

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**POLİYANYON BAZLI LİTYUM MANGAN BORAT VE LİTYUM
DEMİR FOSFAT KATOT AKTİF MADDELERİNİN SENTEZİ,
FİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ömür ÇUHADAR

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

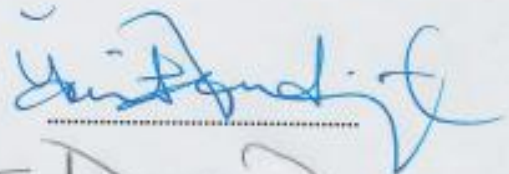


**POLİANYON BAZLI LİTYUM MANGAN BORAT VE LİTYUM
DEMİR FOSFAT KATOT AKTİF MADDELERİNİN SENTEZİ,
FİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ömür ÇUHADAR

Yrd.Doç.Dr. Ümit KADİROĞLU
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Sibel ZOR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Kadir ESMER
Jüri Üyesi, Marmara Üniv.

Tezin Savunulduğu Tarih: 14.01.2013

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Çalışmada katı hal sentez yöntemiyle lityum manganez borat ve hidrotermal sentez yöntemiyle lityum demir fosfat olmak üzere iki farklı katot aktif madde sentezlenmiş ve bu maddelerin fiziksel karakterizasyonlarının yanısıra elektrokimyasal özellikleri aydınlatılarak lityum pillerinde katot elektrotu olarak davranışları incelenmiştir.

Bütün deneysel aşamalarımda yanımda olan, lisans döneminden beri tanıdığım ve bana yüksek lisansım süresince ilgi ve desteğini her zaman gösteren danışmanım Yrd.Doç.Dr. Ümit KADİROĞLU'na, iyi ve kötü günlerimde hep yanımda olan ve bundan sonraki hayatımda da hep yanımda olacak bilim insanı sıfatını layıkıyla hakeden Sevgi NALBANTOĞLU'na, benim bugünlere gelmemi sağlayan ve daima sonsuz güvenlerini hissettiğim canım aileme, deneylerim boyunca Tübitak MAM Enerji Enstitüsü'nde ortak çalışmada bana her türlü imkanı sağlayan başta proje yürütücüm Dr. Muhsin MAZMAN olmak üzere Dr. Davut UZUN, Dr. Tevhit Cem KAYPMAZ, Dr. Ercan AVCI, Dr. Emre BİÇER, Tansel ŞENER, Abdullah EKER'den oluşan batarya grubuna, yense de yenilse de bana hep enerji veren takımım TRABZONSPOR'a, tez yazma aşamasında odamda konuşarak beni yalnız hissettirmeyen kuşum Felix'e, çevirilerde bana yardımcı olan on iki senelik dostum Aydın ÇİÇEK'e, tez arkadaşım İmge BALCI'ya teşekkürlerimi ve minnet duygularımı sunarım.

Ocak – 2013

Ömür ÇUHADAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Piller.....	3
1.1.1. Şarj edilebilen lityum ve lityum iyon/polimer pilleri.....	5
1.2. Şarj Edilebilen Lityum İyon/Polimer Pillerin Kısım ve Özellikleri.....	8
1.2.1. Anot aktif maddeler.....	8
1.2.2. Katot aktif maddeler.....	9
1.2.2.1. LiMn ₂ O ₄ katot materyali.....	12
1.2.2.2. Boratlar.....	14
1.2.2.3. Olivin LiFePO ₄	18
1.2.3. Elektrolitler.....	22
1.2.3.1. Sıvı elektrolitler.....	22
1.2.3.2. Polimer elektrolitler.....	23
1.2.4. Separatör.....	25
1.3. Temel Pil Terimleri.....	26
1.3.1. Teorik kapasite.....	26
1.3.2. Deşarj oranı.....	26
1.3.3. Şarj - deşarj karakteristikleri.....	26
1.3.4. Hafıza etkisi.....	27
1.3.5. Çevrim.....	27
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
2.1. LiMnBO ₃ Sentezi.....	28
2.2. LiFePO ₄ Sentezi.....	28
2.3. Katot Materyalin Hazırlanması.....	29
2.4. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu.....	30
2.4.1. FT-IR analizi.....	30
2.4.2. XRD ölçümleri.....	30
2.4.3. SEM analizleri.....	30
2.4.4. TGA analizleri.....	30
2.4.5. Tanecik boyut analizleri.....	30
2.4.6. Elektrokimyasal ölçümler.....	30
3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	32
3.1. LiMnBO ₃ Katot Materyalinin Sonuçları.....	32
3.1.1. FT-IR spektrum analizleri.....	32
3.1.3. SEM analizleri.....	35
3.1.4. TGA analizleri.....	37
3.1.5. Elektrokimyasal sonuçlar.....	39

3.1.5.1. Empedans ölçümleri	39
3.1.5.2. Dönüşümlü voltammetri ölçümleri	46
3.1.5.3. Kronopotansiyometrik ölçümler	48
3.2. LiFePO ₄ Maddesinin Sonuçları.....	52
3.2.1. FT-IR analizleri.....	52
3.2.2. XRD analizleri	54
3.2.3. SEM analizleri.....	55
3.2.4. Tanecik boyut analizleri	56
3.2.5. Elektrokimyasal sonuçlar.....	57
3.2.5.1. Empedans ölçümleri	57
3.2.5.2. Dönüşümlü voltammetri ölçümleri	58
3.2.5.3. Kronopotansiyometrik ölçümler	60
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
KAYNAKLAR.....	64
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Pillerin sınıflandırılması	4
Şekil 1.2. Şarj olabilen piller için hacimsel ve ağırlıksal enerji yoğunluklarının karşılaştırılması	6
Şekil 1.3. Lityum iyon/polimer pillerin çalışma mekanizması	7
Şekil 1.4. Katot maddelerin potansiyel çalışma pencereleri ve kapasiteleri	10
Şekil 1.5. Spinel LiMn_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı ve difüzyon yolu	12
Şekil 1.6. LiMnO_2 ve spinel LiMn_2O_4 bileşiklerinin potansiyel profilleri	13
Şekil 1.7. LiMBO_3 maddesinin kristal yapısı	15
Şekil 1.8. $\text{Li}_2\text{O-FeO-B}_2\text{O}_3$ ve $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ sisteminin faz diyagramı	16
Şekil 1.9. LiFePO_4 kristal yapısındaki difüzyon yolları	18
Şekil 3.1. Stokiyometrik oranı Li:Mn:B/1:4:1 ve Li:Mn:B/1:4:2 olan LiMnBO_3 ile karbon kaplı LiMnBO_3/C katot aktif maddelerinin IR spektrumları	33
Şekil 3.2. 800°C 'de sentezlenen LiMnBO_3 katotunun X-ray kırınım deseni	34
Şekil 3.3. Karbonsuz (a, b) ve karbon kaplı (c, d) LiMnBO_3 katot aktif maddelerinin SEM görüntüleri	36
Şekil 3.4. $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}} = 1/4/1$ olan LiMnBO_3 ve karbon kaplı LiMnBO_3/C katot aktif maddelerinin TGA grafiği	38
Şekil 3.5. $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}} = 1/4/2$ olan LiMnBO_3 ve karbon kaplı LiMnBO_3/C katot aktif maddelerinin TGA grafiği	38
Şekil 3.6. Randles tarafından önerilen ve yaygın bir şekilde kullanılan klasik hücre modeli	39
Şekil 3.7. Stokiyometrik mol oranı Li:Mn:B/1:4:1 olan karbonlu (a) ve karbonsuz (b) $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO-}\%20\text{PMMA-LiClO}_4/\text{Li}$ hücresinin empedans grafiği	42
Şekil 3.8. Stokiyometrik mol oranı Li:Mn:B/1:4:2 olan karbonlu (a) ve karbonsuz (b) $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO-}\%20\text{PMMA-LiClO}_4/\text{Li}$ hücresinin empedans grafiği	42
Şekil 3.9. Stokiyometrik mol oranı Li:Mn:B/1:4:1 olan karbonlu (a) ve karbonsuz (b) $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO-}\%20\text{PMMA-LiClO}_4/\text{LiMnBO}_3$ hücresinin empedans grafiği	43
Şekil 3.10. Stokiyometrik mol oranı Li:Mn:B/1:4:2 olan karbonlu (a) ve karbonsuz (b) $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO-}\%20\text{PMMA-LiClO}_4/\text{LiMnBO}_3$ hücresinin empedans grafiği	44
Şekil 3.11. Simetrik LiMnBO_3 ve karbon kaplı LiMnBO_3/C materyalinin sıcaklığa bağlı akım yoğunluğu grafiği	45
Şekil 3.12. $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}} = 1/4/1$ olan LiMnBO_3 ve karbon kaplı LiMnBO_3/C katot aktif maddelerinin $0,2 \text{ mV/sn}$ hızdaki dönüşümlü voltammetri grafiği	47
Şekil 3.13. $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}} = 1/4/2$ olan LiMnBO_3 ve karbon kaplı LiMnBO_3/C katot aktif maddelerinin $0,2 \text{ mV/sn}$ hızdaki dönüşümlü voltammetri grafiği	47

Şekil 3.14. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/1$ olan karbonsuz $LiMnBO_3$ katot aktif maddesinin 0,1C hızında şarj-deşarj eğrileri.....	49
Şekil 3.15. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/1$ olan karbon kaplanmış $LiMnBO_3$ katot aktif maddesinin 0,1C hızında şarj-deşarj eğrileri.....	49
Şekil 3.16. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/2$ olan karbonsuz $LiMnBO_3$ katot aktif maddesinin 0,1C hızında şarj-deşarj eğrileri.....	50
Şekil 3.17. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/2$ olan karbon kaplanmış $LiMnBO_3$ katot aktif maddesinin 0,1C hızında şarj-deşarj eğrileri.....	50
Şekil 3.18. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/1$ ve $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/2$ olan karbonsuz $LiMnBO_3$ katot aktif maddelerinin 0,1C hızında çevrim performansları	51
Şekil 3.19. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/1$ ve $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/2$ olan karbon kaplanmış $LiMnBO_3$ katot aktif maddelerinin 0,1C hızında çevrim performansları	51
Şekil 3.20. Farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş $LiFePO_4$ katot aktif maddelerinin IR spektrumları.....	53
Şekil 3.21. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen $LiFePO_4$ katot aktif maddelerine ait X-ray kırınım desenleri	54
Şekil 3.22. Hidrotermal sentez sonrası (a, c) ve sinterleme sonrası (b, d) $LiFePO_4$ katot materyallerinin SEM görüntüleri	55
Şekil 3.23. 700°C’ de sentezlenen sukrozlu ve sitrik asitli $LiFePO_4$ katot materyallerinin tanecik boyut dağılımları	56
Şekil 3.24. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen $LiFePO_4$ katot materyallerinin empedans grafiği	57
Şekil 3.25. 400°C, 500°C ve 600°C’de sentezlenen $LiFePO_4$ katot maddelerinin dönüşümlü voltammetri grafikleri.....	59
Şekil 3.26. 700°C’de sentezlenen sitrik asitli ve sukrozlu $LiFePO_4$ katot materyallerine ait 0,1 mV/sn hızla taranmış dönüşümlü voltammetri grafiği	59
Şekil 3.27. Farklı sıcaklıklarda (400°C, 500°C, 600°C, 700°C) sentezlenmiş ve farklı organik madde eklenmiş (sukroz ve sitrik asit) $LiFePO_4$ katot materyallerinin 0,1C oranındakideşarj eğrileri	61
Şekil 3.28. 700°C’de sentezlenen sukrozlu ve sitrik asitli $LiFePO_4$ katot materyallerinin çevrim performansı	61

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Pillerin tarihsel gelişimi.....	3
Tablo 1.2. Şarj edilebilen Lityum-iyon polimer pillerin diğer pillere göre avantaj ve dezavantajları.....	6
Tablo 1.3. Lityum-iyon pillerde kullanılan anot aktif maddeler	9
Tablo 1.4. Katot aktif maddeleri ve teorik kapasiteleri	11
Tablo 1.5. Çeşitli polianyonik katot aktif maddeler	14
Tablo 1.6. LiFePO ₄ örneklerinin pH ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak kapasiteleri	21
Tablo 1.7. Şarj edilebilen lityum pil sitemlerinde kullanılan bazı sıvı elektrolitlerin (1 M) iletkenlik değerleri	23
Tablo 1.8. Genel olarak kullanılan polimerlerin özellikleri	24
Tablo 1.9. Bazı polimer-tuz komplekslerinin iletkenlik değerleri.....	25
Tablo 3.1. 700°C’de sentezlenen LiFePO ₄ ’a it tanecik boyut dağılım bilgileri.....	56

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

Ah	: Amper saat
°C	: Celcius (Sıcaklık birimi)
cm	: Santimetre
cm ⁻¹	: Dalgasayısı (Enerji birimi)
dk	: Dakika
G	: Gibbs Serbest Enerjisi
Hz	: Hertz (frekans)
kg	: Kilogram (1000 gram)
L	: Litre
M	: Molar
nm	: Nanometre
ppm	: Parts Per Million (milyonda bir)
rms	: Root Mean Square (ortalama genlik değeri)
rpm	: Revolution Per Minute (dakikadaki devir sayısı)
S	: Siemens (Elektrik iletkenliği)
sn	: Saniye
W	: Watt (Güç birimi)
µm	: Mikrometre
Ω	: Ohm

Kısaltmalar

AC	: Alternating Current (Alternatif Akım)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared (Dönüşümlü kızılötesi)
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termogravimetrik Analiz

POLİANYON BAZLI LİTYUM MANGAN BORAT VE LİTYUM DEMİR FOSFAT KATOT AKTİF MADDELERİNİN SENTEZİ, FİZİKSEL VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Enerji sektöründeki hızlı gelişmeler sonucu, yüksek enerjinin elde edilebildiği şarj edilebilen lityum pilleri önem kazanmıştır. Bu pillerde kullanılan katot materyaller de en önemli konulardan biridir. Bu çalışmada, lityum ve lityum iyon/polimer pillerinde kullanılmak üzere katot aktif maddeler sentezlenmesi ve bu maddelerin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Lityum mangan borat katot materyali katı hal sentez yöntemiyle sentezlenirken, lityum demir fosfat hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Lityum mangan borat maddesinde karbonun ve borun etkisi incelenmiştir. Karbonun malzeme üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu ve bor miktarının değişmesiyle yapıda iletkenlik ve kapasite değerlerinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir. Lityum demir fosfat maddesi için ise, farklı sıcaklıklardaki sinterlemenin spesifik kapasiteye etkisi incelenmiştir. Yüksek sıcaklıkla birlikte spesifik kapasitenin yükseldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca 700°C’de sentezlenen materyallerin biri için sukroz ve diğeri için sitrik asit kullanılmıştır. Sitrik asit içeren maddenin tanecik boyutunun daha küçük ve elektrokimyasal performansının daha iyi olduğu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak hazırlanan kompozit maddelerin lityum iyon/polimer pillerinde katot elektrot olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Katot Materyal, Lityum Demir Fosfat, Lityum Mangan Borat, Lityum Pil, Spesifik Kapasite.

SYNTHESIS OF POLYANION BASED CATHODE ACTIVE MATERIAL LITHIUM MANGANESE BORATE AND LITHIUM IRON PHOSPHATE, INVESTIGATION OF THEIR PHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

ABSTRACT

As a result of rapid developments in energy sector, high energy obtainable rechargeable lithium batteries have become vital. Cathode materials used in these batteries are also one of the important issues. In this study, it's aimed to synthesize of cathode active materials and investigate their physical and electrochemical properties to be use lithium and lithium ion/polymer batteries. While lithium manganese borate materials were synthesized by solid state synthesis method, lithium iron phosphate was synthesized by hydrothermal synthesis method. Effect of carbon and boron was analyzed on lithium manganese borate material. It's determined that carbon has positive effect on material and conductivity and specific capacity changes by changing the amount of boron. Effect of different sintering temperature was investigated for LiFePO_4 . It's observed that specific capacity increase at high temperatures. Besides, sucrose was also used for one of the material, citric acid was used for the other material, at 700°C . It's obtained that particle size of the material containing citric acid was smaller and its electrochemical performance was better. Depending on these results, it's seen that prepared composite materials can be used in lithium ion/polymer batteries.

Keywords: Cathode Material, Lithium Iron Phosphate, Lithium Manganese Borate,., Lithium Battery, Specific Capacity.

GİRİŞ

Ülkelerin enerji talepleri; sanayileşme ve teknolojinin gelişmesine, ve toplumun refahına paralel olarak değişmektedir. Ekonomik gelişmenin yanı sıra çağdaş yaşam standartlarının yakalanabilmesi için enerjinin sürekli, güvenli ve düşük maliyetli olarak üretilmesi de oldukça önemlidir. Dünya enerji ihtiyacının % 95'ini fosil yakıtlardan (petrol ürünleri ve kömür vs.) ve nükleer enerjiden karşılamaktadır. Fakat bu kaynakların sınırlı, çevreye olumsuz etkilerinin olması ve enerji ihtiyacının sürekli artması daha güvenilir ve doğal yaşamı olumsuz etkilemeyecek kaynaklara doğru bir yönelmeye neden olmuştur.

Piller de alternatif enerji kaynaklarından biri olarak kullanılmakta ve diğer enerji kaynaklarına göre pek çok avantajları bulunmaktadır. Günümüzde genellikle lityum, lityum iyon pilleri, yakıt pilleri ve nikel-metal hidrür pilleri tercih edilmekte olup kurşun-asit ve nikel-kadmiyum pillerin yerini almaktadır. Diğer pillere kıyasla lityum iyon pilleri daha yüksek kapasite ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu pillerin cep telefonları, dizüstü bilgisayarlardan birçok elektrikli araca kadar geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. İlk olarak Sony tarafından ticarileştirilen bu pillerde anot olarak lityumun yüksek kapasitesine rağmen en aktif metal olması kontrolü zorlaştırdığından dolayı karbon türevi malzemeler, katot olarak ise lityum kobalt oksit, lityum mangan oksit ve benzerleri kullanılmakta ve alternatif katot malzeme arayışları sürekli devam etmektedir.

Bu çalışma kapsamında, lityum iyon pillerinde katot elektrotu olarak kullanılacak optimum özelliklere sahip kompozitleri, bölümümüz Fizikokimya Araştırma ve Tübitak MAM Enerji Enstitüsü Enerji Depolama Teknolojileri laboratuvarlarında sentezleyip, fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu tezin birinci bölümünde; piller ve çeşitleri, lityum iyon/polimer pilleri, bu pillerin bileşen ve özelliklerinden temel pil terimlerine kadar birçok konu genel olarak açıklanmaktadır. İkinci bölümde lityum iyon/polimer pillerinde katot olarak kullanılacak maddelerin hazırlanışı ve karakterizasyonu ile ilgili bilgi verilmektedir. Üçüncü bölümde ise elde edilen deneysel veriler ve bu verilere dayanarak sonuçlar değerlendirilip sonuçlar literatürdekilerle karşılaştırılmakta ve tartışılmaktadır. Son bölümde ise öneri ve gelecek çalışmalar anlatılmaktadır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Piller

Pil, genel olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren aygıta verilen isimdir. Basit olarak bir pil, bir anot (negatif elektrot), bir katot (pozitif elektrot), elektrolit, bir araç ve dış koruma tabakasından oluşmaktadır (Dhameja, 2002).

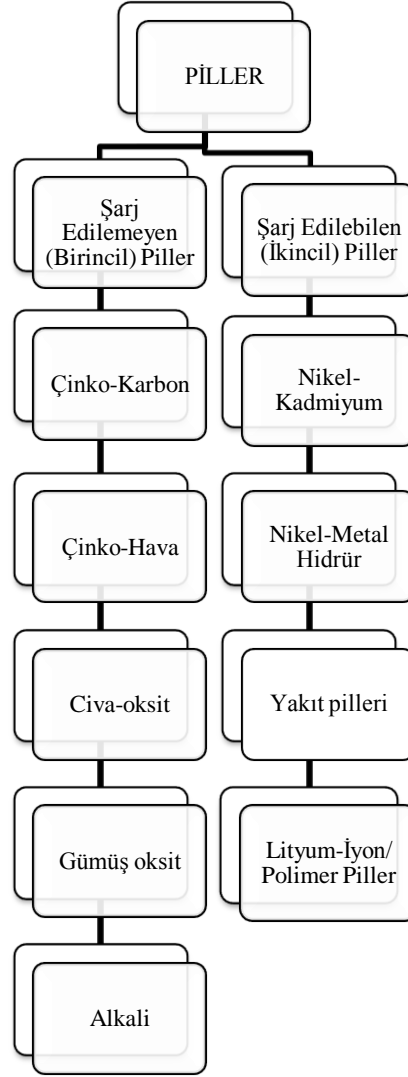
Bir pilin çalışma prensibi, yükseltgenme-indirgenme reaksiyonuna dayanır. Anodik metal, pil şarj olurken metal iyonlarının serbest kalmasıyla yükseltgenmeye uğrar. Elektronlar, katota doğru giderler ve elektriksel yüklenme meydana gelir. Elektronlar katot bölgesinde, katodik materyalle birleşir ve negatif olarak yüklenmiş metal-oksit iyonunu serbest bırakır. Bu olay sonucu da indirgenme gerçekleşir.

Volta, 1800 yılında çözeltiler ile metal elektrotlar arasındaki kimyasal tepkimeden yararlanarak elektriksel kuvvetin devamlı akışını göstermiştir ve Volta pili olarak adlandırılan ilk pili keşfetmiştir. Büyük ilgi gören bu keşiften sonra çalışmalar hızlanmış ve piller tarih boyunca gelişme göstermiştir (Tablo 1.1).

Tablo 1.1. Pillerin tarihsel gelişimi (Buchman, 2001)

1600	Gilbert (İngiltere)	Elektrokimyasal çalışmanın oluşması
1791	Galvani (İtalya)	Elektriksel hareketin keşfi
1800	Volta (İtalya)	Voltaik hücrelerin icadı
1802	Cruickshank (İngiltere)	Kütle üretimi yapabilen ilk elektrikli pil
1820	Ampère (Fransa)	Elektrik aracılığıyla manyetizma
1833	Faraday (İngiltere)	Faraday Yasaları
1859	Planté (Fransa)	Kurşun-asit pillerin icadı
1899	Jungner (İsveç)	Nikel-Kadmiyum (NiCd) pillerin icadı
1901	Edison (ABD)	Nikel-Demir pillerin icadı
1990		Nikel-metal hidrür (NiMH) pillerin ticarileşmesi
1992	Kordesch (Kanada)	Şarj edilebilen alkali pillerin ticarileşmesi
1999		Lityum-iyon/polimer pillerin ticarileşmesi

Piller, Şekil 1.1’de gösterildiği gibi şarj edilebilen ve şarj edilemeyen piller olarak iki ana başlık altında incelenebilir.



Şekil 1.1. Pillerin sınıflandırılması
(Reddy ve Linden, 2001)

Şarj edilemeyen (birincil) pillerde reaksiyon tersinmezdir ve tekrar şarj edilemezler. Şarj edilebilen (ikincil) pillerde ise kimyasal reaksiyonlar tersinir olup, dışarıdan enerji verilerek tepkime başa döndürülebilir (Reddy ve Linden, 2001). İkincil piller içerisinde yer alan şarj edilebilen lityum iyon/polimer piller geniş bir şekilde anlatılacaktır.

1.1.1. Şarj edilebilen lityum ve lityum iyon/polimer pilleri

Lityum küçük atom numarasına, çok iyi elektrokimyasal potansiyele, yüksek elektropozitifliğe sahip ve ağırlık başına yüksek enerji yoğunluğu sağlayan bir metaldir. Negatif elektrot olarak lityum metal kullanılan ikincil piller, hem yüksek potansiyel hem de mükemmel kapasite sağlayabilmektedirler.

Lityum pillere öncü olan çalışmalar, 1912 yılında G. N. Lewis'le birlikte başlamıştır, fakat ilk şarj olmayan lityum pilinin ticarileşmesi 1970'leri bulmuştur. 1980'lerde ise şarj edilebilen lityum pilleri hakkında çalışmalar yapılmış fakat lityumun sıvı elektrolitteki organik çözücülerle reaksiyona girmesi ve bunun pil için problem olması nedeniyle bu araştırmalar başarısızlığa uğramıştır.

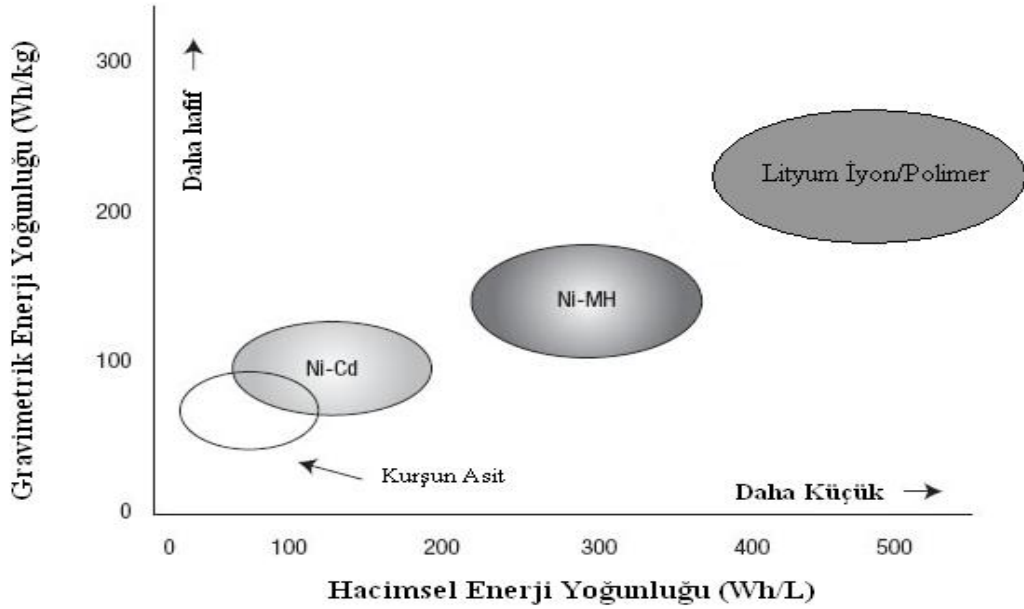
Şarj edilebilen lityum pillerde 1980'lerdeki bu araştırmalarda, lityum elektrotta çevrim sayısı değişimine bağlı olarak sorunlar ortaya çıkmıştır. Lityum, 180°C (453 K) gibi metaller için oldukça düşük bir erime noktasına sahip olmasının yanında, lityum eriyiğinin katotla direk temas ettirilmesi halinde şiddetli kimyasal reaksiyonlara sebep olması ve kısa sürede yüksek sıcaklığa ulaşarak pilin patlamasıyla sonuçlanması en büyük problem olarak gösterilmektedir. 1991 yılında bir cep telefonu pilindeki gazın serbest kalması sonucu bir kişinin yüzünün yanarak zarar görmesinden sonra birçok sayıda ikincil pil Japonya'ya geri gönderilmiştir (Buchman, 2001).

