

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN LiFePO<sub>4</sub>  
KOTOT ÜRETİMİ**

**Hesam ARABZADEH**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Yrd. Doç. Dr. Hakan TEMUR  
2013**

**Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**LİTYUM İYON PİLLER İÇİN  $\text{LiFePO}_4$  KOTOT ÜRETİMİ**

**Hesam ARABZADEH**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**ERZURUM  
2013**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN  $\text{LiFePO}_4$  KOTOT ÜRETİMİ

Yrd.Doç.Dr. Hakan TEMUR danışmanlığında, Hesam ARABZADEH tarafından hazırlanan bu çalışma 18/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd.Doç.Dr. Hakan TEMUR

İmza

Üye : Doç.Dr. Murat YEŞİLYURT

İmza

Üye : Yrd.Doç.Dr. K. Vefa EZİRMİK

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### LİTYUM İYON PİLLER İÇİN LiFePO<sub>4</sub> KOTOT ÜRETİMİ

Hesam ARABZADEH

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Hakan TEMUR

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri içerisinde lityum iyon bataryalar giderek önem kazanmaktadır. Bu gün lityum iyon bataryalar dizüstü bilgisayarlardan mobil telefonlara, elektrikli araçlardan rüzgar tribünü enerji depolama ünitelerine pek çok uygulamada yüksek güç yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü gibi üstünlüklerinden dolayı kullanılmaktadır. LiFePO<sub>4</sub> bataryalar ise daha ekonomiklik, çevreye daha az etki, yüksek termal stabilite, yüksek pik güç oranı ve uzun raf ömrü gibi avantajları sebebiyle kullanımı giderek artan lityum iyon batarya çeşidi olarak öne çıkmaktadır.

Bu çalışmada lityum iyon bataryalarda kullanılan LiFePO<sub>4</sub> katodunun üretimi gerçekleştirilmiştir. Katot materyalinin üretiminde sol-gel metodu kullanılmıştır. LiFePO<sub>4</sub> katodun üretimi gliserinli ve gliserinsiz olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Burada gliserin iletkenliği artırmak için bir karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Elde edilen katotların elektrokimyasal performansı döngüsel voltametri (cyclic voltammetry) yöntemi ile incelenmiştir. Ayrıca elde edilen katot aktif maddesinin yapısını gözlemlemek için SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Sonuç olarak çalışmada üretilen gliserin katkılı ve katkısız LiFePO<sub>4</sub> örneklerinin her ikisi de karakteristik lityum katodu özellikleri göstermiştir.

**2013, 40 sayfa**

**Anahtar kelimeler:** lityum iyon bataryalar, LiFePO<sub>4</sub> katot, karbon katkıları, gliserin

## **ABSTRACT**

Master Thesis

### **LiFePO<sub>4</sub> CATHODE PRODUCTION FOR LITHIUM ION BATTERIES**

Hesam ARABZADEH

Atatürk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Hakan TEMUR

Lithium ion batteries are gradually gaining importance among the electrochemical energy storage systems. Lithium ion batteries are used in many applications from laptop batteries to mobile phones and from electrical vehicles to energy storage units of wind turbines because of their advantages such as higher power density and longer cycle life. LiFePO<sub>4</sub> batteries are getting ahead with since they have low environmental impact, better thermal stability, higher peak power rate and longer shell life.

In the present study, a LiFePO<sub>4</sub> cathode for lithium ion batteries was produced. Sol-gel method was used in the production of cathode material. The production of cathode material was carried out in two types as with glycerol and without glycerol. Glycerol was used as a carbon source in order to improve electronic conductivity. Electrochemical performance of cathode materials produced was examined by cyclic voltametry. In addition, SEM images were taken to enlighten the morphological structure of the cathode active materials.

As a result, it is observed that both samples (with glycerol and without glycerol) showed the characteristic properties of lithium iron phosphate cathodes.

**2013, 40 pages**

**Keywords:** lithium ion bataries, LiFePO<sub>4</sub> cathode, carbon additives, glycerol

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma boyunca her türlü yardım ve desteği ile beni sürekli gayretlendiren, bilgi ve deneyimiyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hakan TEMUR'a teşekkür ederim.

Deney sistemimi kurarken yaptığı önemli katkılardan dolayı Sayın Prof. Dr. Ergun YILDIZ'a teŐekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, gösterdiği özveri ve manevi desteklerden dolayı annem ZARİFE BEHZADİ ve babam CENGİZ ARABZADEH ve değerli katkılarından dolayı ve bana güç veren biricik sevgili eŐim NİDA ARABZADE'ye ve abim HAMED ARABZADEH ve ablam SİMA ARABZADEH'ye sonsuz teşekkür ederim.

Hesam ARABZADEH

Temmuz 2013

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Anot.....	3
1.2. Katı Elektrot Arafazı (SEI).....	4
1.3. Elektrolit.....	4
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>9</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>20</b>
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Kimyasal Materyaller .....	20
3.1.2. Cihazlar .....	21
3.2. Yöntem .....	25
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>27</b>
4.1. CV Analizi.....	27
4.2. Morfoloji .....	28
<b>5. SONUÇ .....</b>	<b>33</b>
KAYNAKLAR .....	34
ÖZGEÇMİŞ .....	39

## SİMGELER DİZİNİ

Ah g-1	Amper Saat/ Gram
DEC	Dietil Karbonat
DMC	Dimetil Karbonat
EC	Etilen Karbonat
EMC	Etil Metil Karbonat
Li	Lityum
LİB	Lityum İyon Batarya
MCNTs	Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler
NG	Doğal Grafit
SEI	Katı Elektrolit İnterfaz
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Kırını

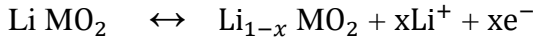
## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. LIB şarj ve deşarj mekanizması.....	2
Şekil 1.2. LiFePO <sub>4</sub> ve FePO <sub>4</sub> 'dün olivin yapıları, ○ oksijen, ● lityum, △ forfor, ▲ demir.....	2
Şekil 3.1. Vakum Fırını.....	21
Şekil 3.2. Eldiven Kutusu .....	22
Şekil 3.3. Manyetik Karıştırıcı.....	22
Şekil 3.4. Vakum Pompası.....	23
Şekil 3.5. Potansyostat .....	23
Şekil 3.6. Fırın .....	24
Şekil 3.7. Elektrokimyasal Hücre .....	25
Şekil 4.1. Gliserinsiz numunenin CV eğrisi, (1 mA de, 2,0 v – 4,5 v) .....	27
Şekil 4.2. Gliserinli numunenin CV eğrisi, (1 mA de, 2,0 V – 4,5 V) .....	28
Şekil 4.3. Gliserinli numunenin CV eğrisi, (6 mA de, 2,5V – 4,5V) .....	28
Şekil 4.4. Gliserinsiz numunenin SEM fotoğrafı, X 1000.....	29
Şekil 4.5. Gliserinsiz numunenin SEM fotoğrafı, X 1500.....	29
Şekil 4.6. Gliserinsiz numunenin SEM fotoğrafı, X 2000.....	30
Şekil 4.7. Gliserinsiz numunenin SEM fotoğrafı, X 3000.....	30
Şekil 4.8. Gliserinli numunenin SEM fotoğrafı, X 1000.....	31
Şekil 4.9. Gliserinli numunenin SEM fotoğrafı, X 1000.....	31
Şekil 4.10. Gliserinli numunenin SEM fotoğrafı, X 2300.....	32
Şekil 4.11. Gliserinli numunenin SEM fotoğrafı, X 2300.....	32

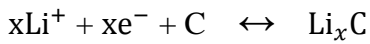
## 1. GİRİŞ

İletişim ve ulaşımda en önemli enerji depolama cihazlarından biri Lityum İyon Bataryalardır (LİB). Giderek klasik pillerin yerini almaktadırlar. Kurşun asit aküler ile karşılaştırıldığında LİB voltajının iki kat fazla olduğu görülmektedir (Zhang 2011).

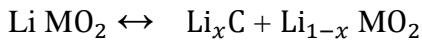
LİB'ler yüksek enerji yoğunluğu ve güvenlik gibi nedenlerle taşınabilir elektronik cihazlarda giderek artan oranda kullanılmaktadırlar ve diğer pillerde görülen hafıza etkisi gibi problemleri yoktur. Lityum-iyon piller üç bölümden oluşmaktadır: Anot, katot ve elektrolit. Tipik olarak bir lityum metal oksitten ibaret olan katot, deşarj esnasında pozitif terminal gibi davranırken; ticari uygulamalarda çoğunlukla grafit karbondan ibaret olan anot, negatif kutup gibi davranır. Katot, aşağıdaki reaksiyona uygun olarak yarı tepkime verir:



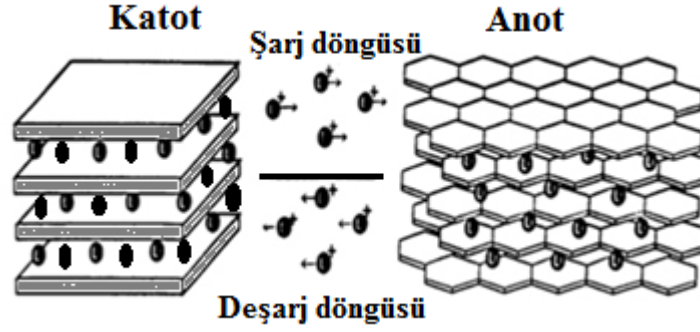
Benzer bir şekilde, aşağıdaki anot yarı reaksiyona göre tepki verir:



Toplam pil reaksiyonu:

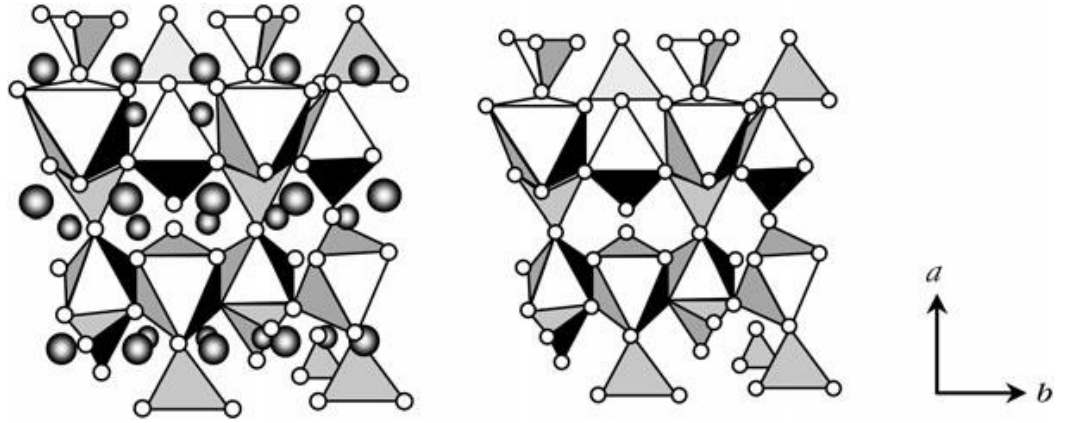


Şarj ve deşarj sırasında,  $\text{Li}^+$  iyonları genellikle, etilen karbonat gibi organik bir çözücü içinde  $\text{LiPF}_6$  olarak çözünür bir lityum tuzu elektrolit üzerinden, anot ve katot arasında hareket eder. LİB'in çalışma süreci şarj ve deşarj durumları için Şekil 1.1'de görülmektedir.



Şekil 1.1. LIB şarj ve deşarj mekanizması (Anonymous 2013)

LiFePO<sub>4</sub> Triphylite adıyla bilinen doğal bir üründür. İlk kristalografik karakterizasyonu ABD Palermo Mine, New Hampshire'den gelen bir örnek üzerinde Yakubovich tarafından yapılmıştır. Bileşik, olivin grubu ile ilişkilendirilmiştir. Olivin spinel altıgen yapısal analog olarak kabul edilebilir. Olivin yapıda iki oktahedral sitesi (Şekil 1.2) gözlemlenmektedir. Demir, oktahedral sitelerinde bulunmakta ve PO<sub>4</sub> köprüleri ile ayrılmaktadır. Lityum iyonu c-ekseni boyunca komşu oktahedral sitelerini işgal etmektedir.



Şekil 1.2. LiFePO<sub>4</sub> ve FePO<sub>4</sub>'ün olivin yapıları, ○ oksijen, ● lityum, △ fosfor, ▽ demir

Bir lityum iyon bataryada diğerk elektrokimyasal hücrelerde olduğu gibi bir anot, bir katot ve iyonik iletkenliği sağlayan bir de elektrot bulunur. Aşağıda bu bileşenler daha detaylı ağıklanmıştır.

