ERCİYES ÜNİVERSİTESİ

BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ

KOORDİNASYON BİRİMİ

PROJE BAŞLIĞI

Lityum Bataryalarda Kullanılan Katot Aktif $LiFePO_4$ Bileşiğinin Optimizasyonu

(Optimization of $LiFePO_4$ as a Cathode Active Material For Lithium-Ion Batteries)

Proje No: FBA-08-440

Proje Türü: Araştırma Projesi

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:

Adı Soyadı

Birimi/Bölümü

Prof Dr Ahmet Ülgen

Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Araştırmacının Adı Soyadı

Birimi/Bölümü

Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Yrd Doç Dr Hüseyin Göktepe

Dr Halil Şahan

Ekim 2011

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu projeye parasal destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine ve SEM fotoğraflarını alan Dr. İhsan Akşit'e teşekkür ederiz

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i

ÖZET iv

ABSTRACT v

1.GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM 1

2.GENEL BİLGİLER 4

2.1. Piller..... 4

2.2. Lityum İyon Pilleri..... 5

2.2.1 Elektropmotor Kuvvet…… 10

2.2.2. Elektrot Kinetiği 12

2.2.3 NanoYapılıMaddeler..... 15

2.2.4 Nano Yapılı Maddelerin Çözelti Temelli Sentez Yöntemleri 16

2.2.4.1 Çöktürme Ve Birlikte Çöktürme……..... 17

2.2.4.2. Sol-Jel Yöntemleri..... 18

2.2.5 Katot Aktif Maddeler..... 20

2.2.5.1 Tabakalı Yapı..... 21

2.2.5.2 Spinel Yapısı..... 24

2.2.5.3. Olivin Yapısı..... 27

2.2.5.4 NASICON Yapısı..... 27

2.2.6 Anot Aktif Maddeler..... 28

2.2.7 Elektrolitler…… 30

2.2.8 Ayıraç. 34

2.2.9 Emniyet Araçları……..... 34

2.3 Olivin Yapısına Sahip Katot Aktif Lityum Metal Fosfat Bileşikleri 35

3. GEREÇ VE YÖNTEM 40

3.1. Giriş 40

3.2 $LiFePO_4$/C ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4$/C Bileşiklerinin Sentezlenmesi 40

3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu..... 41

3.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)..... 41

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri..... 41

3.3.3. Elementel Analiz..... 41

3.3.4. İletkenlik Ölçümü 41

3.3.5. Termal Analiz..... 41
3.4 Elektrokimyasal Çalışmalar..... 42
3.4.1. Elektrolitin Hazırlanması..... 42
3.4.1.1. Etilen karbonatın Saflaştırılması..... 42
3.4.1.2. Dietil karbonatın Saflaştırılması..... 43
3.4.1.3 $LiClO_4$ ın Saflaştırılması…… 43
3.4.2. Anot ve Katodun Hazırlanması..... 43
3.4.2.1. Anotun Hazırlanması..... 43
3.4.2.2. Katotun Hazırlanması..... 43
3.4.2.3. Asetilen Siyahının Saflaştırılması..... 45
3.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler..... 45
4.BULGULAR VE TARTIŞMA 47
4.1. $LiFePO_4$/C ve $LiFe_{0.98}Er_{0.02}PO_4$/C Kompozitleri 47
5.SONUÇ…… ……52
6.KAYNAKLAR..... 53

ÖZET

Olivin $LiFePO_4$ bileşiği tabakalı yapıya sahip $LiCoO_2$ ve $LiNiO_2$ bileşikleriyle kıyaslandığında, bol bulunan, ucuz ve çevre dostu olan bir katot aktif maddedir. Bu avantajına rağmen bileşik yüksek akım yoğunluğunda düşük deşarj kapasitesine sahiptir. Düşük deşarj kapasitesinin en büyük nedeni bileşiğin zayıf olan elektronik iletkenliğidir. Bu problemi çözmek için sentez yönteminin optimizasyonu, nano kaplama, tanecik boyutu küçültülmesi, yüksek valensa sahip metal kaplama veya katkılama ve karbotermal kaplama ile iletken hale getirilmesi gibi bir çok çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada $LiFePO_4$'ın verimini artırmak için karbon kaplama ve erbiyum katkılama yöntemleri birlikte kullanılmıştır. Bu amaçla karbon kaplı ve erbiyum katkılı $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitleri birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak başarılı şekilde sentezlendi. Sentez sırasında karbon kaynağı ve indirgeyici olarak polietilen glikol kullanıldı.

Sentezlenen bileşikler elementel analiz, dört nokta iletkenlik ölçümü, X-ışınları toz kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve termal gravimetrik (TG) analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

Erbiyum katkılama ve karbon kaplamanın $LiFePO_4$ şarj-deşarj verimine etkisi 0.1-2.0C (17-170 mA g^{-1}) akım yoğunluğu aralığında incelendi. $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitlerinin deşarj kapasiteleri 0.1C akım yoğunluğunda sırasıyla 136 ve 149 mAh g^{-1} iken aynı şartlarda saf $LiFePO_4$ bileşiğinin 110 mAh g^{-1} olarak bulunmuştur.

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

ABSTRACT

Compared with layered $LiCoO_2$ and $LiNiO_2$ intercalation compounds, olivine $LiFePO_4$ has the advantages of naturally abundant, low cost and less toxic and has attracted great attentions as an alternative positive electrode material for lithium ion batteries. 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 conductivity. To overcome these problems, several strategies are implemented such as optimization of synthetic procedures, carbon nanocoating, particle size minimization, metal powder addition and doping with supervalent ions or carbothermal formation of the surface conducting phase.

In the present work, carbon coating and erbium doping methods are used together to improve the rate performance of $LiFePO_4$. For this purpose, carbon coated and erbium doped $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ composites are synthesized successfully by using coprecipitation method. During the synthesis polyethlene glycol (PEG) are used as carbon sources and reducing agent.

The synthesized materials are characterized by elemental analysis, four probe conductivity measurements, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and the differential thermogravimetric analysis (TGA) techniques.

The effect of the erbium-substituting and carbon coating on the charge-discharge rate performance of olivine $LiM_xFe_{1-x}PO_4/C$ is investigated in the range of 2.2 - 4.5 V at different rates, 0.1C-2C (17-170 mA g^{-1}). The dicharge capacity of $LiFePO_4/C$ and $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ composites at 0.1 C-rate (17 mA g^{-1}) are found to be 136 and 149 mAh.g^{-1} respectively, as compared to 110 mAh.g^{-1} for bare $LiFePO_4$.

Keywords: Lithium Ion Batteries, $LiFePO_4$, Carbon Coating, Erbium Doping

1.GİRİŞ / AMAÇ VE KAPSAM

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmı kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtlar; endüstri, güç üretimi ve otomobillerde olmak üç alanda tüketilmektedir. Bu üç alanın fosil yakıt tüketim oranı birbiriyle aynıdır. Fosil yakıt kullanımındaki en önemli olumsuzluk, enerji dönüşüm veriminin düşük olmasıdır. Örneğin, fosil yakıtlar kullanarak yapılan güç üretiminde toplam enerjinin yaklaşık %30 kadarı elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Geri kalan enerji ise kullanılmadan harcanmakta ve yanma sonucu oluşan CO_2 emisyonu çevre kirliliğine neden olmaktadır. Otomobillerdeki enerji kullanım verimi ise daha düşük düzeydedir.

Fosil yakıt tüketimini azaltacak ve bunların daha verimli kullanılmalarını sağlayacak teknolojilerin geliştirilmesi için yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Bunlardan biri otomobillerde benzin ve dizel kullanımını minimum düzeye düşürecek olan hibrit elektrikli araç ve elektrikli araç teknolojisinin geliştirilmesidir. Elektrikli araç ve hibrit elektrikli araçlarda yakıt hücreleri ve doldurulabilir piller kullanılmaktadır. Yakıt hücresi sabit güç uygulamalarında ve büyük elektronik cihazlarda kullanılan elektrokimyasal güç kaynağıdır. Şehirlerin hava kalitesini iyileştirmek için geleceğin elektrikli araçlarında önemli rol oynayabilir. Diğer yandan yüksek enerji yoğunluğuna sahip doldurulabilir piller, elektronik cihazlarda ve melez otomobillerde kullanılmaktadır.

Doldurulabilir piller arasında enerji yoğunluğu en yüksek olan lityum iyon pillerdir. Lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan madde bir içerme bileşiğidir ve bir pilin güç ve enerji yoğunluğunu belirleyen en önemli bileşenidir. İkincil lityum pillerde elektroaktif madde olarak içerme bileşikleri kullanılmaktadır. İçerme bileşikleri, konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom ya da atom grubunun 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. Tersinir redoks tepkimesi vermeleri nedeniyle içerme bileşikleri ikincil pillerde anot ya da katot aktif maddesi olarak kullanılmaktadır.

Bu pillerde kesim geriliminin (cut-off voltage) yaklasık 4-5 V civarında olması nedeniyle sulu elektrolitler kullanılamaz. Sulu elektrolitler bu gerilim değerinde bozunurlar. Bunun yerine $LiClO_4$, $LiPF_6$ ve $LiBF_4$ gibi lityum tuzlarının Propilen karbonat, Etilen karbonat, Dietil karbonat ve Dimetil karbonat gibi çözücülerde çözünmüş çözeltisi kullanılır. Bu elektrolitler yüksek gerilim değerinde kararlı olup genis bir elektrokimyasal pencereye sahiptirler ve dolma-bosalma tepkimeleri sırasında kursun-asit temelli pillerin aksine harcanmazlar [1]. Doldurulabilir lityum-iyon pili, dolma ve bosalma sırasında lityum iyonunun elektrolit içnde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı salıncak sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) olarak da adlandırılır. Katot aktif madde olarak $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ ve $LiFePO_4$ bileşikleri kullanılmaktadır. Bunlardan $LiCoO_2$, ticari lityum iyon pillerde en çok kullanılan maddedir. Ancak düşük güç yoğunluğuna sahip olması, pahalı, toksik ve kobalt rezervinin az olması gibi nedenler $LiCoO_2$ bileşiğinin elektrikli araç ve hibrit elektrikli araçlarda kullanımı güçleştirmektedir. $LiFePO_4$ ucuz, çevre dostu, yüksek enerji yoğunluğu, elektrolit içinde ve yükseltgenmiş halde termal olarak kararlıdır ve bu yüzden katot aktif madde olarak büyük ilgi çekmektedir. $LiCoO_2$ yerine $LiFePO_4$ bileşiğinin kullanılması pil maliyetinin %50 kadarını oluşturan katot aktif madde maliyetini %10'a düşürür. Bütün avantajlara rağmen saf $LiFePO_4$ bileşiğinin lityum iyonik iletkenliği ve elektronik iletkenliğinin (10^{-9}-10^{-10} $S.cm^{-1}$) düşük olması, bu bileşiğin ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanımını engellemektedir.

$LiFePO_4$ bileşiğinin iyonik ve elektronik iletkenliğini artırmak için katyon katkılama, karbon veya iletken kaplama ve nano boyutta tanecik sentez yöntemleri

kullanılmaktadır. Karbon miktarı, cinsi ve yapısı, aktif maddenin saflığı, tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımı gibi birçok faktör $LiFePO_4$ bileşiğinin iletkenliğine etki etmektedir. Bu faktörler ve dolayısıyla $LiFePO_4$ elektrotunun performansı sentez yöntemine bağlıdır. Sentez yönteminin en önemli özelliği ise karbon kaynağı ve karbonun kaplanma şeklidir. Daha önce yapılan bir çalışmada karbon kaynağı olarak şeker kullanılmıştır ve şekerin ısıl işlemden önce başlangıç maddeleri karışımına ilave edildiğinde sentezlenen bileşiğin elektrot performansının ısıl işlemden sonra ilave edilerek sentezlenmiş olan bileşiğin elektrot performansından daha iyi olduğu bulunmuştur [2]. $LiFePO_4$ ve $LiFePO_4/C$ kompozitinin tanecik boyutunu optimize etmek ve saf olarak elde etmek için birlikte çöktürme ve hidrotermal gibi çözelti esaslı sentez yöntemleri kullanılmaktadır [3]. Ancak $LiFePO_4$, çok elementli bir bileşik olması nedeniyle saf ve istenen tanecik boyutuna sahip bir bileşik elde etmek için başlangıç maddelerinin moleküler düzeyde karışması gerekmektedir. Sol-jel sentez yöntemi, başlangıç maddelerinin moleküler düzeyde karışmasını sağlayan önemli bir yöntemdir [4]. Sol-jel yönteminin avantajlarına 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 ve indirgeme maddesi olarak polietilen glikol kullanarak $LiFePO_4/C$ kompozit elektrotunu yeni bir çözelti esaslı metot ile sentezlemek

ii)Erbiyum katkılı $LiE_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozit bileşikleri çözelti metodu ile sentezlemek.

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

iv)$Li/LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$, $LiFePO_4/C$ ve $LiFePO_4/C$ pilini 0.1-2.0C (17-170 $mA.g^{-1}$) akım yoğunluğunda ve 2.0-4.5V voltaj aralığında şarj/deşarj ederek erbiyum katkılama ve karbon kaplamanın $LiFePO_4$ bileşiğinin kapasitesine olan etkisini incelemek

2. GENEL BİLGİLER

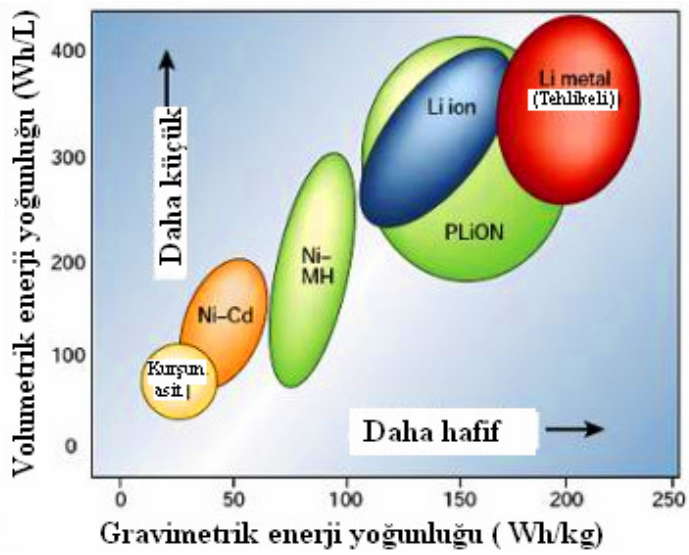
2.1. Piller

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, elektrik iletken ve bağlayıcıdan oluşmaktadır. Üçünün karışımı akım taşıyıcı görevi yapan bir metal ızgara 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 transferinin neden olduğu impedansın 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 difüzyonun neden olduğu impedansın 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 [5,6]. 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 2.1'de görüldüğü gibi doldurulabilir piller arasında gravimetrik enerji yoğunluğu (150 $Wh.kg^{-1}$) ve volumetrik enerji yoğunluğu (400 $Wh.L^{-1}$) en yüksek olan lityum iyon pillerdir [7].



Şekil 2.1. Doldurulabilir pillerin gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunlukları [7]

Bir pilin enerji yoğunluğu, birim kütle başına düşen enerji miktarı ($Wh.kg^{-1}$) veya birim hacım başına düşen enerji miktarı ($Wh.L^{-1}$) olarak tanımlanır. Enerji yoğunluğu pilin elektromotor kuvveti ve pil kapasitesinin çarpımına eşittir. Pil kapasitesi, tepkimede alınan ya da verilen elektron sayısı ile ilişkili olup birim kütle başına düşen elektrik yükü miktarı ($Ah.kg^{-1}$) veya birim hacım başına düşen elektrik yükü miktarı ($Ah.L^{-1}$) şeklinde tanımlanır. Pilin elektromotor kuvveti şiddet özelliğine ve kapasitesi ise kapasite özelliğine sahiptir ve birbirinden bağımsız olan özelliklerdir. Bir pilin ağırlık ve hacmi bilinirse enerji yoğunluğu kolayca hesaplanabilir. Taşınabilir cihazlarda kullanılan pilin, volumetrik kapasitesi, $Ah.L^{-1}$, gravimetrik kapasitesinden, $Ah.kg^{-1}$, daha önemlidir ve volumetrik kapasitenin büyük olması istenir.

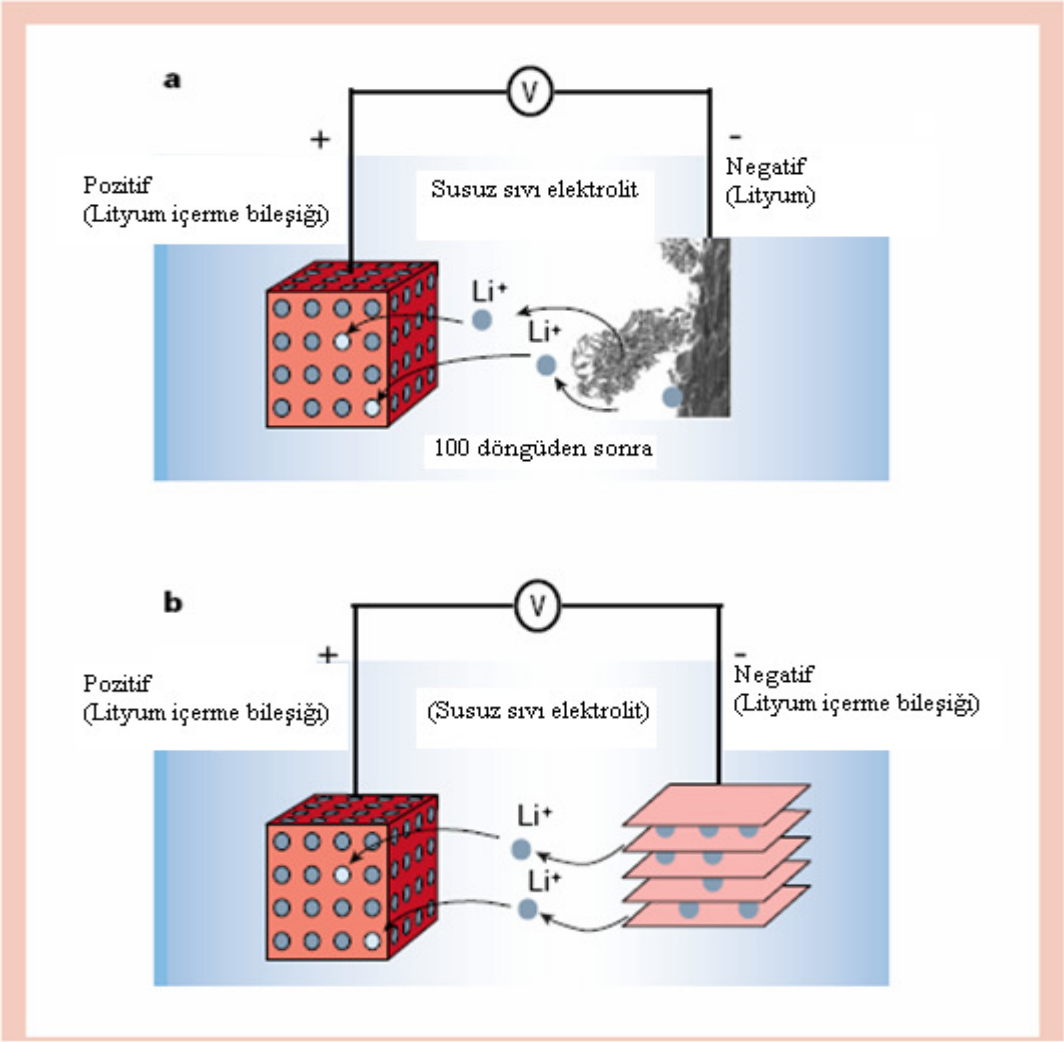
2.2. Lityum İyon Pilleri

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 büyümesi sonucu oluşan kısa devre, pilin kısa sürede 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 [7]. Lityum pillerde bu problemi aşmaya yönelik çalışmalarda metalik lityum yerine geçen yeni anot aktif maddeler (grafit, metal alaşımları ve içerme bileşikleri) geliştirilmiştir. Yeni geliştirilen anot aktif maddelerin enerji yoğunluğu metalik lityumdan düşük olmasına karşın bunların kullanıldığı pillerde güvenlik problemi ortadan kalkmıştır. Metalik lityumun anot olarak kullanıldığı doldurulabilir lityum pillerde 100 döngüden sonra dentritik büyümenin olduğu buna karşın grafit veya içerme bileşiklerinin kullanıldığı pillerde ise böyle bir büyümenin olmadığı şekil 2.2'de şematik olarak gösterilmiştir. İlk ticari lityum iyon pili 1991 yılında Japon Sony firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürülmüştür[8,9]. Sony tarafından geliştirilen lityum iyon pili yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek voltaj değerine sahip olup anot aktif madde olarak grafit ve katot aktif madde olarak da tabakalı yapıya sahip $LiCoO_2$ içerme bileşiğinin kullanıldığı bir pildir. Şekil 2.3'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 haraketinden dolayı lityum iyon pillerine salıncak sandalye pili (rocking chair battery) veya salıncak pil (swing battery) de denir [10].