Lityum metalinin oldukça yüksek reaktifliğinden dolayı, araştırmalar lityum yerine lityum içeren kompozitlerin kullanıldığı pillere doğru kaymıştır. Bu kompozitlerden biri olan karbon türevi anotların enerji yoğunluğu, lityum metalinden düşük olmasına rağmen, bu anotların kullanıldığı pillerin şarj ve deşarjlarda güvenli olduğu tespit edilmiştir. 1991 yılında Sony firması ilk lityum-iyon pilini ticarileştirmiştir. Günümüzde lityum pilleri en çok gelişen ve gelecek vaat eden pil çeşididir. Avantajları ve dezavantajları Tablo 1.2'de toplu olarak verilmektedir.

Tablo 1.2. Şarj edilebilen Lityum-iyon polimer pillerin diğer pillere göre avantaj ve dezavantajları (Pistoia, 2005, Reddy ve Linden, 2001)

Avantajları	Dezavantajları
Ağırlık başına yüksek enerji yoğunluğu (Wh/kg)	Nispeten daha pahalı
İyi çevrim performansı	Aşırı şarj ve deşarj toleranslı değil
Yüksek deşarj oranlarında iyi kapasite	Aşırı şarj ve deşarjın engellenmesine ve güvenlik için çevrim korunmasına ihtiyaç duyar.
Hafıza etkisi olmaması	

Lityum iyon/polimer pillerin enerji yoğunluğu genellikle standart NiCd pillerin iki katıdır. Elektrot aktif materyaldeki gelişmeler, enerji yoğunluğunu NiCd'dan yaklaşık üç kat arttırmıştır (Şekil 1.2). Yüksek kapasitesi, yükleme özellikleri iyi ve deşarj karakteristiği bakımından NiCd'a benzer davranış göstermektedir. Bunun yanısıra kendi kendine deşarj olması NiCd ve NiMH ile kıyaslandığında onlarınkinin yarısından daha az olması, lityum pilleri modern yakıt gösterme uygulamalarında iyi bir yerde olmasını sağlar.



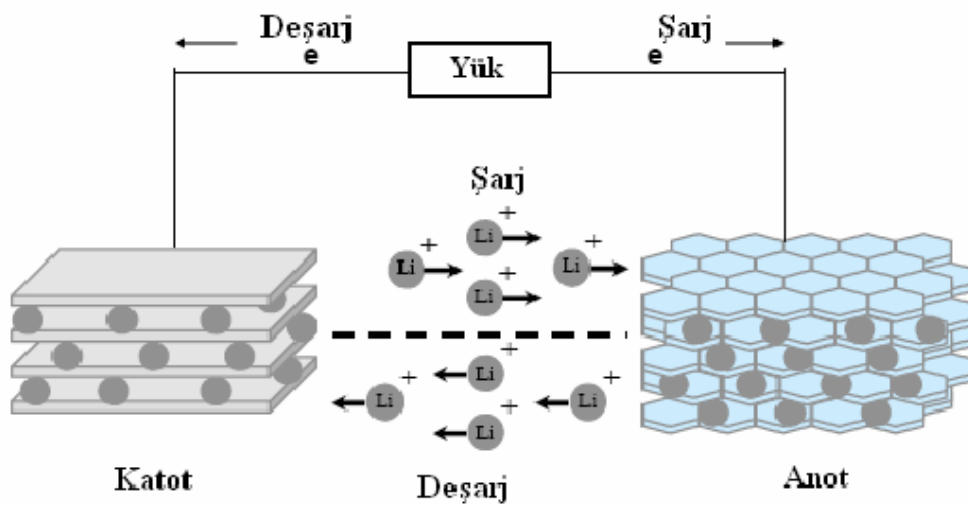
Şekil 1.2. Şarj olabilen piller için hacimsel ve ağırlıksal enerji yoğunluklarının karşılaştırılması (Reddy ve Linden, 2010)

Lityum-polimer piller, içerisindeki elektrolit itibariyle diğer pil çeşitlerinden ayrılır. İlk polimer elektrolit tasarımı, 1970'li yıllarda PEO ve sodyum tuzları kullanılarak başlamıştır. Bu elektrolit, elektriksel iletkenliğin yanı sıra iyon değişimine izin veren plastiğe benzer bir film şeklindedir. İlk şarj edilebilen lityum polimer pillerde, lityum tuzu içeren yarı-kristal polietilenoksit (PEO) bazlı elektrolitler kullanılmıştır fakat bunlar oda sıcaklığında düşük iyonik iletkenlik göstermiştir. Daha sonraları, PEO kopolimerleri (Gray ve diğ., 1986), PEO blendleri (Capiglia ve diğ., 1999), plastikleştirilmiş PEO elektrolitleri (Armand ve diğ., 1978) ve jel elektrolitler (Feuillade ve Perche, 1975) iyi iletkenlik sağlamış ve geliştirilmiştir. Lityum pillerde polimer elektrolit kullanıldığında separator kullanmaya gerek yoktur (Linden, 2001).

Katı polimer elektrolit tasarımı; güvenlik, sağlamlık ve ince profil geometrisi özellikleri göstermektedir. Organik çözücü olmadığından patlama gibi bir tehlikesi bulunmamaktadır.

Günümüzde cep telefonları için kullanılan ticari lityum polimer pillerin çoğu hibrit teknolojilerde kullanılabilir ve jel elektrolit içermektedir. Bu sistem 'Lityum-İyon Polimer' olarak isimlendirilmiştir (Buchman, 2001).

Lityum iyon/polimer pillerin çalışma prensibi Şekil 1.3'te gösterilmektedir. Lityum iyonları bir elektrottan diğerine pilin şarj ve deşarjına göre hareket etmektedir.



Şekil 1.3. Lityum iyon/polimer pillerin çalışma mekanizması (Dell ve Rand, 2001)

1.2. Şarj Edilebilen Lityum İyon/Polimer Pillerin Kısım ve Özellikleri

1.2.1. Anot aktif maddeler

Bilindiği üzere lityum iyon pilleri için standart anot olarak kullanılmakta olan malzeme grafit veya kömürdür. Bu malzemeleri seçmedeki ana sebep düşük maliyet ve düşük çalışma potansiyellerine sahip olmalarıdır (Scrosati, 2000). 1975 yılında buhar taşıma methodu kullanılarak, grafit ve diğer kömür gibi karbonlu bileşimlere lityum katkılanması araştırmalara öncülük etmiştir (Guerard ve Herold, 1975). Besenhard, DME (dimetileter) ve DMSO (dimetilsülfoksit) çözücüleri kullanarak çözdüğü lityum tuzlarının elektrolitlerinde elektrokimyasal olarak grafit içerisine Li^+ katkılanmasını denemiştir, fakat Li^+ çözücü molekülleri arasındaki güçlü etkileşimden dolayı Li^+ -çözücü-grafit olan üçlü bir ürün elde etmiştir (Besenhard, 1976). Basu, LiCl-KCl eriyik tuzlarından oluşturduğu elektrolit ile ilk kez lityum-grafit katkılanmış bileşimlerini lityum şarj edilebilen piller içinde kullanmıştır (Basu ve diğ., 1980). Ikeda ve Basu ise anot materyal olarak lityum-grafit katkılanmış bileşimleri üzerine çalışmalar yapmıştır (Ikeda, 1981 ve Basu, 1982).

Lityum-grafit katkılanmış bileşimlerinin susuz elektrolit hücre için şarj ve deşarj olabilme bağıntısı aşağıda verildiği gibidir:



Lityum-grafit katkılanmış bileşimlerinin (LiC_6) stokiyometrisinden grafitin maksimum şarj kapasitesinin 372 mAh/g olduğu hesaplanmıştır. Sert karbon gibi amorf yapıdaki karbonun ise 600 mAh/g gibi yüksek bir şarj kapasitesine çıktığı bildirilmiştir (Nishi, 2001).

Karbon anotların, karbon tabaka ve Li^+ iyonları arasındaki difüzyonu genellikle yavaştır. Karbon içersindeki Li^+ 'un kimyasal difüzyon katsayısı, D, pilin güç yoğunluğuyla doğrudan ilişkilidir. Takamura, şarj-deşarj reaksiyon oranını arttırmak için Ag, Zn ve Sn metallerinin buharlaştırılmış filmleriyle karbonun yüzeyini tamamen kaplayarak gelecek vaadeden bir teknik geliştirmiştir (Takamura, 1999).

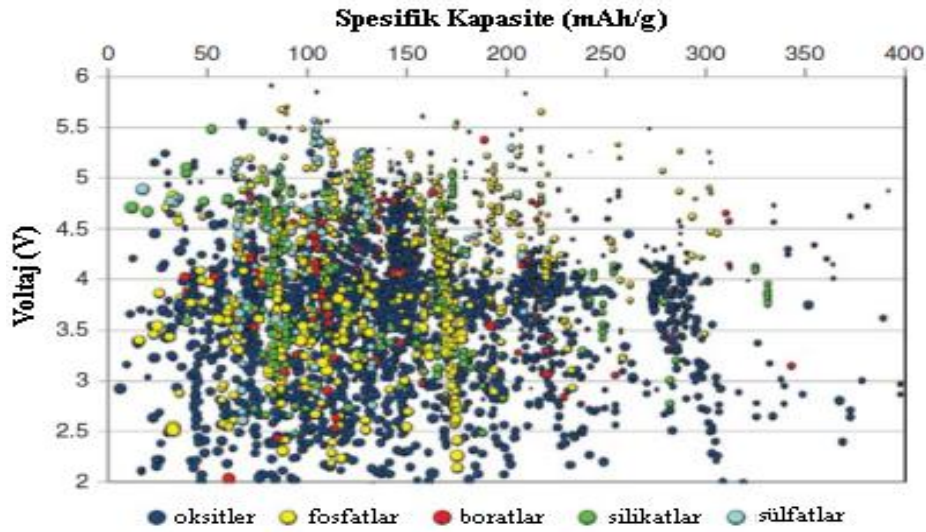
Yeni ve yüksek kapasiteli anot materyaller için yapılan çalışmalar Sn ve Si'ye dayanan anot alaşımların geliştirilmesine neden olmuştur. Lityum ilave edilmiş $\text{Li}_4\text{M-Li}_{4,4}\text{M}$ (M: Metal) yaklaşık 800-3000 mAh/g gibi bir kapasite göstermiş fakat lityumun yapı içerisine girme süresince 4 kattan fazla hacim değişmesiyle düzenli bir çevrim performansı gösterememiştir. Oksit anotların kullanımı düşünülmüş ve SnO_2 , InVO_4 , FeVO_4 , MnV_2O_6 denenmiştir. Bu oksitlerin birçoğunda lityum ilavesi süresince kristal yapıdan amorf yapıya geçiş gözlenmiştir (Wakihara, 2001). Lityum ve lityum-iyon/polimer pillerinde en çok kullanılan anot maddeler Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3. Lityum-iyon pillerde kullanılan anot aktif maddeler (Reddy ve Linden, 2001)

Anot materyal	Lityuma karşı standart potansiyeli (V)	Teorik kapasite (Ah/g)
Li metali	0	3,86
LiAl	0,3	0,8
$\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$ (kömür)	0,0-1,3	0,185
LiC_6 veya grafit	0,0-0,1	0,372
LiWO_2	0,3-1,4	0,12
LiMoO_2	0,8-1,4	0,199
LiTiS_2	1,5-2,7	0,266

1.2.2. Katot aktif maddeler

Katot aktif maddesi olarak genellikle LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ ve benzeri polianyon bazlı (LiMBO_3 , LiMPO_4) katot aktif maddeleri kullanılmaktadır. Katot aktif maddesi olarak kullanılmakta olan maddeler ve bu maddelerin potansiyel çalışma aralığı ile teorik kapasiteleri aşağıda verilmiştir (Şekil 1.4 ve Tablo 1.4).



Şekil 1.4. Katot maddelerin potansiyel çalışma pencereleri ve kapasiteleri (Ceder, 2010)

Lityum-iyon/polimer pillerin performansını en fazla katot aktif maddeler belirlemektedir. Bu maddelerden istenen bazı özellikler aşağıda verilmiştir:

- Yüksek hücre gerilimi için toplam reaksiyonun ΔG değerinin negatif değerde olması gerekliliği,
- Tersinir davranışın devamı için kristal örgüde minimum değişim,
- Yüksek kapasite için kristal örgü, Li iyonlarının yer alacağı kadar boşluk içermesi
- Yüksek akımlarda çalışabilmek için iyonik iletkenliğin yüksek olması,
- Çalışma gerilimi aralığında kimyasal ve yapısal olarak kararlı olması ve elektrolitte çözünmemesi,
- Ucuz olması, kolay bulunması ve zehirli olmaması,
- Tamamen şarjlı pozitif elektrot için düşük yükseltgenme potansiyeline sahip olması,
- Molekül ağırlığı düşük ve lityumun difüzyon katsayısı yüksek olması istenmektedir (Eriksson, 2001, Wakihara, 2001).

Tablo 1.4. Katot aktif maddeleri ve teorik kapasiteleri

Katod Aktif Madde	Ortalama Gerilim (Volt)	Teorik Kapasite (mAh/g)	Referans
LiCoO ₂	4,0	137	Plichta, 1989
LiMn ₂ O ₄	3,0	143	Scrosati, 1994
LiNiO ₂	3,8	137	Thomas, 1985
Li(Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3})O ₂	3,8	200	Ohzuku, 2001
LiV ₂ (PO ₄) ₃	3,8	175	Saidi, 2002
LiFePO ₄	3,5	170	Padhi, 1997
LiMnBO ₃	4,1	222	Legagneur, 2001

Lityum-iyon pillerle ilgili yapılan ilk çalışmalarda kullanılan katot materyal LiCoO₂'dir. LiCoO₂ yapı olarak α -NaFeO₂ formunu almaktadır. LiCoO₂ çok kullanılan bir katot materyali olmasına rağmen kobalt; manganez, nikel ve demir gibi geçiş metallere kıyasla az bulunmasından dolayı daha pahalıdır. Buna ilaveten LiCoO₂, diğer elektrot materyalleri kadar kararlı değildir ve aşırı yüklenildiğinde performans düşüşü ve bozunmalara maruz kalabilmektedir. Çevrim boyunca kapasitelerde de düşüş gözlenmektedir. Bu sebeplerden dolayı; maliyeti düşürmek ve istikrarı sağlamak adına alternatifler geliştirilmektedir.

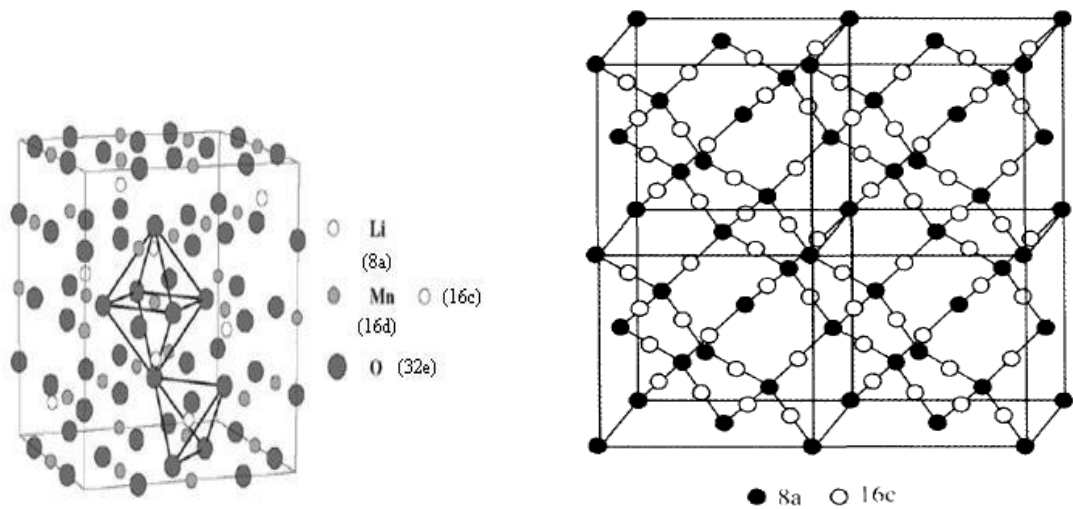
Ohzuku ve Makamura tarafından 2001 yılında geliştirilen ve daha yaygın kullanılan Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ oluşumu üç metal geçişini eşit miktarda ihtiva eder ve yüksek kapasite, iyi hız yeteneği ve yüksek voltajlarda çalışabilme özelliklerine sahiptir. Daha yüksek dolun voltajı kapasiteyi arttırmaktadır ancak bu çevrim boyunca kapasitenin hızlı bir düşüşüne sebep olabilmektedir. Arttırılmış kobalt içeriği çevrim boyunca kapasitedeki düşüşleri azaltabilir (Huang ve diğ., 2010).

LiNiO₂ materyali de şarj edilebilen piller için yüksek performans gösterebilecek katot materyallerden biridir. α -NaFeO₂ yapısında olan LiNiO₂'nin maliyeti daha az ve enerji yoğunluğu daha fazladır (hacimce %15, ağırlıkça %20 daha fazla). Ancak LiCoO₂'e göre daha az kararlı ve daha az düzenlidir. Düşük spinli Ni⁺³, ten kaynaklı Jahn-Teller bozulmasının buna etkisi olabilir (Fergus, 2010).

$\text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ katot materyali vanadyum oksit katmanlı bileşim şeklindedir ve vanadyum elementi çoklu değerlik alabilmektedir. Böylece vanadyum oksitler elektrot materyali olarak kullanılabilirler. Özellikle ortorombik yapıdaki V_2O_5 ve monoklinik yapıdaki LiV_3O_8 katot materyal olarak tercih edilmektedir. Bu elektrotlar, yüksek kapasite ve enerji yoğunluğuna sahip olsa da diğer oksitlerle kıyaslandığında daha düşük iletkenlik, düşük potansiyel ve zayıf çevrim performansına sahiptir. Pek çok araştırmacı bu problemleri çözmek için, karbon kaplama ve diğer metalleri (Fe, Cr, Al gibi) katkılama gibi yollara başvurmuştur (Fergus, 2010).

1.2.2.1. LiMn_2O_4 katot materyali

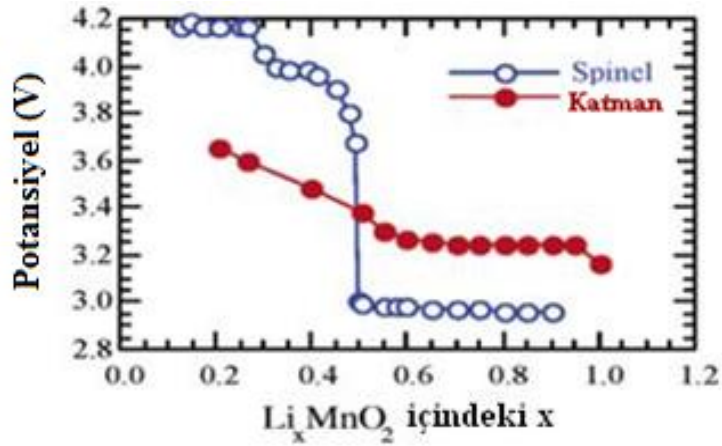
Bir diğer gelecek vaat eden katot materyali ise; şekil 1.5'te gösterildiği gibi lityumun ağırlıklı bulunduğu dört yüzlü bölümlerden ve manganezin bulunduğu sekiz yüzlü bölümlerden oluşan spinel yapıdaki LiMn_2O_4 bileşiğidir. Bu durumda lityum giriş ve çıkışlarındaki yollar α -düzleklerden ziyade üç boyutlu kanal ağı görünümündedir. Dört yüzlü 8a konumlarında Li, sekiz yüzlü 16d konumlarında Mn atomları bulunmaktadır. Oksijen ise yüzeyde kübik olarak istiflenmiş durumdadır. Şekilde verilen difüzyon yolunda ise Li^+ iyonu, dört yüzlü 8a konumundan boş sekiz yüzlü 16c konumuna oradan da tekrar dört yüzlü 8a konumuna geçmektedir (Fergus, 2010, Wakihara, 2001).



Şekil 1.5. Spinel LiMn_2O_4 bileşiğinin kristal yapısı ve difüzyon yolu (Pistoia, 2005, Yu ve Zhao, 2007)

Deşarj prosesi ise şekil 1.6’da görüldüğü gibi 2 adımda ilerlemektedir. Birisi 4V diğeri ise 3V civarındadır. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) katotuna ait potansiyel profilinden, $x=0.5$ olan bölgeye kadar çevrimler devam ederken, düz bölgede ise kübik yapı tetragonal bir kristal yapıya geçmektedir ve şu tepkime meydana gelmektedir (Whittingham, 2004).

Şarj esnasında: $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_4 + \text{Li}$



Şekil 1.6. LiMnO_2 ve spinel LiMn_2O_4 bileşiklerinin potansiyel profilleri (Whittingham, 2004)

LiMn_2O_4 , LiCoO_2 'ten daha az maliyetli ve daha güvenli olmasına rağmen diğerkatot materyalleriyle kıyaslandığında daha az kapasitelidir. Katot materyali olarak LiMn_2O_4 'ü kullanmanın zorluklarından birisi de çevrim esnasında faz değişikliklerinin meydana gelebilmesidir. Örneğin; LiMn_2O_4 katotu Washington' da iletişim kaynağında saha saha testlerine tabi tutulmuştur. Test boyunca, ilk birkaç günde hızlı bir kapasite kaybı gerçekleşmiş, fakat kapasite kayıp oranının diğergünlerde düştüğü gözlenmiştir. Başlangıçtaki kayıplar, şarj esnasındaki oksijen kaybına dayandırılmaktadır. Ayrıca kapasite kaybının, manganezin elektrolit içerisinde bozunması ya da kristal yapıdaki değişiklikler nedeniyle olduğu gözlenmiştir (Fergus, 2010).

Günümüzde geçiş oksit materyalleri enerji depolamada yaygın olarak kullanılsa da; güvenlik ve maliyet, araştırmacıları yeni katot materyalleri araştırmaya itmiştir.

Birim hücrelerinde büyük polianyon formları içeren pek çok bileşim, olası alternatif olarak denenmiştir. Oksijen iyonlarının X katyonuna giderek güçlü polarizasyon etkisi yaparak oluşan X-O kovalent bağları sonucu oluşan polianyonun $(XO_4)^{y-}$ varlığıyla da katotun potansiyeli artmaktadır (Nazar ve diğ., 2010). Çeşitli polianyonik katot aktif maddeler Tablo 1.5'te verilmektedir ve bunlar içerisinde boratlar ile olivin yapısındaki $LiFePO_4$ geniş olarak anlatılacaktır.

Tablo 1.5. Çeşitli polianyonik katot aktif maddeler (Yoshio, 2009)

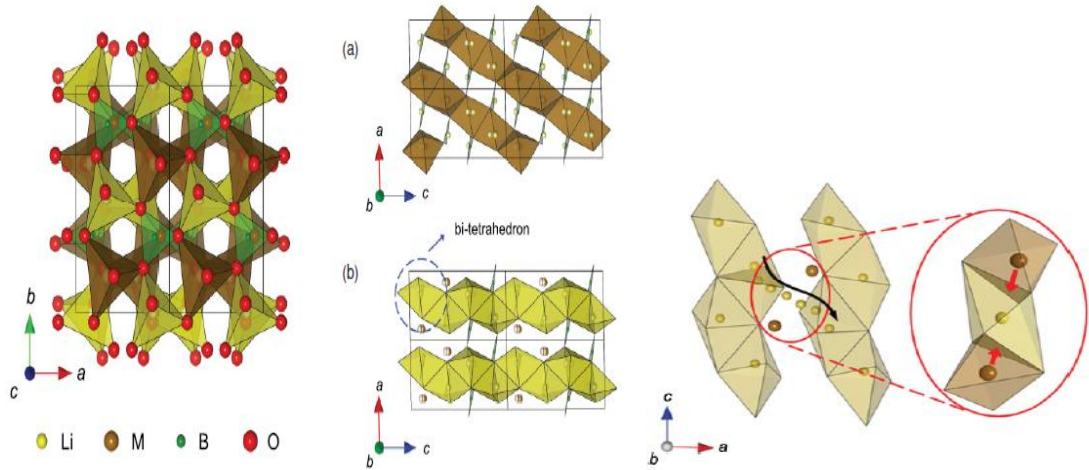
Yapı	Polianyonik Katot Materyalleri
NASICON	$Fe_2(SO_4)_3$, $LiFe_2(SO_4)_2(PO_4)$, $Li_3 Fe_2(PO_4)_3$, $Li_3 V_2(PO_4)_3$, $LiTi_2(PO_4)_3$, $LiTiFe(PO_4)_3$, $LiTiCr(PO_4)_3$, $LiNbFe(PO_4)_3$
MOXO ₄	α - $MOPO_4$, β - $VOPO_4$, γ - $VOPO_4$, β - $LiVOSO_4$, β - $LiVOAsO_4$
Brannerite	$LiVOMoO_6$
Olivin	$LiFePO_4$, Li_2FeSiO_4
Borat	$LiMnBO_3$, $LiFeBO_3$, $LiCoBO_3$, VBO_3 , $TiBO_3$

1.2.2.2. Boratlar

Boratlar; doğrusal olmayan optiksel, piezoelektrik, ferroelektrik özelliklerden yarı-iletken davranışlara kadar pek çok iyi fiziksel davranışlara sahip olmasından dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Ayrıca bor atomu oksijenle bağlanıp BO_3 ve BO_4 atom grupları ayrılmış zincir ya da iskeleti düzenlemek, sonsuz zincir, bağlantı ya da tabakaya polimerize olmak gibi zengin bir kimya yapısına önderlik etmektedir (Chen ve diğ., 2009).

Polianyon materyallerin bu grubuna ilişkin ilk çalışmayı $LiMBO_3$ (M:Mn, Fe, Co) katot maddelerinin elektrokimyasal özelliklerini inceleyerek Ligegnaur yapmıştır (Guyomard, 2001). Bor bileşimleri; hafiflikleri, yeryüzünde bolca bulunması, çevre dostu olması ve fosfor gruplarına göre daha az negatif olması yönünden pek çok avantaja sahiptir. Buna karşın boratlarda, elektrik iletkenliği bakımından sıkıntı çekilmektedir (Lee ve diğ., 2010).

