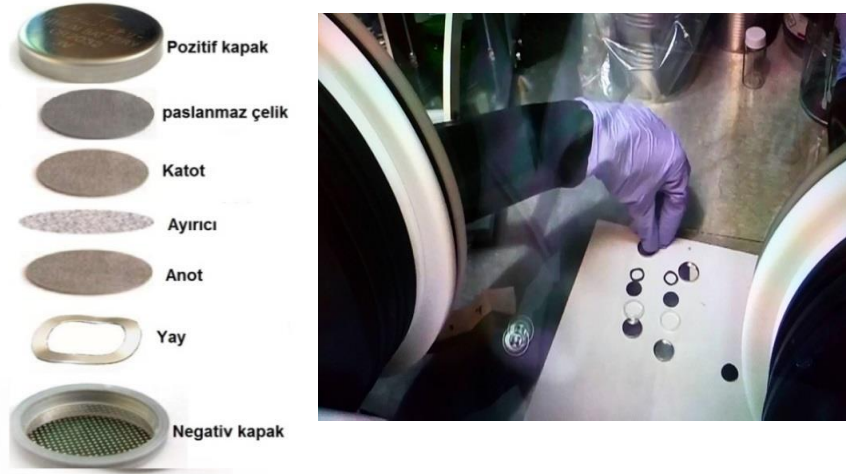
Tüm pil bileşenlerinin glove-box içerisine alınmıştır. Vakum odasını birkaç kez vakumlanıp argon gaz ile doldurulmuştur. Birleştirme işlemi de glovebox içerisinde yapılmıştır. Bunun nedeni, pilin içerisine giren oksijenin pil ömrünü kısaltmasının yanında ayrıca kullanılan elektrolitin oksijenden, lityum anodun da nemden olumsuz etkilenmesidir. Bu nedenle glove-box" ın nem ve oksijen seviyesi pilin birleştirilme işlemi sırasında 1 ppm den fazla olmamalıdır (Şekil 3.20.).



Şekil 3.20. Glovebox ve çalışma parametreleri

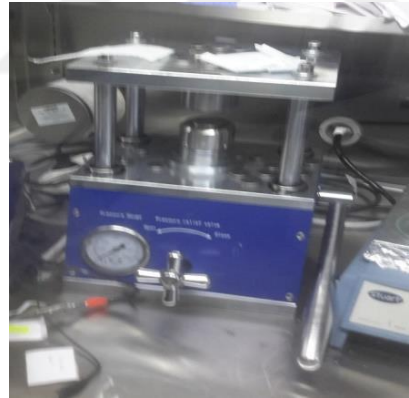
Küçük kapağa Yayı koyulmuş, sonra Yayın üstüne, saf lityum folyo (150µm kalınlığı) ile kaplanmış olan paslanmaz çelik, yerleştirilmiştir. Lityum, ayırıcının karşısında olmalıdır. Anot üzerine az elektrolit($LiPF_6:EC+DMC+DEC;4:3:3$ in volume) damlatılmış, ayırıcıyı mümkün olduğunca ortalanmış ve yeterli miktar(toplam 60µl) elektrolit koyulmuştur. Bu işlem hızlandırmak için Sabit hacimli bir pipet kullanılmıştır. Katod disk mümkün olduğunca lityum anodun tam karşısında yerleştirilmiştir. Pilin daha sağlaması için katod üzerine paslanmaz çelik koyulmuştur. Son olarak büyük kapağı üste yerleştirilmiştir (Şekil 3.21.).

Tüm parçalar birleştirildikten sonra pilin kapatılması için özel olarak üretilmiş hidrolik pres sistemi kullanılmış ve bu sistemde 800~1000 psi basınç uygulanarak pil haline getirilmiştir (Şekil 3.22.).



Şekil 3.21. Pilin bileşenleri montaj edilmesi

Üretilen piller, ölçüm yapılmadan önce, bir gece boyunca glove-box içerisinde bekletilmiştir. Bunun sebebi pil içerisine eklenen elektrolit sıvısının pil içerisine yayılmasını sağlamaktır. Aksi takdirde elektrolit pil içerisine tam olarak yayılamadığı için pil içerisinde iyonik iletkenliği tam olarak sağlanamaz ve bu da pilden istenilen performansı elde edilmesini engelleyebilmektedir (Öz, 2015).



Şekil 3.22. Özel hidrolik pres sistemi

3.4.5. Düğme Pil Testi

Aşağıda gösterilen hesaplamaları kullanarak hücrenin teorik kapasitesini hesaplanmıştır.

W_{EO} = katot elektrot diskinin ağırlığıdır.

W_{CC} = Aynı çaptaki kaplanmamış akım toplayıcı(Al folyo) diskinin ağırlığıdır.

Elektrot malzemesinin ağırlığı, W_{EM} ,

$$W_{EM} = W_{EO} - W_{CC} \quad (3.4)$$

Elektrottaki aktif materyalin(LiFePO₄) ağırlığı, W_{AM} ,

$$W_{AM}=W_{EM}*0.8 \quad (3.5)$$

Elektrot diski için teorik kapasite, C_{ED} ,

$$C_{ED} = W_{AM} * C$$

Burada C , aktif materyalin(LiFePO₄)teorik spesifik kapasitesidir(170mAh/g)(Kayyar vd., 2012).

Örneğin saf LiFePO₄ numune hesaplanmış:

$$W_{EO}=0.0188 \text{ g}, \quad W_{CC} = 0.0079\text{g},$$

$$W_{EM} = 0.0188-0.0079 = 0.0109 \text{ g},$$

$$W_{AM} = 0.0109 * 0.8 = 0.00872\text{g} = 8.72\text{mg}$$

$$C_{ED} = 0.00872 * 170 \text{ mAh/g} = 1.482 \text{ mAh}$$

Elde edilen numara, pilin bir saat içinde tam şarj etmesi için gereken akımın anlamına gelir.

$$1C= 1.482\text{mA}$$

Pil 10 saat içinde tam şarj edildiğinde gereken akım:

$$C/10 = 0.1482 \text{ mA}$$

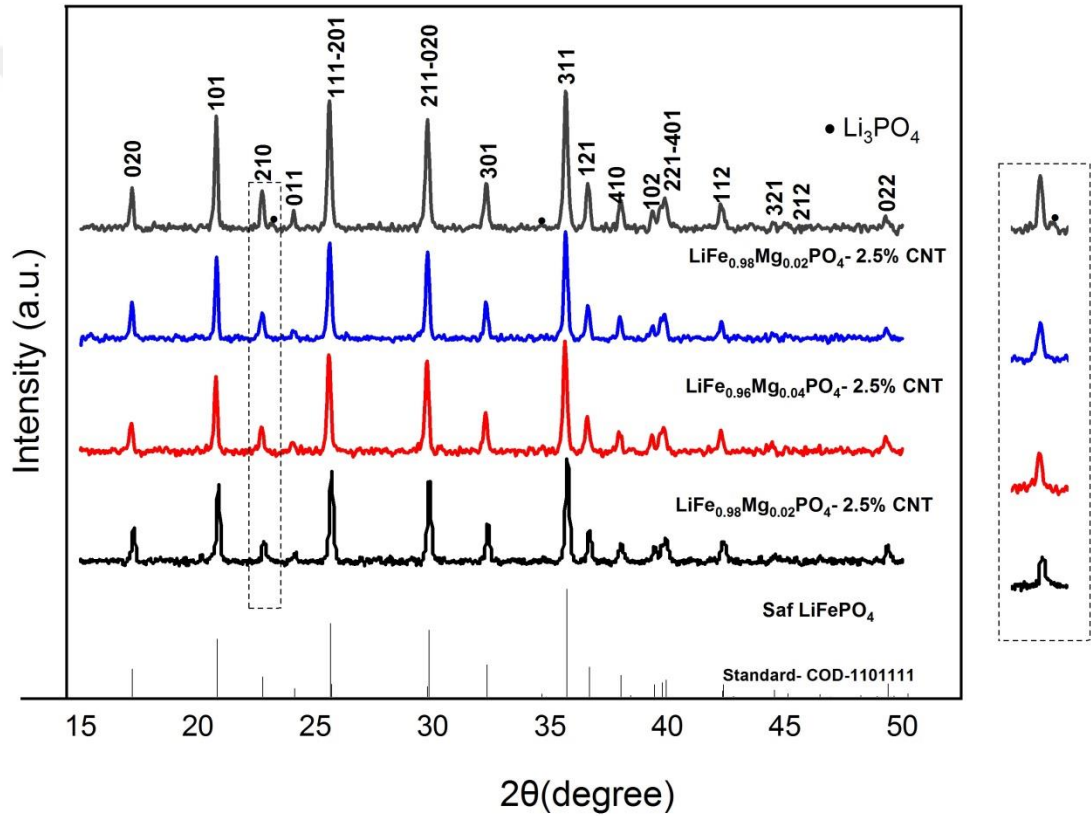
Tablo 3.2. Numunelerin aktif malzemelerin ağırlığı ve gereken akımlar

Numuneler	Katot ağırlığı, $W_{EO}(\text{mg})$	Aktif materyalin ağırlığı, $W_{AM}(\text{mg})$	1C hızında gereken akım (mA)
1-LiFePO ₄	18.8	8.72	1.482
2-LiFePO ₄ -5%CNT	19.3	9.12	1.55
3-LiFePO ₄ -2.5%CNT	18	8.08	1.376
4-LiFe _{0.98} Mg _{0.02} PO ₄ -2.5%CNT	19.2	9.04	1.539
5-LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -2.5%CNT	18.6	8.56	1.445
6-LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -0.25%CNT	18.4	8.4	1.428
7-LiFe _{0.96} Mg _{0.04} PO ₄ -5%CNT	18.7	8.64	1.468
8-LiFe _{0.94} Mg _{0.06} PO ₄ -2.5%CNT	16.9	7.2	1.224

4.ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. X-Işınları (XRD) Analizi Sonuçları

Katkılı ve katkısız numunelerin toz-XRD paternleri şekil 4.1'de gösterilmektedir. Şekilden görülebildiği gibi, tüm katkılı numunelerin XRD paternleri saf LiFePO_4 ile benzer kırınım paternine sahiptir ve hepsi Pnma (No.62) uzay grubu ile ortorombik olivin yapısı olarak endekslenebilmiştir. Keskin pikler, tüm numunelerin iyi kristalli olduğunu gösterilmiştir. Karbon veya CNT ile ilişkili piklerin olmaması, karbon veya CNT fazının amorf olduğunu gözlenmiştir. Bununla birlikte 0.06Mg katkılı numunede, Li_3PO_4 safsızlık fazı tespit edilmiştir.

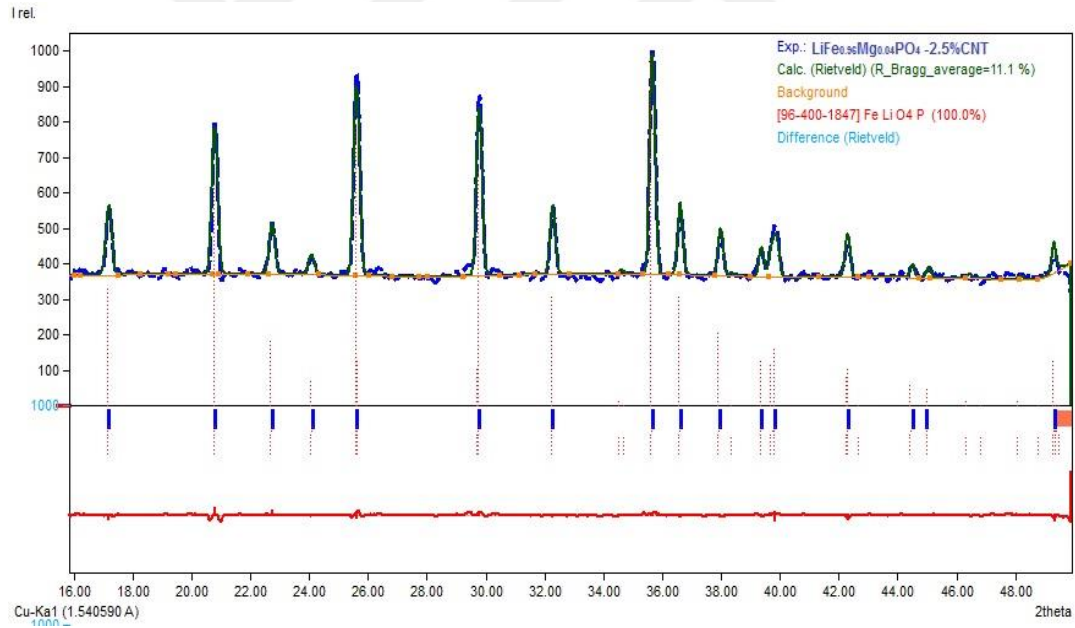


Şekil 4.1. Numunelerin XRD paternleri

Bu safsızlık, stokiometrik sapmalar nedeniyle lityum fazla miktarda mevcut olduğunda ve demir ile fosfat tamamen reaksiyona girmediğinde Li_3PO_4 oluşumu tespit edilebilmiştir. Bu stokiometrik sapmanın olası nedenleri hakkında iki temel delil ulaşılmıştır. (i) $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ numunelerinde Mg^{2+} miktarı artışa ve Fe^{2+} miktarı düşmesine paralel olarak, bu safsızlık fazları Li_3PO_4 ortaya çıkmıştır. Çünkü Mg^{2+} iyonlarının kristal kafes içine sokulması, Fe iyonlarının boşta olmasına neden

olur, Böylece, LiFePO_4 oluşturmak yerine, Li_3PO_4 'yi oluşulmuştur. Dolayısıyla Li_3PO_4 safsızlık fazları meydana gelir. (ii) Safsızlık fazlarının bir başka olası açıklaması, az miktarda Mg^{2+} iyonunun kristalde Li bölgesine katılabilir olmasıdır. Bu nedenle lityum fazlalığı ve Li_3PO_4 safsızlık fazı oluşumu mümkün olabilmaktadır.

Üretilen saf ve Mg katkılı LiFePO_4 numunelerinin XRD patern Rietveld analizi ile rafine edilmişlerdir. $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\%CNT}$ numunesinin Rietvelt-Refinement analiz Şekil 4.2'de gösterilmektedir. $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\%CNT}$ numunesinin deneysel ve hesaplanmış XRD paterninin karşılaştırılması için, Fullprof® yazılımı kullanılarak tam profiller eşleştirmesini gerçekleştirilmiştir. Tam profiller eşleştirmes, teorik verilerle iyi bir uyum göstererek finalde tek bir kristal faz olarak LiFePO_4 'ın varlığını kanıtlanmıştır. Ayrıca makroskopik ölçekte safsızlık fazı tespit edilmemiştir. Deneysel XRD verileri, mavi noktali bir çizgi ile gösterilirken, düz gri çizgi, hesaplanan LiFePO_4 modeline karşılık gelir. Alt kırmızı çizgi, gözlenen ve hesaplanan LiFePO_4 paterni arasındaki farkı temsil eder.



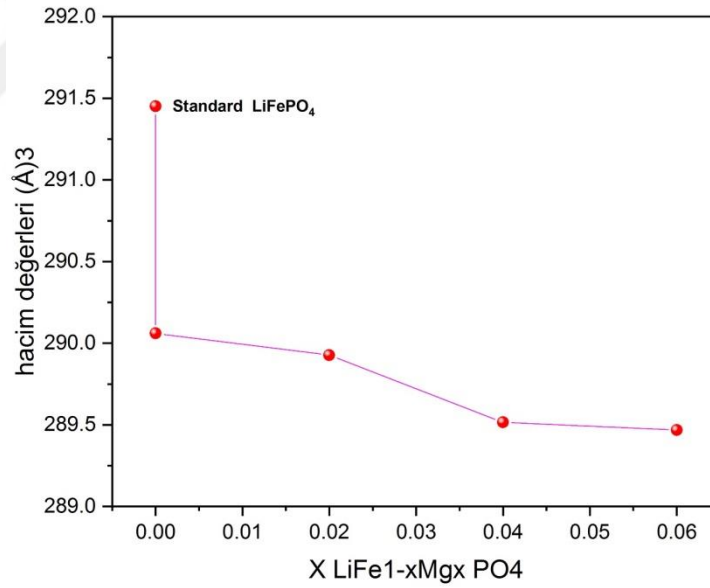
Şeki 4.2. $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-C}$ numunesinin XRD profillerinin rietveld inceltilmesi (Uzay grubu pnma #62, PDF(96-400-1847 RP = 11.1)

Ayrıca numunelerin kafes parametreleri ve hacim değerleri, pik maksimum genişliklerinin yarısı (FWHM) ve düzlemler arası mesafe (d) kullanılarak ortorombik sistem denkleme ile hesaplanmıştır. Bu sentezlenmiş numunelerin kafes parametreleri Tablo 4.1'de ve şekil 4.3'te gösterilmektedir.

