T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

LİTYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN LİFEPO_4 BİLEŞİĞİNİN İLETKENLİĞİNİN ARTIRILMASI

Hazırlayan
Serkan ŞEN

Danışman
Prof Dr Şaban PATAT

Yüksek Lisans Tezi

MAYIS 2014
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

LİTYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN LİFEPO$_4$ BİLEŞİĞİNİN İLETKENLİĞİNİN ARTIRILMASI

Hazırlayan
Serkan ŞEN

Danışman
Prof Dr Şaban PATAT

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından

FBY-10-3315 kodlu proje ile desteklenmiştir

Mayıs 2014
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı

Serkan ŞEN

İmza



YÖNERGEYE UYGUNLUK

Lityum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan $LiFePO_4$ Bileşiğinin İletkenliğinin Artırılması adlı Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Serkan ŞEN

Danışman

Prof. Dr. Şaban PATAT

Kimya ABD Başkanı

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. Şaban PATAT danışmanlığında **Serkan ŞEN** tarafından hazırlanan "**Lityum İyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan $LiFePO_4$ Bileşiğinin İletkenliğinin Artırılması**" adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

17 /06 /2014

JÜRİ:

Danışman	: Prof. Dr. Şaban PATAT	.....
Üye	: Prof. Dr. Ahmet ÜLGEN	.....
Üye	:Yrd. Doç. Dr. Halil ŞAHAN	.....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 15/07/2014 tarih ve 2014/32-16 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

15/07/2014

Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca farklı bakış açıları ve bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bu günlere gelmemde en büyük katkı sahibi sayın hocam Prof. Dr. Şaban PATAT'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Halil ŞAHAN ve Uzm Fatma Kılıç Dokan'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FBY-10-3315) teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Serkan ŞEN

Kayseri, Şubat 2014

LİTYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN $LiFePO_4$ BİLEŞİĞİNİN İLETKENLİĞİNİN ARTIRILMASI

Serkan ŞEN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2014

Danışman: Prof. Dr. Şaban PATAT

ÖZET

Katot aktif maddelerden olivin $LiFePO_4$; ucuz, çevre dostu, termal olarak kararlı, toksik olmayan ve üstün elektrokimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Ancak akım yoğunluğunun düşük olması, olivin $LiFePO_4$ bileşiğinin pratik olarak kullanımını sınırlamaktadır. Düşük akım yoğunluğu, genel olarak $LiFePO_4$ bileşiğinin iyonik ve elektronik iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu problemleri ortadan kaldırmak için sentez yönteminin optimizasyonu, karbon kaplama, tanecik boyutunun küçültülmesi, toz metal ilavesi, yüksek değerli iyon katkılama ve karbotermal yöntemle iletken yüzey fazı oluşturma gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada $LiFePO_4$ bileşiğinin akım yoğunluğunu artırmak için karbon kaplama metodu kullanıldı. Bu amaçla anaç $LiFePO_4$ ve karbon kaplı $LiFePO_4$/C kompozit, hidrotermal metot kullanılarak başarılı şekilde sentezlendi. Sentezde karbon kaynağı olarak şeker ve polietilen glikol (PEG) kullanıldı.

Bileşiklerin yapısı, kristal boyutu ve örgü parametresi XRD ölçümü ile belirlendi. Yüzey morfolojisi ve tanecik boyutu taramalı elektron mikroskobu ile ölçüldü. İletkenlik, doğrusal potansiyel taramalı voltametri metodu ile belirlendi. $LiFePO_4$/C kompozitin karbon miktarı 750^oC de havada ısıtılarak belirlendi.

Karbon kaplamanın olivin $LiFePO_4$ bileşiğinin şarj-deşarj akım yoğunluğuna olan etkisi, 0.1C-5C (17-850 mA g^{-1}) akım yoğunluğu ve 2.2-4.2 V voltaj aralığında incelendi. Elektrokimyasal sonuçlar, karbon kaplamanın akım yoğunlu artışına neden olduğunu göstermiştir. Karbon kaynağı olarak şeker, PEG ve şeker+PEG kullanarak sentezlenen $LiFePO_4$/C ve anaç $LiFePO_4$ maddesi için 0.1 C (17 mA g^{-1}) akım yoğunluğunda sırasıyla 161, 156, 153 ve 129 mAh.g^{-1} deşarj kapasitesi elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Lityum İyon Piller, $LiFePO_4$, Karbon Kaplama

IMPROVING THE CONDUCTIVITY OF $LiFePO_4$ AS CATHODE ACTIVE MATERIALS USED FOR LITHIUM ION BATTERIES

Serkan ŞEN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, February 2014

Supervisor: Prof. Dr. Şaban PATAT

ABSTRACT

Among the cathode materials used for Li-ion applications, olivine $LiFePO_4$ attracts the most interests due to its excellent electrochemical properties, as well as its low cost, non-toxicity, excellent thermal stability and environment friendliness. Unfortunately, the poor rate performance of $LiFePO_4$ limits its practical application. The major reason for its poor rate capability can be attributed to its intrinsically poor electronic and ionic conductivity. To overcome these problems, several strategies are implemented such as optimization of synthetic procedures, carbon coating, particle size minimization, metal powder addition, doping with supervalent ions and carbothermal formation of the surface conducting phase.

In the present work, carbon coating method was used to improve the rate performance of $LiFePO_4$. For this purpose, bare $LiFePO_4$ and carbon coated $LiFePO_4$/C composite were synthesized successfully by using hydrothermal method. During the synthesis sugar and polyethlene glycol were used as carbon sources.

The lattice parameters, crystalline size and structure of the compounds was determined by XRD measurement. The surface morphology and particle size was determined by the scanning electron microscope. The conductivity of the products was measured by linear potential sweep voltammetry method. Carbon content of $LiFePO_4$/C was determined by heating it at 750^oC in air.

The effect of the carbon coating on the charge-discharge rate performance of olivine $LiFePO_4$/C composite was investigated in the range of 2.2 - 4.2 V at different rates, 0.1C-5C (17-850 mA g^{-1}). The electrochemical results indicate that carbon coating lead to increase its rate performance. $LiFePO_4$/C composites, synthesized by using sugar, PEG and sugar plus PEG as carbon sources, show the dicharge capacity of 161, 156 and 153 mAh.g^{-1} at 0.1 C-rate (17 mA g^{-1}) respectively, as compared to 129 mAh.g^{-1} for bare $LiFePO_4$

Keywords: Lithium Ion Batteries, $LiFePO_4$, Carbon Coating.

İÇİNDEKİLER

LİTYUM İYON PİLLERDE KATOT AKTİF MADDE OLARAK KULLANILAN $LiFePO_4$ BİLEŞİĞİNİN İLETKENLİĞİNİN ARTIRILMASI

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK i
YÖNERGEYE UYGUNLUK ii
ONAY : iii
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR iv
ÖZET v
ABSTRACT vi
İÇİNDEKİLER vii
TABLOLAR LİSTESİ ix
ŞEKİLLER LİSTESİ x
GİRİŞ 1
1. BÖLÜM 3
GENEL BİLGİLER 3
1.1 Enerji Depolama Sistemleri 3
1.2 Piller 5
1.3. Lityum İyon Pilleri 6
1.3.1. Anot Aktif Maddeler 9
1.3.2. Elektrolitler 11
1.3.3. Ayıraç (Separator) 14
1.3.4. Emniyet Araçları 14
1.3.5. Katot Aktif Maddeler 15
1.3.1.1. Olivin Yapısı, $LiFePO_4$ 16
2. BÖLÜM 21
MATERYAL VE METOD 21
2.1. Giris 21
2.2. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C Bileşiklerinin Sentezlenmesi 21
2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu 22
2.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD) 22
2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri 22

2.3.3. Elementel Analiz 22
2.3.4. İletkenlik Ölçümü 23
2.3.5 Karbon Miktarı Tayini 23
2.4. Elektrokimyasal Çalışmalar 24
2.4.1 Elektrolitin Hazırlanması 24
2.4.1.1. Etilen Karbonatın Saflaştırılması [48] 25
2.4.1.2. Dietil Karbonatın Saflaştırılması [48] 25
2.4.2. Anot ve Katodun Hazırlanması 25
2.4.2.1. Anotun Hazırlanması 25
2.4.2.2. Katotun Hazırlanması 25
2.4.2.2.1 Asetilen Siyahının Saflaştırılması [48] 26
2.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler 29
3. BÖLÜM 31
BULGULAR VE TARTIŞMA 31
3.1. Karbon Kaplanmış $LiFePO_4$/C Kompoziti 31
4.BÖLÜM 37
SONUÇLAR 37
4.1. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C Katot Aktif Maddeleri 37
KAYNAKLAR 39
EK 44
ÖZGEÇMİŞ 51

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.Elektrolitlerde kullanılan bazı çözücülerin fiziksel özellikleri 130

Tablo 1.2. Susuz elektrolitlerde kullanılan bazı lityum tuzları 20

Tablo 3.2. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C bileşiklerinin karbon miktarı, kristal boyutu, tanecik boyutu, DC iletkenliği ve deşarj kapasitesi değerleri 28

Tablo 3.1. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C bileşiklerinin birim hücre parametreleri 32

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Enerji depolama sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması [1]..... 3

Şekil1.2. Ragone diyağramı: enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması [2]..... 4

Şek1.3. Doldurulabilir pillerin kütlesel ve hacimsel enerji yoğunlukları [3]..... 6

Şekil 1.4 (a) Metalik lityum ve (b) Grafit veya bir içerme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme..... 7

Şekil 1.5. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda şarj/deşarj olayının şematik gösterimi 8

Şekil 1.6. a) Silindir, b) Düğme, c) Prizmatik ve d) İnce film lityum iyon pilleri [3]. 9

Şekil 1.7 Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler 11

Şekil 1.8. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri..... 12

Şekil 1.9. $LiFePO_4$ bileşiğinin kristal yapısı: kırmızı renk Li atomunu, mavi Fe atomunu ve sarı P atomunu göstermektedir [23]..... 17

Sekil 1.10. $LiFePO_4$ ve $FePO_4$ bileşiklerinin kristal yapısı [23]. 18

Şekil 2.1. 1 M $LiPF_6$ elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi..... 24

Şekil 2.2. Gaz manifold hattı (Schlenk hattı) 27

Şekil 2.3 Argon Gaz Kabini (Glove box)..... 28

Şekil 2.4. Pil yapım basamakları 29

Şekil 2.5. Pil düzeneği..... 29

Şekil 3.1. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C bileşiklerinin XRD toz desenleri: a) 200^oC'de 4 saat hidrotermal olarak ısıtılmış $LiFePO_4$ başlangıç karışımı b) saf $LiFePO_4$ c) %20 şeker ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$ d)%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$ ve e) %20 şeker +%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$ 32

Şekil 3.2 $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompozitinin SEM görüntüleri:

a) 200°C'de 4 saat hidrotermal olarak ısıtılmış $LiFePO_4$ başlangıç karışımı b) saf $LiFePO_4$ c) %20 şeker ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$/C d)%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$/C ve e) %20 şeker +%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$/C 34

Şekil 3.3. Li|1M$LiPF_6$(EC-DEC)|$LiFePO_4$ veya $LiFePO_4$/C pilinin 17 $mA.g^{-1}$ (=0.1C) akım yoğunluğu ve 2.2-4.2 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri..... 35

Şekil 3.4. Li|1M$LiPF_6$(EC-DEC)|$LiFePO_4$ veya $LiFePO_4$/C pilinin değişik akım yoğunluğu (17-850 $mA.g^{-1}$) ve 2.2-4.2 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri $LiFePO_4$ bileşiğinin tanecik boyutunu küçülttüğü, iletkenliği ve şarj/deşarj kapasitesini artırdığı bulunmuştur. 36

GİRİŞ

Günümüzde dünya, enerji ihtiyacını büyük oranda fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil yakıtlar hızla tükenmekte ve çevre için önemli bir kirlilik unsuru oluşturmaktadır. Fosil yakıtların yanma ürünü olarak açığa çıkan SO_X, CO_X ve NO_X gibi gazların atmosferdeki miktarının artması; asit yağmurlarına, ozon tabakasının zarar görmesine, sera etkisine ve atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin miktarının artmasına sebep olmaktadır. Yanma ürünleri kadar önemli olan diğer bir unsur da ısı kirliliğidir. Her tür yanma sonucu açığa çıkan ısı küresel ısınmayı tetiklemektedir. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması, artan enerji talebi, küresel ısınma ve çevre kirliliği gibi faktörler enerji depolama ve yenilenebilir enerjinin dönüşümü ile ilgili araştırmaları artırmıştır. Güneş, rüzgâr, deniz dalgası ve su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının zaman, yer ve mevsime göre değişkenlik göstermesi bunlardan üretilen enerjinin depolanmasını zorunlu kılmaktadır. En verimli enerji depolama sistemlerinden biri elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, spesifik enerji ve spesifik güç değerlerine göre şarj edilebilir piller (enerji cihazları) ve süperkapasitörler (güç cihazları) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Şarj edilebilir pillerden çalışma voltajı, enerji yoğunluğu ve ömrü en fazla olan lityum iyon pillerdir. Lityum iyon piller; dijital kameralar, laptoplar, bilgisayarlar, hesap makineleri ve cep telefonları gibi taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmakta ve şarj edilebilir pil pazarının büyük bir kısmını oluşturmaktadır.

Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler genelde metal oksit türü lityum içerme bileşikleridir. Ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFePO_4$, $LiMn_2O_4$, $xLi_2MnO_3.(1-x)LiMO_2$ (M=Ni, Co ve Mn) ve anot aktif madde olarak da çoğunlukla grafit, metal alaşımları ve içerme bileşikleri kullanılmaktadır. Katot aktif maddelerden $LiFePO_4$; ucuz, çevre dostu, güvenli, termal olarak kararlı, yüksek şarj-deşarj döngü ömrü, aşırı şarja karşı kararlı ve makul teorik

spesifik kapasiteye sahip olması nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Bütün avantajlarına rağmen saf $LiFePO_4$ bileşiğinin lityum iyonik ve elektronik iletkenliğinin düşük olması, bu bileşiğin ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak yaygın şekilde kullanımını engellemektedir. $LiFePO_4$ bileşiğinin iyonik ve elektronik iletkenliğini artırmak için katyon katkılama, karbon veya bir iletken ile kaplama ve tanecik boyutunu küçültme gibi yöntemler kullanılmaktadır.

$LiFePO_4$ bileşiğinin iletkenliğine bileşiğin saflığı, tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımı ile sentez sırasında kullanılan karbon kaynağının miktarı, cinsi ve yapısı gibi birçok faktör etki etmektedir. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompoziti karbon kaynağı olarak şeker, tartarik asit, polietilen glikol, sitrik asit ve stearik asit gibi maddeler kullanılarak birlikte çöktürme, hidrotermal, mikrodalga, ultrasonik püskürtme, katı hal, sol-jel ve karbotermal gibi yöntemler ile sentezlenmektedir.

Yapılan çalışmalara rağmen şu ana kadar $LiFePO_4$ bileşiğinin elektrot performansı istenen düzeye çıkarılamamıştır. Özellikle $LiFePO_4$ elektrotunun yüksek akım yoğunluğunda elde edilen kapasitesi teorik kapasiteden oldukça düşük bulunmuştur.

Bu çalışmanın amacı;

i)Karbon kaynağı olarak değişik oranlarda şeker ve polietilen glikol kullanarak hidrotermal metot ile $LiFePO_4$/C kompozit katot aktif maddesini sentezlemek.

ii)Sentezlenen bileşikleri X-ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), alev forometresi (FP), termal gravimetrik analiz (TGA) ve iletkenlik ölçüm yöntemleri ile karakterize etmek.

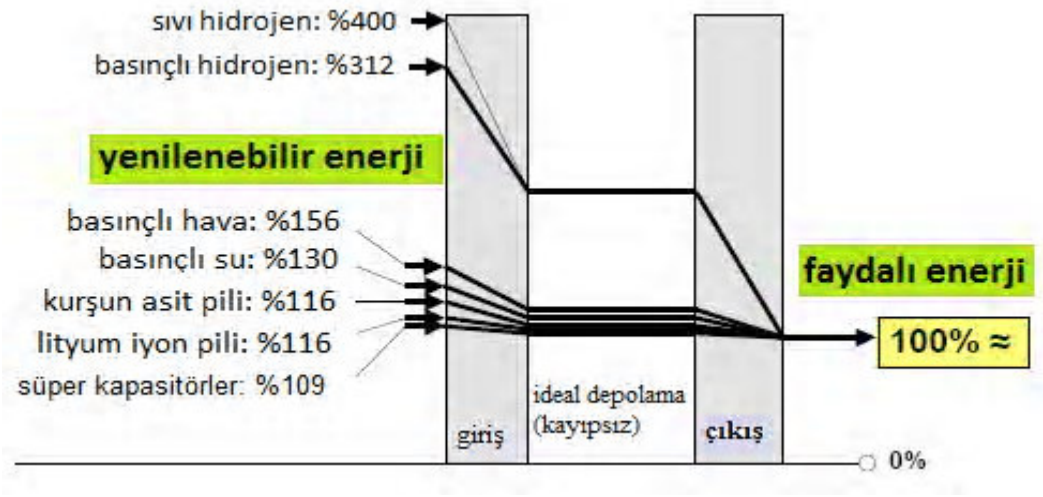
iii)Li/$LiFePO_4$/C pilini 0.1-5.0C (17-850 $mA.g^{-1}$) akım yoğunluğunda ve 2.0-4.5V voltaj aralığında şarj/deşarj ederek karbon kaplamanın $LiFePO_4$ bileşiğinin kapasitesine olan etkisini incelemek.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1 Enerji Depolama Sistemleri

Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması ve artan çevre problemleri, yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi ile ilgili çabaları artırmıştır. Şekil 1.1. de görüldüğü gibi en verimli enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, elektrokimyasal sistemlerdir [1]. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, Carnot çevrimi sınırlamasından kaynaklanan enerji kaybı olmaksızın elektrokimyasal bir tepkimenin serbest enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir.