Bir lityum iyon pilde dolma ve boşalma sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim şekil 2.3' de görüldüğü gibi içerme (konak-konuk) tepkimesi şeklinde yürümektedir.

$$C_6 + LiMn_2O_4 \underset{\text{Deşarj}}{\overset{\text{Şarj}}{\rightleftharpoons}} Li_xC_6 + Li_{1-x}Mn_2O_4$$

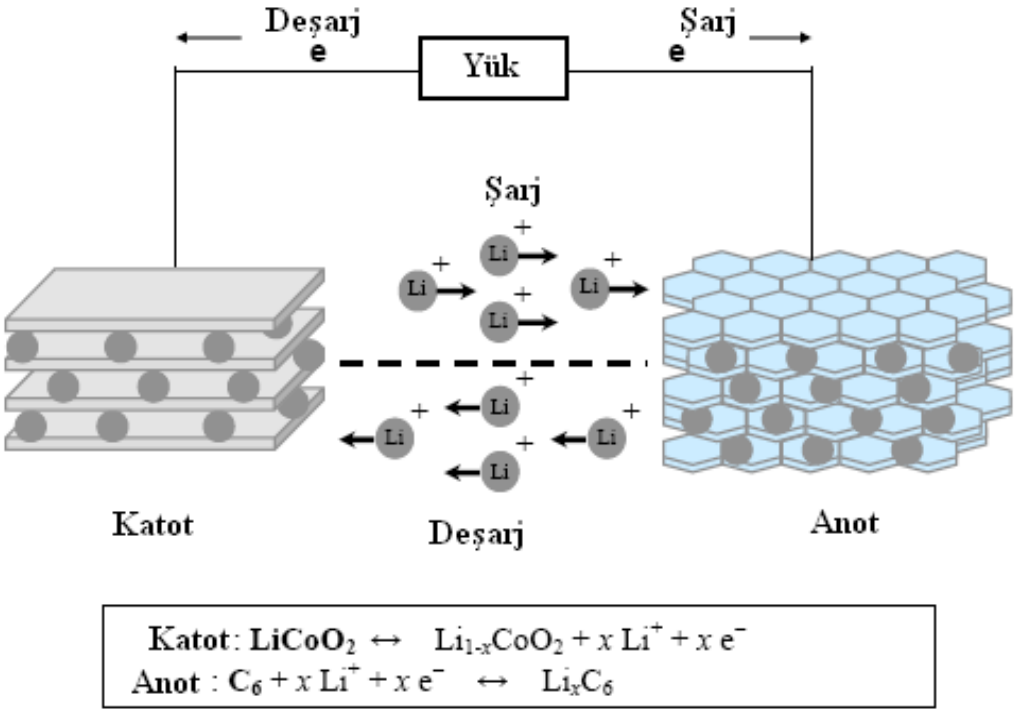
Dolma sırasında lityum iyonları $LiMn_2O_4$ gibi katot aktif maddenin kristal örgü boşluklarından ayrılarak elektrolit içinden geçtikten sonra anot aktif maddenin (grafit gibi) kristal örgüsüne katkılanırken, boşalma sırasında bunun tam tersi olmaktadır.



Şekil 2.2. (a) Metalik lityum ve (b) Grafit veya bir içerme bileşiğinin anot olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin 100 döngüden sonra anot yapısındaki değişme.

Dış devreden ise dolma ve boşalma sırasında lityum iyon akışını karşılayacak miktarda akım geçer. 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



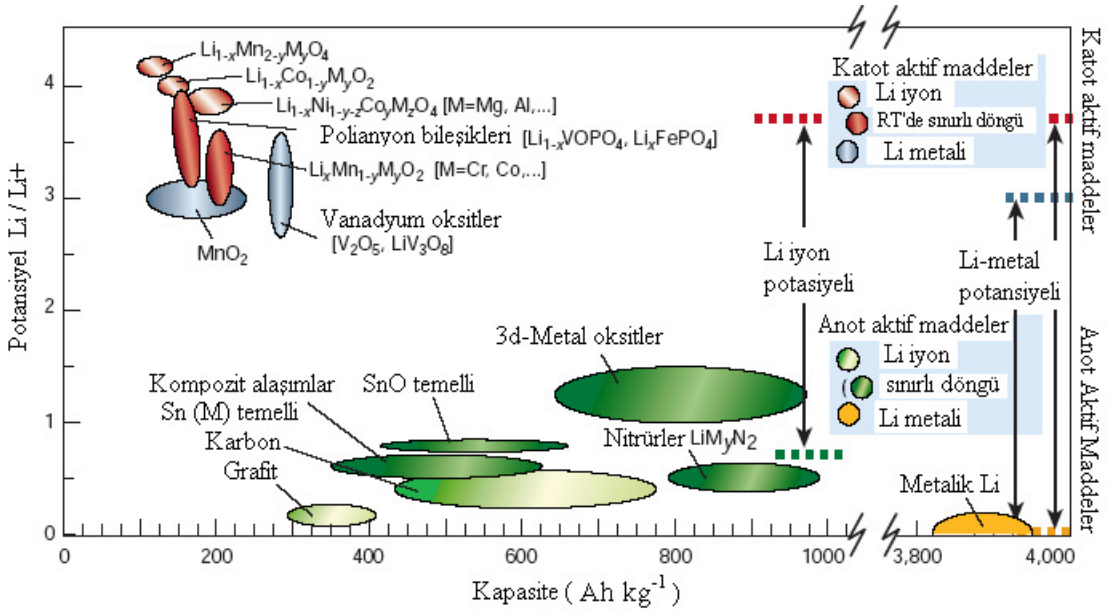
Şekil 2.3. Bir lityum iyon pilinde dolma ve boşalma işlemlerinin şematik gösterimi [11]

Kristal yapının çok az değişmesi tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır. Örneğin:

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

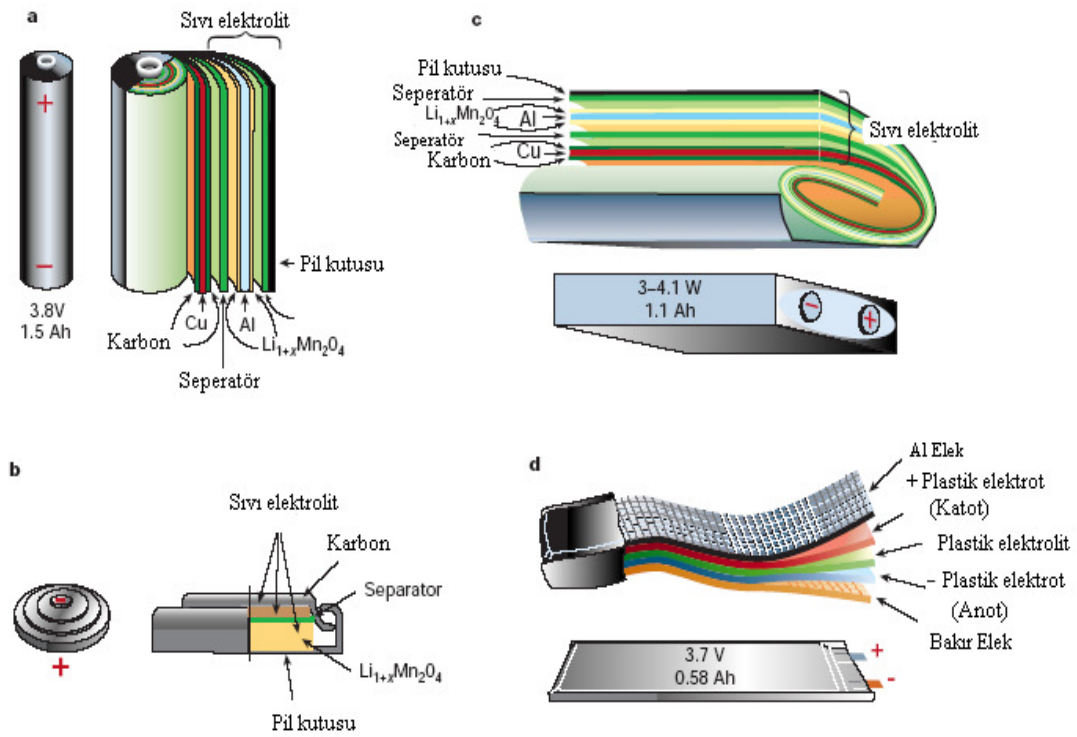
Renksiz Koyu mavi

tepkimesi tersinir bir tepkime olup renksiz olan WO_3'den aynı kristal yapıya sahip koyu mavi renkli H_xWO_3 içerme bileşiği oluşmaktadır [12]. İçerme bileşikleri, tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimesi vermeleri nedeniyle doldurulabilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmaktadırlar. Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler genelde metal oksit türü lityum içerme bileşikleridir. Katot aktif madde olarak $LiCoO_2$ [13], $LiNiO_2$ [14], $LiMn_2O_4$ [15–19] ve $LiFePO_4$ [20-25], anot aktif madde olarak da çoğunlukla karbon kullanılmaktadır. Lityum metaline göre lityum içerme bileşiklerinin voltaj değerleri şekil 2.4' de görülmektedir.



Şekil 2.4. Li/Li$^+$ çiftine göre bazı lityum içerme bileşiklerinin elektrot potansiyelleri [7]

Ticari lityum iyon pilleri genel olarak anot, katot, elektrolit, ayıraç ve emniyet cihazından oluşmaktadır ve şekil 2.5 de görüldüğü gibi silindir, prizmatik, düğme ve ince film olmak üzere üç farklı tipte üretilmektedir.



Şekil 2.5. a) Silindir, b) Polimer, c) Düğme ve d) İnce film lityum iyon pilleri [7]

2.2.1 Elektromotor Kuvvet

Bir pilin açık devre elektromotor kuvveti (denge elektromotor kuvveti) dış devreden akım geçmeksizin ölçülen elektromotor kuvvettir. Doldurulabilir bir lityum pilin açık devre elektromotor kuvveti, lityum iyonlarının anot ve katottaki kimyasal potansiyel farkına eşittir [25]. Kimyasal potansiyel, elektron transfer enerjisi ve Li^+ iyonu transfer enerjisinin bir fonksiyonudur. Elektron transfer enerjisi, anot ve katodun iş fonksiyonları arasındaki farka (ϕ_c-ϕ_a) eşittir ve Li^+ iyon transfer enerjisi ise elektro aktif maddenin kristal yapısı ve Li^+ iyonunun konumuna bağlıdır. $MO_n(k)$ bir içerme bileşiği ve Li_xMO_n katı çözelti olmak üzere şematik olarak $Li(k)|Li^+$(çözelti)$|MO_n(k)$ şeklinde gösterilen bir pilin açık devre elektromotor kuvveti, pil tepkimesinin Gibbs serbest enerjisinden hesaplanabilir;

$xLi(k)+MO_n(k)=Li_xMO_n(k)$

$\Delta G(x)=-nF\int E(x)dx$ [26] veya

$E(x)= -(\partial\Delta G(x)/nF\partial x)_{p,T}=-(\mu_c(x)-\mu_a(x))/nF\partial x$

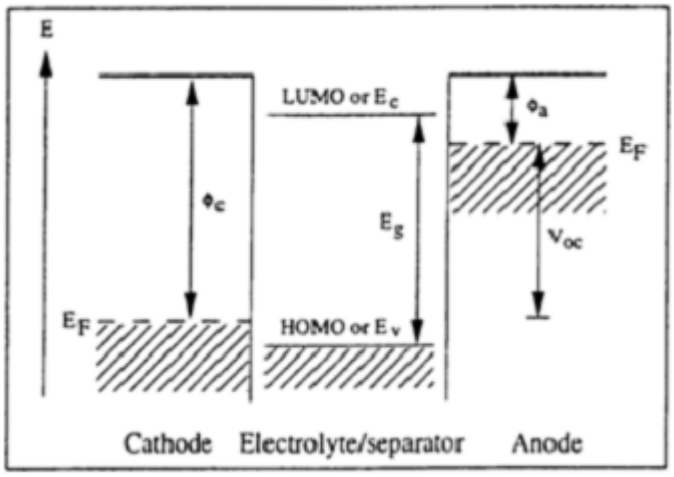
Burada, n tepkimede alınan veya verilen elektron sayısını (lityum için n=1), F Faraday sabitini, $\Delta G(x)$ tepkimenin Gibbs serbest enerjini, E(x) açık devre elektromotor kuvvetini, $\mu_c(x)$ ve $\mu_a(x)$ lityum iyonun sırasıyla katot ve anottaki kimyasal potansiyeli göstermektedir. Lityum iyonunun lityum anottaki kimyasal potansiyelinin sıfır olması nedeniyle yukarıda şeması verilen pilin açık devre elektromotor kuvveti, sadece lityum iyonunun katottaki kimyasal potansiyeline bağlıdır. $Li_xMO_n(k)$ bir katı çözelti olduğundan lityum iyonunun katottaki kimyasal potansiyeli, lityum miktarının, x, bir fonksiyonudur.

Bir içerme tepkimesinin Gibbs serbest enerjisi, tepkimeye katılan lityum iyonu miktarıyla değişebilir veya lityum iyonu miktarından bağımsız olabilir. Gibbs serbest enerjisinin lityum iyonu miktarına bağlı olup olmadığı Gibbs faz kuralı ile belirlenmektedir. Gibbs faz kuralına göre serbestlik derecesi, F ile faz sayısı, P ve bileşen sayısı, C arasında, P+F=C+2 şeklinde bir ilişki vardır. Katı $Li_xMO_n(k)$ ($0<x<1$) çözeltisinin oluştuğu tek fazlı bir içerme tepkimesinde, $xLi(k)+MO_n(k)=Li_xMO_n(k)$, P=1 ($Li_xMO_n$) ve C=2 (Li ve MO_n) olup bu değerler P+F=C+2 eşitliğinde yerine konduğunda, serbestlik derecesi, F=3 (sıcaklık, basınç ve bileşim) bulunur. Buna göre sabit sıcaklık ve basınçta içerme tepkimesinin Gibbs serbest enerjisi ve dolayısıyla bir

lityum pilin açık devre elektromotor kuvveti (veya içerme elektrotun elektrot potansiyeli), lityum iyonu miktarıyla (bileşimle) değişmektedir. İki fazlı bir içerme tepkimesinde, $Li(k)+MO_n(k)=LiMO_n(k)$, p=2 ($LiMO_n$ ve MO_n) ve C=2 (Li ve MO_n) olup bu değerler faz eşitliğinde yerine konduğunda serbestlik derecesi, F=2 (sıcaklık ve basınç) bulunur. Buna göre sabit sıcaklık ve basınçta iki fazlı içerme tepkimesinin Gibbs serbest enerjisi ve dolayısıyla bir lityum pilin açık devre elektromotor kuvveti (veya içerme elektrotun elektrot potansiyeli), lityum iyonu miktarından bağımsız olup sabittir.

Yukarıda verilen eşitliğe göre bir pilin elektromotor kuvvetinin büyük olabilmesi için elektrot tepkimesinin Gibbs serbest enerjisi büyük olmalıdır. Ancak elektrolitin kararlılık penceresi pilin elektromotor kuvvetini sınırlamaktadır. Bir pilin termodinamik olarak kararlı olabilmesi, yani elektrolit ile elektrot arasında indirgenme/yükseltgenme tepkimesinin olmaması için pilin elektromotor kuvveti, elektrolitin kararlılık penceresi içinde yer almalıdır. Başka bir ifade ile anot ve katodun Fermi enerjisi elektrolitin bant aralığı (E_g) içinde yer almalıdır [27]. Bir pilin enerji düzey diyagramı Şekil 2.6 da görülmektedir. Burada E_F anot ve katot aktif maddenin Fermi enerjisini, Φ_c katotun iş fonksiyonunu, Φ_a anotun iş fonksiyonunu, E_c inorganik elektrolitin iletkenlik bandını, E_v inorganik elektrolitin değerlik bandını ve E_g elektrolitin bant aralığını göstermektedir. Elektrolitin organik molekül olması durumunda iletkenlik bandı, E_c, yerine en düşük enerjili boş molekül orbital enerji düzeyi, LUMO, ve değerlik bandı, E_v, yerine de en yüksek enerjili dolu molekül orbital enerji düzeyi, HOMO, kullanılır. Şekilde görüldüğü gibi elektrolitin indirgenmemesi için anodun Fermi enerji düzeyi, E_F, elektrolitin LUMO (veya E_c) enerji düzeyinden daha düşük ve yükseltgenmemesi için de katodun Fermi enerji düzeyi elektrolitin HOMO (E_v) enerji düzeyinden daha yüksek olmalıdır. Bant aralığı, E_g, değerlik bandının en yüksek enerjili düzeyi ile iletkenlik bandının en düşük enerjili düzeyi arasındaki enerji farkı veya HOMO ve LUMO düzeyleri arasındaki enerji farkı olarak tanımlanmaktadır. Eğer Li^+ iyonu transfer enerjisi ihmal edilirse, bir lityum iyon pilinin elektromotor kuvveti, E_{oc}, iş fonksiyonları cinsinden de tanımlanabilir.

$$E(x)=[\phi_c(x)-\phi_a(x)]/e$$



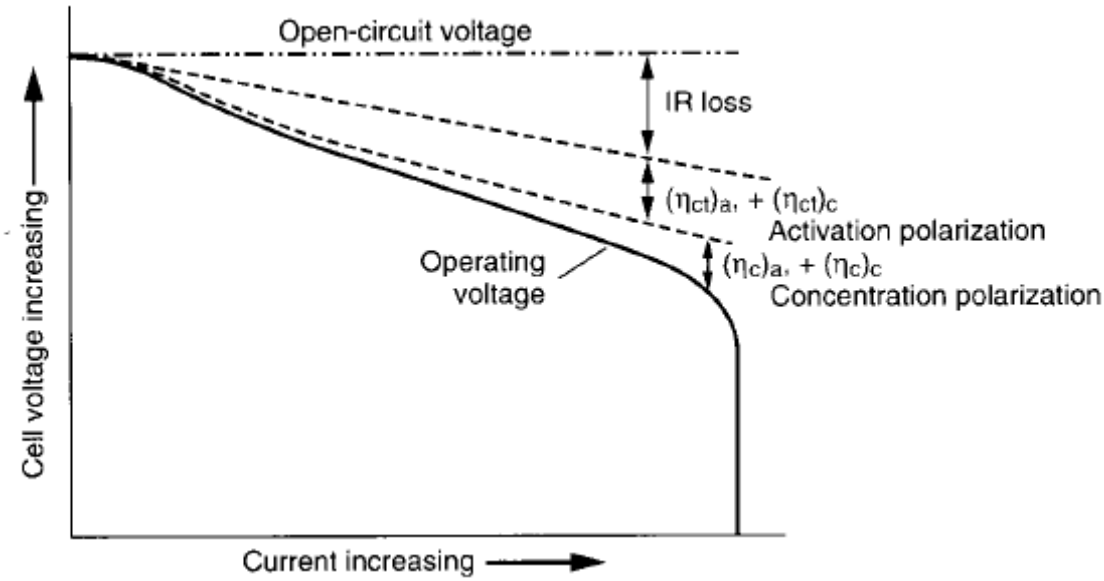
Şekil 2.6 Açık devredeki bir pilin enerji düzey diyagramı şeması [27]

2.2.2 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 büyük olur. 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 2.7 de görüldüğü gibi pilden geçen akım yoğunluğunun bir fonksiyonudur [28]. 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 gerilimler arasında bir ilişki vardır;

$$E=E_o-[\eta_{ct}(a)+\eta_{mt}(a)]-[\eta_{ct}(c)+\eta_{mt}(c)]-\eta_o$$

Burada $\eta_{ct}(a)$ ve $\eta_{mt}(a)$ anotun yük aktarım ve kütle aktarım aşırı gerilimi, $\eta_{ct}(c)$ ve $\eta_{mt}(c)$ katotun yük aktarım ve kütle aktarım aşırı gerilimi, η_o iç direnç aşırı gerilimi (ohmik aşırı gerilim) ve E_o açık devre elektromotor kuvvetini göstermektedir.