Tablo 4.1. Numunelerin parametreleri ve hacim değerleri

parameter	Standar	LiFePO ₄ - C	LiFe _{0.098} Mg _{0.02} PO ₄ 2.5%CNT	LiFe _{0.096} Mg _{0.04} PO ₄ 2.5%CNT	LiFe _{0.094} Mg _{0.06} P O ₄ 2.5%CNT
a (Å)	10.3328	10.308	10.3286	10.31	10.309
b (Å)	6.0043	5.9974	6	5.99514	5.9956
c (Å)	4.6977	4.692	4.6784	4.68396	4.6833
v (Å) ³	291.451	290.06	289.927	289.515	289.46

Kafes parametrelerinin a, b ve c karbon kaplama ile ciddi şekilde azaldığı ve Mg miktarının artması ile ise doğrusal olarak hafifçe azaldığı görülebilmektedir. Kristal içindeki Fe²⁺ iyonları nispeten Mg²⁺ iyonları ile değiştirilir. Bu birim hücre hacmindeki düşüş, (Zhang vd., 2011; Ou vd., 2008; Teng vd., 2007) raporları ile uyumludur. Çalışmalarında, magnezyum katkısı miktarını artırdıkça hücrenin hacminin azaldığını rapor edilmişlerdir. Kafes parametrelerindeki hafif düşüş, tüm Mg katkılı katotları kapsamıştır.



Şekil 4.3. Hücrelerin hacmi değerleri

Bu birim hücre hacmindeki azalma, Mg²⁺ 'nın LiFePO₄ kristalinde başarılı bir şekilde katkısını kanıtlanmıştır. Bunun nedeni, Mg²⁺ 'nın iyon yarıçapının (72 pm) Fe²⁺ (78 pm) veya Li⁺ (76 pm) yarıçaplarından daha küçüktür (Zhang vd., 2011). Bu noktada, Mg²⁺ katkısına bağlı birim hücre hacmindeki azalmanın nedeni Mg²⁺ ve Fe²⁺ (veya Li⁺) iyonik yarıçaplarına bağlanabilir, aynı zamanda Mg'nin elektronegatifliğinin Fe'den farklı olmasıyla ilişkili olabilir. Bu durumda, kafes

parametreleri ve hücre hacimleri Li, Fe ve Mg elementlerinin iyonik yarıçapları ve elektronegatiflikleri ile nispeten karmaşık sonuçlar verebilmektedir. Ayrıca kristalde bulunan Mg^{2+} iyonlarının M1 (Li bölgesi) veya M2 (Fe bölgesi) bölgesinin tam konumunu belirlemek zordur. Yanı sıra kaç tane boşluk pozisyon bulunduğunu belirlemek de zordur (Örnek ve Efe, 2015).

Üretilen numunelerinin tane büyüklükleri (*crytallite size*) büyüklükleri Debye-Scherrer denklemine göre hesaplanabilmektedir,

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

Burada D, kristalit büyüklüğü, K, malzeme için şekil faktörü (genellikle 0.9 değeri kullanılmakla beraber farklı yapılar için değişebilmektedir), λ , XRD ölçümü için kullanılan X-ışını ($CuK\alpha$) dalga boyu ($CuK\alpha=0.15418$ nm), β pik açılarna denk gelen radyan cinsinden pik maksimum genişliklerinin yarısı (FWHM), θ ise oluşan piklere (radyan) karşılık gelen yansıma açılarıdır.

Malzemelerin üretimi sırasında dislokasyonlar, safsızlık fazları yada yapıda meydana gelen bozukluklar nedeniyle kristal yapısında stres oluşabilmektedir. Oluşan bu stres XRD ölçüm sonuçlarında pik genişlemesi ya da kayması olarak karşımıza çıkmaktadır.

XRD datalarda gerinimi hesaplamak için Williamson -Hall yöntemini kullanılmıştır. XRD datalarda piklerin genişletmesi (β_T), kristalit büyüklüğü (β_D) ve mikro gerilmenin (β_ϵ) kombine etkisinden kaynaklanmaktadır.

$$\beta_T = \beta_D + \beta_\epsilon \quad (4.2)$$

Burada β_T toplam genişletme, β_D kristal büyüklüğünden kaynaklanan genişletme ve β_ϵ gerilmeden kaynaklanan genişletmedir.

$$\text{scherrer denkleminde } D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{or } \beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad (4.3)$$

Benzer şekilde, mikro gerilmeden kaynaklanan XRD tepe genişlemesi aşağıdaki ifade ile hesaplanabilir;

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta \quad (4.4)$$

Bu ifadedeki β_ϵ gerilmeden kaynaklanan genişletme iken ϵ gerilme olduğu ve θ radyan cinsinden pik konumu olduğu ifade edilmektedir.

Denklem 4.2, 4.4 ve 4.4 aşağıdaki şekilde birleştirilebilir;

$$\beta_T = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta \quad (4.5)$$

Her iki tarafı da $\cos\theta$ ile çarpmasıyla;

$$\beta_T \cos\theta = \frac{\kappa\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (4.6)$$

Düz çizginin standart denklemini düşünülmesiyle;

$$Y = C + mX \quad (4.7)$$

Burada m grafiğin eğim ve C Y'nın kalan (*intercept*) ifade edilmektedir

(4.6) denklem ile (4.7) denklem karşılaştırılması;

$$Y = \beta_T \cos\theta, \quad X = 4\sin\theta$$

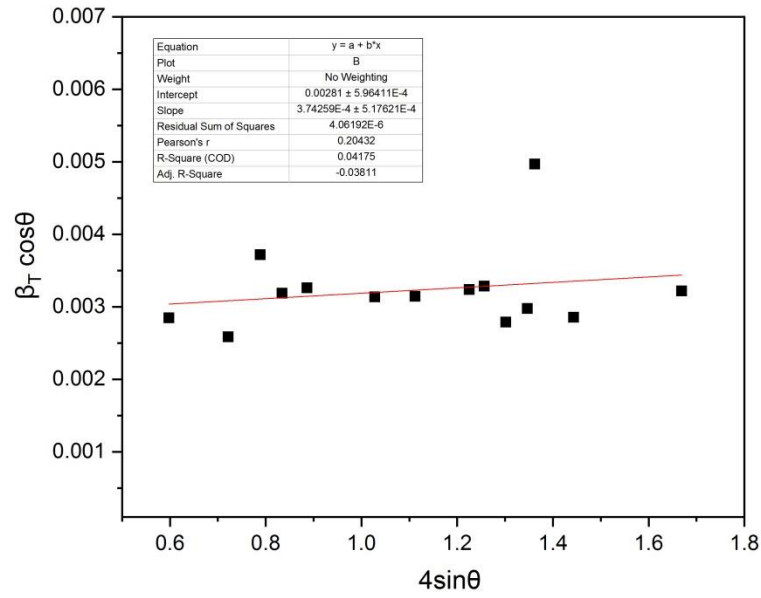
$$m = \varepsilon,$$

$4\sin\theta$ X eksenini ve $\beta\cos\theta$ y eksenini olarak çizilmiştir

Bu yöntem $\beta\cos\theta$ ifadesi $4\sin\theta$ ifadesinin bir fonksiyonu olarak grafik çizdirilirse, oluşan grafiğin eğim (slope) değeri ε , kalan (intercept) değeri ise $\kappa\lambda/D$ ifadesinin değerini verir, bu durumda D, yani ortalama parçacık büyüklüğü hesaplanabilir.

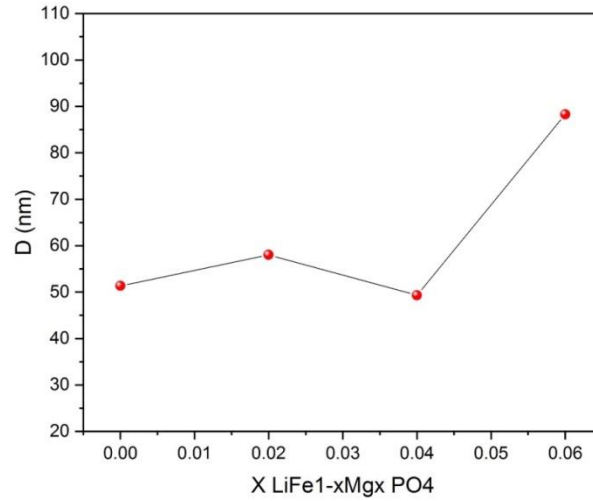
Tablo 4.2. $\text{LiFe}_{0.096}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ 2.5%CNT numunenin Williamson -Hall yönteminin dataları

2theta	theta (radyan)	FWHM (degree)	FWHM (radian)	X	Y
				$4 \sin\theta$	$\beta \cos\theta$
17.18977	0.150009042	0.16495	0.002878921	0.597788	0.00285
20.79561	0.181475932	0.15068	0.002629862	0.721926	0.00259
22.7342	0.198393321	0.21728	0.003792251	0.788378	0.00372
24.08378	0.210170629	0.18677	0.003259751	0.834507	0.00319
25.61281	0.223513933	0.19166	0.003345098	0.88663	0.00326
29.78328	0.259908149	0.18584	0.00324352	1.027967	0.00313
32.27909	0.2816882	0.18761	0.003274412	1.111911	0.00315
35.66706	0.311253816	0.19476	0.003399203	1.22501	0.00324
36.61216	0.319501369	0.19825	0.003460115	1.256373	0.00329
37.97609	0.331403904	0.16905	0.002950479	1.301483	0.00279
39.35639	0.343449294	0.18119	0.003162362	1.346948	0.00298
39.81816	0.347478997	0.30272	0.005283461	1.362114	0.00497
42.29344	0.36907989	0.17537	0.003060784	1.44303	0.00285
49.32487	0.430440692	0.20294	0.003541971	1.669085	0.00322



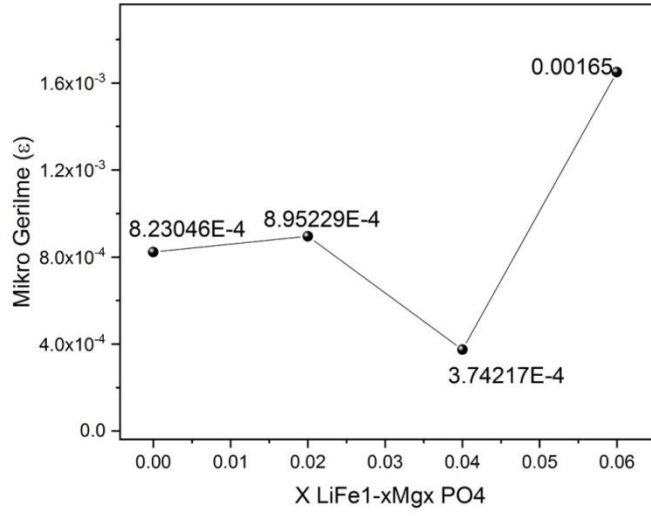
Şekil 4.4. Williamson -Hall yönteminin grafiği

Hesaplamalarda tüm düzlemlerinden yansıyan karakteristik piklerin değerleri kullanılmıştır. Üretilen malzemelerin hesaplanan katkılamaya bağlı mikro gerilme ve ortalama parçacık büyüklükleri değişimleri şekil 4.5. ve şekil 4.6.'te görülmektedir.



Şekil 4.5. Ortalama taneler büyüklüğünün Mg katkılama (X) miktarına göre değişimi

Görüldüğü gibi $x=0.06$ Mg katkılama miktarına kadar üretilen malzemelerin ortalama parçacık büyüklüklerinde aşırı artış gözlenmiştir.



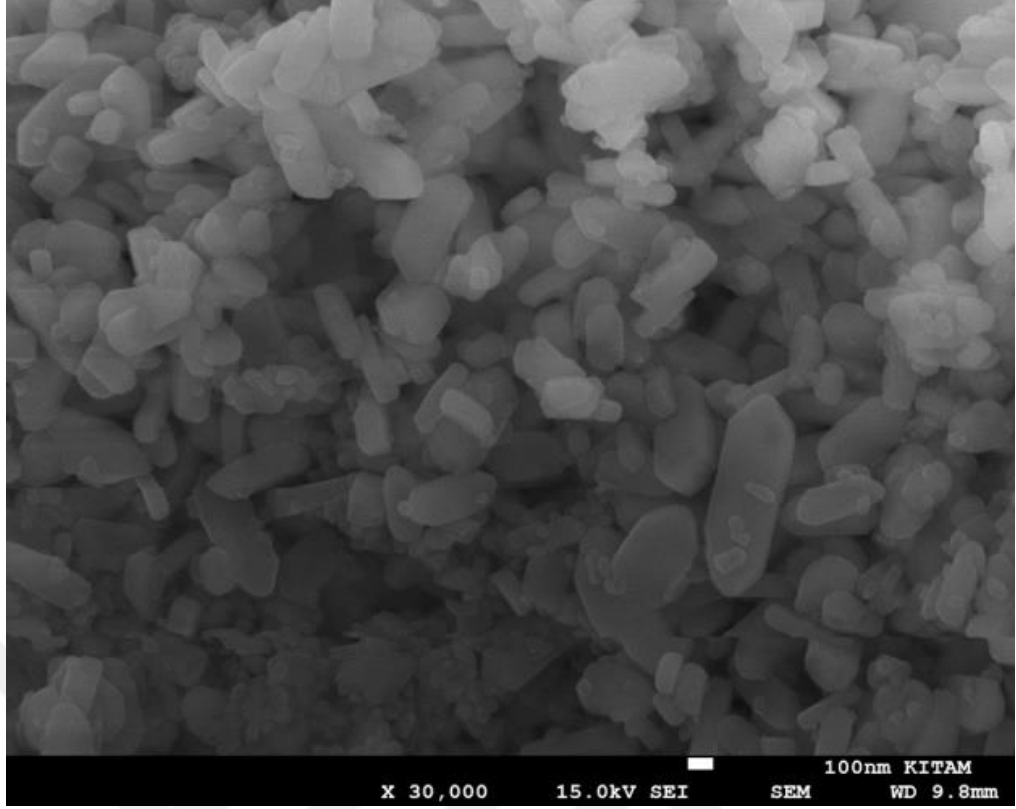
Şekil 4.6. Numunelerin mikro gerilme değerleri

Hesaplanan mikro gerilme değerleri incelendiğinde (Şekil 4.6.), $x=0.06$ Mg katkılama değerine kadar mikro gerilme değeri artmıştır. Buna göre, $x=0.06$ Mg katkılamasına kadar hücre hacminin küçülmesi gerilme değerini arttırdığı sonucu çıkarılmıştır. Ayrıca tane büyüklüklerinin artması ve birbirleri ile olan etkileşimler ile birlikte bu büyümenin kristal yapısında mikro gerilmeyi arttırabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu sonuç, XRD kırınım deseninde, $x=0.06$ Mg katkılamasına kadar yapıda değişim olmaması ve Tablo 4.1.’deki katkılama miktarlarının birim hücre hacminin değişim değerleri ile de desteklenmektedir.

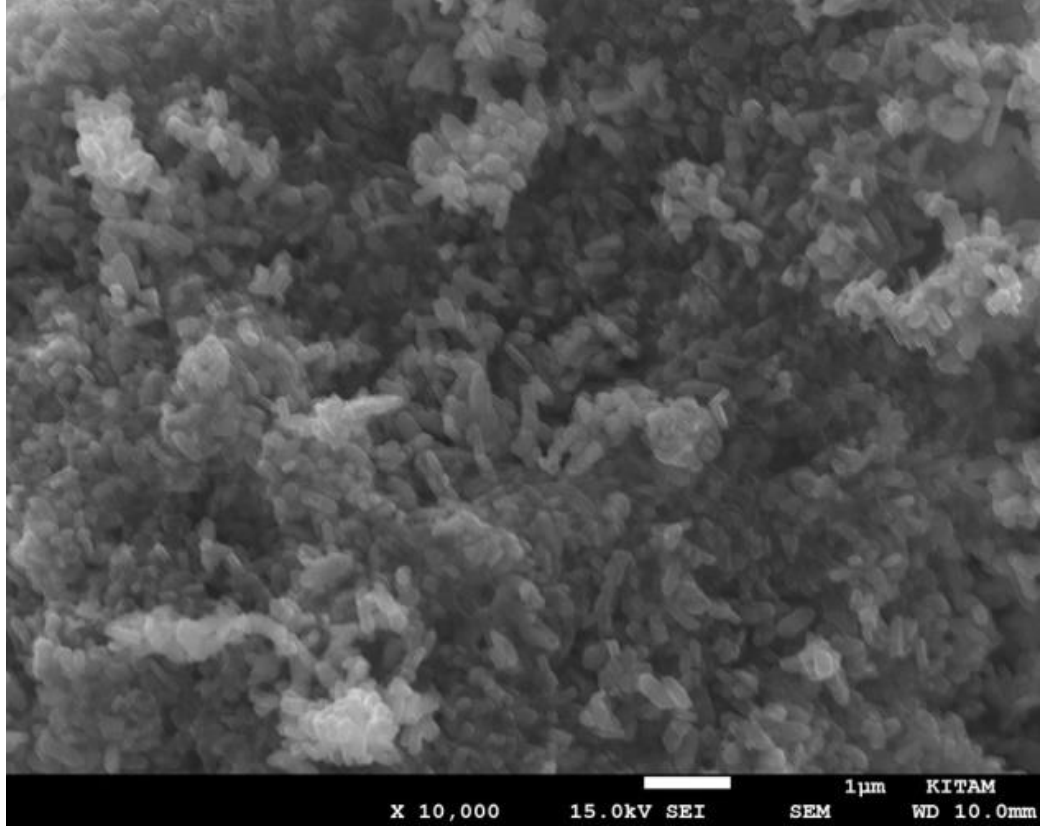
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-STEM) Analizi Sonuçları

Katodun elektrokimyasal performansı, parçacıkların büyüklüğü ve morfolojisi ile büyük ölçüde etkilenmektedir. Saf LiFePO₄ ve Mg katkılı LiFePO₄ malzemelerinin SEM görüntüleri Şekil 4.7. ve 4.8’de gösterilmektedir. Tüm Numunelerin parçacık morfolojisi, küçük ince plakalar benzer. Saf LiFePO₄ parçacıklarının boyutu dağılımı çok geniştir, bu da aktif materyalin elektrokimyasal performansı için yararlı değildir.