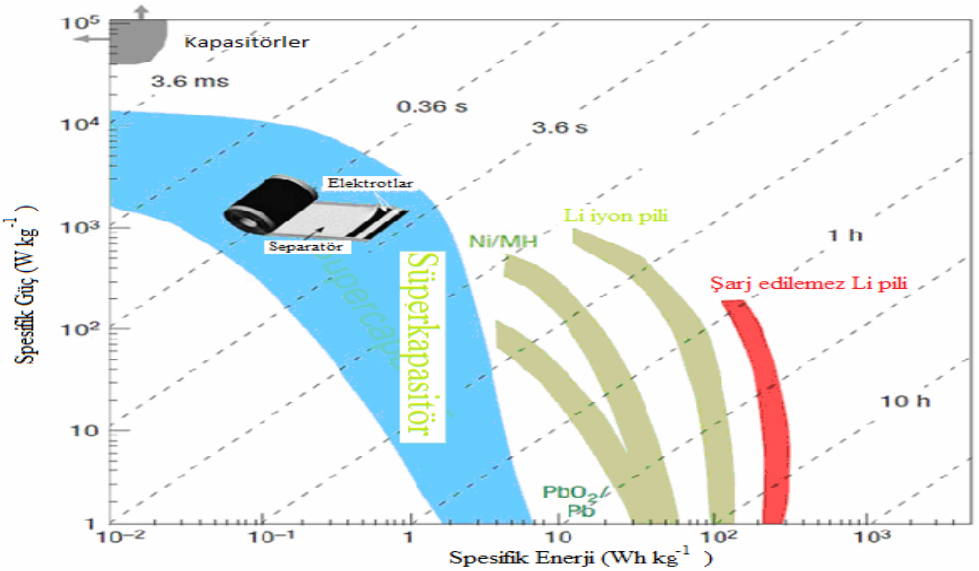
Şekil 1.1. Enerji depolama sistemlerinin verimlerinin karşılaştırılması [1].

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri; piller, yakıt hücreleri ve süperkapasitörler olmak üzere üç gruba ayrılır. Piller, bir tepkimenin kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir.

Yakıt hücreleri, pillere benzer bir mekanizmaya göre çalışır ancak, tepkenler pillerde olduğu gibi depolanmayıp dışarıdan hücreye beslenirler. Yakıt hücresinin çalışması sırasında yakıtlar anoda (negatif elektrot) ve yükseltgenler katoda (pozitif elektrot) beslenir ve elektrotlarda indirgenme-yükseltgenme tepkimesi sonucu elektrik enerjisi oluşur.

Süperkapasitörler, pillerde olduğu gibi elektro aktif maddeler içeren iki elektrot (biri negatif, diğeri pozitif) ile bunlar arasında yer alan bir elektrolitten oluşur. Süperkapasitörler, yük biriktirme araçlarıdır ve hızlı bir şekilde şarj/deşarj olurlar.

Enerji depolama sistemlerinin spesifik enerji ve spesifik güç değerleri bakımından karşılaştırılmasında Şekil 1.2.'deki Ragone diyagramı kullanılmaktadır [2]. Diyagramda görüldüğü gibi piller yüksek spesifik enerjiye (100-150Wh/kg) sahip olmasına rağmen spesifik gücü küçük (100-1000 W/kg) olan enerji depolama araçlarıdır. Süperkapasitörler; uzun raf ve döngü ömrü, düşük bakım masrafı, yüksek spesifik güç (~10kW/kg) ve düşük spesifik enerjiye (~5Wh/kg) sahip ve spesifik enerjisi klasik dielektrik kapasitörler ile bataryalar arasında yer alan sistemlerdir. Bu yüzden elektrikli araç, hibrid elektrikli araç ve güç santralleri gibi yüksek spesifik enerji ve güç gerektiren uygulamalarda yüksek güce sahip süperkapasitörler ile yüksek spesifik enerjiye sahip piller birlikte kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. Ragone diyağramı: enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması [2].

1.2 Piller

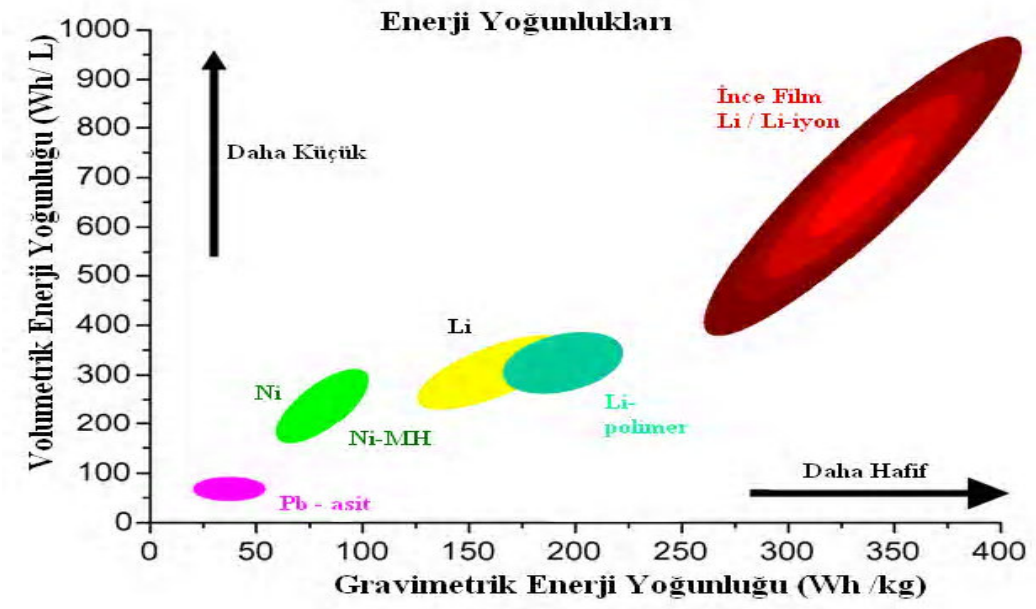
Piller, kimyasal enerjiyi depolayan ve ihtiyaç duyulduğunda elektrik enerjisine dönüştüren araçlardır. Bir pil anot, katot ve elektrolitten oluşur. Anot elektrokimyasal tepkime sırasında yükseltgenerek dış devreye elektron veren negatif bir elektrot, katot indirgenerek elektron alan pozitif elektrot ve elektrolit ise anot ve katot arasında iyon transferini sağlayan bir ortamdır. Katı veya sıvı şeklinde olabilen elektrolitin, iyonik bakımdan iletken ve elektronik bakımdan yalıtkan olması istenir.

Bir pil elektrotu aktif madde, iletken ve bağlayıcıdan oluşmaktadır. Üçünün karışımı akım taşıyıcı görevi yapan bir metal folyo üzerine kaplanır. Burada bağlayıcının görevi iletken, aktif madde ve akım taşıyıcının bir bütün olarak bir arada tutunmasını ve iletkenin görevi ise aktif madde ile akım taşıyıcı arasında elektronik iletkenliği sağlamaktır. Elektron transfer direncinin azalması için elektronlar aktif maddenin tepkime merkezine homojen olarak dağılmalıdır. Homojen elektron dağılımı için de aktif madde ile iletken arasındaki temasın çok iyi olması gerekmektedir. Tepkime sırasında aktif madde hacminin önemli ölçüde değişmesi veya aktif madde taneciklerinin çatlaması sonucu meydana gelen iletkenlik kaybı, bir kısım aktif madde taneciklerine elektron transferini engeller ve kapasite kaybına neden olur.

İyonik difüzyon direncinin küçülmesi, iyonların aktif madde yüzeyine kolayca ulaşmasına bağlıdır. Bu ise yüzey alanının büyük olduğu gözenekli bir elektrot yapısı ile mümkündür.

Piller elektrokimyasal tepkimenin tersinir olup olmamasına göre doldurulamaz (birincil) ve doldurulabilir (ikincil) piller olmak üzere iki gruba ayrılır. Elektrokimyasal tepkimenin tersinmez olduğu pillere doldurulamaz pil, tersinir olduğu pillere de doldurulabilir pil denir. Doldurulamaz piller düşük maliyete, uzun raf ömrüne, yüksek enerji yoğunluğuna ve kullanım kolaylığına sahiptir ve bu yüzden çeşitli elektronik ve elektrikli cihazlarda kullanılmaktadır. Doldurulabilir piller ise en az ortalama 1000 defa şarj edilerek yeniden kullanılabilir olması nedeniyle çevre açısından avantajlıdır. Yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle lityum iyon ve lityum iyon polimer pillere olan talep giderek hızla artmaktadır. Şekil 1.3'de görüldüğü gibi kurşun-asit ve nikel-metal hidrür şarj edilebilir piller ile karşılaştırıldığında doldurulabilir piller arasında kütlesel (150 $Wh.kg^{-1}$) ve hacimsel enerji yoğunluğu (400 $Wh.L^{-1}$) en yüksek olan lityum iyon

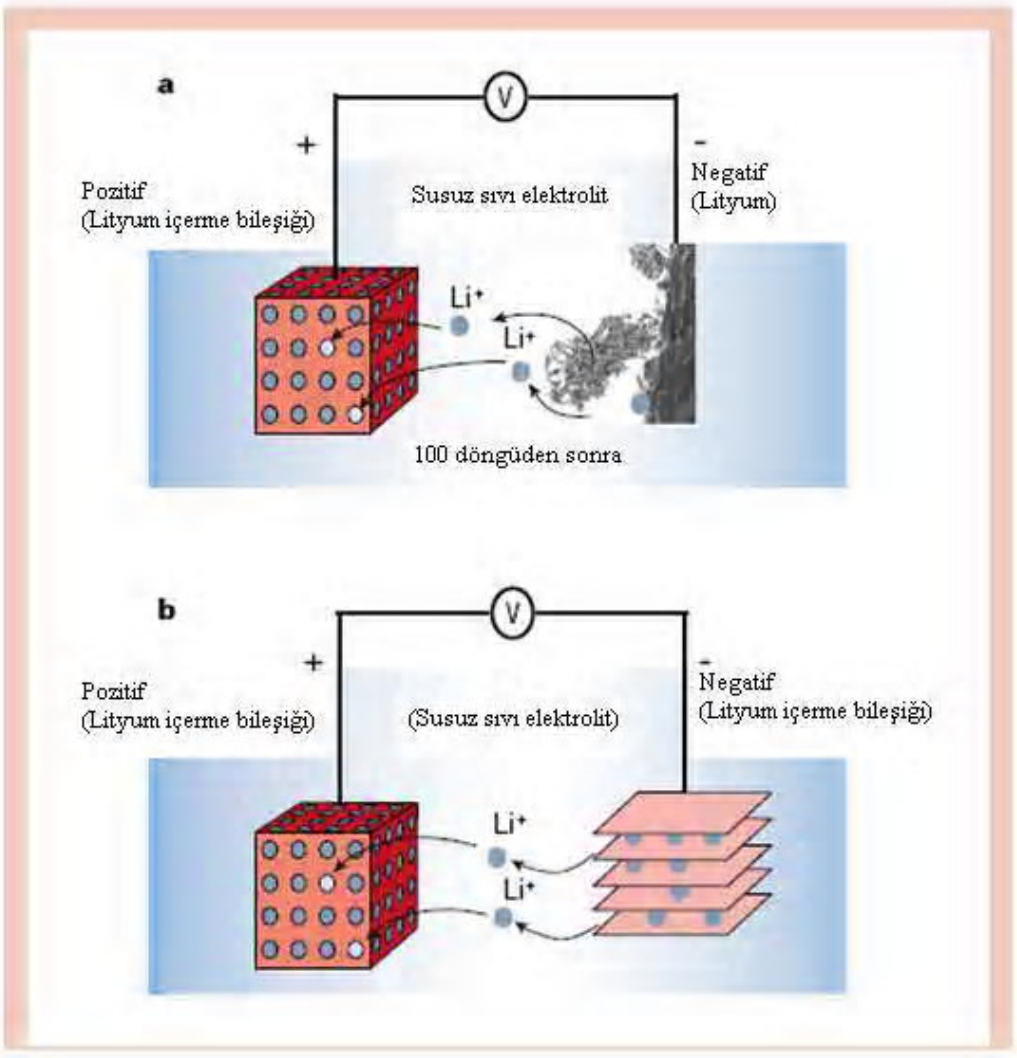
pillerdir [3]. Lityum iyon pillerin elektromotor kuvveti 3,7 V olup diğer pillerin (Ni-MH ve Ni-Cd) yaklaşık 3 katıdır [3].



Şek1.3. Doldurulabilir pillerin kütlesel ve hacimsel enerji yoğunlukları [3]

1.3. Lityum İyon Pilleri

Metallerin en hafifi olan lityum; yüksek enerji yoğunluğu, spesifik kapasite ve yükseltgenme potansiyeline, geniş çalışma sıcaklığı aralığına ve düşük kendiliğinden boşalma oranına sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle metalik lityumun, doldurulabilir lityum pillerde anot aktif madde olarak kullanılması avantajlı görünmektedir. Ancak döngü sayısı arttıkça metalik lityumun katoda doğru dentritik (dallı) büyümesi sonucu oluşan kısa devre, pilin kısa surede yüksek sıcaklığa çıkması ve patlamaya neden olmaktadır. Lityumun anot aktif madde olarak kullanıldığı doldurulabilir lityum piller, oluşan bu güvenlik problemi nedeniyle 1991 yılında piyasadan geri çekilmiştir [3].

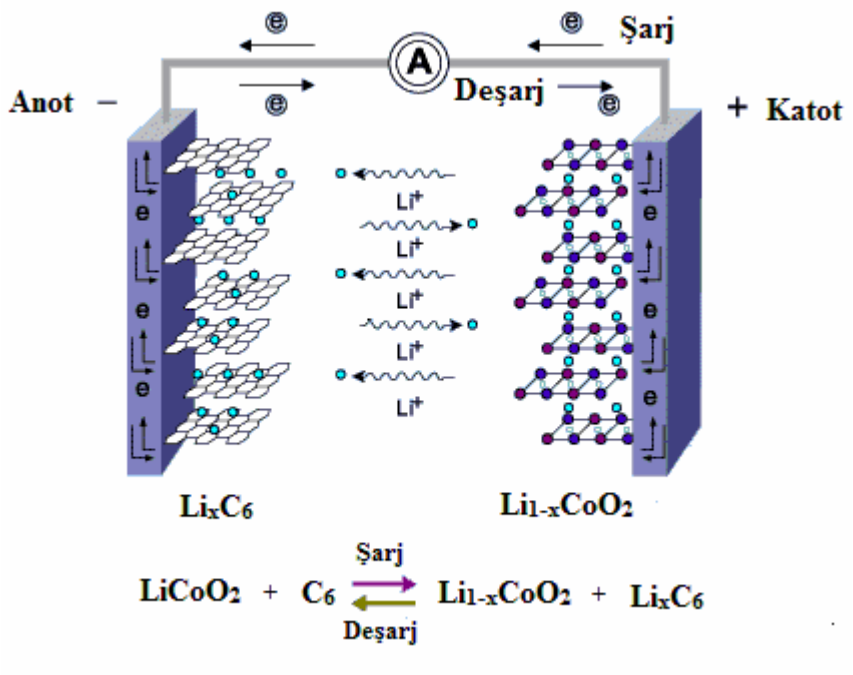


Şekil 1.4 (a) Metalik lityum ve (b) Grafit veya bir içerme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme

Lityum pillerindeki bu problemi aşmaya yönelik çalışmalarda metalik lityum yerine yeni anot aktif maddeler (grafit, metalik alaşımlar ve içerme bileşikleri) geliştirilmiştir. Yeni geliştirilen anot aktif maddelerin enerji yoğunluğu metalik lityumdan düşük olmasına karşın pillerde güvenlik problemi azalmıştır. Metalik lityumun anot olarak kullanıldığı doldurulabilir lityum pillerde 100 döngüden sonra dallı büyümenin olduğu buna karşın grafit veya içerme bileşiklerinin kullanıldığı pillerde ise böyle bir büyümenin olmadığı Şekil 1.4'de şematik olarak gösterilmiştir.

İlk ticari lityum iyon pili 1991 yılında Japon Sony firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürülmüştür[4,5]. Sony tarafından geliştirilen lityum iyon pili yüksek enerji

yoğunluğu ve yüksek deşarj voltaj değerine (3.7V) sahip olup anot aktif madde olarak grafit ve katot aktif madde olarak da tabakalı yapıya sahip $LiCoO_2$ içerme bileşiğinin kullanıldığı bir pildir. Sekil 1.5'de görüldüğü gibi bir lityum iyon pilinde lityum iyonları ve elektronlar şarj sırasında katottan anoda doğru ve deşarj sırasında ise anottan katoda doğru göç eder. Bu göç sırasında elektronlar dış devrede lityum iyonları ise elektrolit içinde hareket eder. Dolma ve boşalma sırasında lityum iyonlarının elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı lityum iyon pillerine salıncak sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) de denir [6].