Şekil 2.7 Polarizasyonun akımla değişimi [28]

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 aktarımı 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 gerektiğini göstermektedir. Kimyasal difüzyon katsayısı ile iyonik ve elektronik iletkenlik arasındaki ilişki bir eşitlikle ifade edilebilir [29],

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

Burada, σ_i ve σ_e elektrotun sırasıyla iyonik ve elektronik iletkenliğini ve Ď kimyasal difüzyon katsayısını göstermektedir. 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 [30]. Konveksiyonun çok düşük olması durumunda; kütle aktarımı, iyon göçü ve difüzyon yolu ile gerçekleşir. Pillerde genelde iyon derişiminin yüksek olması nedeniyle elektrolitin 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 [31].

iç direnç aşırı gerilimi, pilin iç direncinden kaynaklanmaktadır. İç direnç elektrolitin iyonik direnci, aktif madde, akım taşıyıcı ve elektrot kutup uçlarının elektronik direnci ve akım taşıyıcı ile elektro aktif madde arasındaki dirençten oluşmaktadır [32]. Bu dirençler akım ile voltaj arasında doğrusal ilişkiyi gösteren Ohm kanununa uyarlar.

$$\eta_o = iR_i = i(R_{inf} + R_{el} + R_{col})$$

Burada R_i toplam iç direnci, R_{inf} elektrolit-elektrot ara yüzey direncini, R_{el} elektrolitin direncini ve R_{col} elektrot ile akım taşıyıcı arasındaki direnci göstermektedir.

Elektrolitin direnci, R_{el}, elektrolitin iyonik iletkenliği, σ_i, elektrotun yüzey alanı, A, ve elektrotlar arası uzaklık, L, arasındaki ilişki bir eşitlikle gösterilebilir;

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

İç direncin ana kaynağı elektrolit-elektrot ara yüzey direncidir, R_{inf}. Elektrotun ara yüzey alanı ve geometrisi ara yüzey direncine etki etmektedir. Ara yüzey direncinin düşmesi için elektrot yüzey alanının büyük olması gerekmektedir. Yüzey alanının büyük olması, 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 döngüsü boyunca elektrotun yüzey alanının büyük kısmının kullanılması, elektrot tanecikleri arasında elektronik bağlantının kurulması ve bu bağlantının

korunması gerekmektedir. Taneciklerin çatlaması veya tanecikler arası elektronik bağlantının kopması, akım taşıyıcıyla aktif madde arasındaki elektronik bağlantının kopmasına ve tersinmez kapasite kaybına neden olmaktadır.

Akım taşıyıcı ile elektrot arasındaki direnç, R_{col}, 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, arasındaki ilişki bir bağıntı ile verilebilir;

$$R_{col}=l/(A.\ \sigma_e)+1/(d.\ \sigma_M)$$

2.2.3 Nano-Yapılı Maddeler

Nano yapılı maddeler ve nano teknoloji, geniş ve disiplinler arası bir konu olup pil alanında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Nano yapılı madde kavramı, genel bir kavramdır ve nano-mimari, nano–kompozit, nano-kristal ve hatta amorf maddeleri kapsamaktadır. Nano-yapılı maddeler, pillerde kullanıldığında birçok avantaj sağlamaktadır[33],

i)Nano-yapılı maddeler, pillerin kinetik özelliğini iyileştirir. Küçük tanecik boyutuna sahip olan maddelerin yüzey alanı büyüktür. Yüzey alanının büyük olması; elektrotun elektrolit ile olan temasının artmasına ve tanecik boyutunun küçük olması ise katyonun difüzyon yolunun kısalmasına neden olmaktadır. Katyonun difüzyon yolunun kısalması ve elektrot ile elektrolit arasındaki temasın artması, yüksek akım yoğunluğunda daha fazla elektro aktif maddenin kullanılmasına ve dolayısı ile pilin pratik kapasitenin artarak teorik kapasiteye yaklaşmasına yol açar. İçerme bileşiği elektrotlarında, katyon difüzyonu ve elektron aktarımı birlikte gerçekleşmektedir. Elektron aktarım hızı, akım yoğunluğuna etki eden bir başka faktördür. Elektronik iletkenliği düşük olan aktif maddeler, büyük iç direnç aşırı gerilimine ve dolayısı ile zayıf kinetik özelliğe sahiptir. Elektro aktif madde ve elektronik iletkenden oluşan bir nano-kompozit'te nano düzeydeki tanecik boyutu, elektron yolunu kısaltır ve dolayısı ile aktif maddenin elektronik iletkenliğinin düşük olmasından kaynaklanan iç direnci düşürür.

ii)Amorf maddelerde, bol miktarda konuk katyon konumu bulunmaktadır ve amorf yapıya konuk katyonun katkılanması ve ekstraksiyonu sırasında meydana gelen hacim değişimi izotropiktir. Amorf maddelerin yapısı düzensizdir ve düzensiz yapılarda boşluk

oranı daha fazladır. Boşluk oranının büyük olması, amorf maddelerde konuk türün yerleşebileceği konum sayısının kristal maddelerden daha fazla olmasına ve dolayısı ile amorf maddeleri kullanan pillerde pil kapasitesinin kristal maddeleri kullananlardan daha büyük olmasına yol açmaktadır. Amorf maddelerin yapısı, izotropiktir ve konuk türün katkılanması sırasında sadece bölgesel olarak değişebilecek bir esnekliğe sahiptir. Konuk türün katkılanması sırasında gerçekleşen örgüdeki değişim, küçük olan izotropik hacim değişimine neden olur. Küçük ve izotropik olan hacim değişimi, aktif madde taneciklerinin çatlaması ve dolayısı ile pilin kapasite kaybını engelleyen bir özelliktir.

iii)Tanecik boyutu büyük olan maddelerde gözlenen istenmeyen faz dönüşümü ve tersinmez kristal yapı değişimi, nano-boyutlu yapılarda görülmeyebilir. Yüzey alanı büyük olan nano-kristal maddelerde yüzey enerjisi, sistemin toplam Gibbs serbest enerjisine katkı yapar. Taneciklerin yüzey alanı yeteri kadar büyük olduğunda; yüzey enerjisinin sistemin toplam Gibbs serbest enerjisine olan katkısı, maddenin kendisinin katkısından daha büyük olur. Bu durumda nano-kristallerde, mikro-boyuttan daha büyük boyutta olan maddelerde gözlenenlerden farklı birçok olgu gözlenebilir. Bazı durumlarda büyük tanecik boyutuna sahip maddelerde, şarj/deşarj sırasında gerçekleşen ve kapasite kaybına neden olan faz dönüşümleri nano-kristalli yapılarda olmayabilir [34]. Mikro boyutlu bir yapının nano-boyutlu yapıya dönüşmesi de tepkimenin tersinirliğini değiştirebilir [35].

Nano-teknoloji, elektrot maddelerin akım yoğunluğu ve kararlılığını artırır ve elektrot kapasitesini tersinir yapar. Termodinamik olarak mikro-ölçekte gerçekleşmesi mümkün görünmeyen ve büyük bilimsel değere sahip bazı olgular, nano-ölçekte gerçekleşebilir. Nano-teknolojinin bu avantajından yararlanmak ve nano-yapılı maddelerin ortaya çıkardığı olguları araştırmak için ilk yapılacak şey uygun sentez yönteminin bulunmasıdır.

2.2.4 Nano-Yapılı Maddelerin Çözelti Temelli Sentez Yöntemleri

Elektrot maddelerinin sentezi genelde katı hal yöntemi ile yapılmaktadır. Bu yöntemde stokiyometrik orandaki başlangıç maddeleri karışımı yüksek sıcaklıkta ısıtılır. Tanecik boyutunu düşürmek ve homojen karışım elde edebilmek için başlangıç maddelerinin stokiyometrik karışımı bilyalı değirmende öğütülür. Katı hal tepkimesinin yavaş olan katyon difüzyonuna dayanması nedeniyle genelde başlangıç maddelerinin ürüne

dönüşümü tam olarak gerçekleşmez. Oluşan üründe başlangıç maddeleri veya yan ürünler sıklıkla safsızlık olarak ele geçer. Saf ürün elde edebilmek için öğütme ve ısıtma işlemlerinin defalarca tekrarlanması gerekmektedir. Ancak yüksek sıcaklıkta buharlaşmayla birlikte stokiyometrinin bozulması, birden fazla fazın oluşması, tanecik boyutu dağılımının heterojen olması ve tanecik şeklinin düzgün olmaması gibi dezavantajlar bulunmaktadır. Başlangıç maddelerinin tanecik boyutunun mikro metre düzeyinde olduğu düşünüldüğünde, katı hal yöntemiyle nano-yapılı maddeler elde etmek oldukça zordur[33].

Katı hal yöntemine alternatif olabilecek yöntem, çözelti esaslı düşük sıcaklık yöntemleridir. Bu yöntemlerde başlangıç maddeleri suda çözünerek atomik düzeyde karışma sağlanır. Çözelti esaslı metotlarda atomik boyutlu birimler nano boyutlu taneciklere dönüşürken katı hal yönteminde ise öğütme işlemi ile mikrometre boyutundaki tanecikler nanometre boyutuna dönüşmektedir. Çözelti esaslı sentez yöntemleri, katının bileşimi, yapısı ve morfolojisinin istenen değerlerde ayarlanmasına olanak sağlamaktadır. Lityum iyon pillerinin nano-yapılı elektrot maddelerinin sentezinde çözelti esaslı yöntemlerin kendine özgün avantajlara sahip olduğu bulunmuştur [3,27,36-39]. Çözelti esaslı yöntemlerden en çok kullanılan yöntemler çöktürme/birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemleridir.

Bu çalışmada değişik karbon kaynağı kullanarak $LiFePO_4$/C ve metal katkılı $LiM_xFe_{1-x}PO_4$/C (M = Ba, Sr, Ce, Er, La ve Bi, x=0.0 ve 0.02) kompozit elektrotları çözelti esaslı yeni bir yöntemle sentezlendi.

2.2.4.1 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme Metodu

Çöktürme ve birlikte çöktürme metodu, nano-yapılı maddelerin sentezinde en yaygın kullanılan çözelti esaslı metotlardan biridir ve bir çözeltide bir veya birden fazla iyonik tür bulunduran katı bir fazın oluşarak çökmesi esasına dayanmaktadır.

Katı faz, katyonlar ve anyonlar arasındaki tepkimeyle oluşan çözünmeyen bileşiklerdir. Geçiş metal bileşiklerinin çökmesi, metal iyonlarının hidrolizi ve hidroksilli komplekslerin kondenzasyonu gibi inorganik polikondenzasyon tepkimelerinin bir sonucu geçekleşmektedir. Geçiş metal iyonları sulu çözeltide hidratlaşma ve hidroksillenme sonucu akua-hidrokso, $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$, ve okso-hidrokso, $[MO_{N-h}(OH)_h]^{(2N-h-z)-}$, kompleksleri şeklinde bulunur. Akua-hidrokso ve okso-hidrokso

komplekslerinin kondenzasyonu, hidrokso dimer oluşumu (olasyon) ve okso dimer oluşumu (oksolasyon) ile başlar [40].

Hidrokso dimer oluşumu

$M\text{-}OH + M\text{-}OH \rightarrow M\text{-}OH\text{-}M + H_2O$

Okso dimer oluşumu

$M\text{-}OH + M\text{-}OH \rightarrow M\text{-}OH\text{-}M\text{-}OH \rightarrow M\text{-}O\text{-}M + H_2O$

Türlerin kondenzasyonu metal hidroksit, oksi-hidroksit veya hidratlaşmış oksitler oluşana kadar devam eder. Oluşan türlerin boyutu ve ağırlığı yeteri kadar büyük olduğunda ortamın pH değerine bağlı olarak çökme gerçekleşir. Çökeleğin tanecik boyutu, morfolojisi ve hatta kristal yapısı sıcaklık, derişim ve pH gibi faktörler ile kontrol edilebilir.

Çözeltide birden fazla metal iyonu bulunduğunda metal iyonları birlikte çökebilir. İdeal bir durumda tüm katyonlar eş zamanlı ve nicel olarak çökerek atomik düzeyde homojen olarak karışmış bir çökelek elde edilebilir. Katı çözelti veya çok elementli maddelerin sentezinde atomik düzeyde homojen olarak karışmış olan bir çökeleğin oluşması istenir.

2.2.4.2 Sol-Jel Yöntemleri

Çöktürme metodu ile çoklu metal bileşiğin sentezi tekli metal bileşiğin sentezine göre oldukça zordur. Çöken fazlar arasındaki çözünürlük farkı, her bir metal bileşeninin çökme hızına etki etmektedir. Bu nedenle tüm katyonların atomik düzeyde tamamen homojen olan bir çökelek oluşturacak şekilde nicel ve eş zamanlı olarak çökmesi sadece çok az durumda mümkündür. Genelde oluşan çökelek ince taneciklerin heterojen bir karışımı şeklindedir ve taneciklerin bileşimi birbirinden farklıdır. Bu durumda çok elementli homojen bir karışım elde edebilmek için sol-jel sentez yöntemi tercih edilmektedir. Ayrıca sol-jel yöntemi, taneciklerin gözenek boyutu ve büyüklüğünün ayarlanmasına da imkan vermektedir.

Sıvı esaslı bir sol, çapı 1-100 nm arasındaki taneciklerin bir sıvı içinde dağıldığı bir sistem olarak tanımlanmaktadır. Sol'un kararlılığı çözelti ile koloidal sistem arasında yer almaktadır. Sıvı ve katı arasında yer alan jel, sol-jel dönüşümü ile oluşmaktadır. Sol-jel dönüşümü, sol sıvısının uzaklaşması veya dağılmış fazlar arasındaki tepkime sonucu

viskozitenin ani artışı şeklinde gerçekleşmektedir. Jelde çözücü katı içinde hapsolmuş olarak bulunur. Katı, sıvı olan çözücünün akmasına engel olurken sıvı katının çökmesine engel olmaktadır. Jelin katı fazı amorf veya amorfa yakın haldedir [41,42].

Sentezde yer alan kimyasal ve fiziksel süreçlere göre, sol-jel sentez yöntemleri dört gruba ayrılabilir. Sentezin amacı ve sentezlenecek maddenin özelliğine göre bu dört sentez yönteminden biri seçilir.

i) Kolloidal Sol-jel

Kolloidal sol-jel metodunda jel oluşturmak için kararlı bir kolloid (sol) kullanılır. Sol, katı bir maddenin bir sıvı içinde dağıtılması veya katının bir çözücüde hidrolizi ve kondenzasyonu ile hazırlanabilir. Buna en güzel örnek kildir [42]. Böyle bir süreçte çökme yerine jel oluşmasının nedeni, taneciklerin çökmesini engelleyen sol tanecikleri arasındaki etkileşimdir. Sol tanecikleri arasındaki etkileşimler büyük oranda, Van der Waals, elektrostatik kuvvetler ve Brown hareketleri gibi tanecik yüzeyinde etkili olan fiziksel etkileşimlerdir. Kimyasal etkileşimler, genelde sadece çözücü molekülleri ile koloidal tanecik yüzeyleri arasında oluşan ve koloidal tanecikler arasında sterik engel oluşturan kimyasal bağ şeklindedir [41]. Bu yüzden koloidal sol-jel yöntemi, fiziksel sol-jel yöntemi olarak adlandırılmaktadır.

ii)Organometalik Bileşiklerden Hazırlanan İnorganik Polimerik Jel

Bu metot organometalik bir bileşiğin uygun bir çözücüde çözünmesi ve hidroliz, kondenzasyon ve polimerizasyon gibi bir seri kimyasal tepkime vererek inorganik ağ yapılı bir jele dönüşmesi esasına dayanır [43].

Hidroliz:

$M(OR)_n+xH_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x}+xROH$

Dehidrasyonlu kondenzasyon:

$-M-OH+HO-M- \rightarrow -M-O-M-+H_2O$

Dealkolasyonlu kondenzasyon:

$-M-OH+RO-M- \rightarrow -M-O-M-+ROH$

iii)Metal Kelat Bileşiklerinden Hazırlanan İnorganik Polimerik Jel

Bu metotta kuvvetli kompleks yapıcı bir organik madde, metal tuzu çözeltisine ilave edilerek çözücüde çözünen metal-kelat kompleksi oluşturulur. Oluşan kompleksin hidroliz denge sabiti kompleks yapmamış metal katyonuna göre oldukça düşüktür. Kompleks çözeltisinden çözücünün uzaklaştırılması sonucu, normalde inorganik bir çözeltide meydana gelen, hidroliz ve çökme tepkimeleri gerçekleşmez. Çözücünün tamamına yakın bir kısmı uzaklaştırıldığında çözeltideki düzensizliğin korunduğu amorf camsı bir katı elde edilir [37,44].

iv)Organik Polimer Jel

Bu metot metal iyonlarının varlığında organik monomerlerin polimerleşerek, metal iyonunun homojen olarak dağıldığı, organik polimer ağ oluşması esasına dayanmaktadır. Pechini metodunda olduğu gibi metal çözeltisine monomer ilave edildikten sonra polimerleşme tepkimesi ve kompleks oluşum tepkimesi birlikte yürümektedir [45].

2.2.5. Katot Aktif Maddeler

Lityum iyon pillerin performansı büyük oranda kullanılan katot aktif maddenin özelliğine bağlıdır. Kimyasal potansiyel ve lityum iyonu 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 [46];

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

2- açık devre potansiyelinin yüksek olması için Fermi düzeyi enerjisi ve Li^+ iyonlarının konum enerjisi düşük olmalı

3- elektrot potansiyeli, lityum miktarı ile fazla değişmemeli.

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

5- spesifik enerjinin büyük olması için formül ağırlığı küçük olmalı.