Parçacıkların boyutu, saf LiFePO₄ için 100 nm- 600 nm aralığında ve LiFePO₄-C Parçacıkları için 300nm-400 nm aralığındadır. Sonuç olarak sinterlem işleminde karbon ile kaplama, Parçacık boyutu etkili bir şekilde kontrol eder ve parçacıkların yığılmasını önlenmiştir, böylece LiFePO₄ Parçacıklarının tane boyutu azaltır.



a

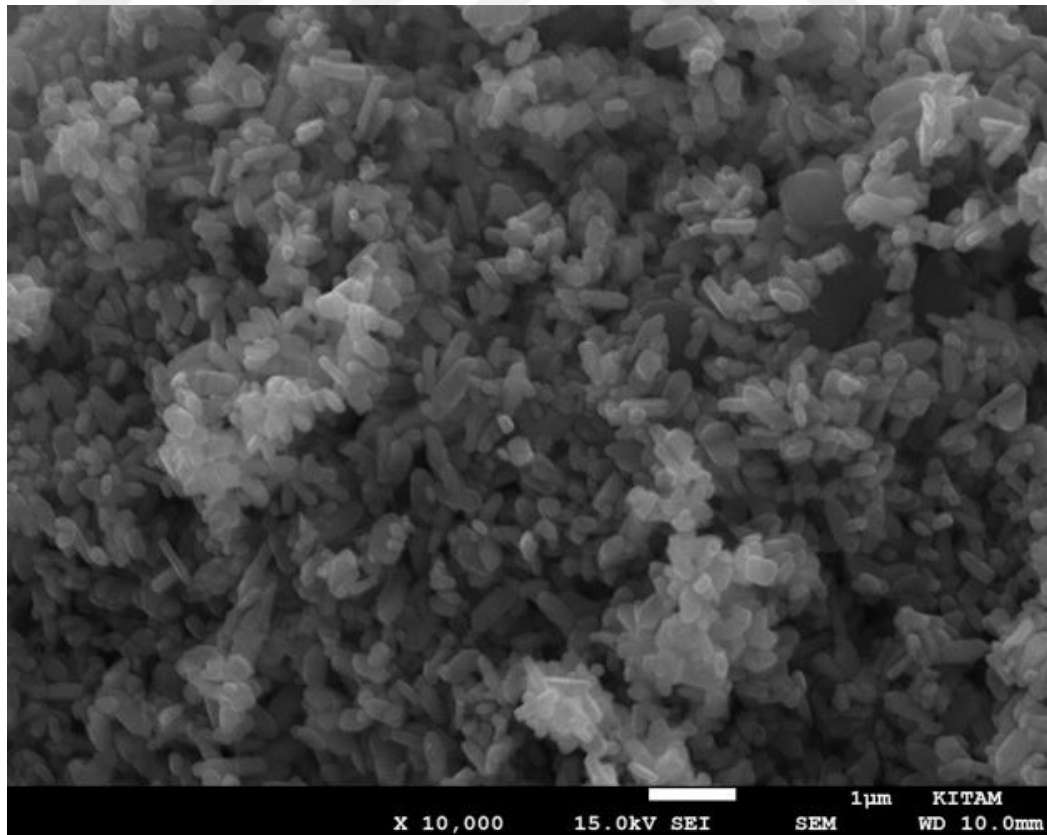


b

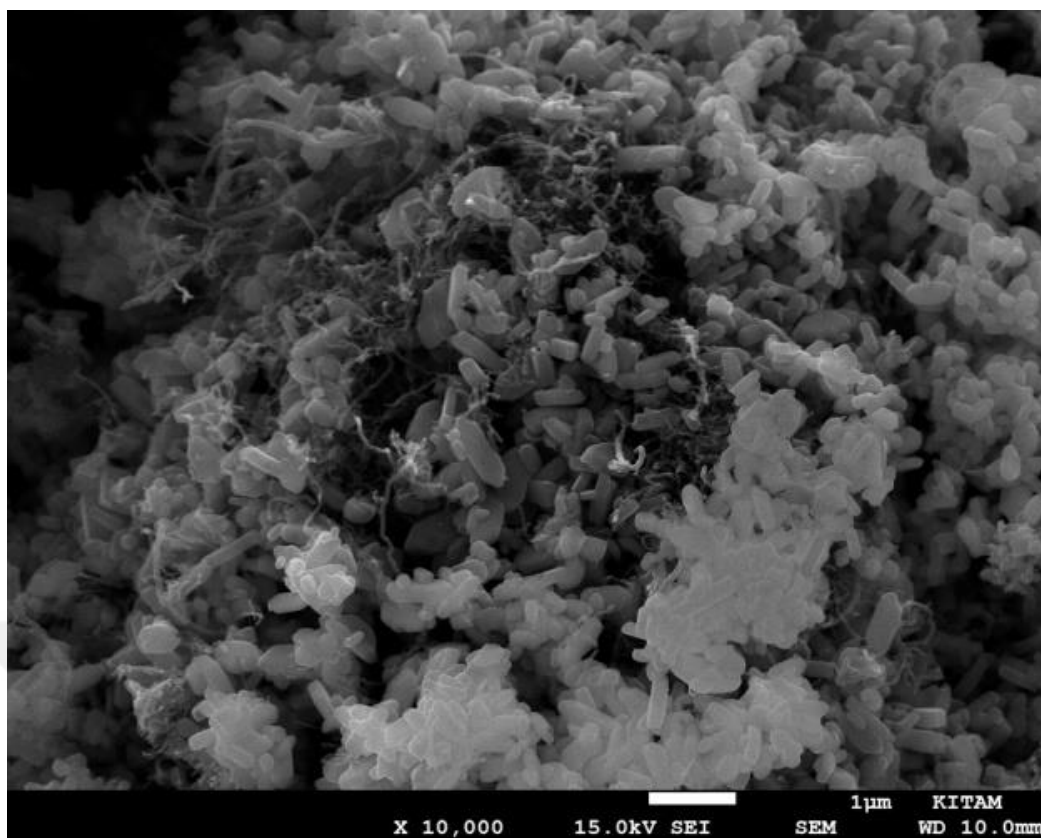
Şekil 4.7. (a) LiFePO₄, (b) LiFePO₄-C görüntüleri

$\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ - 2.5,0.5% CNT numune, uniform bir morfoloji ve ortalama parçacık b y kl   300nm - 400nm aralığında göstermiştir. Mg katkılı numunelerin parçacık boyutlarının katkısız numunenin boyutlarından daha küçük olduğu ve Mg katkısı miktarı yükseldikçe parçacık boyutları azaldığı açıkça görülmektedir. Aynı zamanda, uniform plaka $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -CNT tanelerinin oluşumu Mg katkısından kaynaklanmıştır. Mg^{2+} iyonlar, olivin kristalinin kafes deformitesini indükleyen katkı yoluyla Fe^{2+} iyonlar bölgesini işgal edebilir. Bu kafes bozulması, LiFePO_4 kristalinin yüzey enerjisini azaltabilir, dolayısıyla LiFePO_4 kristalinin genişlemesini engelleyebilir (Zhang vd., 2010).

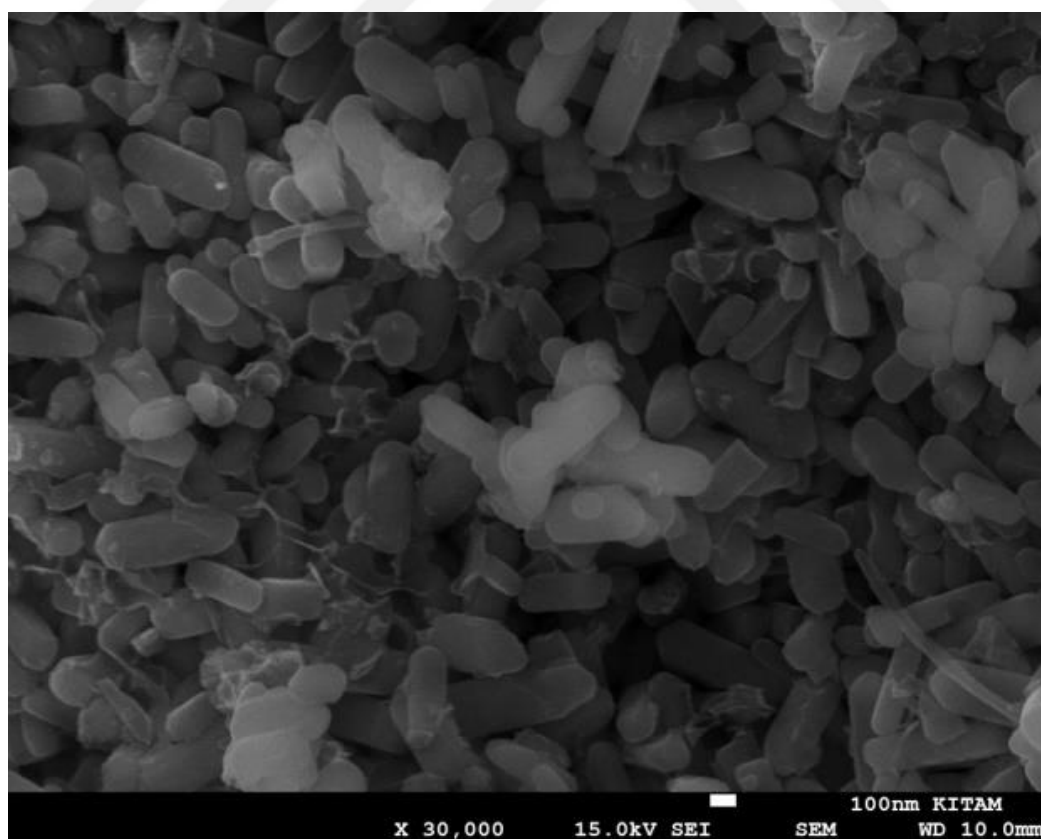
Ayrıca Mg^{2+} katyonları tanecik sınırlarında ayrışmaya neden olabilecek zorlayıcı bir ayrışma g  lere sahip olabilir, dolayısıyla arayüzey ayrışmasına toplam katkısı ile sonuçlanır (Meethong vd., 2009). Böylelikle LiFePO_4 kristali küçük boyutlu ve spesifik bir boyutu kontrol edilebilir. Daha küçük parçacık boyutu ve hatta homojen dağıtım, katı fazda daha geniş spesifik yüzey alanı ve daha kısa Li^+ difüzyon mesafesi sağlar, bu da elektrot üzerinde daha düşük konsantrasyon polarizasyonu ve malzemelerinin daha iyi performans göstermesini sağlar.