### 1.1. Anot

Ticari amaçlarla üretilen pek çok lityum iyon pilde anot olarak grafit karbon kullanılır (Charles de las Casas and Wenzhi Li 2012). Bunun ana nedeni, anot malzemesi olarak kullanılan diğerk türlerinin bazı elektrokimyasal özelliklerinin pratik uygulamalar için uygun olmamasıdır. Ancak grafit karbon üretimi yüksek sıcaklık (2800 °C) gerektirdiğinden dolayı doğal grafit (NG) kullanılması gündeme gelmiştir. NG grafitik bir yapıya sahiptir ve yüksek sıcaklıkta ısıl işlem gerektirmez. Ancak kötü elektrokimyasal performansı nedeniyle NG nadiren lityum iyon piller için anot malzemesi olarak incelenmiştir (Lin *et al.* 2008). Suni grafitin küçük oranda oksidasyonu lityum iyon piller için anot malzemesi olarak elektrokimyasal performansını iyileştirmiştir (Y.P. Wu *et al.* 2002). Grafit, Wan der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan altıgen karbon tabakalarının yığılı olarak karakterize edilebilir. Lityumun yerleşmesi sırasındaki düşük genleşme özelliklerinden dolayı grafit ticari lityum iyon batarya uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Bu düşük genleşme özelliği LIB'lerin birçok şarj-deşarj çevrimlerinden sonra bile şarj kapasitelerini koruma yetenekleri ile doğrudan ilişkilidir (Zhang 2011).

Si ve Sn anotları yüksek kapasiteleri nedeniyle ilgi çekmişlerdir. Ancak bu anotlarda, şarj/deşarj sırasında oluşan Li'li alaşım ve de-alaşımın bir sonucu olarak meydana gelen büyük hacim değişikliği ve buna bağlı çevrim ömrü azalması gözlenir. Alternatif olarak, katmanlı geçiş metali ( $MX_2$ , burada  $M=Ti, Nb, Mo, Ta$  ve  $X=S, Se, Te$ ) kullanılabilir. Bu bileşikler  $Li^+$  iyonunun konakçı tabakalar arasındaki boşluğa difüzyonu sırasında anot olarak görev yaparlar.

Bazı metallerin grafitinkinden çok daha büyük kapasiteleri vardır ancak fark, lityumun grafitin kullandığı araya yerleşme (intercalation) mekanizması ile depolanmamasıdır.

Bunun yerine bu metaller lityum ile bir alaşım oluşturabildikleri için lityum iyonu depolama malzemeleri olarak iř görürler.

Bu tip bataryalarda aktif katot materyali ya  $\text{LiCoO}_2$  ya da  $\text{LiMnO}_2$ 'dir nk bu materyallerle yüksek enerji yoğunlukları ( $120\text{-}130 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) elde edilir. Ancak,  $\text{LiCoO}_2$  zehirlidir ve çok dikkatli işlenmesi ve bertaraf edilmesi gerekir. Diğer taraftan  $\text{LiMnO}_2$ 'nin çevrim ve ısıl kararlılığı bir katot malzemesi olarak kullanılmasında sınırlayıcı faktörlerdendir (Sharma 2011).

### **1.2. Katı Elektrot Arafazı (SEI)**

Li-ion pilin ilk şarjı sırasında elektrolit negatif polarize grafit yüzeyinde indirgenir. Bu, inorganik ve organik elektrolit ayrışma (decomposition) rnleri ihtiva eden pasif bir tabaka oluşturur. İdeal durumda bu tabaka daha fazla elektrolit bozunmasını önleyerek döngü sırasında eř zamanlı olarak lityum iyonlarının geçmesine izin verirken, üzerinden elektron taşınmasını bloke ederek daha fazla elektrolit yıkımını önler. Bu önemli pasif tabaka katı elektrolit arafaz (SEI) olarak isimlendirilir. SEI, tuz bozunma ürünleri olan inorganik bileşenleri ve elektrolit zcsnn kısmen yada tamamen indirgenmesiyle oluşan organik bileşenleri içeren oldukça kompleks bir tabakadır. Kalınlığı birkaç Å 'den onlarca veya yüzlerce Å'ya değişebilir (Verma *et al.* 2010).

### **1.3. Elektrolit**

Elektrolit için dimetil, dietil, etil-metil karbonatlar (sırasıyla DMC, DEC, EMC, EC) ve elektrolit zltisi olarak ise  $\text{LiPF}_6$  kullanılabilir. Alkil karbonatlar lityum iyon bataryalarda kullanılan 4 V'luk katotlar için kabul edilebilir anodik kararlılıklarını nedeniyle tercih edilmektedirler.  $\text{LiPF}_6$  tuzu,  $\text{LiF}$  ve  $\text{PF}_5$ 'e parçalanır ve sonra HF ve  $\text{PF}_3\text{O}$  oluşturmak üzere kolayca hidrolize uğrar. Bu iki hidroliz ürünü negatif ve pozitif her iki tarafta da son derecede reaktifirler ve  $\text{LiPF}_6$  zltilerindeki kaçınılmaz varlıkları elektrotların performansı üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir (Aurbach 2004).

#### 1.4. Katot

LiCoO<sub>2</sub> bugün ticari olarak en çok kullanılan katot olmakla beraber LiFePO<sub>4</sub> giderek daha fazla öne kazanmaktadır. Çünkü bu katot materyali çevresel olarak daha az zararlı, yüksek termal kararlılık, uzun raf ömrü ve yüksek pik güç oranı gibi avantajlara sahiptir. LiFePO<sub>4</sub> katodun olivin tipi kristal yapısı Şekil 1.2’de verilmiştir.

LİB’nin mükemmel kimyasal stabilite, düşük malzeme fiyatı, yüksek teorik kapasite ve yüksek sıcaklıkta termal kararlılık gibi bazı avantajları vardır, ama bazı dezavantajları da vardır ki en önemlisi düşük elektronik iletkenliğidir. Elektronik iletken karbon kaplama ve partikül boyutu küçültme, LiFePO<sub>4</sub>’nin elektronik iletkenliğinin geliştirilmesi için kullanılan iki yöntemdir. Birçok araştırmacı p-tipi yarı iletken oluşturmak için Li<sup>+</sup> veya Fe<sup>2+</sup>’nin supervalent katyonlarla yer değiştirmesi ile yığın iletkenliğinin artabileceğini ifade etmiştir. Diğer dezavantajlarından biri de düşük performans hızıdır ki, bu sorunu çözmek için supervalent metal iyonlarıyla dop edilmiş iletkenler ilavesi gibi metotlarla Li<sup>+</sup> iyonlarının taşınımı artırılabilir (Mei Jin *et al.* 2008; Fey *et al.* 2009; Liu *et al.* 2010).

LiFePO<sub>4</sub> parçacıkların lityum iyonu difüzyon dinamiklerinin iyileştirilmesi, parçacık boyutu, şekli ve morfolojisinin belirlenmesi yoluyla katı difüzyon uzaklığının kısaltılması ile elde edilebilir. Örneğin LiFePO<sub>4</sub>’nin lityum iyonu difüzyon dinamikleri nanoboyutlu LiFePO<sub>4</sub> parçacıkları sentezlendiğinde katıdaki kısaltılmış difüzyon mesafesinden dolayı büyük ölçüde iyileştirilmiş olur. LiFePO<sub>4</sub>’den nanoteller veya nanoplateletler sentezlenirse yine kısaltılmış difüzyon mesafesi elde edilebilir (Chen *et al.* 2012).

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MCNT) elektronik iletkenliği artırmak için başka bir yoldur. Bu yaklaşımda geleneksel bir iletken olarak yaklaşık 10-20%asetilen siyahı katot hazırlanması sırasında ilave edilir. Yüksek iletkenliği, borusal şekli ve küçük spesifik yüzey alanı gibi avantajlarından dolayı MCNT’ler, amorf asetilen siyahına göre pek çok avantaja sahiptirler (Li *et al.* 2007).

Demir fosfürlerin Zr, Nb, Mg, Ti ile birlikte lityum dopingiyle LiFePO<sub>4</sub> hız performansının geliştirebileceği tespit edilmiştir (Lin *et al.* 2008).

LiFePO<sub>4</sub>'ü simgeleyen olivine yapısı biraz çarpıtılmış altıgen kapalı paket oksijen düzenine sahiptir. İki değerli Fe<sup>2+</sup> iyonları köşe paylaşımlı oktahedrayı işgal eder (M2 siteleri olarak gösterilirler). Fosfor iyonları tetrahedral sitelerde bulunurlar ve lityum iyonları kenar paylaşımlı octahedra zincirlerinde ikamet edilmektedirler. Böyle bir kristal yapı içerisinde lityum hareketi bir eksen boyunca tek boyutlu (1D) kanallarda sınırlandırılır (Jugović *et al.* 2012).

LiFePO<sub>4</sub>, teorik olarak, 170 mAh g<sup>-1</sup> kadar bir enerji yoğunluğu üretebilir. Ancak LiFePO<sub>4</sub> ve FePO<sub>4</sub> arasındaki arayüzde lityum iyonlarının zayıf difüzyonundan dolayı yüksek akımlarda bunun gerçekleşmesi zordur. Huang ve arkadaşları tarafından aktif malzemenin yüzey alanı artırılarak zayıf difüzyon sorununun çözülebileceği belirtilmiştir (Lee and Teja 2005).

Lix My (XO<sub>4</sub>)<sub>z</sub> formüllü lityum poli bileşiklerinin (M = geçiş metali, X = P, S, As, Pt ya da B) LIB'ler için yeni bir katot materyali olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir. LIB de Li atomları oktahedral 4a da, demir atomları tetrahedral 4b de ve fosfat atomları oktahedral 4c işgal ederek bir orthorhombic olivin yapıya sahiptir. Bu arada LiFePO<sub>4</sub> güçlü bir P-O Covalency'ya sahiptir, ve bu Covalency yüksek çalıştırma potansiyeli oluşturmak için Fe-o-x etkisi üzerinde Fe<sup>(3+)</sup>/Fe<sup>(4+)</sup> durumunun **antibondingini** stabilize edebilir (Wang *et al.* 2006; Mei Jin *et al.* 2008)

Lityum ekleme bileşiği olarak karbonlu materialler ve lityum metal anot değiştirilmesi, yüksek kapasiteli ve iyi döngü performansı göstermiştir (Shim and Striebel 2003)

Enerji krizi tarafından tahrik edilmesine göre, araştırmacılar şu anda böyle hidrotermal presesi gibi düşük sıcaklık sentez yöntemleri ve ionothermal sentezi gibi yeni sentez yöntemleri keşfetmeğe artık karar verdiler. Solvothermal prosesi nadiren LiFePO<sub>4</sub> parçacıklarının sentezinde kullanılan iyi tanımlanmış bir morfoloji ile malzemeleri

hazırlamak için bir düşük sıcaklıkta etkili bir yöntemdir. Şimdiye kadar farklı morfolojilerin LIB tuzları sentez için etilen glikol, PEG, benzil alkol ve etanol gibi çeşitli çözücüler kullanıldı. (Jugović *et al.* 2012).

Sonucunda iletkenlik ve elektrokimyasal özelliklerini bir iyileştiren, karbon ağı elektron transferi yoluyla ve lityum iyon difüzyonu sağlaması nedeniyle, karbonlu maddeler, etkin bir şekilde lityum aralanması malzemelerinin performans oranını artırmaktadırlar.(Wang *et al.* 2010)

Redoks mekikleri, katot ve anot arasındaki yüzme aracılığıyla yedek ücretleri absorbe edebilir, abartma davranışları önlemek ve batarya güvenliği ve istikrarını artırmak için hücre elektrolit içine ekleyerek kullanılır. Redoks mekikleri oksidasyon-difüzyon-azaltma gibi prosesler de reaksiyona girer (Mesoporous  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode...) (Huang *et al.* 2012).