Şekil 1.5. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda şarj/deşarj olayının şematik gösterimi

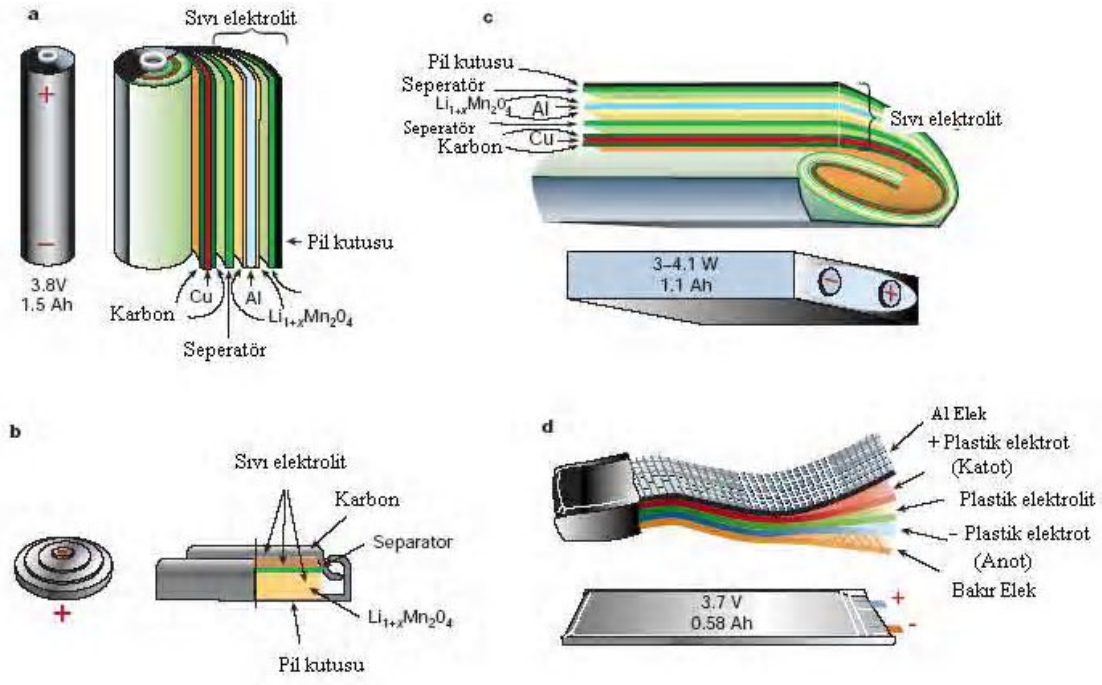
Bir lityum iyon pilde dolma ve boşalma sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim Şekil 1.5'de görüldüğü gibi içerme (konak-konuk) tepkimesi şeklinde yürümektedir. İçerme bileşikleri (konak-konuk), konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom gurubunun konak türün kristal örgü boşluğuna yerleşmesi sonucunda konak türün elektronik özelliklerinde önemli değişiklik olurken kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelir. Kristal yapının çok az değişmesi tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır. Örneğin;

$$H^+ + e^- + 1/x\ WO_3 \rightleftharpoons 1/x\ H_xWO_3 \quad x \cong 0,3$$

Renksiz Koyu mavi

tepkimesi tersinir bir tepkime olup renksiz olan WO_3'den aynı kristal yapıya sahip koyu mavi renkli H_xWO_3 içerme bileşiği oluşmaktadır [7]. İçerme bileşikleri, tersinir indirgenme/yükseltgenme tepkimesi vermeleri nedeniyle doldurulabilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmaktadır.

Ticari lityum iyon pilleri genel olarak anot, katot, elektrolit, ayıraç ve emniyet cihazından oluşmaktadır ve Şekil 1.6'da görüldüğü gibi silindir, düğme, prizmatik ve ince film olmak üzere dört farklı tipte üretilmektedir.



Şekil 1.6. a) Silindir, b) Düğme, c) Prizmatik ve d) İnce film lityum iyon pilleri [3].

1.3.1. Anot Aktif Maddeler

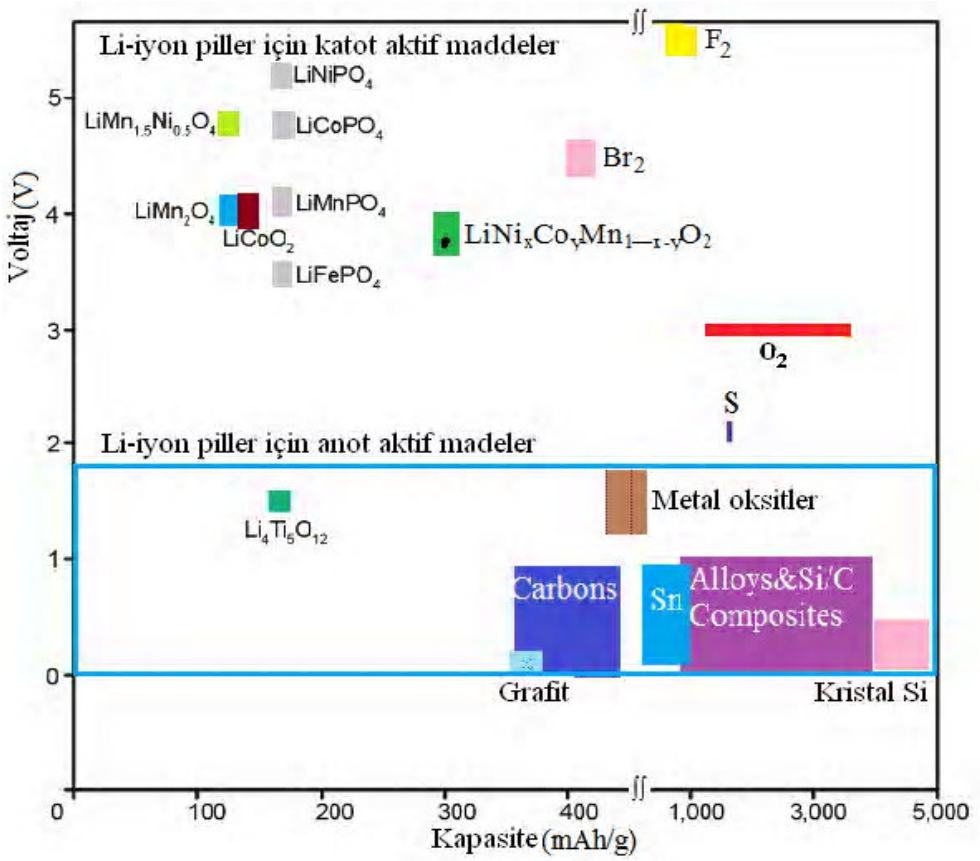
Metalik lityum yüksek spesifik kapasiteye (3860 mAh g^{-1}) ve düşük elektrot potansiyeline (standart hidrojen elektroda karşı -3.045 V) sahip olmasına rağmen anot aktif madde olarak kullanıldığı pillerde uzun süreli doldurma/boşalma işlemi, lityum metalinin dallanmalı büyümesine ve dallı büyümeyle oluşan kısa devre, pilin yanması

ve patlamasına neden olmaktadır [3]. Yoğun çalışmalar sonucu ticari lityum iyon pillerde lityum metalinden daha güvenli olan karbonlu maddeler anot aktif maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Karbonlu maddelerin anot olarak kullanılması lityumdan kaynaklanan güvenlik probleminin kısmen çözülmesine ve lityum iyon pil teknolojisinin büyük oranda ticarileşmesine neden oldu. Lityum iyonları, karbonlu maddelerle lityuma karşı 0.05 V olan düşük potansiyel değerlerinde içerme tepkimesi vermektedir. Grafit, oda sıcaklığında lityum ile konak-konuk tepkimesi vererek spesifik kapasitesi 372 mAh g^{-1} olan LiC_6 bileşiğini oluşturur.

Çoğu elektrolit bu potansiyel değerlerinde (0.05V) kararsız olup elektrot yüzeyinde bozunmaktadır. Karbonlu anodun yüzeyinde elektrolit bozunarak katı-elektrolit ara yüzey (SEI) tabakası olarak adlandırılan pasivasyon tabakası oluşmaktadır. Oluşan bu tabaka elektrolitin daha fazla bozunmasına ve lityum iyonunun başka türlerle birlikte karbonun örgü boşluğuna girmesine engel olmaktadır. Ancak pilin fazla şarj edilmesi sonucu karbon anotta biriken metalik lityum çözücü ile tepkime vererek yanıcı gaz karışımının oluşmasına neden olabilir. Bazı durumlarda aşırı lityum birikmiş olan karbonlu anot yanıcı patlamaya neden olabilir. Bu yüzden büyük kazaların önlenmesi için şarj işleminin kontrol edilmesi gerekmektedir. Güvenlik kaygılarını azaltmak için iki yol izlenmektedir. Bunlar, i) yüksek voltajlı anot aktif maddesi ve ii) sıvı elektrolitlerden daha yüksek kararlılığa sahip olan katı elektrolitlerin kullanılmasıdır. Düşük buhar basıncına sahip ve çözücü içermeyen katı elektrolitlerin kullanılması bataryaların uzay aracı gibi özel dizayn ve dikkat gerektiren araçlarda kullanımını mümkün kılmaktadır.

Anot aktif madde olarak ticari lityum iyon bataryalarda kullanılan karbonun yerine geçebilecek daha güvenli, yüksek spesifik kapasiteye ve güç yoğunluğuna sahip alternatif maddelerin sentezlenmesi ve geliştirilmesi ilgili çalışmalar yapılmaktadır[8]. $Li_4Ti_5O_{12}$ [9], kalay oksit [10] ve metal alaşımları [11] gibi bazı alternatif anot aktif maddeler Şekil 1.7'de verilmiştir. $Li_4Ti_5O_{12}$ bileşiğinin potansiyelinin yüksek olması (lityuma karşı 1.5 V), SnO_2 bileşiğinin önemli oranda tersinmez kapasiteye sahip olması ve metal alaşımlarının döngü sırasında büyük hacim değişimine uğraması gibi nedenler bu maddelerin karbonun yerini almalarında önemli engel oluşturmaktadır. Elektronik ve iyonik iletkenliği düşük olan $Li_4Ti_5O_{12}$ bileşiği düşük akım yoğunluğuna sahiptir. $Li_4Ti_5O_{12}$ bileşiğinin iletkenliğini artırmak için metal katkılama, karbon ve iletken bir

fazla kaplama ve tanecik boyutunu küçültme gibi yöntemler kullanılmaktadır. Son yıllarda Sony firması, karbondan daha büyük enerji yoğunluğuna sahip olan kalay esaslı nano tanecikleri lityum iyon pillerde anot olarak kullanmaya başlamıştır [12]

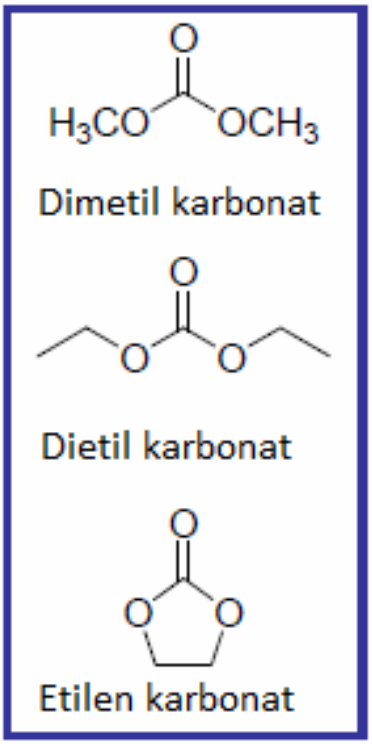


Şekil 1.7 Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler

1.3.2. Elektrolitler

Lityum iyon pillerin çalışma aralığı (~3.6V) suyun elektrokimyasal kararlılık penceresinden daha geniş olduğu için sulu elektrolitler kullanılamaz. Elektrolit olarak elektrokimyasal kararlılık penceresi daha geniş olan lityum tuzlarının organik çözücülerdeki çözeltileri kullanılır. İyi bir elektrolit; ucuz, güvenli, kimyasal olarak kararlı ve geniş bir sıcaklık aralığında iletken (iyonik) olmalı, 4.5 V'dan daha büyük elektrokimyasal kararlılık penceresi, düşük buhar basıncı, düşük toksik özellik ve düşük viskozite sıcaklık katsayısına sahip olmalıdır. Şekil 1.8'de bazı organik çözücülerin kimyasal formülleri verilmektedir [13].

Lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklık aralığı genelde -20 ile +60^{o}C arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncına sahip olan çözücüler tercih edilmektedir. İyonik iletkenlik, hareketliliğe (mobilite) ve iyonik yük taşıyıcılarının sayısına bağlıdır. İyonik yük taşıyıcıların sayısı ve hareketlilik, çözücünün viskozitesi ve dielektrik sabiti ile ilişkilidir ve çözücü seçimi, pilin elektrokimyasal performansında önemli rol oynaktadır [13].



Şekil 1.8. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri

Bazı çözücülerin fiziksel özelliği Tablo 1.1'de verilmiştir. İstenen özellikte elektrolit elde edilmesi için pratikte iki veya daha fazla çözücü karıştırılarak kullanılır. Etilen karbonat (EC) oda sıcaklığında katı ve viskoz olduğu için viskozitesi daha düşük olan dimetil karbonat (DMC) veya dietil karbonat (DEC) gibi çözücülerle karıştırılarak kullanılmaktadır. Organik çözücülerin su içeriği metalik lityumla istenmeyen kimyasal tepkimeleri önlemek için 20 ppm'den düşük olmalıdır. Genellikle elektrolitler uygun özellikteki lityum tuzlarının uygun çözücülerde çözünmesi ile hazırlanırlar. Tablo 1.2'de lityum pillerde yaygın olarak kullanılan bazı lityum tuzları verilmiştir. İçinde $LiPF_6$ tuzu çözünmüş olan etilen karbonat (EC) esaslı elektrolitler 5V üzerinde kararlıdır ve lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır [14]. Lityum tuzlarının

yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdeki çözeltileri veya polimer yapı içine lityum çözeltilerinin absorbe edildiği polipropilen (PP) veya polietilen (PE) gibi polimerik membranlar kullanılabilir. Elektrolit olarak kullanılabilen bu membranlar pilin daha ince tasarlanmasına olanak sağlar.

Tablo 1.1.Elektrolitlerde kullanılan bazı çözücülerin fiziksel özellikleri

Çözücü	Bağıl dielektrik sabiti	Viskozite (cp)	Erime Noktası (^oC)	Kaynama noktası (^oC)	İndirgenme potansiyeli	Yükseltgenme potansiyeli	Dönor sayısı
Etilen karbonat (EC)	90	1.9	37	238	-3.0	+3.2	16.4
Propilen karbonat (PC)	65	2.5	-49	242	-0.3	+3.6	15.1
1,2 dimetiloksietan (DME)	7.2	0.46	-58	84	-3.0	+2.1	20.0
Tetrahidrofuran (THF)	7.4	0.46	-109	66	-3.0	+2.2	
Metil format (MF)	8.5	0.33	-99	32			16.5
Metil asetat (MA)	6.7	0.37	-98	58	-2.9	+3.4	
Dimetil karbonat (DMC)	3.1	0.59	3	90			
Etil metil karbonat (EMC)	2.9	0.65	-55	108	-3.0	3.7	
Dietil karbonat (DEC)	2.8	0.75	-43	127			15.1
Etil asetat (ES)	6.0	0.43	-84	77			17.1

Tablo 1.2. Susuz elektrolitlerde kullanılan bazı lityum tuzları

Halojenürler	LiCl, LiBr, LiI
Florür bileşikleri	$LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$
Klorür bileşikleri	$LiAlCl_4$, $LiGaCl_4$
Oksitli bileşikler	$LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiCF_3CO_2$

1.3.3. Ayıraç (Separator)

Pillerde anot ve katodun doğrudan temasını engellemek ve iyon taşınmasını sağlamak için ayıraç kullanılır [62,63]. Organik elektrolitten kaynaklanan düşük iyonik iletkenlik nedeniyle ayıraç elektrolite karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalı, mikrometre düzeyinde bir kalınlığa sahip olmalı ve mekanik olarak dayanıklı olmalıdır. Ayrıca ayıraç; pilin dışarıdan kısa devre olması, fazla şarj olması ve fazla deşarj olması durumlarında, eriyerek büyük akım geçişini engelleyen bir emniyet aracı olarak rol oynamalıdır. Bu amaçla ticari lityum iyon pillerinde polietilen (PE) ve polipropilen (PP) filmler ayıraç olarak kullanılmaktadır.

1.3.4. Emniyet Araçları

Lityum iyon pilleri lityum metalinin anot olarak kullanıldığı lityum pillerden daha kararlı olmasına rağmen yükseltgenmiş olan katotlar ve uçucu organik elektrolitler nedeniyle güvenlik hala önemini koruyan bir konudur [13,14]. Fazla şarj ve fazla deşarj nedeniyle oluşan termal ısınma ve kısa devreyi önlemek için emniyet valfı, pozitif termal katsayı (PTC) elemanı ve dış devre elemanı gibi maliyeti artıran bazı emniyet araçları kullanılmaktadır. Güvenlik valfı, aşırı şarj nedeniyle pil içinde oluşan gaz basıncında, kendiliğinden yırtılarak şarj akımını keser. PTC, pil sıcaklığı normal çalışma sıcaklığını aştığında direnci artarak akım geçişini durdurur.

1.3.5. Katot Aktif Maddeler

Lityum iyon pillerin performansı büyük oranda kullanılan katot aktif maddenin özelliğine bağlıdır. Kimyasal potansiyel ve lityum iyon miktarı, bir pilin sırasıyla voltajını ve şarj kapasitesini belirler. Kullanılan katot aktif maddelerin artan kimyasal ve mekanik kararlılığı, pillerin döngü sayısını artırır. İçerme bileşiklerinin katot aktif madde olarak kullanılabilmesi için bazı kriterleri karşılaması gerekmektedir [15];

1- Kristal örgüsü, lityum iyonlarının yerleşmesine olanak verecek şekilde uygun büyüklükte boşluklar içermeli

2- Açık devre elektromotor kuvvetin yüksek olması için Fermi düzeyi enerjisi ve Li^+ iyonlarının konum enerjisi düşük olmalı

3- Elektrot potansiyeli, lityum miktarı ile az değişmeli.

4-Yüksek kapasiteye ulaşmak için formül birimi başına katkılanan lityum miktarı büyük olmalı

5- Kütlesel enerji yoğunluğunun büyük olması için formül ağırlığı küçük olmalı.

6- Hacimsel enerji yoğunluğunun büyük olması için molar hacim küçük olmalı.

7-Şarj/deşarj hızının büyük olması için lityumun örgüden ayrılma ve örgüye giriş difüzyon hızı yüksek olmalı.