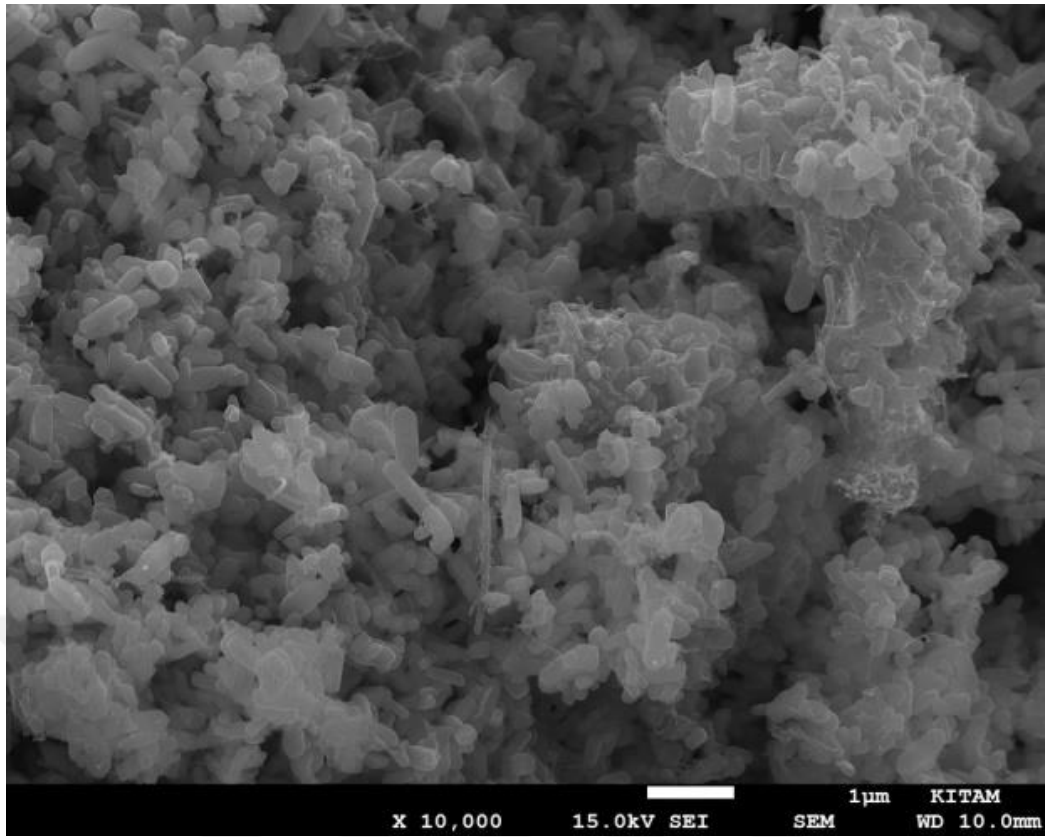
a



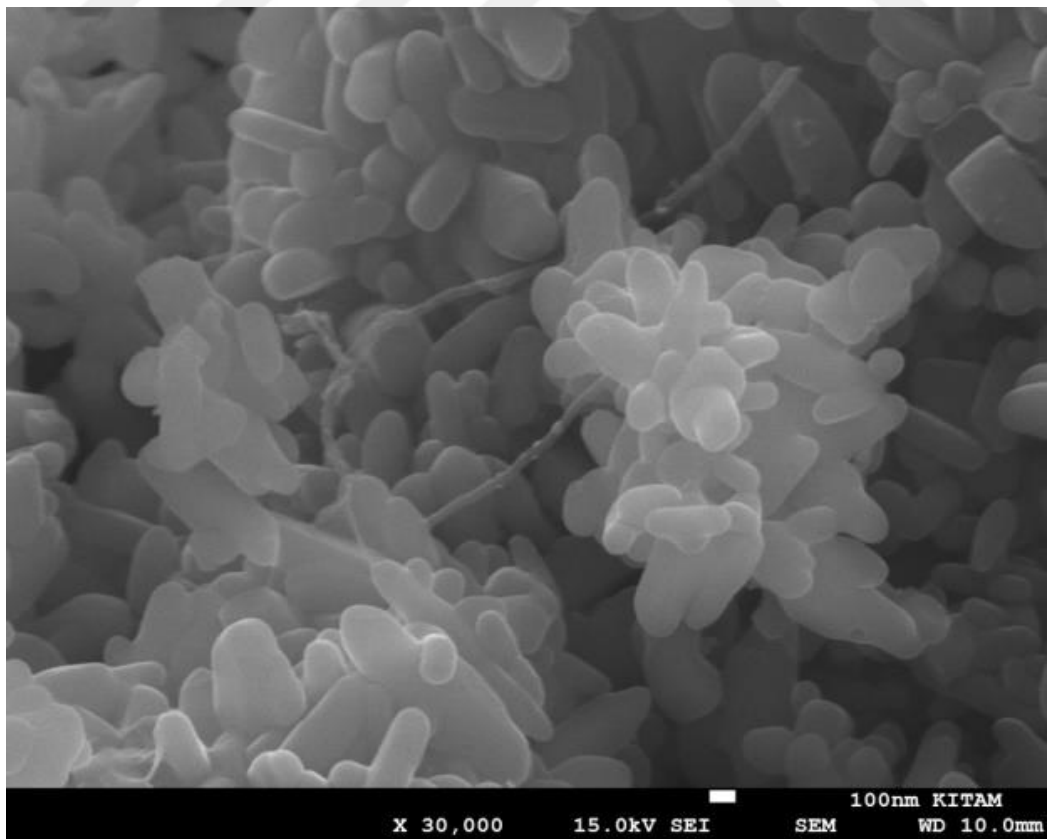
b



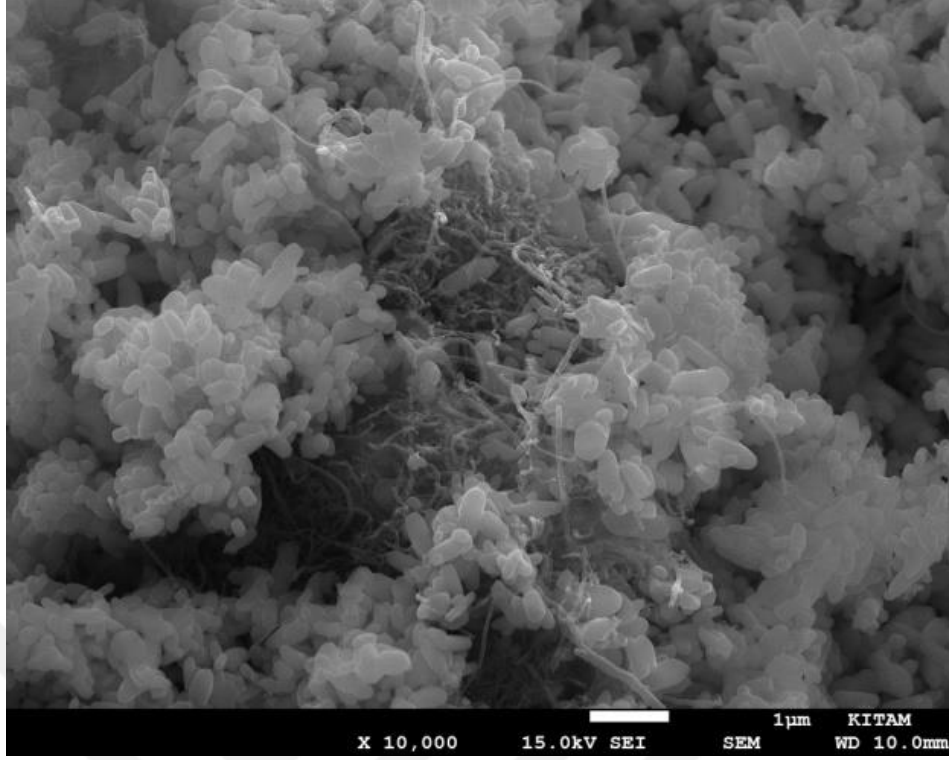
c



d



e



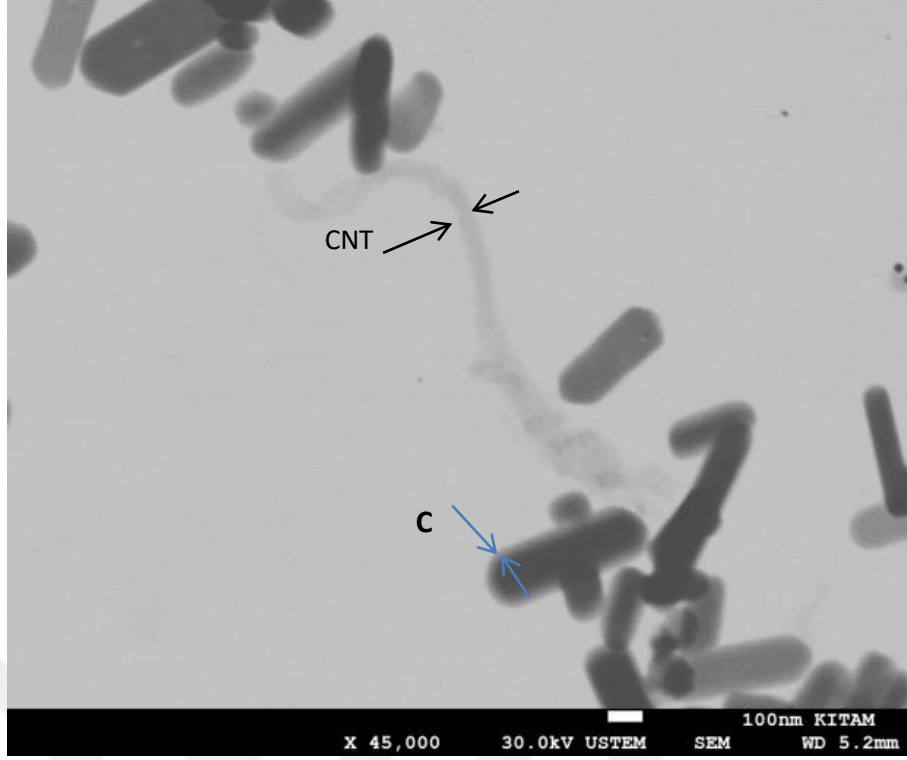
f

Şekil 4.8. (a), (b) $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4\text{-C-2.5\%CNT}$, (c) $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-C-0.25\%CNT}$, (d) $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-C-2.5\%CNT}$, (e),(f) $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4\text{-C-2.5\%CNT}$ görüntüleri

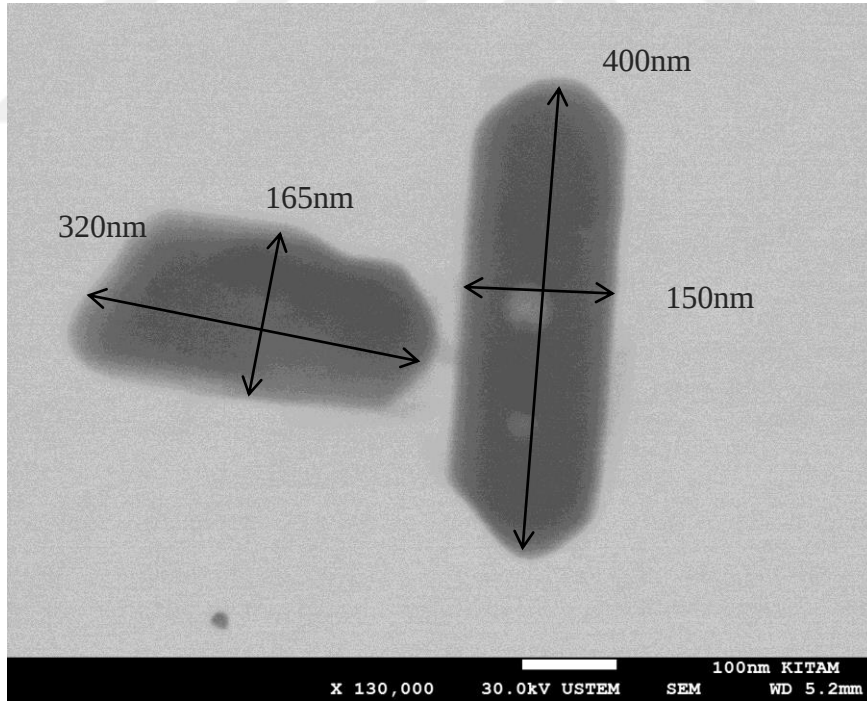
Ayrıca (şekil 4.8.) b ve f görüntüleri gösterir ki karbon Nanotüp aşırı bir şekilde topaklanmasıdır, bu katot performansının düşmesine neden olabilmektedir. Bu topaklanması, dağılmalarını engelleyen ve birbirine yapıştırmalarına neden olan karbon Nanotüplerin yüzey modifikasyonu iyi bir şekilde olmadığı eksikliğinden kaynaklanabilir.

Üstelik $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4\text{-CNT}$ parçacıkları üzerindeki karbon kaplama HR-STEM analizi ile gözlenmiştir. Şekil 4.9 ve 4.10, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-C-0.25\%CNT}$ parçacıklarının HR-STEM görüntüsünü göstermektedir. $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-C-0.25\%CNT}$ partiküllerinin, 20 ila 25 nm arasında bir kalınlığa sahip karbon tabakası ile düzgün olmayan bir şekilde kaplandığı görülebilmektedir. Karbon kaplama kalitesinin, LiFePO_4 'nın artan elektronik veya iyonik aktarmasında kritik bir rol oynadığı yaygın olarak bilinmektedir.

Ortam sıcaklığında veya düşük sıcaklıkta, özellikle deşarj oranı arttıkça karbon kaplamanın karakteristiği güçlendirilecektir. Bununla birlikte, karbon kaplama fazla olduğunda, LiFePO_4 malzemesinin iyonik aktarması ve hacimsel kapasitesini azaltacaktır.



a

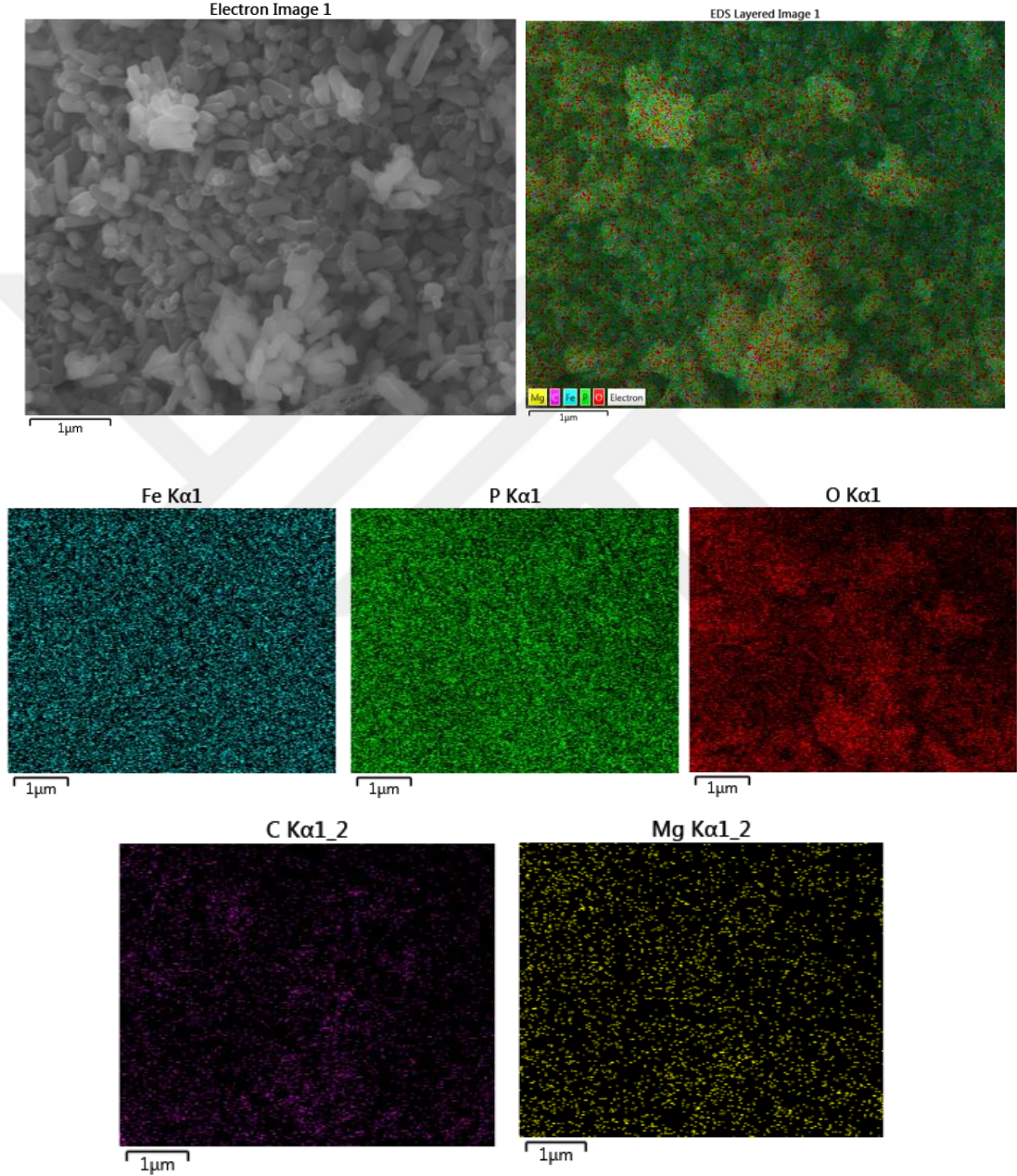


b

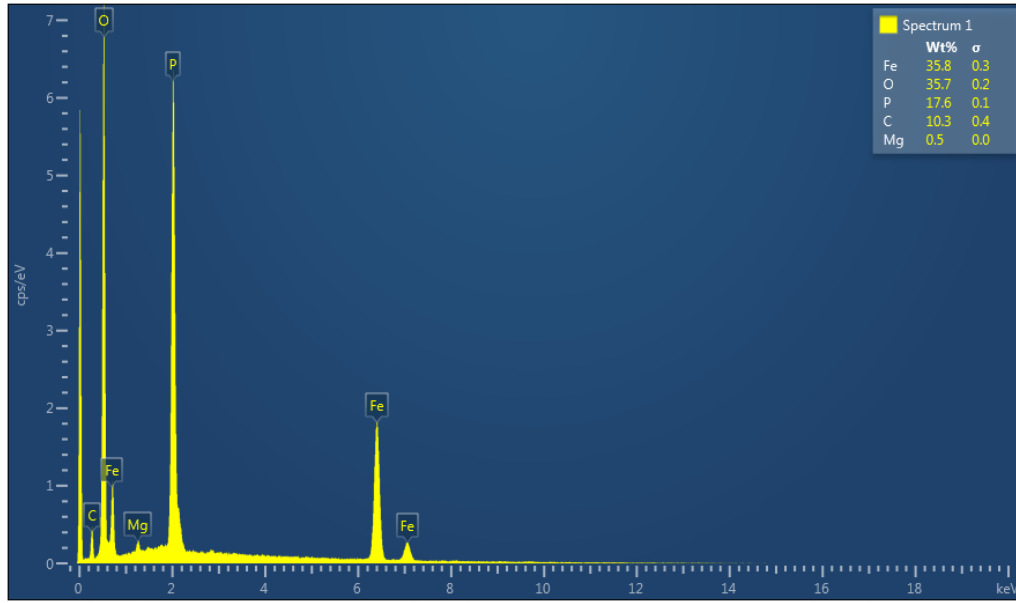
Şekil 4.9. (a) ve (b) $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-C-0.25\%CNT}$ kompozitinin HR-STEM görüntüsü.

4.2.1. Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) Analizi Sonuçları

$\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4\text{-C-CNT}$ numunesinin EDS sonucu Şekil (4.10 ve 4.11)'da görülebilmektedir. EDS sonucuna dayanarak seçilen bölgede parçacıkların Mg izine sahip Fe, O, P ve C bileşenleri içerdiğini kesinlikle doğrulanmıştır. Ayrıca katodun bileşenleri homojen bir şekilde dağıtıldığını kanıtlanmıştır.



Şekil 4.10. $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4\text{-C-CNT}$ numunesinin EDS haritası



Şekil 4.11. $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-C-0.25\%CNT}$ numunesinin tanesinin EDS spektrumları.

4.3.Elektrokimyasal Karakterizasyon Analizleri

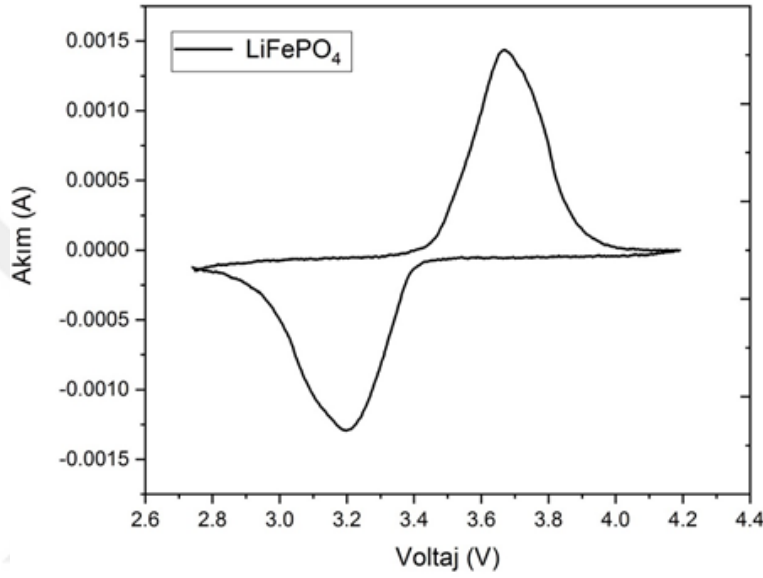
4.3.1. Sonuçların Döngüsel Voltametri (CV) Analizi

LiFePO_4 numunelerinin elektrokimyasal özelliklerinin etkisini incelemek için 0,1 mV/s tarama hızı, voltaj aralığı: 2,4 - 4,2 V koşullar kullanarak döngüsel voltametri testi gerçekleştirilmiştir.

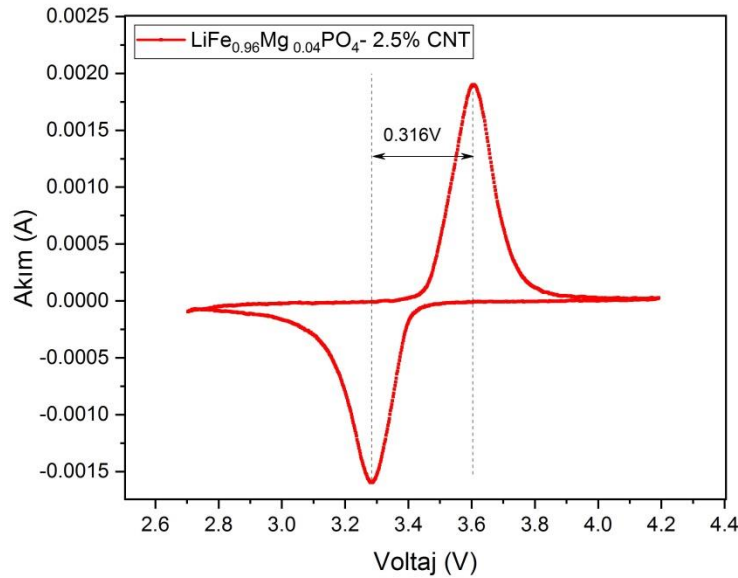
Üretilen LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\% CNT}$, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-0.25\% CNT}$ ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4\text{-2.5\% CNT}$ numunelerinin döngüsel voltametri (CV) eğrileri Şekil 4.10-12. arasındaki grafiklerde görülmektedir. (Şekil 4.12.)’de katkılama yapılmamış ana malzeme olan LiFePO_4 , numunenin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrileri görülmektedir. Gözlemlenen 3.66 V ve 3.199V değerindeki katodik ve anodik piklerin daha önce yapılmış çalışmalarda gözlemlenen değerlerle uyduğu belirlenmiştir (Yang vd., 2014). Ayrıca (Şekil 4.13.)’de $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4$ sırayla 3.58 ve 3.27 katodik ve anodik piklerin gözlemlenmiştir.