LİBlerin düşük elektro iletkenlik sorunun çözmesine göre biz iki yol bulduk biri  $\text{LiFePO}_4$  içsel elektronik iletkenliğini artırmaktır ve İki karbon ve metal ve benzeri iyi elektronik iletken ile cübran etmektir ve zaten karbon son zamanlarda çok dikkat çekti. (Lai *et al.* 2008)

Hidrotermal reaksiyonu enerjinin düşük fiyatıyla homojen kristal yapısı ve morfolojisi ile nanomalzemeler hazırlamak için umut verici bir yola sahipmiştir. Gerbaldi ve ark.  $34\text{mAhg}^{-1} \sim 140\text{mAhg}^{-1}$  spesifik bir deşarj kapasiteye sahip olan ve bu kapasite ( $<60\text{mAhg}^{-1}$ )saf  $\text{LiFePO}_4$ 'dan daha yüksek karbon kaynağı olarak heksadesil bromür (CTAB) ile karbon kaplı  $\text{LiFePO}_4$  hazırlamak için hidrotermal reaksiyonu ve sonrası ısıl işlem yolları seçmişler (Pei *et al.* 2010).

Sayısal modelleme elektrot tasarım parametrelerinin lityum-iyon pillerin performansına etkilerini tahmin ederek optimizasyon prosedürüne yardımcı olabilir (Yu *et al.* 2012).

Nano grafit plateletlerin elektronik iletkenlik ve büyük yüzey alanlarının elektrot boyunca elektron taşıma için bir iki-boyutlu bir çerçeve sağladığına inanılmaktadır. Elektron taşınımı bu iki boyutlu ağ ile kolaylaştırılmaktadır ve nano boyutlu LiFePO<sub>4</sub> parçacıkları üstün elektrokimyasal performansı vermektedir (Kim et al 2012).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

LiFePO<sub>4</sub> nanoçubuklu elektrotlar 2,5 – 4,8 V potansiyel aralığında iyi bir deşarj kapasitesine sahiptirler. LiFePO<sub>4</sub> nanoçubukların sentezi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. XRD sonuçlarına göre nanoçubuklar (1 2 0) eksenini boyunca büyüyebilir. TEM sonuçları ise 50 nm çapında nanoçubukların elde edildiğini göstermiştir (Liu *et al* 2010).

Sol-jel yöntemin sentezi ile lityum demir fosfat katot çeşitli malzemeleri hazırlanabilir (Wang *et al* 2006).

Bir başka çalışmada bir LiFePO<sub>4</sub> /doğal grafit hücresi, %100 DOD ve oda sıcaklığında LiBF<sub>4</sub> içeren elektrolit çevrimi gerçekleştirilmiştir. Hücre C/2 'de sabit akım döngüsü sırasında hızlı kapasite düşüşü göstermiştir ve 80. döngüsünde boşaltma sırasında kapasitesi ilk kapasitesinin %80'i olmuştur. Kapasite kaybı devir esnasında oluşan yan reaksiyonların oluşumuna atfedilmiştir (Striebel and Shim 2003).

Sol-jel yöntemi ile kaplamayla, LiMn<sub>1.5</sub> Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> kompozit parçacıklardan LiFePO<sub>4</sub>/C katot sentezlemek mümkündür. Kaplama aktif katot ve koruyucu olarak kullanılabilir. LFP'nin yüksek performansı indirgen yüzeyin daha yüksek direnci ve değişim transfer direncinden kaynaklanmaktadır (Liu *et al* 2012).

Başka bir çalışmada ise lityum-ion şarj edilebilir pil için LiFePO<sub>4</sub> katot malzemesinin üretilmesi için yeni bir yöntem araştırılmış ve bu yöntemde LiFePO<sub>4</sub> parçacıklarının yüzeyi üzerinde pyrocarbon bir gaz-fazı geçirgenliği meydana gelmektedir. Özgül kapasiteleri 55 °C'de yaklaşık 120 mAhg<sup>-1</sup> den daha büyük olan hatta 500P, 1000P ve 2000P numunelerinde 5C hızında PCVI numuneleri için mükemme bir hız performansı gözlenmiştir. 2000 P LiFePO<sub>4</sub> 150 tane döngü ile ve 25 °C da C/2 hızında gerçekleştirilmiştir. 150. döngüde ve çok iyi bir döngü kararlılığı elde edilmiştir (115 mAh g<sup>-1</sup>) (Liu *et al.* 2010).

Lityum iyon pil için akım toplayıcı olarak organik elektrolitlerde yüksek tolerans gösteren üç boyutlu köpüklü poliüretan ve nikel-krom alaşım elde edilmiştir (Yao *et al.* 2007).

LiFePO<sub>4</sub>'de iyi elektron iletkenliği yoktur, ve nanopartiküllerin genleşme/büzülmesi nedeniyle uzun sürede döngü içinde elektronik iletkenliği kaybeder. Nano teknolojiye dayalı Mezoporoz LiFePO<sub>4</sub> karbon nano partiküller içeren bir tek kap reaksiyonu ile elde edilmektedir ve elektriksel iletkenliğin ömrünü uzattığı gözlenmiştir (Ren and Bruce 2012).

LiFePO<sub>4</sub> ve elektronik iletkenlik sorununun iyileştirilmesi için iki yol vardır, birincisi doğal elektronik iletkenliği artırmaktır ve diğeri ise elektronik iletken ile bir hedef kompozit yapmaktır ve bu işlemde karbon veya bazı metallerin eklenmesi gerekir (Lai *et al.* 2008).

Farklı hızlarda deşarj kapasitesi C/24'de normalize edilmiştir. LiFePO<sub>4</sub> içinde %6 karbon varlığı, enerji ve güç yoğunlukları için iyi sonuçlar ortaya koymaktadır, anot ve katot arayüzünde basınç anot tarafında daha belirgin bir etkiye sahiptir (Zaghiba *et al.* 2004).

Başka bir çalışmada LiFePO<sub>4</sub> üretimi kompozit verilen ısıl hidrotermal yöntemle yapılmış ve hız performansı ve kompozitlerin kapasitesi iyileştirilmiştir (Wang *et al.* 2010).

Bir başka çalışmada sol-jel yöntemi ile etilen glikol ile kaplanmış bir LiFePO<sub>4</sub> karbonu hazırlanmıştır. Karbon kaplamanın düşük miktarları LiFePO<sub>4</sub> parçacıkların büyümesini durdurur. Karbon kaplama ve demir fosfürler içeriğinin artışı LiFePO<sub>4</sub> / C oranı performansını önemli bir şekilde artırmaktadır (Lin *et al.* 2010).

Düşük maliyetli bir bilyeli değirmende öğütme yöntemi başarılı bir şekilde 188 - 462nm aralığında farklı parçacık boyutlarında ve farklı sürelerde LiFePO<sub>4</sub> katot malzemesi

hazırlamak için kullanılmıştır. Parçacıklar arasında daha fazla temas noktaları nedeniyle ilgili yüzey alanı ve elektronik iletkenlik artırılmıştır. Ayrıca, daha küçük parçacık boyutunda  $\text{LiFePO}_4$  veya  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  örnekleri zayıf polarizasyon göstermektedir (Ting-Kuo Fey et al 2009)

Mevcut bir başka çalışmada, düşük sıcaklıkta ( $180^\circ\text{C}$ )  $\text{LiFePO}_4$  parçacıkların bir tek-kap sentezi ile elde etmek için emülsiyel solvothermal yöntemi kullanılmıştır. Triton X-100/sikloheksan / n-heksanol/su dan oluşan dördü emülsiyonları solvothermal olarak kullanılarak hem karıştırmalı ve hem de karıştırılmaksızın çeşitli zaman dilimleri için  $\text{LiFePO}_4$  üretimi incelenmiştir (Jugović *et al.* 2012).

Karbon nanotüpleri ve yüksek kapasiteli diğer malzemeleri kullanan kompozitler lityum hücrelerin gelişmesinde büyük önem taşımaktadırlar. Silikon bazlı malzemeler (CNT-Silikon ve CNT-metal oksit) batarya alanında çok büyük potansiyeler sahiptirler (Casas and Li 2012).

Karbonlu malzemelerin elektro-kimyasal performansı daha çok geliştirilebilir. Hafif oksidasyon yüzey yapısı, etkili bir pasifleştirme film olarak hareket eden oksitlerin yoğun bir tabaka oluşturması ve lityum için geçişler ve depolama siteleri için nano-kanal/micropor üretimi ile sonuçlanan iyileştirme reaktif siteleri ve/veya grafitli malzeme kusurları ortadan kaldırılabilir (Wu *et al.* 2003).

Kimyasal ve katalitik oksidasyon aktif siteleri kaldırarak NG yüzey yapısı değiştirebilir (Wu *et al.* 2000).

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'ye Li-ekleme işlemi yaklaşık karbon anotlar için umut verici bir alternatif malzeme olarak düşünülmektedir. Lityum ekleme işlemi,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'yi eşsiz sağlam anot yapar ve mükemmel bir stabilize döngüsü ortaya çıkarır (Yi *et al.* 2010).

Si - AB5 alaşımının uygun oranda optimizasyonu, Si-AB5 kompozit d6ngüsü performansını artırabilir. Si-AB5 kompoziti içeren 20% Si, 420 mAh/g deşarj kapasitesi ve 50 d6ngüsünden sonra iyi bir kapasite kararlılığı (%72) sağlar (Zhang *et al* 2007).

Li-ion piller için çok sayıda mevcut elektrolit katkı maddeleri arasında, LiBOB Li-ion pillerin geliştirilmesi için çok fonksiyonlu madde olarak tek gibi g6r6n6yor. LiBOB'dan bulunmuş fonksiyonları şunlardır : (1) SEI oluşumu için işbirliği yapar ve SEI 'yı stabilize eder. (2) bu katot malzemelerin 6z6nmelerini azaltır, (3), aşırı şarja m6kemmell dayanıklılık sağlar, (4) elektrolit 6zeltisi içinde Al pasivasyonuna imkan sağlar (Zhang 2006).

Aurbach ve arkadaşlarına g6re (2004) şu anda kullanılan elektrolit 6zelteleri iyileştirilmesi için en kolay, en ucuz ve en etkili yol y6zey aktif katkı kullanılmasıdır.

TPP içeren elektrolit termal stabilitesi 6zelti için VA ya da VC eklenmesi ile b6y6k 6l6de geliştirilmiştir. VC içeren sol6syon iyi termal kararlılık sergiler (Shim *et al.* 2007).

6zellikle pozitif ve negatif elektrotlar da koruyucu filmleri ile ilgili sorunlar için, elektrolit faz eksiklikleri telafi etmek için katkı maddeleri rol6, hızla genişlemektir ve hem zaten bazı başarılar g6stermektedir (Blomgren 2003).

DMMP tabanlı elektrolit ile 3V'luk  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  lityum-iyon h6cre 30 devirden sonra bile kabul edilebilir bir kapasite kaybına sahip olmuştur. Yanıcı olmayan elektrolit ile ortaya çıkan h6crelerin y6ksek empedans, kapasite kaybı için 6nemli nedenlerinden biridir. Bu nedenle, Yanıcı olmayan DMMP esaslı elektrolit 3V luk  $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  lityum iyon piller de kullanılabilir (Xiang 2008).

Elektrolit olarak LiTFSI / EMI-FSI ile bir yarı-h6credeki grafit negatif elektrodun reversibl kapasitesi 0.2/C'ye kadar olan bir hızda 30 d6ng6 boyunca yaklaşık 360 mAh  $\text{g}^{-1}$  'de kararlı olmuştur (Ishikawa *et al.* 2006).

Üniform kalınlık ve fiber çaplı seperatörler üretmek için düz ve çok gözenekli membranlar toplanmıştır. Seperatörün 0,1 °C hızında yüksek kapasiteye sahip olduğu teyit edilmiştir (Yang *et al.* 2009).

Geliştirilmiş katot malzemelerinin geliştirilmesi, akım ve gelecekteki enerji depolama ihtiyaçlarını karşılamak için bir mücadeledir. Özellikle delithiation sırasında, istenen kristal yapısını stabilize etmek ve elektrolit ile reaksiyonu önleme, uzun bir çalışma ömrü için önem taşımaktadır (Fergus 2010).

Nano-LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> ve LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> içeren elektrotlar Alkil carbonates/LiPF<sub>6</sub> çözeltilerinde (hatta > 60 ° C) 5V'a kadar yüksek stabilite göstermektedirler. LiFePO<sub>4</sub> elektrotların söz konusu olduğunda, optimum kararlılık, aktif maddelerin karbon kaplanmasıyla EC-DMC/1M LiClO<sub>4</sub> ve non-asidik elektrolit çözeltilerinin kullanılmasıyla elde edilir (Aurbach *et al.* 2007).

Yakın gelecekte elektrot malzemesi ve yüzey yapısının elektrokimyasal performansı daha da önemli bir rol oynayacak ve yüzey modifikasyonu daha iyi ve/veya daha ucuz elektrot malzemeleri geliştirilecektir (Fu *et al.* 2006).