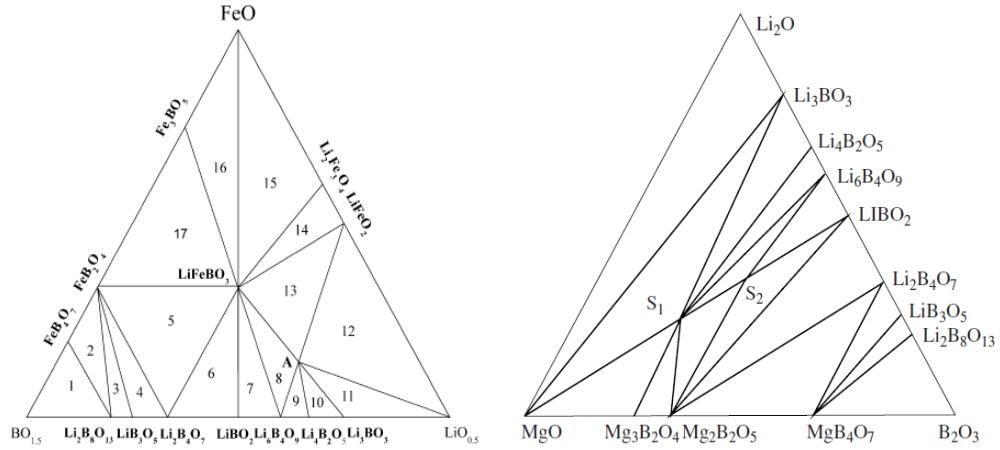
LiMnBO_3 , LiFeBO_3 ve LiCoBO_3 katot materyallerinin hepsi kristal yapı olarak benzer monoklinik kristal yapısındadır. Şekil 1.7’de LiMBO_3 materyallerine ait şematik kristal yapısı verilmektedir. Bu asimetrik koordinasyon iki farklı kristalografik alanla gösterilmektedir. Şekilde gösterilen a yapısında lityum iyonları dört oksijen atomu tarafından sarılır ve iki eşit alana ayırarak iki farklı alanı kontrol eder. Bu alandaki tetrahedral yapılar diğerleriyle aynı yüzü paylaşması sonucu bitetrahedral birimler oluşmaktadır. B yapısında ise kenar ve köşeler boyunca bitetrahedral birimler tek boyutlu difüzyon yolu oluşturmak amacıyla diğerleriyle bağlantı kurmaktadır.



Şekil 1.7. LiMBO_3 maddesinin kristal yapısı (Kang ve diğ., 2011)

En uygun difüzyon yolu da LiMBO_3 ’taki c yönü boyunca LiO_4 zincirleriyle oluşan yoldur. Difüzyon şekilde gösterildiği gibi LiO_4 zincirleri arasında gerçekleşmektedir. Bu alanda yukarıda gösterildiği gibi Li iyonları komşu geçiş metallere dolaylı bir elektrostatik itilmeye uğrar ve dolayısıyla tetrahedral yapının merkezinden hafifçe kaymaktadır (Kang ve diğ., 2011).

Elektrokimyasal çalışmalar, LiMnBO_3 yapısında yükseltgenme ve indirgenme esnasında BO_3 gruplarından kaynaklı indüktif etkiden dolayı çok az miktarda lityumun yapıdan ayrılabilirdiğini göstermektedir. Bu da $\text{Li}_2\text{O-MO-B}_2\text{O}_3$ yapılarında faz araştırmaları yapmaya itmiştir (Zhao ve diğ., 2008 ve Guyomard ve diğ., 2011).



Şekil 1.8. $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ve $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ sisteminin faz diyagramı (Zhao ve diğ., 2008, Bazarova ve diğ., 2007)

Şekil 1.8’de sağdaki $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ faz sisteminde ise 550°C ’deki izotermal alanda $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranının 1:2:1 olduğu alanda LiMgBO_3 , 1:1:1 olduğu yerde ise $\text{Li}_2\text{MgB}_2\text{O}_5$ bileşiği oluşmaktadır (Bazarova ve diğ., 2007).

$\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ faz diyagramı çalışmasında Şekil 1.8’de görüldüğü gibi 17 adet üçlü faz bölgesi, yani 54 farklı örnek bulunmaktadır. Bu çalışmada 630°C ’de %95 oranda argon, %5 oranda hidrojen gazının olduğu ve $\text{Li}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranının 2:1:1 olduğu ortamda sentezlenen bileşiğin LiFeBO_3 olduğu bildirilmiştir. Katot materyalinin elektrokimyasal testlerinde ise 1V-4,8V arasında çevrim yapılmış ve deşarj düzlüğünü 2,3V civarında vermiştir. $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ indirgenme potansiyeli fosfat gruplarında 2,5V ile 3,7V arasında iken BO_3 gruplarının indüktif etkisiyle daha düşük bir düzlükte deşarj vermektedir. İlk deşarj kapasitesindeki değer 91,8 mAh/g iken, 3.çevrimde bu değer 68,2 mAh/g, 10. çevrim sonunda ise kapasite 62,6 mAh/g ölçülmektedir (Zhao ve diğ., 2008).

LiMBO_3 sentez çalışmalarında LiFeBO_3 , h-LiMnBO_3 , LiCoBO_3 , LiZnBO_3 materyalleri sentezlenmiş ve kristal yapıları aydınlatılmıştır (Guyomard, 2001). Sentezlenen borat materyallerinin katodik performansını yükseltmek amacıyla tanecik boyutunu küçültme, karbon kaplama ve uygun sentez koşullarını oluşturma gibi teknikler kullanılmıştır (Lee ve diğ., 2010).

LiMnBO₃ katot materyali sentezinde, başlangıç maddelerinin 6 saat boyunca 250 rpm hızla öğütülüp 850°C’de ısıtılıp elde edilen numuneler katı hal yöntemi kullanılmıştır. LiMnBO₃ kompozit materyalin 1-4,8V arasında 5 mA/g, 10 mA/g ve 10 mA/g akım yoğunluğundaki deşarj kapasiteleri sırasıyla, 75,5 mAh/g, 60,1mAh/g ve 53,4 mAh/g olarak ölçülmüştür. 5 mA/g akım yoğunluğunda 10. Çevrim sonunda kapasite 72,7 mAh/g olmuştur. Akım yoğunluğu 50 mA/g yapıldığında ise spesifik kapasite 46,8 mAh/g elde edilmiştir (Zhao ve diğ., 2010).

Monoklinik kristal yapıdaki LiMnBO₃ için 600°C civarı sinterleme sıcaklığı anahtar rol üstlenmektedir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda yapı hekzagonal kristal düzenine geçmektedir. Kim 500°C’de katı hal senteziyle monoklinik LiMnBO₃ elde edildiğini bildirmiştir (Yamada ve diğ., 2011).

Kristal yapının, karbon kaplamanın ve öğütmenin kapasiteye katkısını göstermek amacıyla katı hal senteziyle elde edilen monoklinik ve hekzagonal yapıda LiMnBO₃ sentezlenmiştir. 500°C sıcaklıkta ısıtıldığında monoklinik yapının, 800°C’de ise hekzagonal yapının olduğu X-ray kırınım deseniyle gösterilmiştir. 600°C’de kalsine edilen numunenin ise hem monoklinik hem hekzagonal yapının bir arada olduğu gözlenmiştir.

800°C’de sentezlenen LiMnBO₃ katot materyalinin ikinci deşarj eğrisinde 10 mAh/g kapasite elde edilirken, 500°C’de hazırlanan örnek 35 mAh/g’ a ulaşılmıştır. 72 saat öğütlemeyle tanecik boyutunda küçültme amacıyla öğütülen numunede kapasite artışı görülürken, buna karbon kaplama amacıyla %10 sukroz ilavesi yapılmış ve kapasite değeri 100 mAh/g değerine ulaşmıştır (Ceder ve diğ., 2011).

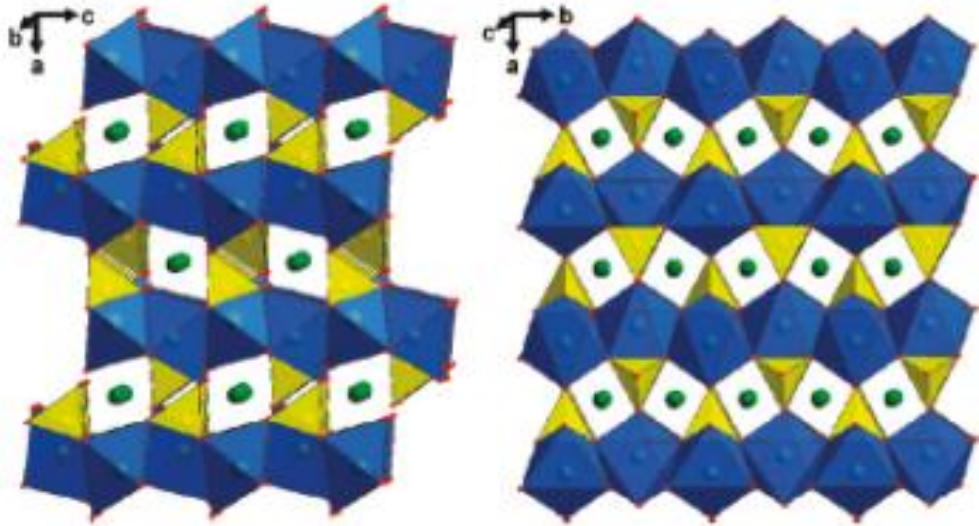
LiMBO₃ materyaline metal iyonları katkılanmak, katotun elektrokimyasal performansını arttırmada öncülük etmesi beklenmektedir (Zhao, 2010). 500°C’de sentezlenen Li(Mn_xFe_{1-x})BO₃/C (0 ≤ x ≤ 1) sisteminin elektrokimyasal özelliklerini optimum şartlarda incelenmiştir. Bu çalışmada katkısız olarak sentezlenen LiMnBO₃ materyali 0,05C hızında ilk deşarjında yaklaşık 90 mAh/g kapasite elde edilirken, çevrim boyunca kapasite düşmektedir. Bileşikteki x değeri 0,5 olduğunda ise kapasite 140 mAh/g olmakta ve çevrimlerde az da olsa bir düşüş gözlemlenmektedir.

Kompozitteki x değeri 0,3 yapıldığında ise kapasite biraz azalmasına rağmen çevrimde daha kararlı bir görüntü çizmektedir (Yamada ve diğ., 2011).

Başka bir metal iyonu katkılama çalışmasında ise $\text{LiMg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{BO}_3$ katı hal yöntemiyle sentezlenmiş, XRD kırınım deseniyle kristal yapısı ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir (Yamane ve diğ., 2012).

1.2.2.3. Olivin LiFePO_4

Özellikle LiFePO_4 'ın olduğu olivin yapısında oksijen iyonlarının hekzagonal istiflendiğini Padhi 1997 yılındaki çalışmalarıyla göstermiştir. Düşük maliyet, güvenlik ve elektrokimyasal performansının iyi olması bu katot materyalini seçkin yapmaktadır. Lityuma karşı deşarj voltajı 3,4V ve yüzlerce çevrim sonunda dahi yaklaşık 170 Ah/kg'lık kapasiteyle LiCoO_2 ve LiNiO_2 katot materyallerinden daha yüksek bir kapasiteye sahiptir. Ayrıca şarj ve deşarj boyunca oldukça kararlıdır (Shao ve diğ., 2010). Bu avantajlarına karşın yavaş lityum iyon difüzyonu ve düşük elektrik iletkenliği göstermektedir (Sponitz, 2005).



Şekil 1.9. LiFePO_4 kristal yapısındaki difüzyon yolları (Nazar ve diğ., 2010)

Şekil 1.9’da oktahedral demir yapısı maviyle, tetrahedral yapısı sarıyla, lityum iyonları ise yeşille gösterilmektedir. Soldaki yapıda demir atomlarının lityum giriş tünellerini kısmen bloklamaktadır. Olivin yapısında ise istenildiği gibi lityum rahatlıkla giriş-çıkış sağlayabilmektedir. Bu yapıda, lityum difüzyonunun iki boyutta gerçekleşebildiği gösterilmiştir. Oktahedral LiO_6 kristalin b eksenine paralel bir şekilde köşeleri paylaşarak, bu doğrultuda bir lityum difüzyonu yolu oluşmaktadır. Bu zincirleme reaksiyon, c eksenini boyunca oktahedral çatlaklar tarafından ayrılır ve ikinci bir olası lityum difüzyon yolu oluşur (Nazar ve diğ., 2010).

Lityum demir fosfat; katı hal sentezi, mekanik, spray-drying, sol-jel ve hidrotermal sentez yöntemleriyle elde edilebilmektedir. Hidrotermal sentez, iyi partiküller elde etmek için faydalı bir yöntemdir. Çabuk düzenlenmesi ve ekonomik olması avantajları arasındadır (Şahan, 2009). Bu sentez yöntemiyle birkaç dakika içerisinde iyi bir olivin fazın oluşabildiği X-ray örneklerinden görülebilmektedir. LiFePO_4 katot materyalinin ilk zamanlarda 120°C gibi düşük sıcaklıklarda sentezlenebildiği 2001 yılında gösterilerek hidrotermal sentezin avantajlı olduğu gösterilmiştir. Fakat bu şekilde elde edilen ürünün elektrokimyasal açıdan performansı düşüktür (Whittingham ve diğ., 2007).

Yüksek kapasite, yüksek iletkenlik ve hızlı difüzyon gibi kinetik sınırlamaların aşılması için gibi farklı stratejiler geliştirilmiş ve bunlar üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmalar;

- Karbon kaplama
- Tanecik boyutunu küçültme
- Farklı metal atomları katkılama
- pH değeri ve sinterleme sıcaklığı
- Çözücü ve çözelti derişimi olarak belli başlıklar altında sıralanmıştır (Zhang, 2011).

Maddenin pH değeri, son ürün yapısında önemli bir etkiye sahiptir çünkü konfigürasyonal iyonların ayrışma oranı ve çözünebilirlik üzerine etkisi bulunmaktadır.

Oleik asit ve hidrazin varlığında sırasıyla pH=6, pH=10 değerlerinde ve nitrilo triasetik asit ve penantrolin varlığında pH=9'da çeşitli yapılarda lityum demir fosfat sentezlenmiş ve bu pH etkisinin organik maddeler varlığında yapıya etkisi incelenmiştir. Sonuçlarda $\text{Li}^+/\text{Fe}^{+2}/\text{PO}_4^-/\text{H}_2\text{O}$ sisteminin çalışmasında pH>8,2 olduğunda kararlı halin olduğu görülmektedir. Pek çok araştırmacı; mükemmel performanslı LiFePO_4 'ın nötralin altında veya hafif bazik şartlarda oluştuğuna inanmışlardır. Yüksek bazik şartlar altında $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ve Li_3PO_4 'ün yapıda inaktif olacağını ve asitliğin üründe zayıf kristallik ve atom düzensizliğine yol açacağını belirtmişlerdir (Qingzhu, 2011).

Karbon kaplama da spesifik kapasiteyi, çevrim ömrünü ve yüksek deşarj hızlarında yüksek verim elde etmek amacıyla kullanılan önemli tekniklerden biridir. Karbon kaplamanın ana rolü; partiküllerin yüzey elektronik iletkenliğini sağlayarak, yüksek deşarj hızlarında iyi bir performans elde edilmesini sağlamasıdır. Karbon kaplama işlemi organik veya polimer bileşikleri (şeker, polietilenglikol, polistiren, askorbik asit gibi) kullanılarak sentez prosesi süresince yapıda olmasıyla sağlanmaktadır. LiFePO_4 üzerindeki karbon kalıntısının yapısı elektrokimyasal performans açısından önemli bir faktördür. sp^3 karakterine nazaran sp^2 hibrit karakterinin arttırılmasıyla, karbon kaplamanın elektronik iletkenliği arttırdığı kabul edilmiştir. İdeal karbon kaplama oranının % 1-3, kalınlığın ise 2-3 nm olması gerektiği belirtilmiştir (Aimable ve diğ., 2009).

Bunun yanı sıra karbon bileşiklerinin termal ayrışması kompleks bir prosestir. Kovalent bağların kırılması, karbon zincirlerinin tekrardan bağlanması ve bağlayıcı karbonun yapı ve özelliklerinin bu reaksiyonla karar verilecektir. Pek çok araştırmacı, karbonizasyon sıcaklığının prolitik karbon yapısını etkileyen anahtar faktör olduğunu belirtmişlerdir (Zhang, 2011). Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında LiFePO_4 'ın teorik kapasitesi olan 170 mAh/g'a ulaşıldığı, örnek olarak Dokko' nun 400°C argon gazı altında kalsine edilmeden önceki kapasitesinin 65 mAh/g iken, kalsinasyon işleminden sonra 150 mAh/g olduğu rapor edilmiştir (Whittingham ve Chen, 2006).

Ayrıca LiFePO_4 katot materyalinin elektrokimyasal performansını artıran ve üzerinde çalışılan başka bir konu da tanecik boyutudur. Tanecik boyutunu küçültmek amacıyla polialkoller, kaynama noktası yüksek olan çözücüler (etilen glikol, DMSO, hidrazin vb.) hem indirgeyici özellik gösterirken hem de kristalizasyona yardımcı olmaktadır ve iyi bir partikül dağılımı sağlamaktadırlar.

Yapılan bir çalışmada farklı pH denemelerinde tanecik boyutları ayarlanmaya çalışılmıştır. Tablo 1.6'da da görülen 1, 2, 3, 4 numaralı numunelerde saf su kullanılarak 0,3 mol/L konsantrasyonda sırasıyla 6, 8,5, 9, 9,5 pH aralıkları denenmiştir ve 5 numaralı numune çözelti konsantrasyonu 0,1 mol/L olacak şekilde etilen glikol kullanılarak 9,5 pH'ta hazırlanmıştır. Etilen glikolün burada tanecik boyutunu küçülterek kapasiteye fark edilir bir etki yaptığı görülmektedir (Xia ve diğ., 2008).

Tablo 1.6. LiFePO_4 örneklerinin pH ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak kapasiteleri (Xia ve diğ., 2008)

	Örnek				
	1	2	3	4	5
pH	6.0	8.5	9.0	9.5	9.5
Partikül büyüklüğü (μm)	10.4	30.2	25.4	16.4	0.5
Kapasite (mAh/g)	30	40	65	80	145

Başka bir çalışmada ise yine tanecik boyutunu küçültmek amacıyla öğütme tekniği kullanılmıştır. Öğütme süresiyle birlikte tanecik boyutunun ve buna bağlı kapasitenin nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Kademeli olarak değiştirilen öğütme süresinin 15 saate kadar spesifik kapasiteyi arttırdığı fakat daha uzun süre öğütme sonucu kapasitede düşme gözlemlenmektedir. Öğütmeyle tanecik boyutu küçülmekte fakat fazla öğütmeyle malzemenin üstüste gelmesiyle olumsuz etki yapmaktadır (Grey ve diğ., 2011).

1.2.3. Elektrolitler

Şarj olabilen lityum pillerde elektrolit seçimi oldukça önemlidir. Elektrolit seçiminde aşağıdaki parametreleri dikkate almak gerekir:

- Düşük iç direnç için iyi iyonik iletkenlik (-40' tan 90 °C'ye kadar $>10^{-3}$ S/cm)
- Lityum iyonu taşıma sayısının limit konsantrasyon polarizasyonuna yakın olması
- Geniş elektrokimyasal ve mekaniksel potansiyel penceresi (0'dan 5V'a)
- Termal kararlılık (70°C'ye kadar)
- Diğer hücre elemanlarıyla uyumluluk göstermelidir (Linden, 2001).

1.2.3.1. Sıvı elektrolitler

Elektrolitin rolü anot ile katot arasında iyonik geçiş yolu sağlamaktır. Bu da elektrolit araştırmalarında önceliği iyonik iletkenliği geliştirmeye yönlendirmiştir. Lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) gibi lityum tuzlarının etilen karbonat (EC), propilen karbonat gibi siklik karbonatlar ve dimetilkarbonat (DMC), etilmetilkarbonat (EMC), dietilkarbonat (DEC) gibi doğrusal karbonat çözücüler içerisinde çözüldüğünde (Li)⁺ kationları ve (PF_6)⁻ anyonları oluşur. Tuzun ayrışması çözücünün dielektrik sabitiyle yakından alakalıdır ve yüksek dielektrik sabiti güçlü çözme kuvvetini göstermektedir. Lityum iyonlarının etrafı çözücü moleküller tarafından sarılarak anyonların etkisini azaltıp çözünme meydana gelir. Büyük anyonlarla sarılı olan tuzlar çözülebilirlik ve iletkenlik için avantajlıdır çünkü negatif yükleri uzaklaştırırlar (Sastry, 2010).

Kullanılmak istenen elektrolit iki veya daha fazla çözücü kullanılarak elde edilir. Çözücülerde ise iyonların daha kolay hareket etmesini sağlamalarından dolayı düşük viskoziteye sahip olan, düşük erime noktası, yüksek kaynama noktasına sahip, dielektrik sabiti yüksek olması istenmektedir. Termal kararlılık ve dönüşümlü voltametri gibi çeşitli testler yapılan yapılan LiPF_6 ticari olarak çok tercih edilmektedir (Kılıç, 2008). En çok kullanılan sıvı elektrolitler ve çözücülerini tablo 1.7'de verilmektedir.

Tablo 1.7. Şarj edilebilen lityum pil sistemlerinde kullanılan bazı sıvı elektrolitlerin (1 M) iletkenlik değerleri (Reddy ve Linden, 2010)

Tuzlar	Çözücüler	Çözücü Hacmi (%)	İletkenlikler (°C, mS/cm)						
			-40	-20	0	20	40	60	80
LiPF ₆	EC/PC	50/50	0.23	1.36	3.45	6.56	10.34	14.63	19
	EC/DMC	33/67	-	1.2	5.0	10.0	-	20.0	-
	EC/DEC	33/67	-	2.5	4.4	7.0	9.7	12.9	-
LiAsF ₆	EC/DME	50/50		5.27	9.50	14.52	20.64	26.65	32
	PC/DME	50/50		4.43	8.37	13.15	18.46	23.92	28
LiCF ₃ SO ₃	EC/PC	50/50	0.02	0.55	1.24	2.22	3.45	4.88	6.4
	DME/PC	50/50	-	2.61	4.17	5.88	7.46	9.07	11
	EC/DMC	33/67	-	1.0	5.7	8.4	11.0	13.9	-
LiClO ₄	EC/DEC	33/67	-	1.8	3.5	5.2	7.3	9.4	-
	EC/DME	33/67	-	8.4	12.3	16.5	20.3	23.9	-

1.2.3.2. Polimer elektrolitler

Lityum tuzlarını polimer matrislerine alarak düzenlenen katı polimer elektrolitler sıvı elektrolitlere alternatif olmuştur. Bunlar hem elektrolit hem seperatör olarak kullanılabilirler. Bu elektrolitlere sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında daha düşük iletkenliğe ve yavaş lityum iyon taşıma sayısına sahiptirler fakat lityumla daha az reaksiyona giren ve pil güvenliğini sağlamaya yönelik özelliği olan elektrolitlerdir (Reddy ve Linden, 2001). Bu bilgiler ışığında polietilenoksit (PEO), polipropilenoksit (PPO), poliakrilonitril (PAN), polimetilmetakrilat (PMMA), polivinilklorür (PVC), polivinilidenflorür (PVDF) gibi pek çok polimer içeren polimer elektrolitler geliştirildi ve karakterize edildi. Polimer elektrolitlere ait ilk önemli çalışmayı 1973 yılında polietilenoksit içerisine alkali metal tuz kompleksleri göndererek iyonik iletkenlikleri keşfedilmiştir. 1978 yılında ise bu PEO içerikli elektrolitler Armand'ın katkılarıyla lityum pillerinde kullanılmıştır (Stephan, 2001). Bu pillerde kullanılan polimer elektrolit ve özellikleri Tablo 1.8'de verilmektedir.

Lityum polimer pilleri için kilit bileşen elektrolittir ve iletkenlik arttırmak için polimerlerin içerisinde lityum tuzları katkılanması uygun görülmüştür (Scrosati ve diğ., 2003). LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LTFSI), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ (LTNSI) gibi lityum tuzları denenmiştir (Kurotami ve diğ., 2001). Bu polimer-tuz örneklerine ait iletkenlik değerleri Tablo 1.9’da verilmektedir.

Polimer-tuz kompleks seçiminde;

- Kristal fazda iyonik iletkenlik olmadığından polimerin tamamen amorf olmasına,
- Oda şartlarında yüksek iyonik iletkenlik için polimerin düşük T_g (camsı geçiş sıcaklığı) değerine sahip olmasına,
- Elektrolitin iyi mekaniksel özellik taşımasına,
- Yüksek lityum iyonu taşımasına,
- Elektrokimyasal kararlılığına ve ucuz maliyetli olmasına dikkat edilmelidir (Schalwijk ve Scrosati, 2002).

Tablo 1.8. Genel olarak kullanılan polimerlerin özellikleri (Stephan, 2006)

Polimerler	Tekrarlanan Birim	Camsı Geçiş Sıcaklığı, T_g (°C)	Erime Noktası (°C)
PEO	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$	-64	65
PPO	$-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n-$	-60	-
PAN	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}))_n-$	125	317
PMMA	$-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH}_3))_n-$	105	-
PVC	$-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$	85	-
PVDF	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$	-40	171

Polimer elektrolitin yapımı kolay, boyutun esnek olması, sızıntıya karşı daha dirençli olması, elektrot ve elektrolit arasındaki yüzey tabakasının etkileşimler için güvenilir olması ve elektrolitin separatör olarak da kullanılabilmesiyle daha az hacim kaplayarak kapasiteyi yükseltmesi avantajları arasındadır (Osawa ve Kono, 2009).

Tablo 1.9. Bazı polimer-tuz komplekslerinin iletkenlik değerleri (Yoshio ve diğ., 2009, Çuvak, 2004)

Polimer	Tuz	İyonik İletkenlik (S/cm)
Polietilenoksit (PEO)	LiClO ₄	~ 10 ⁻⁶
PEO - %x Stiren	LiCF ₃ SO ₃	~ 10 ⁻⁶ - ~10 ⁻⁹
Çapraz bağlanmış PEO	LiTFSI	~ 10 ⁻⁵
Amorf PEO	LiTFSI	~ 10 ⁻⁴
PEO-PPO (Polipropilenoksit)	LiCF ₃ SO ₃	~ 10 ⁻⁴
PPO	LiBF ₄	~ 10 ⁻⁷
PAN (Poliakrilonitril)	LiAsF ₆	6.1·10 ⁻³
PVDF (Polivinilidenflorit) -HFP (Hekzafloropropilen)	LiPF ₆	3·10 ⁻³
PEG (Polietilenglikol)-DA (Diakrilat)	LiCF ₃ SO ₃	10 ⁻³

1.2.4. Separatör

Li-iyon hücrelerde, negatif ve pozitif elektrotları elektriksel olarak izolasyon sağlamak amacıyla ince (10-30µm), mikro gözenekli filmler kullanılır. Fakat bu filmler iyon geçişine izin vermektedir. Modern seperatörler genellikle silikayla birlikte mikro gözenekli plastik materyal olan PEO veya PVDF'den meydana gelmektedir. Lityum-iyon pillerdeki separatörlerde şu özellikler bulunmalıdır:

- Elektrotlar tarafından delinmeye karşı dayanıklı olmalı
- 1µm'den daha küçük gözenek büyüklüğüne sahip olmalı
- Elektrolit tarafından kolayca ıslanmalı
- Elektrolit ve elektrot materyalleriyle uyumlu ve kararlı olmalıdır (Reddy ve Linden, 2010).