8- Şarj/deşarj döngü sayısının büyük olması için lityum içerme tepkimesi yeteri kadar tersinir olmalı

9- Kristal örgüsünde çözücü türlerin yerleşebileceği boyutta boşluk olmamalı

10- Elektrolit içinde kararlı olmalı

11- Elektronik iletkenliği yeteri kadar büyük olmalı

12- Ucuz olmalı, kolay bulunabilmeli ve çevre dostu olmalı

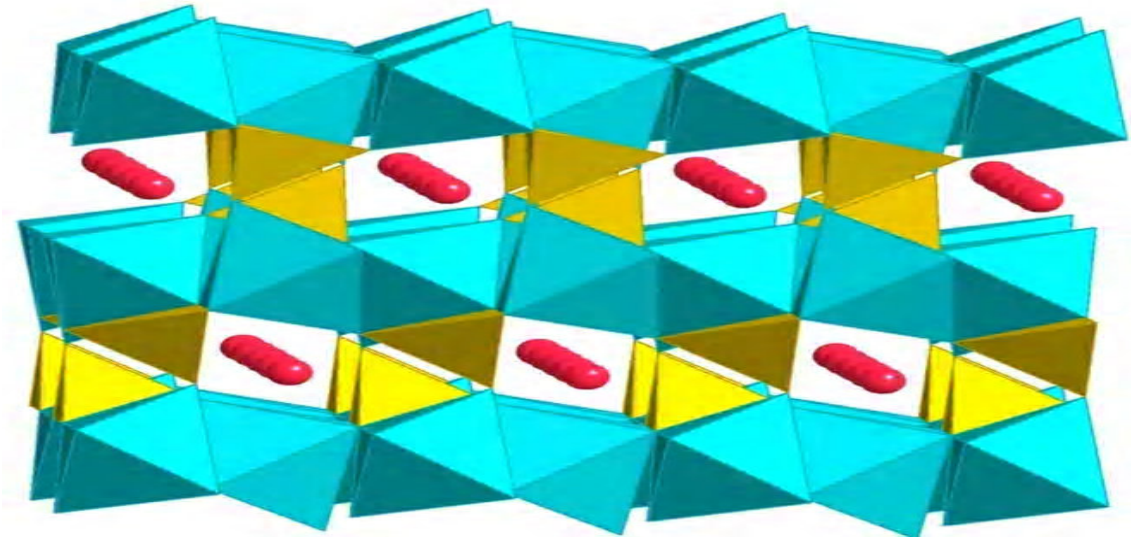
13- Kolay işlenebilmeli

$LiCoO_2$, sentezi kolay, döngü ömrü uzun ve 274 mAh g^{-1} gibi yeterince büyük teorik kapasiteye sahip olması nedeniyle lityum iyon pillerde en çok kullanılan maddedir. Ancak $LiCoO_2$ toksik, maliyeti yüksek ve teorik kapasitesinin yaklaşık %50 kadarının (140 mAh g^{-1}) kullanılabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden yeni katot aktif maddelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan tabakalı yapıda $LiNiO_2$ [16] ve $xLi_2MnO_3.(1-x)LiMO_2$ [17,18], (M = Mn, Co ve Ni gibi geçiş metali), üç boyutlu yapıda $LiMn_2O_4$ [19,20] ve olivin yapıda olan $LiFePO_4$ [21,22] gibi katot aktif maddeler Şekil 1.7 de verilmiştir.

1.3.1.1. Olivin Yapısı, $LiFePO_4$

$LiFePO_4$ bileşiği; ucuz, çevre dostu, güvenli, kimyasal ve termal olarak kararlı, uzun şarj-deşarj döngü ömrü, yüksek teorik kapasite (170 mAh g^{-1}) ve düz bir voltaj platosuna (Li/Li^+ elektroda karşı 3.4V) sahip olması nedeniyle katot aktif madde olarak büyük ilgi çekmektedir [23,24].

Bütün avantajlara rağmen saf $LiFePO_4$ bileşiğinin lityum iyonik iletkenliği (10^{-5} S cm^{-1}) ve elektronik iletkenliğinin (10^{-9}-10^{-10} S.cm^{-1}) düşük olması, ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanımını engellemektedir. İletkenliğin düşük olması, bileşiğin Şekil 1.9'de görüldüğü gibi olivin yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır [24]. $LiFePO_4$ olivin yapısı, oksijenin oluşturduğu bozuk hekzagonal sık istiflenmiş yapının sekizyüzlü 4a konumuna Li atomları, sekizyüzlü 4c konumuna Fe atomları ve dörtyüzlü 4c konumlarına da P atomlarının yerleştiği ortorombik Pnma uzay grubuna sahiptir. Sekizyüzlü FeO_6 ve LiO_6 ve dörtyüzlü PO_4 birimleri kristal yapıda lityum iyonlarının göç edebileceği tek boyutlu bir tünel oluşturacak şekilde dizilmiştir. Li ve arkadaşları yaptıkları tek kristal çalışmasında $LiFePO_4$ bileşiğinde Li^+ iyon difüzyonunun tek boyutlu olduğunu (b doğrultusu) bulmuşlardır [25]. Tünelde bulunan lityum iyonları bir tünelden başka bir tünele geçiş yapamaz ve lityum iyonu difüzyonu tek boyutlu olarak gerçekleşir. Lityum iyonu difüzyonunun tek boyutlu olması nedeniyle tünelde olan herhangi bir tıkanma, lityum iyonunun difüzyonunu ve dolayısı ile maddenin kullanıldığı pilin pil kapasitesinin düşmesine neden olacaktır. Nitekim tünelde demir bulunduran $LiFePO_4$ bileşiğinin pratik kapasitesinin teorik kapasiteden oldukça düşük olması, lityum difüzyonunun kısıtlandığını göstermektedir [26]. Ceder ve arkadaşları, tek boyutlu tüneli tıkayacak şekilde herhangi bir kusur içermeyen olivin fazlı maddelerin elektrokimyasal performansının oldukça iyi olduğunu teorik olarak hesaplamışlardır [27].

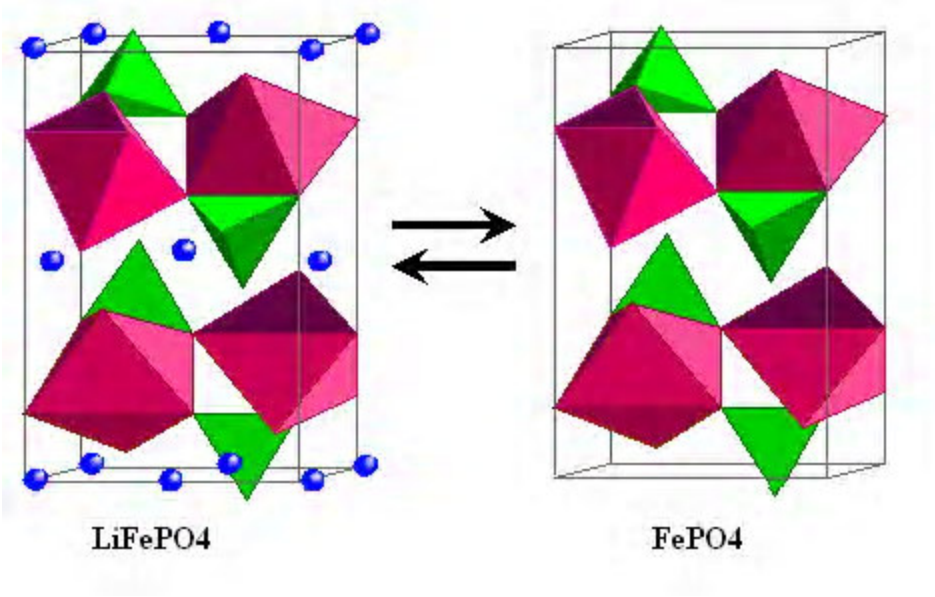


Şekil 1.9. $LiFePO_4$ bileşiğinin kristal yapısı: kırmızı renk Li atomunu, mavi Fe atomunu ve sarı P atomunu göstermektedir [23].

$LiFePO_4$ elektrotunun elektronik iletkenliğinin düşük olmasının nedeni, şarj sırasında kristal yapıları birbirine benzeyen $LiFePO_4$ ve $FePO_4$ (Şekil 1.10) olmak üzere iki fazın oluşması ve oluşan fazlarda demirin, sırasıyla +2 ve +3 olmak üzere tek bir yükseltgenme basamağına sahip olmasıdır.

$LiFePO_4 \leftrightarrow (1\text{-}x)LiFePO_4 + xFePO_4 + xLi^+ + xe$

Pilin şarjı sırasında lityum yapıdan uzaklaşırken $LiFePO_4$ bileşiği kendisi ile aynı kristal yapıya sahip olan $FePO_4$ bileşiğine dönüşür. Bu esnada % 6.8'lik bir hacim değişikliği olurken kristal yapı değişmeden kalır. İki fazın ara yüzeyindeki kütle ve yük aktarım hızı düşüktür. Yeni faz oluşumu ve yavaş olan kütle ve yük aktarım hızı, şarj/deşarj akım yoğunluğu ve spesifik kapasitenin düşük olmasına neden olmaktadır.



Sekil 1.10. $LiFePO_4$ ve $FePO_4$ bileşiklerinin kristal yapısı [23].

Bileşiğin iyonik ve elektronik iletkenliğini artırmak için karbon veya iletken kaplama, iyon katkılama ve küçük boyutlu tanecik sentez yöntemleri kullanılmaktadır [23,24]. Karbon kaplamanın değişik avantajları vardır: i)$LiFePO_4$ tanecikleri daha düzgün dağılır ve daha az yığışma gerçekleşir, ii)karbonun gözenekli yapısı $LiFePO_4$ taneciklerinin büyümesini engeller, iii) $LiFePO_4$'nın lityum difüzyon katsayısını ve elektronik iletkenliğini artırır, iv)indirgen olarak etkiyerek Fe(II)→Fe(III) dönüşümünü engeller. Şimdiye kadar karbon siyahı, asetilen siyahı, karbon nanotüp, glikoz, şeker, askorbik asit, sitrik asit, formaldehit, adipik asit, karboksilik asit, glikolik asit, etilen glikol, hekzadesilamin, polivinil alkol, polivinilbutiral, poliakrilik asit, polietilen glikol, polianilin, polipirrol ve fenolformaldehit reçinesi gibi çok sayıda karbon kaynağı kullanılmıştır [23,24]. Karbon kaynağının türü $LiFePO_4$/C kompozitinin elektrokimyasal performansına etki eder. Karbon kaynağı olarak asetilen siyahi, şeker ve glikoz kullanıldığında $LiFePO_4$/C kompozitinin 0.1C akım yoğunluğunda deşarj kapasitesi sırasıyla 125, 133 ve 155 $mAh.g^{-1}$ bulunmuştur [28]. Yunlong Xe ve ark, karbon kaynağı olarak karbon aerogel kullanarak sentezlediği $LiFePO_4$/C kompozitinin 10C akım yoğunluğunda deşarj kapasitesini 139.3 $mAh.g^{-1}$ olarak bulmuşlardır [29]. Chengyang Wang ve ark., sentezledikleri gözenekli C/$LiFePO_4$/MWCNTs kompozitinin 20C akım yoğunluğunda deşarj kapasitesini 141 $mAh.\ g^{-1}$ olarak bulmuşlardır [30]

Bakır, gümüş ve altın gibi metal kaplama ile $LiFePO_4$ tanecikleri arasında derencin azalması sonucu deşarj kapasitesi ve şarj/deşarj döngü kararlılığının arttığı bulunmuştur

[31-33]. RuO_2 [34], ZnO[35], ZrO_2[36], TiO_2[37], CeO_2[38] ve V_2O_3[39] gibi metal oksitler ile yapılan kaplamada $LiFePO_4$ maddesinin deşarj kapasitesinin ve şarj/deşarj döngü kararlılığının arttığı bulunmuştur.

Karbon ve metal/metal oksit kaplama, tanecikler arası iletkenliği artırır fakat tanecik içi iletkenliği etkilemez. Tanecik boyutu yeteri kadar küçük değilse kaplama olsa bile $LiFePO_4$'nın şarj/deşarj akım yoğunluğu küçük olur. İyon katkılama ile tanecik içi iletkenlik artırılabilir. İyon katkılama Li veya Fe ile yer değiştirme şeklinde yapılmaktadır. Li yerine Nb^{5+} katkılanmış $Li_{0.99}Nb_{0.01}FePO_4$'nın iletkenliğinin (10^{-2} $S.cm^{-1}$) anaç bileşik olan $LiFePO_4$'dan 10^8 kat daha büyük olduğu bulunmuştur [40]. Demir yerine katkılama yapılmış $LiFe_{0.9}M_{0.1}PO_4$ (Ni,Co ve Mg) maddesinin anaç bileşik ve karbon kaplı bileşiğe göre daha yüksek şarj/deşarj akım yoğunluğu ve döngü kararlılığına sahip olduğu bulunmuştur [41,42]. 10C akım yoğunluğunda Ni, Co ve Mg katkılanmış $LiFe_{0.9}M_{0.1}PO_4$ maddesinin deşarj kapasitesi sırasıyla 82, 90 ve 89 $mAh.g^{-1}$ iken $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompozit için sırasıyla 54 ve 55 $mAh.g^{-1}$ elde edilmiştir.

Tanecik boyutu küçülmesi, homojen tanecik boyutu dağılımı ve gözenekli yapı, $LiFePO_4$ bileşiğinin yüzey alanının ve şarj/deşarj akım yoğunluğunun artmasını sağlamaktadır. $t=L^2/2D$ (burada t, L ve D sırasıyla difüzyon süresi, difüzyon mesafesi ve difüzyon katsayısıdır) difüzyon formülüne göre tanecik boyutu küçüldükçe lityum iyonunun difüzyon süresi kısalmakta ve azalan difüzyon süresi ise şarj/deşarj akım yoğunluğunun artmasını sağlamaktadır. Tanecik boyutunu küçültmek için çeşitli metotlar kullanılmaktadır. Bunlar karbon ve polimer kaplama veya ısıl işlem sıcaklığını düşürme gibi sentez şartlarının modifiye edilmesi ve sentez sırasında gözenek boyutu küçük olan kalıpların kullanılması metotlarıdır [43]. S.Lim ve ark., mezo gözenekli moleküler elek (SBA-15) ve gözenekli Si (KIT-6) kalıp kullanarak hazırladıkları nanotel ve oyuklu $LiFePO_4$ katot aktif maddesinin 15C akım yoğunluğunda yüksek deşarj kapasitesine (153 $mAh.g^{-1}$) sahip olduğunu bulmuşlardır [44]. Wonchang Choi ve ark. sentezledikleri nano boyutlu $LiFePO_4$/C kompozitinin 10C akım yoğunluğunda 125 $mAh.g^{-1}$ deşarj kapasitesine ulaştığını bulmuşlardır [45]. Yüksek akım yoğunluğunda yüksek deşarj kapasitesinin elde edilmesi, yüzey alanının büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

$LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C sentezlemek için katıhal, mikrodalga, hidrotermal, sol-jel, karbotermal indirgeme ve sprey piroliz gibi metotlar kullanılmaktadır[24]. Tablo 1.3 de

$LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompozit sentezinde kullanılan metotların özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir [46].

Tablo 1.2 $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C sentez metotlarının karşılaştırılması[46]

	katı hal	**sol-jel**	**mikrodalga**	**hidrotermal**	**karbotermal**	**Sprey piroliz**
saflık	düşük	yüksek	orta	yüksek	yüksek	yüksek
tanecik boyutu	büyük	50-150nm	40-50nm	büyük	100-300nm	40-200nm
yığışma	var	yok	var	yok	yok	yok
cihazın türü	basit	basit	basit	karmaşık	basit	karmaşık
tepkime süresi	uzun	uzun	kısa	orta	uzun	kısa
kullanılan enerji	fazla	düşük	düşük	yüksek	yüksek	düşük
tepkimenin kontrolü	kolay	kolay	zor	kolay	kolay	zor
endüstrileşme	kolay	zor	zor	zor	zor	zor
performans	düşük	iyi	orta	orta	iyi	orta

Bu çalışmada iletkenliği artırmak için karbon kaynağı olarak şeker ve polietilen glikol kullanarak hidrotermal yöntemle katot aktif $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompoziti sentezlenecektir. Sentezlenen maddeler, değişik metotlar ile karakterize ettikten sonra değişik akım yoğunluğundaki şarj/deşarj kapasitesi ölçülecektir.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

2.1. Giris

Pillerde kullanılan elektro aktif maddelerin tek fazlı, tanecik boyutunun küçük, tanecik boyutu dağılımının homojen ve yüzey alanının büyük olması, kısa surede ve düşük sıcaklıkta sentezlenmesi istenir. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C sentezlemek için katıhal, mikrodalga, hidrotermal, sol-jel, karbotermal indirgeme ve sprey piroliz gibi metotlar kullanılmaktadır[24]. Bunlardan hidrotermal metot ile sentezlenen $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompoziti yüksek saflıkta, taneciklerinin yığışmamış olması ve tanecik dağılımının homojen olması gibi üstünlüklere sahiptir. Bu çalışmada iletkenliği artırmak için karbon kaynağı olarak şeker ve polietilen glikol kullanarak hidrotermal yöntemle katot aktif $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompoziti sentezlendi. Sentezlenen maddeler, değişik metotlar ile karakterize ettikten sonra değişik akım yoğunluğundaki şarj/deşarj kapasitesi ölçüldü.