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

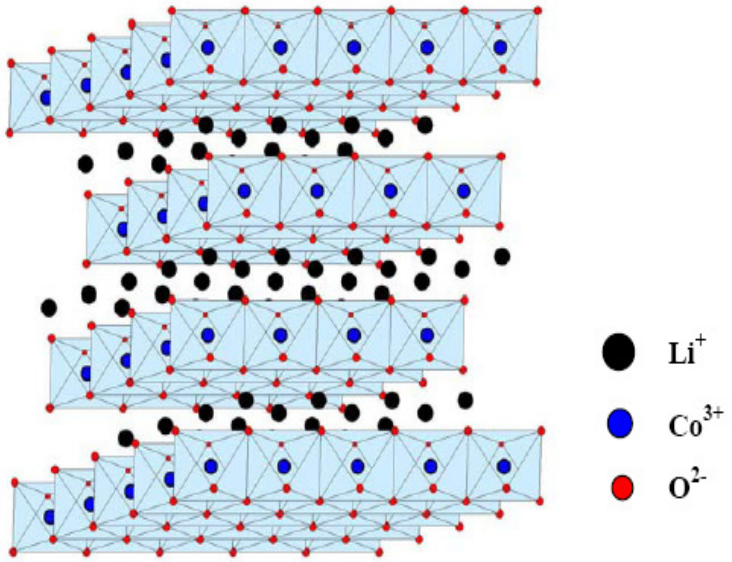
7- şarj/deşarj hızının büyük olması için lityumun örgüden ayrılma ve örgüye giriş difüzyon hızı yüksek olmalı.
8- dolma-boşalma döngü sayısının büyük olması için lityum içerme tepkimesi yeteri kadar tersinir olmalı
9- kristal örgüsünde çözücü türlerin yerleşebileceği boyutta boşluk olmamalı
10- elektrolit 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 140 $mAh.g^{-1}$ gibi yeterince büyük kapasiteye sahip olması nedeniyle lityum iyon pillerde en çok kullanılan maddedir. Ancak $LiCoO_2$ toksik, maliyeti yüksek ve teorik kapasitesinin yaklaşık %50 kadarının kullanılabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu yüzden yeni katot aktif maddelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmalar arasında en çok tabakalı yapıda $LiNiO_2$ [47] ve $LiNi_{1-x}M_xO_2$[48-55], (M=geçiş metali), üç boyutlu yapıda $LiMn_2O_4$ [56,57] ve olivin yapıda olan $LiFePO_4$ [58-62] bileşikleri yer almaktadır.

2.2.5.1. Tabakalı Yapı

Genel formülü $LiMO_2$ (M=V, Mn, Co ve Ni) olan tabakalı yapılar, oksijenin kübik sık istiflenmeyle oluşturduğu örgünün alternatif (111) düzlemlerindeki sekizyüzlü konumlara Li^+ ve M^{3+} iyonlarının yerleşmesiyle oluşan yapılardır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Tabakalı $LiMO_2$ bileşiklerinin yapısı

İki boyutlu tabakalı yapı, Li^+ ve M^{3+} iyonlarının yarıçap ve yükleri arasındaki farkın büyük olması sonucu oluşmuştur ve uzay grubu R3m olan trigonal simetriye sahiptir. Yükler ve yarıçaplar arasındaki fark azaldıkça Li^+ ve M^{3+} tabakaları arasındaki katyon düzensizliği artmaktadır [63] .

i) $LiCoO_2$

Tabakalı yapıda olan $LiCoO_2$, Li^+ ve Co^{3+} iyonlarının iyonik yarıçapları arasındaki farkın büyük olması nedeniyle iki boyutlu Li^+ iyon yoluna ve kenarları ortak olan CoO_6 sekizyüzlülerin kobalt atomları arasındaki etkileşim nedeniyle de elektronik iletkenliğe sahiptir. Tabakalı yapıdaki $LiCoO_2$ bileşiği sentezinin kolay, döngü ömrünün uzun ve 140 $mAh.g^{-1}$ gibi yeterince büyük olan kapasiteye sahip olması nedeniyle ticari lityum iyon pillerde kullanılmaktadır. Ancak toksik ve maliyetinin yüksek olması ve teorik kapasitesinin yaklaşık %50 kadarının kullanılabilmesi gibi eksik yönleri bulunmaktadır. Teorik şarj kapasitesinin yarısından fazlası kullanıldığında, O^{2-}: 2p bandında bulunan elektronların uzaklaşması sonucu bileşik kimyasal olarak kararsız hale gelmektedir. $LiCoO_2$ bileşiğinin kimyasal olarak kararsız olmasının nedeni, yüksek potansiyelde Co^{4+} iyonunun elektrolit içinde çözünmesidir [64-69].

Li_2CO_3, MgO, Al_2O_3, $AlPO_4$, SiO_2, SnO_2, ZrO_2 ve karbon gibi maddeler ile yapılan kaplamanın $LiCoO_2$ bileşiğinin yüksek potansiyelde kapasite kaybını azalttığı bulunmuştur. Ayrıca Co^{3+} iyonunun bir kısmı yerine Ni^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{4+}, Al^{3+},Ga^{3+}, Mg^{2+} ve Ti^{4+} gibi iyonları katkılanmanın yüksek potansiyelde kapasite kaybını azalttığı ve kapasiteyi artırdığı bulunmuştur [70-78].

ii) $LiNiO_2$

$LiNiO_2$ bileşiği, $LiCoO_2$ bileşiğinden daha ucuz ve kapasitesi (200 $mAh.g^{-1}$) daha büyüktür. $Ni^{3+/4+}$:e_g bandı O^{2-}:2p bandının yukarısında bulunmaktadır. Lityumun kristal örgüden ayrılması, O^{2-}:2p bandından elektronun uzaklaşmasına neden olmaz. Bu da $LiCoO_2$ bileşiğine göre daha fazla lityumun kullanılması demektir [79].

Ancak düzenli tabakalı yapıya sahip $LiNiO_2$ bileşiğinin büyük miktarda üretimi zordur ve döngü sırasında tersinmez faz dönüşümü nedeniyle kapasite kaybı olmaktadır. Sentezin zor olmasının nedeni, Ni^{2+} iyonunun Ni^{3+} iyonuna güçlükle yükseltgenmesi ve yüksek sıcaklıkta Li_xNiO_{2-x} ($0<x<1$) formülüne sahip bileşiğe dönüşmesidir. Kapasite kaybını azaltmak ve termal kararlılığı artırmak için metal oksit kaplama ve değişik metal katkılama yöntemleri kullanılmaktadır. $Li_2O.2B_2O_3$ [80], MgO [81], $AlPO_4$ [82], SiO_2 [83], TiO_2 [84] ve ZrO_2 [85] kaplanmış $LiNiO_2$ ve çeşitli metal katkılanmış $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (M=Al, Mn, Co, Mg,Ca, Ga, Ti ve Nb) bileşiklerinin elektrolit içinde daha kararlı ve kapasite kaybının daha az olduğu bulunmuştur.

iii) $LiMnO_2$

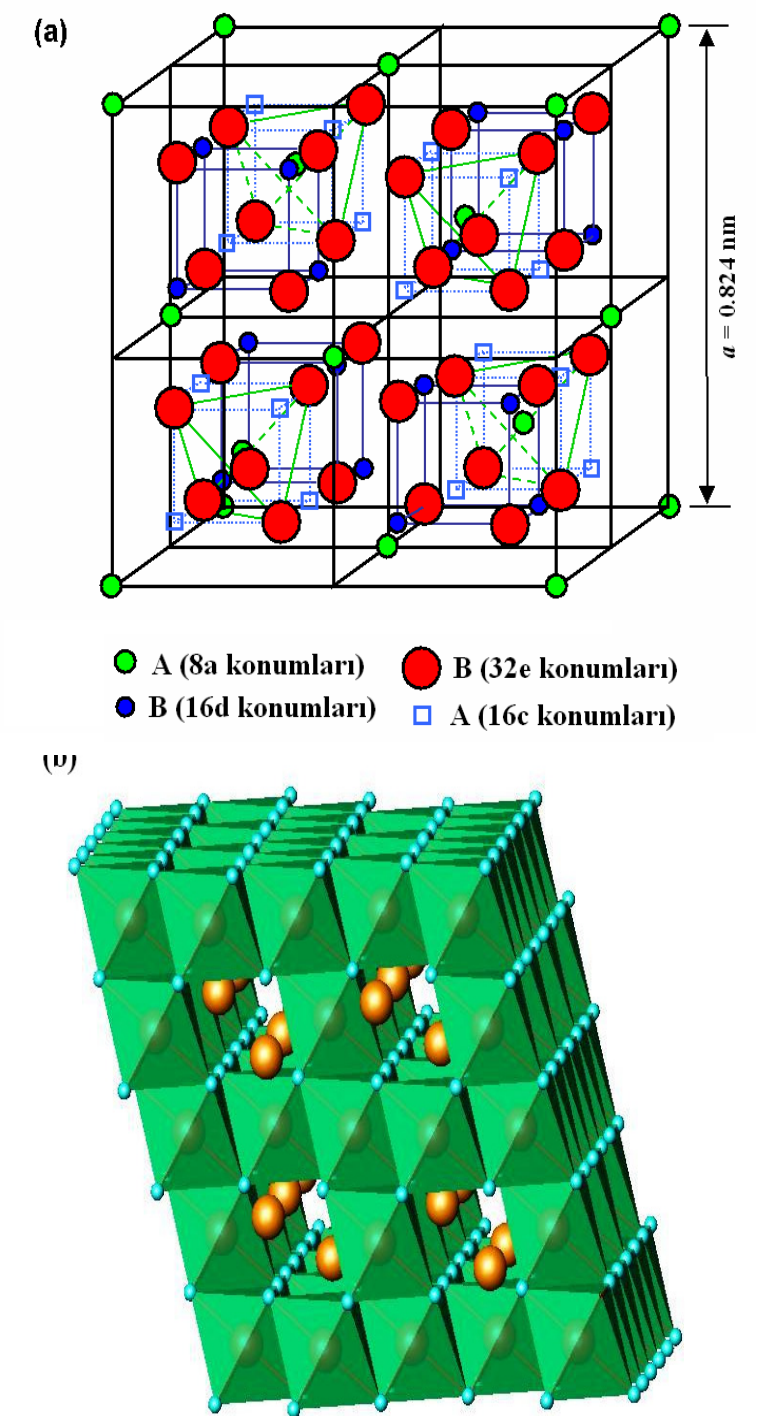
$LiMnO_2$, bileşimi $LiMO_2$ olan tabakalı yapıdaki maddeler arasında ekolojik ve ekonomik bakımdan en fazla ilgi çeken madde olmuştur. $LiMnO_2$, lityuma karşı 2.0-4.25 V aralığında 190 $mAh.g^{-1}$ gibi büyük spesifik kapasiteye sahiptir. Ancak şarj/deşarj döngüsü sırasında tabakalı yapıdan spinel yapıya tersinmez olarak dönüşmesi nedeniyle hızlı şekilde kapasite kaybına uğramaktadır. Tabakalı yapıyı kararlı hale getirerek kapasite kaybını önlemek için manganın bir kısmı yerine değişik metal katkılama yapılmaktadır. Bu amaçla Al, Cr, Ni, ve Co katkılanmış $LiMnO_2$ bileşiğinin kapasite kaybının azaldığı bulunmuştur [56]. Ayrıca Al_2O_3 ve CoO gibi metal oksit kaplanmış $LiMnO_2$ bileşiğinin kapasite kaybının azaldığı bulunmuştur [87,88].

2.2.5.2 Spinel Yapısı

$LiMn_2O_4$ spinel bileşiği; ucuz, bol bulunan, termal olarak kararlı ve çevre dostu olması nedeniyle elektrikli araçlar (EV) ve melez elektrikli araçlar (HEV) bakımından ilgi çekmektedir. Nissan firması, 2000 yılında yaptığı pilot araç üretiminde spinel $LiMn_2O_4$ maddesini içeren lityum iyon pilleri (Shin-Kobe Electric Machinery Company) kullanmıştır. Ancak $LiMn_2O_4$ özellikle yüksek sıcaklıkta kapasite kaybına uğramakta ve değeri 120 $mAh.g^{-1}$ olan düşük kapasiteye sahiptir.

Adını $MgAl_2O_4$ mineralinden alan ve $A[B_2]X_4$ genel formülü ile gösterilen spinel yapı, X anyonunun oluşturduğu yüzey merkezli kübik örgüde, sekizyüzlü boşlukların yarısının B katyonu ve dörtyüzlü boşlukların sekizde birinin A katyonunun doldurması ile oluşan yapılar olarak tanımlanır [89]. Şekil 2.9'da $LiMn_2O_4$ spinel bileşiğinin birim hücresi ve Li^+ iyonu difüzyon yolunu gösteren çokyüzlü yapısı görülmektedir. Bileşik uzay grubu Fd3m olan kübik spinel yapıya sahiptir. Birim hücrede 8 tane $LiMn_2O_4$ (AB_2X_4) formül birimi bulunmaktadır. Oksijen oluşturduğu kübik sık istiflenmiş örgüde, 64 dörtyüzlü boşluğun (8a, 8b ve 48 f) sekizde biri olan 8a konumlarına lityum iyonları ve 32 sekizyüzlü boşluğun (16c ve 16d) yarısı olan 16d konumlarına da Mn^{3+} ve Mn^{4+} iyonları yerleşmiştir. Boş olan dörtyüzlü 8b ve 48f ile sekizyüzlü 16c konumları, lityum iyonu için 3 boyutlu difüzyon yolu oluşturur. Kenarları ortak olan MnO_6 sekizyüzlülerdeki metal atomları arasında gerçekleşen Mn-Mn etkileşimi de elektrik iletkenlik sağlar. Kenarları ortak olan MnO_6 sekizyüzlülerinin kübik geometride üç boyutlu olarak dizilmesi, $[Mn_2]O_4$ spinel iskeletini kararlı ve sağlam yapmaktadır. Dörtyüzlü konumlar arasında (8a, 8b ve 48f) lityum iyonunun bulunduğu 8a konumu, manganın bulunduğu 16d konumuna en uzak olan konumdur. 8a dörtyüzlüsü ve 16d sekizyüzlüsü yüzeyleri ile boş olan komşu 16c sekizyüzlüsünün yüzeyleri ortaktır. Bu yapısal özellikler nedeniyle stokiyometrik spinel bileşikler oldukça kararlıdır.

Spinel $Li_xMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 2$), metalik lityuma karşı biri 3V diğeri 4V olmak üzere iki voltaj platosuna sahiptir. 4V civarındaki voltaj platosu, 8a konumundaki lityum iyonlarının yapıdan ayrılması ve aynı anda Mn^{3+} iyonunun Mn^{4+} iyonuna yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Lityum iyonlarının tamamının dörtyüzlü konumdan ayrılması durumunda, yarıçapı büyük olan Mn^{3+} iyonlarının yarıçapı daha küçük olan Mn^{4+} iyonlarına dönüşmesi nedeniyle, birim hücre boyutu daha küçük olan spinel λ-MnO_2 bileşiği oluşur.



Şekil 2.9. $Li[Mn_2]O_4$ spinel bileşiğinin a)birim hücresi ve b)lityum iyonu difüzyon yolu [90]

3V civarındaki voltaj platosu, $Li[Mn_2]O_4$ örgüsünün 16c konumuna lityum iyonunun girmesi ve aynı anda Mn^{4+} iyonunun Mn^{3+} iyonuna indirgenmesi sürecine karşılık gelir.

16c konumuna giren lityum iyonları ile 8a konumundaki lityum iyonları arasında elektrostatik etkileşimin minimum olması için 8a konumundaki lityum iyonları 16c konumuna geçerek tetragonal bozunmuş kaya tuzu yapısına sahip $[Li_2]_{16c}[Mn_2]_{16d}O_4$ bileşiği oluşur. Kübik yapının tetragonal bozunması, e_g düzeyinde tek elektron bulunduran yüksek spin Mn^{3+}:$3d^4$ iyonuna ait Jahn-Teller etkisinden kaynaklanmaktadır. Kaya tuzu yapısında, sekizyüzlü 16c konumu dörtyüzlü 8a konumundan daha düşük enerjilidir. Kaya tuzu fazının sekizyüzlü konumundan 16c lityum iyonunu uzaklaştırmak için gerekli enerji, spinel fazın dörtyüzlü 8a konumundan uzaklaştırmak için gerekli olan enerjiden daha düşüktür. $Li_2[Mn_2]O_4$ bileşiğinin nötron kırınımı ile yapılan yapı analizinde lityum iyonlarının, 16c konumunda daha fazla olmak üzere, hem 8a ve hem de 16c konumlarına yerleştiği bulunmuştur. Bu durum, $Li_2[Mn_2]O_4$ bileşiğinde dörtyüzlü ve sekizyüzlü konum enerjileri farkının az olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak kaya tuzu yapısında lityum iyonunun difüzyon aktivasyon enerjisinin spinel yapıya göre daha düşük olduğu söylenebilir. Lityum iyonu katkılama ve ekstraksiyon işleminin her ikisinin de Mn^{3+}/Mn^{4+} redoks çiftiyle ilgili olmasına rağmen, tek plato yerine aralarında 1V fark olan iki platonun gözlenmesinin nedeni dörtyüzlü 8a ve sekizyüzlü 16c konum enerjilerinin farklı olmasıdır [91] .

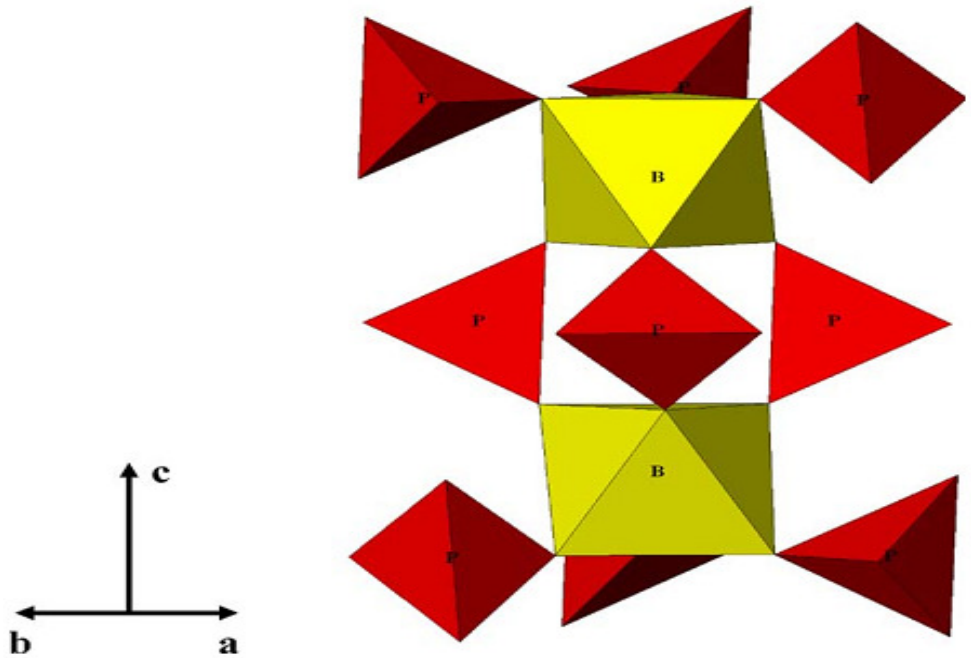
Lityum katkılama sırasında $Li_x[Mn_2]O_4$ fazı, Jahn-Teller etkisi nedeniyle kübik simetriden (c/a=1.0) tetragonal simetriye (c/a=1.16) dönüşür. $Li_x[Mn_2]O_4$ fazında x değeri arttıkça Mn^{3+} iyonu miktarı artar ve buna bağlı olarak da kübik simetriden tetragonal simetriye olan dönüşüm artar. $Li_x[Mn_2]O_4$ fazının kristalografik parametrelerindeki değişme, X-ışınları kırınımı toz deseninden (XRD) anlaşılabilir. Katkılanan lityum miktarı arttıkça XRD toz desenlerindeki piklerin açı değerleri küçülür ve pikler yarılmaya uğrar. X değeri arttıkça □-MnO_2 fazının kırınım pikleri daha küçük açı değerlerine kayarak $LiMn_2O_4$ fazının kırınım piklerine dönüşür. Katkılanma miktarı x=2 değerine ulaştığında; λ-MnO_2 fazının kırınım pikleri, kübik simetriden tetragonal simetriye dönüşüm nedeniyle, yarılarak $Li_2Mn_2O_4$ fazının kırınım piklerine dönüşür. Örneğin kübik spinel $LiMn_2O_4$ fazının [311] ve [400] pikleri tetragonal $Li_2Mn_2O_4$ fazının [113], [311], [004] ve [400] piklerine dönüşmektedir [91].