$\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4$ malzemesinin CV eğrileri, saf LiFePO_4 kompozitlerinden daha simetrik ve keskin piklerini sunulmaktadır. Birbirine yakın olan (yükseltgenme-indirgenme) ve daha dar pikler, daha yüksek elektrokimyasal reaktivitesi ve küçük polarizasyon gösterir, küçük polarizasyon, yüksek Li-ion difüzyon hızı ve düşük iç direncin bir yansımasıdır. Elektronun çıkarılmasıyla birlikte ortaya çıkan, lityum-iyon yerleşme / ayrılma reaksiyonları, esasen elektronik

iletkenliğe dayanmaktadır. MWCNT ve Mg katkısı, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5% CNT katodun elektronik ve iyonik iletkenliğini büyük ölçüde geliştirmiş, yanı sıra redoks reaksiyonları aktif haline getirmiştir. Ayrıca, lityum iyonları ve elektronları da oldukça aktifti, bu da kısmen modifiye LiFePO_4 'teki lityum iyonlarının difüzyon uzunluğunu azaltan ve lityum iyonlarının yerleşme ve ayrılma sırasında geri dönüşümlü elektrokimyasal reaksiyonları kolaylaştıran tek tip parçacıkların nanometre plakası kalınlığından türetilmektedir.



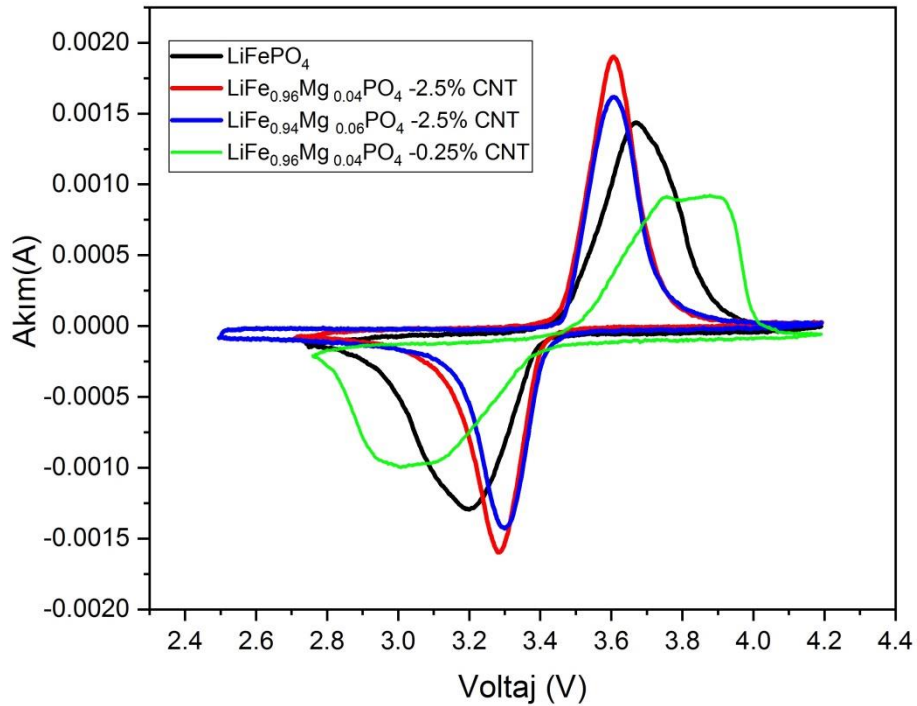
Şekil 4.12. Üretilen LiFePO_4 malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi



Şekil 4.13. Üretilen $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ 2.5% CNT malzemesinin katot olarak kullanıldığı pilin CV eğrisi.

Buna ek olarak, katı halde lityum iyonlarının difüzyonu, temas alanına bağlıdır. Temas alanın artmak için, parçacıkların yüzey alanını artışı en kolay işlem olarak kabul edilmektedir. MWCNT, Mg ve karbon tabakasının dahil edilmesi, LiFePO_4 parçacıkların yüzey alanını büyük ölçüde arttırabilir, bu da iyi elektrolit infiltrasyonuna yol açar ve lityum iyonlarının difüzyon kinetiklerini yükseltmektedir.

Saf LiFePO_4 'ın geniş piki zayıf lityum iyonlarının difüzyon kinetikleri göstermiştir. Ayrıca $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5% CNT katodun keskin pikleri mükemmel lityum iyonlarının difüzyonu kinetiği vurgulamaktadır, dolayısıyla lityum lityum yerleşme ve ayrılma kolaylaştırılmaktadır. Sonuçlar, eklenen Mg, MWCNT'lerin ve karbon kaplaması elektrokimyasal performansı etkili bir şekilde iyileştirebileceğini göstermiştir. Mg katkısı, iyi kristalize nanometre plakası partçacıkların oluşturulmasına ve lityum iyonlarının difüzyon yolunun kısaltılmasına yardımcı olmuştur. Yanı sıra LiFePO_4 partiküllerinin yüzeyi etrafında homojen bir şekilde sarılan sürekli karbon katmanları, şarj / deşarj işlemleri sırasında hızlı elektron hareketi sağlamıştır. $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5% CNT katodunun, İyi elektrik iletkenliği, iyi elektrokimyasal tersinirlik, yüksek stabilite ve yüksek elektronik iletkenlik, elektrik uygulamaları için mükemmel bir malzeme haline getirmektedir. Şekil 4.14. numunelerin döngüsel voltometri eğrilerini göstermektedir.

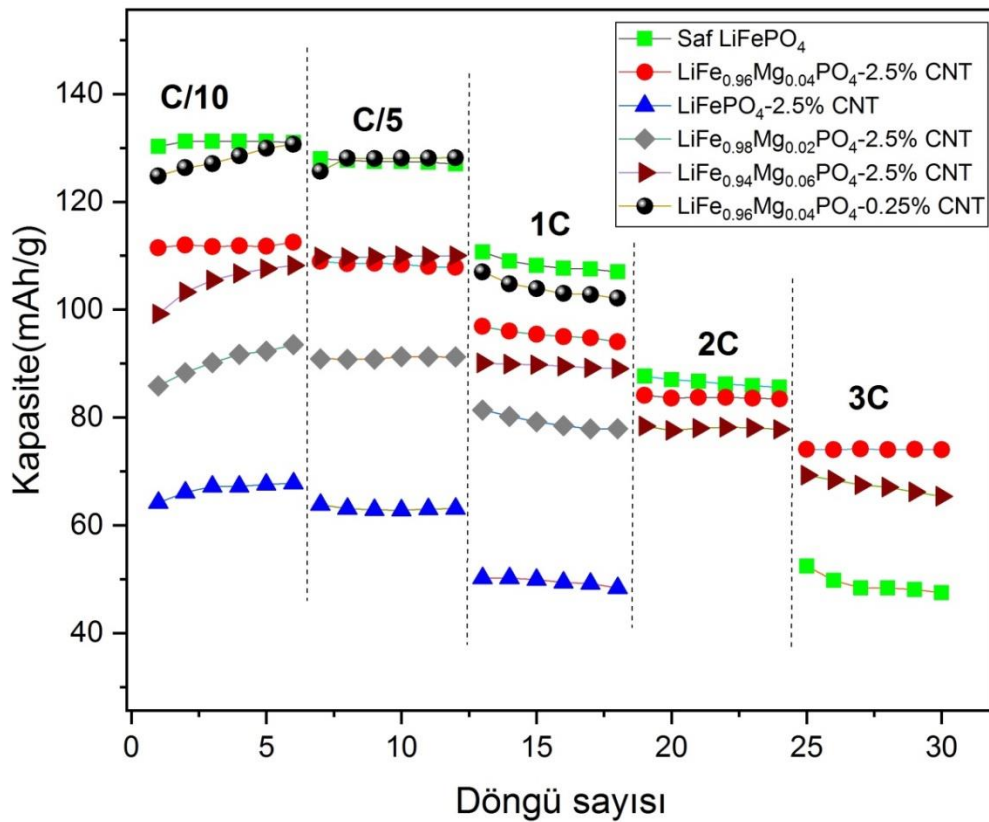


Şekil 4.14. Üretilen numunelerin döngüsel voltometri eğrileri.

4.3.2. Numunelerin Çevrim Performansı Analiz

Üretilen LiFePO_4 , $\text{LiFePO}_4\text{-2.5\%CNT}$, $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4\text{-2.5\% CNT}$, $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\% CNT}$, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-0.25\% CNT}$ ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4\text{-2.5\% CNT}$ numunelerinin elektrokimyasal davranışının karakterizasyonu, oda sıcaklığında farklı C hızında galvanostatik döngü ile gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilmiş LiFePO_4 numunelerin Sonuçlar, şekil 4.15'de gösterildiği gibi saf LiFePO_4 ile karşılaştırılmıştır.

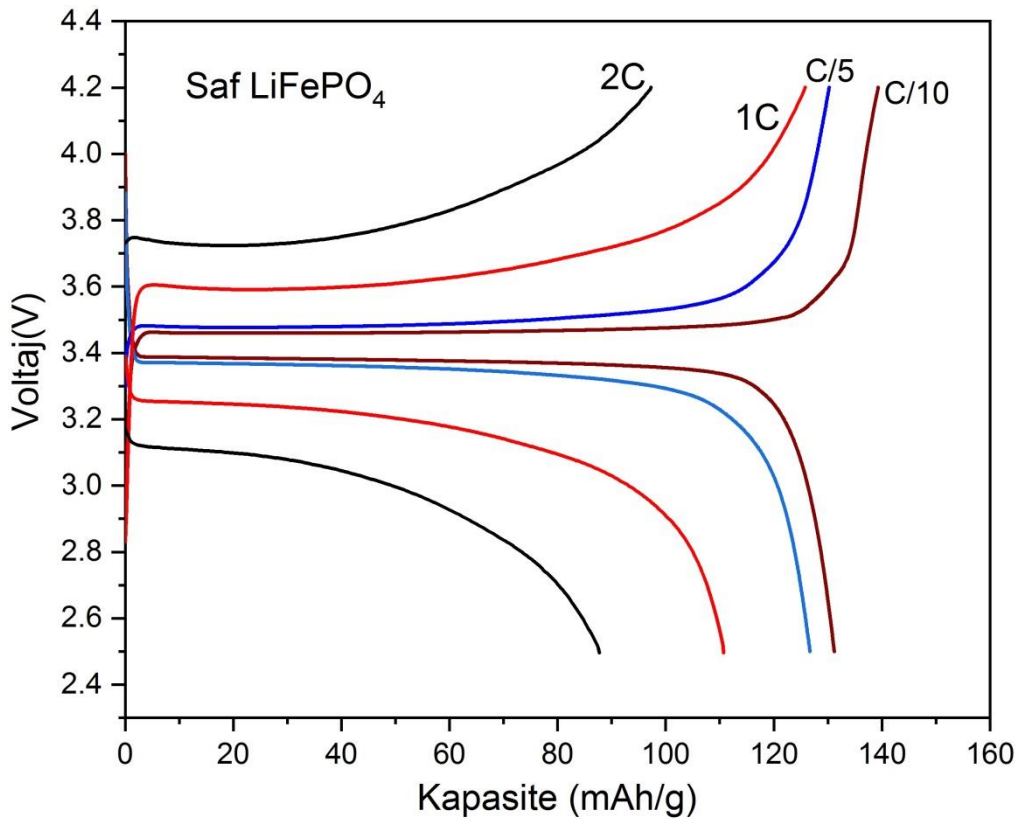
Yavaş döngü hızında (C / 10) $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\% CNT}$ numune, katkısız LiFePO_4 veya $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-0.25\% CNT}$ numuneye göre biraz daha düşük bir kapasite değeri göstermiştir. Ayrıca C/5 döngü hızında, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-0.25\%CNT}$ numunesi en iyi kapasite sergilemiştir. Bununla birlikte, yüksek döngü hızında (2C) $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\% CNT}$ kapasitesinin arttırmıştır. $\text{LiFePO}_4\text{-2.5\%CNT}$, $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4\text{-2.5\% CNT}$, ve $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\%}$ numuneleri, özellikle yavaş döngü hızında (C / 10, C/5, 1C) saf LiFePO_4 numunesinden daha düşük özgül kapasite değeri göstermişlerdir.



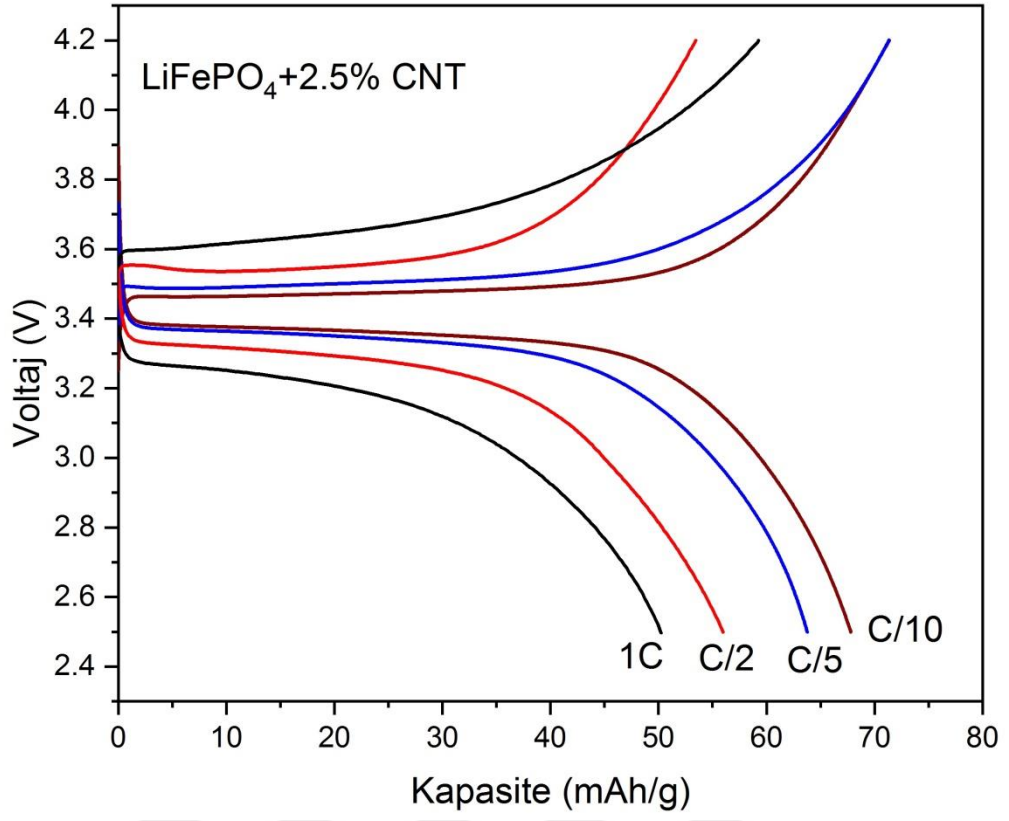
Şekil 4.15. Farklı C hızında Saf ve Mg katkılı LiFePO_4 numunelerinin şarj-deşarj performansı

Bu düşüş nedeni, tüm karbon nanotüplerinin iyi yüze modifikasyon olmadığından dolayı katod malzemesi ile iyi bağlanmamış olması olabilir. Sonuç olarak, madde içindeki iyonik ve elektronların hareketini engellenmiştir. Bununla birlikte, iyi yüze modifikasyon edilmiş karbon nanotüplerinin bazıları özellikle yüksek şarj hızlarında iyi çalışmıştır. Bu, yüksek karbon nanotüplerin oranı durumunda, numunelerin daha kararlı olduğunu ve 100 döngü geçtikten sonra bile azalmadığını açıklanmaktadır. Fakat yüksek döngü hızında (3C) $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5% CNT numunesi en iyi sonuç göstermiş, 5C döngü hızında bile 58 mAh/g kapasite sergilemiştir.