2.2. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C Bileşiklerinin Sentezlenmesi

$LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompoziti, 1:1:3 molar oranında $FeSO_4.7H_2O$, H_3PO_4 ve $LiOH.H_2O$ başlangıç maddelerinden hidrotermal metot ile sentezlendi [47]. Sentez için 0.03 mol LiOH sulu çözeltisi şiddetli karıştırarak üzerine 0.01 mol H_3PO_4 ilave edildi. Elde edilen Li_3PO_4 süspansiyonu üzerine 0.01 mol $FeSO_4.7H_2O$ ve 1.67 mmol askorbik asitten oluşan sulu çözelti damla şeklinde ilave edildi. Oluşan karışım basınçlı reaktörün teflon kabına aktarılarak içinden argon gazı geçirildikten sonra 200^0C sıcaklıkta 4 saat ısıtıldı. Tepkime karışımı, süzülerek elde edilen katı ürün sırası ile su ve alkol ile yıkanarak 80^oC vakumda kurutuldu. Kurutulmuş katı ürün üzerine karbon kaynağı olarak %20 şeker, %100 polietilen glikol veya %20 şeker+%100 polietilen glikol ilave

edilerek agat havanda karıştırıldıktan sonra tüp fırında ve argon atmosferinde 750^{o}C sıcaklıkta 5 saat ısıtıldı.

2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

2.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

Sentezlenen bileşiklerin saflığını kontrol etmek ve birim hücre parametrelerini belirlemek için X-ışınları toz kırınım (XRD) deseni ölçüldü. Ölçümlerde bakır X-ışınları tüpü, NaI tipi sintilasyon sayıcı dedektörü ve grafit monokromatör içeren Bruker marka AXS D8 model X-ışınları toz difraktometresi cihazı kullanıldı. XRD toz deseni ölçümleri 0,02^{o} adım açısı kullanılarak 2θ =10-70^{o} açı aralığında, 40 kV ve 40 mA değerlerinde yapıldı. DiffracPlus ve Win-Metric programları kullanılarak XRD toz deseni indislendi ve birim hücre parametreleri hesaplandı. Bileşiklerin kristal büyüklüğü, XRD toz deseni kullanılarak Sherer formülüne göre hesaplandı.

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta.\cos\theta} \qquad (2.1)$$

Burada λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ x-ışını kırınım açısı ve β radyan cinsinden yarı pik yüksekliği genişliğidir. Yarı pik yüksekliği genişliği değeri β, Topas programı kullanarak XRD deseninden hesaplandı

2.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

Bileşiklerin tanecik boyutu, tanecik boyutu dağılımı ve yüzey morfolojisini incelemek için 20 kV gerilim değerinde çalışan LEO marka 440 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Numuneler, ölçüm yapmadan önce karbon bant üzerine serilip yüksek vakum altında Au-Pd alaşımı ile kaplandı.

2.3.3. Elementel Analiz

Sentezlenen bileşiklerin kimyasal bileşimini bulmak icin Perkin Elmer marka 3110 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ve Jenway marka PFP7 model alev fotometresi (FP)) cihazları kullanıldı. Yaklaşık 40 mg sentezlenmiş katı madde kral suyunda çözüldükten sonra hacmi %2 lik HNO_3 çözeltisi ile 100 mL'e tamamlandı.

Elde edilen bu çözelti her elementin olcum aralığına göre seyreltildikten sonra uygun standart çözeltiler kullanılarak demir miktarı AAS ve lityum miktarı da FP ile ölçüldü.

2.3.4. İletkenlik Ölçümü

Karbon kaplamanın iletkenliğe olan etkisini incelemek için doğrusal taramalı voltametri yöntemi ile bileşiklerin iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçüldü. Ölçüm için toz halindeki maddeler yaklaşık 9 ton basınç altında 13 mm çapında disk haline getirildi. Hazırlanan diskler Şekil 2.5 de görülen iki elektrotlu hücreye yerleştirilerek AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile 5 $mV.s^{-1}$ tarama hızında 0-100 mV potansiyel aralığında potansiyele karşı akım değerleri ölçüldü. Ölçülen akım değeri potansiyele karşı grafiğe geçirilerek elde edilen akım-potansiyel eğrisinin eğiminden diskin direnci, R, hesaplandı. Hesaplanan R değeri ve (2.2) eşitliği yardımı ile diskin iletkenliği, σ hesaplandı.

$$\sigma(S.cm^{-1})=l/(R.S) \quad (2.2)$$

Burada l diskin kalınlığı ve S diskin yüzey alanı

2.3.5 Karbon Miktarı Tayini

$LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompoziti, 700°C sıcaklıkta havada 2 saat ısıtılarak veya 0°C-750°C arasında havada termal gravimetrik ölçüm (TGA) yapılarak karbon miktarı tayin edildi. Isıtma sırasında $LiFePO_4$, yükseltgenerek (2.3) eşitliğine göre Fe(II)→Fe(III) dönüşümü nedeniyle toplam kütle teorik olarak %5.1 kadar artar.

$$LiFePO_4+1/4O_2 \rightarrow 1/3Li_3Fe_2(PO_4)_3+1/6Fe_2O_3 \quad (2.3)$$

$LiFePO_4$/C kompozitinin ısıtılması sırasında ise (2.4) eşitliğine göre Fe(II)→Fe(III) ve C→CO_2 olmak üzere aynı anda iki dönüşüm meydana gelmektedir. Fe(II)→Fe(III) dönüşümü kütle artışına ve C→CO_2 dönüşümü de kütle kaybına neden olmaktadır.

$$LiFePO_4/nC+1/4O_2+nO_2 \rightarrow 1/3Li_3Fe_2(PO_4)_3+1/6Fe_2O_3+nCO_2 \quad (2.4)$$

Buradan karbon miktarı (2.5) eşitliğine göre ısıtma sırasında $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kütlelerindeki yüzde artış oranından veya (2.6) eşitliğine göre $LiFePO_4$/C'ın ısıtmadan önceki ve sonraki kütlesinden hesaplanabilir.

%C=($LiFePO_4$'ın kütle artış yüzdesi- $LiFePO_4$/C'ın kütle artış yüzdesi) (2.5)

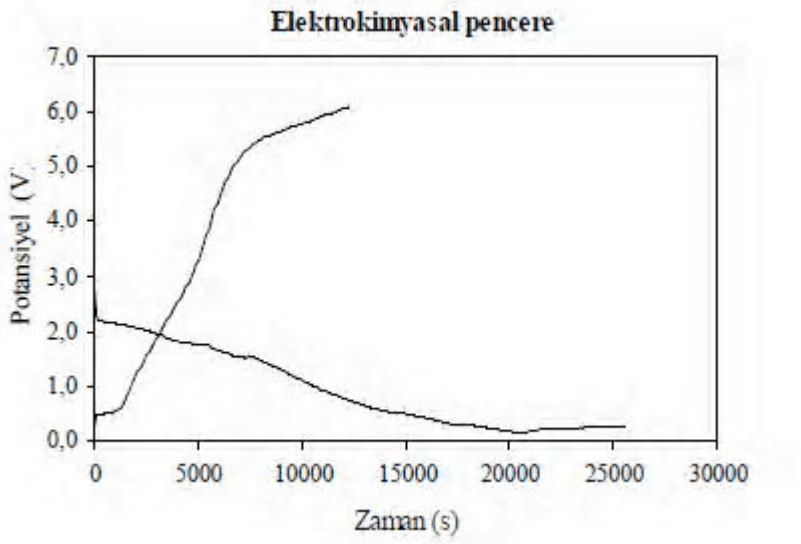
$$\%C = 100x\frac{1.051xm_0 - m}{1.051xm_0} \quad (2.6)$$

Burada m_o $LiFePO_4/C$ un ısıtmadan önceki kütlesi ve m ısıtmadan sonraki kütlesi

2.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

2.4.1 Elektrolitin Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerde elektrolit çözeltisi olarak $LiPF_6$'ın etilen karbonat (EC) ve dietil karbonatın (DEC) hacimce 1:1 karışımdaki 1 M çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan elektrolitin elektrokimyasal kararlılık penceresini bulmak için elektrolit kullanarak hazırlanmış olan bir pil 0,1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda doldurulup boşaltıldı.



Şekil 2.1. 1 M $LiPF_6$ elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi

Pilde anot olarak metalik lityum, katot olarak elektro aktif madde dışında diğer bileşenleri içeren karışımdan (13 mm çapında çelik örgü + asetilen siyahı + polivinilidenflorür) hazırlanmış olan bir disk ve ayırıcı olarak da elektrolit emdirilmiş cam süzgeç kağıdı kullanıldı. Elde edilen elektrokimyasal pencere Şekil 2.1'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi elektrolitin elektrokimyasal pencere aralığı 1.5-4.7 V olarak bulundu

2.4.1.1. Etilen Karbonatın Saflaştırılması [48]

Etilen karbonat (EC) bir gece fosfor pentoksit (P_2O_5) üzerinde kurutulduktan sonra dinamik vakum altında fraksiyonlu destilasyona tabi tutulup hava ile temas ettirilmeden argon kabinine alındı. Destilat, eser düzeyde bulunan su miktarını minimuma indirmek için daha önceden kurutulan Linda 5A tipi moleküler elek üzerinde bir gece bekletildi.

2.4.1.2. Dietil Karbonatın Saflaştırılması [48]

Dietil karbonatın (DEC) 100 mL'si sırası ile 20 mL %10'luk Na_2CO_3, 20 mL doygun $CaCl_2$ ve son olarak 30 mL su ile yıkandı. Daha sonra 5 g susuz $CaCl_2$ ile 2 saat karıştırılıp süzüldükten sonra tekrar aynı miktar susuz $CaCl_2$ ile 1 saat karıştırılıp süzüldü. Son olarak fraksiyonlu destilasyona tabi tutularak hava ile temas ettirilmeden argon kabinine alındı. Su içeriğinin minimuma inmesi için daha önce kurutulan Linda 5A tipi moleküler elek üzerinde bekletildi.

2.4.2. Anot ve Katodun Hazırlanması

2.4.2.1. Anotun Hazırlanması

Anot olarak 10 mm çapındaki lityum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 13 mm çapındaki lityum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon kabininde gerçekleştirildi.

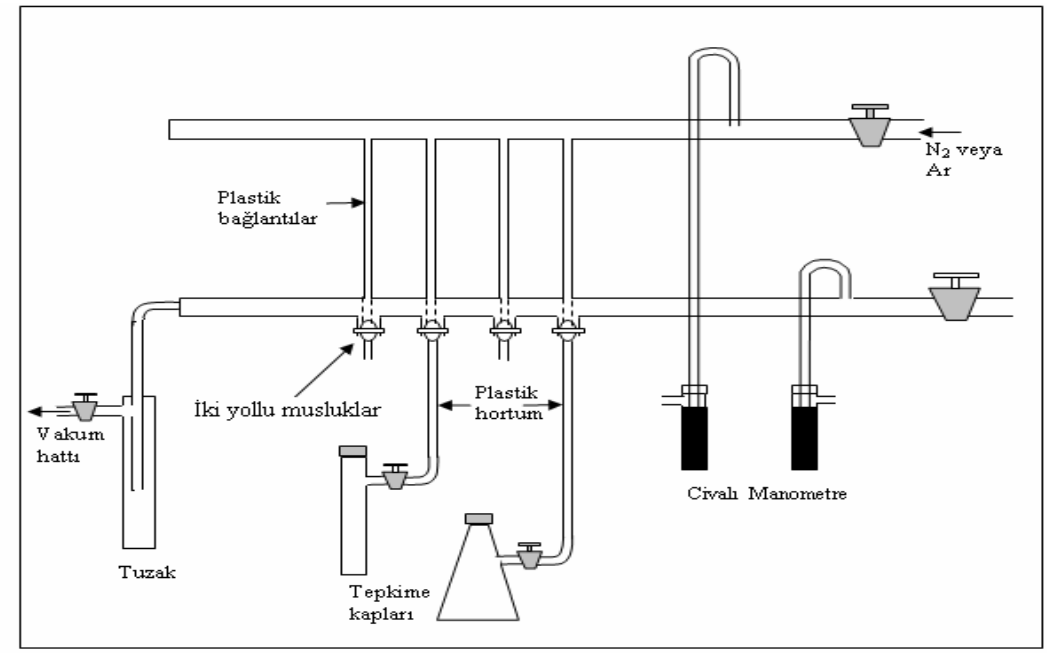
2.4.2.2. Katotun Hazırlanması

Ağırlıkca %86 elektroaktif madde ($LiFeO_4$ ve $LiFePO_4$/C), %9 asetilen siyahı ve %5 polivinilidenflorür (PVDF) den oluşan 3-4 mg karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirildi. Burada asetilen siyahı elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı. Elde edilen süspansiyon 13 mm çapında alüminyum sarılı paslanmaz çelik ızgara üzerine sıvanarak çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için vakumlu etüvde bir gece 120^oC'de bekletildi ve 2 ton basınç altında preslendi. Hazırlanan disk, içinde bulunabilecek nem ve havayı uzaklaştırmak amacıyla Şekil 2.2'de görülen Schlenk hattı kullanılarak gliserin banyosunda dinamik vakum altında 120^oC'de 4 saat bekletildikten

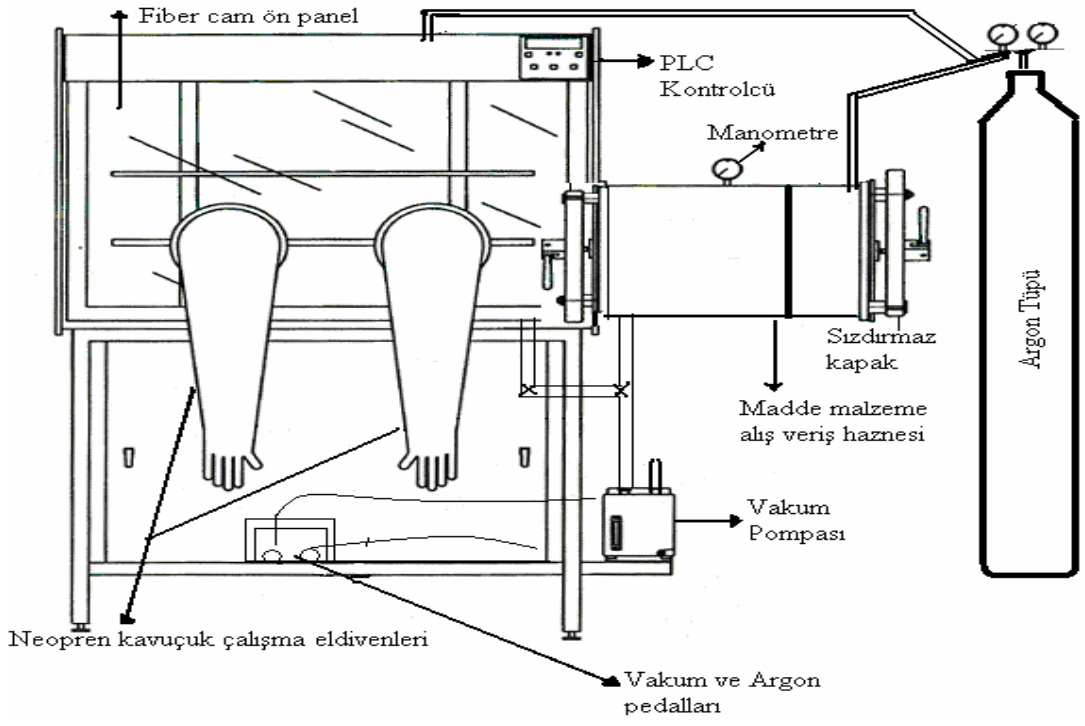
sonra hava ile temas ettirmeden Şekil 2.3'de görülen argon kabinine (glove box) alındı. Pil yapımının bütün basamakları Şekil 2.4'de görülmektedir.

2.4.2.2.1 Asetilen Siyahının Saflaştırılması [48]

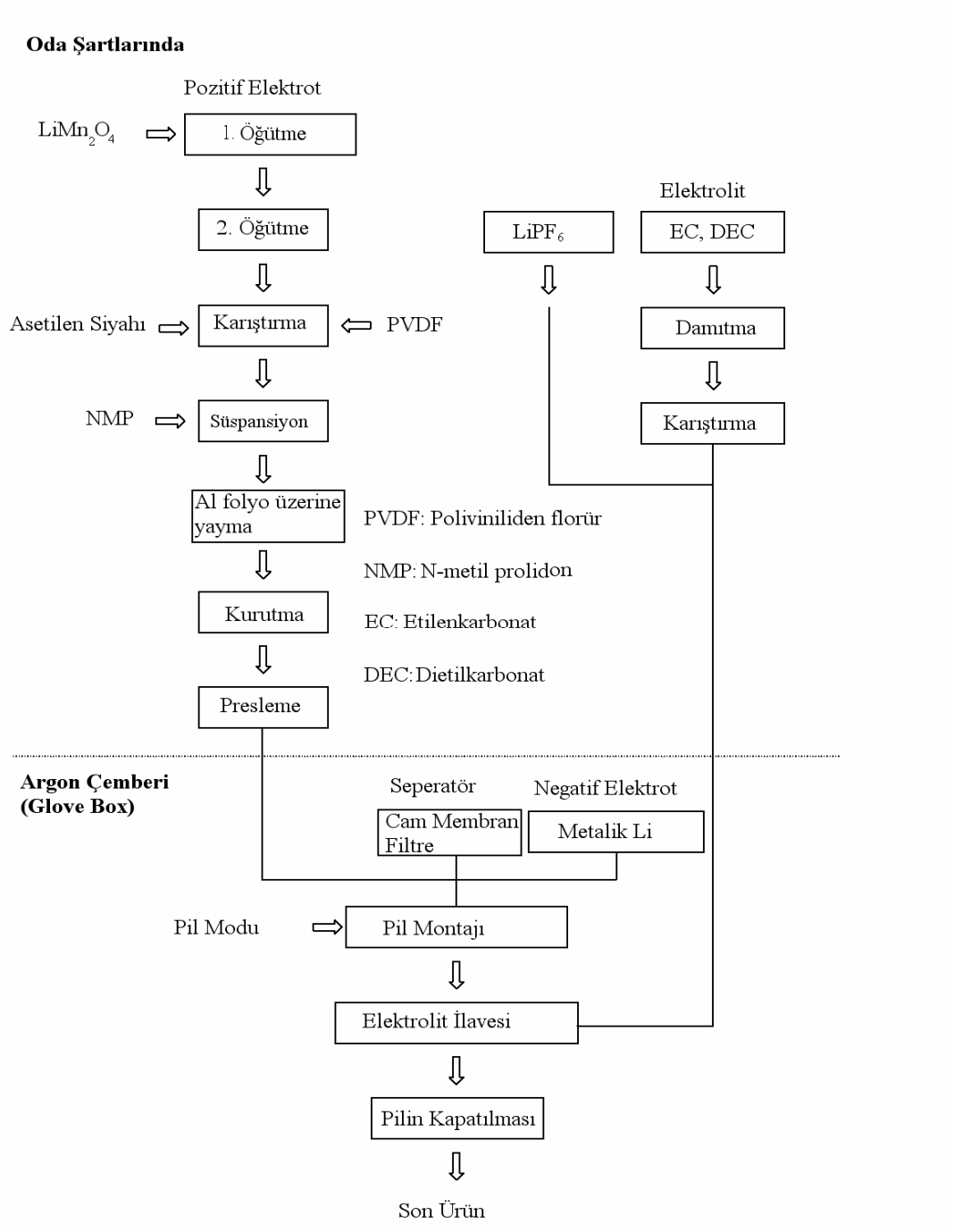
Asetilen siyahında (karbon siyahı) bulunan yağı uzaklaştırmak için üzerine ağırlıkça 1:1 oranında derişik HCl ilave edilerek 24 saat karıştırıldı. Karışım süzüldükten sonra kalan HCl'i uzaklaştırmak için bir kaç kez saf su ile yıkandı. Oda sıcaklığında havada kurutulduktan sonra bir gün sure ile benzen ve aseton ile karıştırıldı. Tekrar oda sıcaklığında kurutulan madde, adsorbe olan gazların uzaklaştırılması için vakumlu fırında 600^{o}C'da 24 saat ısıtıldı.