1.3. Temel Pil Terimleri

1.3.1. Teorik kapasite

Hücrenin teorik kapasitesi, hücredeki aktif madde miktarına bağlı olarak belirlenmektedir. İlgili elektrokimyasal reaksiyonun toplam elektrik niteliği olarak tanımlanır ve Coulomb ya da amper-saat (Ah) olarak ifade edilir. Pilin ‘‘amper-saat kapasitesi’’, aktif maddeden elde edilen elektrik niteliği olarak ilişkilendirilir. Teorik olarak, eşdeğer gram miktarı 1 olan maddenin kapasitesi $94,487C$ veya $26,8$ Ah'dir (Eşdeğer gram ağırlığı, reaksiyondaki elektronlar tarafından ayrılan aktif maddenin gramındaki atomik veya moleküler ağırlığıdır.) (Reddy ve Linden, 2001).

Pil sabit bir akımla deşarj edildiğinde, kapasitesi aşağıdaki denklemle verilir.

$$C_{Ah} = I\Delta t / Ah \quad (1.2)$$

Daha genel bir ifade yazacak olursak

$$C_{Ah} = \int_0^t I(t)dt / Ah \quad (1.3)$$

şeklinde olacaktır.

Bir pilin dizaynında deşarj parametrelerinin kapasite üzerine başlıca etkileri; deşarj akımı, voltaj limiti ve sıcaklık olarak gösterilir (Kiehne, 2003).

1.3.2. Deşarj oranı

Bir pilden belli bir zaman boyunca çekilen akım miktarına denilmektedir. Bu oran genelde pilin kapasitesi cinsinden verilir ve C oranı olarak karşımıza çıkmaktadır.

1.3.3. Şarj - deşarj karakteristikleri

Lityum-iyon pillerde, uzun çevrim ömrü için potansiyel eşiği olarak yaklaşık $3,9V$ hücreler kullanılmaktadır. Bu pillerde uzun ömürlülük, yüksek enerji yoğunluğu ve küçük boyut öncelikler arasındadır.

Pillerin şarj ve deşarj akımları C oranlarında ölçülmektedir. Kurşun-asit piller hariç birçok taşınabilir pil $1C$ 'de değerlendirilmektedir. Örneğin; bir pil $1C$ 'de deşarj

edildiğinde 1 saat için 1000 mAh/g'da 1000 mA sağlamaktadır. Aynı pil 0,5C'de 2 saat için 500 mA, 2C'de 30 dakika için 2000 mA sağlamaktadır. 1C sıklıkla 1 saate tekabül ederken, 0,5C 2 saat, 0,1C ise 10 saatlik bir deşarjın olacağını göstermektedir.

Lityum-iyon piller 1C'lik akımla şarj edilme süresi yaklaşık 3 saattir. En yüksek voltaj eşliğine ulaştıktan ve akım düşmeye başladığında pil tamamen şarj olur. Lityum polimer pillerinde şarj karakteristikleri Li-iyon pillerle benzerlik göstermektedir. Elektrolit olarak kuru elektrolit kullanılmakta ve şarj süresi yaklaşık 3-5 saat sürmektedir.

Farklı deşarj oranlarında ayarlanabilen analiz cihazlarında test edilen bir pilin kapasitesinin düşük boşalma hızlarında daha yüksek kapasiteye ulaştığı gözlemlenmiştir. 2C'lik deşarjla 1000 mAh veya 2000 mA, 30 dakika içerisinde tüm kapasiteyi üretebilmektedir. Teorik olarak, okunan kapasite yavaş deşarjlarda da aynı olmalıdır. Pil içerisindeki oluşan iç direnç, enerji kayıpları ve potansiyel kaybından dolayı kapasitenin daha düşük okunmasına sebep olur. Aynı pil, daha düşük deşarj akımlarından yüksek kapasite verebilmektedir.

Bir pil, 1C deşarj oranında iyi bir performans göstermez. Üreticiler, verimli bir kapasite elde etmek amacıyla pilleri 0,05C gibi yavaş bir oranda 20 saat deşarj ederler. Bu yavaş oranda bile %100'lük bir kapasiteye ulaşmak oldukça zordur (Buchman, 2001).

1.3.4. Hafıza etkisi

Kullanılmayan bir pil zamanla boşalarak yükünün bir kısmını kaybeder. Kendi kendine boşalma her pilde olur fakat lityum-iyon/polimer pillerde nispeten daha azdır. Kullanılmayan bu pillerde elektrolitin işlevliğinde azalmaya neden olur ve kapasite azalmasıyla sonuçlanır. Hafıza etkisi lityum-iyon/polimer pillerde yoktur.

1.3.5. Çevrim

Bir pilin çevrimi, pilin tam olarak boşaltılıp yine tam olarak doldurulması olarak tanımlanmaktadır. Pilin ömrü de, çevrim boyu göstereceği performansa bağlı olarak değerlendirilmektedir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmada polianyon bazlı katot aktif maddeler sentezlenmiş, fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelendi. İlk aşamada; LiMnBO_3 (lityum mangan borat) katı hal sentez yöntemiyle sentezlenirken, ikinci aşamada LiFePO_4 (lityum demir fosfat) hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlendi.

2.1. LiMnBO_3 Sentezi

Başlangıç maddeleri olan lityum oksit (Li_2O , Sigma Aldrich), mangan oksit (MnO_2 , Sigma Aldrich) ve farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3 , Acros Organics) ($\text{Li}:\text{Mn}:\text{B}/1:4:1-1:4:2$) tartılarak agata konularak değirmende (Fritsch Pulverisette 6) 200 rpm hızla 2 saat süreyle öğütüldü. Numuneler ikiye bölünerek, karbonsuz ve karbon kaplanmış maddeleri sentezlemek amaçlandı. Karbonlu numunelere %5 karbon olacak şekilde sukroz ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, Carlos Erba) kaynağı ilave edilerek aynı hızda öğütüldü. Toz haline gelen numuneler krozelere konulup 350°C 'de 4 saat ön kalsinasyon işlemine tabi tutuldu ve 800°C 'ye çıkarılan örnekler, bu sıcaklıkta 8 saat boyunca argon gazıyla beslenerek kül fırında (Nabertherm RS 170/1000/13) sinterlendi. Isıtma ve soğutma hızı $2,5^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak tutuldu.

2.2. LiFePO_4 Sentezi

Başlangıç maddeleri olan $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, ABCR), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (98%, Carlos Erba), LiNO_3 ($\geq 98\%$, Merck) $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P}$ stokiometrik mol oranı ($n_{\text{Li}}:n_{\text{Fe}}:n_{\text{P}}$) 3:1:1 olacak şekilde tartıldı ve ayrı ayrı suda çözülerek çözelti ortamında karıştırıldı ve Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e gitmesini engellemek için sukroz ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, Carlos Erba) eklendi. Hacimce %10 etilen glikol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Merck) damla damla ilave edildi. NH_3 ile çözelti ortamının pH'ı 8,5'e getirildi ve çözelti otoklav içerisine yerleştirildi. Hidrotermal sentez 180°C sıcaklık, 30 atm basınç altında 120 rpm hızla karıştırılarak argon gazı beslenerek gerçekleştirildi.

Hidrotermal sentezden çıkan ürün su ve asetonla yıkandı ve süzülerek vakum etüvde (Binder VD 23) 120°C sıcaklıkta 1 gün boyunca kurutuldu. Kurutma işleminden sonra malzemeye karbon kaplanması amacıyla toplam ürünün %5'ine denk gelecek miktarda sukroz eklenerek değirmende öğütüldü. Öğütülen ürün 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C'de kül fırında argon gazı altında sinterlendi.

700°C'de en yüksek verimin elde edilmesiyle, bu sıcaklıkta bir sentez daha gerçekleştirildi. Bu sentezde, pH'ı ayarlamak ve Fe⁺²/Fe⁺³ dönüşümünü engellemek amacıyla sukroz yerine sitrik asit (C₆H₈O₇, Merck) kullanılarak, pH 5,8'e getirildi. Aynı şartlar altında hidrotermal sentez gerçekleştirildi, otoklavdan çıkan ürün yıkayıp süzildikten sonra vakum etüvde kurutuldu. Sukroz eklenerek öğütülen ürün 700°C sıcaklıkta sinterlendi.

2.3. Katot Materyalin Hazırlanması

Ağırlıkça %80 aktif madde (LiMnBO₃ ve LiFePO₄), %12 Super Karbon-P ve %8 PVDF (Polivinilidenflorit, Alfa Easar) olan karışım kuru ve etanolle (Merck) ıslatılmış olarak 10'ar dk 120 rpm hızla öğütüldü. Üzerine yeteri miktarda NMP (N-Metil-2-pirrolidon, Merck) eklenerek tekrar öğütülen numuneler, daire şeklindeki alüminyum plaka üzerine sürülerek 1 gün boyunca 115°C sıcaklıkta etüvde (Thermo Heraeus UT6060) kurumaya bırakıldı. Kuruyan numuneler 500 kg/cm² basınç ve 90°C sıcaklık altında preslendi (Carver Auto M-NE, H 3891), tartımı alındı ve etüvde tekrar kurutuldu. Hava ile temas ettirilmemesine özen gösterilen örnekler glove box (Vigor SG 2400/1000) ortamına alındı ve düğme pil haline getirildi. Elektrolit olarak ağırlıkça 1:1 olan EC-DEC karışımından hazırlanan 1M LiPF₆ ve ağırlıkça %20 polimetilmetakrilat (PMMA) ile LiClO₄ tuzu içeren amorf PEO bazlı polimer elektrolit, anot olarak ise disk şeklinde lityum metali kullanıldı.

2.4. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

2.4.1. FT-IR analizi

LiMnBO₃, LiFePO₄ numuneleri ve KBr, FT-IR ölçümleri için etüvde yaklaşık 2 saat bekletildi. Hazırlanan numuneler ağırlıkça 1:100 olacak şekilde KBr katılarak karıştırıldı ve preslenerek pellet haline getirildi. Ölçümler 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Shimadzu FTIR 8001 PC spektrometresi cihazıyla oda sıcaklığında ölçüldü.

2.4.2. XRD ölçümleri

LiMnBO₃ ve LiFePO₄ numuneleri toz halinde Shimadzu XRD-6000 ve Rigaku Ultima IV cihazlarıyla 2θ yöntemiyle Cu Kα radyasyonu ile 40 kV ve 30 mA değerlerinde yönetilip 3-90° aralığında 2°/dk tarama hızıyla x-ışınları toz difraksiyonu ölçümü yapıldı.

2.4.3. SEM analizleri

Ürünlerin yüzey karakterizasyonları QUANTA 400F Field Emission SEM taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılarak elementel analiz sistemiyle (EDX) birlikte 30 kV'ta analiz edildi. Toz halindeki örneklerin görüntüleri alınmadan önce yüzeyi ince bir tabaka şeklinde karbonla kaplandı.

2.4.4. TGA analizleri

Toz numunelere, yaklaşık 40 mg tartılarak oda sıcaklığı (25°C) ile 900°C arasında Mettler TGA/sDTA851^e cihazıyla azot gazı atmosferinde termal analiz yapıldı.

2.4.5. Tanecik boyut analizleri

Toz halindeki maddeler, su içerisinde seyreltilerek Malvern Mastersizer 2000E cihazı kullanılarak tanecik boyut dağılımları analiz edildi.

2.4.6. Elektrokimyasal ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler Autolab Potentiostat-Galvanostat 30-FRA2 ve Princeton Applied Research 2A/VersaSTAT MC cihazları kullanılarak ölçülmüştür.

Simetrik hücre ve düğme pil olarak hazırlanan bütün katot maddelerin empedans ölçümleri 1 MHz ile 0.5 Hz frekans aralığında 10 mV rms genliğinde ölçüldü. Lityum manganez boratın dönüşümlü voltammetri analizleri 1V ile 4,8V arasında 0,2 mV/sn hızla, lityum demir fosfatın ise 2,5V ile 4,2 arasında 0.1 mV/sn hızla tarandı. Kapasite ölçümleri için kullanılan şarj-deşarj eğrilerinde lityum manganez boratın voltaj penceresi 0,8V-4,8V arasında, lityum demir fosfatın ise 2V-4,2V arasındadır.

Tüm elektrokimyasal ölçümler glovebox içerisinde argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiş, nem göstergesi 0,01 ppm seviyesinde ve oksijen %1'in altındadır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. LiMnBO₃ Katot Materyalinin Sonuçları

3.1.1. FT-IR spektrum analizleri

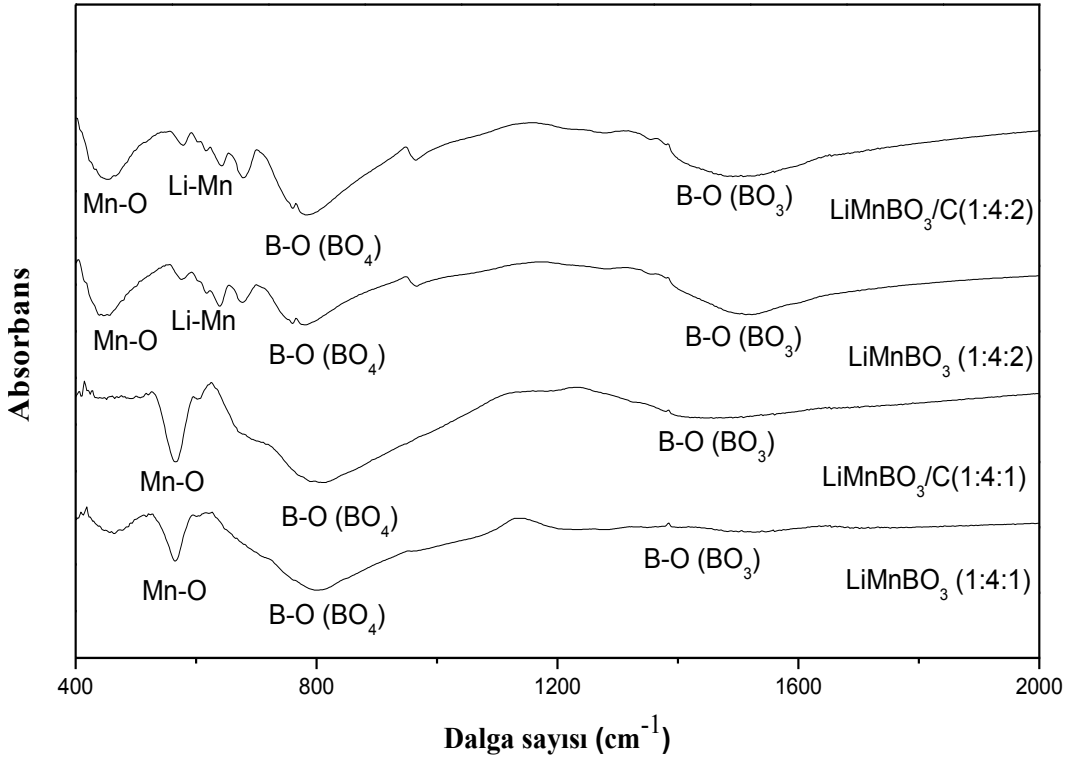
Sentezlenen LiMnBO₃ kompozit maddelerin karakteristik piklerinin bulunduğu 400-2000 cm⁻¹ aralığındaki IR spektrumları Şekil 3.1’de görülmektedir.

Boratlı yapılar, boroksol halkalarının (6 üyeli) belirli bir fraksiyonu ile, gelişigüzel üçgen BO₃ ağlarından oluşur. Borat ağlarının IR spektral bölgelerinde titreşim modlarında üç bölge bulunmaktadır: 1200-1600 cm⁻¹ bandı birinci bölgedir, buradaki pikler trigonal BO₃ birimlerinin B-O bağlarının asimetrik gerilme relaksasyonundan kaynaklanmaktadır. İkinci bölge 800-1200 cm⁻¹ arasında bulunmaktadır ve bunlar tetrahedral BO₄ birimlerinin, B-O bağ gerilimlerinden dolayıdır. Son bölge ise 700 cm⁻¹ civarında ise borat ağ yapısı içerisinde B-O-B bağlantılarının bükülmesinden oluşmaktadır.

Ortamdaki borat miktarının artmasıyla 935-950 cm⁻¹ civarında, BO₄ birimlerinin B-O bağ geriliminden dolayı bir pik gözlemlenmiştir. Yaklaşık 675 cm⁻¹’lerde olan pikler, pentaborat gruplarından kaynaklı bor oksijen köprülerinin olduğunu ve bu B-O-B bağlantılarının BO₃ ve BO₄ grupları arasındaki (O₃B-O-BO₄) simetrik bağ bükülme titreşimlerinden meydana geldiğini göstermektedir. 800 cm⁻¹’lerdeki titreşimler tetrahedral BO₄ gruplarından dolayı oluşan simetrik B-O bağlarının gerilim titreşimleridir. 1520 cm⁻¹ civarındaki pik ise orto ve meta gruplardan kaynaklı trigonal BO₃ birimlerinin asimetrik B-O gerilimleriyle ilişkilidir (Ardelean ve diğ., 2005 ve Singh ve diğ., 2011). Yapıdaki borat miktarı arttıkça BO₃ girişimlerinin ve pikin şiddetinin arttığını her iki grafikten de görebilmekteyiz. BO₄ bağlarıyla olan girişimlere baktığımızda ise, karbon kaplanması için sukroz eklenen örneklerde bu girişimlerin daha kuvvetli olduğu, karbonsuz örneklerde zayıf olduğu gözlenmiştir.

Lityumun mangan ile etkileşimleri 520 ve 610 cm^{-1} aralığında gerçekleşmektedir (Huang ve diğ., 2001). Lityumun oksijen ile etkileşimleri ise 500-550 cm^{-1} arasında, zayıf olarak yaklaşık 780 cm^{-1} civarında ve yaklaşık 1010 cm^{-1} 'lerde görülmektedir (Nyquist ve diğ., 1997). Yaklaşık 450 ve 610 cm^{-1} 'deki titreşimler, bize Mn-O bağlarının varlığını göstermektedir (Lucacel ve Ardelean, 2007).

Bor oranının az olduğu numunelerde Mn-O bağı yaklaşık 550 cm^{-1} civarında pik göstermiştir. Bor oranını 1'den 2'ye çıkardığımızda yaklaşık 450 cm^{-1} civarına doğru kaymaktadır. Bu da bileşikteki Mn^{+2} içeriğinin değişmesiyle alakalıdır. Ayrıca manganezin bu bölgedeki lityum ve borla etkileşimi sonucu pikin alanı da büyümektedir. Nötralizasyonu korumak için Mn^{+2} içeriğinin korunması gerekmektedir. Karbonsuz numunelerde yapıdaki mangan oranının azalmasıyla pikin şiddetinde artma olduğu gözlenmektedir. Bor miktarını arttırdığımız maddelerde yaklaşık 550 ve 700 cm^{-1} arasındaki pikler belirmeye başlamıştır. Bu da Li-Mn-B arasındaki etkileşimlerin arttığını göstermektedir. Bor oranı arttırıldığında 800-1200 cm^{-1} aralığındaki B-O bantlarıyla çıkışarak daha çok etkileşime girmektedir.

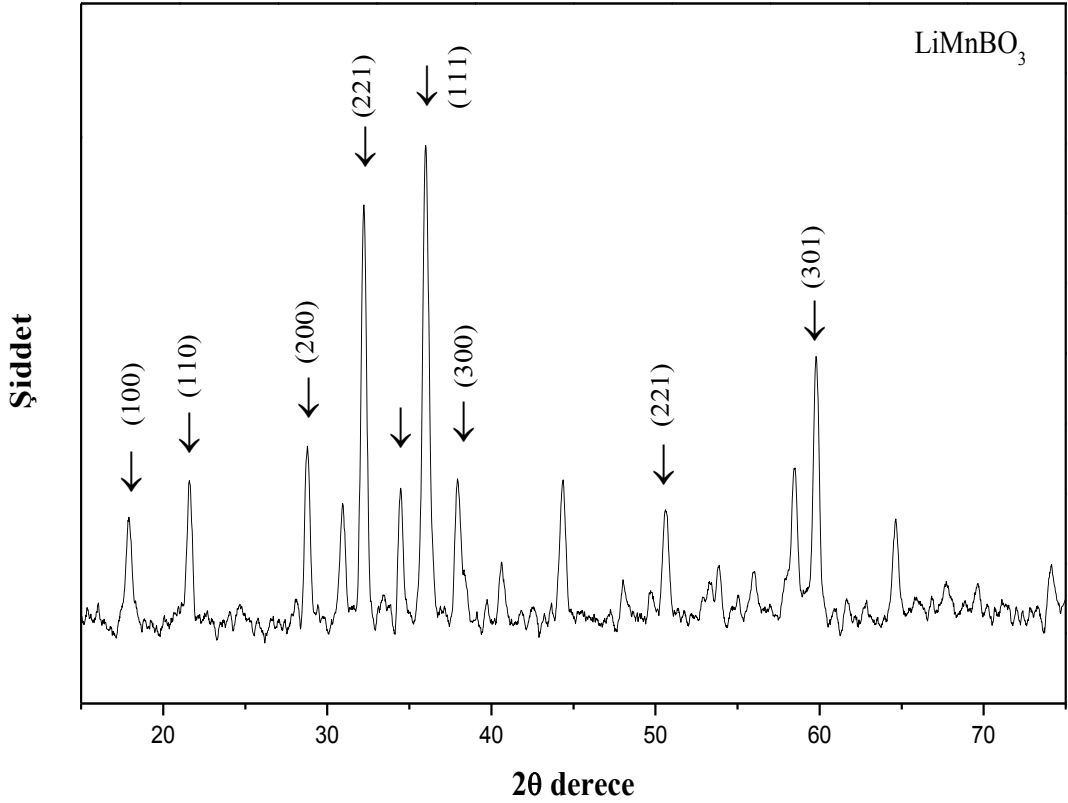


Şekil 3.1. Stokiyometrik oranı Li:Mn:B/1:4:1 ve Li:Mn:B/1:4:2 olan LiMnBO₃ ile karbon kaplı LiMnBO₃/C katot aktif maddelerinin IR spektrumları

3.1.2. XRD analizleri

Toz halinde hazırlanan LiMnBO_3 kompozit materyalinin X-ray kırınım deseni $2^\circ/\text{dk}$ hızla ölçülmüştür.

Şekil 3.2’de lityum manganez borat katot materyaline ait piklerin $15-70^\circ$ arasında dağılım gösterdiği gözlemlenmektedir. X-ray kırım deseninden hekzagonal lityum manganez borat kristal yapısının oluştuğu görülmektedir (Bondareva ve diğ., 1978). Hekzagonal kristal yapıdaki LiMnBO_3 materyalinin hücre birim parametreleri $a=8,1702 \text{ \AA}$, $c=3,1472 \text{ \AA}$ olarak verilmektedir. Girişimlere bağlı olarak monoklinik kristal yapıya ait pikler de görülmektedir.



Şekil 3.2. 800°C 'de sentezlenen LiMnBO_3 katotunun X-ray kırınım deseni

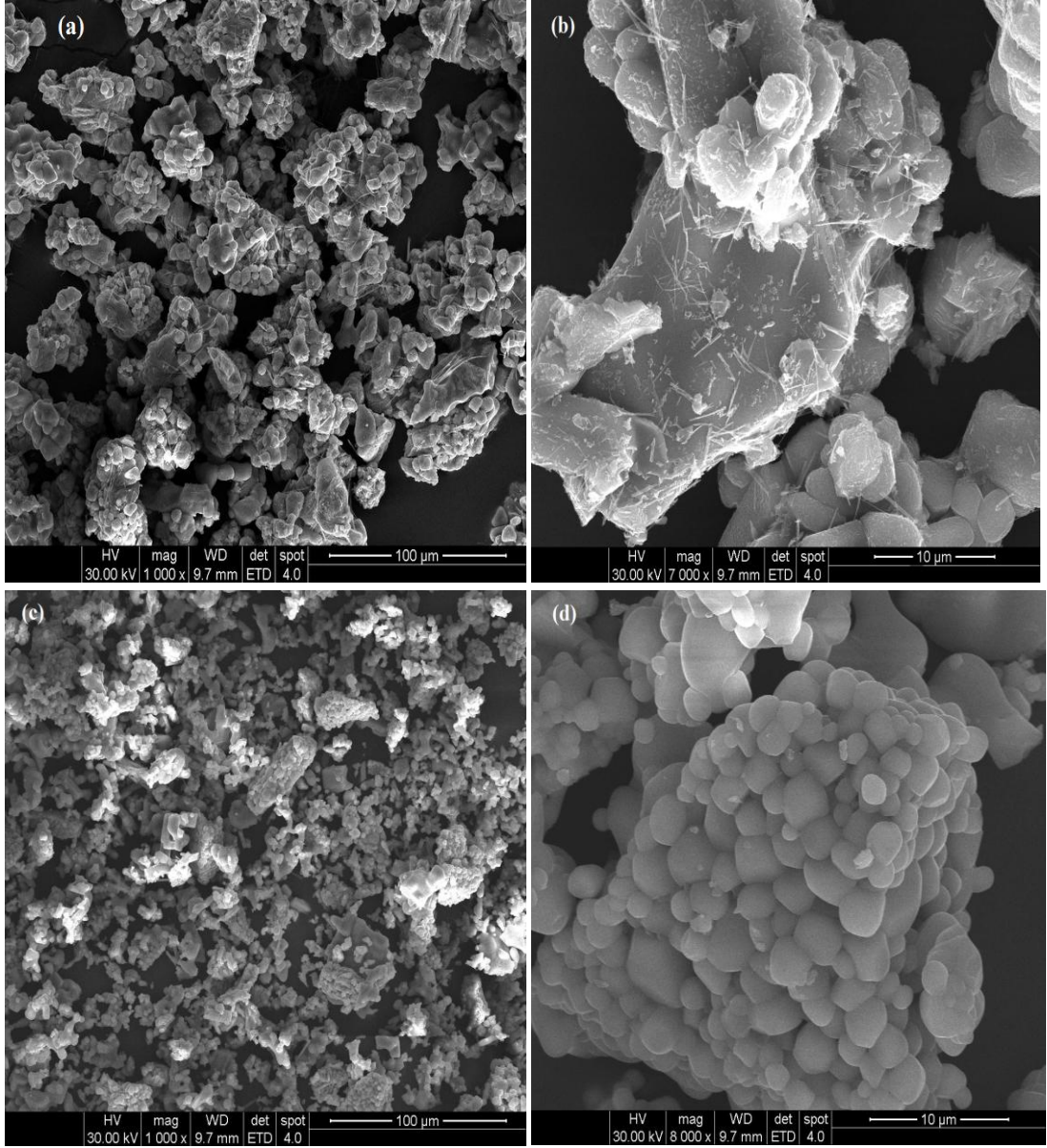
3.1.3. SEM analizleri

Toz halindeki LiMnBO_3 katot maddeleri iletken özellik kazandıran karbon ile kaplanarak taramalı elektron mikroskopunda yüzey görüntüleri çekilmiştir. Şekil 3.3'te, sentezlenen katot materyallerinin 1000 ve yaklaşık 7500 kez büyütülmüş yüzey görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.3a ve 3.3b'de karbonsuz materyallerin, Şekil 3.3c ve 3.3d'de karbon kaplı katot materyallerin 100 μm ve 10 μm kesit alanında yüzey görüntüleri verilmektedir.