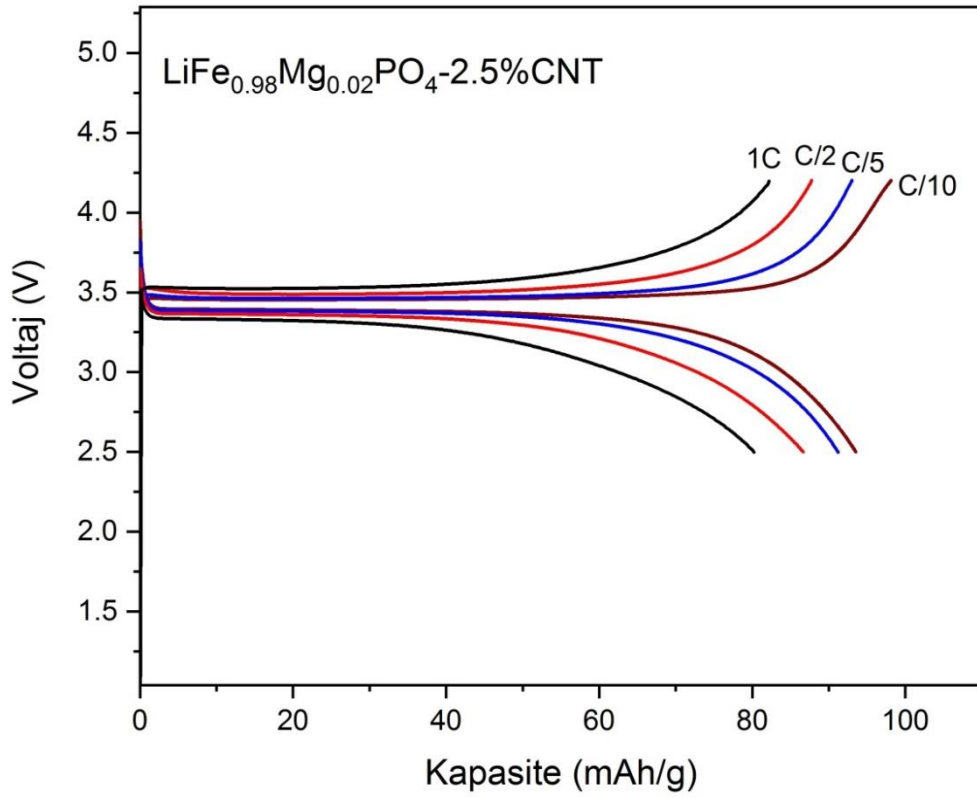
Şekil 4.16 - 4.21, saf LiFePO_4 ve Mg katkılı numunelerin şarj / deşarj kapasitelerinin profillerini göstermektedir. Tüm numuneler, Li^+ yerleşme / ayrılma işlemi sırasında FePO_4 fazının eşzamanlı bir arada bulunması nedeniyle LiFePO_4 malzemeyi karakterize eden 3.45 V civarında düz voltaj platosunu sunmuştur. C-oranı artırıldığında, plato LiFePO_4 malzemenin yüksek akım yoğunluğunu sürdürme yeteneğinin sınırlı olması nedeniyle kademeli olarak genişlenmiştir. Yanı sıra polarizasyon da artmıştır.



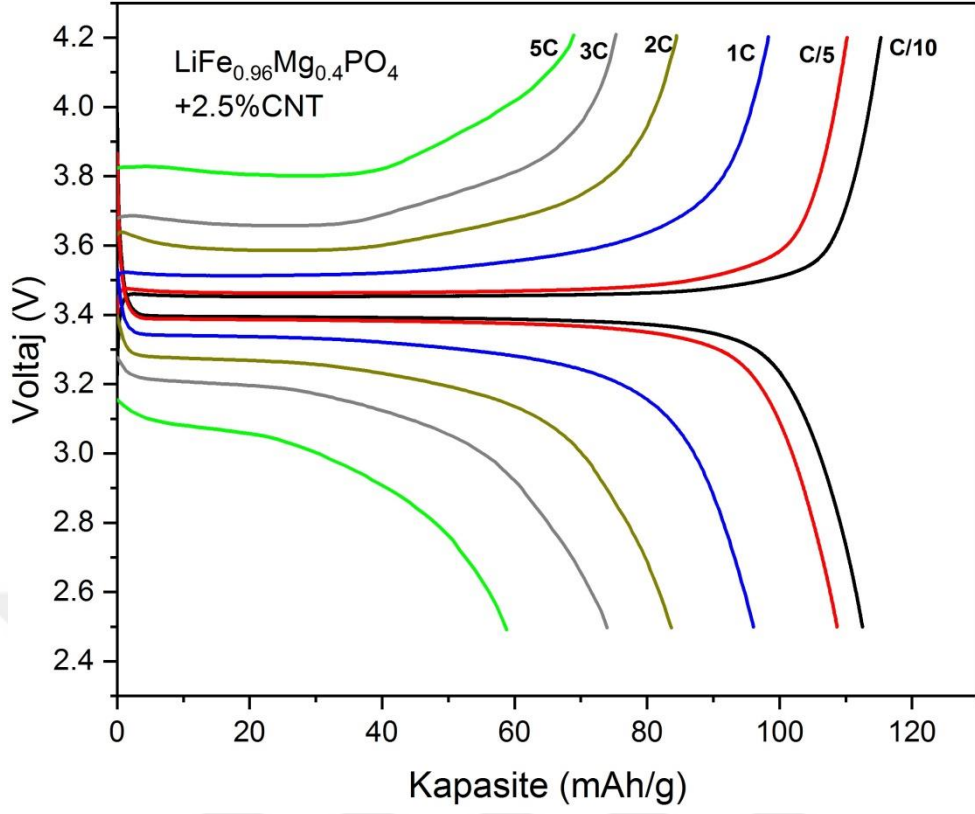
Şekil 4.16. Farklı C oranlarında saf LiFePO_4 elektrotlarının şarj / deşarj kapasiteleri



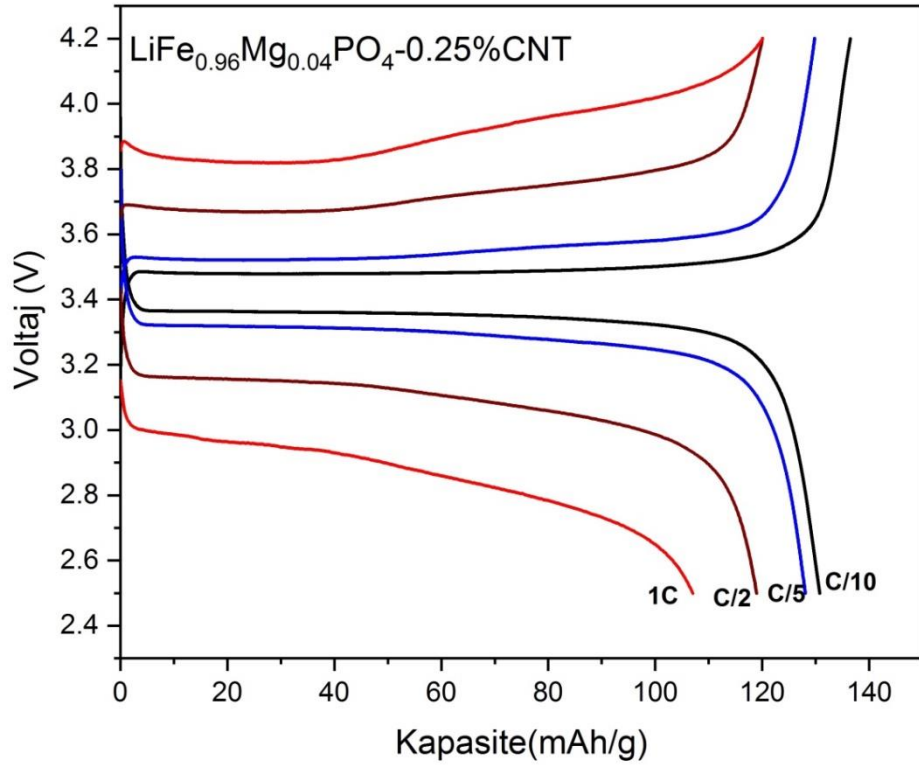
Şekil 4.17. Farklı C oranlarında LiFePO₄-2.5%CNT elektrotlarının şarj /deşarj kapasiteleri



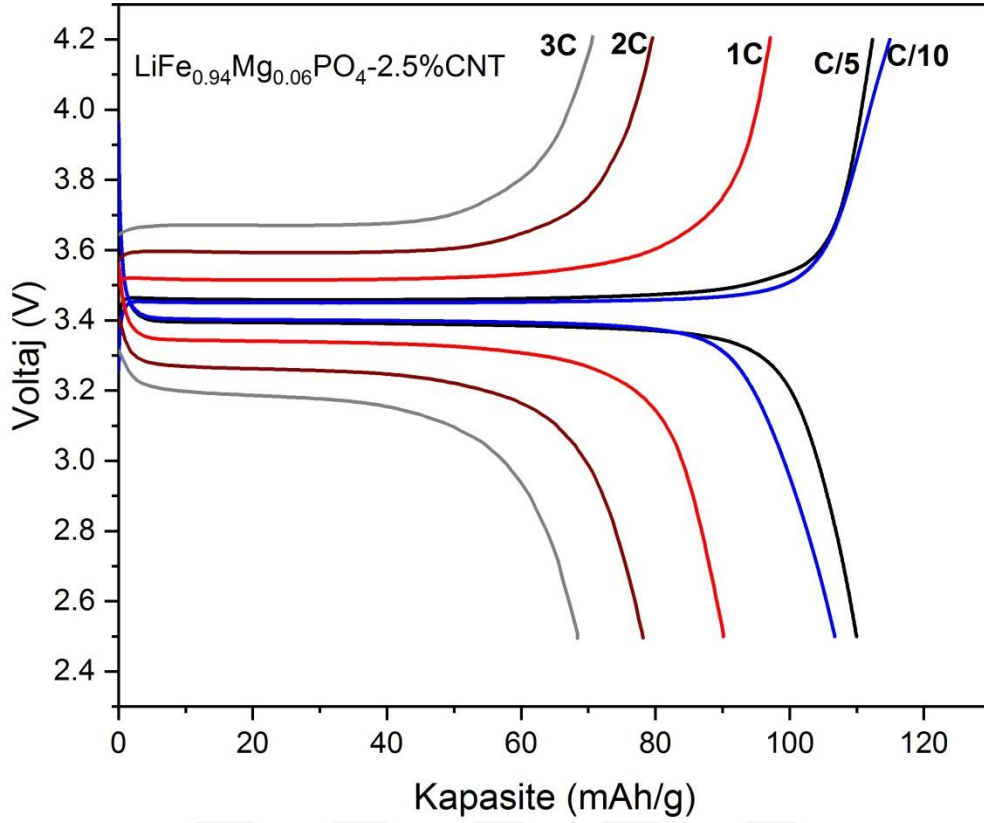
Şekil 4.18. Farklı C oranlarında LiFe_{0.98}Mg_{0.02}PO₄-2.5%CNT elektrotlarının şarj/deşarj kapasiteleri



Şekil 4.19. Farklı C oranlarında LiFe_{0.96}Mg_{0.4}PO₄-2.5%CNT elektrotlarının şarj/deşarj kapasiteleri



Şekil 4.20. Farklı C oranlarında LiFe_{0.96}Mg_{0.4}PO₄-0.25%CNT elektrotlarının şarj/deşarj kapasiteleri



Şekil 4.21. Farklı C oranlarında $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4\text{-2.5\%CNT}$ elektrotlarının şarj/deşarj kapasiteleri

Aslında, küçülen çekirdek modeline (Padhi vd., 1997; Andersson ve Thomas, 2001) göre, LiFePO_4 'ın lityum yerleştirme ve ayrılma işleminin (deşarj / şarj işlemi), sınırlıdır. Bu difüzyon sınırlı, $\text{Li}_x\text{FePO}_4 / \text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ iki fazlı interfazın hareketi olarak ifade edilebilir. Yerleştirme / ayrılma (deşarj / şarj) sırasında, iki fazlı interfaz parçacığın dış kabuğuna (doğru / dışarı doğru) hareket eder.

Daha yüksek akımla şarj -deşarj edildiğinde, iki fazlı interfaz artar ve bu fazlar arasında lityum taşınması oranı uygulanan akımı sürdüremez. Akım ne kadar yüksek olursa kritik arayüz alanı o kadar büyük olur ve bu nedenle yerleştirilen / çıkarılan lityumun konsantrasyonu o kadar küçük olur, dolayısıyla mevcut kapasite azalır. Saf numunelerde, verilen kapasitelerin hızla düşmesine neden olan Li^+ difüzyonundaki sınırlamalar nedeniyle platonun büzülmesi katkılı LiFePO_4 numunelerden daha şiddetlidir.

Üretilen katot malzemelerinin galvanostatik şarj-deşarj kapasitelerini ölçmek için oluşturulan CR2032 düğme piller 2.5-4.2V aralığında 100 döngülük ölçüme alınmışlardır. Şekil 4.20."de katkılama yapılmamış LiFePO_4 katot malzemesi

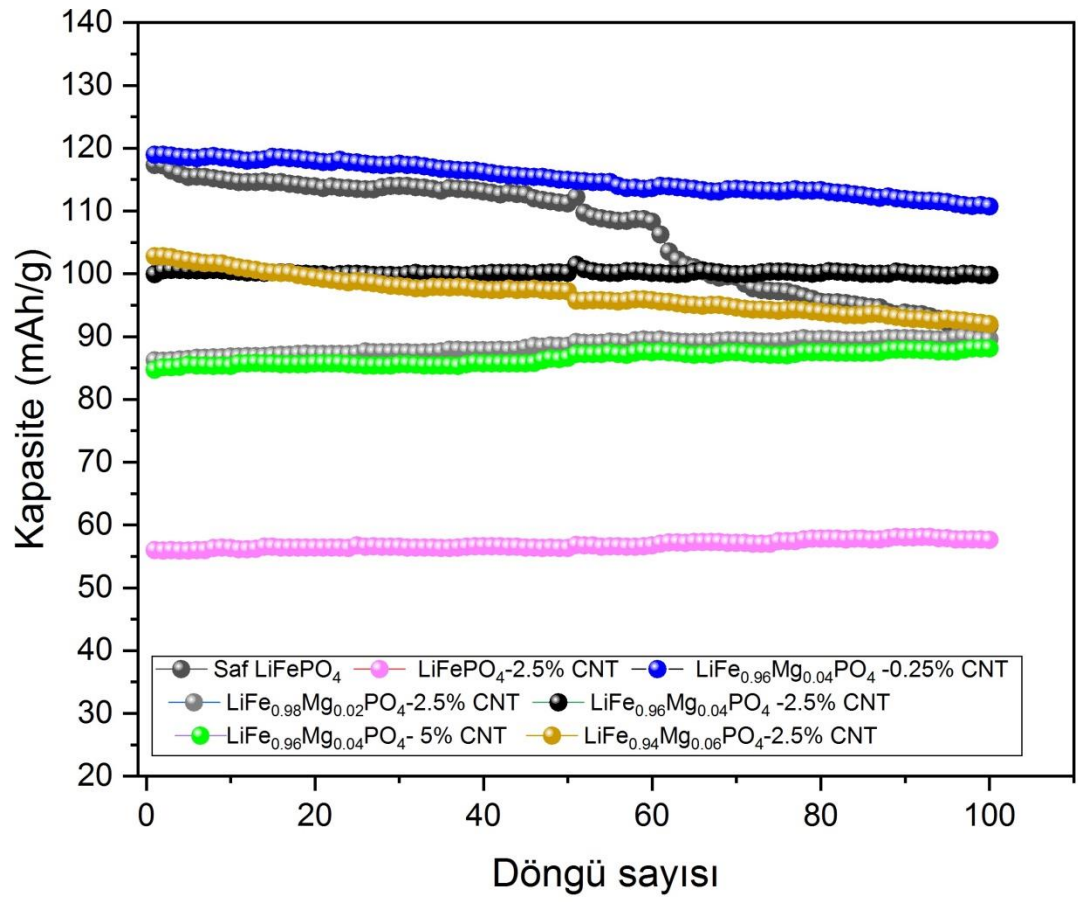
kullanılarak hazırlanmış pilin şarj-deşarj eğrilerinin kapasite değişimine karşılık grafiği görülmektedir.

Katkılama yapılmamış LiFePO_4 ile oluşturulan pilin 100.döngü sonunda kapasitesinde yaklaşık %22 düşüş gözlenmiştir.. Bu sonuçlara göre ise 2.5 %CNT, 0.04 Mg katkılanmış pilin kapasite değeri yaklaşık hiç düşük olmadığını belirlenmiştir. Diğer piller için hesaplanan değişiklik değerleri Tablo 4.3."da verilmektedir. Bu kayıp değerleri önceki bölümde hesaplanan birim hücre hacminin değişmesi ile de ilişkilendirilebilir. Buna göre $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ - 2.5%CNT ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4$ - 2.5%CNT materyallerinin hacimleri doplu yapılamamış LiFePO_4 materyalinin hacminden daha düşüktür. Bu durumun kristal yapısını daha kararlı hale getirdiği ve kapasite kaybını azalttığı farklı çalışmalarda gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Üretilen pillerin 100. döngü sonucunda ortaya çıkan kapasite değerleri ve oluşan değişiklik % olarak değeri.