2.2.5.3 Olivin Yapısı

$LiFePO_4$ ucuz, çevre dostu, yüksek enerji yoğunluğu, elektrolit içinde ve yükseltgenmiş halde termal olarak kararlıdır ve bu yüzden katot aktif madde olarak büyük ilgi çekmektedir. $LiFePO_4$ bileşiği metalik lityuma karşı 3.4 V deşarj potansiyeline ve 170 $mAh.g^{-1}$ gibi yüksek teorik kapasiteye sahiptir [92] . Ancak $LiFePO_4$ bileşiğinin lityum iyonik iletkenliği ve elektronik iletkenliğinin (10^{-9}-10^{-10} $S.cm^{-1}$) düşük olması bu bileşiğin ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanımını engellemektedir. $LiFePO_4$ bu çalışmanın konusudur ve daha sonraki bölümlerde detaylı olarak anlatılacaktır.

2.2.5.4 NASICON Yapısı

Genel formülü $A_xBB'(XO_4)_3$ (A=Li, Na, Mg ve Ca, B veya B'=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zr, Nb, ve In X=Si, P ve S) olan NASICON (sodyum süper iyonik iletken) yapısına sahip bileşikler, katyonların üç boyutlu difüzyonuna imkan veren içerme bileşikleridir [2-26, 2-27]. NASICON bileşiklerin kristal yapısı Şekil 2.10 de görülmektedir. Yapıda B ve B' iyonları sekizyüzlü konumda ve X iyonları ise dörtyüzlü konumda bulunmaktadır.



Şekil 2.10 NASICON Fosfat Yapısı. Sarı bölgeler sekizyüzlü BO_6 (veya $B'O_6$) birimini ve kırmızı bölgeler ise dörtyüzlü PO_4 birimini göstermektedir [94].

NASICON yapısının yapı taşı olan $BB'(XO_4)_3$ birimi, birbirine bağlı üç dörtyüzlü, XO_4, ve iki sekizyüzlüden, BO_6 ve $B'O_6$, oluşur. Her birim, formül birimi başına 0-4 alkali metal iyonu bulunduracak şekilde diğer altı birime bağlanmıştır. Formül birimi başına alkali katyonların sayısı geçiş metal katyonunun kararlı olan yükseltgenme basamağına göre değişir.

NASICON yapısı,

i)Çok sayıda ara atom boşluğunun olduğu, üç boyutlu kovalent ağ örgülü bir yapıdır.

ii)Bileşimin lokal olarak değişimine imkan veren elastik özelliğe sahiptir.

iii)Ara atom boşlukları, ara atomların difüzyonuna imkan verecek şekilde üç boyutlu difüzyon kanalı oluşturur.

Bütün bu özellikler NASICON yapısına sahip olan maddelerin lityum iyon pilleri için çok önemli içerme bileşikleri olduğunu göstermektedir. Ancak bu maddelerin en önemli dezavantajı, çok düşük elektronik iletkenliğe sahip olmalarıdır. Elektronik iletkenliğin düşük olmasının nedeni ise, BO_6 ve $B'O_6$ sekizyüzlülerinin XO_4 dörtyüzlülerle birbirinden ayrılması ve izole olmalarıdır. Elektronik iletkenliğin çok düşük olması nedeniyle NASICON yapısına sahip maddelerin akım yoğunluğu düşüktür.

2.2.6. 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 dentritik büyümesine ve dentritik büyümeyle oluşan kısa devre, pilin yanması ve patlamasına neden olmaktadır [95]. Yoğun çalışmalar sonucu ticari lityum iyon pillerde lityum metalinden daha güvenli olan karbonlu maddeler anot aktif madde 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 ile yüklenmiş 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 [96]. $Li_4Ti_5O_{12}$ [97] , kalay oksit [98] ve metal alaşımları [99] gibi bazı alternatif anot aktif maddelerin özellikleri Tablo 2.1 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 [100].

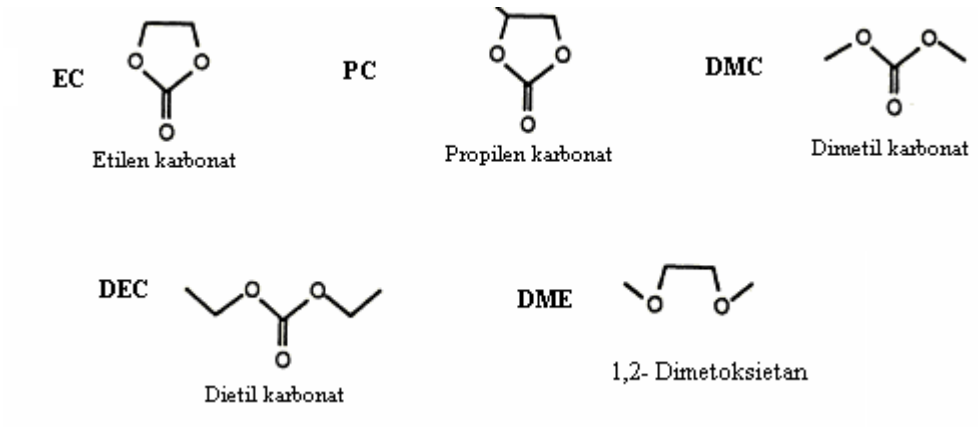
Tablo 2.1. Lityum iyon pillerde kullanılan anot aktif maddeler

Anot aktif madde	Lityum katkılanmış anot aktif madde	Teorik kapasite ($mAh.g^{-1}$)
Grafit	LiC_6	372
Kok	$Li_{0.5}C_6$	185
$Li_4Ti_5O_{12}$	$Li_7Ti_5O_{12}$	160
Al	LiAl	800
Sn	$Li_{4.4}Sn$	790
SnO	$Li_{4.4}Sn/Li_2O$	658
SnO_2	$Li_{4.4}Sn/Li_2O$	564
Sn_2Fe	$Li_{4.4}Sn/Fe$	666

2.2.7. Elektrolitler

Lityum iyon pillerin çalışma aralığı (~3V) 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 2.11'de bazı organik çözücülerin kimyasal formülleri verilmektedir [101].

Lityum iyon pillerinin çalışma sıcaklık aralığı genelde -20 ile +60°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 [101].



Şekil 2.11. Bazı Önemli Organik Çözücülerin Kimyasal Formülleri

Bazı çözücülerin fiziksel özelliği Tablo 2.2'de verilmiştir. İstenen özellikte elektrolit elde edilmesi için pratikte iki veya daha fazla çözücü karıştırılarak kullanılır. 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 2.3'de lityum pillerde yaygın olarak kullanılan bazı lityum tuzları verilmiştir. İçinde $LiPF_6$ tuzu çözünmüş olan etilen karbonat (EC) temelli elektrolitler 5V üzerinde kararlıdır ve lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır [102]. 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 2.2. Elektrolitlerde kullanılan bazı çözücülerin fiziksel özellikleri

Çözücü	**Bağıl dielektrik sabiti**	**Viskozite (cp)**	**Erime noktası (^oC)**	**Kaynama noktası (^oC)**	**İndirgenme potansiyeli**	**Yükseltgenme potansiyeli**	**Donor 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 (EA)	6.0	0.43	-84	77			17.1

Tablo 2.3. 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 bileşikleri	$LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiCF_3CO_2$

2.2.8. Ayıraç (Separatör)

Pillerde anot ve katodun doğrudan temasını engellemek ve iyon taşınmasını sağlamak için ayıraç kullanılır [5,6]. 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.

2.2.9. 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 [6,101]. 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.

2.3. Olivin Yapısına Sahip Katot Aktif Lityum Metal Fosfat Bileşikleri

i)Lityum Demir Fosfat, $LiFePO_4$

$LiFePO_4$ ucuz, çevre dostu, yüksek enerji yoğunluğu, elektrolit içinde ve yükseltgenmiş halde termal olarak kararlıdır ve bu yüzden katot aktif madde olarak büyük ilgi çekmektedir. $LiFePO_4$ bileşiği, A123 şirketi tarafından ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılmaya başlanmıştır. $LiFePO_4$ bileşiği metalik lityuma karşı 3.4 V deşarj potansiyeline ve 170 $mAh.g^{-1}$ gibi yüksek teorik kapasiteye sahiptir [92].

M-O-P bağının indüktif etkisi nedeniyle, M^{3+}/M^{2+} çiftinin $LiMPO_4$ (Mn, Co, Ni ve Fe) bileşiklerindeki Fermi enerjisi, metal oksit bileşiklerindeki Fermi enerjisinden çok daha düşüktür [103,104]. Daha önce belirtildiği gibi lityum metali ile katot aktif madde arasındaki potansiyel farkı, Fermi enerjileri arasındaki fark ile doğru orantılıdır. Katot aktif maddenin Fermi enerjisi düştükçe Fermi enerjileri arasındaki fark ve dolaysı ile potansiyel farkı artar. Buna göre $LiMPO_4$ bileşiklerindeki M^{3+}/M^{2+} redoks çiftinin Li/Li^+ çiftine göre redoks potansiyeli, metal oksitlerdekinden çok daha büyüktür. Örneğin metal oksitlerdeki M^{3+}/M^{2+} redoks çiftinin Li/Li^+ çiftine göre redoks potansiyeli yaklaşık 2V olmasına rağmen Mn^{3+}/Mn^{2+} , Co^{3+}/Co^{2+} ve Ni^{3+}/Ni^{2+} çiftlerinin redoks potansiyelleri sırasıyla 4.1V, 4.8V ve 5.1V'dır.

Bütün avantajlara rağmen saf $LiFePO_4$ bileşiğinin lityum iyonik iletkenliği ve elektronik iletkenliğinin (10^{-9}-10^{-10} $S.cm^{-1}$) düşük olması, bu bileşiğin ticari lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanımını engellemektedir. İletkenliğin düşük olması, bileşiğin şekil 2.12' de görüldüğü gibi olivin yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır [39,105].

$LiFePO_4$ doğada, ortorombik olivin tipi yapıya sahip, Triphlite minerali şeklinde bulunur. Triphlite minerali lityumun en zengin doğal kaynaklarından biridir. Doğal Triphlite, $Li(Fe,Mn)PO_4$, mavi veya gri renkte camsı görünüme sahiptir. $LiFePO_4$ 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 [106]. 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 kapasitesini düşürür. Nitekim tünelde demir bulunduran $LiFePO_4$ bileşiğinin pratik kapasitesinin teorik kapasiteden oldukça düşük olması, lityum difüzyonunun kısıtlandığını göstermektedir [107].

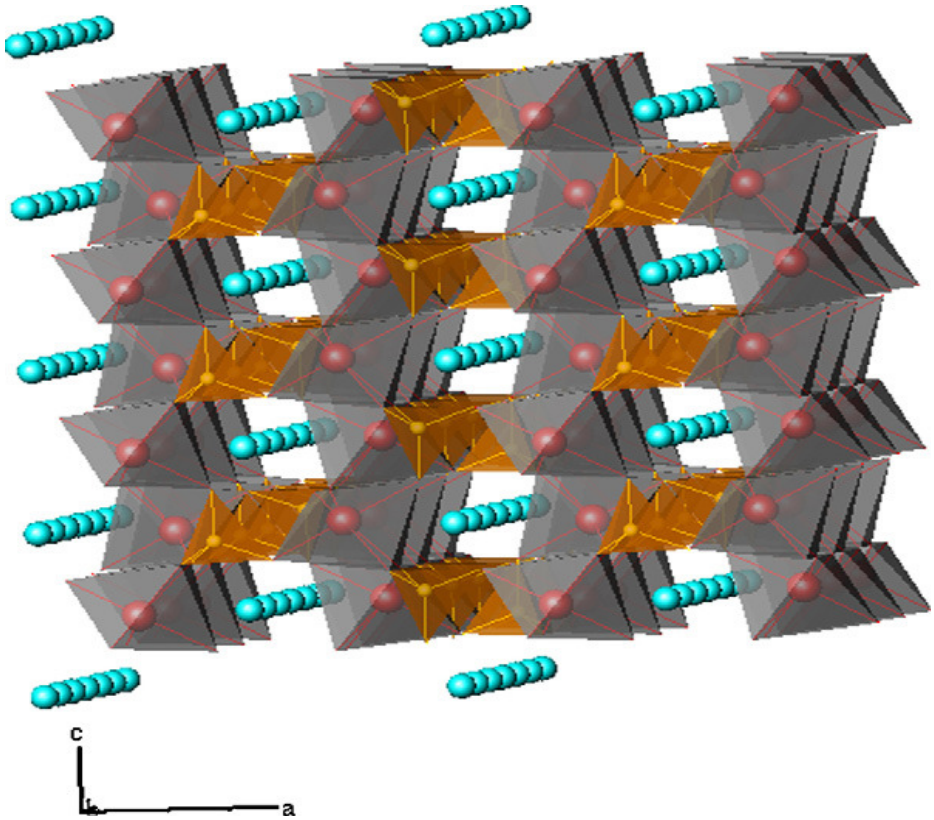
Ceder ve arkadaşları, tek boyutlu tüneli tıkayacak şekilde herhangi bir kusur içermeyen olivin fazlı maddelerin elektrokimyasal performansının oldukça iyi olduğunu teorik olarak hesaplamışlardır [108].

$LiFePO_4$ elektrotunun elektronik iletkenliğinin düşük olmasının nedeni, demirin $FePO_4$ ve $LiFePO_4$ bileşiklerinde sırasıyla +3 ve +2 olmak üzere tek bir yükseltgenme basamağına sahip olmasıdır. $FePO_4$ ve $LiFePO_4$ bileşikleri, elektrotta gerçekleşen iki fazlı içerme tepkimesinde, $LiFePO_4 \leftrightarrow (1\text{-}x)LiFePO_4 + xFePO_4 + xLi + xe$, yer alan fazlardır. Elektrotun elektronik olarak izole edilmiş olan bölgeleri, aktif olmayan bölgeler olarak kalır ve bu yüzden pratik olarak maddenin teorik kapasitesine ulaşılamaz [109].

Pilin sarjı esnasında Lityum yapıdan uzaklasırken $LiFePO_4$ bilesiği kendisi ile aynı kristal yapıya sahip olan $FePO_4$ bilesiğine dönüşür. Bu esnada % 6.8'lik bir hacim değisikliği olurken kristal yapı değismeden kalır, Pildeki sarj-desarj reaksiyonu ve kristal yapı asağıdaki gibidir.[110]

Sarj: $LiFePO_4 \rightarrow (1\text{-} x)\ LiFePO_4 + xFePO_4 + xLi + xe^-$
Desarj: $xFePO_4 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiFePO_4$

Triphlite doğada bol miktarda bulunmasına rağmen katot aktif madde olarak zayıf elektrokimyasal performansa sahiptir. Bunun nedeni mineralde safsızlık fazının bulunmasıdır.



Şekil 2.12 $LiFePO_4$ bileşiğinin kristal yapısı [39]

Ravet ve arkadaşları, yaptıkları ölçümlerde mineralin teorik kapasitesinin %50 kadarına ulaşabilmişler ve 10 şarj/deşarj döngüsü sonunda başlangıç kapasitesinin %20 kadarı gibi yüksek bir kapasite kaybı elde etmişlerdir. Sentetik $LiFePO_4$ bileşiği, saflığının yüksek olması nedeniyle katot aktif madde olarak daha iyi elektrokimyasal performans göstermiştir [111].

$LiFePO_4$ bileşiğinin iyonik ve elektronik iletkenliğini artırmak için katyon katkılama, karbon veya iletken kaplama ve nano boyutta tanecik sentez yöntemleri kullanılmaktadır [60]. Chung ve arkadaşları, lityum yerine katyon katkılandığında, katyon kusuru olan $Li_{1-a-x}Zr_xFePO_4$ (burada a lityum iyon boşluğunu göstermektedir) gibi sistemlerin kararlı hale geldiğini ve tek değerli Fe^{2+} iyonunun karışık yükseltgenme basamağına sahip $Fe^{2+/3+}$ iyonuna dönüşerek p tipi bir iletkenin oluştuğunu iddia etmişlerdir [113].

Wang ve arkadaşları rutenyum katkılanmış $LiRu_{0.01}Fe_{0.99}PO_4$/ kompozit elektrotunun 0.1C akım yoğunluğu kapasitesini 160 $mAh.g^{-1}$ olarak bulmuşlardır [114]. Li ve arkadaşları, Li^+

iyon difüzyon yolunun katkılanan katyonlar tarafından tıkanması nedeniyle Li^+ yerine +2 ve +3 yükseltgenme basamağına sahip katyon katkılamanın, iyonik iletkenliği artırmadığını bildirmişlerdir [106]. Chen ve arkadaşları, lityum ve demirin bir kısmının birbirinin yerine geçerek oluşan düzensiz olivin yapısında lityumun difüzyon yolunun tıkanması nedeniyle $LiFePO_4$ elektrotunun kapasitesinin düşük olduğunu bulmuşlardır [115]. Wang ve arkadaşları [116]; $LiFe_{0.9}M_{0.1}PO_4$ (M=Co, Ni ve Mg) bileşiğini sentezleyerek katkılamanın etkisini incelemişlerdir. Dört uçlu yöntemle yaptıkları iletkenlik ölçümlerinde $LiFePO_4$ bileşiğinin iletkenliğini $2.2*10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ bulurken Co, Mg ve Ni katkılı bileşiklerin iletkenliğini sırasıyla $8.8*10^{-8}$, $2.2*10^{-7}$ ve $1.0*10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ bulmuşlardır. Katkılanmış bileşiğin iletkenliğinin ve buna bağlı olarak pratik kapasitesinin arttığı ve şarj/deşarj döngüsü ile kapasite kaybının azaldığını gözlemişlerdir.

Islam ve arkadaşları atomistik modelleme tekniği kullanarak $LiFePO_4$ bileşiğindeki lityum iyonu göçünü, katkılamayı ve öz kristal kusurunu incelediler[117]. Hesaplamada demir yerine yükseltgenme basamağı aynı olan katyon (örneğin Mn^{2+} gibi) katkılanmasının enerji bakımından uygun olduğu ancak demir veya lityum yerine yükseltgenme basamağı farklı olan katyonların (Al, Ga, Zr, Ti, Nb ve Ta) katkılanmasının enerji bakımından uygun olmadığını buldular [4-19]. Örneğin Zr iyonunun demir ve lityum yerine katkılama enerjisini sırasıyla yaklaşık 6eV ve 10 eV bulmuşlardır. Bu sonuç zirkonyum iyonunun (Zr^{4+}) demir veya lityum iyonları yerine katkılanamayacağını göstermektedir.

Bu çalışmada polietilen glikolü karbon kaynağı olarak kullanarak $LiFePO_4/C$ ve erbiyum katkılı $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozit elektro aktif maddeler sentezlendi.

ii) Olivin Yapısına Sahip Diğer Metal Fosfat Bileşikleri [118]

$LiMPO_4$ (M=Mn, Mn_yFe_{1-y}, Co, Ni ve Mg) bileşiklerinin yapısı $LiFePO_4$ ile aynı olup ortorombik Pnma uzay grubuna sahiptir. Örneğin XRD toz deseni ve Rietveld metoduna göre $LiNiPO_4$ bileşiğinin yapısının ortorombik Pnma uzay grubuna sahip olduğu bulunmuştur [119].