Hem karbonlu hem de karbonsuz örneklerde kristallerin oluştuğu gözlemlenmektedir. Karbon kaplanmayan malzemenin kristal kafes yapısında boşluklar gözükmekte ve bazı yapılar ayrı ayrı kümelenmiştir. Yüksek sıcaklıkta sukrozun parçalanarak materyal üzerinde karbon kapladığımızda ise boşluklar kapanmış ve yapı birbirine daha çok kenetlenmiştir.

Karbonsuz örneklerde mikrometre mertebesinde çeşitli tanecik boyutlarının olduğu görülmüştür. Sukroz eklenerek karbon kaplanan numunelerdeki kristallerin ise tanecik boyutunun daha küçük olduğu, sinterleme sonrası partüküllerde aglomeratlaşma meydana geldiği gözlenmektedir. Karbon kaplanan numunelerde daha homojen ve düzgün bir dağılım olduğu görülmektedir. Elde edilen yüzey görüntüleri sonuçlarında herhangi bir camlaşma veya erime gibi etkileşim görülmemektedir.

Katı hal sentez yöntemiyle edilen bu katot aktif maddelerin mikron mertebesinde olduğu SEM analizlerinden görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, Lee ve arkadaşlarının 2010 yılında karbonun katot materyal etkisi üzerine yaptığı çalışmayla paralellik göstermektedir.



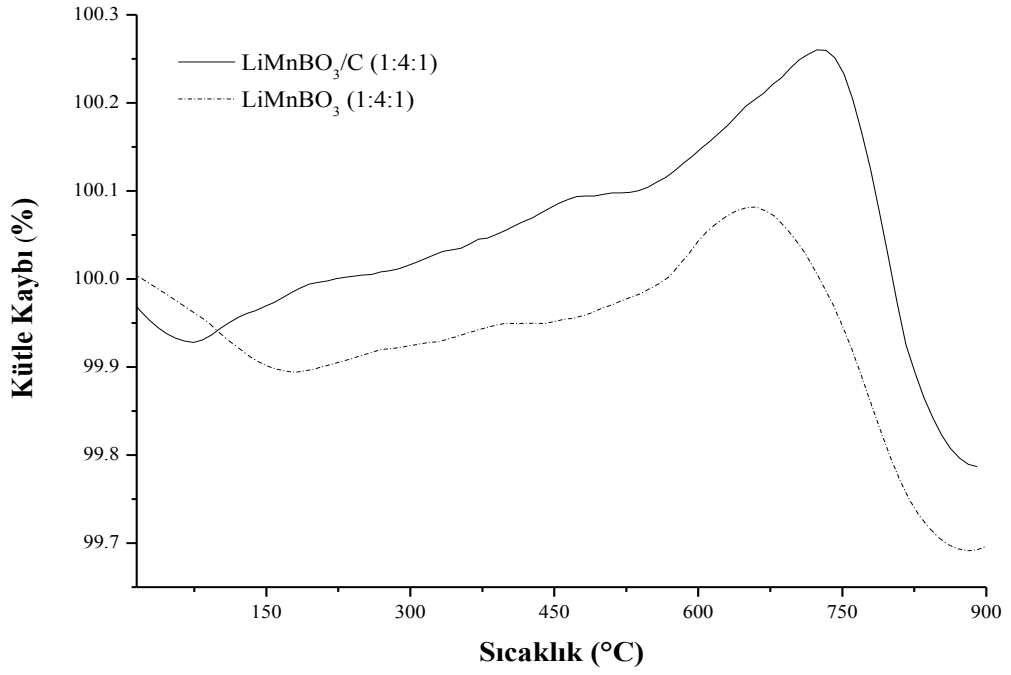
Şekil 3.3. Karbonsuz (a, b) ve karbon kaplı (c, d) LiMnBO_3 katot aktif maddelerinin SEM görüntüleri

3.1.4. TGA analizleri

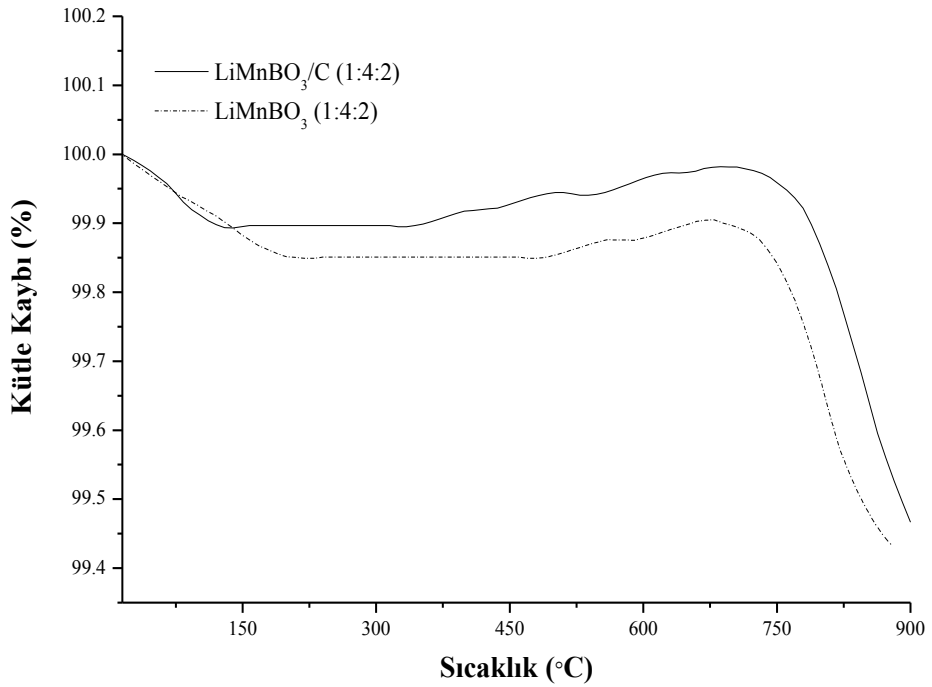
Azot atmosferinde oda sıcaklığıyla 900°C arasında 10°C/dk. hızla taranan farklı bor oranlarındaki karbon kaplı ve karbonsuz LiMnBO₃ katot materyallerinin TGA grafikleri Şekil 3.4 ve 3.5'te verilmiştir.

Grafiklere bakıldığında 200°C'ye kadar olan madde kaybının suyun ve organik maddelerin ayrışmasından dolayı gerçekleşmektedir ve az miktardadır. Her iki grafikte de karbonsuz numunede yaklaşık 170°C civarına kadar kütle kaybı olurken, karbonlu numunelerde bu sıcaklık daha düşük olduğu gözlemlenmektedir. Dolayısıyla karbonlu maddelerde bu sıcaklıklarda kütle kaybı daha azdır. SEM analiz sonuçlarının da desteklemesiyle karbonsuz numunelerde yapıda boşlukların olduğu, bu boşluklara daha fazla su tutunabileceği ve organik madde girebileceği, bu yüzden de yaklaşık 170°C civarına kadar kütle kaybı gerçekleşmektedir. Karbonlu numunelerde ise yüzey görüntülerinde (SEM) kristaller arasında boşluk olmamasıyla su molekülleri tutunamamakta ve kütle kaybı 100°C civarında sonlanmaktadır.

400°C'den başlayarak 700°C'de daha belirginleşen bir yükseltgenme (Mn⁺²/Mn⁺³) pikinden dolayı kütle kazancı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığının kompozit materyal için kritik bir sıcaklık olduğunu söyleyebiliriz. Borat yapılarının camı yüksek erime sıcaklığı gibi özelliklerinden dolayı sıcaklığa karşı dayanıklı olmalarıyla (Power, 1992), grafiklerden de görüleceği üzere yapıdaki borat miktarı artmasıyla belirtilen sıcaklıklarda kütle değişimi daha az miktardadır. Li:Mn:B stokiyometrik oranının 1:4:1 olduğu numunelerde yükseltgenme piki daha net görülmektedir. Karbonun ise oksidasyonu daha kolaylaştırdığı her iki grafikten de anlaşılmaktadır. Bu sıcaklık aralığında ise organik safsızlıklardan dolayı ayrışma görülmektedir. 700-800°C arasındaki sıcaklıklarda ise indirgenme ve kısmi bir madde kaybı gerçekleşmektedir. Buradan sonraki sıcaklıklarda kristalizasyon sıcaklığından dolayı kütle kaybı olmazken, 800°C seçilen sentez sıcaklığının buna uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 3.4. $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}} = 1/4/1$ olan LiMnBO₃ ve karbon kaplı LiMnBO₃/C katot aktif maddelerinin TGA grafiği



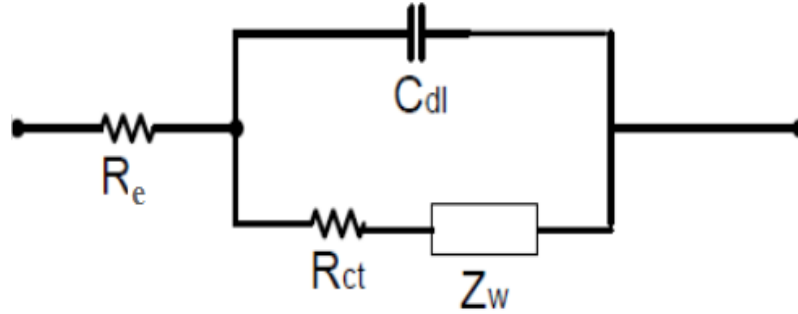
Şekil 3.5. $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}} = 1/4/2$ olan LiMnBO₃ ve karbon kaplı LiMnBO₃/C katot aktif maddelerinin TGA grafiği

3.1.5. Elektrokimyasal sonuçlar

3.1.5.1. Empedans ölçümleri

LiMnBO₃'a ait empedans analizleri 1 MHz ile 0,5 Hz arasında ölçülmüştür. Pil hücresi olarak hazırlanan örneklerin lityuma karşı empedans ölçümleri glove box içerisinde, simetrik olarak hazırlanan numunelerin iletkenlik ölçümleri ise argon gazı ortamındaki hücrede 25-60°C arasında ölçülmüştür.

Elektrokimyasal hücredeki negatif ve pozitif elektrotların ayrı ayrı incelenebilmesi için yarı hücre analiz yöntemi kullanmak gerekmektedir. Sistemin bütünlüğünü bozmadan veri elde edebilmek için sistemi bir bütün olarak analiz etmek gerekmektedir. Bunun için de eşdeğer devre elemanları kullanılmaktadır. Şekil 3.6'da bir empedans grafiği ve bunun eşdeğer devresi aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.6. Randles tarafından önerilen ve yaygın bir şekilde kullanılan klasik hücre modeli (Greef ve Peat, 1985)

Şekil 3.6'daki eşdeğer devrede; R_e elektrolit direncini, R_{ct} yük transfer direncini, Z_w Warburg empedansını, C_{dl} ise çift tabaka kapasitansını göstermektedir.

Kinetik kontrollü reaksiyonlarda ortaya çıkan dirençlerden biri, yük transfer direncidir. Potansiyel, anodik ve katodik akımın eşitlendiği yerde durur ve yeni bir parametre olan yük transfer direnci (R_{ct}) ortaya çıkmaktadır. Yük transfer direnci; reaksiyona, sıcaklığa, konsantrasyona ve uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir.

Potansiyel ve akım arasındaki genel ilişki;

$$i = i_0 \left(\frac{C_o}{C_o^*} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \left(\frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right) \right) \quad (3.1)$$

olarak ifade edilir ve i_0 akım yoğunluğunu, C_o elektrot yüzeyindeki yükseltgen konsantrasyonu, C_o^* bulk (yoğun) bölgesindeki yükseltgen konsantrasyonu, C_R elektrot yüzeyindeki indirgen konsantrasyonunu, η açık devre potansiyeli ile uygulanan potansiyel arasındaki potansiyel farkını, F Faraday sabitini, T sıcaklığı, R gaz sabitini, n alınan-verilen elektron sayısını, α reaksiyon derecesini simgelemektedir.

Bulk bölgesindeki konsantrasyon , elektrot yüzeyindeki konsantrasyonla eşit yani $C_o=C_o^*$ ve $C_R=C_R^*$ olduğunda ise denklem;

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir ve Butler-Volmer denklemi olarak adlandırılır.

Aşırı gerilimin çok düşük olduğu ve sistemin denge durumundaki yük transfer direnci;

$$R_{ct} = \left(\frac{RT}{n F i_0} \right) \quad (3.3)$$

ile ifade edilir. Yük transfer direnci bilindiğinde, denklemden akım yoğunluğu (i_0) hesaplanabilir.

Elektrolit direnci, R_e ile gösterilip sistemin empedansında önemli bir yer tutmaktadır ve formülü aşağıda verilmektedir:

$$\sigma = \frac{\ell}{R_e A} \quad (3.4)$$

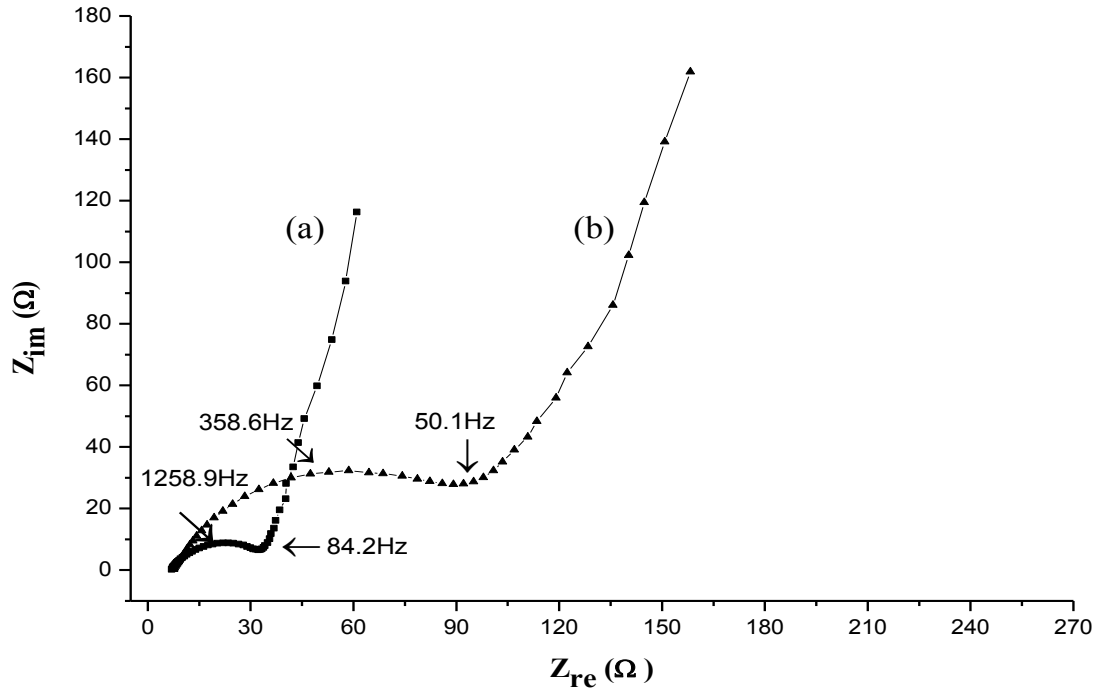
σ , iletkenliği (Siemens/cm), ℓ , elektrolitin kalınlığını (cm), A , elektrot alanını (cm²), R_e ise elektrolitin direncini (Ω) simgelemektedir.

Şekil 3.7 ve 3.8’de LiMnBO_3 katot materyalinin 1 MHz ile 0,1 Hz frekans aralığında lityuma karşı empedans ölçümleri verilmektedir. Karbon kaplanmış ve stokiometrik mol oranı $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}}=1/4/1$ ve $1/4/2$ olan materyallere ait $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO}-\%20$ PMMA- LiClO_4/Li pil hücre dirençleri sırasıyla $37,006\Omega$ ve $34,489\Omega$, karbon kaplanmayan örneklerin hücre dirençleri ise $111,74\Omega$ ve $71,255\Omega$ olarak ölçülmüştür.

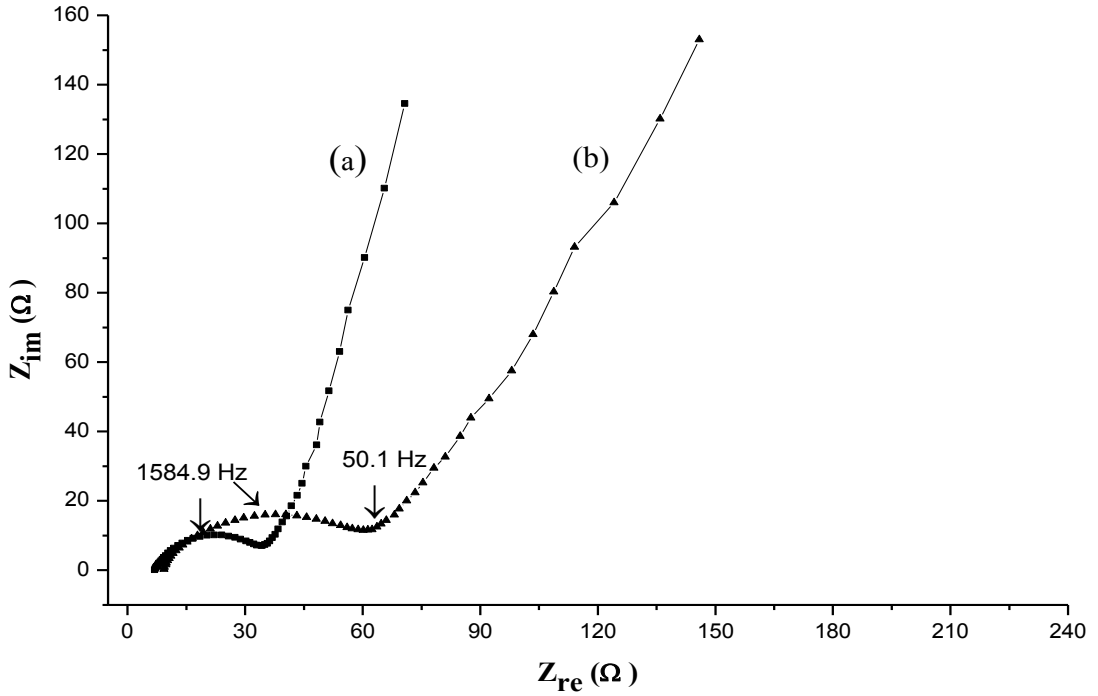
TGA ve SEM analizleriyle karbon kaplanan malzemenin istenen formda ve düzenli olduğu, kristal yapıda fazla boşluk olmamasının iletkenlik ölçümlerine de yansıdığı görülmektedir. İnce bir film şeklinde malzeme üzerine kaplanan karbon materyal üzerinde homojenizasyon sağlamış, hücre dirençleri azalmış ve dolayısıyla iletkenliği artmıştır. Bu da karbon kaplamanın materyale elektriksel iletkenliği artırıcı bir özellik kazandırdığı literatür bilgisiyle örtüşmektedir (Ceder ve diğ., 2011, Meng ve diğ., 2012).

Ayrıca bor içeriğinin artmasıyla materyaldeki kristalizasyon artmakta ve direnç değerinde de düşüş gözlemlenmektedir. Termogravimetrik analiz sonuçları da bor içeriğinin artmasıyla girişimlerin arttığını ve oluşan materyaldeki kütle kayıplarını düşürdüğünü göstermiştir. Bu da hem bor oranı arttırılmış hem de karbon kaplanan katot materyale ait hücre direncinin düşük dolayısıyla da iletkenliğin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca karbon kaplanan katot materyallerde difüzyonun daha iyi gerçekleştiği söylenebilir.

Lee ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptığı çalışmada; karbonsuz lityum mangan borat materyalinin lityuma karşı hücre direncinin yaklaşık 160Ω , karbon kaplanan materyalin hücre direncinin ise yaklaşık 65Ω olduğunu göstermiştir. Kıyaslama yapıldığında bizim çalışmamızdaki değerlerin daha düşük dirence sahip olduğu görülmektedir.



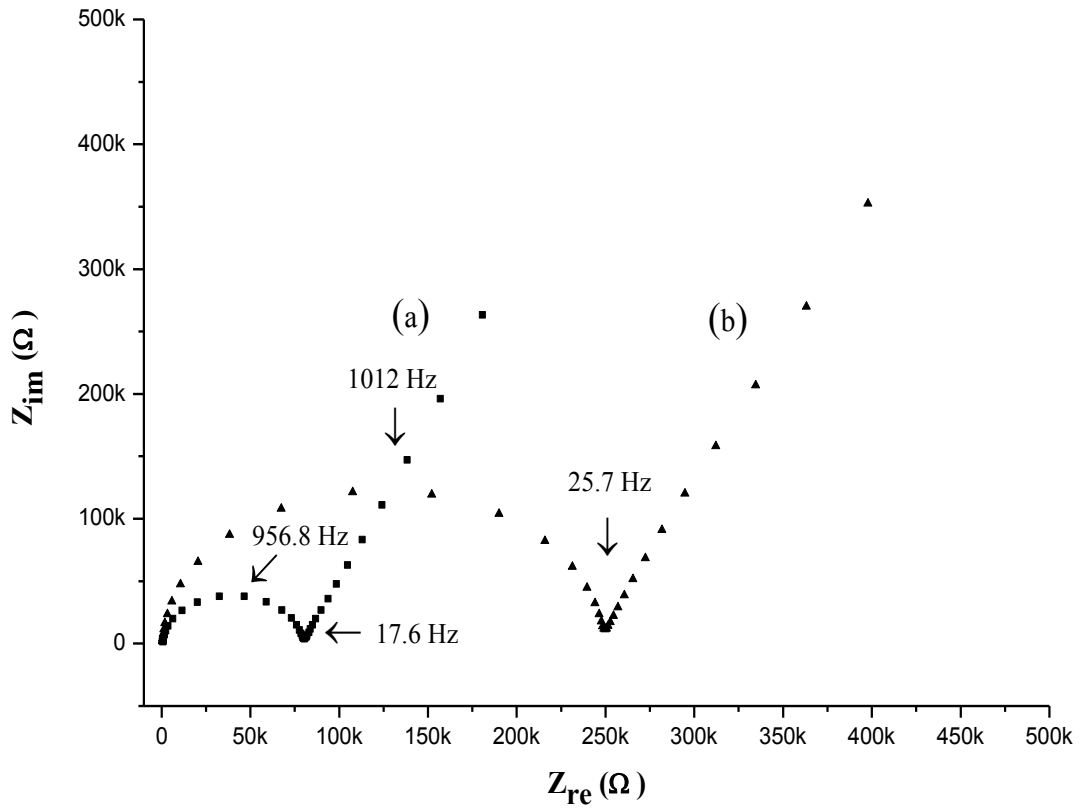
Şekil 3.7. Stokiyometrik mol oranı Li:Mn:B/1:4:1 olan karbonlu (a) ve karbonsuz (b) $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO-}\%20\text{PMMA-LiClO}_4/\text{Li}$ hücresinin empedans grafiği



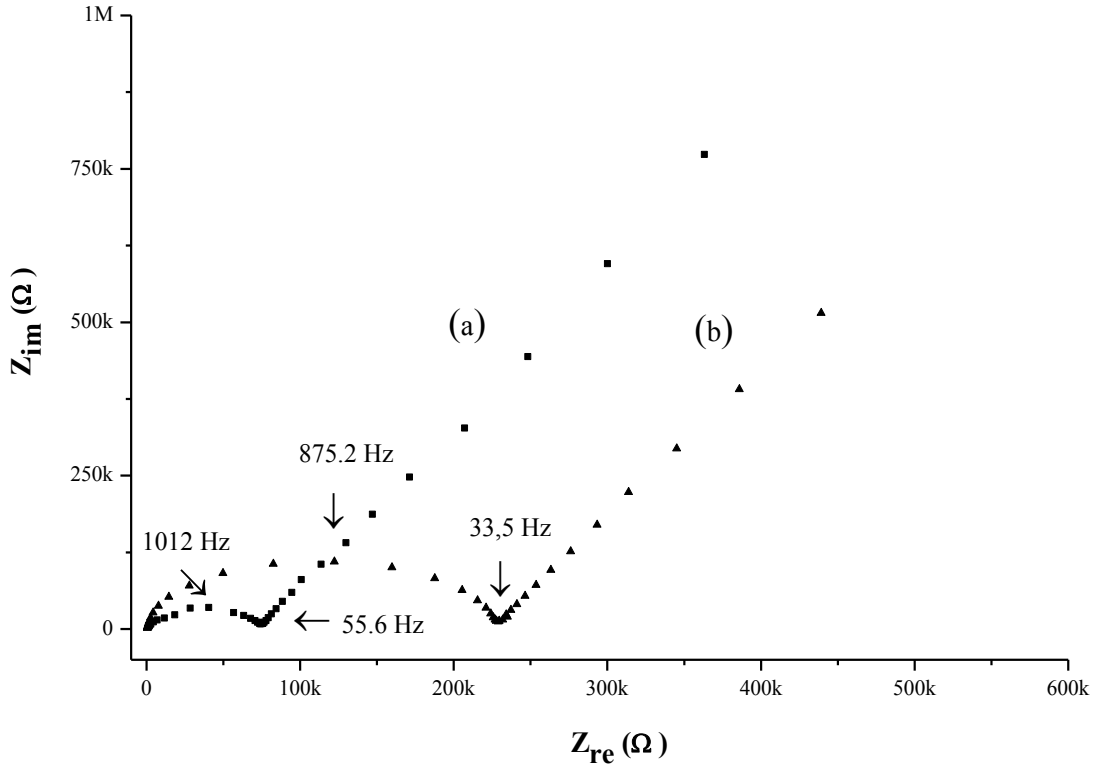
Şekil 3.8. Stokiyometrik mol oranı Li:Mn:B/1:4:2 olan karbonlu (a) ve karbonsuz (b) $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO-}\%20\text{PMMA-LiClO}_4/\text{Li}$ hücresinin empedans grafiği

Şekil 3.9 ve 3.10'da ise LiMnBO_3 katot materyallerinin simetrik ölçümleri verilmektedir. $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO-}\%20\text{PMMA-LiClO}_4/\text{LiMnBO}_3$ simetrik hücresindeki karbon kaplanmış ve stokiyometrik mol oranı $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}}=1/4/1$ ve $1/4/2$ olan materyallere ait yük transfer direçleri sırasıyla $40,05 \text{ k}\Omega$ ve $38,3 \text{ k}\Omega$, karbon kaplanmayan materyallerin yük transfer dirençleri ise $125,2 \text{ k}\Omega$ ve $112,8 \text{ k}\Omega$ 'dur.

Bulunan sonuçlar lityuma karşı empedans sonuçlarıyla uyumluluk göstermektedir. Karbon kaplanan materyallerin dirençleri daha düşük, dolayısıyla daha iletkenlerdir. Bor oranını arttırdığımızda da yapıdaki kristallik artmakta ve direnç düşmektedir. LiMnBO_3 katot materyaline ait böyle bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.