Grafen nano yaprakları aktif malzemelerin verimli kullanımına neden olan gözenekli yapı içine düzgün dağıtılmıştır. Gözenekli LFP ile karşılaştırıldığında, hibrid LFP / G kompozit grafen nano-yaprakları Li-ion pil elektrot malzemesi için iletken katkı umut verdiği için Li-ion ekleme / çıkarma kinetiği, belirgin bir gelişme göstermektedir (Yang *et al.* 2012).

Bileşik katodun elektronik iletkenliği MWCNTlere göre bir üç boyutlu ağ oluşumu nedeniyle geliştirilmiştir. Kompozit katot ilk döngüsü içinde C/10 hızında 155 mAh/g kapasite ile mükemmel elektrokimyasal performansları sergilemiştir (Li *et al.* 2007).

PEG ilavesi nedeniyle, jel oluşumu sırasında koloit taneleri birleştirilirler. LiFePO<sub>4</sub> / C kompozit parçacıklar, nanometrik boyutlara sahipken iyi yetenek ve döngü üzerine

yüksek kapasiteli tutma getirmekte olup yaklaşık düzgün karbon kaplama gibi bir düzenli küresel yapıya sahiptir (Xu *et al.* 2007).

2, 5-ditertbutyl, 1, 4-Dimetoksibenzen (DDB) LiFePO<sub>4</sub> pillerde dengeleme yapmasından ve LiFePO<sub>4</sub> hücrelerinde aşırı şarj korumasından dolayı elektrolitte mükemmel bir indirgenme gerçekleşir (Huang *et al.* 2012).

Karbon kaplı ve Cu<sup>2+</sup> katkılı LiFePO<sub>4</sub> (LFCu<sub>5</sub>/C örnek) 2.05×10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup>, LFP/C numunenin yaklaşık olarak 5 katı bir elektronik iletkenliğine sahiptir değer katkısız LFP numunesinden daha yüksektir (Pei *et al.* 2011).

Aktif madde ve iletken faktörü nano olarak yapması, yüksek performanslı elektrot malzemeler için umut verici bir stratejidir. Nano-grafit plaketi (NGP) çerçevesi, kolay elektron taşıma ve yüksek derecede kararlılık sağlamıştır. Buna göre mükemmel bir döngü ömrü ve hız yeteneğine sahip elektrotlar elde edilmiştir (Kim *et al.* 2012).

Nano-katmanlı şablonlar arasındaki kompozisyon içindeki büyük fark, son nano-katmanlı şablonlar, ve nano-katmanlı LiFePO<sub>4</sub> parçacıklara rağmen, nano-katmanlı morfolojisi de sonunda LiFePO<sub>4</sub> parçacıklar korunmasını sonuçlandırır. Belirgin Li<sup>+</sup> difüzyon katsayıları, voltametri ve elektriksel empedans spektroskopisi testleri yapıldıktan sonra sırasıyla 1.5× 10<sup>-11</sup> and 3.1× 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> elde edildi (Chen *et al.* 2012).

Küçük 0,22 mikron polistiren PS küreler ile sinterlenmiş LiFePO<sub>4</sub> prekürsör, yalnızca%80 kapasite saklamada ve 289 devir sürekli olsa bile, bir 0,2 C hızında ilk boşaltma kapasitesini (145 mAh g<sup>-1</sup>) daha iyi bir şekilde verir. PS kürenin büyük bir partikül karbon kaynağı, uzun bir devre ömrüne sonuçlanırken PS kürenin küçük bir partikül karbon kaynağı, yüksek kapasiteye ulaşmak için çok yardımcıdır (Fey *et al.* 2012).

800°C'de kalsine edilmiş  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel fazı daha yüksek kristaliniteye sahiptir,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinelde Mn oksidasyon durumu sentezlenmiş sıcaklığı artırırken azalır. İlk 50 döngüleri boyunca 350, 700 ve 800°C'de sinterlenmiş, tutma kapasitesi sırasıyla, %93.6, %86.1 ve %85.2 bulunmuştur, ama deşarj kapasitesi sırasıyla 82,2, 104,8 ve 110,8  $\text{mAhg}^{-1}$ 'dir (Yi *et al* 2009).

$\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.075}\text{In}_{0.025}$  de Ni ve  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.025}\text{In}_{0.075}$  de In, anot olarak CAM sol-jel yöntemi ile sentezlenmişlerdir.  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.025}\text{In}_{0.075}$  anodu, yüksek elektrokimyasal performansı yüksek spesifik kapasite değerleri (~490  $\text{mAh/g}$ ) açısından, küçültülmüş geri dönüşümsüz kapasite kaybı olan davranışı (<%20) ve mükemmel bir şekilde 25 döngü için kolombik verim değeri (>%98)'i göstermektedir. Diğer taraftan,  $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.075}\text{In}_{0.025}$  de Ni anodu yüksek başlangıç kapasite değerleri (>900  $\text{mAh/g}$ ) ve nispeten karbon açısından iyi geri dönüşümlü kapasite değerlerini (~350  $\text{mAh/g}$ ) göstermektedir (Jayaprakash *et al.* 2007).

Bir anot madde olarak FEAS, 0.01- 2.0 V arasında kesme gerilimi ile 100 mA  $\text{g}^{-1}$  arasında bir akım yoğunluğu da 817 g.  $\text{mAh}^{-1}$  geri dönüşümlü kapasite sağlar. 30 deşarj / şarj döngüsünden sonra, 341  $\text{mAh g}^{-1}$  geri dönüşümlü kapasitede korunur (Chen *et al.* 2012).

Katı-hal ve diğer ıslak kimyasal yöntemi ile karşılaştırıldığında, mikrodalga işlemi daha basittir. Farklı mikro yapıları oluşturmak için mikrodalga yeteneği nedeniyle, ticari açıdan önemli uygulamalar, gelecek on yıl içinde geliştirilebilirler (Balaji *et al.* 2009).

Şarj edilebilir Mg pillerin sistemi geniş bir sıcaklık aralığında ve yaklaşık olarak 1000 den fazla döngüde çalışan bir mükemmel döngü davranışına sahiptir. Bu piller operasyon yoğunluğunda ve yüksek işletme gerilimi açısından herhangi bir Li-ion piller türü ile rekabet edemez (Aurbach *et al.* 2001).

SWNT anotları deneysel olarak 1000 $\text{mAh/g}$  den fazla geri dönüşlü kapasiteleri elde ederken, MWNT anotları 681 $\text{mAh/g}$  de elde etmişlerdir. Ancak, CNT oldukça

pahalıdır ve bu anotlar ticari açıdan uygun olmalarına göre, fiyatları ucuzlamalıdır. Sonuçta, mükemmel bir anot malzemesi var olabilir, ama iyi kapasite, dayanıklılık ve uygun fiyatta dengeleyen bir malzeme geliştirmek için çeşitli fırsatlar bulunmaktadır (Simon and Goswami 2010).

Karışık elektrolitler karbon malzeme ve lityum için de kararlılık gösterirler. 0.2M LiTFSI / IL kullanılarak hücre döngüsünün iyi performansı doğruladığı, geri dönüşümlü kapasiteleri, katot malzeme için 132 mAhg<sup>-1</sup>, karbon malzemeler için 275 mAhg<sup>-1</sup> Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> için 134 mAhg<sup>-1</sup> idi. (An *et al.* 2011)

LiFePO<sub>4</sub>, pH'ın dar bir aralık üzerinde sadece nötral ya da hafifçe temel koşullar altında elde edilebileceği tespit edilmiştir. Sentez reaksiyonu işleminde subkritik su yerine süperkritik su içinde yapılmadığı takdirde, daha küçük ve daha üniform parçacıklar elde edilmiştir. Parçacık boyutu kalma süresi ile şiddetle etkilenmiştir ve hatta bu çalışmada incelenen sınırlı kalma süreleri arasında etkilenmesi göz önüne getirmelidir. Sentez reaksiyonunda ince parçacıklar ile dar yapılı bir dağılımı arzu edildiğinde ise parçacıkların büyüme ve aglomerasyonunu kontrol etmek için çok daha kısa kalma zamanı gerekmektedir. (Lee ve Teja 2005)

Karbon kaplama ve LiFePO<sub>4</sub>' ün parçacık büyüklüğünün indirilmesi ve demir fosfür miktarların uygun artışı, reaksiyon kinetiği ve dolayısıyla LiFePO<sub>4</sub>/C performans oranını açıkça arttırmaktadır. Demir fosfürler lityum iyonde deinsertion/yerleştirilme için hareketsiz olmalarından dolayı demir fosfürler çok yüksek miktarda elektrot kapasitesinin oranını düşürmektedirler (Lin *et al.* 2008).

İlk döngüsünün kapasite kaybına neden olan etkenler (a) bir aktif madde kaybı, (b) SEI oluşumu, (c) ana alaşımda Li tutulması, (d) safsızlık oksitleri ile reaksiyona girmesi ve (e) aktif parçacıkların agregasyonudur. Alaşım anotları geri dönüşümsüz kapasitelerini azaltmak için alaşımlı malzemelerin saflıklarını iyileştirmek, birincil partikül boyutunu artırmak ve (karbon) matrix tarafından yapılan kapasite kaybını azaltmak anahtardır. Alaşım anotların döngülenme performansını geliştirmek için kullanılan metodlar (a) çok

fazlı karışımlar, (b) gözenekli anot yapısı, (c) aktif parçacık boyutunu azaltma, (d) intermetalik fazlar, (e) ince film ve amorf alaşımları, döngülenme-voltaj kontrolü ve (g) bağlayıcı ve elektrolit modifikasyonu. Bunlar arasında, çok fazlı karbon matris nanokompozitler, pratik kullanımı için en çok ümit verici bir performans göstermiştir. (Zhang 2008).

Taşıma sınırlaması ile ilgili ek kapasite kaybını önlemek için uygun kalınlıkta ve AM (aktif madde) yoğunluğuna sahip şekilde yüksek akım uygulamaları için elektrotlar dizayn edilmelidirler (Yu *et al.* 2012).

Suda-çözünebilen bağlayıcı kolayca geleneksel PVDF bağlayıcı yerine olduğunu göstermiştir. 100 döngüden sonra C/12 kapasitesini göz önüne alındığında, Li / MCMB yarım hücrelerin performansları farklı bağlayıcılarıyla kullanarak sırasıyla şöyle düzenlenir : XG> PVDF > Baytron >NaCMC(Calbiochem) > LiCMC (Guerfi *et al.* 2007).

Teklif edilen bileşik bağlayıcı su esaslı bağlayıcı, PA-esaslı ya da lateks SBR + SCMC 'den daha verimli bir madde, ve organik esaslı bağlayıcı olarak PVDF 'ye benzer bir bağlama yeteneğine sahiptir (Lee *et al.* 2007).

PE separator desteği ile kaplanmış malzeme arasındaki arayüzün modifikasyonu için gama ışını irradyasyonu kullanılmıştır. Gama ışınından ışınlanmış PE separatoründen absorbe edilmiş elektrolit önemli ölçüde iyileştirilmiştir (Kim *et al.* 2012)

Katot ile elastomer bağlayıcıdan elde edilmiş geri döndürülemez kapasite kayıpları düşük elektrokimyasal performansı gösterir (Guerfi *et al.* 2007).

Bu yöntem LiFePO<sub>4</sub> elektrot kararlılığını artırabilir ve özellikle de, pil performanslarını iyileştirmekten sonra polarizasyonu azaltabilir. Performans iyileştirmesi SEI ve lityum iyon ardalanması veya de-ardalanmasının şarj transferinin dirençlerini azaltır ve daha kompakt bir elektrot oluşturmak için yardımcı olabilir (Cai *et al.* 2009).

LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> kabuğu olmadan Li (Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>) O<sub>2</sub> elektroduna göre tutma kapasitesini önemli ölçüde geliştirmiştir. LNCAO çekirdeği kabuk yapılı stabil LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> tarafından çevrili olduğundan, döngü esnasında elektrolit çözeltisinde LNCAO üzerine HF saldırı olasılığını önlemek gerekir (Ju and Ryu 2011).

İncelenen malzemeler arasında, karbon kaynağı olarak tartarik asit ile birlikte 0.1 C-oranında 160 mAh g<sup>-1</sup> maksimum boşaltma kapasitesi ile en iyi hücre performansı göstermektedir (Göktepe *et al.* 2010).