$LiMn_yFe_{1-y}PO_4$ olivin yapısı doğada Triphylite (demir bakımından zengin, $y<0.5$) ve Lithiophilite (mangan bakımından zengin, $y>0.5$) şeklinde bulunmaktadır. Li ve arkadaşları, $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$ ($y=0.75$) bileşiğinin 0.28 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğundaki kapasitesini 164 $mAh.g^{-1}$ bulmuşlardır [120].

Delacourt ve arkadaşları [121], $LiMnPO_4$ bileşiğinin C/20 akım yoğunluğundaki kapasitesini 70 $mAh.g^{-1}$ bulurken Yang ve arkadaşları [122] sol-jel yöntemiyle sentezledikleri bileşiğin kapasitesini 42 $mAh.g^{-1}$ bulmuşlardır. Benzer sonuçlar bulan Yamada ve arkadaşları [123], $LiMnPO_4$ bileşiğinin kapasitesinin düşük olmasının $MnPO_4$ olivin fazının, Mn^{3+} iyonunun Jahn-Teller etkisi nedeniyle, kararsız olmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Aynı araştırma grubu katı hal yöntemiyle sentezledikleri $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$ bileşiğinin kapasitesini 0.1 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğunda 160 $mAh.g^{-1}$ olarak bulmuştur.
Zhang ve arkadaşları, sentezledikleri katı $LiFe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}PO_4/C$ çözeltisinin 0.1C akım yoğunluğu kapasitesini 150.8 $mAh.g^{-1}$ bulmuşlardır [124] .

Lityum, kobalt ve nikel fosfat bileşikleri, pahalı ve elektrolitin bozunmasına neden olan yüksek elektrot potansiyelleri nedeniyle daha az çalışılmış olan olivin fazlardır. Saf kobalt ve nikel fosfat olivin bileşiklerinin 125 $mAh.g^{-1}$ den daha düşük kapasiteye, oldukça düşük iletkenliğe ve 5V gibi yüksek yükseltgenme potansiyeline sahip oldukları bulunmuştur. Mevcut bilinen elektrolitler, yaklaşık 5V potansiyel değerinde bozunduğu için nikel ve kobalt fosfatlar için uygun değildir. Bu yüzden $LiNiPO_4$ bileşiğinin elektrokimyası ile ilgili çok az bilgi vardır. Wolfenstine ve arkadaşları [125], elektrolit olarak 1M $LiPF_6$ tuzunun tetramethylene sulfone'daki çözeltisini kullanarak $LiNiPO_4$ bileşiğinde Ni^{3+}/Ni^{2+} redoks çiftinin potansiyelini 5.2 V bulmuşlardır. Bileşiği havada sentezlediklerinde herhangi bir redoks piki gözlemezken argon atmosferinde sentezledikten sonra propanın 800°C de prolizi sonucu oluşan karbon ile kaplama yapıldığında redoks piki gözlemişlerdir. $LiCoPO_4$ ve $LiNiPO_4$ bileşikleri hem kendi aralarında hem de $LiFePO_4$ bileşiği ile katı çözelti oluştururlar.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Giriş

Pillerde kullanılan elektro aktif maddelerin tek fazlı, tanecik boyutunun küçük, tanecik boyutu dağılımının homojen ve yüzey alanının büyük olması, kısa sürede ve düşük sıcaklıkta sentezlenmesi istenir. Olivin $LiFePO_4$ bileşiği katı hal ve çözelti yöntemleriyle sentezlenebilir [39]. Katı hal tepkimesi ile yapılan sentezde; düzensiz yüzey morfolojisi, büyük tanecik boyutu, heterojen tanecik boyutu dağılımı, kontrol edilemeyen stokiyometri, uzun süreli öğütme ve ısıl işleme ihtiyaç duyulması gibi olumsuzluklar bulunmaktadır. Çözelti metotları, başlangıç maddelerinin molekül düzeyinde ve homojen olarak karışmasına imkan verdiği için katı hal yöntemlerindeki olumsuzlukların büyük bir kısmı gözlenmez.

Bu çalışmada olivin $LiFePO_4$, $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ maddelerini sentezlemek için birlikte çöktürme ve karbotermal metotlarının karışımı olan yeni bir metot kullanıldı.

3.2. $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ Bileşiklerinin Sentezlenmesi

$LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ Bileşiklerinin bileşikleri çözelti yöntemi ile sentezlendi. Bunun için stokiyometrik oranda alınan $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Merck 98%), $NH_4H_2PO_4$ (Merck 98%) ve $LiNO_3$ (Riedel-de Haen 95%) bileşikleri saf suda çözüldü. Saf suda çözünmeyen Er_2O_3 (Aldrich 99%) bileşiği ise nitrik asitte çözülerek çözelti karışımına ilave edildi. Elde edilen çözelti, pH değeri derişik amonyak çözeltisi ile 7.5-8.0 aralığına ayarlanarak çözücüsü uzaklaşana kadar ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde 80^oC de ısıtıldı. Çözücü uzaklaştıktan sonra geride kalan katı kısım, nitratların bozunarak uzaklaşması ve amorf bir katı ürün elde etmek için bir kül fırında 350^oC de 2 saat ısıtıldı. Amorf katıya son ürün $LiFePO_4$ bileşiğinin kütlesi esas alınarak kütlece belli oranda PEG (karbon kaynağı ve indirgen olarak) ilave edilip öğütüldü. Öğütülmüş karışım, kayık şeklindeki alümina kroze içinde tüp fırına yerleştirilerek 700^oC de 10 saat argon atmosferinde ısıtıldı ve soğuyana kadar argon atmosferinde bekletildi. Tüp fırından çıkartılan ürün aşağıda verilen yöntemler kullanarak karakterize edildi. Karbon kaynağı ve indirgen olarak polietilen glikol (PEG) bileşiği kullanıldı. Sentezlenen kompozitler, karbon oranını bulmak için kül fırınında açık hava yakıldı[126].

3.3. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

3.3.1. X-Işını Toz Kırınımı Çalışmaları (XRD)

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

3.3.2. 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.

3.3.3. Elementel Analiz

Sentezlenen bileşiklerin kimyasal bileşimini bulmak için 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 ölçüm aralığına göre seyreltildikten sonra uygun standart çözeltiler kullanılarak demir miktarı AAS ve lityum miktarı da FP ile ölçüldü.

3.3.4. İletkenlik ölçümü

Katkılamanın ve karbon kaplamanın etkisini incelemek için sentezlenen bileşiklerin iletkenliği dört uçlu DC cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ölçüldü. Toz halindeki bileşikler yaklaşık 9 ton basınç altında 13 mm çapında disk haline getirilerek iletkenlikleri ölçüldü. Ölçümler, sabit akım veya sabit potansiyelde yapıldı.

3.3.5. Termal Analiz

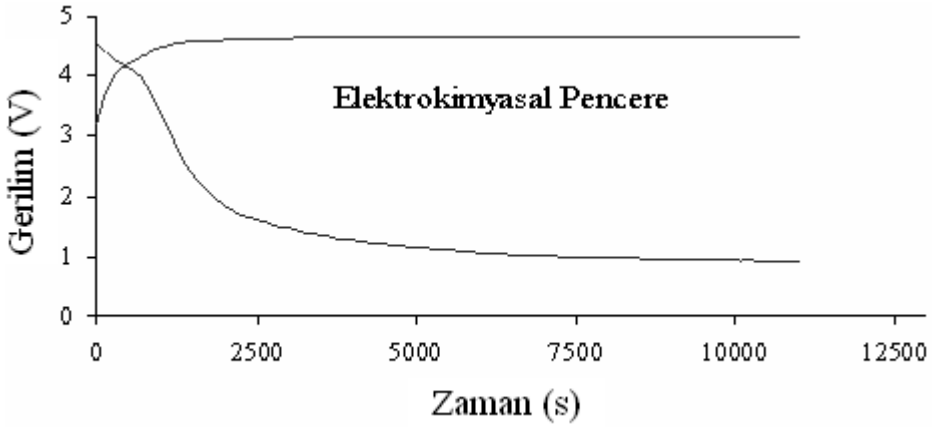
$LiFePO_4$ bileşiğinin oluşum sıcaklığı ve sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinin bozunma sıcaklığını tespit etmek için bileşiklerin havada, 50-800ºC sıcaklık aralığında ve

10ºC/dakika sıcaklık artış hızında termal analiz (DTA-TGA) ölçümleri yapıldı. Ölçüm için Perkin-Elmer marka Diamond model cihazı kullanıldı.

3.4. Elektrokimyasal Çalışmalar

3.4.1. Elektrolitin Hazırlanması

Elektrolit çözeltisi olarak $LiClO_4$ ın etilen karbonat (EC) ve dietil karbonatın (DEC) hacimce 1:1 karışımdaki 1M çözeltisi kullanıldı. Elektrolitin elektrokimyasal kararlılık penceresini bulmak için elektrolit kullanarak hazırlanmış olan bir pil 0.1 mA/cm^2 akım yoğunluğunda doldurulup boşaltıldı. 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 3.1 de görülmektedir.



Şekil 3.1. Li |1 M $LiClO_4$| (asetilen siyahı+PVDF+13 mm çapında paslanmaz çelik örgü) dolma/boşalma eğrisi

Şekil 3.1 de görüldüğü gibi elektrolitin elektrokimyasal pencere aralığı 1.5- 4.5 V olarak bulundu.

3.4.1.1. Etilen Karbonatın Saflaştırılması [127]

Etilen karbonat (EC) bir gece fosfor penta oksit (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.

3.4.1.2. Dietil Karbonatın Saflaştırılması [127]

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.

3.4.1.3. $LiClO_4$ ın Saflaştırılması

$LiClO_4$, içinde bulunan nem ve havayı uzaklaştırmak için bir cam yıkama şişesine konduktan sonra argon gazı geçirerek kül fırında yaklaşık 175^0C de 3 saat ısıtıldı ve hava ile temas ettirmeden argon gaz kabinine alındı.

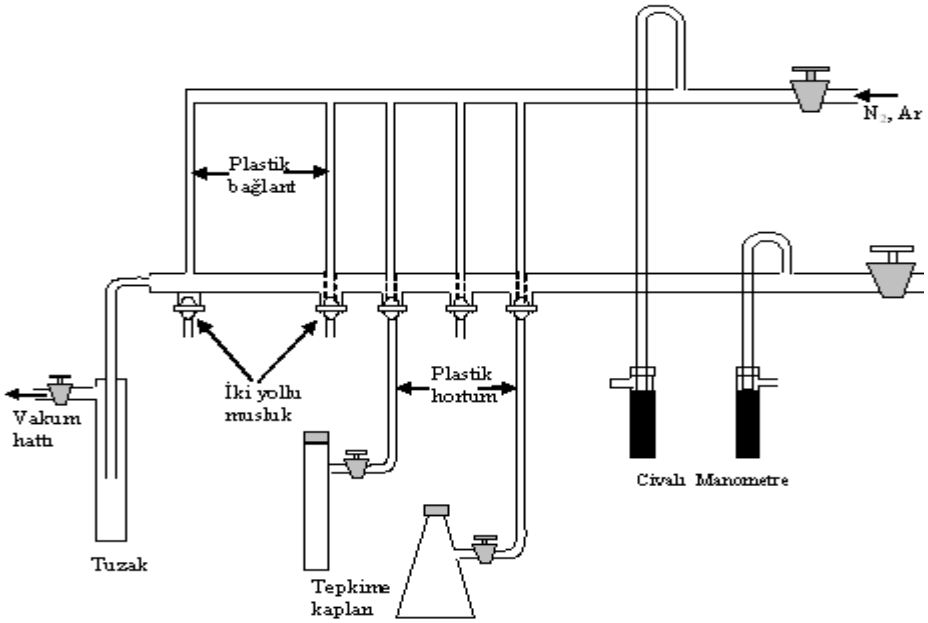
3.4.2. Anot ve Katodun Hazırlanması

3.4.2.1. Anodun Hazırlanması

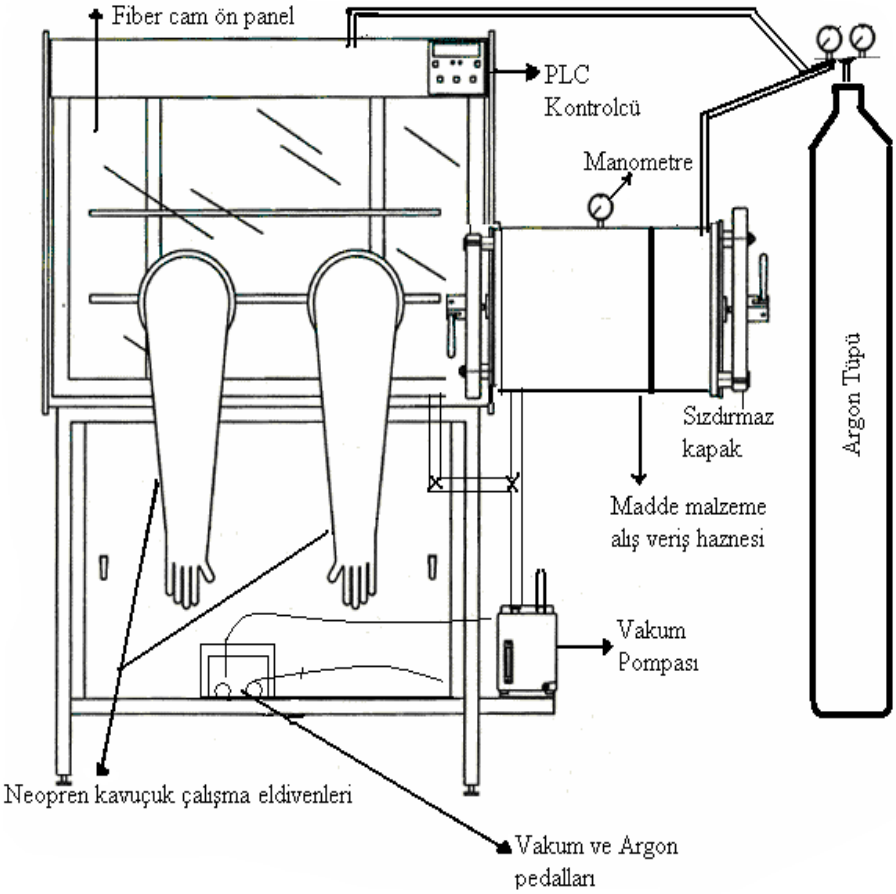
Anot olarak 10 mm çapındaki lityum çubuktan (Merck) kesilerek hazırlanmış olan 13 mm çapındaki lityum disk kullanıldı. Anot hazırlama işlemi argon kabininde gerçekleştirildi.

3.4.2.2. Katodun Hazırlanması

Ağırlıkça % 86 elektroaktif madde ($LiFePO_4$, $LiFePO_4$/C ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4$/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 çamur haline getirildi. Burada asetilen siyahı elektronik iletken, PVDF bağlayıcı ve NMP ise çözücü olarak kullanıldı. Elde edilen çamur 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 3.2 de görülen Schlenk hattı kullanılarak gliserin banyosunda dinamik vakum altında 120^oC da 4 saat bekletildikten sonra hava ile temas ettirmeden şekil 3.3 de görülen argon gaz kabinine (glove box) alındı.



Şekil 3.2. Gaz manifold hattı (Schlenk hattı)



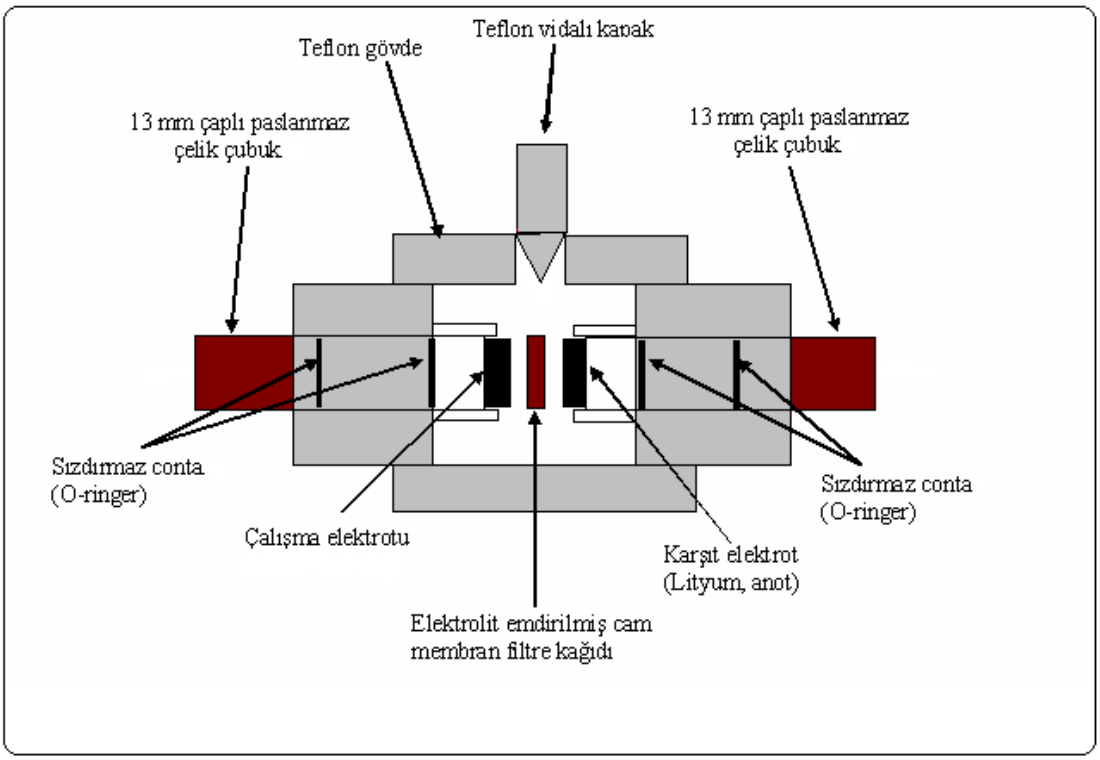
Şekil 3.3. Argon gaz kabini (Glove Box)

3.4.2.3. Asetilen Siyahının Saflaştırılması [127]

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 süre ile benzen ve aseton ile karıştırıldı. Tekrar oda sıcaklığında kurutulan madde, adsorbe olan gazların uzaklaştırılması için vakumlu fırında 600ºC'da 24 saat ısıtıldı.

3.4.3. Kronopotansiyometrik Ölçümler

Pilin kurulumu ve ölçüm işlemleri argon kabininde gerçekleştirildi.. Kronopotansiyometrik ölçümler için Şekil 3.4 de görülen ve içinde akım taşıyıcı olarak 13 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış vidalı çubuk bulunan teflon gövdeli iki elektrotlu pil düzeneği kullanıldı.