Şekil 3.9. Stokiyometrik mol oranı $\text{Li:Mn:B}/1:4:1$ olan karbonlu (a) ve karbonsuz (b) $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO-}\%20\text{PMMA-LiClO}_4/\text{LiMnBO}_3$ hücresinin empedans grafiği

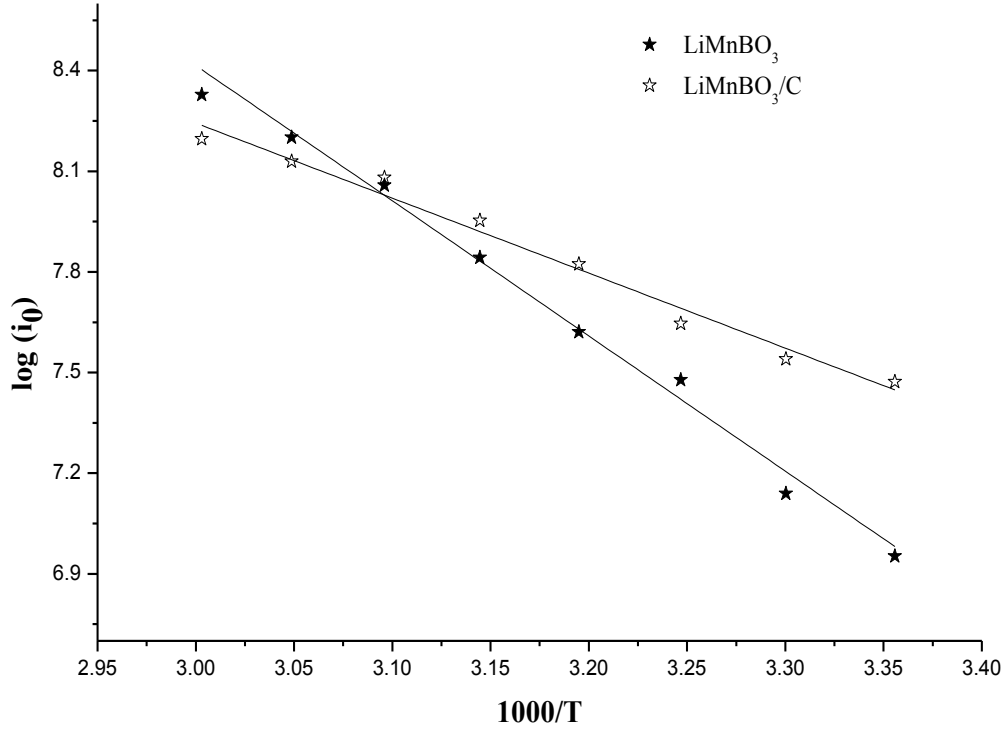


Şekil 3.10. Stokiyometrik mol oranı Li:Mn:B/1:4:2 olan karbonlu (a) ve karbonsuz (b) $\text{LiMnBO}_3/\text{PEO-}\%20\text{PMMA-LiClO}_4/\text{LiMnBO}_3$ hücrenin empedans grafiği

Şekil 3.9 ve 3.10’da gösterilen 25°C sıcaklıktaki simetrik olarak hazırlanmış hücrelerin empedans verilerinden kullandığımız polimer elektrolitin iletkenlik değeri Denklem (3.4) kullanılarak hesaplanmıştır. Yaklaşık $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ olarak hesaplanan iletkenlik değeri, 2004 yılında Çuvak’ın çalışmasıyla paralellik göstermektedir.

Kullanılan polimer elektrolit lityum manganez katot materyaliyle uyum göstermiş, argon gazı atmosferindeki simetrik hücrede 60°C ’ye kadar empedans ölçümleri analiz edilmiştir. Elde edilen yük transfer dirençlerinin yarısı hesaplanarak, katı hal yöntemiyle sentezlenen LiMnBO_3 katot materyaline ait yük transfer direnci bulunmuş ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri kıyaslanmıştır.

Ayrıca bütün örneklerdeki empedans grafiklerinden lityum difüzyonunun gerçekleştiği net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.11. Simetrik LiMnBO₃ ve karbon kaplı LiMnBO₃/C materyalinin sıcaklığa bağlı akım yoğunluğu grafiği

25-60°C arasında sıcaklığa bağlı empedans ölçümlerine ait Arrhenius grafiği Şekil 3.11'de verilmektedir. Akım yoğunlukları Denklem (3.3) kullanılarak empedans ölçümlerinden elde edilen yük transfer dirençleri kullanılarak hesaplanmış ve sıcaklığa karşı grafikler çizdirilmiştir.

Denklem (3.3)'te görüldüğü üzere, akım yoğunluğu ile yük transfer direnci arasında ters orantı bulunmaktadır. İletkenlik ile direnç arasında da ters orantı olduğundan, akım yoğunluğu ile iletkenlik arasında bağlantı kurabiliriz.

Karbon kaplanmış lityum mangan borat katot materyalinin direncin daha düşük olduğu dolayısıyla iletkenliğinin daha yüksek olduğu Şekil 3.11'den görülmektedir. Sıcaklık artışı ile her iki kompozit maddenin de iletkenliğinde artış görülmektedir ve iki materyalde de lineer doğrular elde edilmiştir.

3.1.5.2. Dönüşümlü voltammetri ölçümleri

Farklı bor oranlarına sahip karbonlu ve karbonsuz LiMnBO₃ katot materyallerinin dönüşümlü voltammogramları 0,2 mV/sn tarama hızı ile ölçüldü.

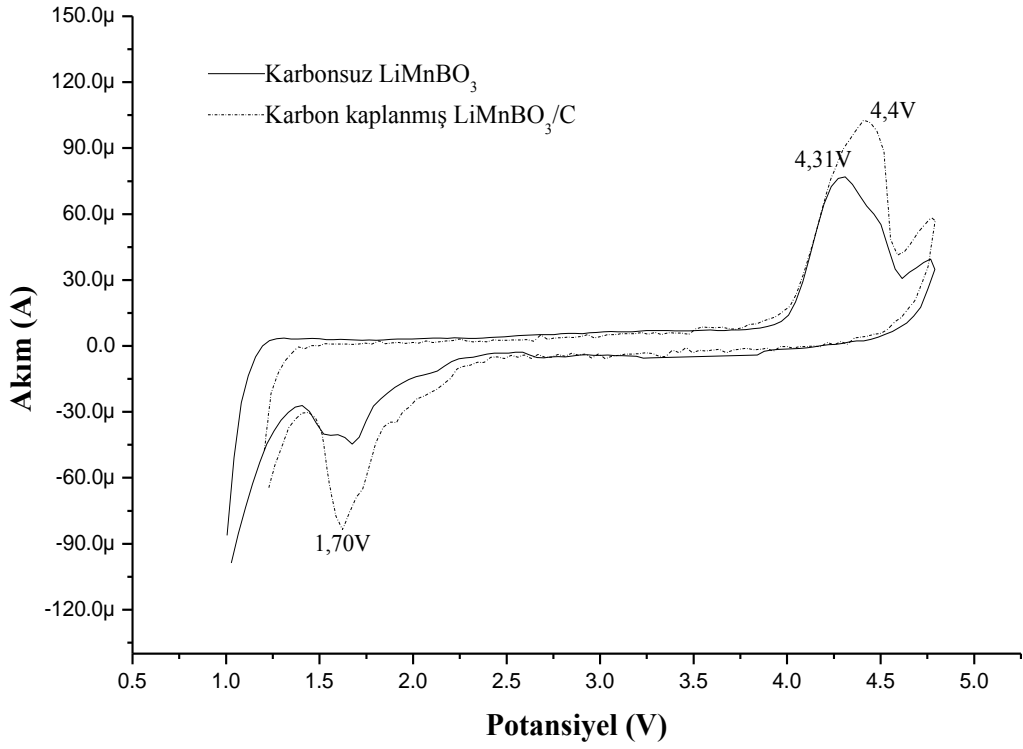
Dönüşümlü voltametri grafiklerinden görüldüğü gibi Mn⁺²/Mn⁺³ yükseltgenme ve indirgenme pikleri literatüre uygun bir şekilde yaklaşık 4,4V ve 1,7V civarında gerçekleşmektedir (URL-1, Guyomard ve diğ., 2001)

LiMnBO₃ katot maddelerinin dönüşümlü voltammetri sonuçlarına bakıldığında karbon kaplanan örneklerde pik akımları daha büyük ve keskin olduğu gözlemlenmektedir. Bor miktarının artırılması da pik akımının daha yüksek değere ulaştığını, Şekil 1.12 ve Şekil 1.13 kıyaslandığında bor oranının fazla olduğu katot materyalde yükseltgenme ve indirgenme pikleri daha keskin görülmektedir.

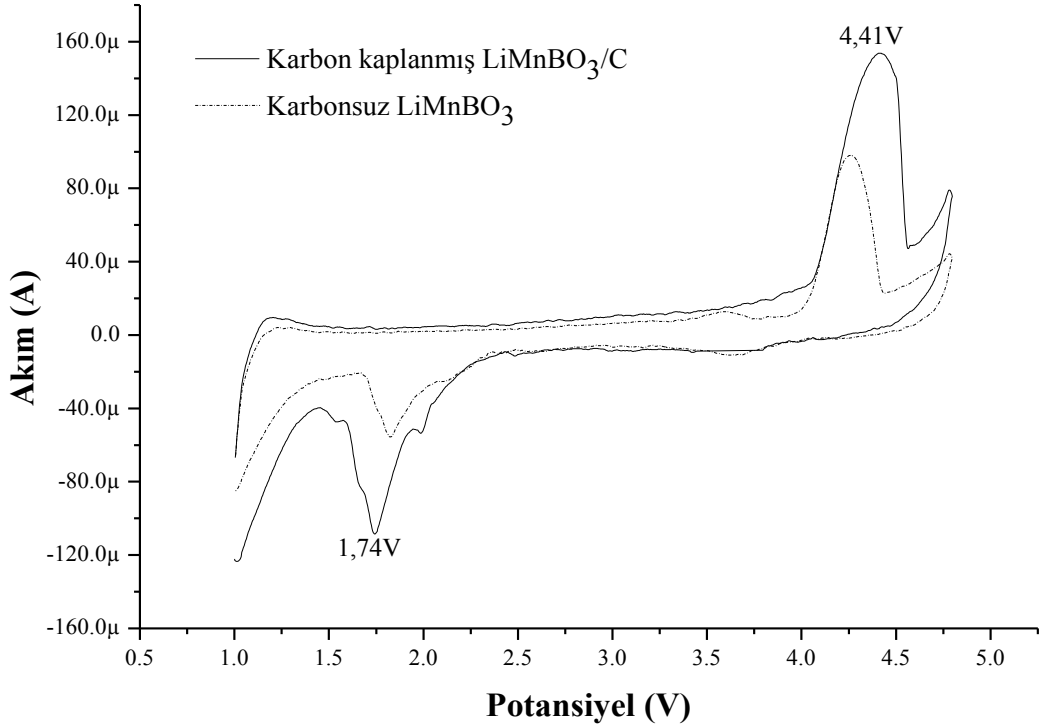
Ayrıca pik akımlarına bakıldığında bor içeriği artırılan numunelerde yüksek bir akım değeri görülmektedir. Bu alanın büyümesi ve dolayısıyla yüksek kapasite elde edilebileceği anlamına gelmektedir.

Şekil 1.12'de karbonsuz materyalde 4,25V olarak ölçülen yükseltgenme pikinin karbon kaplamayla 4,41V'a, indirgenme pikinin ise 1,82V'dan 1,74V'a kaymıştır. Bu da katot materyaldeki elektrokimyasal potansiyel penceresinin genişlediğini göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar ışığında, lityum mangan borat katot materyalinde bor oranını arttırdığımızda ve karbon kapladığımızda dönüşümlü voltammetride daha yüksek bir pik akımı ve karbon kaplamaya bağlı olarak daha keskin bir pik görülmektedir. Fiziksel karakterizasyonlar ve kronopotansiyometrik ölçümlerin sonucu da stokiyometrik mol oranı $n_{Li}/n_{Mn}/n_B=1/4/2$ olan katot materyaldeki bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 3.12. $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}} = 1/4/1$ olan LiMnBO_3 ve karbon kaplı LiMnBO_3/C katot aktif maddelerinin $0,2 \text{ mV/sn}$ hızdaki dönüşümlü voltammetri grafiği



Şekil 3.13. $n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}}/n_{\text{B}} = 1/4/2$ olan LiMnBO_3 ve karbon kaplı LiMnBO_3/C katot aktif maddelerinin $0,2 \text{ mV/sn}$ hızdaki dönüşümlü voltammetri grafiği

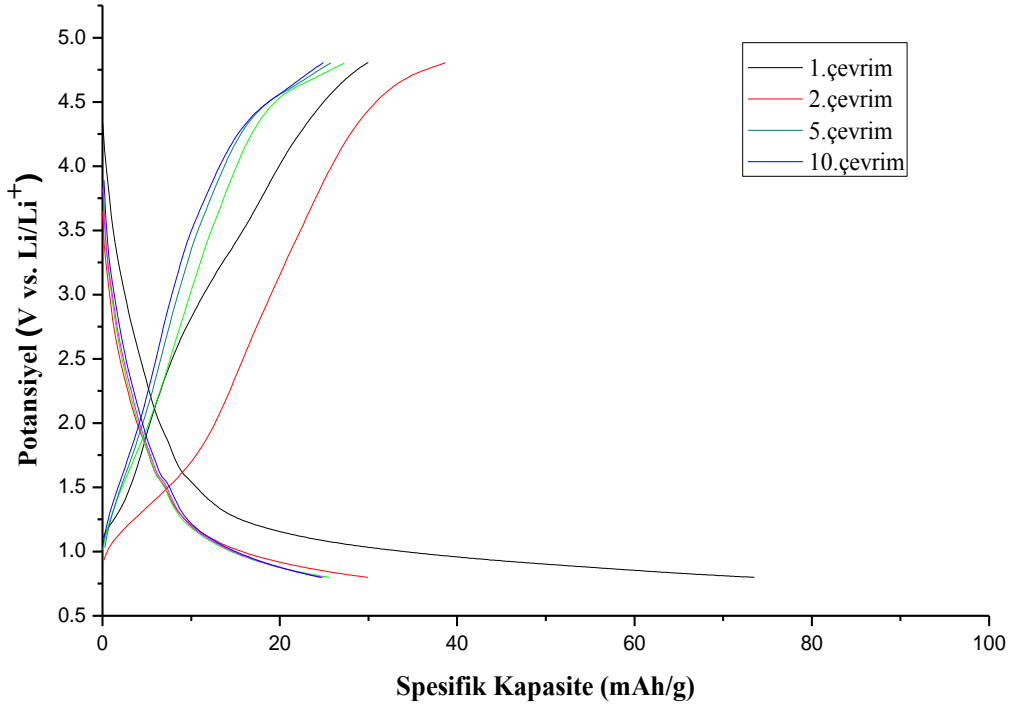
3.1.5.3. Kronopotansiyometrik ölçümler

Lityum manganez borat katot materyaline ait kapasite testleri kronopotansiyometrik teknikle, 0,8 - 4,8V aralığında materyalin ağırlığı göz önünde bulundurularak 0,1C deşarj akımı uygulanarak ölçülmüştür.

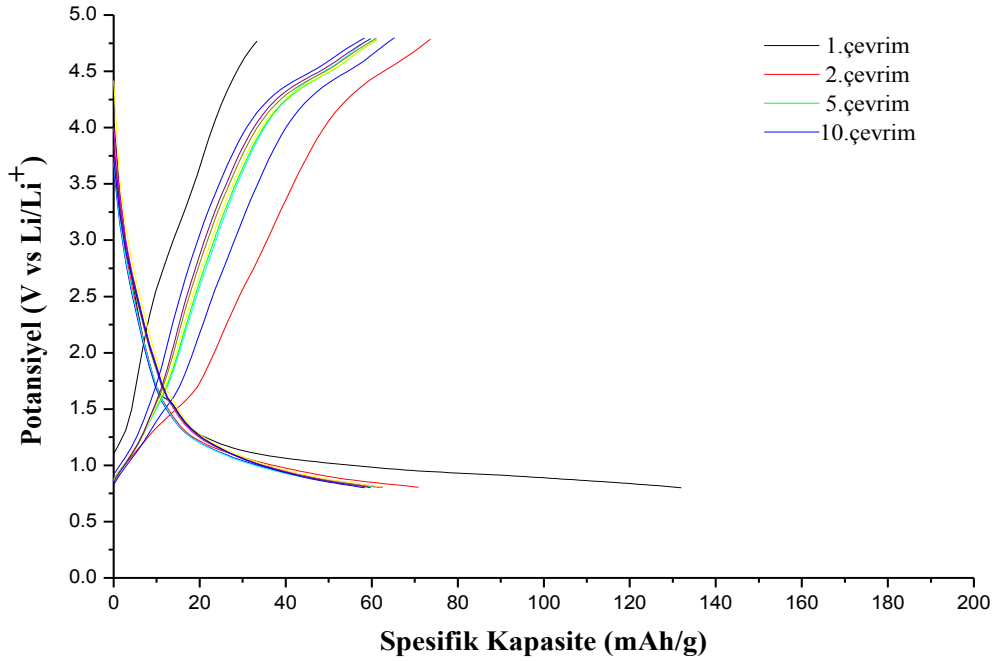
Karbon kaplanmayan LiMnBO_3 katot aktif maddelerinin kapasite testlerine bakıldığında, Li:Mn:B stokiyometrik oranı 1:4:1 olan numunede ilk çevrimde 70,33 mAh/g kapasite elde edilirken bu değer 10. çevrimde 22,5 mAh/g değerine düşmektedir. Bor oranını arttırdığımız numunede ise ilk çevrim 102,23 mAh/g kapasite değerine ulaşılırken, 10. çevrim sonunda spesifik kapasite 30,7 mAh/g olmuştur.

Elektriksel olarak iletkenlik kazandırmak ve daha iyi çevrim performansı göstermesi amacıyla karbon kaplanan LiMnBO_3 katot aktif maddelerinin çevrim performanslarına baktığımızda ise, Li:Mn:B stokiyometrik oranı 1:4:1 olan numune ilk çevrimde 133,5 mAh/g değerine ulaşırken, 10. çevrim sonunda kapasite değeri 60 mAh/g olarak ölçülmektedir. Karbon kaplanan elektrotlarda bor oranını arttırdığımızda ise ilk çevrimde 180,15 mAh/g'a çıkmış ve 10 çevrim sonunda 85 mAh/g seviyelerinde kararlı olarak görülmektedir.

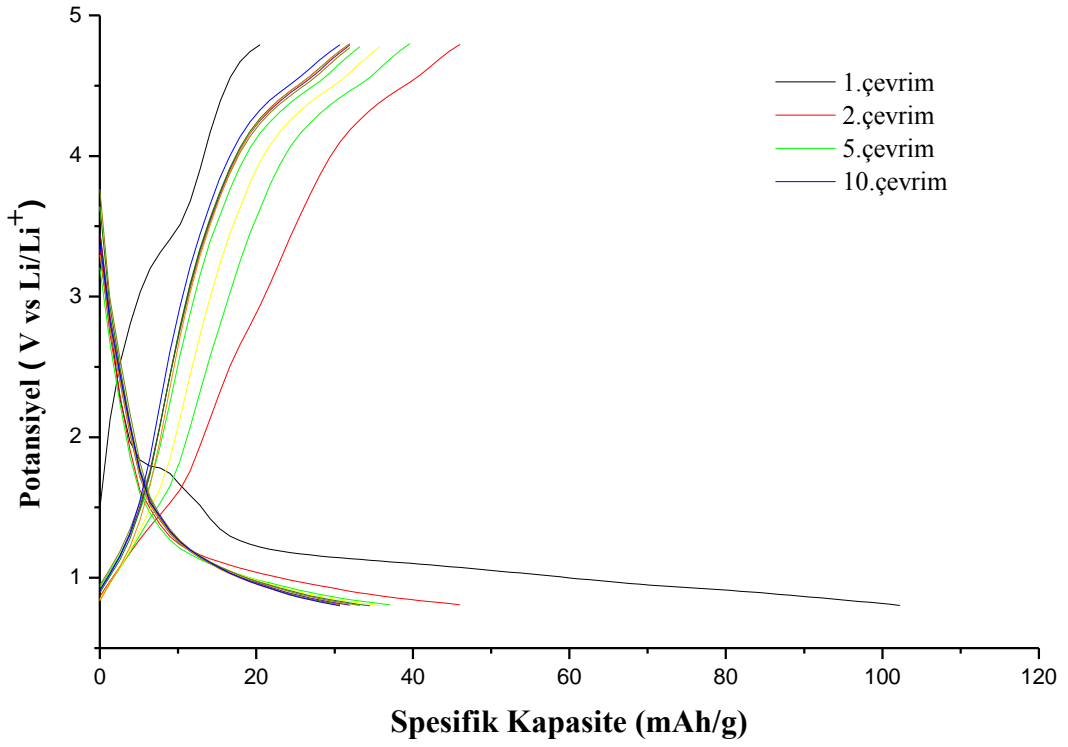
Sukroz kullanılarak kaplanan lityum manganez borat katot materyallerinin hem bor oranı 1 hem de bor oranı 2 olan örneklerin spesifik kapasitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. FT-IR, yüzey görüntüleri ve termogravimetrik analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi bor içeriğinin arttırılması ve karbon kaplama yönteminin kullanılmasıyla bor ve karbon etkileşimi daha yüksek olmakta ve bu da spesifik kapasiteye yansımaktadır.



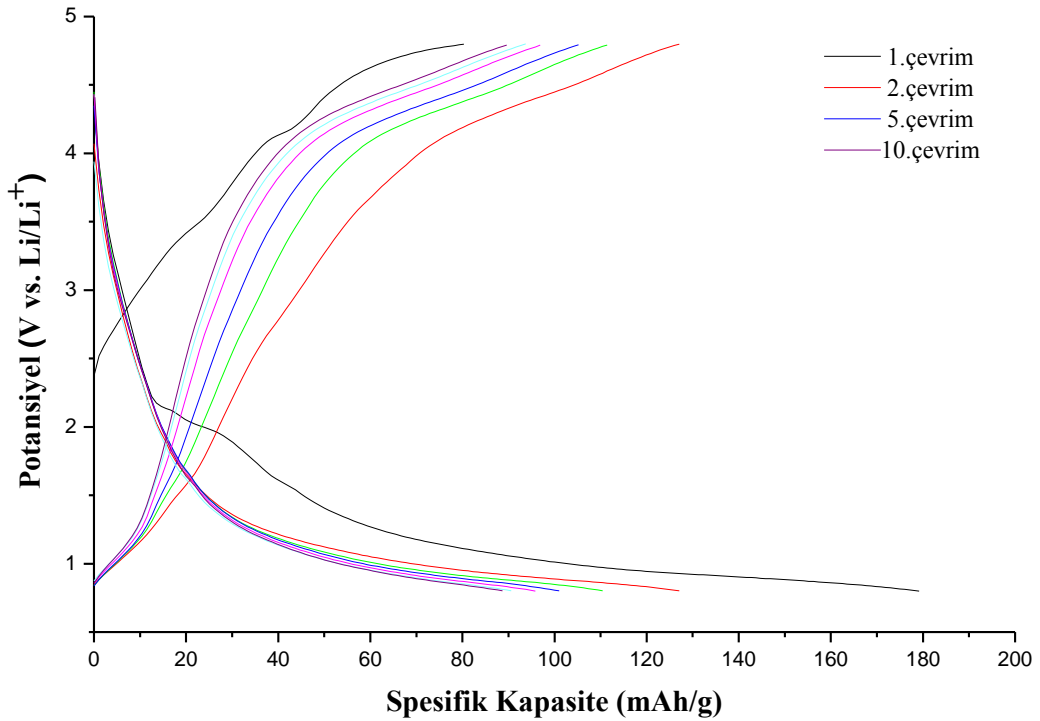
Şekil 3.14. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/1$ olan karbonsuz $LiMnBO_3$ katot aktif maddesinin 0,1C hızında şarj-deşarj eğrileri



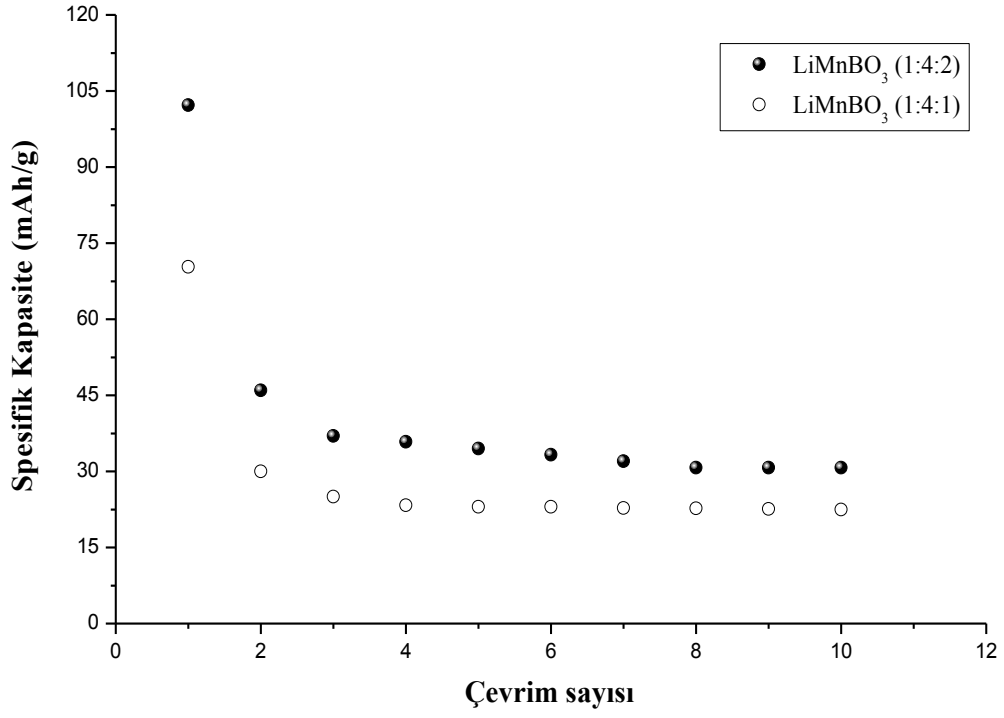
Şekil 3.15. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/1$ olan karbon kaplanmış $LiMnBO_3$ katot aktif maddesinin 0,1C hızında şarj-deşarj eğrileri