Şekil 2.2. Gaz manifold hattı (Schlenk hattı)



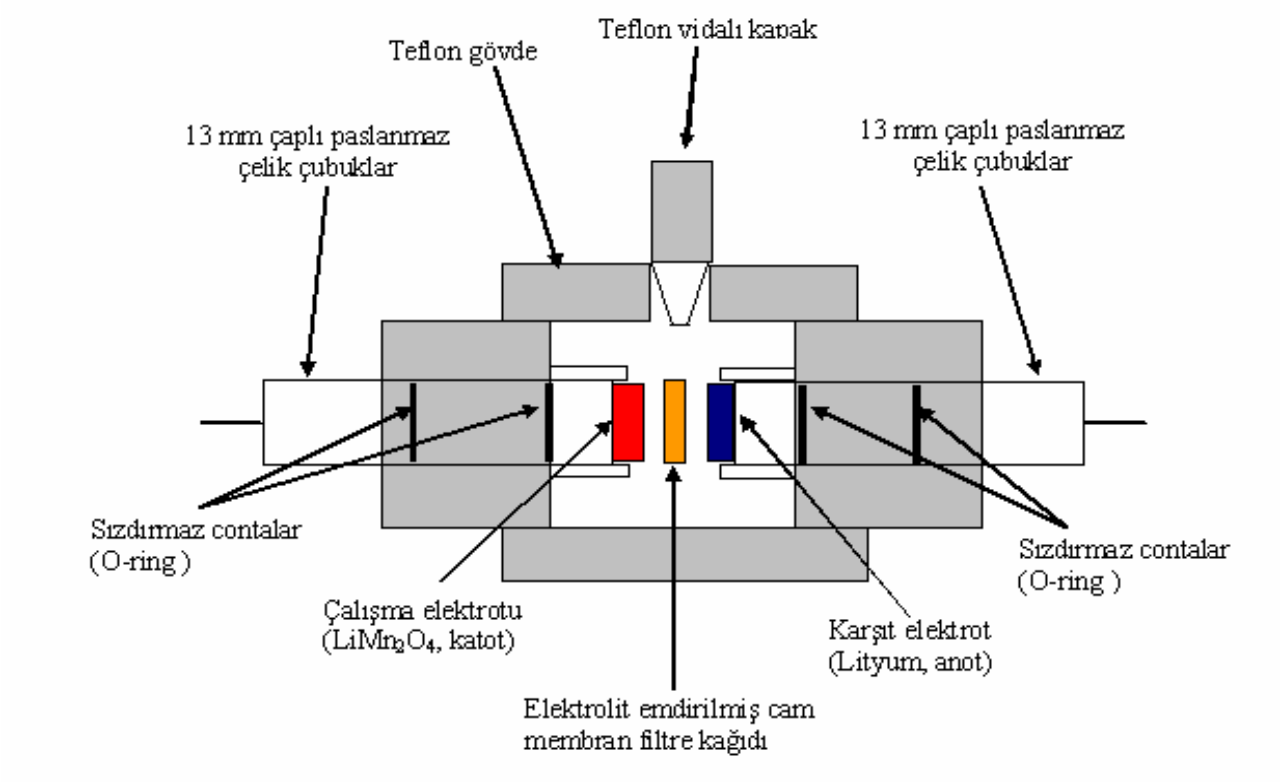
Şekil 2.3 Argon Gaz Kabini (Glove box)



Şekil 2.4. Pil yapım basamakları

2.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler

Pilin yapımı ve ölçüm işlemleri argon kabininde gerçekleştirildi. Kronopotansiyometrik ölçümler için Şekil 2.5'de görülen ve içinde akım taşıyıcı olarak 13 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış vidalı çubuk bulunan teflon gövdeli iki elektrotlu pil düzeneği kullanıldı.



Şekil 2.5. Pil düzeneği

Anot ve katot arasına birbiriyle doğrudan temasını engellemek için elektrolit emdirilmiş 13 mm çapında gözenek çapı 125 μm olan Glasfaser Rnfilter No:6 marka cam süzgeç kağıdı yerleştirildi. Anot, katot ve elektrolitin yerleştirilmesinden sonra pilin dengeye ulaşması için 24 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile Li^+/Li elektroda karsı 2.2-4.2V potansiyel aralığında, 0.1-5C (= 17-850 mA g^{-1}) akım yoğunluğunda doldurulup-boşaltıldı. Pilin kapasitesinin dolma-boşalma çevrim sayısı ile değişimini bulmak için bu işlem her bir akım yoğunluğunda 10 kez tekrarlandı. Elde edilen verilerden kapasite/voltaj grafiği ve şarj/deşarj döngü sayısına karşı kapasite

grafikleri çizildi. Bu grafiklerden yararlanarak elektrokimyasal tepkime mekanizması, faz değişimi, kapasite kaybı ve bu kaybın türü (tersinir veya tersinmez) incelendi.

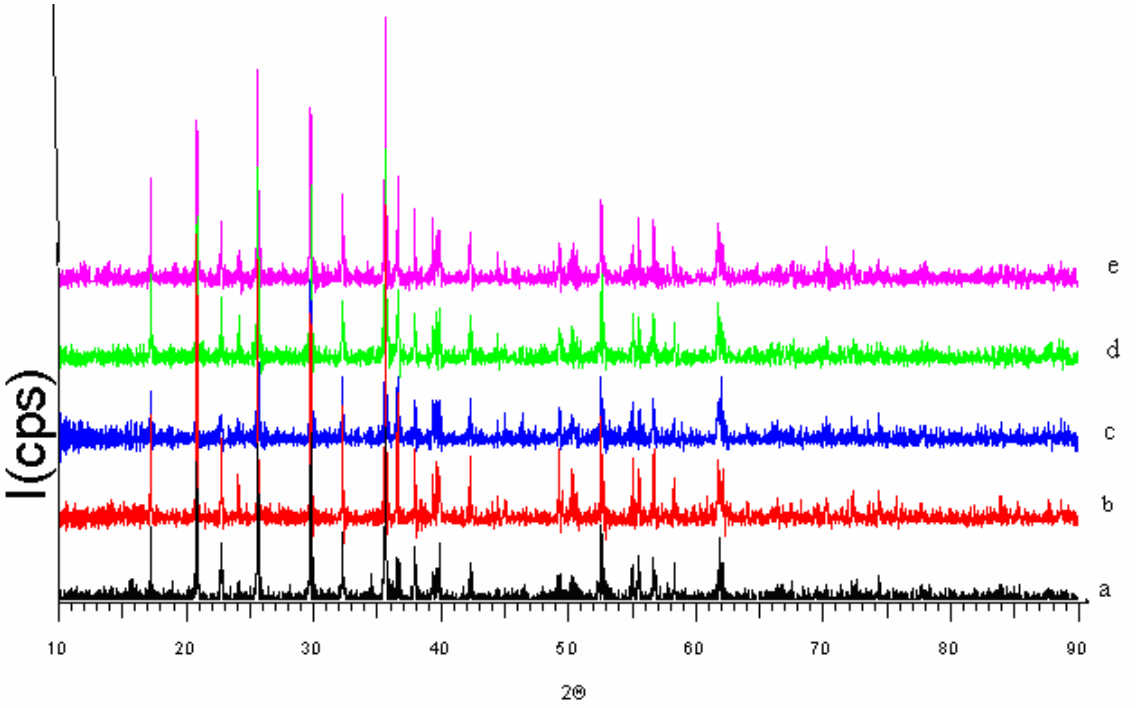
3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karbon Kaplanmış $LiFePO_4$/C Kompoziti

Bu çalışmada sentezlenen $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C bileşiklerin XRD toz desenleri Şekil 3.1'de verilmiştir. XRD toz desenine göre $LiFePO_4$/C bileşiğinin Li_3PO_4, Fe_2O_3, Fe_3O_4 ve Fe_2P gibi safsızlıklar içermediği ve uzay grubu Pmnb olan ortorombik olivin yapıya sahip olduğu bulunmuştur[49]. XRD toz desenlerinde karbona ait bir pikin bulunmaması karbonun amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca Fe^{3+} ile ilişkili istenmeyen safsızlıkların olmaması da, şekerin bir kısmının karbona dönüştüğü bir kısmının da $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ dönüşümü için indirgen olarak etki ettiğini göstermektedir. Diffrac Plus ve Win-Metric programları kullanılarak ürünlerin XRD toz desenlerinden hesaplanan birim hücre boyutları Tablo 3.1'de verilmiştir. $LiFePO_4$/C kompozitleri için hesaplanan birim hücre değerlerinin saf $LiFePO_4$ bileşiğinin değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum karbonun $LiFePO_4$ bileşiğinin kristal yapısına girmediğini ve kristal yapıyı değiştirmediğini göstermektedir.

Tablo 3.1. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C bileşiklerinin birim hücre parametreleri



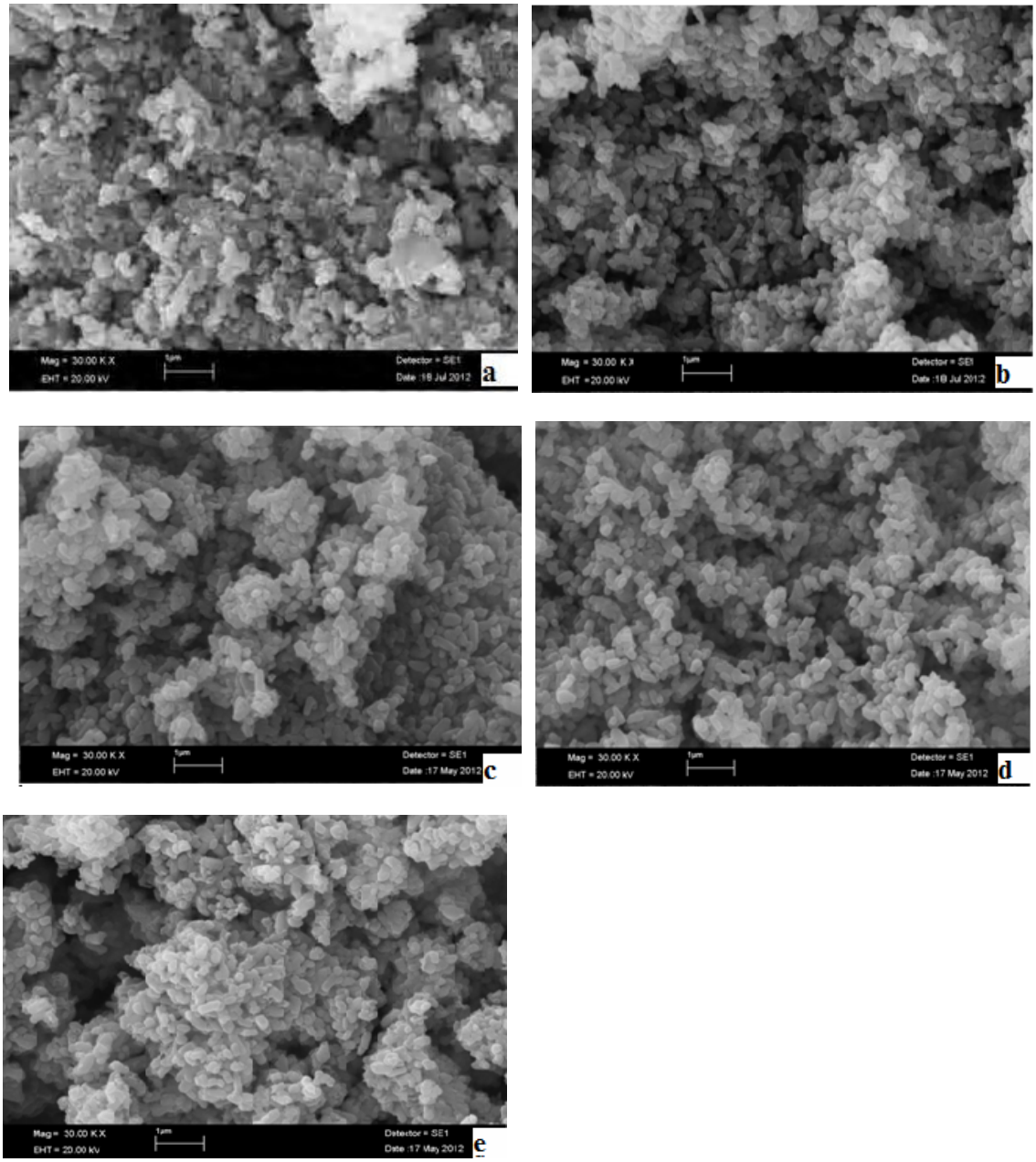
Şekil 3.1. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C bileşiklerinin XRD toz desenleri: a) 200°C'de 4 saat hidrotermal olarak ısıtılmış $LiFePO_4$ başlangıç karışımı b) saf $LiFePO_4$ c) %20 şeker ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$ d)%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$ ve e) %20 şeker +%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$

$LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C bileşiklerinin karbon miktarı, kristal boyutu, tanecik boyutu, DC iletkenliği ve deşarj kapasitesi değerleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi karbon kaplama miktarı arttıkça tanecik/kristal boyutu küçülmekte ve iletkenlik artmaktadır.

$LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompozitinin SEM görüntüleri Şekil 3.2'de verilmiştir. SEM görüntülerine göre $LiFePO_4$ bileşiğinin tanecik boyutu dağılımının homojen olduğu ve taneciklerin önemli derecede topaklanmadığı görülmektedir. Ayrıca SEM görüntülerinden karbonun varlığı tespit edilememiştir.

Tablo 3.2. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C bileşiklerinin karbon miktarı, kristal boyutu, tanecik boyutu, DC iletkenliği ve deşarj kapasitesi değerleri

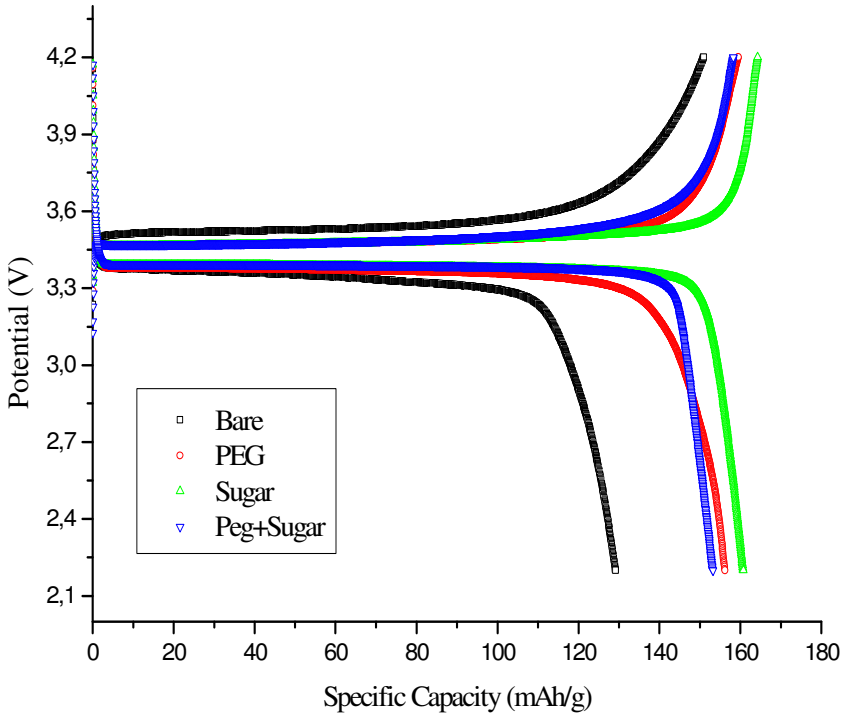
Bileşim	Karbon miktarı (%)	Kristal boyutu (nm)	Tanecik boyutu (nm)	DC iletkenlik değerleri (S cm^{-1})	0.1C akım yoğunluğunda deşarj kapasitesi (mAh $g^{-1)}$	1C akım yoğunluğunda deşarj kapasitesi (mAh g^{-1})	5C akım yoğunluğunda deşarj kapasitesi (mAh g^{-1})
200°C'de 4 saat hidrotermal ısıtılmış $LiFePO_4$ başlangıç karışımı	-	71	169	-	-	-	-
Saf $LiFePO_4$		103	160	10^{-9}-10^{-10}	129	90	54
%20 şeker ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$/C	5.8	87	135	$1.67x10^{-3}$	164	137	87
%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$/C	0.7	87	120	$1.89x10^{-5}$	160	109	38
%20 Şeker +%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$/C	6.0	90	115	$4.29x10^{-3}$	151	122	80