Şekil 3.4. Pil düzeneği

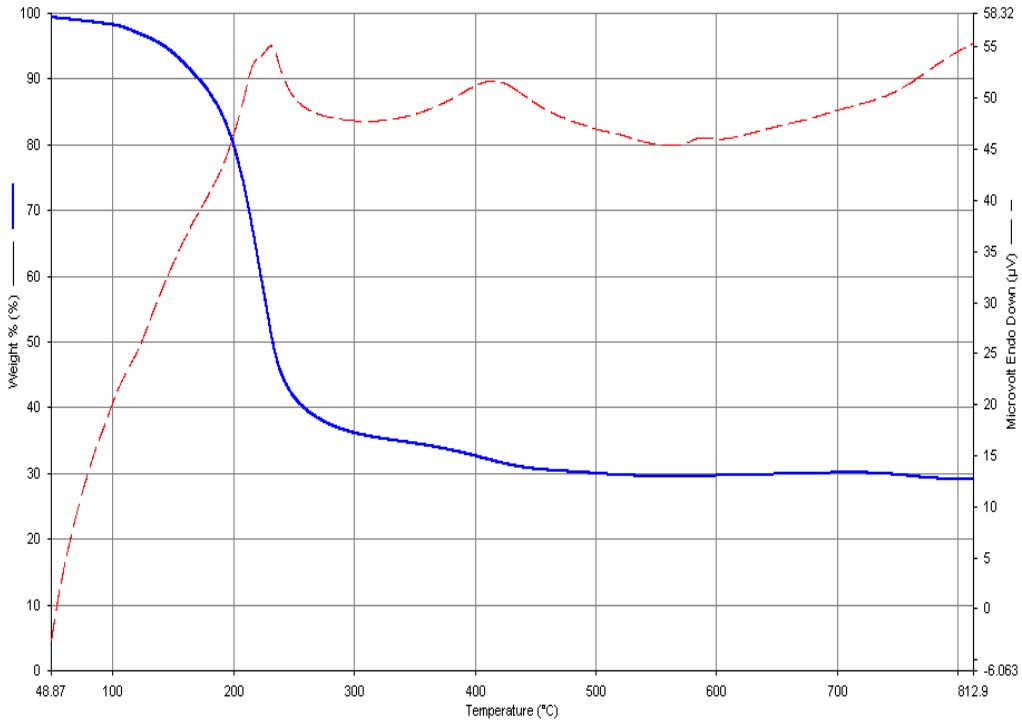
Anot ve katot arasına birbiriyle doğrudan temasını engellemek için elektrolit emdirilmiş 13 mm çapında gözenek çapı 125 mm olan Glasfaser Rnfilter No:6 marka cam süzgeç kağıdı yerleştirildi. Anot, katot ve elektrolitin yerleştirilmesinden sonra pilin dengeye ulaşması için 6-8 saat bekletildi. Dengeye gelmiş olan pil, Wenking Marka MLab 100 model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile Li^+/Li elektroda karşı 2.1-4.5V potansiyel aralığında, 0.1C

(1C=170 $mA.g^{-1}$) akım yoğunluğunda doldurulup-boşaltıldı. Akım yoğunluğunun etkisini bulmak için pil Li^+/Li elektroda karşı 2.1-4.5V potansiyel aralığında 0.1C, 0.2C, 0.4C, 1C ve 2.0C akım yoğunluğu değerlerinde doldurulup boşaltıldı. Edilen verilerden kapasite/voltaj grafiği ve akım yoğunluğu/kapasite grafikleri çizildi. Bu grafiklerden yararlanarak elektrokimyasal tepkime mekanizması, faz değişimi, kapasite kaybı ve bu kaybın türü (tersinir veya tersinmez) incelendi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. $LiFePO_4/C$ ve $LiFe_{0.98}Er_{0.02}PO_4/C$ Kompozitleri

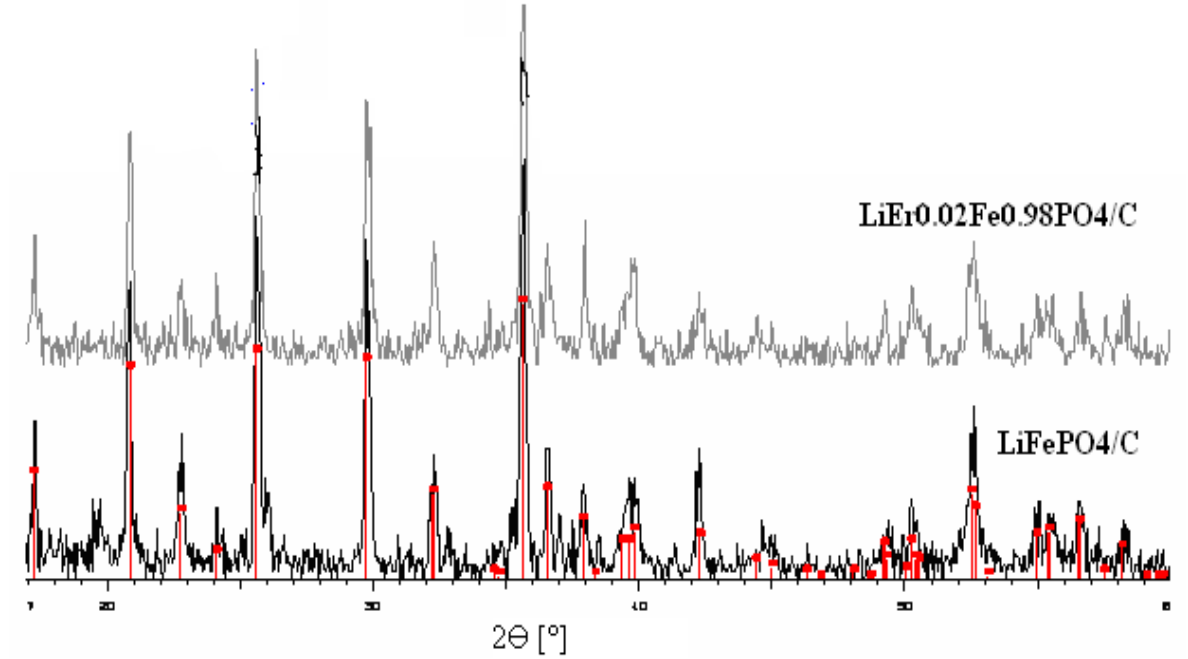
Karbon kaynağı ve indirgen olarak kütlece %100 PEG kullanarak $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ bileşikleri sentezlendi. $LiFePO_4/C$ kompozitinin sentezinde kullanılan PEG dışındaki başlangıç maddelerinin stokiyometrik karışımının argon atmosferinde 10^oC/dakika ısıtma hızında elde edilen DTA/TGA eğrisi Şekil 4.1 de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi başlangıç maddelerin yaklaşık 250^oC civarında büyük oranda bozunduğu anlaşılmaktadır. Sentezlenen $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ bileşiklerinin AAS ve alev fotometresi ile ölçülen lityum ve demir miktarlarının teorik (hedeflenen) bileşime yakın olduğu bulundu.



Şekil 4.1. $LiFePO_4/C$ bileşiğinin sentezinde kullanılan PEG dışındaki başlangıç maddelerinin stokiyometrik karışımının DTA/TGA grafiği

Kompozitlerin XRD toz deseni literatür toz deseni ile birlikte Şekil 4.2 da verilmiştir. XRD toz desenine göre $LiFePO_4/C$, $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ ve $LiBi_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ bileşiklerinin Fe_2O_3 ve Fe_2P gibi safsızlıklar içermediği ve uzay grubu Pmnb olan ortorombik olivin yapıya sahip

olduğu bulunmuştur. XRD toz desenlerinde karbona ait bir pikin bulunmaması karbonun amorf yapıda veya gözlenemeyecek kadar küçük miktarda olduğunu göstermektedir. Fe^{3+} ile ilişkili istenmeyen safsızlıkların olmaması da, polietilen glikol bileşiğinin bir kısmının karbona dönüştüğü bir kısmının da $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ dönüşümü için indirgen olarak etki ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.2. Kütlece %100 PEG kullanarak sentezlenen $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitlerinin XRD toz desenleri. Kırmızı renkli literatür

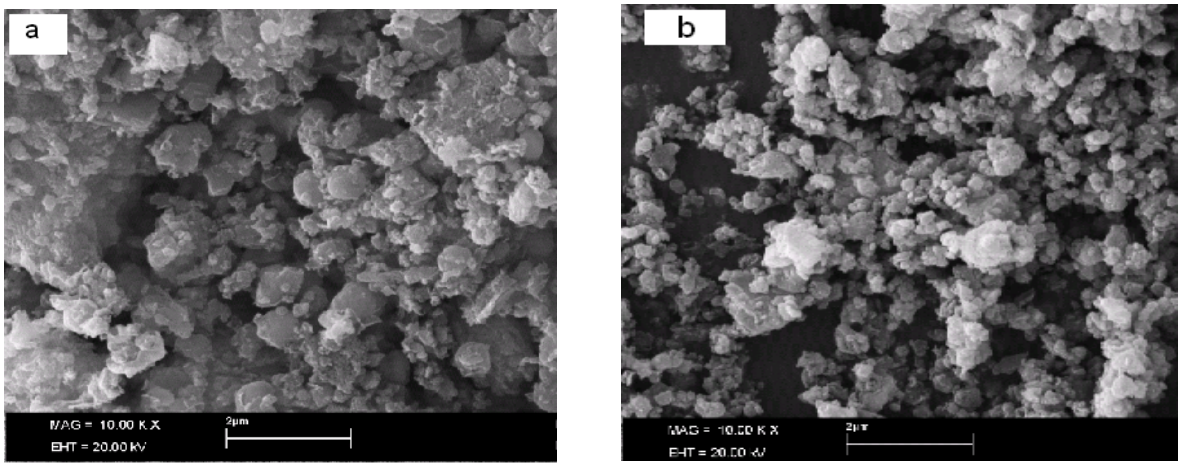
$LiFePO_4$, $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kpmpozitlerinin ölçülen iletkenliği, karbon miktarı ve XRD toz deseninden hesaplanan birim hücre parametreleri Tablo 4.1 de verilmiştir. Sentezlenen kompozitlerin birim hücre parametrelerinin literatürde verilen saf $LiFePO_4$ bileşiğinin değerleri [128] ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu durum karbonun $LiFePO_4$ bileşiğinin kristal yapısına girmediğini ve kristal yapıyı değiştirmediğini göstermektedir. Karbon içeren $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitlerin iletkenliğinin saf $LiFePO_4$ bileşiğine göre çok daha büyük olduğu bulunmuştur. Saf bileşiğe göre iletkenliğin büyük olması, bu kompozitlerde tanecikler arası elektrik temasın iyi olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.1 Kütlece %100 PEG kullanarak sentezlenen $LiFePO_4/C$, $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ ve $LiBi_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ bileşiklerinin karbon miktarı, birim hücre parametreleri ve iletkenlik değerleri. .

Bileşik	*Karbon miktarı (kütlece %)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Hacim (Å^3)	İletkenlik (S.cm^{-1})
$LiFePO_4$ [128]	-	10.316	6.002	4.694	290.64	110^{-9}-10^{-10}
$LiFePO_4/C$	5	10.317	6.001	4.688	290.28	$1.0x10^{-4}$
$LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$	4.5	10.331	6.010	4.698	291.48	$8.0x10^{-2}$

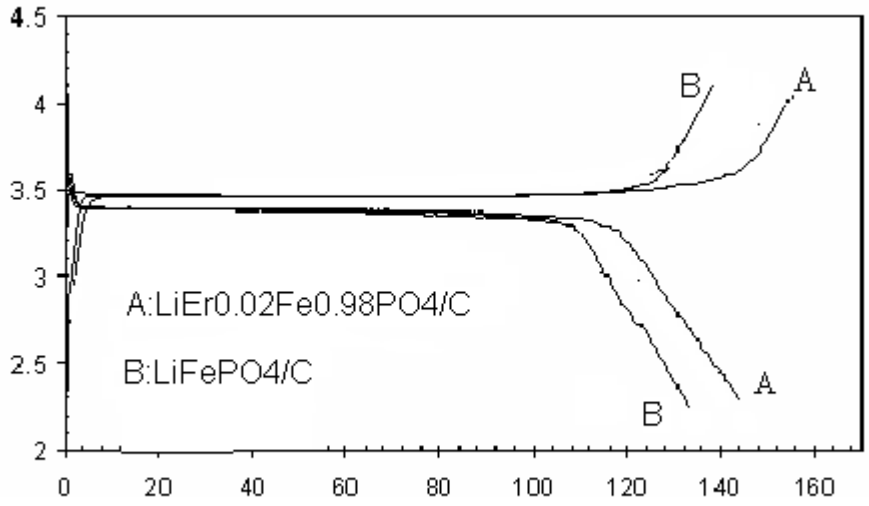
*Karbon miktarı $LiFePO_4$ bileşiğinin kütlesine göre verilmiştir

Sentezlenen $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.3 de verilmiştir. SEM görüntülerine göre $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ bileşiğinin tanecik boyutunun 1μm den daha küçük, tanecik boyutu dağılımının homojen ve topaklaşmanın az olduğu görülmektedir. Buna karşın $LiFePO_4/C$ bileşiğinin tanecik boyutunun katkılı bileşiğe göre daha büyük (1-2 μm), tanecik boyutu dağılımının heterojen ve topaklaşmanın fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitin karbon kaplamasının katkısız kompozite, $LiFePO_4/C$ göre daha homojen olduğunu göstermektedir ve karbon kaplamanın daha homojen olduğu $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozit katodunun elektrokimyasal özelliklerinin $LiFePO_4/C$ katoduna göre daha iyi olması beklenir.



Şekil 4.3. Kütlece %100 PEG kullanarak sentezlenen (a) $LiFePO_4/C$ ve (b) $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ bileşiklerinin SEM görüntüleri

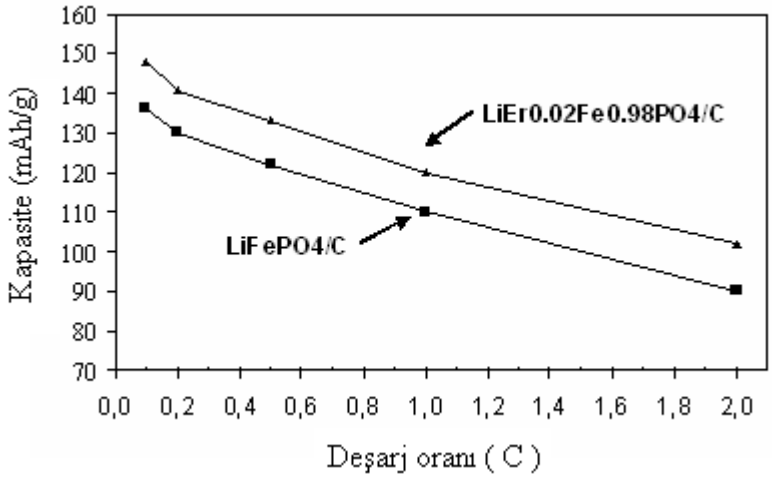
Li│1M $LiClO_4$(EC-DEC)│$LiFePO_4$/C veya $LiFe_{0.98}Er_{0.02}PO_4$/C pilinin 17 $mA.g^{-1}$ (=0.1C) akım yoğunluğu ve 2.1-4.5 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri Şekil 4.4 de verilmiştir. Her iki eğride Li/Li^+ elektroda karşı 3.4V civarında gözlenen voltaj platosu, iki fazlı bir redoks tepkimesini, $LiFePO_4 \leftrightarrow (1-x)LiFePO_4 + xFePO_4+xLi+xe$ göstermektedir. $LiFePO_4$ ve $FePO_4$ arasında gerçekleşen dönüşüm birinci merteben bir faz dönüşümüdür. LiFeLiFePO_4/C ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4$/C kompozitleri için deşarj kapasitesi değerleri sırası ile 136 ve 149 $mAh.g^{-1}$ bulunmuştur. Saf bileşiğin deşarj kapsitesi daha önce ölçülmüş ve 110 $mAh.g^{-1}$ bulunmuştur[129]. Kompozitlerin deşarj kapsitesinin saf bileşiğinkinden, büyük olmasının nedeni daha büyük iletkenliğe sahip olmalarıdır. $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4$/C kompozitinin deşarj kapasitesinin $LiFePO_4$/C bileşiğine göre daha büyük olmasının nedeni ise, iletkenliğinin daha büyük ve tanecik boyutu dağılımının daha homojen olmasıdır.



Şekil 4.4. Li│1M $LiClO_4$(EC-DEC)│$LiFePO_4$/C veya $LiFe_{0.98}Er_{0.02}PO_4$/C pilinin 17 $mA.g^{-1}$ (=0.1C) akım yoğunluğu ve 2.1-4.5 V potansiyel aralığında dolma ve boşalma eğrileri. Bileşikler kütlece %100 PEG kullanılarak sentezlenmiştir.

Li│1M $LiClO_4$(EC-DEC)│$LiFePO_4$/C veya $LiFe_{0.98}Er_{0.02}PO_4$/C pilinin 2.1-4.5 V potansiyel aralığındaki deşarj kapasitesinin 0.1-2.0C (17-340 $mA.g^{-1}$) aralığında akım yoğunluğuna göre değişimi Şekil 4.5 de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi $LiFePO_4$/C ve $LiFe_{0.98}Er_{0.02}PO_4$/C kompozitlerinin deşarj kapasitesi akım yoğunluğu ile azalmakta ve $LiFe_{0.98}Er_{0.02}PO_4$/C

kompozitinin deşarj kapasitesi $LiFePO_4/C$ bileşiğine göre daha büyüktür. $LiFe_{0.98}Er_{0.02}PO_4/C$ kompozitinin deşarj kapasitesinin daha büyük olmasının nedeni, katkılama ile iletkenliğinin ve birim hücre hacminin artmasıdır. Açıkça görüldüğü gibi erbiyum katkılama, $LiFePO_4/C$ kompozitinin hem spesifik kapasitesini hem de akım yoğunluğunu artırmaktadır.



Şekil 4.5. Li | 1M $LiClO_4$(EC-DEC) | $LiFePO_4/C$ ve $LiFe_{0.98}Er_{0.02}PO_4/C$ pillerinin farklı akım yoğunlu ve 2.1-4.5 V potansiyel aralığındaki deşarj kapasitesi değerleri.

5.SONUÇ

Bu çalışmada $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

Elementel analiz sonuçlarına göre $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitlerinin elementel bileşiminin hedeflenen bileşime yakın olduğu bulunmuştur.

XRD toz desenine göre $LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitlerinin safsızlık içermediği ve uzay grubu Pmnb olan ortorombik yapıya sahip olduğu bulunmuştur.

$LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitlerinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitinin tanecik boyutunun daha küçük ve tanecik boyutu dağılımının homojen ve topaklaşmanın daha az olduğu bulunmuştur.

$LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitlerinin elektrik iletkenliğinin saf $LiFePO_4$ bileşiğe göre çok daha büyük olduğu bulunmuştur.

$LiFePO_4/C$ ve $LiEr_{0.02}Fe_{0.98}PO_4/C$ kompozitlerinin şarj deşarj kapasitesi, saf bileşiğe $LiFePO_4$ göre daha büyük bulunmuştur.

Sonuç olarak, katot aktif $LiFePO_4$ bileşiğinin kapasitesini ve akım yoğunluğunu artırmak için karbon kaplama ve erbiyum katkılamanın etkin yöntemler olduğu anlaşılmaktadır.

6.KAYNAKLAR

1. Wakihara, M., Recent Developments in Lithium Ion Battery, Materials Science and Engineering , R33, 109-134, 2001.
2. Chen, Z.and Dahn, J.R., Reducing carbon in $LiFePO_4$/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy density and tap density, J. Electrochem. Soc., 149, A1184, 2002.
3. Parka, K. S., Kangb, K. T., et al., Synthesis of $LiFePO_4$ With Fine Particle by Co-Precipitation Method, Mater. Res. Bull., 39, 1803–1810, 2004.
4. Doeff, M. M., Hu, Y., et al., Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of $LiFePO_4$, Electrochem. Solid-State Lett., 6, A207-A209, 2003.
5. Linden, D. and Reddy, T. B., Editors, Handbook of Batteries, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York, 2001.
6. Dell, R. M. and Rand D. A. J., Understanding Batteries, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
7. Tarascon, J.M. and Armand, M., Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, Nature, 414, 359-367, 2001.
8. http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_ion_battery, 23 June, 2009.
9. Ozawa, K., Lithium-ion rechargeable batteries with $LiCoO_2$ and carbon electrodes: the $LiCoO_2$/C system , Solid State Ionics, 69, 212-221, 1994.
10. Wakihara, M., Recent Developments in Lithium Battery, Mat. Sci. Eng. A., R33, 109-134, 2001.
11. Kılıç, F., Bazı Lityum Metal Vanadat Ð軻rme Bilesiklerinin Sentezi Karekterizasyonu ve Elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Y.Lisans Tezi, Kahramanmaras Sütçü İmam Üniversitesi, Kahraman Maras, 2008.
12. Whittingham, M.S., Jacobson, A. J., Intercalation Chemistry, Academic Press, p. 540, New York, 1982
13. Mizushima, T., et al., Li_xCoO_2 ($0<x\leq1$); A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density, Mater. Res. Bull., 15, 783-789, 1980.
14. Dahn, J. R., et al., Rechargeable $LiNiO_2$/Carbon Cells, J. Electrochem. Soc., 138, 2207-211, 1991. 85
15. Thackery, M.M. ad, Johnson P.J., Electrochemical Extraction of Lithium from $LiMn_2O_4$, Mat. Res. Bull., 19, 179-187, 1984.
16. Guyomard, D., Tarascon, J. M., Li Metal-Free Rechargeable $LiMn_2O_4$/Carbon Cells:Their

Understanding and Optimization, J. Electrochem. Soc., 139, 937-948, 1992.