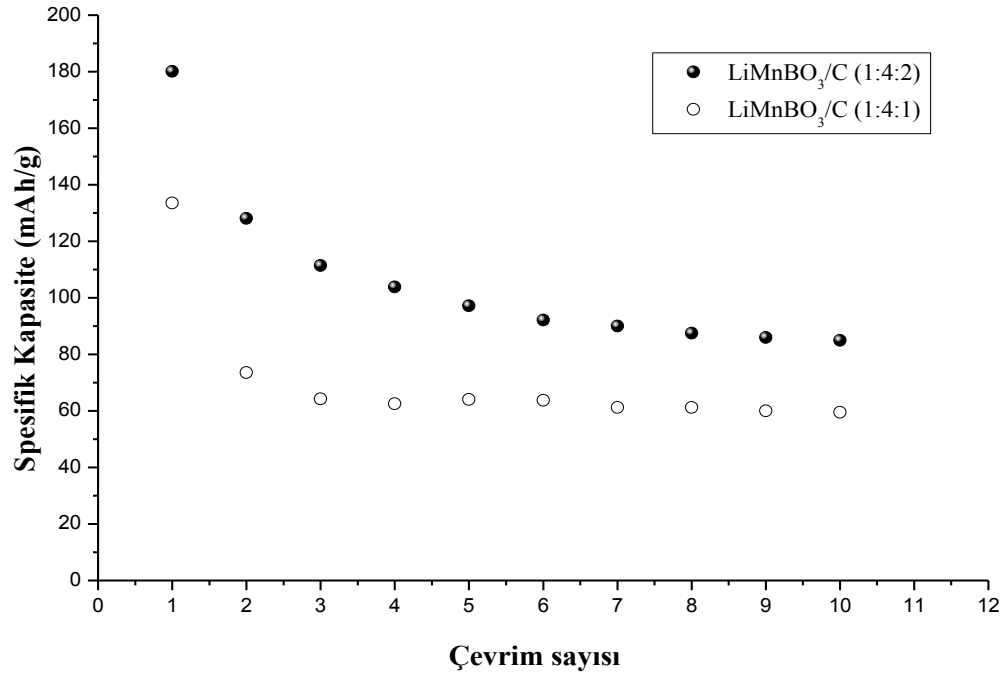
Şekil 3.16. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B=1/4/2$ olan karbonuz $LiMnBO_3$ katot aktif maddesinin 0,1C hızında şarj-deşarj eğrileri



Şekil 3.17. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B=1/4/2$ olan karbon kaplanmış $LiMnBO_3$ katot aktif maddesinin 0,1C hızında şarj-deşarj eğrileri



Şekil 3.18. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/1$ ve $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/2$ olan karbonsuz $LiMnBO_3$ katot aktif maddelerinin 0,1C hızında çevrim performansları



Şekil 3.19. $n_{Li}/n_{Mn}/n_B = 1/4/1$ ve $1/4/2$ olan karbon kaplanmış $LiMnBO_3$ katot aktif maddelerinin 0,1C hızında çevrim performansları

3.2. LiFePO₄ Maddesinin Sonuçları

3.2.1. FT-IR analizleri

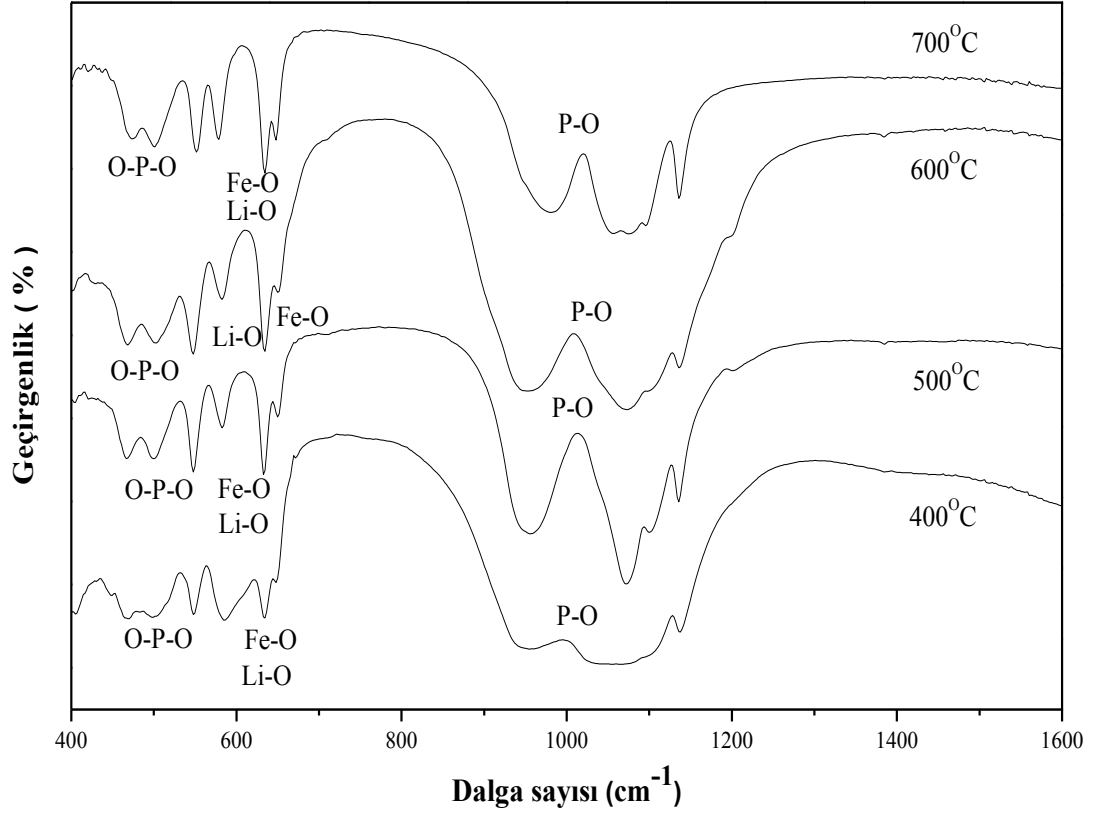
Sentezlenen LiFePO₄ kompozit maddelerine ait piklerin bulunduğu 400-1600 cm⁻¹ aralığındaki IR spektrumları Şekil 3.20’de görülmektedir.

Şekil 3.20’ye bakıldığında karakteristik IR piklerinin 450-650 cm⁻¹ ve 950-1250 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında dağıldığı görülmektedir.

Yaklaşık 590 ve 635 cm⁻¹’deki pikler Fe-O bağlarının moleküler simetrik titreşimlerini göstermekte ve bu pikler FeO₆ birimlerinden kaynaklanmaktadır.

1150-1250cm⁻¹ aralığında olan pikler PO₃ birimlerinin gerilme titreşimlerine aittir. 400-600 cm⁻¹ arasındaki pikler ise (PO₄)³⁻ okzoanyonlarının bağlarıyla ilişkilendirilmektedir (Julien, 2012). 463 ve 601 cm⁻¹’deki pikler simetrik O-P-O bağlarını temsil ederken, yaklaşık 540 cm⁻¹’deki pikler asimetrik O-P-O bağlarına karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1135 cm⁻¹’deki pikler ise simetrik P-O bağlarına işaret etmektedir. Yaklaşık 1015 cm⁻¹ dalgasayısında gelen pikler ise serbest fosfat iyonlarına ait P-O bağlarına aittir (Koleva ve diğ., 2008).

Özellikle 500°C ve 600°C’de sentezlenen materyallerde yaklaşık 1235 cm⁻¹’de pikin bulunduğu, bu pikin 700°C’de sentezlenen örnekte gözlenmemektedir. Bunun FePO₄’e ait bir pik olduğu, düşük sıcaklıklarda sentezlenen lityum demir fosfat katot materyalinde lityumun tam olarak yapıya giremediğini göstermektedir (Julien, 2006). 700°C sıcaklıkta sentezlenen materyalde istenen yapının oluştuğu, diğer sıcaklıklardaki safsızlıkların giderildiği görülmektedir.



Şekil 3.20. Farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş LiFePO₄ katot aktif maddelerinin IR spektrumları

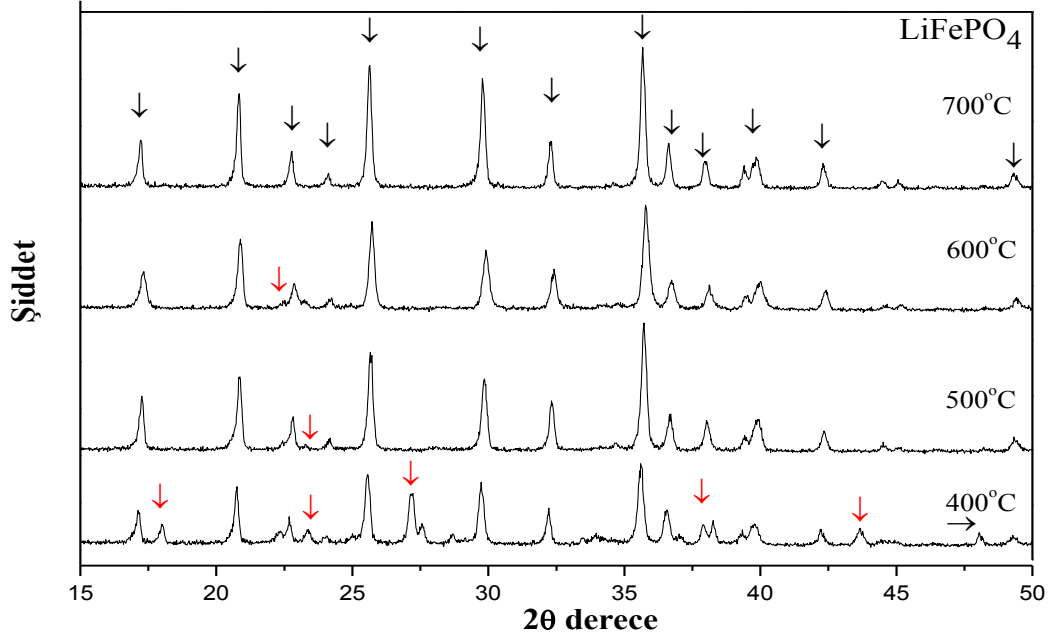
Lityum-oksijen etkileşimleri genel olarak; 500-550 cm⁻¹ arasındaki bir bölgede, yaklaşık 780 cm⁻¹ civarında zayıf olarak ve yaklaşık 1010 cm⁻¹'lerdeki bölgelerde gözlenmekte ve birinci bölgede demir ve fosfat bantlarının pikleriyle çakışmalarla LiFePO₄ materyali oluşmaktadır. Demir-oksijen bağlarının olduğu dalgasıyısı aralığındaki bölgede lityum-oksijen bağları da çakışarak 700°C sıcaklıktaki lityum demir fosfat katot materyalinde yaklaşık 550 cm⁻¹'deki pikte belirginleşme gözlemlenmektedir.

Sonuç olarak; 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C'de sentezlenen LiFePO₄ katot materyallerine ait pikler bütün örneklerde net bir şekilde görülmektedir. Yüksek sıcaklık bölgesine çıkılmasıyla yapının kararlı bir şekilde oluştuğu ve bunun da sonuçlara yansıdığı görülmektedir.

3.2.2. XRD analizleri

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen LiFePO_4 kompozit maddelerinin X-ray kırınım desenleri $15-50^\circ$ arasında gözlenmektedir.

Şekil 3.21'deki X-ray kırınım deseni ölçümlerine bakıldığında tüm kompozit maddelerin aynı kristal yapıda oluştuğunu söyleyebiliriz. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen numunelere ait ölçümler kıyaslandığında, 400°C 'de sentezlenen LiFePO_4 'te bazı safsızlıklar olduğu 26° ve 48° civarlarındaki piklerden görülmektedir. Fakat sinterleme sıcaklığı arttırdıkça yapıdaki Fe_2P ve Li_3PO_4 gibi safsızlıkların kaybolduğu ve istenen kristal yapının oluştuğu gözlemlenmektedir. Düşük sıcaklıklardaki safsızlıklar Şekil 3.21'de kırmızı okla gösterilmektedir. 700°C 'de piklerde şiddetin artmakta ve istenen olivin yapısı elde edilmekte ve literatürle de uyumaktadır. Kapasite testi sonuçlarından da bu derecedeki sıcaklığın uygun sentezleme sıcaklığı olduğu söylenebilir. FT-IR sonuçlarında da görülen bazı FePO_4 'e ait pikler 400°C , 500°C ve 600°C sıcaklıklarında görülmektedir. Yapıya lityumun nüfuz etmesiyle istenen olivin yapısının elde edildiği görülmüştür (Takahashi ve diğ., 2001).

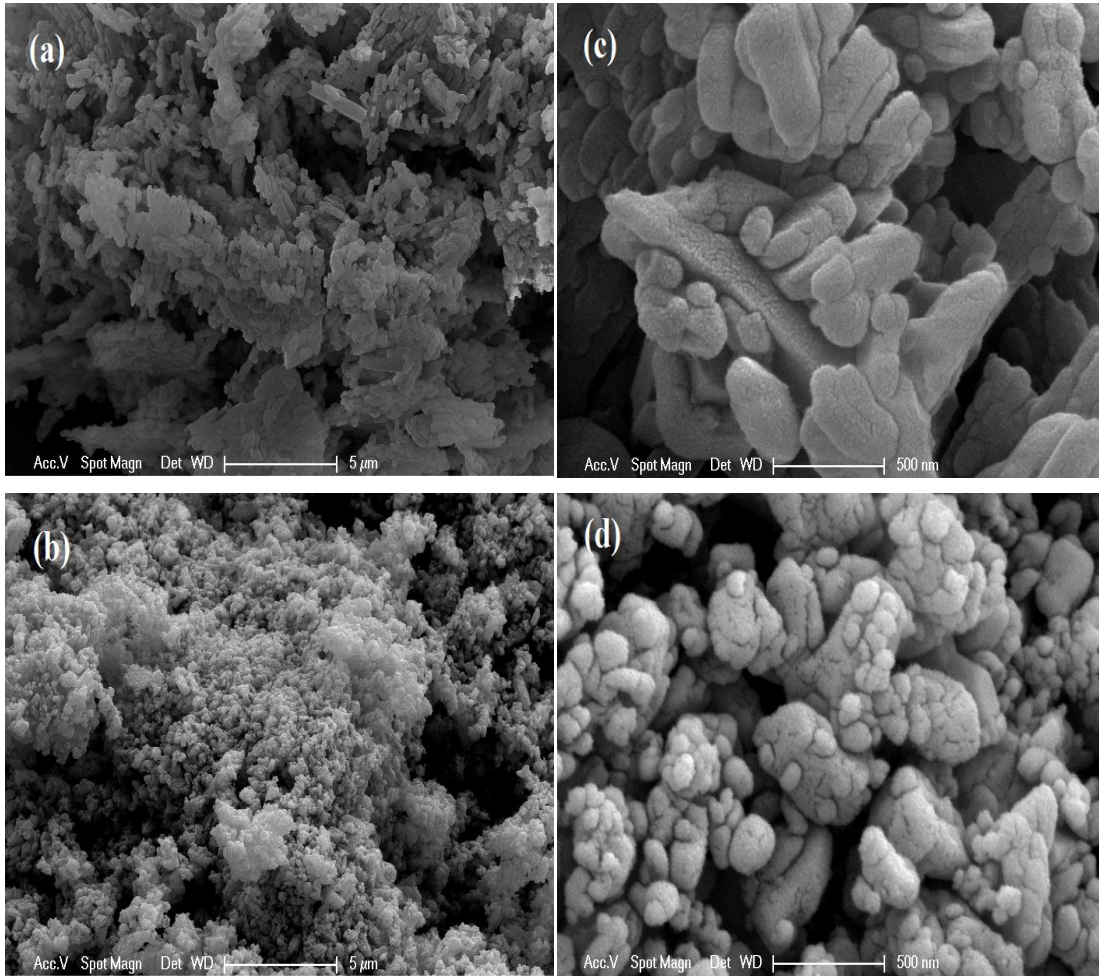


Şekil 3.21. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen LiFePO_4 katot aktif maddelerine ait X-ray kırınım desenleri

3.2.3. SEM analizleri

Toz halindeki LiFePO_4 katot maddeleri iletken karbon ile kaplanarak taramalı elektron mikroskobunda yüzey görüntüleri çekilmiştir.

Şekil 3.22'de LiFePO_4 katot materyaline ait hidrotermal sentez sonrası ve sinterleme sonrası yüzey görüntüleri $5\ \mu\text{m}$ ve $500\ \text{nm}$ kesit alanlarında verilmiştir. Hidrotermal sentez sonrasında taneciklerin daha büyük olduğunu ve sinterleme sonrasına göre daha düzensiz olduğunu görülmektedir. Karbon kaplanması amacıyla sukroz ile birlikte öğütüldükten sonra sinterlenen numunelerde ise öğütmeye bağlı olarak daha küçük taneciklerin oluştuğu Şekil 3.22d'deki görüntüden anlaşılmaktadır. Ayrıca sinterleme sonrası numunelerde daha homojen bir dağılıma gözlemlenmektedir. Karbonun kristal yapıdaki etkisi bu çalışmada da gözlemlenmektedir.



Şekil 3.22. Hidrotermal sentez sonrası (a, c) ve sinterleme sonrası (b, d) LiFePO_4 katot materyallerinin SEM görüntüleri

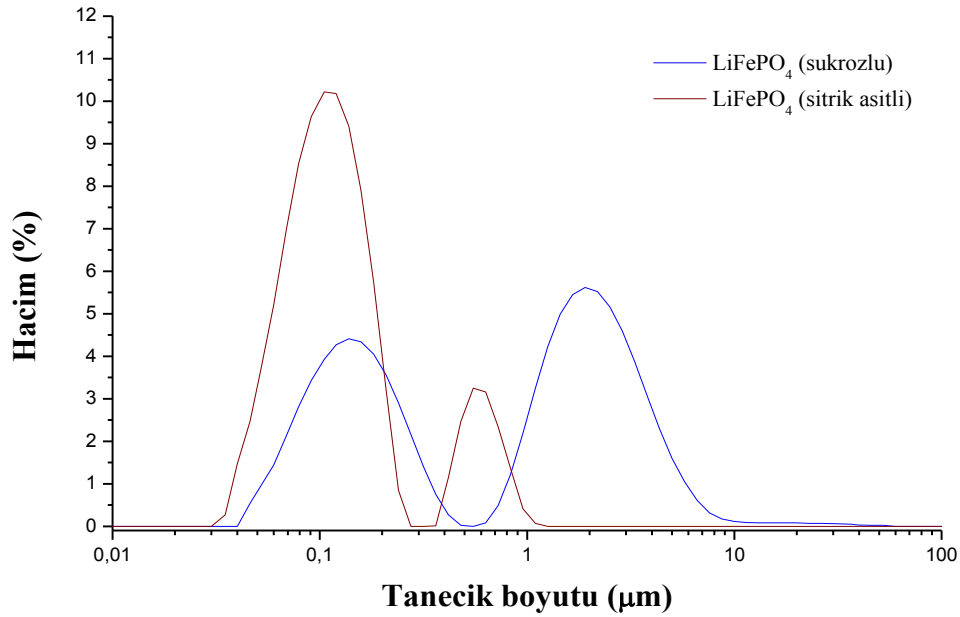
3.2.4. Tanecik Boyut Analizleri

LiFePO₄ materyallerinin tanecik boyut dağılımı su içerisinde seyreltilip, materyalin kırılma indisi (1,66-1,7) cihaza girilerek ölçülmüştür.

Sitrik asitle hazırlanan örnekte daha küçük tanecik boyuta ulaşıldığı Şekil 3.23'ten görülmektedir. Tablo 3.1'de görüldüğü gibi sitrik asitli örnekte; kompozit maddenin %10'u 64 nm, %50 si 123 nm, %75'i ise 220 nm'nin altında olduğu, sukrozlu örnekte ise %10'unun 100 nm, %50'sinin 1,23 µm, %75'inin ise 2,1 µm'nin altında olduğu görülmektedir. Sitrik asitli malzemede nanoyapıya gidildiği ve malzemenin yüzey alanının genişlediği sonucu elde edilmektedir. Tanecik boyutunun küçülmesi ve yüzey alanının büyümesi kapasiteye büyük katkı sağlamaktadır.

Tablo 3.1. 700°C'de sentezlenen LiFePO₄'a it tanecik boyut dağılım bilgileri

Madde	d (0,1) (µm)	d (0,5) (µm)	d(0,75) (µm)	d (0,9) (µm)	Derişim (%)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)
LiFePO ₄ (sukrozlu)	0,1	1,230	2,1	3,794	0,0075	21,8
LiFePO ₄ (sitrik asitli)	0,064	0,123	0,220	0,564	0,0077	54,7



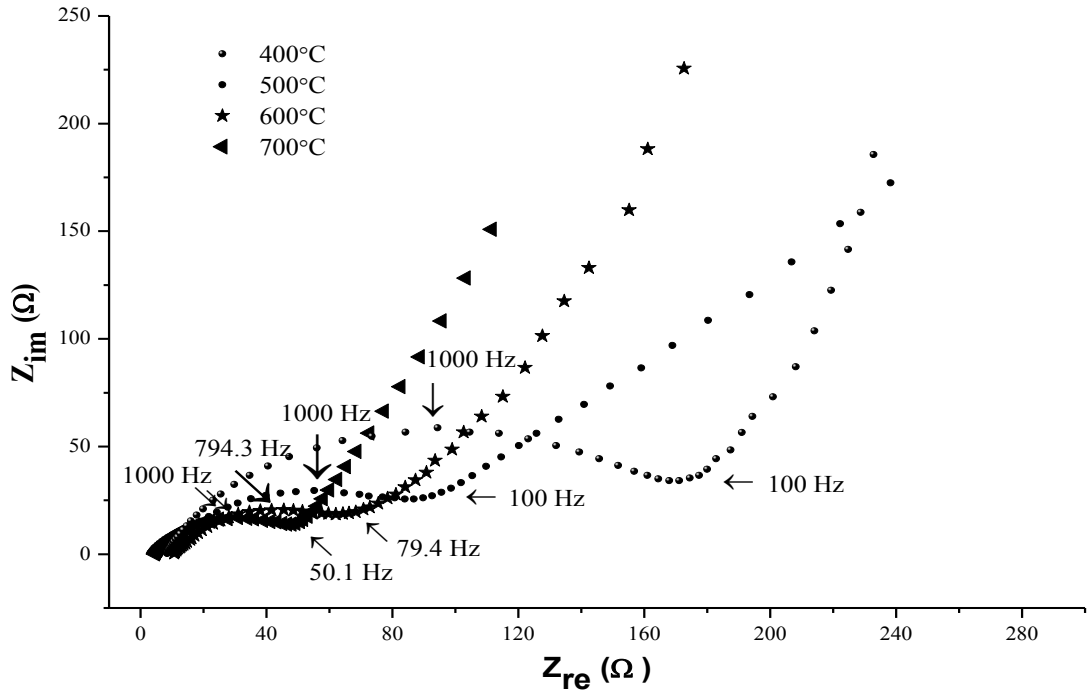
Şekil 3.23. 700°C'de sentezlenen sukrozlu ve sitrik asitli LiFePO₄ katot materyallerinin tanecik boyut dağılımları

3.2.5. Elektrokimyasal sonuçlar

3.2.5.1. Empedans ölçümleri

LiFePO₄'a ait empedans ölçümleri, düğme pil hazırlanarak lityuma karşı 1 MHz ile 0,5 Hz frekans aralığında glove box içerisinde ölçülmüş ve Şekil 3.24'te verilmektedir.

400°C, 500°C, 600°C ve 700°C sinterlenerek sentezlenen LiFePO₄ katot aktif maddelerinin empedans grafiklerine baktığımızda en yüksek direncin 400°C'de sentezlenen maddede 183Ω ile oluştuğunu görmekteyiz. Burada kristal yapı istenen seviyede olmadığından düşük iletkenlik göstermektedir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında direnç düşmekte, dolayısıyla daha yüksek iletken özellik sağlanmaktadır. 400°C, 500°C, 600°C'de sentezlenen maddelerin yük transfer dirençleri sırasıyla 104,8Ω, 86,2Ω ve 68Ω olarak ölçülmüştür. Düşük sıcaklıklarda sentezlenen materyallerin XRD ve FT-IR analizlerindeki safsızlıkların etkileri empedans ölçümlerinde direnç olarak yansımıştır.



Şekil 3.24. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen LiFePO₄ katot materyallerinin empedans grafiği

3.2.5.2. Dönüşümlü voltammetri ölçümleri

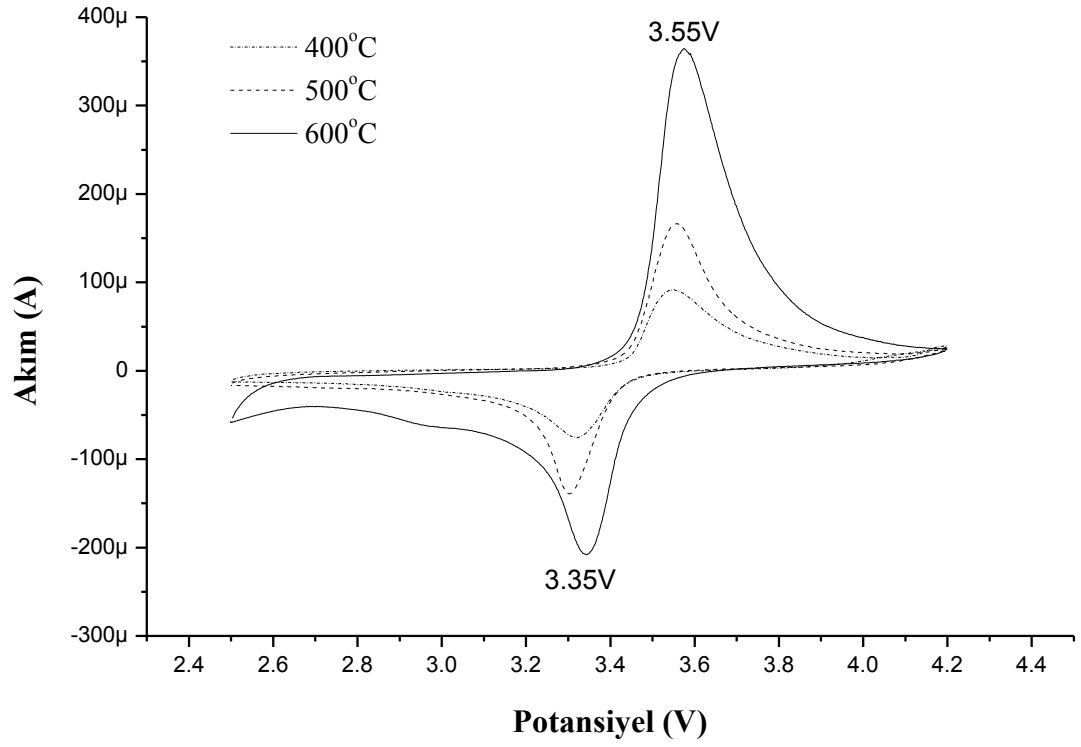
Farklı sıcaklıklarda sentezlenen lityum demir dosfat katot aktif maddelerine ait dönüşümlü voltammogramları 0,1 mV/sn tarama hızı ile 2,5V-4,2V arasında ölçülmüştür.

Şekil 3.25'te verilen LiFePO_4 katot materyaline ait dönüşümlü voltammetri grafiğinden yükseltgenme ve indirgenme pikleri net bir şekilde görülmektedir. 3,6V civarında yükseltgenme, 3,4V civarında da indirgenme piklerinin belirmesi, lityum demir fosfatın literatüre denk olarak karakteristik özelliğini yansıtmaktadır (Padhi ve diğ., 1997).