En iyi elektrokimyasal performans ile LiFePO<sub>4</sub> / C ince filmler elde etmek için, optimal bir manyetik alanda CD / RF işlemi gerçekleştirmiştir (Bajars *et al.* 2011).

Karbon kaynağı ve indirgeyici madde olarak PEG ve ham malzeme olarak Fe (III) kullanılarak basit ve ucuz bir çözüm yöntemle LiFePO<sub>4</sub>/C ve LiEr<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.98</sub>PO<sub>4</sub>/C katot malzemeleri sentezlenmiştir (Göktepe *et al.* 2011).

Geliştirilmiş taşıma elektrotta yüksek deşarj akımı elde etmek için önemli iken, delithiation sırasında elektrolit ile reaksiyona sokulmasını önlenmek ve istenen kristal yapısını stabilize etmek, uzun kullanım ömrü için önemlidir (Fergus 2010).

Düzlem hedefiyle geleneksel elektrospinning sistemin içsel dezavantajları nedeniyle, bir çalışmada yeni bir elektrospinning sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemde, elyaf çapında ve sabit bir kalınlığa sahip membranları daha düz ve yüksek poroziteli separatörleri imal etmek için bir araya getirilmiştir. Çözelti yoğunluğunun yüksek olması mekanik mukavemetinin yüksek olmasını sağlar; elyaf çapının ince olması mekanik mukavemetinin yüksek olmasını sağlar; ve elyaf çapı ve kalınlığının homojen olması, mekanik mukavemetinin yüksek olmasını sağlar (Yang *et al.* 2009).

Pilin yaşlanması, hücre empedansının artması, güç kaybı ve kapasitesi karmaşık mekanizmalarla yürümektedir. Yüksek sıcaklıklarda, bozulma hızlanır, ama özellikle, şarj sırasında düşük sıcaklıklarda da olumsuz bir etkisi olabilir (Vetter *et al.* 2005).

İncelenen malzemeler arasında, polystyrene (PS) ile sentezlenen  $\text{LiFePO}_4 / \text{C}$ , nano-kürelere 0.1 C bir oranında  $167 \text{ mAh g}^{-1}$  yani en yüksek boşaltma kapasitesinde ve en iyi kapasite oranına sahip olduğu halde en iyi elektrokimyasal performans sergilemiştir. (Yu *et al.* 2012).

Bir mikroemülsiyon yöntemi düzgün ve ince parçacıklar üretmek amacıyla,  $\text{LiFePO}_4 / \text{C}$  kompozit üretmek için kullanılmıştır. Bu sentez yolun en önemli avantajı, reaktanlar bu yağ esaslı çözüm metodu ile daha homojen bir düzeyde karışmaktadır ve tanelerin sentetik işlem sırasında birleşmesi inhibe edilir.

Bu çalışmanın amacı lityum iyon bataryalarda kullanılan  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif materyalini sol-gel metodu ile üretmek, daha sonra bu materyale elektriksel iletkenliği artırmak amacıyla bir karbon kaynağı olarak gliserin eklemek suretiyle elde edilen ürünün elektrokimyasal özelliklerindeki değişimi incelemek şeklinde belirlenmiştir. Çalışmada sol-gel metodu ile gliserinli ve gliserinsiz  $\text{LiFePO}_4$  katot numuneleri üretilmiştir. Daha sonra bu numunelerin CV analizleri ve iletkenlik ölçümleri ile bazı elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca hazırlanan örneklerin morfolojik özellikleri SEM fotoğrafları ile görüntülenmiştir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kimyasal Materyallar

Çalışmada kullandığımız materyallar ve malzemeler:

**Lityum dihidrojen fosfat ( $H_2LiO_4P$ ):**

Molekül ağırlığı 103,93 g/mol, Saflık derecesi 99%. ALDRICH firması.

**Fosforik Asit ( $H_3PO_4$ ):**

Molekül ağırlığı 98,00 g/mol, yoğunluk 1.685 g/mL, Merck

**Demir(III) Sitrata ( $C_6H_5FeO_7$ ):**

Molekül Ağırlığı 244,94 g/mol, saflık derecesi technical grade, ALDRICH firması.

**Gliserin ( $CH_2OHCHOHCH_2OH$ ):**

Molekül ağırlığı 92,095, CARLO ERBA firması.

**Poliviniliden florayd (PVDF) ( $-(C_2H_2F_2)_n-$ ):**

Yoğunluk 25°C 'ta 1,78 g/mL, ALDRICH firması.

**Etilene Karbonat ( $C_3H_4O_3$ ):**

Molekül ağırlığı 88,06 g/mol, saflık derecesi 98%, ALDRICH firması.

**Dimetil karbonat ( $C_3H_6O_3$ ):**

Molekül ağırlığı 90,08 g/mol, Saflık derecesi 99%, ALDRICH firması.

**1.metil-2.pirilidon( $C_5H_9NO$ ):**

Molekül ağırlığı 99,13, saflık derecesi 99,5%. EMPLURA firması.

**Mikrofiber filtre**, kalınlık 47 mm, WHATMAN firması.

### 3.1.2. Cihazlar

Çalışmada kullanılan cihaz ve ekipmanlar ile bunların bazı teknik özellikleri aşağıda sunulmuştur:

#### **Vakumlu etüv:**

Çalışmada nemi ve uçucu bileşenleri katot aktif maddeden uzaklaştırmak için bir vakumlu etüv kullanılmıştır. Cihaz, Gallenkamp firması tarafından üretilmiş olup, maksimum çalışma sıcaklığı 200 °C, maksimum vakum 1020 mili bardır (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** Vakum Fırını

#### **Eldiven kutusu (Glovebox):**

Numunelerin CV analizleri elektrotları nem ve havadan korunmak için bir eldiven kutusu (glove box) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 150 litre hacmindeki eldiven kutusu lokal atelyelerde yaptırılmıştır. Sistemde çalışma sırasında güvenli bir şekilde malzeme girişini sağlamak için kullanılan hava kilidi (air lock) mevcuttur (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2.** Eldiven Kutusu

**Manyetik karıştırıcı:**

Labart SHT-5 marka ısıtıcıly manyetik karıştırıcı Şekil 3.3'te görülmektedir. Manyetik karıştırıcı çeşitli aşamalarda ısıtma ve karıştırma işlemlerinde kullanılmıştır.



**Şekil 3.3.** Manyetik Karıştırıcı

**Vakum Pompası:**

Hazırlanan numunelerden nem ve diğler uçucu bileşenleri uzaklaştırmak, vakumlu etüve vakum sağlamak ve eldiven kutusundaki havayı boşaltmak için bir vakum pompası kullanılmıştır. Kullanılan cihazı için maksimum basınç 2 bar, maksimum vakum 760 mmHg  $\approx$  1,01 bar, KNF Neuberger marka (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Vakum Pompası

**Potansyostat/galvanostat**

Çalışmada CV analizlerini gerçekleştirmek için Gamry Interface 1000 model potansistat/ galvanostat sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Potansyostat

## Fırın

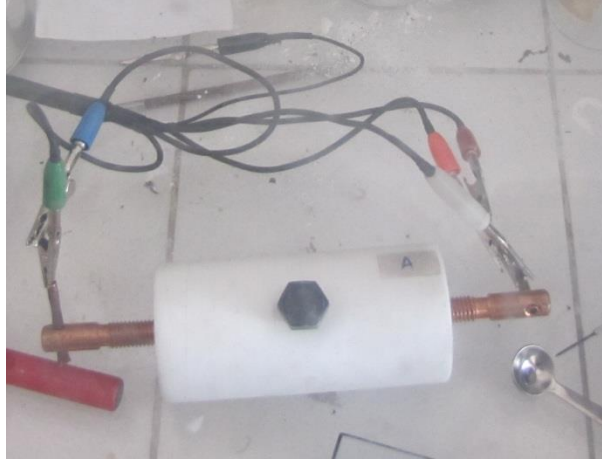
Yüksek sıcaklıkta yapılması gereken katot materyalinin indirgenme işlemi Carbolite marka bir kül fırınında gerçekleştirilmiştir. İndirgen ortamı sağlamak için fırına sürekli argon gazı gönderilmiştir. (Maksimum sıcaklık 1300 °C) (Şekil 3.6)



**Şekil 3.6.** Fırın

## Elektrokimyasal Hücre:

Katot numunelerinin CV analizleri teflondan yapılan silindirik bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Hücrenin iki tarafında birer adet akım toplayıcı bakır çubuklar mevcuttur. Çubuklar vidalı olup iki taraftan sıkıştırılarak pil devresi tamamlanmaktadır (Şekil 3.7). Elektrokimyasal hücre eldiven kutusuna alınarak işlemler başlatılmaktadır.



**Şekil 3.7.** Elektrokimyasal Hücre

### 3.2. Yöntem

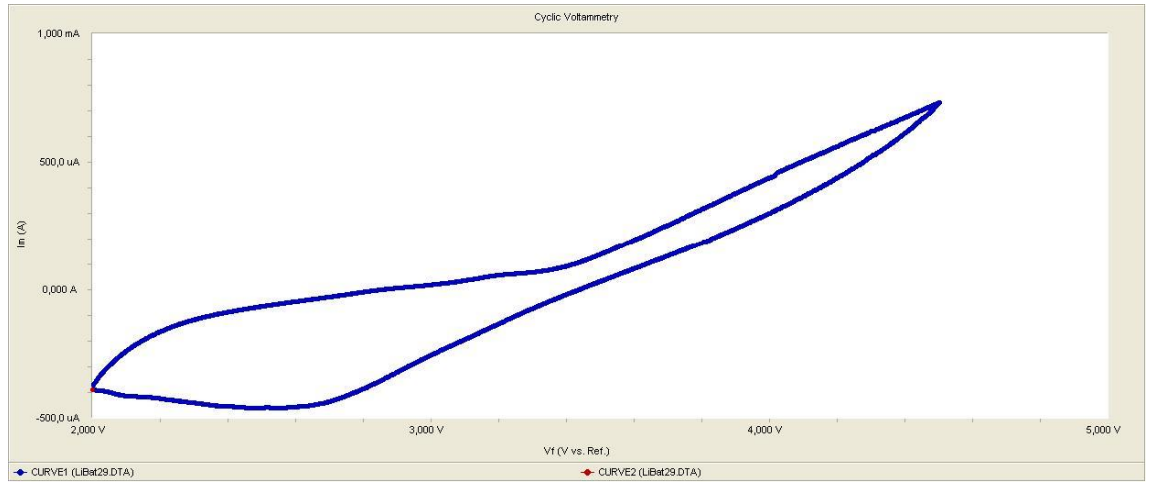
LiFePO<sub>4</sub> maddesinin sentezlemesinde Sol-Gel metodu kullanılmıştır. 0,01 mol Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve 0,02 mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 200 mL su içerisinde 1 saat süreyle 70 °C de çözündürüldü. Bu işlem sırasında karışım manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. 0,03 mol demir (III) sitrat 300 mL su içerisinde 1 saat boyunca 60 ° C'de karıştırıcı ile çözündürüldü. İki çözelti birbirine karıştırıldı ve karışım 24 saat boyunca 60 °C 'de kurutuldu. Bir havan ve tokmak yardımı ile çok iyi öğütmeden sonra, elde edilen malzeme 7 saat boyunca 500-700 ° C'de Argon atmosferinde tutuldu. Elde edilen LiFePO<sub>4</sub>/C katot aktif maddesi gözenekli ve farklı büyüklüklerde parçacıklar şeklinde idi. Sonraki adımda elektrokimyasal hücre oluşturuldu. Bu amaçla katot materyali bir pelet haline getirildi. Pelet hazırlanırken daha önce elde edilen katot aktif madde polivinilidene diflorayd (PVDF), 1-metil 2-pirolidone (yapıştırıcı olarak) ve asetilen siyahı belli miktarlarda hazırlanarak karıştırıldı. Karışım 10 mm çapında dairesel bir alüminyum folyonun bir yüzüne boşluk kalmayacak şekilde yayıldı. Pelet hazır olduktan sonra neminin uzaklaştırılması için vakum fırınında 120 °C ve 400 mili bar vakum altında 3 saat kurutuldu. Elektrokimyasal hücreyi hazırlamak için pelet hava kilidinden eldiven kutusu içine alındı. Eldiven kutusuna dışarıdan hava girişini engellemek için sürekli 0,1 miLİBar gösterge basıncında argon gazı beslendi. Şekil 3.6'da görülen elektrokimyasal hücre içerisine elektrotlar katot (pellet)-separatör-anot sırasında yerleştirildi. Anot olarak

saf lityum kullanıldı. Seperatör olarak ise Whatman Glass Microfibre filtre kağıdı kullanıldı. Kurulan hücrede CV analizleri Gamry Instruments Interface 1000 galvanostat/potentiostat cihazı ile gerçekleştirildi.