17. Tarascon, J. M., et al., Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into The Spinel $LiMn_2O_4$, J. Electrochem. Soc., 141, 1421-1431, 1994.
18. Atanasov, M., et al., Electronic Structure, Chemical Bonding, and Vibronic Coupling in Mn(IV)/Mn(III) Mixed Valent $Li_xMn_2O_4$ Spinels and Their Effect on The Dynamics of Intercalated Li: A Cluster Study Using DFT, J. Am. Chem. Soc., 122, 4178-4128, 2000.
19. Chiang, Y. M., Wang H., Jang Y. I., Electrochemically Induced Cation Disoerder and Phase Transformations in Lithium Intercalation Oxides, Chem. Mater., 13, 53-63, 2001.
20. Thackeray, M. M., Lithium Batteries An Unexpected Conductor, Nature, 1, 81-82, 2002.
21. Yamada, A., Optimization $LiFePO_4$ for Lithium Battery Cathodes, J. Electrochem. Soc., 148, A224-A229, 2001.
22. Spong, D.A., A Solution-precursor Synthesis of Carbon-Coated $LiFePO_4$ for Lithium Ion Cell , J. Electrochem. Soc., 152, A2376 –A2382, 2005.
23. Hu, Y., Electrochemical performance of Sol-Gel Synthesized $LiFePO_4$ in Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 151, A1279 –A1285, 2004.
24. Barker, J., Lithium Iron Phospho-olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method, Electrochemical and Solid-State Letters, 6, A53–A55, 2003.
25. www.tms.org/pubs/journals/JOM/jom.html, May 1998
26. Dueber, R.E., study of uranium oxide Insertion Compounds,Ph.d.thesis, The University of Oxford, Oxford,1993.
27. www.tms.org/pubs/journals/JOM/jom.html, March 1997
28. Linden, D. and Reddy, T.B., Handbook of Batteries, 3rd ed. 2001, New York:McGraw-Hill. S 2.286
29. Riess, I., Mixed Ionic–Electronic Conductors-Material Properties and Applications, Solid State Ionics, 157, 1-17, 2003.
30. Bard, A.J., Faulkner, L.R., Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2001, 2nd ed. John Wiley and Sons Inc.
31. Ross E. Dueber, Study of Insertion Compounds, Ph.D., Thesis, University of Oxford, Oxford, 1993.
32. Goodenough, J.B., General Concepts, Chapter 1 in Wakihara, M., and Yamamato, O.(eds.), Lithium Ion Batteries, Kodansha, Tokyo, pp. 1-25, (1998)
33. Yang, J., Doktora Tezi, The State University of New Jersey, New Jersey, 2005
34. Kang, S-H., Goodenough, J. B. and Rabenberg, L. K., Nanocrystalline Lithium

Manganese Oxide Spinel Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, Electrochem. Solid-State Lett., 4, Batterıes and Energy Converion

35. Poizot, P., Laruelle, S., et al., Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries, Nature, 407, 496-499, 2000.
36. Bach, S., Pereira-Ramos, J. P. and Baffier, N., Rechargeable 3 V Li Cells Using Hydrated Lamellar Manganese Oxide, J. Electrochem. Soc., 143, 3429-3434, 1996.
37. Choi, J. and Manthiram, A., Structural and electrochemical characterization of the layered $LiNi_{0.5-y}Mn_{0.5-y}Co_{2y}O_2$ ($0 \leq 2y \leq 1$) cathodes, Solid State Ionics, 176, 2251-2256, 2005.
38. Kim, J., Manthiram, A., A Masnganese Oxyiodide Cathode For rechargeable Lithium batteries, Nature, 390, 265-267, 1997.

39 Jugovi, D., Uskokovic, D., A Review of Recent Developments in the Synthesis Procedures of Lithium Đron Phosphate Powders, J. Power Sources, 190, 538–544, 2009.

40. Jolivet, J., Henry, M., Livage, J., and Bescher, E., Metal Oxide Chemistry and Synthesis, 2000, John Wiley and Sons Ltd.
41. Livage, J., Lemerle, J., Transition Metal Oxide Gels and Colloids, Annual Review of Materials Science, 12, 103-122, 1982.
42. Colomban, P., Gel Technology in Ceramics, Glass-Ceramics and Ceramic-Ceramic Composites, Ceramics International, 15, 23-50, 1989. 87
43. Brinker, C. J., Scherer, G. W., Sol-gel Glass: . Gelation and Gel Structure, Journal of Non-Crystalline Solids, 70, 301-322, 1985.
44. Hwang, B. J., Santhanam, R. and Li, D. G., Effect of Various Synthetic Parameters on Purity of $LiMn_2O_4$ Spinelsynthesized by a Sol-Gel Method at Low Temperature, J. Power Sources, 101, 86-89, 2001.
45. Pechini, M. P., Adams, N., Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Nıobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor, United States Patent Office, Patented July 11, Ser. No. 304.434,1967.
46. Eriksson, T., $LiMn_2O_4$ as a Li-Ion Battery Cathode, Ph.D. Thesis, Uppsala Univesity, Uppsala, 2001.
47. Dahn J. R.,von Sacken U., Michal C. A., Structure and electrochemistry of $Li_{1-y}NiO_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the Ni $(OH)_2$ structure, Solid State Ionics, 44, 87-97, 1990.
48. 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.

49. Rossen E., Jones C. W., Dahn, J. R., Structure and Electrochemistry of $Li_xMnyNi_{1-y}O_2$, Solid State Ionics, 57, 311-318, 1992.
50. Delmas, C., Saadoune I., Rougier A., The Cycling Properties of the $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ Electrode, J. Power Sources, 44, 595-602, 1993.
51. Ohzuku, T., et al., Comparative Study of $LiCoO_2$, $LiNi_{1/2}Co_{1/2}O_2$ and $LiNiO_2$ for 4 Volt Secondary Lithium Cells, Electrochem. Acta., 38, 1159-1167, 1993.
52. Zhecheva, E., Stoyanova, R., Stabilization of the Layered Crystal Structure of $LiNiO_2$ by Co-Substitution, Solid State Ionics, 66, 143-149, 1993.
53. Yoshio, M., et al., Preparation and Properties of $LiCoyMnxNi_{1-x-y}O_2$ as a Cathode for Lithium Ion Batteries, J. Power Sources, 90, 176-181, 2000.
54. Ohzuku, T., Makimura, Y., Layered Lithium Insertion Material of $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$: A Possible Alternative to $LiCoO_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries, Chem. Lett., 8, 744-745, 2001
55. Ohzuku, T., Makimura, Y., Layered Lithium Insertion Material of $LiCo_{1/3}Ni_1/_3Mn_{1/3}O_2$ for Lithium-Ion Batteries, Chem. Lett., 7, 642-643, 2001.
56. Thackeray, M. M., et al, Lithium Insertion into Manganese Spinels, Mater. Res. Bull., 18, 461-472, 1983.
57. Jang, D. H., Shin, Y. J., Oh, S. M., Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V $Li/Li_xMn_2O_4$ Cells, J. Electrochem. Soc., 143, 2204- 2211, 1996.
58. George, T, Fey, K, Tung, L., carboxylic acid assisted solid-state synthesis of $LiFePO_4$/C composites and their electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion batteries, J. Solid State Electrochem., 12, 825-833, 2008.
59. Yamada A., Chung, S. C., Hinokuma K., Optimized $LiFePO_4$ for Lithium Battery Cathodes, J. Electrochem. Soc., 148, A224-229, 2001.
60. Anna, S., thermal Stability of $LiFePO_4$– Based Cathodes, Electrochemical and Solid-State Letters, 3, 66–68, 2000.
61. Herstedt, M., Surface chemistry of carbon –Treated $LiFePO_4$ Particles for Li-ion Battery Cathode Studied by PES, Electrochemical and Solid-State Letters, 6, A202–A206, 2000.
62. Matsumura, T., Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of a New Cathode Material, J. Electrochem. Soc., 149, A1509-A1513, 2002.
63. Mendiboure, A., Delmas, C., Hagenmuller, P., New Layered Structure Obtained by Electrochemical Deintercalation of the Metastable $LiCoO_2$ (O_2) Variety**,** Mater. Res. Bull.,

19, 1383-1392, 1984.

64. Reimers, J. N. and Dahn, J. R., Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2, J. Electrochem. Soc., 139, 2091-2097, 1992.
65. Amatucci, G. G., Trascon, J. M., Klein, L. C., CoO_2, The End Member of the Li_xCoO_2 Solid Solution, J. Electrochem. Soc., 143, 1114-1123, 1996.
66. Chebiam R. V., et al., Comparison of the Chemical Stability of the High Energy Density Cathodes of Lithium-Ion Batteries, Electrochem. Commun., 3, 624-627, 2001.
67. Chebiam, R. V., Prado, F., Manthiram, A., Soft Chemistry Synthesis and Characterization of Layered $Li_{1-x}Ni_{1-y}CoyO_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$ and $0 \leq y \leq 1$), Chem. Matter., 13, 2951-2957, 2001.
68. Choi, J. and Manthiram, A., Role of Chemical and Structural Stabilities on the Electrochemical Properties of Layered $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ Cathodes, J. Electrochem. Soc., 152, A1714-A1718, 2005.
69. Choi, J. and Manthiram, A., Structural and electrochemical characterization of the layered $LiNi_{0.5-y}Mn0_{.5-y}Co_{2y}O_2$ ($0 \leq 2y \leq 1$) cathodes, Solid State Ionics, 176, 2251-2256, 2005.
70. Zang, J., et al., Electrochemical Evaluation and Modification of Commercial Lithium Cobalt Oxide Powders, J. Power Sources, 132, 187-194, 2004.
71. Wang. Z., et al., Electrochemical Evoluation on Structural Characterization of Commercial $LiCoO_2$ Surfaces Modified With MgO for Lithium Ion Batteries, J. Electrochem. Soc., 149, A466-A471, 2002.
72. Cho, J., Kim, Y. J., Park, B., Novel $LiCoO_2$ Cathode Material with Al_2O_3 Coating for a Li Ion Cell, J. Electrochem. Soc., 148, A1110-1115, 2001.
73. Fey, G., et al., A Simple Mechano-Thermal Coating Process for Improved Lithium Battery Cathode Materials, J. Power Sources, 132, 172-180, 2004.
74. Lee, J. G., et al., Effect of $AlPO_4$-Nanoparticle Coating Concentration on High-Cutoff-Voltage Electrochemical Performances in $LiCoO_2$, J. Electrochem. Soc., 151, A801-A805, 2004.
75. Cho, J., Dependence of $AlPO_4$ Coating Thickness on Overcharge Behaviour of $LiCoO_2$ Cathode Material at 1 and 2 C Rates, J. Power Sources, 126, 186- 189, 2004.
76. Cho, J. and Kim, C. S., Improvement of Structural Stability of $LiCoO_2$ Cathode during Electrochemical Cycling by Sol-Gel Coating of SnO_2, Solid State Lett., 3, 362-365, 2000.
77. Kim, J., et al., Controlled Nanoparticle Metal Phosphates (Metal=Al, Fe, Ce, and Sr) Coatings on $LiCoO_2$ Cathode Materials, J. Electrochem. Soc., 152, A1142-A1148, 2005.

78. Takahara, H., et al., All-Solid-State Lithium Secondary Battery Using Oxysulfide Glass, J. Electrochem. Soc., 151, A1539-A1544, 2004.

79. Morales, J., Perez-Vincente, C., Tirado, J. L., Cation Distribution and Chemical Deintercalation of $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$, Mat. Res. Bull., 12, 741-744, 1990.

80. Ying, J., Wan, C., Jiang, C., Surface Treatment of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ Cathode Material for Lithium Secondary Batteries, J. Power Sources, 102, 162-166, 2001.

81. Kweon, H. J., Kim, S. J., Park, D. G., Modification of $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ by Applying a Surface Coating of MgO, J. Power Sources, 88, 255-261, 2000.

82. Cho. J., Kim, H., Park, B., Comparison of Overcharge Behavior of $AlPO_4$-Coated $LiCoO_2$ and $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ Cathode Materials in Li-Ion Cells, J. Electrochem. Soc., 151, A1707-A1711, 2004.

83. Omanda, H., et al., Improvement of the Thermal Stability of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ Cathode by a SiO_x Protective Coating, J. Electrochem. Soc., 151, A922-929,2004.

84. Zhang, Z. R., et al., Electrochemical Performance and Spectroscopic Characterization of TiO_2-Coated $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ Cathode Materials, J. Power Sources, 129, 101-106, 2004.

85. Cho, J., et al., High-Performance ZrO_2-Coated $LiNiO_2$ Cathode Material, Electrochem. Solid State Lett., 4, A159-161, 2001. Lithium Batteries, Mat. Res. Bull., 43, 1913-1942, 2008.

86. Patil, A., et al.**,** Issue and Challenges Facing Rechargeable Thin Film

87. Cho, J., et al., Effect of Al_2O_3-Coated *o*-$LiMnO_2$ Cathodes Prepared at Various Temperatures on the 55⁻C Cycling Behavior, J. Electrochem. Soc.,$_{149}$, A127-132, 2002.

88. Cho, J., et al., The Effect of a Metal-Oxide Coating on the Cycling Behavior at 55⁻C in Orthorhombic $LiMnO_2$ Cathode Materials, J. Electrochem. Soc. 149 A288-292, 2002.

89. Sengupta, S., An Investigation of Manganase Based Electrode Materials for Use in Lithium Ion Batteries, Ph.D. Thesis, Univesty of Toronto, Ottowa,200

90.Huang, M. R., Structural Modifications and Capacity Fading of $LiMn_2O_4$ Cathode During Charge-Discharge of Secondary Lithium Ion Batteries, Ph.D. Thesis, National Sun Yan-Sen University, Taiwan, 2003.During Charge-Discharge of Secondary Lithium Ion Batteries, Ph.D. Thesis, National Sun Yan-Sen University, Taiwan, 2003.

91. Thackeray, M. M., Manganese Oxides for Lithium Batteries, Prog. St. Chem., 25, 1-71, 1997.

92. Yang, S., et al., Reactivity, Stability and Electrochemical Behavior of Lithium Iron Phosphates, Electrochem. Commun., 4, 239-244, 2002.

93. Morcrette, M., One The Way to The optimization of $Li_2Fe_3(PO_4)_3$ positive Electrode Materials, Solid State Science, 4, 239-246, 2002.

94. Essehli, R., Bali, B. E., et al., Hydrothermal Synthesis, Structural and Physico-Chemical Characterizations of Two Nasicon Phosphates, Mater. Res. Bull., 44,1502–1510, 2009.

95. Sahan, H., Lityum Đyon Pillerde Katot Aktif Madde Olarak Kullanılan $LiMn_2O_4$ Bilesiğinin Elektrokimyasal Performansının Artırılması, Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2009.

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

97. 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.

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

99. 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.

100. http://www.physorg.com/news3061.html, Feb. 2005.

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

102. 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.

103. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. and Goodenough, J. B., Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 144, 1188-1194, 1997.92

104. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. et al., Effect of Structure on the Fe^{3+}/Fe^{2+} Redox Couple in Iron Phosphates, J. Electrochem. Soc., 144, 1609-1613, 1997.

105. Andersson, A. S., Thomas, L. O., The Source of First Capacity Loss in $LiFePO_4$, J. Power Sources, 97-98, 498-502, 2001.

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

107. 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.

108. 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.

109. Croce, F., A Novel Concept fort he Syhthesis of an Improved $LiFePO_4$ Lithium Battery Cathode, Electrochem. Solid-State Lett., 5, A47-A50, 2002.

110. Kim, J.K., Effect of Mechanical Activation process Parameters on the Properties of $LiFePO_4$ Cathode Material, J. Power Sources, 166, 211-118, 2007

111. Rava, N., Chouinard, Y. and Magnan, J. Y., Electroactivity of Natural and Synthetis Triphylite, J. Power Sources, 97-98, 503-507, 2001.

112. Yang, S. and Whittingham M. S., Hydrothermal Synthesis of Lithium Iron Phospate, Electrochem. Commun., 8, 855-858, 2006.

113. Chung, S-Y., Bloking, J. T., and Chiang, Y-M., Electronically Conductive Phospho-Olivines as Lithium Storage Electrodes, Nature Materials, 1, 123–128, 2002.

114. Wang, Y., Yang, Y., et al., Electrochemical Performance of Ru-Doped $LiFePO_4$/C Cathode Material for Lithium-Đon Batteries, J. Alloys Compd., 481, 590-594, 2009.

115. Chen, J., Vacchio, M. J., et al., The Hydrothermal Synthesis and Characterization of Olivines and Related Compounds for Electrochemical Applications, Solid State Ionics, 178, 1676–1693, 2008.

116. Wang, D., Li, H., et al., Improving the Rate Performance of $LiFePO_4$ by Fe-Site Doping, Electrochem. Acta, 50, 2955–2958, 2005.

117. Islam, M. S., Driscoll, D. J., et al., *19* Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the $LiFePO_4$ Olivine-Type Battery Material, Chem. Mater., 17, 5085-5092, 2005.

118. Okada, S., Cathode properties of phospho-olivine $LiMPO_4$ for lithium secondary batteries, J. Power Sources, 97-98, 430-432, 2001.

119. Abrahams, I., Easson, K. S., Structure of Lithium Nickel Phosphate, Acta Cryst., C49, 925-926, 1993.

120. Li, G., Azuma, H. and Tohda, M., Optimized $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$ as the Cathode for Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 149, A743-A747, 2002.

121. Delacourt, C., Poizot, P., et al., One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active $LiMnPO_4$ Powders, Chem. Mater., *16,*93-99, 2004.

122. Chen, J., The Hydrothermal Synthesis And Charecterization Of Olivine Compounds For Electrochemical Aapplication Ph.D., Thesis, University Of Binghamton, New York, 2007.

123. Yamada, A., Phase Diagram of $Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ (0 *x*, *y* 1), J. Electrochem. Soc., 148, A1153-1158, 2001.

124. Zhang, Y., Sun, C. S. and Zhou, Z., Sol–Gel Preparation and Electrochemical Performances of $LiFe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}PO_4$/C Composites With Core–Shell Nanostructure, Electrochem. Commun., 11, 1183–1186, 2009.

125. Wolfenstine, J., Allen, J., Ni3+/Ni2+ Redox Potential in $LiNiPO_4$, J. Power Sources, 142, 389–390, 2005.

126. Luo, S., Electrochemical Properties of Carbon-Mixed $LiFePO_4$ Cathode Material Synthesized by The ceramic Granulation Methode, Ceramics International, 34, 1349-1351, 2008.

127. Shin, Y., Capacity Fading Mechanisms and Origin of The Capacity Above 4.5V of Spinel Lithium Manganese Oxides, Ph.D. Thesis, University of Texas, Austin, 2003.

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