Bileşikler	1.Döngü Kapasitesi (mAh/g)	100.Döngü Kapasitesi (mAh/g)	Düşüş oranı %
LiFePO_4	117.3	91.7	- 22%
LiFePO_4 - 2.5%CNT	56	57.6	0%
$\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4$ - 2.5%CNT	86.2	89.6	0%
$\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ - 2.5%CNT	100	100	0%
$\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ - 0.25%CNT	118.9	111.1	-7%
$\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ - 5%CNT	84.7	88.1	0%
$\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4$ - 2.5%CNT	102.8	92	-11%

Ölçümler sonucunda elde edilen veriler ile üretilen tüm katot malzemelerinin kullanıldığı piller ile alınmış 100 döngülük kapasite değerlerinin değişimi Şekil 4.20."de ayrıntılı olarak görülmektedir. Buna göre 2.5% CNT- 0.02ve 0.06 Mg katkılanmış katot malzemeleri ile hazırlanan pillerin başlangıç kapasiteleri katkılanmamış LiFePO_4 katot malzemesi ile hazırlanmış pilin kapasitesinden düşük olmasına rağmen döngü sayısı arttıkça kapasitelerindeki düşüşün yaklaşık yok olduğu görülmüştür. Sonuç olarak modifiye LiFePO_4 numunelerin Çevrim Performansı, saf numuneden daha iyidir.



Şekil 4.22. pillerin C/2 hızında 100. döngü sonucunda kapasiteleri.

5. SONUÇLAR

$\text{LiFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{PO}_4$,($0 \leq x \leq 0.06$) içeren Mg katkılı LiFePO_4 numuneleri hidrotermal yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. SEM analizi, sentetik numunelerin 200 ila 400 nm büyüklüğünde ince plaka benzeri parçacıkların kümelenmesinden oluşan düzgün morfolojiye sahip olduğunu gösterilmiştir.

Oluşan İnce nano plake (<100nm kalınlık), lityum iyonlarının difüzyon yolunu azaltılmıştır, bu da hızlı lityumun yerleşmesi / ayrılma ve hız performansının iyileştirilmesinde faydalı olmaktadır.

Toz XRD analizi ve Rietveld yapı düzeltmeleri, numunelerde az miktarda (0.06Mg) Li_3PO_4 safsızlıklarının varlığını gösterir. Mg 0.04 Mg'den daha az olan diğer numunelerde safsızlık tespit edilmemiştir.

XRD sonuçların analizine dayanarak, $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ 'ın ($0 \leq x \leq 0.06$) birim hücre hacminin, artan Mg katkısı ile lineer olarak azaldığını gözlemlenmiştir. Birim hücre hacmindeki bu varyasyon, Magnezyum iyon çapının demir iyonundan daha küçük olmasının sonucudur.

LiFePO_4 , LiFePO_4 -2.5%CNT, $\text{LiFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{PO}_4$ -2.5% CNT, $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5% CNT, $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -0.25% CNT ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4$ -2.5% CNT numunelerinin elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5% CNT numunesinin döngüsel voltametri, dar pik ve birbirine yakın indirgenme- yükseltgenme tepe göstermiştir. Bu, magnezyum ve karbon nanotüp eklemesinin bataryadaki redoks reaksiyonlarını iyileştirdiği anlamına gelmektedir. Böylece batarya içindeki lityum difüzyonu geliştirilmiştir.

Katkılı numunelerin şarj-deşarj performansları saf LiFePO_4 numunesi ile karşılaştırılmıştır. Yavaş şarj hızında(C/10,C/5,C/2,1C), katkılı LiFePO_4 numunelerin çoğunun saf LiFePO_4 numuneden daha az kapasiteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fakat $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -0.25% CNT numunesinin Saf LiFePO_4 numuneden biraz daha fazla kapasitesi sergilemiştir. Bununla birlikte, yüksek şarj hızlarında(2C,3C,5C), $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4$ -2.5% CNT ve $\text{LiFe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{PO}_4$ -2.5% CNT numuneleri saf LiFePO_4 numuneyle kıyasla yüksek kapasite göstermişlerdir.

Ancak tez çalışması kapsamında alınan kapasite ölçümlerinde 100 nolu döngüye gelindiğinde, $x=0.04$ Mg katkılmasına kadar yapılan katot malzemeleri ile

Üretilen pillerin kapasitesi katkılama yapılmayan katot ile üretilmiş pilin kapasitesinden daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Bu sonuçlara göre üretilen $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-2.5\%CNT}$ ve $\text{LiFe}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{PO}_4\text{-0.25\% CNT}$ katot malzemeleri saf LiFePO_4 katot malzemesi ile karşılaştırıldığında yüksek döngülerde kapasiteyi daha yüksek değerlerde koruyabilir. Dolaysıyla LiFePO_4 yerine Lityum-iyon pillerde kullanılmaya elverişlidir.



KAYNAKLAR

- Alcántara, R., Lavela, P., Tirado, J. L., Stoyanova, R., ve Zhecheva, E. (1997). Structure and Electrochemical Properties of Boron-Doped LiCoO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 134(2), 265-273. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7552>
- Amine, K., Liu, J., ve Belharouak, I. (2005). High-temperature storage and cycling of C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells. *Electrochemistry Communications*, 7(7), 669-673. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.04.018>
- Andersson, A. S, ve Thomas, J. O. (2001). The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄. *Journal of Power Sources*, 97-98, 498-502. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00633-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00633-4)
- Andersson, Anna S, Kalska, B., Häggström, L., ve Thomas, J. O. (2000). Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: An X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*, 130(1), 41-52. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00311-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00311-8)
- Armand, M., ve J.-M., Tarascon. (2008). Building better batteries. *Nature*, 451(7179), 652-657. <https://doi.org/10.1038/451652a>
- Awarke, A., Lauer, S., Pischinger, S., ve Wittler, M. (2011). Percolation–tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO₄ based Li-ion battery cathodes. *Journal of Power Sources*, 196(1), 405-411. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.048>
- Bazzi, K. (2011). *Nanostructured Lithium Iron Phosphate As Cathode Material For Lithium Ion-Batteries*. <https://core.ac.uk/download/pdf/56685283.pdf>.
- Bilecka, I., Hintennach, A., Rossell, M. D., Xie, D., Novák, P., ve Niederberger, M. (2011). Microwave-assisted solution synthesis of doped LiFePO₄ with high specific charge and outstanding cycling performance. *Journal of Materials Chemistry*, 21(16), 5881-5890. <https://doi.org/10.1039/C0JM03476B>
- Bramnik, N. N., Nikolowski, K., Baehtz, C., Bramnik, K. G., ve Ehrenberg, H. (2007). Phase Transitions Occurring upon Lithium Insertion–Extraction of LiCoPO₄. *Chemistry of Materials*, 19(4), 908-915. <https://doi.org/10.1021/cm062246u>
- Byrappa, K., ve Yoshimura, M. (2001). *Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and materials processing*. Noyes Publications.
- Ceder, G., ve Kang, B. (2009). Response to “unsupported claims of ultrafast charging of Li-ion batteries”. *Journal of Power Sources*, 194(2), 1024-1028. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.07.004>
- Chang, H.-H., Wu, H.-C., ve Wu, N.-L. (2008). Enhanced high-temperature cycle performance of LiFePO₄/carbon batteries by an ion-sieving metal coating on negative electrode. *Electrochemistry Communications*, 10(12), 1823-1826. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.09.022>
- Chang, Z.-R., Lv, H.-J., Tang, H.-W., Li, H.-J., Yuan, X.-Z., ve Wang, H. (2009). Synthesis and characterization of high-density LiFePO₄/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 54(20), 4595-4599. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.063>

- Chen, G., ve Richardson, T. J. (2010). Thermal instability of Olivine-type LiMnPO₄ cathodes. *Journal of Power Sources*, 195(4), 1221-1224. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.046>
- Cheng, C. (2016). Synthesis of LiFePO₄/C Cathode Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries. *Theses and Dissertations*. <https://dc.uwm.edu/etd/1123>
- Chung, S.-Y., Bloking, J. T., ve Chiang, Y.-M. (2002). Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nature Materials*, 1(2), 123-128. <https://doi.org/10.1038/nmat732>
- Chung, Y., ve Ryu, K. (2009). *Surface Coating and Electrochemical Properties of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂/ Polyaniline Composites as an Electrode for Li-ion Batteries*.
- Cuisinier, M., Martin, J.-F., Dupré, N., Yamada, A., Kanno, R., ve Guyomard, D. (2010). Moisture driven aging mechanism of LiFePO₄ subjected to air exposure. *Electrochemistry Communications*, 12(2), 238-241. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.003>
- Delacourt, C., Poizot, P., Levasseur, S., ve Masquelier, C. (2006). Size Effects on Carbon-Free LiFePO₄ Powders: The Key to Superior Energy Density. *Electrochemical and Solid State Letters*, 9(7), A352. <https://doi.org/10.1149/1.2201987>
- Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F., ve Weill, F. (2010). Lithium deintercalation in LiFePO₄ nanoparticles via a domino-cascademodel. *İçinde Materials for Sustainable Energy* (C. 1-0, ss. 180-186). Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK. https://doi.org/10.1142/9789814317665_0025
- Cakan, R. (2009). *Synthesis, characterization and applications of nanostructured materials using hydrothermal carbonization*. <https://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/index/index/docId/29780>
- Doeff, M. M., Hu, Y., McLarnon, F., ve Kostecki, R. (2003). Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO₄. *Electrochemical and Solid State Letters*, 6(10), A207. <https://doi.org/10.1149/1.1601372>
- Dokko, K., Koizumi, S., Nakano, H., ve Kanamura, K. (2007). Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO₄ synthesized by the hydrothermal method at 443 K. *Journal of Materials Chemistry*, 17(45), 4803-4810. <https://doi.org/10.1039/B711521K>
- Dominko, R., Bele, M., Gaberscek, M., Remskar, M., Hanzel, D., Pejovnik, S., ve Jamnik, J. (2005). Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO₄ / C Composites. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(3), A607. <https://doi.org/10.1149/1.1860492>
- Dresselhaus, M. S., ve Thomas, I. L. (2001). Alternative energy technologies. *Nature*, 414(6861), 332-337. <https://doi.org/10.1038/35104599>
- Dubarry, M., Liaw, B. Y., Chen, M.-S., Chyan, S.-S., Han, K.-C., Sie, W.-T., ve Wu, S.-H. (2011). Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells. *Journal of Power Sources*, 196(7), 3420-3425. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.029>

- Dubarry, M., Svoboda, V., Hwu, R., ve Liaw, B. Y. (2007). A roadmap to understand battery performance in electric and hybrid vehicle operation. *Journal of Power Sources*, 174(2), 366-372. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.237>
- Ellis, B., Kan, W. H., Makahnouk, W. R. M., ve Nazar, L. F. (2007). Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO₄. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3248-3254. <https://doi.org/10.1039/B705443M>
- Fey, G. T.-K., Chen, Y. G., ve Kao, H.-M. (2009). Electrochemical properties of LiFePO₄ prepared via ball-milling. *Journal of Power Sources*, 189(1), 169-178. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.016>
- Gaberscek, M., Dominko, R., ve Jamnik, J. (2007). Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes. *Electrochemistry Communications*, 9(12), 2778-2783. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.09.020>
- Gaines, L., ve Cuenca, R. (2000). *Costs of lithium-ion batteries for vehicles* (ANL/ESD-42). Argonne National Lab., IL (US). <https://doi.org/10.2172/761281>
- Galiński, M., Lewandowski, A., ve Stępnia, I. (2006). Ionic liquids as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51(26), 5567-5580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016>
- Gao, H., Jiao, L., Peng, W., Liu, G., Yang, J., Zhao, Q., Qi, Z., Si, Y., Wang, Y., ve Yuan, H. (2011). Enhanced electrochemical performance of LiFePO₄/C via Mo-doping at Fe site. *Electrochimica Acta*, 56(27), 9961-9967. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.086>
- Gong, Z., ve Yang, Y. (2011). Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3223-3242. <https://doi.org/10.1039/C0EE00713G>
- Guilmeau, E., Bréard, Y., ve Maignan, A. (2011). Transport and thermoelectric properties in Copper intercalated TiS₂ chalcogenide. *Applied Physics Letters*, 99(5), 052107. <https://doi.org/10.1063/1.3621834>
- Howard, W. F., ve Spotnitz, R. M. (2007). Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 165(2), 887-891. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.046>
- Hua, N., Wang, C., Kang, X., Wumair, T., ve Han, Y. (2010). Studies of V doping for the LiFePO₄-based Li Ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(1), 204-208. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.233>
- Islam, M. S., Driscoll, D. J., Fisher, C. A. J., ve Slater, P. R. (2005). Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-Type Battery Material. *Chemistry of Materials*, 17(20), 5085-5092. <https://doi.org/10.1021/cm050999v>
- Jamnik, J., ve Maier, J. (2003). Nanocrystallinity effects in lithium battery materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(23), 5215-5220. <https://doi.org/10.1039/B309130A>
- Jenkins, Ron., ve Snyder, Robert L. (1996). *Introduction to X-ray powder diffractometry*. New York :. Wiley,.

- Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., ve Zhang, X. (2011). Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(8), 2682-2699. <https://doi.org/10.1039/C0EE00699H>
- Jin, H.-F., Liu, Z., Teng, Y.-M., Gao, J., ve Zhao, Y. (2009). A comparison study of capacity degradation mechanism of LiFePO₄-based lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 189(1), 445-448. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.124>
- Kang, B., ve Ceder, G. (2009). Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*, 458(7235), 190-193. <https://doi.org/10.1038/nature07853>
- Kayyar, A., Huang, J., Samiee, M., ve Luo, J. (2012). Construction and Testing of Coin Cells of Lithium Ion Batteries. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, 66, e4104. <https://doi.org/10.3791/4104>
- Kim, D.-H., ve Kim, J. (2006). Synthesis of LiFePO₄ Nanoparticles in Polyol Medium and Their Electrochemical Properties. *Electrochemical and Solid State Letters*, 9(9), A439. <https://doi.org/10.1149/1.2218308>
- Koltypin, M., Aurbach, D., Nazar, L., & Ellis, B. (2007). More on the performance of LiFePO₄ electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature. *Journal of Power Sources*, 174(2), 1241-1250. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.045>
- Kumar, M., ve Sekhon, S. S. (2002). Ionic conductance behaviour of plasticized polymer electrolytes containing different plasticizers. *Ionics*, 8(3-4), 223-233. <https://doi.org/10.1007/BF02376072>
- Lee, S.-I., Yoon, K.-H., Song, M., Peng, H., Page, K. A., Soles, C. L., ve Yoon, D. Y. (2012). Structure and Properties of Polymer Electrolyte Membranes Containing Phosphonic Acids for Anhydrous Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, 24(1), 115-122. <https://doi.org/10.1021/cm202064x>
- Li, X., Kang, F., Bai, X., ve Shen, W. (2007). A novel network composite cathode of LiFePO₄/multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 9(4), 663-666. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.10.050>
- Liang, G., Wang, L., Ou, X., Zhao, X., ve Xu, S. (2008). Lithium iron phosphate with high-rate capability synthesized through hydrothermal reaction in glucose solution. *Journal of Power Sources*, 184(2), 538-542. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.056>
- Liao, X.-Z., Ma, Z.-F., Gong, Q., He, Y.-S., Pei, L., ve Zeng, L.-J. (2008). Low-temperature performance of LiFePO₄/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 10(5), 691-694. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.02.017>
- Lin, Y., Gao, M. X., Zhu, D., Liu, Y. F., ve Pan, H. G. (2008). Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO₄/C. *Journal of Power Sources*, 184(2), 444-448. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.026>
- Liu, J., Wang, J., Yan, X., Zhang, X., Yang, G., Jalbout, A. F., ve Wang, R. (2009). Long-term cyclability of LiFePO₄/carbon composite cathode material for lithium-ion battery applications. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5656-5659. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.003>

- Lu, W., Jansen, A., Dees, D., Nelson, P., Veselka, N. R., ve Henriksen, G. (2011). High-energy electrode investigation for plug-in hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 196(3), 1537-1540. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.117>
- MacFarlane, D. R., Forsyth, M., Howlett, P. C., Pringle, J. M., Sun, J., Annat, G., Neil, W., ve Izgorodina, E. I. (2007). Ionic Liquids in Electrochemical Devices and Processes: Managing Interfacial Electrochemistry. *Accounts of Chemical Research*, 40(11), 1165-1173. <https://doi.org/10.1021/ar7000952>
- Martin, J. F., Yamada, A., Kobayashi, G., Nishimura, S., Kanno, R., Guyomard, D., ve Dupré, N. (2007). Air Exposure Effect on LiFePO₄. *Electrochemical and Solid State Letters*, 11(1), A12. <https://doi.org/10.1149/1.2801016>
- Meethong, N., Kao, Y.-H., Speakman, S. A., ve Chiang, Y.-M. (2009). Aliovalent Substitutions in Olivine Lithium Iron Phosphate and Impact on Structure and Properties. *Advanced Functional Materials*, 19(7), 1060-1070. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801617>
- Morgan, D., Ven, A. V. der, ve Ceder, G. (2003). Li Conductivity in Li_x MPO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(2), A30. <https://doi.org/10.1149/1.1633511>
- Muraliganth, T., ve Manthiram, A. (2010). Understanding the Shifts in the Redox Potentials of Olivine LiM_{1-*y*}MyPO₄ (M = Fe, Mn, Co, and Mg) Solid Solution Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(36), 15530-15540. <https://doi.org/10.1021/jp1055107>
- Myung, S.-T., Cho, M. H., Hong, H. T., Kang, T. H., ve Kim, C.-S. (2005). Electrochemical evaluation of mixed oxide electrode for Li-ion secondary batteries: Li_{1.1}Mn_{1.9}O₄ and LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂. *Journal of Power Sources*, 146(1), 222-225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.031>
- Nguyen, V. H., Wang, W. L., Jin, E. M., ve Gu, H.-B. (2013). Electrochemical characterization of LiFePO₄/poly (sodium 4-styrenesulfonate)-multi walled carbon nanotube composite cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 569, 29-34. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.139>
- Nicholson, R. S. (2002, Mayıs 1). *Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics*. (world) [Research-article]. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ac60230a016>
- Oh, S. W., Myung, S.-T., Oh, S.-M., Yoon, C. S., Amine, K., ve Sun, Y.-K. (2010). Polyvinylpyrrolidone-assisted synthesis of microscale C-LiFePO₄ with high tap density as positive electrode materials for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 55(3), 1193-1199. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.007>
- Okada, S., Sawa, S., Egashira, M., Yamaki, J., Tabuchi, M., Kageyama, H., Konishi, T., ve Yoshino, A. (2001). Cathode properties of phospho-olivine LiMPO₄ for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 97-98, 430-432. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00631-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00631-0)
- Ou, X., Liang, G., Wang, L., Xu, S., ve Zhao, X. (2008). Effects of magnesium doping on electronic conductivity and electrochemical properties of LiFePO₄ prepared via