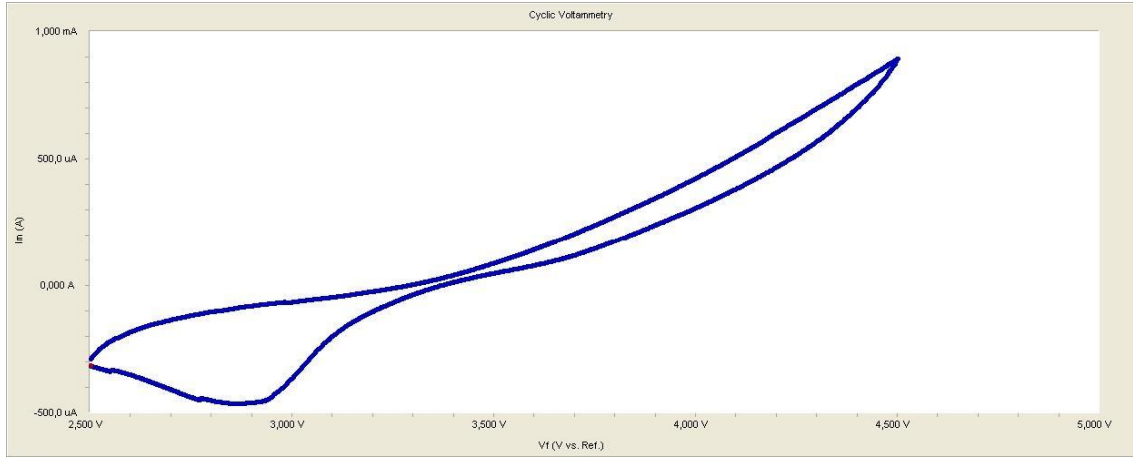
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. CV Analizi

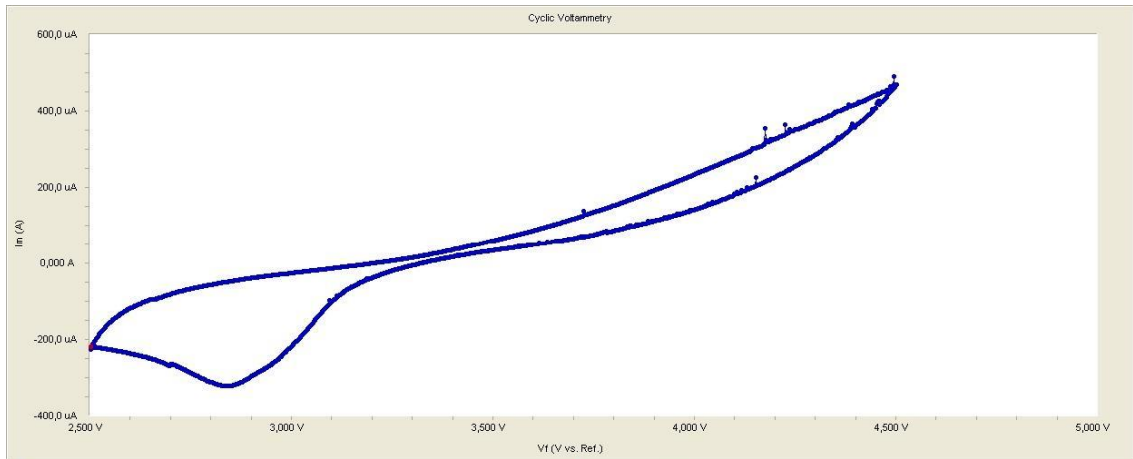
LiFePO<sub>4</sub>/C katot malzemesinin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri analizi (cyclic voltametry:CV) ile ölçülmüş ve elde edilen grafikler Şekil 4.1 – 4.3'te gösterilmiştir. Voltaj aralığı Li/Li<sup>+</sup>'e karşı 2,5 V- 4,5 V arasındadır ve tarama hızı 0,02 mV/s dir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi referans maddede 3,51 V civarında oksidasyon piki başlamakta iken indirgenme piki 3,4 V civarında başlamaktadır. Şekil 4.2'de bu çalışmada üretilen madde için oksidasyon piki 3,35 V'dan başlamakta ve indirgenme piki 3,3 V'dan başlamaktadır. Şekil 4.3'de ise akım artırılmış ve deney 6 mA de başlamıştır. 3,4 V civarında oksidasyon piki başlamakta iken; indirgenme piki 3,2 V dan başlamaktadır. Bu sonuçlara göre gliserinli madde referans maddeye göre daha iyi döngüsel stabiliteye sahiptir.



**Şekil 4.1.** Gliserinsiz numunenin CV eğrisi, (1 mA de, 2,0 V – 4,5 V)



**Şekil 4.2.** Gliserinli numunenin CV eğrisi, (1 mA de, 2,0 V – 4,5 V)

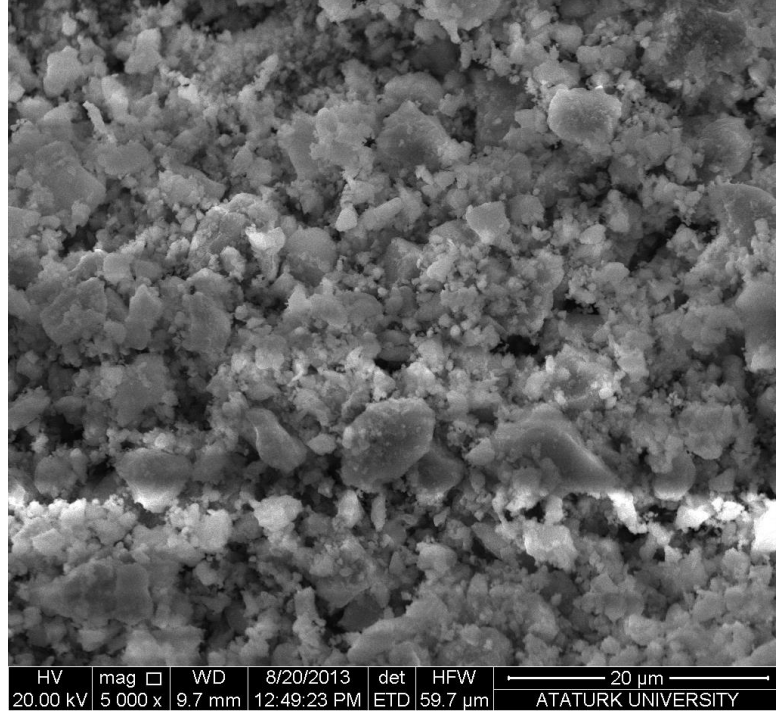


**Şekil 4.3.** Gliserinli numunenin CV eğrisi, (6 mA de, 2,5V – 4,5V)

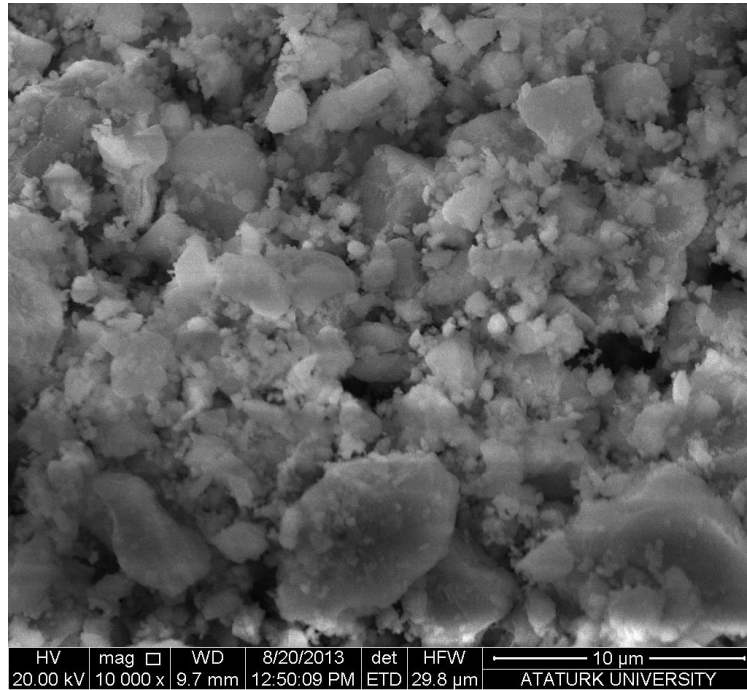
## 4.2. Morfoloji

600 °C de sentezlenen bileşik katot morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gözlenmiştir. Bu mikro metre ölçekte farklı partikül boyutlarına sahip  $\text{LiFePO}_4$  tozları Şekil 4.4 – 4.11'e görülebilir. Şekil 4.4 – 4.7'arası referans (gliserinsiz) maddeye ait iken, 4.8 – 4.11'e gliserinli örneğe yani karbon kaynağı olarak gliserinle üretilen  $\text{LiFePO}_4$  tozuna aittir. Şekillerden görüldüğü gibi gliserinli örnekte çok ince karbon partikülleri referans maddeye göre daha rahat gözükmedirler ve bu sonuç

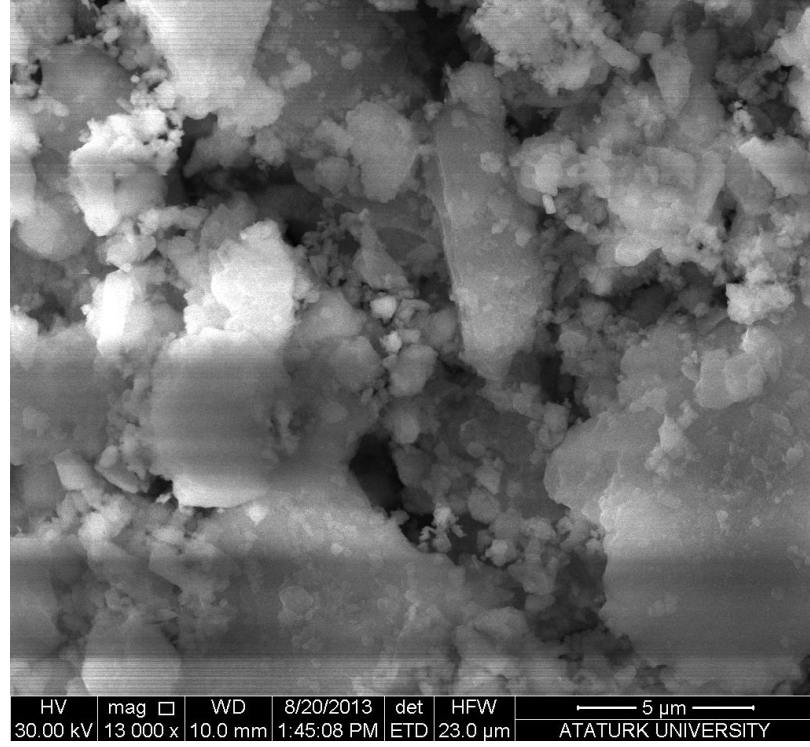
gliserinli numunenin karbon dağılımı açısından referans maddeye göre daha iyi homojen olduğunu göstermektedir.