Şekil 3.2 $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C kompozitinin SEM görüntüleri: a) 200^oC'de 4 saat hidrotermal olarak ısıtılmış $LiFePO_4$ başlangıç karışımı b) saf $LiFePO_4$ c) %20 şeker ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$/C d)%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$/C ve e) %20 şeker +%100 PEG ilave edilerek sentezlenmiş $LiFePO_4$/C

Li|1M$LiPF_6$(EC-DEC)|$LiFePO_4$ veya $LiFePO_4$/C pilinin 17 $mA.g^{-1}$ (=0.1C) akım yoğunluğu ve 2.2-4.2 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri Şekil 3.3'de verilmiştir. Şekil 3.3 de görüldüğü gibi Li/Li+ elektroda karşı 3.4 V civarında gözlenen voltaj platosu, iki fazlı bir redoks tepkimesini, $LiFePO_4 \leftrightarrow (1\text{-}x)LiFePO_4 + xFePO_4 + xLi^+ + xe^-$, göstermektedir. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi iletkenlikteki farklılığın

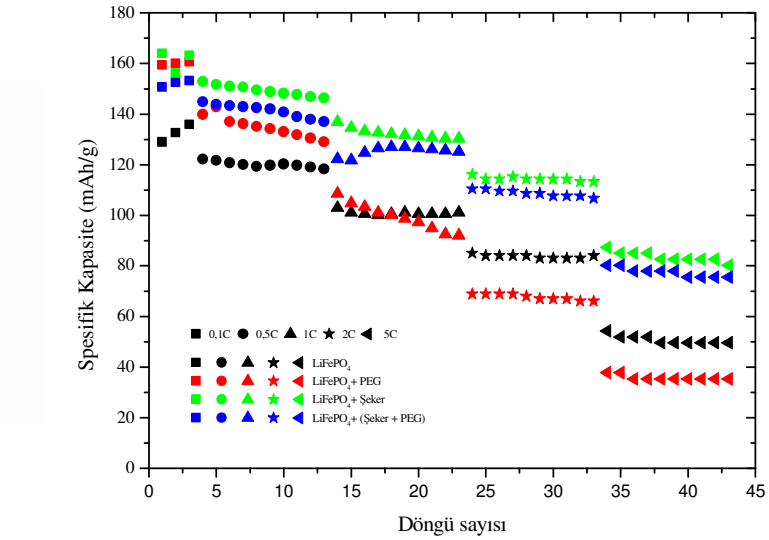
bir sonucu olarak $LiFePO_4$/C kompozitinin saf $LiFePO_4$ bileşiğine göre daha yüksek deşarj potansiyeli, daha düşük şarj potansiyeli ve daha büyük deşarj kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Bunlardan şeker ilave edilerek sentezlenen $LiFePO_4$/C kompoziti en büyük deşarj kapasitesine sahiptir.



Şekil 3.3. Li|1MLiPF$_6$(EC-DEC)|$LiFePO_4$ veya $LiFePO_4$/C pilinin 17 mA.g^{-1} (=0.1C) akım yoğunluğu ve 2.2-4.2 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri

Li|1MLiPF$_6$(EC-DEC)|$LiFePO_4$ veya $LiFePO_4$/C pilinin değişik akım yoğunluğu (0.1,1.0 ve 5.0C) ve 2.2-4.2 V potansiyel aralığında deşarj kapasitesi Tablo 3.3 ve değişik akım yoğunluğu ve 2.2-4.2 V potansiyel aralığında şarj/deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi Şekil 3.4'de verilmiştir. Şekil 3.4 ve Tablo 3.3'de görüldüğü gibi iletkenlikteki farklılığın bir sonucu olarak değişik akım yoğunluklarında $LiFePO_4$/C kompozitinin deşarj kapasitesi saf $LiFePO_4$ bileşiğinden daha büyüktür. Bunlardan şeker ilave edilerek sentezlenen $LiFePO_4$/C kompoziti hem düşük hem de yüksek akım yoğunluğunda yüksek deşarj kapasitesine sahipken PEG ilave edilerek sentezlenen $LiFePO_4$/C kompoziti düşük akım yoğunluğunda (0.1C) yüksek deşarj kapasitesi ve yüksek akım yoğunluğunda ise düşük deşarj kapasitesine sahiptir. PEG ilave edilerek

sentezlenen $LiFePO_4/C$ kompozitinin yüksek akım yoğunluğunda düşük deşarj kapasitesine sahip olması, iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.4. Li|1MLiPF$_6$(EC-DEC)|$LiFePO_4$ veya $LiFePO_4/C$ pilinin değişik akım yoğunluğu (17-850 mA.g^{-1}) ve 2.2-4.2 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri

4.BÖLÜM

SONUÇLAR

4.1. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4$/C Katot Aktif Maddeleri

Bu çalışmada saf bileşik $LiFePO_4$ ve karbon kaplı $LiFePOP_4$/C kompoziti hidrotermal metot ile başarılı bir şekilde sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin deneysel bileşimlerinin teorik bileşime yakın oldukları bulundu.

Bileşiklerin XRD toz desenlerine göre safsızlık içermedikleri ve uzay grubu Pmnb olan ortorombik olivin yapıya sahip olduğu bulunmuştur. XRD toz desenlerinden hesaplanan birim hücre boyutu değerlerine göre karbon kaplı $LiFePO_4$/C bileşiğinin birim hücre boyutlarının saf bileşiğin birim hücre boyutuna yakın olduğu bulundu.

Doğrusal taramalı voltametri metodu ile oda sıcaklığında yapılan iletkenlik ölçümlerine göre karbon kaplı $LiFePO_4$/C bileşiklerin iletkenliğinin saf bileşiğe göre daha büyük olduğu bulundu.

Saf ve karbon kaplı $LiFePO_4$ bileşiklerin SEM görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutu dağılımının homojen ve karbon kaplı bileşiklerin tanecik boyutunun saf bileşikten daha küçük olduğu bulundu.

Li|1 M $LiPF_6$ (EC-DEC)| $LiFePO_4$ veya $LiFePO_4$/C pilinin 17 mA g^{-1} (= 0.1 C) akım yoğunluğu ve 2.2-4.2 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri incelendiğinde iki fazlı bir redoks tepkimesine ($LiFePO_4 \leftrightarrow (1\text{-}x)LiFePO_4 + xFePO_4 + xLi^+ + xe$) karşılık gelen 3.4 V civarında bir voltaj platosu gözlenmiştir. $LiFePO_4$/C kompozitlerinin deşarj kapasitesinin saf $LiFePO_4$ bileşiğinden daha büyük ve şeker ile sentezlenen $LiFePO_4$/C kompozitinin en büyük deşarj kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Li|1 M $LiPF_6$ (EC-DEC)| $LiFePO_4$ veya $LiFePO_4$/C pilinin değişik akım yoğunluğu 17-850 mA g^{-1} (= 0.1-5C) ve 2.2-4.2 V potansiyel aralığında dolma/boşalma kapasiteleri incelendiğinde, bütün akım yoğunluklarında $LiFePO_4$/C kompozitinin şarj/deşarj

kapasitesi saf $LiFePO_4$ bileşiğinden daha büyük ve şeker ilavesi ile sentezlenen $LiFePO_4$/C kompozitinin en büyük deşarj kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak karbon kaplamanın $LiFePO_4$ bileşiğinin tanecik boyutunu küçülttüğü, iletkenliği ve şarj/deşarj kapasitesini artırdığı bulunmuştur.

KAYNAKLAR

[1].Ulf, B., http://www.bren.ucsb.edu/events/documents/ulf_bossel.pdf, 2012

[2].Simon, P., Gogotsi, Y., 2008. Materials for electrochemical capacitors, Nature Materials, 7: 845-854.

[3].Tarascon, J.M. and Armand, M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, Nature, 414, 359-367, 2001.

[4].http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_ion_battery, 23 June, 2009.

[5].Ozawa, K., Lithium-ion rechargeable batteries with $LiCoO_2$ and carbon electrodes: the $LiCoO_2$/C system , Solid State Ionics, 69, 212-221, 1994.

[6].Wakihara, M., Recent Developments in Lithium Battery, Mat. Sci. Eng. A., R33, 109- 134, 2001.

[7].Whittingham, M.S., Jacobson, A. J., Intercalation Chemistry, Academic Press, p. 540, New York, 1982

[8].Fu, L.J., et al., Surface Modifications of Electrode Materials for Lithium Ion Batteries, Solid State Sci., 8, 113-128, 2006.

[9].Prosini, P. P., et al., $Li_4Ti_5O_{12}$ as Anode in All-Solid-State Plastic Lithium- Ion Batteries for Low-Power Applications, Solid State Ionics, 144, 185-192, 2001.

[10]. Morimoto, H., et al., Mechanochemical Synthesis and Anode Properties of SnO-Based Amorphous Materials, J. Electrochem. Soc., 146, 3970-3973, 1999.

[11]. Zhang, J. J. and Xia, Y. Y., Co-Sn Alloys as Negative Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc, 153, A1466-1471, 2006.

[12]. http://www.physorg.com/news3061.html, Feb. 2005

[13]. Wakihara, M. and Yamamoto O., Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance, p.158, Wiley-WCH, Tokyo, 1998.

[14]. Tarasacon, J. M. and Guyomard, D., New Electrolyte Compositions Stable Over the 0 to 5V Voltage Range and Compatible with the $Li_{1+x}Mn_2O_4$/Carbon Li-Ion Cells, Solid State Ionics, 69, 293-305, 1994.

[15]. Eriksson, T., $LiMn_2O_4$ as a Li-Ion Battery Cathode, Ph.D. Thesis, Uppsala Univesity, Uppsala, 2001.

[16]. Dahn J. R.,von Sacken U., Michal C. A., Structure and electrochemistry of $Li_{1\pm y}NiO_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $Ni(OH)_2$ structure, Solid State Ionics, 44, 87-97, 1990.

[17]. Thackeray, M. M., Gummow R. J., Lithium-Cobalt-Nickel-Oxide Cathode Materials Prepared at 400°C for Rechargeable Lithium Batteries, Solid State Ionics, 53-56, 681-687, 1992.

[18]. Ohzuku, T., Makimura, Y., Layered Lithium Insertion Material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Lithium-Ion Batteries, Chem. Lett., 7, 642-643, 2001.

[19]. Thackeray, M. M., et al, Lithium Insertion into Manganese Spinels, Mater. Res. Bull., 18, 461-472, 1983.

[20]. Jang, D. H., Shin, Y. J., Oh, S. M., Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4V $Li/Li_xMn_2O_4$ Cells, J. Electrochem. Soc., 143, 2204- 2211, 1996.

[21]. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Goodenough, J. B., Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 144, 1188-1194, 1997.

[22]. Yamada A., Chung, S. C., Hinokuma K., Optimized $LiFePO_4$ for Lithium Battery Cathodes, J. Electrochem. Soc., 148, A224-229, 2001.

[23]. Jiajun Wang and Xueliang Sun, Understanding and recent development of carbon coating on $LiFePO_4$ cathode materials for lithium-ion batteries, Energy Environ. Sci., 2012, 5 5163

[24]. Yong Zhang, Qing-yuan Huo, Pei-pei Du, Li-zhen Wang, Ai-qin Zhang, Yan-hua Song, Yan Lv, Guang-yin Li, Advances in new cathode material $LiFePO_4$ for lithium-ion batteries, Synthetic Metals 162 (2012) 1315–1326.

[25]. . Li, J., Yao, W., et al., Lithium Ion Conductivity in Single Crystal $LiFePO_4$, Solid State Ionics, 179, 2016–2019, 2008.

[26]. Whittingham, M. S., Song, Y., et al., Some Transition Metal (Oxy)Phosphates and Vanadium Oxides for Lithium Batteries, J. Mater. Chem., 15, 3362–3379, 2005.

[27]. Morgan, D., Van der Ven, A., Ceder, G., Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials, Electrochem. Solid-State Lett., 7, A30-A32, 2004.

[28]. A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, Optimized $LiFePO_4$ for Lithium Battery Cathodes Journal of Electrochemical Society 148 (2001) A224.

[29]. Huang Zhang , Dong Liu , Xiuzhen Qian, Chongjun Zhao, Yunlong XuA, novel nano structured $LiFePO_4$/C composite as cathode for Li-ion batteries, Journal of Power Sources 249 (2014) 431-434

[30]. Guohui Qin, Qianqian Ma, Chengyang Wang, A porous C/$LiFePO_4$/multiwalled carbon nanotubes cathode material for Lithium ion batteries, Electrochimica Acta 115 (2014) 407– 415

[31]. G.X. Wang, L. Yang, S.L. Bewlay, Y. Chen, H.K. Liu, J.H. Ahn, Electrochemical properties of carbon coated $LiFePO_4$ cathode materials, Journal of Power Sources 146 (2005) 521. d Electrochemical Characterization of $LiFePO_4$–Ag Composite Thin Films, Advanced Functional Materials 17 (2007) 3885.

[32]. A. Eftekhari, Electrochemical Deposition and Modification of $LiFePO_4$ for the Preparation of Cathode with Enhanced Battery Performance, Journal of Electrochemical Society 151 (2004) A1816.

[33]. Z.G. Lu, H. Cheng, M.F. Lo, C.Y. Chung, Pulsed Laser Deposition an 34. Y.-S. Hu, Y.-G. Guo, R. Dominko, M. Gaberscek, J. Jamnik, J. Maier, Improved Electrode Performance of Porous $LiFePO_4$ Using RuO_2 as an Oxidic Nanoscale Interconnect, Advanced Materials 19 (2007) 1963.

[34]. B. Leon, C.P. Vicente, J.L. Tirado, P. Biensan, C. Tessier, Optimized Chemical Stability and Electrochemical Performance of $LiFePO_4$Composite Materials Obtained by ZnO Coating, Journal of Electrochemical Society 155 (2008) A211.

[35]. H. Liu, G.X. Wang, D. Wexler, J.Z. Wang, H.K. Liu, Electrochemical performance of $LiFePO_4$ cathode material coated with ZrO_2 nanolayer, Electrochemistry Communications, 10 (2008) 165.

[36]. R. Dominko, J.M. Goupil, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, et al., Impactof $LiFePO_4$/C Composites Porosity on Their Electrochemical Performance Journal of Electrochemical Society 152 (2005) A858.

[37]. Y. Liu, C. Mi, C. Yuan, X. Zhang, Improvement of electrochemical and thermal stability of $LiFePO_4$ cathode modified by CeO_2, Journal of Electroanalytical Chemistry 628 (2009)73

[38]. Y. Jin, C.P. Yang, X.H. Ruia, T. Cheng, C.H. Chen, V_2O_3 modified $LiFePO_4$/C composite with improved electrochemical performance, Journal of Power Sources 196 (2011) 5623– 5630

[39]. S.-Y. Chung, Y.-M. Chiang, Microscale Measurements of the Electrical Conductivity of Doped $LiFePO_4$, Electrochemical and Solid State Letters 6 (2003) A278.

[40]. .D. Wang, H. Li, S. Shi, X. Huang, L. Chen, Improving the rate performance of $LiFePO_4$ by Fe-site doping, Electrochimica Acta 50 (2005) 2955

[41]. J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen, X.X. Zhang, $LiFePO_4$, doped with ions prepared by co- precipitation method Materials Letters 59 (2005) 2361

[42]. F. Gao, Z. Tang, J. Xue, Preparation and characterization of nano-particle $LiFePO_4$ and $LiFePO_4$/C by spray-drying and post-annealing method Electrochimica Acta 53 (2007) 1939

[43]. S. Lim, C.S. Yoon, J. Cho, Chemistry of Materials 20 (2008) 4560

[44]. Junyoung Mun, Hyung-Wook Ha, Wonchang Choi, Nano $LiFePO_4$ in reduced graphene oxide framework for efficient highrate lithium storage, Journal of Power Sources 251 (2014) 386e392

[45]. Y. Wang, J. Wang, J. Yang, Y. Nuli, High-Rate $LiFePO_4$ Electrode Material Synthesized by a Novel Route from $FePO_4 \cdot 4H_2O$, Advanced Functional Materials 16 (2006) 2135

[46]. Jiangfeng Nia, Masanori Morishita, Yoshiteru Kawabe, Masaharu Watada, Nobuhiko Takeichi, Tetsuo Sakai, Hydrothermal preparation of $LiFePO_4$ nanocrystals mediated by organic acid, Journal of Power Sources 195 (2010) 2877–2882

[47]. Armarego, W. L. F. and Perin, D. D., Purification of Laboratory Chemicals, Fourth Ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 2002.

[48]. Dong, Y. Z., Zhao, Y. M., et al., Optimized Carbon-Coated $LiFePO_4$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, Mater. Chem. and Phy., 115, 245–250, 2009.

[49]. Linden, D. and Reddy, T.B., Handbook of Batteries, 3rd ed. 2001, New York:McGraw- Hill. S 2.2 86

[50]. Riess, I., Mixed Ionic–Electronic Conductors-Material Properties and Applications, SolidState Ionics, 157, 1-17, 2003.

[51]. Bard, A.J., Faulkner, L.R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2001, 2nd ed. John Wiley and Sons Inc.

[52]. Ross E. Dueber, Study of Insertion Compounds, Ph.D., Thesis, University of Oxford, Oxford, 1993.

[53]. Goodenough, J.B., General Concepts, Chapter 1 in Wakihara, M., and Yamamato, O.(eds.), Lithium Ion Batteries, Kodansha, Tokyo, pp. 1-25, (1998)

EK

BAZI PİL TANIMLARI

1. Bir Pilin Elektromotor Kuvveti, Kapasitesi ve Enerjisi

Bir pilin açık devre elektromotor kuvveti, teorik kapasitesi ve enerjisi anot ve katot aktif maddelere göre değişir.