- hydrothermal route. *Journal of Power Sources*, 184(2), 543-547. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.077>
- Ou, X. Q., Liang, G. C., Liang, J. S., Xu, S. Z., ve Zhao, X. (2008). LiFePO₄ doped with magnesium prepared by hydrothermal reaction in glucose solution. *Chinese Chemical Letters*, 19(3), 345-349. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2007.10.052>
- Örnek, A., ve Efe, O. (2015). Doping Qualifications of LiFe₁Mg PO₄-C Nano-scale Composite Cathode Materials. *Electrochimica Acta*, 166, 338-349. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.010>
- Öz, E. (2015). *Bor katkılı Li-iyon pil üretimi ve elektriksel performanslarının araştırılması*. <http://openaccess.inonu.edu.tr:8080/xmlui/handle/11616/5914>
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., ve Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4), 1188. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
- Pecharsky, V., ve Zavalij, P. (2008). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*. Springer Science & Business Media.
- Peterson, S. B., ve Apt, J. (2010). Lithium-ion battery cell degradation resulting from realistic vehicle and vehicle-to-grid utilization. *Journal of Power Sources*, 195(8), 2385-2392. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.010>
- Popovic, Jelena. (2011, Haziran 15). *Novel lithium iron phosphate materials for lithium-ion batteries*. <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/21595061>
- Qin, G., Ma, Q., ve Wang, C. (2014). A porous C/LiFePO₄/multiwalled carbon nanotubes cathode material for Lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 115, 407-415. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.177>
- Ramana, C. V., Mauger, A., Gendron, F., Julien, C. M., ve Zaghib, K. (2009). Study of the Li-insertion/extraction process in LiFePO₄/FePO₄. *Journal of Power Sources*, 187(2), 555-564. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.042>
- Saravanan, K., Balaya, P., Reddy, M. V., Chowdari, B. V. R., ve Vittal, J. J. (2010). Morphology controlled synthesis of LiFePO₄/C nanoplates for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 3(4), 457-463. <https://doi.org/10.1039/B923576K>
- Saravanan, K., Reddy, M. V., Balaya, P., Gong, H., Chowdari, B. V. R., ve Vittal, J. J. (2009). Storage performance of LiFePO₄ nanoplates. *Journal of Materials Chemistry*, 19(5), 605-610. <https://doi.org/10.1039/B817242K>
- Shirley Meng, Y., ve Dompablo, M. E. A. (2009). First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2(6), 589-609. <https://doi.org/10.1039/B901825E>
- Song, J., Zhang, Y., ve Shao, G. (2013). Comparing the Electrochemical Performance of L i F e P O 4 /C Modified by Mg Doping and MgO Coating. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2013/687501>
- Srinivasan, V., ve Newman, J. (2004). Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10), A1517. <https://doi.org/10.1149/1.1785012>

- Stein, M., Chen, C.-F., Robles, D. J., Rhodes, C., ve Mukherjee, P. P. (2016). Non-aqueous Electrode Processing and Construction of Lithium-ion Coin Cells. *Journal of Visualized Experiments*, 108, 53490. <https://doi.org/10.3791/53490>
- Striebel, K., Shim, J., Sierra, A., Yang, H., Song, X., Kostecki, R., ve McCarthy, K. (2005). The development of low cost LiFePO₄-based high power lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 146(1), 33-38. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.119>
- Sun, L. Q., Cui, R. H., Jalbout, A. F., Li, M. J., Pan, X. M., Wang, R. S., ve Xie, H. M. (2009). LiFePO₄ as an optimum power cell material. *Journal of Power Sources*, 189(1), 522-526. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.120>
- Takahashi, M., Tobishima, S., Takei, K., ve Sakurai, Y. (2001). Characterization of LiFePO₄ as the cathode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 97-98, 508-511. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00728-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00728-5)
- Esfandarani, M. (2013). *Synthesis, Characterization and Modification of LifePO₄ by Doping with Platinum and Palladium for Lithium-Ion Batteries* [Phd, École Polytechnique de Montréal]. <https://publications.polymtl.ca/1288/>
- Tarascon, Jean-Marie. (2010). Hunting for Better Li-Based Electrode Materials via Low Temperature Inorganic Synthesis. *Chemistry of Materials*, 22(3), 724-739. <https://doi.org/10.1021/cm9030478>
- Tarascon, J.-M., ve Armand, M. (2010). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *İçinde Materials for Sustainable Energy* (C. 1-0, ss. 171-179). Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK. https://doi.org/10.1142/9789814317665_0024
- Teng, T.-H., Yang, M.-R., Wu, S., ve Chiang, Y.-P. (2007). Electrochemical properties of LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO₄ / carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Solid State Communications*, 142(7), 389-392. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.010>
- Terada, N., Yanagi, T., Arai, S., Yoshikawa, M., Ohta, K., Nakajima, N., Yanai, A., ve Arai, N. (2001). Development of lithium batteries for energy storage and EV applications. *Journal of Power Sources*, 100(1), 80-92. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00885-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00885-0)
- Thackeray, M. (2002). An unexpected conductor. *Nature Materials*, 1(2), 81-82. <https://doi.org/10.1038/nmat736>
- Thackeray, M. M., Kock, A. de, Rossouw, M. H., Liles, D., Bittihn, R., ve Hoge, D. (1992). Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(2), 363. <https://doi.org/10.1149/1.2069222>
- Thackeray, Michael M. (1997). Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1), 1-71. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(97\)81003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(97)81003-5)
- Vadivel Murugan, A., Muraliganth, T., ve Manthiram, A. (2008). Rapid microwave-solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 10(6), 903-906. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.004>

- Wang, Deyu, Wu, X., Wang, Z., ve Chen, L. (2005). Cracking causing cyclic instability of LiFePO₄ cathode material. *Journal of Power Sources*, 140(1), 125-128. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.059>
- Wang, K., Cai, R., Yuan, T., Yu, X., Ran, R., ve Shao, Z. (2009). Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO₄/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source. *Electrochimica Acta*, 54(10), 2861-2868. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.012>
- Wang, Yadong, Jiang, J., ve Dahn, J. R. (2007). The reactivity of delithiated Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂, Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O₂ or LiCoO₂ with non-aqueous electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 9(10), 2534-2540. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.07.033>
- Wang, Yonggang, Wang, Y., Hosono, E., Wang, K., ve Zhou, H. (2008). The Design of a LiFePO₄/Carbon Nanocomposite With a Core–Shell Structure and Its Synthesis by an In Situ Polymerization Restriction Method. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(39), 7461-7465. <https://doi.org/10.1002/anie.200802539>
- Wang, Z.-H., Pang, Q.-Q., Deng, K.-J., Yuan, L.-X., Huang, F., Peng, Y.-L., ve Huang, Y.-H. (2012). Effects of titanium incorporation on phase and electrochemical performance in LiFePO₄ cathode material. *Electrochimica Acta*, 78, 576-584. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.067>
- Whittingham, M. S. (1976). Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*, 192(4244), 1126-1127. <https://doi.org/10.1126/science.192.4244.1126>
- Will, G. (2006). *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer Science & Business Media.
- Wolfenstine, J., ve Allen, J. (2004). LiNiPO₄–LiCoPO₄ solid solutions as cathodes. *Journal of Power Sources*, 136(1), 150-153. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.017>
- Wu, S.-H., Hsiao, K.-M., ve Liu, W.-R. (2005). The preparation and characterization of olivine LiFePO₄ by a solution method. *Journal of Power Sources*, 146(1), 550-554. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.128>
- Wu, Y. (2015). *Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications*. CRC Press.
- Yiming Wubulikasimu. (2013). *Synthesis and Characterization of Zn-doped LiFePO₄ for Li-Ion Battery Cathode Material*. <https://595a0e58a6fdcc2becab819c>.
- Xu, B., Qian, D., Wang, Z., ve Meng, Y. S. (2012). Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 73(5), 51-65. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2012.05.003>
- Xu, Y.-N., Chung, S.-Y., Bloking, J. T., Chiang, Y.-M., ve Ching, W. Y. (2004). Electronic Structure and Electrical Conductivity of Undoped LiFePO₄. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(6), A131. <https://doi.org/10.1149/1.1703470>
- Yamada, A., Chung, S. C., ve Hinokuma, K. (2001). Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(3), A224. <https://doi.org/10.1149/1.1348257>

- Yang, J., Wang, J., Li, X., Wang, D., Liu, J., Liang, G., Gauthier, M., Li, Y., Geng, D., Li, R., ve Sun, X. (2012). Hierarchically porous LiFePO₄/nitrogen-doped carbon nanotubes composite as a cathode for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 22(15), 7537-7543. <https://doi.org/10.1039/C2JM30380A>
- Yang, S. T., Zhao, N. H., Dong, H. Y., Yang, J. X., ve Yue, H. Y. (2005). Synthesis and characterization of LiFePO₄ cathode material dispersed with nano-structured carbon. *Electrochimica Acta*, 51(1), 166-171. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.013>
- Yang, Shiliu, Zhou, X., Zhang, J., ve Liu, Z. (2010). Morphology-controlled solvothermal synthesis of LiFePO₄ as a cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 20(37), 8086-8091. <https://doi.org/10.1039/C0JM01346C>
- Yang, Shoufeng, Song, Y., Ngala, K., Zavalij, P. Y., ve Stanley Whittingham, M. (2003). Performance of LiFePO₄ as lithium battery cathode and comparison with manganese and vanadium oxides. *Journal of Power Sources*, 119-121, 239-246. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00240-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00240-4)
- Yang, Shoufeng, Zavalij, P. Y., ve Stanley Whittingham, M. (2001). Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes. *Electrochemistry Communications*, 3(9), 505-508. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00200-4](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00200-4)
- Yang, Y., Li, K., ve Li, H. (2015). Doping Effects on the Crystal Structure and Electrochemical Performance of LiFePO₄/C. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 12(1), 163-168. <https://doi.org/10.1111/ijac.12139>
- Yang, Y., Liao, X.-Z., Ma, Z.-F., Wang, B.-F., He, L., ve He, Y.-S. (2009). Superior high-rate cycling performance of LiFePO₄/C-PPy composite at 55°C. *Electrochemistry Communications*, 11(6), 1277-1280. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.04.021>
- Yang, Z., Xia, J., Zhi, L., Zhang, W., ve Pei, B. (2014). An improved solid-state reaction route to Mg²⁺-doped LiFePO₄/C cathode material for Li-ion battery. *Ionics*, 20(2), 169-174. <https://doi.org/10.1007/s11581-013-0974-2>
- Yin, X., Huang, K., Liu, S., Wang, H., ve Wang, H. (2010). Preparation and characterization of Na-doped LiFePO₄/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(13), 4308-4312. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.019>
- Yoon, W.-S., Nam, K.-W., Jang, D., Chung, K. Y., Cho, Y.-H., Choi, S., Hanson, J. C., ve Yang, X.-Q. (2012). The kinetic effect on structural behavior of mixed LiMn₂O₄-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials studied by in situ time-resolved X-ray diffraction technique. *Electrochemistry Communications*, 15(1), 74-77. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.11.027>
- Yu, F., Zhang, J., Yang, Y., ve Song, G. (2009a). Preparation and characterization of mesoporous LiFePO₄/C microsphere by spray drying assisted template method. *Journal of Power Sources*, 189(1), 794-797. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.074>
- Yu, F., Zhang, J.-J., Yang, Y.-F., ve Song, G.-Z. (2009b). Up-scalable synthesis, structure and charge storage properties of porous microspheres of LiFePO₄@C nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 19(48), 9121-9125. <https://doi.org/10.1039/B916938E>

- Yuan, L.-X., Wang, Z.-H., Zhang, W.-X., Hu, X.-L., Chen, J.-T., Huang, Y.-H., ve Goodenough, J. B. (2011). Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 4(2), 269-284. <https://doi.org/10.1039/C0EE00029A>
- Zaghib, K., Goodenough, J. B., Mauger, A., ve Julien, C. (2009). Unsupported claims of ultrafast charging of LiFePO₄ Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 194, 1021-1023. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.043>
- Zaghib, K., Striebel, K., Guerfi, A., Shim, J., Armand, M., ve Gauthier, M. (2004). LiFePO₄/polymer/natural graphite: Low cost Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 50(2), 263-270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.073>
- Zhang, C., Yao, L., ve Qiu, Y. (2016). Synthesis and characterization of LiFePO₄-carbon nanofiber-carbon nanotube composites prepared by electrospinning and thermal treatment as a cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(9). <https://doi.org/10.1002/app.43001>
- Zhang, H., Tang, Y., Shen, J., Xin, X., Cui, L., Chen, L., Ouyang, C., Shi, S., ve Chen, L. (2011). Antisite defects and Mg doping in LiFePO₄: A first-principles investigation. *Applied Physics A*, 104(2), 529-537. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6309-0>
- Zhang, S. S., Allen, J. L., Xu, K., ve Jow, T. R. (2005). Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO₄-C composite cathodes. *Journal of Power Sources*, 147(1), 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.004>
- Zhang, S. S., Xu, K., ve Jow, T. R. (2006). An improved electrolyte for the LiFePO₄ cathode working in a wide temperature range. *Journal of Power Sources*, 159(1), 702-707. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.042>
- Zhang, W., Hu, Y., Tao, X., Huang, H., Gan, Y., ve Wang, C. (2010). Synthesis of spherical LiFePO₄/C via Ni doping. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(9), 1196-1200. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.04.015>
- Zhang, W.-J. (2010). Comparison of the Rate Capacities of LiFePO₄ Cathode Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(10), A1040. <https://doi.org/10.1149/1.3460840>
- Zhang, W.-J. (2011). Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 196(6), 2962-2970. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.113>
- Zhao, X., Baek, D.-H., Manuel, J., Heo, M.-Y., Yang, R., Ha, J. K., Ryu, H.-S., Ahn, H.-J., Kim, K.-W., Cho, K.-K., ve Ahn, J.-H. (2012). Electrochemical properties of magnesium doped LiFePO₄ cathode material prepared by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, 47(10), 2819-2822. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.054>
- Zhi, X., Liang, G., Wang, L., Ou, X., Zhang, J., ve Cui, J. (2009). The cycling performance of LiFePO₄/C cathode materials. *Journal of Power Sources*, 189(1), 779-782. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.082>
- Zhong, M. E., ve Zhou, Z. T. (2010). Preparation of high tap-density LiFePO₄/C composite cathode materials by carbothermal reduction method using two kinds of Fe³⁺

precursors. *Materials Chemistry and Physics*, 119(3), 428-431.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.09.017>

Zhu, S., Zhou, H., Miyoshi, T., Hibino, M., Honma, I., ve Ichihara, M. (2004). Self-Assembly of the Mesoporous Electrode Material $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ Using a Cationic Surfactant as the Template. *Advanced Materials*, 16(22), 2012-2017.
<https://doi.org/10.1002/adma.200400207>



ÖZGEÇMİŞ



Mohammed Abdulkareem Mansoor Mohammed Al-SAMET, 01.01.1988 tarihinde Yemen'in Taiz şehrinde doğdu. Büyük Taiz Lisesi'ni bitirdikten sonra Thamar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nden 2013 yılında mezun oldu. 2018 yılında OMÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinin Yüksek Lisans programını girdi.

İletişim Bilgileri

E-posta: mohalsamet3@gmail.com

Telefon: 0905389432170

Yayınlanmış Çalışmalar:

Bildiri: LİTYUM İYON PİLLERİNDE KATOD MALZEME OLARAK KULLANILAN LİTYUM DEMİR FOSFAT (LiFePO₄) NANOPARTİKÜLLERİNİN YENİ BİR HIDROTERMAL METOD İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.

Konferans: 2. ULUSLARARASI 19 MAYIS YENİLİKÇİ BİLİMSEL YAKLAŞIMLAR KONGRESİ- SAMSUN

Kazanılan Ödüller, Teşvikler ve Burslar

1- Türkiye Bursları

ORCID NO: 0000-0002-0406-8905