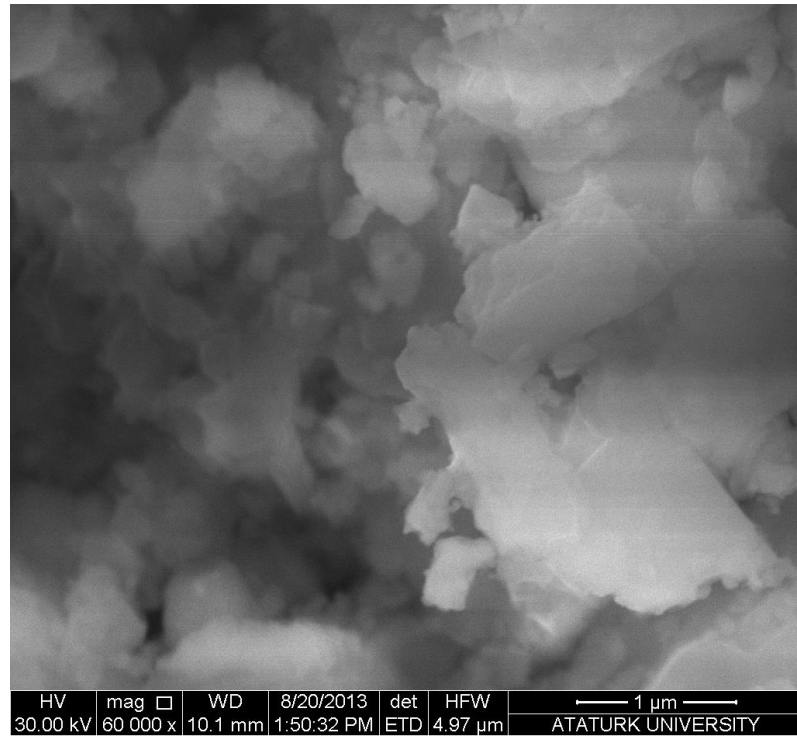
Şekil 4.4. Gliserinsiz numunenin SEM fotoğrafı, x 5000



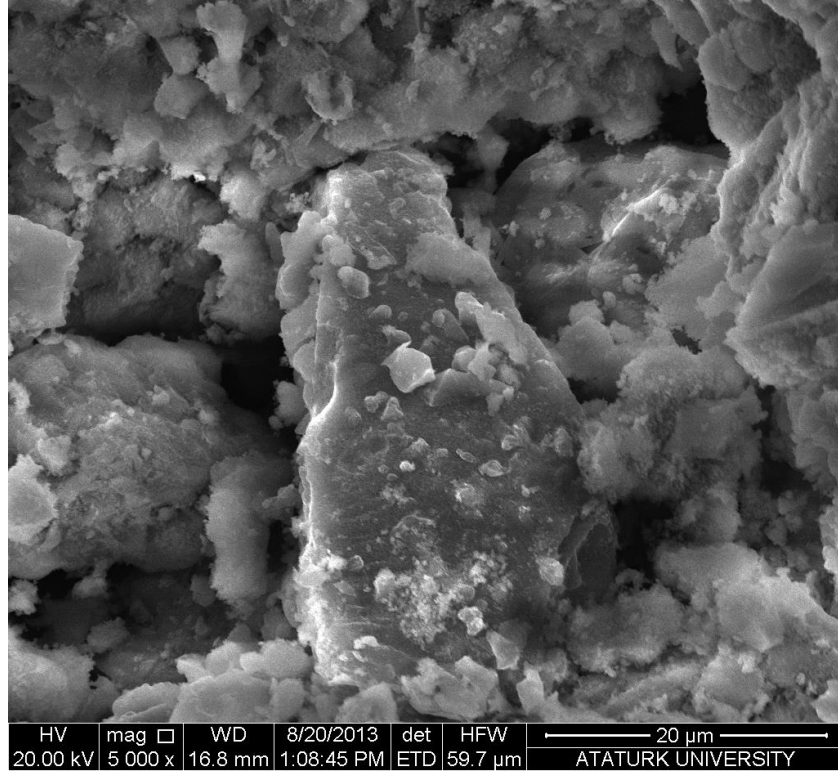
Şekil 4.5. Gliserinsiz numunenin SEM fotoğrafı, x 10000



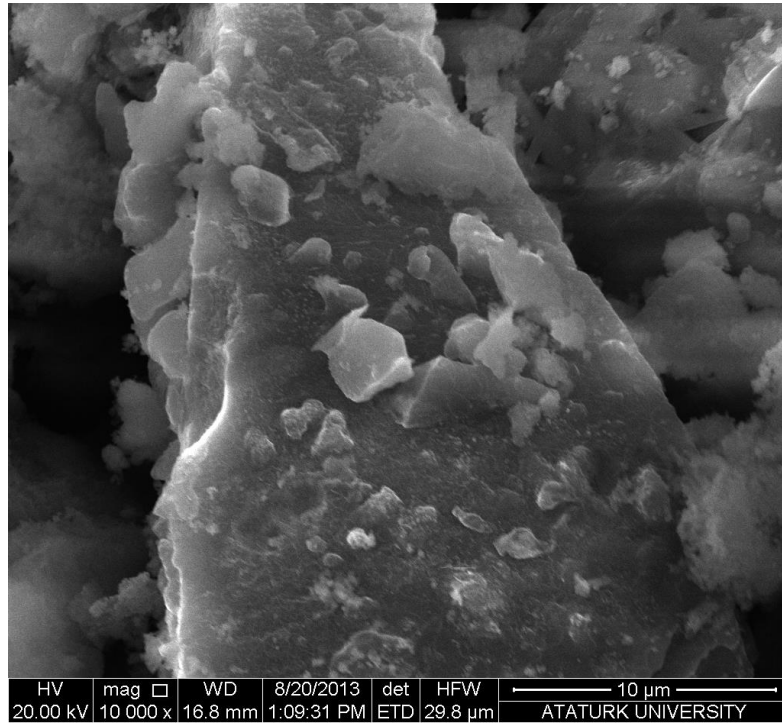
Şekil 4.6. Gliserinsiz numunenin SEM fotoğrafı, x 13 000



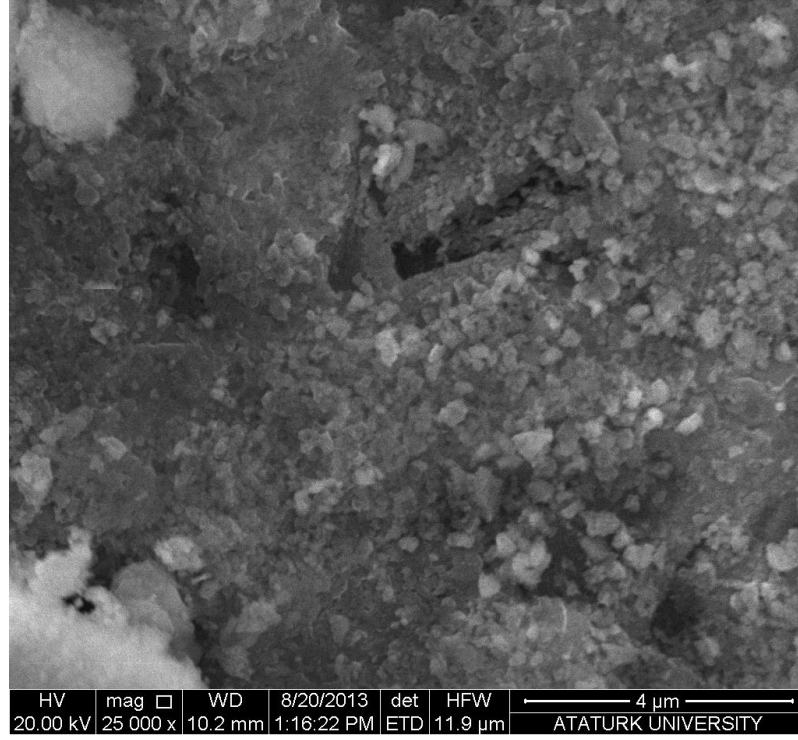
Şekil 4.7. Gliserinsiz numunenin SEM fotoğrafı, x 60 000



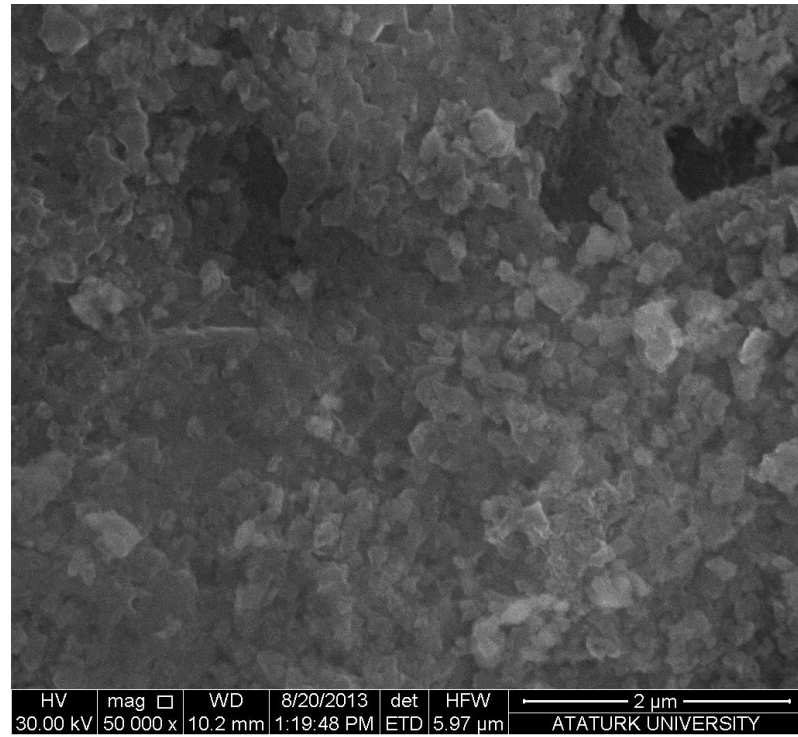
Şekil 4.8. Gliserinli numunenin SEM fotoğrafı, x 5000



Şekil 4.9. Gliserinli numunenin SEM fotoğrafı, x 10000



**Şekil 4.10.** Gliserinli numunenin SEM fotoğrafı, x 25000



**Şekil 4.11.** Gliserinli numunenin SEM fotoğrafı, x 50000

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada gliserin katkılı ve gliserinsiz Lityum demir fosfat katot üretimi gerçekleştirilmiştir. Katot aktif maddenin hazırlanmasında sol-gel metodu kullanılmıştır.

Elde edilen katot aktif materyalin elektrokimyasal performansını incelemek için çevrimsel voltametri (CV) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen örneklerin SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Sonuç olarak lityum demir fosfat katotlardan beklenen performans özelliklerini gösteren lityum demir fosfat katot örnekleri laboratuvar şartlarında hazırlanabilmiştir. Katot örnekleri gliserin katkılı ve katkısız olarak üretilmiştir. Gliserin katkılı katot aktif maddesinin daha yüksek akım performansı gösterdiği gözlenmiştir.

**KAYNAKLAR**

- An, Y. and Zuo, P. and Cheng, X. and Liao, L. and Yin, G., 2011. Preparation and Properties of Ionic-Liquid Mixed Solutions as a Safety Electrolyte for Lithium Ion Batteries, *Journal of Electrochemical Science* 6, 2398 – 2410.
- Anonymous, 2013. <http://www.digikey.com/us/en/techzone/power/resources/articles/a-designer-guide-lithium-battery-charging.html>.
- Aubarch, D. and Goger, Y. and Lu, Z. and Schechter, A., Chusid, O. and Gizbar, H. and Cohen, Y. and Ashkenazi, V. and Moshkovich, M. and Turgeman, R. Levi, E., 2001. A short review on the comparison between Li battery systems and rechargable magnesium battery technology, *Journal of Power Sources* 97–98, 28–32.
- Aurbach, D. and Markovsky, B. and Salitra, G. and Markevich, E. and Talyossef , Y. and Koltypin, M. and Nazar, L. and Ellis, B. and Kovacheva, D., 2007. Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 165, 491–499.
- Aurbach, D. and Markovsky, B. and Salitra, G. and Markevich, E. and Talyossef, Y. and Koltypin, M. and Nazar, L. and Ellis, B. and Kovacheva, D., 2007. Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 165, 491–499.
- Aurbach, D. and Talyosef, Y. and Markovsky, B. and Markevich, E and Zinigrad, E. and Asraf, L. and Gnanaraj, J.S. and Kim, H., 2004. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review, *Journal of Electrochimica Acta* 50, 247–254.
- Bajars, G. and Kucinskis, G. and Smits, J. and Kleperis. J., 2011. Physical and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C thin films deposited by direct current and radiofrequency magnetron sputtering, *Journal of Solid State Ionics* 188, 156–159.
- Balaji, S. and Mutharasu, D. and Sankara Subramanian, N. and Ramanathan, K., 2009. A review on microwave synthesis of electrode materials for lithium-ion batteries, *Journal of Ionics*, 765–777.
- Blomgren, G.E., 2003. Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 119–121, 326–329.
- Cai, Z.P. and Liang, Y. Li, W.S. and Xing, L.D and Liao, Y.H., 2009. Preparation and performances of LiFePO<sub>4</sub> cathode in aqueous solvent with polyacrylic acid as a binder, *Journal of Power Sources* 189, 547–551.
- Casas, CH. and Li, W., 2012. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *Journal of Power Sources* 208, 74–85.
- Chen, J. and Yan, L. and Yue, B., 2012. Nano-layered LiFePO<sub>4</sub> particles converted from nano-layered ferrous phenylphosphonate templates, *Journal of Power Sources* 209, 7– 14.
- Chena, J. and Zhaoa, H. and Chena, N. and Wangc, X. and Wanga, J. and Zhanga, R. and Jin, Ch., 2012. A novel FeAs anode material for lithium ion battery, *Journal of Power Sources* 200, 98– 101.