1.1. Serbest Enerji Değişimi ve Elektromotor Kuvvet

Bir reaksiyon meydana geldiğinde sistemin serbest enerjisinde bir azalma olur. Pilde gerçekleşen tepkimenin standart serbest enerji değişimi, ΔG^o, pilin elektromotor kuvveti, E^o_{pil}, ile ilişkilidir:

$$\Delta G^o = -nF\,E^o_{pil}$$

Burada, F = Faraday sabiti olarak bilinir (96500 C)

n = tepkimede alınan/verilen elektron sayısı

1.2. Elektromotor Kuvvet

Bir pilin elektromotor kuvveti, pilde bulunan aktif maddelerin türüne bağlıdır. Bir pilin acık devre elektromotor kuvveti (denge elektromotor kuvveti) dış devreden akım geçmeksizin ölçülen elektromotor kuvvettir. Standart açık devre elektromotor kuvveti, yukarıdaki formül kullanılarak serbest enerji değişiminden hesaplanabilir veya standart hidrojen elektrotuna göre düzenlenmiş olan standart indirgenme potansiyellerinden hesaplanabilir.

$$E^o_{pil} = E^o_K - E^o_A$$

Burada, E^o_K ve E^o_A sırasıyla katot ve anodun standart indirgenme potansiyelleri

Örneğin $Zn(k) + Cl_2(g) \rightarrow ZnCl_2(su)$ tepkimesinin standart elektromotor kuvveti;

$Zn^{2+}(su) + 2e \rightarrow Zn(k)$ $\qquad E^o_A = -0.76$ V

$Cl_2(g)+2e \rightarrow 2Cl^-(su)$ $\qquad E_K^o = 1.36V$

$E_{pil}^o = 2.12$ V bulunur.

Standart halde olmayan bir pilin elektromotor kuvveti, E_{pil}, Nernst eşitliğinde belirtilen derişim ve sıcaklık gibi faktörlere de bağlıdır.

$$E_{pil} = E_{pil}^0 - \frac{2.303RT}{nF} \log Q$$

Burada R gaz sabiti, T Kelvin cinsinden sıcaklık ve Q pilde gerçekleşen $aA+bB \rightarrow cC+dD$ tepkimesi için $Q=\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ dır.

1.3. Teorik Kapasite

Bir pilin kulon (C) veya amper-saat (Ah) cinsinden teorik kapasitesi pilde bulunan aktif madde miktarı ve türüne bağlıdır. Faraday, 1833 ve 1834 yıllarında bir çözeltiden geçen yük miktarı ile elektrotlarda ayrışan madde miktarı arasında bir ilişkinin olduğunu açıkladı;

a)Belli miktardaki akım uygulanarak elektrotlarda toplanan madde miktarı, elektrolit içinden geçen yük miktarı ile orantılıdır.

b) Bir Faraday'lık yük miktarı (96500C), bir eşdeğer gram madde ayrıştırır.

$$Q=\frac{nFm}{MA}=F.\ \frac{nm}{MA}=\text{F.eşdeğer gram sayısı(egs)} = \int_0^t i.dt$$

Burada Q yük miktarı, i amper cinsinden akım, t saniye cinsinden zaman, F kulon/mol cinsinden Faraday sabiti, m madde miktarı, n alınan/verilen elektron sayısı ve MA formül ağırlığıdır.

Akım sabitse yukarıdaki eşitlik şu şekilde yazılabilir:

$Q = i \cdot t = F.egs$

Bir elektrokimyasal pilin teorik spesifik kapasitesi, tepkimeye girenlerin formül ağırlığından hesaplanabilir. Spesifik kapasite genelde $mAh.g^{-1}$ cinsinden verilir. 1Ah=3600C veya 1mAh=3600mC olarak alınırsa;

Spesifik kapasite ($mAh.g^{-1}$), $SK=\frac{nF.1000}{MA.3600}=\frac{nF}{MA.3,6}$

Örneğin Zn/Cl_2 pilinin teorik spesifik kapasitesi şu şekilde hesaplanabilir;

$Zn \quad + \quad Cl_2 \quad \rightarrow \quad ZnCl_2$

820 $mAh.g^{-1}$ 760 $mAh.g^{-1}$ 394$mAh.g^{-1}$

$$SK(ZnCl_2)=\frac{nF}{MA(ZnCl_2).3,6}=\frac{nF}{[MA(Cl_2)+MA(Zn)].3,6}$$

$$\frac{1}{SK(ZnCl_2)}=\frac{[MA(Cl_2)+MA(Zn)].3,6}{nF}=\frac{MA(ZnCl_2).3,6}{nF}=\frac{1}{SK(Cl_2)}+\frac{1}{SK(Zn)}$$

$$\frac{1}{SK(ZnCl_2)}=\frac{1}{760}+\frac{1}{820}=1,315.10^{-3}+1,219.10^{-3}=2,534.10^{-3}\ g.mAh^{-1}$$

$SK(ZnCl_2)=1/(2,534.10^{-3}\ g.mAh^{-1})=394\ mAh.g^{-1}$

Grafitin anot aktif madde ve $LiFePO_4$'ın katot aktif madde olarak kullanıldığı bir lityum iyon pilde gerçekleşen toplam tepkime şu şekilde yazılabilir.

$$LiFePO_4 + C_6 \underset{\text{Deşarj}}{\overset{\text{Şarj}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}FePO_4 + Li_xC_6$$

$LiFePO_4$'ın teorik spesifik kapasitesi hesaplanırken n=x=1 alınır;

$SK(LiFePO_4)=\frac{1.96500}{157,8.3,6}\approx 170\ mAh.g^{-1}$

Pratikte x değeri genelde 1'den küçüktür ve değeri şarj/deşarj sırasında uygulanan akım yoğunluğu ile ters orantılıdır.

1.4. Teorik Enerji

Bir pilin enerjisi, W (Wh), pilin elektromotor kuvveti ve elektrik yükünden hesaplanabilir;

W (Wh) = E_{pil} (V) * Q (Ah)

Pilin teorik enerjisi, pilin sahip olduğu maksimum enerjidir ve açık devre elektromotor kuvveti değerinden hesaplanır. Örneğin C/$LiFePO_4$ pilinin açık devre elektromotor kuvveti 3.6V ve teorik kapasitesi 170 $mAh.g^{-1}$ olarak alınırsa, teorik spesifik enerjisi (kütlece teorik enerji yoğunluğu);

W=170.3,6=612 $Wh.kg^{-1}$ bulunur.

Pilden akım geçmesi durumunda, spesifik kapasite ve elektromotor kuvvetinin teorik değerden daha küçük olması nedeniyle pratik spesifik enerji, teorik değerden daha düşüktür.

1.5. Şarj/Deşarj Hızı-(C oranı)

Bir pilin saat olarak şarj/deşarj süresi n olmak üzere şarj/deşarj hızı C/n olarak tanımlanabilir. Toplam kapasiteye; 1 saatlik deşarj ile ulaşılması için uygulanması gereken akıma C, yarım saatlik deşarj ile gereken akıma 2 C vb denir.

SK($mAh.g^{-1}$).3600.m(g)=3600.SK .m(mC)=I(mA).3600s

Bu eşitlikten,

$$C/n=I(mA)=\frac{SK(mAh.g^{-1}).3600.m(g)}{n.3600(s)}=\frac{SK.3600.m(mC)}{n.3600(s)}=\frac{SK.m}{n}$$

Madde miktarı, m, gram olarak alınırsa uygulanması gereken şarj/deşarj akımı mA ve kg olarak alınırsa A olur.

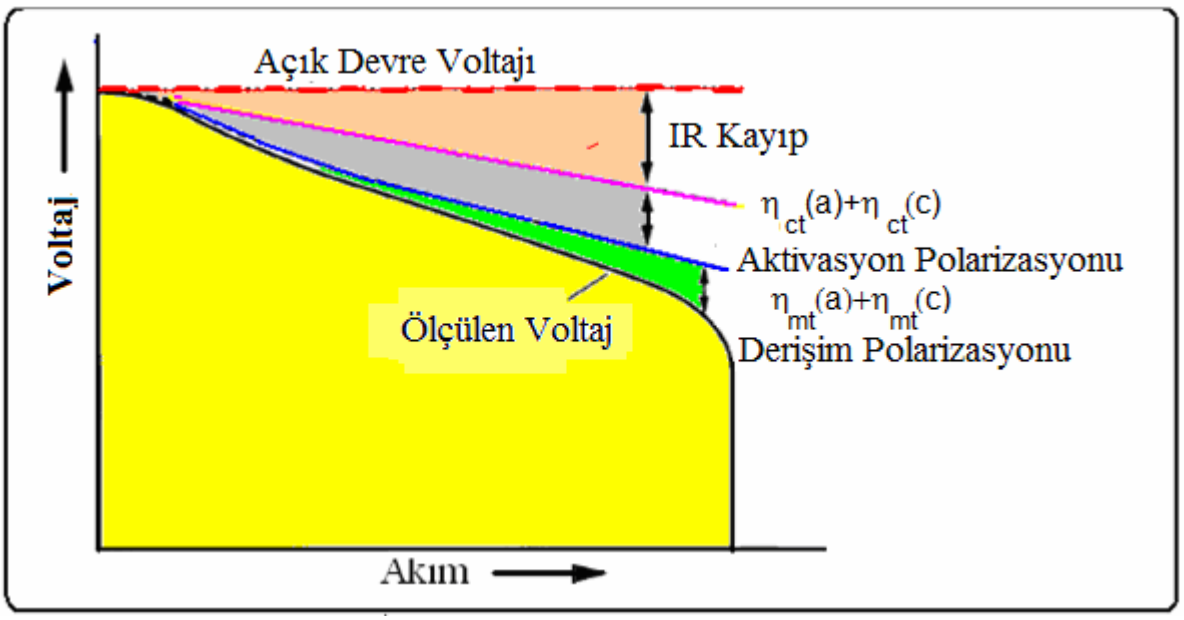
1.6 Elektrot Kinetiği

Bir pilden elde edilen elektrik enerjisi pilin elektromotor kuvvetine bağlıdır. Elektromotor kuvveti, açık devre elektromotor kuvveti (denge elektromotor kuvveti) değerine eşit olduğunda pilin maksimum (teorik) elektrik enerjisi değerine ulaşılır.

Deşarj olan bir pilde, akım geçişi ile oluşan polarizasyon (aşırı gerilim) nedeniyle pilin ölçülen elektromotor kuvveti, açık devre elektromotor kuvvetinden ve elde edilen elektrik enerjisi teorik enerji değerinden daha düşük olur. Şarj olan bir pilde ise polarizasyon nedeniyle uygulanan elektromotor kuvveti, açık devre elektromotor kuvvetinden ve harcanan elektrik enerjisi pilin teorik enerji değerinden daha büyüktür. Pilin teorik enerjisi ve şarj sırasında pile verilen veya deşarj sırasında pilden elde edilen enerji değeri arasındaki fark ısı olarak yayımlanır. Polarizasyon miktarı ve elektrik enerjisi kaybı (yayımlanan ısı) Şekil 1 de görüldüğü gibi pilden geçen akım yoğunluğunun bir fonksiyonudur [50]. Akım yoğunluğu arttıkça aşırı gerilim artmaktadır. Polarizasyon; yük aktarımının yavaş olmasından kaynaklanan yük aktarım (aktivasyon) aşırı gerilimi, kütle aktarımının yavaş olmasından kaynaklanan kütle aktarım (derişim) aşırı gerilimi ve pilin iç direncinden kaynaklanan ohmik aşırı gerilim olmak üzere üç terimden oluşur. Deşarj olan bir pilin ölçülen elektromotor kuvveti, denge elektromotor kuvveti ve aşırı gerilim arasında bir ilişki vardır;

$E_{pil} = E^{oc}_{pil} - [\eta_{ct}(a)+\eta_{mt}(a)] - [\eta_{ct}(c)+\eta_{mt}(c)] - \eta_{IR}$

Burada $\eta_{ct}(a)$ ve $\eta_{mt}(a)$ anodun yük aktarım ve kütle aktarım aşırı gerilimi, $\eta_{ct}(c)$ ve $\eta_{mt}(c)$ katodun yük aktarım ve kütle aktarım aşırı gerilimi, η_{IR} iç direnç aşırı gerilimi (ohmik aşırı gerilim) ve E^{oc}_{pil} açık devre elektromotor kuvvetini göstermektedir.



Şekil 1 Polarizasyonun akımla değişimi [50]

Aktivasyon aşırı gerilimi, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen yük aktarımının yavaş olmasından kaynaklanır. Aktivasyon aşırı gerilimini düşürmek için yüzey alanı büyük olan elektrotlar kullanılmalıdır. Elektrotların yüzey alanının büyük olması, gözenekli ve küçük tanecik boyutlu katot ve anot aktif maddelerin kullanılması ile mümkündür.

İçerme bileşiği elektrotlarında, elektrot yüzeyine ulaşan lityum iyonları kademeli olarak elektro aktif maddenin iç kısmına doğru hareket ederler. Örgünün yük dengesinin sağlanması için aynı anda dış devreden elektroda doğru elektron göçü gerçekleşir. Başka bir ifade ile lityum iyonu difüzyonu, elektron aktarımı ile birlikte gerçekleşmektedir. Lityum iyonu difüzyonu ve elektron göçünü birlikte içeren böyle bir sürece kimyasal difüzyon süreci denir. Lityum iyon difüzyonu ve elektron göçünün birlikte gerçekleşmesi, içerme elektrotunun yüksek iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip olan karışık bir iletken olması ile mümkündür. Kimyasal difüzyon katsayısı ile iyonik ve elektronik iletkenlik arasındaki ilişki bir eşitlikle ifade edilebilir [51],

$$\overline{D} = k(\sigma_i . \sigma_e)/(\sigma_i + \sigma_e)$$

Burada, σ_i ve σ_e sırasıyla elektrotun iyonik ve elektronik iletkenliği ve $\overline{D}$ kimyasal difüzyon katsayısıdır. Bu eşitliğe göre lityum iyonlarının kimyasal difüzyon katsayısı, iyonik ve elektronik iletkenlik değerleri kullanılarak hesaplanabilir. Derişim aşırı gerilimi, kütle aktarımının yavaş olmasından kaynaklanan bir aşırı gerilim türüdür. Derişim aşırı gerilimini düşürmek için gözenekli ve tanecik boyutu küçük olan katot ve anot aktif maddeler kullanılmalıdır. Kütle aktarımı, elektrik alan farkıyla oluşan göç, derişim farkıyla oluşan difüzyon ve yerçekimi farkının neden olduğu konveksiyon olmak üzere üç yolla gerçekleşmektedir [52]. Konveksiyonun çok düşük olması durumunda; kütle aktarımı, iyon göçü ve difüzyon yolu ile gerçekleşir. Pillerde elektrolitin genelde iyon derişiminin yüksek olması nedeniyle derişim gradienti ve buna bağlı olarak difüzyon hızı düşüktür. Elektrolitlerde iyon taşınması sadece göç yolu ile gerçekleşir. İçerme bileşiği elektrotlarında ise durum bunun tam tersidir. Bu tür elektrotlarda elektrot içi elektrik alanının küçük ve iyon derişim gradientinin büyük olması nedeniyle iyon taşınması genel olarak difüzyon yolu ile gerçekleşmektedir [53].

Ohmik aşırı gerilimi, pilin iç direncinden kaynaklanmaktadır. İç direnç elektrolitin iyonik direnci, aktif madde, akım taşıyıcı ve kutup ucunun elektronik direnci ve akım taşıyıcı ile elektro aktif madde arasındaki dirençten oluşmaktadır [54]. Bu dirençler akım ile voltaj arasındaki doğrusal ilişkiyi gösteren Ohm kanununa uyarlar.

$\eta_o = iR_t = i(R_{int} + R_{elt} + R_{el/c})$

Burada R_t toplam iç direnci, R_{int} elektrolit/elektrot ara yüzey direncini, R_{elt} elektrolitin direncini ve $R_{el/c}$ elektrot ile akım taşıyıcı arasındaki direnci göstermektedir.

Elektrolitin direnci, R_{elt}; elektrolitin iyonik iletkenliği, σ_i, elektrotun yüzey alanı, A, ve elektrotlar arası uzaklık, L, ile ilişkilidir;

$R_{elt} = L/(\sigma_i . A)$

İç direncin ana kaynağı elektrolit/elektrot ara yüzey direncidir, R_{int}. Elektrotun ara yüzey alanı ve geometrisi ara yüzey direncine etki etmektedir. Ara yüzey direncinin düşmesi için elektrot yüzey alanının büyük olması gerekmektedir. Büyük yüzey alanı, gözenekli ve tanecik boyutu küçük olan katot ve anot aktif maddelerin kullanılması ile mümkündür. Elektrotun teorik kapasitesine ulaşmak ve kapasite kaybını önlemek için şarj/deşarj sırasında elektrotun yüzey alanının büyük kısmının kullanılması, elektrot tanecikleri arasında elektronik temasın kurulması ve bu temasın korunması gerekmektedir. Taneciklerin çatlaması veya tanecikler arası elektronik temasın ortadan kalkması, akım taşıyıcıyla aktif madde arasındaki elektronik bağın kopmasına ve tersinmez kapasite kaybına neden olmaktadır. Akım taşıyıcı/elektrot arasındaki direnç, $R_{el/c}$; akım taşıyıcının elektronik iletkenliği, σ_M, elektrotun yüzey alanı, A, elektrotun iletkenliği, σ_e, elektronun elektrot/akım taşıyıcısı arasında aldığı yolun ortalama uzunluğu, l, ve geometrik parametre, d, ile ilişkilidir;

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Serkan Şen
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 06.04.1976 Avanos
Medeni Durumu: Evli
Tel: 0505 647 26 15
Fax:
email: serkan.sen@hotmail.com
Yazışma Adresi: Yıldırım Beyazıt Mah. Kılıç Sok. Osmanlı Konağı Apt. No: 22 Melikgazi KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	Halen
Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	1998
Lise	Kayseri Lisesi	1993

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2013	TED Kayseri Koleji	Kimya Öğretmeni

YABANCI DİL

İngilizce