- Courtel, F. M. and Niketic, S. and Duguay, D. and Abu-Lebdeh, Y. and Davidson, I. J., 2011. Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 196, 2128–2134.
- Fergus, F.W., 2010. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 195, 939–954.
- Fergus, J.W., 2010, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 195, 939–954.
- Fergus, J.W., 2010. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 195, 4554–45.
- Fey, G. T. and Tu, H. and Huang, K. and Lin, Y. and Kao, H. and Chan, Sh., 2012. Particle size effects of carbon sources on electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C composites, *Journal of Solid State Electrochem* 16, 1857–1862.
- Fey, G.T. and Chen, Y.G. and Kao, H., 2009. Electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> prepared via ball-milling, *Journal of Power Sources* 189, 169–178.
- Fu, L.J. and Liu, H. Li, C. and Wu, Y.P. and Rahm, E. and Holze, R. and Wu H.Q., 2006. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries, *Journal of Solid State Sciences* 8, 113–128.
- Göktepe, H. and Şahan, H. and Kılıç, F. and Patat, Ş., 2010. Improved of cathode performance of LiFePO<sub>4</sub>/C composite using different carboxylic acids as carbon sources for lithium-ion batteries, *Journal of Ionics* 16, 203–208.
- Göktepe, H. and Şahan, H. and Ulgen, A. and Patat, Ş., 2011. Synthesis and Electrochemical Properties of Carbon-Mixed LiEr<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.98</sub>PO<sub>4</sub> Cathode Material for Lithium-ion Batteries, *Journal of Material Science Technology* 27 (9), 861-864.
- Guerfi, A. and Kaneko, M. and Petitclerc, M. and Mori, M. and Zaghbi, K., 2007. LiFePO<sub>4</sub> water-soluble binder electrode for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 163, 1047–1052.
- Huang, X. and Wang, L and Liao, H. and Meng, R & Li, J. and He, X., 2012. Charge rate influence on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> electrode with redox shuttle additive in electrolyte, *Journal of Ionics* 18, 501–505.
- Ishikawa, M. and Sugimoto, T. and Kikuta, M. Ishiko, E. and Kono, M., 2006. Pure ionic liquid electrolytes compatible with a graphitized carbon negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 162, 658–662.
- Jayaprakash, N. and Sathiyarayanan, K. and Kalaiselvi, N., 2007, A novel approach to explore Zn based anodes for lithium-ion battery applications, *Journal of Electrochimica Acta* 52, 2453–2460.
- Jin, E.M. and Jin, B. and Jun, D. and Park, K. and Gu, H. and Kim, K., 2008. A study on the electrochemical characteristics of LiFePO<sub>4</sub> cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method, *Journal of Power Sources* 178, 801–806.
- Ju, J. and Ryu, K., 2011. Synthesis and electrochemical performance of Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)<sub>0.8</sub>(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> with core-shell structure as cathode material for Li-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 7985–7992.
- Jugović, D. Mitrić, M. and Kuzmanović, M. and Cvjetičanin, N. and Marković, S. and Škapin, S. and Uskoković, D., 2012. Rapid crystallization of LiFePO<sub>4</sub> particles by facile emulsion-mediated solvothermal synthesis, *Journal of Powder Technology* 219, 128–134.

- Kim, H. and Kim, H. and Kim, S. and Park, K. and Kim, J. and Jeon, S. and Kang, K., 2012. Nano-graphite platelet loaded with LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles used as the cathode in a high performance Li-ion battery, *Journal of Carbon* 50, 1966–1971.
- Kim, K. and Kim, J. and Park, M. and Kwon, H. and Kim, H. Kim, Y., 2012. Enhancement of electrochemical and thermal properties of polyethylene separators coated with polyvinylidene fluoride–hexafluoropropylene co-polymer for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 198, 298–302.
- Lai, CH. and Xu, Q and Ge, H. and Zhou, G. and Xie, J., 2008. Improved electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C for lithium-ion batteries with two kinds of carbon sources, *Journal of Solid State Ionics* 179, 1736–1739.
- Lee, J. and Chu, Y. and Peng, X. and Wang, F. and Yang, C. and Li, C., 2007. A novel and efficient water-based composite binder for LiCoO<sub>2</sub> cathodes in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 173, 985–989.
- Lee, J. and Teja, A. S., 2005. Characteristics of lithium iron phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) particles synthesized in subcritical and supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids* 35, 83–90.
- Lee, J. And Teja, A.S., 2005. Characteristics of lithium iron phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) particles synthesized in subcritical and supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids* 35, 83–90.
- Li, J. and Suzuki, T. and Naga, K. and Ohzawa, Y. and Nakajima, T., 2007. Electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> modified by pressure-pulsed chemical vapor infiltration in lithium-ion batteries, *Journal of Materials Science and Engineering B* 142, 86–92.
- Li, X. and Kang, F. and Bai, X. and Shen, W., 2007. A novel network composite cathode of LiFePO<sub>4</sub>/multiwalled carbon nanotubes with high rate capability for lithium ion batteries, *Journal of Electrochemistry Communications* 9, 663–666.
- Lin, Y. and Gao, M.X. and Zhu, D. and Liu, Y.F. and Pan, H.G., 2008. Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C, *Journal of Power Sources* 184, 444–448.
- Lin, Y. and Gao, M.X. and Zhu, D. and Liu, Y.F. and Pan, H.G., 2008. Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C, *Journal of Power Sources* 184, 444–448.
- Liu, D and Trottier, J. and Charest, P. and Fréchette, J. and Guerfi, A. and Mauger, A. and Julien, C.M. and Zaghib, K., 2012. Effect of nano LiFePO<sub>4</sub> coating on LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> 5 V cathode for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources* 204, 127–132.
- Liu, H. and Yang, H. and Li, J., 2010. A novel method for preparing LiFePO<sub>4</sub> nanorods as a cathode material for lithium-ion power batteries. *Journal of Electrochimica Acta*, 55, 1626–1629.
- Pei, B. and Wang, Q. and Zhang, W. and Yang, Z. and Chen, M., 2011. Enhanced performance of LiFePO<sub>4</sub> through hydrothermal synthesis coupled with carbon coating and cupric ion doping, *Journal of Electrochimica Acta* 56, 5667–5672.
- Poizot, P. and Laruelle, S. and Grugeon, S. and Dupont, L. And Tarascon, J-M., 2001. Searching for new anode materials for the Li-ion technology: time to deviate from the usual path, *Journal of Power sources* 97–98, 235–239.

- Ren, Y. and Bruce, P.B., 2012. Mesoporous LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium ion batteries, *Journal of Electrochemistry Communications* 17, 60–62.
- Sharma, N. Du, G. and Studer, A.J. and Guo, Z. and Peterson, V.K., 2011. In-situ neutron diffraction study of the MoS<sub>2</sub> anode using a custom-built Li-ion battery, *Journal of Solid State Ionics* 199–200, 37–43.
- Shim, J. and Striebel, K., 2003. Cycling performance of low-cost lithium ion batteries with natural graphite and LiFePO<sub>4</sub>, *Journal of Power Sources* 119–121, 955–958.
- Shim, E. and Nam, T. and Kim, J. and Kim, H. and Moon, S., 2007. Effects of functional electrolyte additives for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 172, 901–907.
- SIMON, G.K. and GOSWAMI, T., 2010. Improving Anodes for Lithium Ion Batteries, *Journal of Metallurgical and Materials Transactions A* 42(1), 231–238.
- Talyosef, Y. and Markovsky, B. and Salitra, G. and Aurbach, D. and Kim, H.-J. and Choi, S., 2005. The study of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 5-V cathodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 146, 664–669.
- Verma, B. and Maire, P. and Novak, P., 2010. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion Batteries, *Journal of Electrochimica Acta* 55, 6332–6341.
- Vetter, J. and Novák, P. and Wagner, M.R. and Veit, C. and Moller, K.C. and Besenhard, J.O. and Winter, M. and Wohlfahrt-Mehrens, M. and Vogler, C. and Hammouche, A., 2005. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 147, 269–281.
- Wang, G. S. and Needham, S. and Yao, J. and Wang, J.Z. and Liu, R.S. and Liu H.K., 2006. A study on LiFePO<sub>4</sub> and its doped derivatives as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 159, 282–286.
- Wang, L. and Wang, H. and Liu, Z. and Xiao, CH. and Dong, Sh. and Han, P. and Zhang, Zh. and Zhang, X. and Bi, C. and Cui, G., 2010. A facile method of preparing mixed conducting LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites for lithium-ion batteries, *Journal of Solid State Ionics* 181, 1685–1689.
- Wu, Y. and Jiang, CH. and Wan, CH. and Tsuchida, E., 2000. Effects of catalytic oxidation on the electrochemical performance of common natural graphite as an anode material for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications* 2, 272–275.
- Wu, Y.P. and Rahm, E. and Holze, R., 2003. Carbon anode materials for lithium ion batteries, *Journal of power* 114, 228–236.
- Xiang, H.F. Jin, Q.Y. and Wang, R. Chen, C.H. and Ge X.W., 2008. Nonflammable electrolyte for 3-V lithium-ion battery with spinel materials LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, *Journal of Power Sources* 179, 351–356.
- Xu, Zh. and Xu, L. and Lai, Q. and Ji, X., 2007. A PEG assisted sol–gel synthesis of LiFePO<sub>4</sub> as cathodic material for lithium ion cells, *Journal of Materials Research Bulletin* 42, 883–891.
- Yang, C. and Jia, ZH. and Guan, ZH. and Wang, L., 2009. Polyvinylidene fluoride membrane by novel electrospinning system for separator of Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 189, 716–720.

- Yang, C. and Jia, Zh. and Guan, Zh. and Wang, L., 2009. Polyvinylidene fluoride membrane by novel electrospinning system for separator of Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 189, 716–720.
- Yang, J. and Wang, J. and Wang, D. And Li, X. and Geng, D. and Liang, G. and Gauthier, M. and Li, R. and Sun, X., 2012. 3D porous LiFePO<sub>4</sub>/graphene hybrid cathodes with enhanced performance for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 208, 340–344.
- Yao, M. and Okunob, K. and Iwaki T. and Kato M. and Tanase, S. and Emurab, K. and Sakai T., 2007. LiFePO<sub>4</sub>-based electrode using micro-porous current collector for high power lithium ion battery, *Journal of Power Sources* 173, 545–549.
- Yi, T. and Jiang, L. and Shu, J. and Yue, C. and Zhu, R. and Qiao, H., 2010. Recent development and application of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as anode material of lithium ion battery, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71, 1236–1242.
- Yi, T. and Hao, Ch and Yue, C. and Zhu, R. and Shu, J., 2009. A literature review and test: Structure and physicochemical properties of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by different temperatures for lithium ion battery, *Journal of Synthetic Metals* 159, 1255–1260.
- Yu, S. and Chung, Y. and Song, M. and Nam, J. and Cho, W., 2012. Investigation of design parameter effects on high current performance of lithium-ion cells with LiFePO<sub>4</sub>/graphite electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 42, 443–453.
- Yu, Sh. and Dan, Sh. and Luo, G. and Liu, W. and Luo, Y. and Yu, X. and Fang, Y., 2012. Synthesis, characterization, and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode materials for lithium ion batteries using various carbon sources: best results by using polystyrene nano-spheres, *Journal of Solid State Electrochemical* 16, 1675–1681.
- Zaghib, K. and Striebel K. and Guerfia, A. and Shim, J. and Armand, M. and Gauthier, M., 2004. LiFePO<sub>4</sub>/polymer/natural graphite: low cost Li-ion batteries, *Journal of Electrochimica Acta* 50, 263–270.
- Zhang, Sh. 2006. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 162, 1379–1394.
- Zhang, W., 2011, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 196, 13–24.
- Zhang, X.N. and Huang, P.X. and Li, G.R. and Yan, T.Y. and Pan, G.L. and Gao X.P., 2007. Si–AB<sub>5</sub> composites as anode materials for lithium ion batteries, *Journal of Electrochemistry Communications* 9, 713–717.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Hesam ARABZADEH, 1987 İnan, Gilan, Taleş doğumlu olup, 2004 yılında girdiği Tahran Güney Özgür İslami Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Petrol Mühendisliği bölümünden 2010 yılında mezun olarak 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans programına başlamıştır.