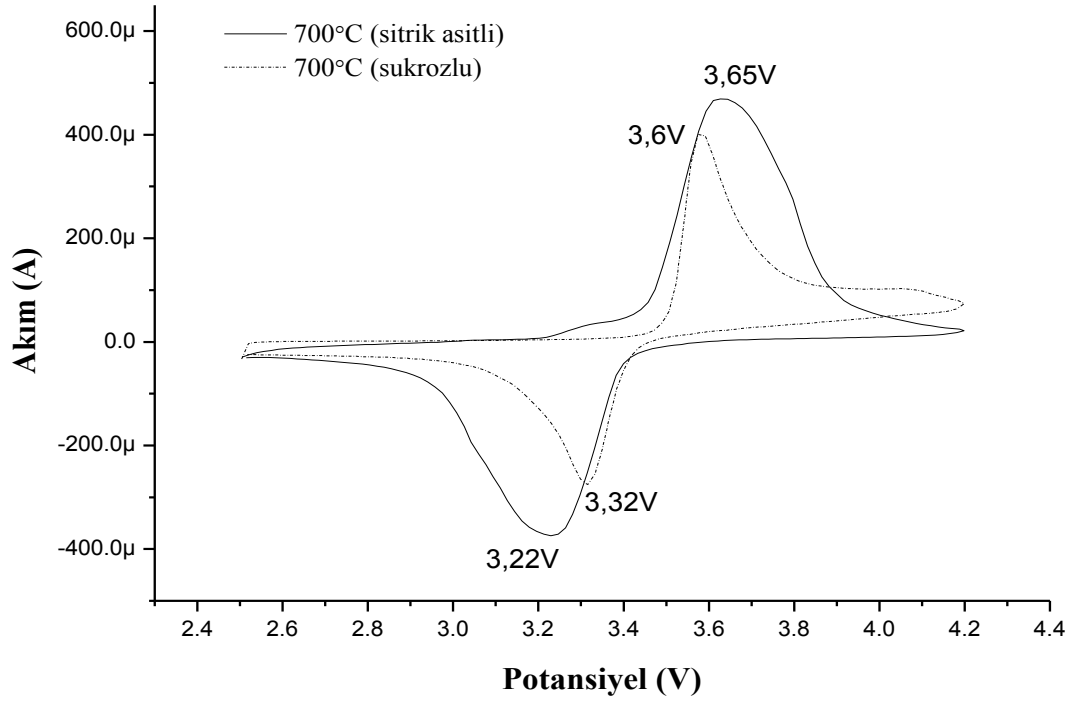
Sinterleme sıcaklığının artmasıyla pik akımında da artma gözlemlenmektedir, bu da kapasitenin artışına işaret etmektedir.

700°C'de sinterlenerek hazırlanan katot materyallerden sitrik asit kullanılan materyalin yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarının daha yüksekte olduğu şekil 3.26'da görülmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme piklerinin altındaki alanın daha büyük olmasından dolayı, daha yüksek kapasiteye ulaşması beklenmektedir. Ayrıca yükseltgenme ve indirgenme piklerinin arasında potansiyel gerilimin artması, elektrokimyasal potansiyel pencerenin genişlediğini göstermektedir.

Hem sukrozlu hem de sitrik asitli malzemedeki yükseltgenme-indirgenme pikleri lityum demir fosfata ait karakteristik bölgede belirmektedir. Dönüşümlü voltammetri sonuçlarında indirgenme ve yükseltgenmenin görülmesi, reaksiyonun tersinir olarak devam ettiğini, lityumun yapıya giriş çıkışının çevrimler boyunca devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 3.25. 400°C, 500°C ve 600°C’de sentezlenen LiFePO₄ katot maddelerinin dönüşümlü voltametri grafikleri



Şekil 3.26. 700°C’de sentezlenen sitrik asitli ve sukrozlu LiFePO₄ katot materyallerine ait 0,1 mV/sn hızla taranmış dönüşümlü voltametri grafiği

3.2.5.3. Kronopotansiyometrik ölçümler

Lityum demir fosfat katot materyaline ait kapasite testleri kronopotansiyometrik teknikle, 2-4,2V potansiyel aralığında 0,1C-0,3C-0,5C-1C-2C-5C deşarj akımı uygulanarak ölçülmüştür.

Lityum demir fosfatın kapasite testlerine ait deşarj eğrileri şekil 3.27'de verilmektedir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla katot materyalin spesifik kapasitesinde artış gözlemlenmektedir. 400°C, 500°C, 600°C, 700°C'de sentezlenen katot aktif maddelere ait spesifik kapasiteler sırasıyla; 37,5 mAh/g, 50,2 mAh/g, 77,9 mAh/g ve 130,5 mAh/g olarak hesaplanmıştır.

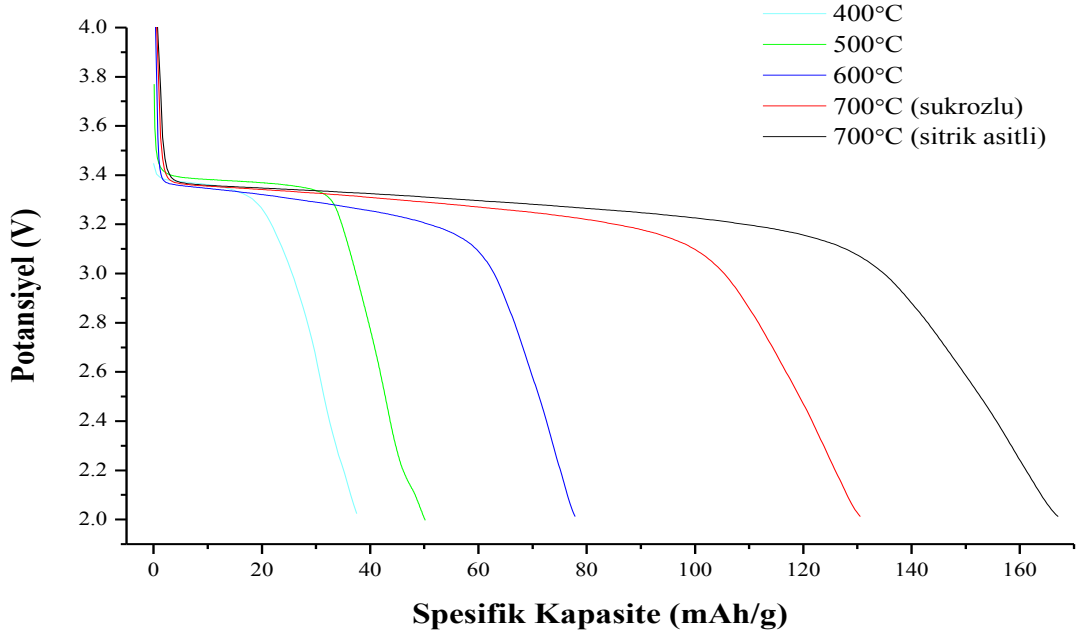
700°C sıcaklıkta sentezlenen sitrik asitli LiFePO₄ katot materyalinde ise spesifik kapasite, tanecik boyutunun küçülmesiyle 168 mAh/g kapasiteyle, teorik kapasitesi olan 170 mAh/g'a oldukça yaklaşmıştır.

700°C'de sentezlenen sukrozlu ve sitrik asitli katot aktif materyallerin çevrim performansını görmek amacıyla 100 çevrim teste tabi tutulmuş ve farklı C oranlarında kapasiteler ölçülmüştür.

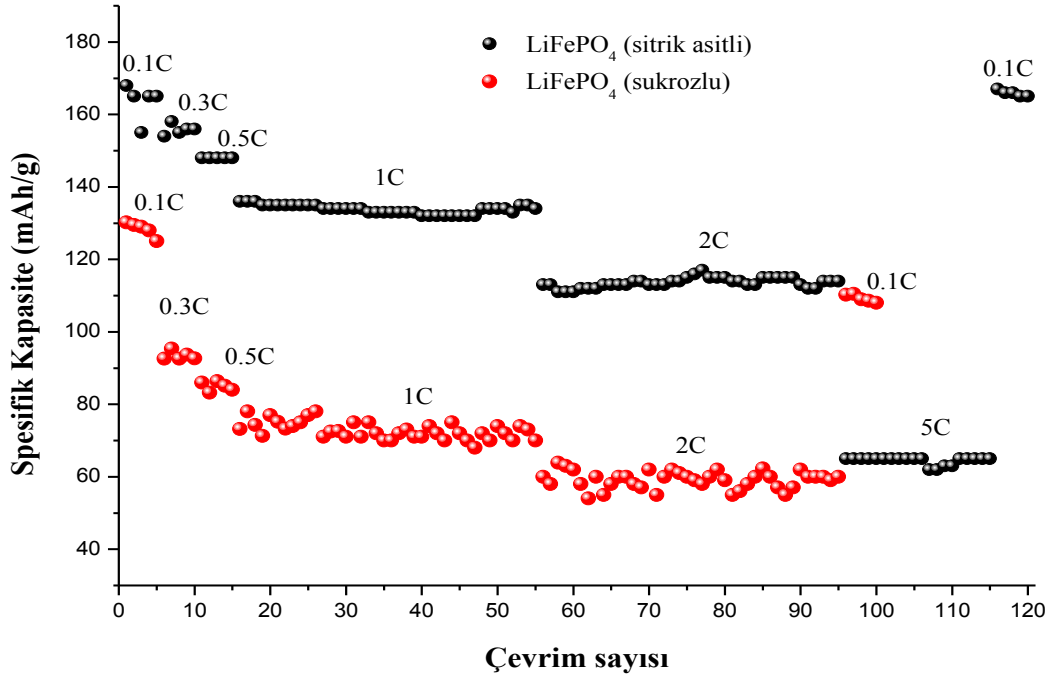
Sukrozlu LiFePO₄ katot aktif maddesinden 0,1C'de 130,5 mAh/g (5 çevrim), 0,3C'de 94 mAh/g (5 çevrim), 0,5C'de 85 mAh/g (5 çevrim), 1C'de 72 mAh/g (40 çevrim), 1C'de 60 mAh/g (40 çevrim) spesifik kapasite elde edilmiştir. Bu çevrim sonrasında tekrar 0,1C' de deşarj edildiğinde kapasite 110 mAh/g'a düşmüştür.

Sitrik asitli katot aktif maddesinin spesifik kapasitesi ise; 0,1C deşarj oranında 168 mAh/g(5çevrim), 0,3C'de 156 mAh/g (5 çevrim), 0,5C'de 148 mAh/g (5 çevrim), 1C'de 136 mAh/g(40 çevrim), 2C'de 114 mAh/g(40 çevrim), 5C'de ise 65 mAh/g(20 çevrim)'dir. Tekrar 0,1C oranında deşarj edildiğinde ise 165 mAh/g spesifik kapasite elde edilirken önemli bir kayıp olmamıştır.

0,1C oranında elde edilen 168 mAh/g ile teorik kapasiteye oldukça yaklaşarak çok iyi bir sonuç elde edilmiştir. Sukroz ve sitrik asitli örnekleri karşılaştırdığımızda ise sitrik asitli numune hem daha yüksek kapasite hem de iyi çevrim performansı sağladığı şekil 3.28'de görülmektedir.



Şekil 3.27. Farklı sıcaklıklarda (400°C, 500°C, 600°C, 700°C) sentezlenmiş ve farklı organik madde eklenmiş (sukroz ve sitrik asit) LiFePO₄ katot materyallerinin 0,1C oranındaki deşarj eğrileri



Şekil 3.28. 700°C'de sentezlenen sukrozlu ve sitrik asitli LiFePO₄ katot materyallerinin çevrim performansı

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, lityum mangan borat (LiMnBO_3) ve lityum demir fosfat (LiFePO_4) katot materyalleri sentezlenmiştir. Bu maddelerin olduğu FT-IR, XRD analizleriyle desteklenmiştir ve LiMnBO_3 materyalinde sıcaklıkla kütle kaybı ve kazancını belirlemek amacıyla TGA, yüzey görüntüleri ve tanecik boyutunu görmek için SEM analizleri kullanılırken, LiFePO_4 materyalinde ise yüzey görüntüleri amacıyla SEM, tanecik boyut dağılımını görmek amacıyla tanecik boyut analiz cihazı kullanılmıştır. Her iki katot materyal için de iletkenlik için empedans, yükseltgenme-indirgenme karakteristikleri için dönüşümlü voltammetri ve spesifik kapasitelerini belirlemek amacıyla şarj-deşarj gibi elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır.

Lityum mangan borat katot materyalinde; farklı bor oranlarında malzeme çalışması ilk defa yapılmış, bor içeriğinin artması ve karbon eklenmesiyle elektrokimyasal özelliklerinin arttığı görülmüştür. Lityum demir fosfat katot materyalinde ise, sinterleme sıcaklığının elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiş ve 700°C 'ye çıkıldığında istenen kristal yapının olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca sitrik asit kullanılan materyalde, tanecik boyutunun küçülerek yüksek C oranlarında dahi spesifik kapasitenin yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Lityum mangan borat materyalinde kullanılan borun yeryüzünde bol miktarda bulunması ve bu alanda enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi ticari olarak oldukça avantaj sağlamaktadır. Molekül ağırlığının da düşük olması teorik kapasiteyi arttırmaktadır. Lityum demir fosfat ise güvenliğinden dolayı günümüzde elektrikli araç bataryalarında da kullanılmaktadır.

Bu katot materyaller; cep telefonlarında, dizüstü bilgisayarlarda, radyolarda, hesap makinelerinde, kumandalarda, oyuncaklarda, savunma elektoniği, uydular, tıbbi alanlar ve yaşamın daha pek çok alanında tercih edilen lityum pillerde kullanılabilir.

Elde edilen bu sonuçlar, LiMnBO_3 katot materyali için farklı bor oranlarında çalışılarak malzemenin elektrokimyasal performansını artırma fikrini kazandırmıştır. Bor mekaniksel kararlılığı ve kristalizasyonu arttırmakta olmasıyla kinetik çalışmalar üzerine yoğunlaşılacaktır. Çalışmanın devamında, kapasite düşüşlerini minimuma indirmek ve sol-jel gibi farklı sentez yöntemleriyle de materyalin sentezlenmesi hedeflenmektedir. Sonuçlar katı hal sentez yöntemdekilerle karşılaştırılacaktır. Ayrıca katı hal sentez yöntemiyle de, lityum manganez borat katot materyaline geçiş metallerinin katılanarak materyali daha kararlı yapmak ve spesifik kapasiteyi artırılması düşünülmektedir.

LiFePO_4 katot materyalinde ise pH ayarlamak ve karbon kaynağı olarak kullanılan sitrik asitin spesifik kapasiteyi ve çevrim performansını arttırdığı görülmesiyle, malonik asit, okzalik asit, maleik asit, süksinik asit ve fumarik asit gibi organik asitler kullanılarak yapıyı nasıl değiştireceği ve kapasiteye nasıl etki yapacağı araştırılacaktır. Ayrıca bu materyale 2A grubu metallere olan Mg, Ca ve Ba dop edilerek yüksek C oranlarında daha yüksek kapasite elde edilmesi hedeflenmektedir. Bu metallere Ca ve Ba literatürde henüz denenmemiştir.

KAYNAKLAR

Aimable A., Aymes D., Bernard F., Le Cras F., Characteristics of LiFePO_4 obtained through a one step continuous hydrothermal synthesis process working in supercritical water, *Solid State Ionics*, 2009, **180**, 861–866.

Ardelean I., Cora S., Lucacel R. C., Hulpus O., EPR and FT-IR spectroscopic studies of $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--MnO}$ glasses, *Solid State Sciences*, 2005, **7**, 1438–1442.

Armand M. B., Chabagno M. J., Duclot M. J., Extended Abstracts, Second International Conference on Solid Electrolytes, St Andrews, Scotland, 1978, 20-22.

Basu S., *U.S. Patent 4*, 1982, **423**, 125.

Basu S., Wertheim G. K., Van Attekum P. M. Th. M., Electronic structure of lithium graphite, *Solid State Communications*, 1980, **33**, 1127.

Bazarova Zh. G., Nepomnyashchikh A. I., Kozlov A. A., Bogdan-Kurilo V. D., Bazarov B. G., Subanakov A. K., Kurbatov R. V., Phase equilibria in the system $\text{Li}_2\text{O--MgO--B}_2\text{O}_3$, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **52**, 1971–1973.

Besenhard J. O., The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and NR_4 -graphite intercalation compounds in organic electrolytes, *Carbon*, 1976, **14**, 111.

Bondareva O. S., Simonov M. A., Egorovtismenko K., Belov N. V., *Soviet Physics Crystallography*, 1978, **23**, 269.

Buchman I., *Batteries in a Portable World*, 2nd ed., Cadex Electronics Inc., Nürnberg, 2001.

Capiglia C., Mustarelli P., Quartarone E., Tomasi C., Magistrise A., Effects of nanoscale SiO_2 on the thermal and transport properties of solvent-free: PEO based polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 1999, **118**, 73-79.

Ceder G., Kim J. C., Moore C. J., Kang B., Hautier G., Jain A., Synthesis and Electrochemical Properties of Monoclinic LiMnBO_3 as a Li Intercalation Material, *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, **158**, A309-A315.

Ceder G., Opportunities and challenges for first principles materials design and applications to Li battery materials, *Materials Research Society Bulletin*, 2010, **35**, 693-701.

Chen X., Yang C., Chang X., Zang H., Xiao W., Syntheses and characterization of two alkali-metal zinc borates, $\alpha\text{-LiZnBO}_3$ and $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{ZnBO}_3$, *Solid State Sciences*, 2009, **11**, 2086-2092.

Çuvak M., Lityum tuzu içeren iletken polimer elektrolitlerin iletkenliği ve termal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2004, 155108.

Dell R. M., Rand D. A. J., *Understanding Batteries*, 1st ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.

Dhameja S., *Electric Vehicle Battery Systems*, Newnes, 1st ed., ABD, 2002.

Ellis B. L., Lee K. T., Nazar L. F., Positive Electrode Materials for Li-ion and Li Batteries, *Chemistry of Materials Review*, 2010, **22**, 691-714.

Eriksson T., LiMn_2O_4 as a Li-Ion Battery Cathode From Bulk to Electrolyte Interface, Doktora Tezi, Uppsala University, Faculty of Science and Technology, Uppsala, 2001.

Fergus W. J., Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 939-954.

Feuillade G., Perche P., *Journal of Applied Electrochemistry*, 1975, **5**, 63.

Gray F. M., MacCallum J. R., Vincent C.A., Polyethilenoxide $-\text{LiCF}_3\text{SO}_3-$ Polystyrene Electrolyte Systems, *Solid State Ionics*, 1986, **18-19**, 282-286.

Greef R., Peat R., *Instrumental methods in electrochemistry*, 1st ed., Ellis Horwood Limited, England, 1985.

Grey C. P., Lu Z., Chen H., Robert R., Zhu B. Y. X., Deng J., Wu L., Chung C. Y., Citric Acid and Ammonium Mediated Morphological Transformations of Olivine LiFePO_4 Particles, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 2848–2859.

Guerard D., Herold A., Intercalation of lithium into graphite and other carbons, *Carbon*, 1975, **13**, 337.

Guyomard D., Legagneur V., An Y., Mosbah A., Portal R., Le Gal La Salle A., Verbaere A., Piffard Y., LiMBO_3 (M=Mn, Fe, Co): synthesis, crystal structure and lithium deinsertion / insertion properties, *Solid State Ionics*, 2001, **139**, 37-46.

Huang X., Wu C., Wang Z., Wu F., Chen L., Spectroscopic studies on cation-doped spinel LiMn_2O_4 for lithium ion batteries, *Solid State Ionics*, 2001, **144**, 277-285.

Ikeda H., Narukawa S., Nakajima N., *Japanese Patent 1769661*, 1981.

Julien C. M., Ait-Salah A., Dodd J., Mauger A., Yazami R., Gendron F., Structural and Magnetic Properties of LiFePO_4 and Lithium Extraction Effects, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2006, **632**, 1598-1605.

Julien C. M., Zaghbi K., Mauger A., Groult H., Enhanced Electrochemical Properties of LiFePO_4 as Positive Electrode of Li-Ion Batteries for HEV Application, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2012, **2**, 321-329.

- Kang K., Seo D. H., Park Y. U., Kim S. W., Park I., Shakoov R. A., First-principles study on lithium metal borate cathodes for lithium rechargeable batteries, *Physical Review*, 2011, **83**, 205127.
- Kılıç F., Bazı Lityum Metal Vanadat İçerme Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2008, 237785.
- Kiehne H. A., *Battery Technology Handbook*, 2nd ed., CRC Press, New York, 42, 2003.
- Koleva V., Zhecheva E., Stoyanova R., A new phosphate-formate precursor method for the preparation of carbon coated nano-crystalline LiFePO₄, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **476**, 950–957.
- Kurotami J., Iguchi T., Bando T., Aihara Y., Ono T., Kuwana K., Development of solid polymer batteries, *Journal of Power Sources*, 2001, **97-98**, 801-803.
- Lee Y.S., Aravindan V., Karthikeyan K., Amaresh S., LiMnBO₃/C: A Potential Cathode Material for Lithium Batteries, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2010, **31**, 1506-1508.
- Linden D., Reddy B. T., *Handbook of Batteries*, 3rd ed., Mcgraw Hill Handbooks, USA, 2001.
- Lucacel R. C., Ardelean I., FT-IR and Raman study of silver lead borate-based glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, **353**, 2020-2024.
- Meng Y. S., Xu B., Qian D., Wang Z., Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering*, 2012, **73**, 51–65.
- Minami T., Tatsumisago M., Wakihara M., Iwakuar C., Kohjiya S., Tanaka I., *Solid State Ionics for Batteries*, 1st ed., Springer, 2005.
- Nishi Y., Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *Journal of Power Sources*, 2001, **100**, 101-106.
- Nyquist R. A., Kagel R. O., *Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm⁻¹)*, 1st ed., Academic Press, New York, 1997, 206.
- Ohzuku T., Makimura Y., Layered lithium insertion of Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ for lithium-ion batteries, *Chemistry Letters*, 2001, **30**, 642-643.
- Osawa T., Kono M., Polymer Electrolyte and Polymer Battery, Editors: Yoshio M., Brodd R. J., Kozawa A., *Lithium Ion Batteries*, 1st ed., Springer, 2009.
- Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**, 1188–1194.

Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Okada S., Goodenough J. B., Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, **144**, 1609-1613.

Park M., Zhang X., Chung M., Less G. B., Sastrya A. M., A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **13278**, 1-26.

Pistoia G., Batteries for Portable Devices, 1st ed., Elsevier Science, 2005.

Plichta E., Slane S., Uchiyama M., Salomon M., Chua D., Ebner W. B., Lin H. W., An improved Li/Li_xCoO₂ rechargeable cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, **136**, 1865–1869.

Power P. P., Synthesis and characterisation of compounds with boron-boron double bonds, *Inorganica Chimica Acta*, 1992, **198-200**, 444–447.

Saadoune I., Delmas C., On the Li_xNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ system, *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, **136**, 8.

Saidi M.Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G., Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, **5**, A149–A151.

Scrosati B., Insertion Compounds for Lithium Rocking Chair Batteries, Editors: Lipkowski J., Ross P.N., Insertion Compounds for Lithium Rocking Chair Batteries, *Electrochemistry of Novel Material*, 1st ed., Wiley-VCH, New York, 111–140, 1994.

Scrosati B., Recent advances in lithium ion battery materials, *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 2461-2466.

Scrosati B., Lithium Polymer Electrolytes, Editors: van Schalkwijk W.A., Scrosati B., *Advances in Lithium Ion Batteries*, 4th ed., Kluwer, 251, 2002.

Scrosati B., Croce F., D'Epifanio A., Hassoun J., Reale P., Advanced electrolyte and electrode materials for lithium polymer batteries, *Journal of Power Sources*, 2003, **119–121**, 399–402.

Shao Z., Zhang D., Cai R., Zhou Y., Liao X. Z., Ma Z. F., Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO₄/C composites prepared by ball milling and thermal treatment, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 2653–2661.

Singh D. P., Singh G. P., Kaur P., Kaur S., Role of V₂O₅ in structural properties of V₂O₅-MnO₂-PbO-B₂O₃ glasses, *Materials Physics and Mechanics*, 2011, **12**, 58-63.

Sponitz, R., Advanced EV and HEV Batteries, *Vehicle Power and Propulsion IEEE Conference*, Chicago, Amerika, 7-9 Eylül 2005.

Stephan A. M., Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *European Polymer Journal*, 2006, **42**, 21–42.

Suzuki S., Inoue K., Fujieda S., Shinoda K., Waseda Y., Chemical State of Iron of LiFePO_4 during Charge-Discharge Cycles Studied by In-Situ X-ray Absorption Spectroscopy, *Materials Transactions*, 2010, **51**, 2220-2224.

Şahan H., Lityum iyon pillerde katot aktif madde olarak kullanılan LiMn_2O_4 bileşiğinin elektrokimyasal performansının artırılması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2009, 246094.

Takahashi M., Tobishima S., Takei K., Sakurai Y., Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 2001, **97-98**, 508-511.

Takamura T., Sumiya K., Suzuki J., Yamada C., Sekine K., Enhancement of Li doping/undoping reaction rate of carbonaceous materials by coating with an evaporated metal film, *Journal of Power Sources*, 1999, **81-82**, 368.

Thomas M. G. S. R., David W. I. F., Goodenough J. B., Groves P., Synthesis and structural characterization of the normal spinel LiNi_2O_4 , *Materials Research Bulletin*, 1985, **20**, 1137-1146.

URL – 1: <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/tools/rdvolt.html>, (Ziyaret tarihi: 4 Kasım 2012).

Qingzhu S., Xiuqin O., Lia W., Guangchuan L., Zuorui W., Effect of pH value on particle morphology and electrochemical properties of LiFePO_4 by hydrothermal method, *Materials Research Bulletin*, 2011, **46**, 1398-1402.

Xia D., Wang Z., Su S., Yu C., Chen Y., Syntheses, characterizations and electrochemical properties of spherical-like LiFePO_4 by hydrothermal method, *Journal of Power Sources*, 2008, **184**, 633-636.

Xie J., Huang X., Zhu Z., Dai J., Hydrothermal synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ for lithium rechargeable batteries, *Ceramics International*, 2010, **36**, 2485-2487.

Wakihara M., Recent developments in lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering*, 2001, **33**, 109-134.

Whittingham M. S., Chen J., Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate, *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**, 855-858.

Whittingham M. S., Chen J., Wang S., Hydrothermal synthesis of cathode materials, *Journal of Power Sources*, 2007, **174**, 442-448.

Whittingham M. S., Lithium batteries and cathode materials, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 4271-4301.

Yamada A., Iwane N., Nishimura S. I., Koyamac Y., Tanakac I., Synthesis and electrochemistry of monoclinic $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{BO}_3$: a combined experimental and computational study, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 10690.

Yamane H., Kawano T., Fukuda K., Suehiro T., Sato T., Preparation, crystal structure and photoluminescence of lithium magnesium manganese borate solid solutions, $\text{LiMg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{BO}_3$, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **512**, 223–229.

Yoshio M., Brodd J. R., Kozawa A., *Lithium-ion Batteries: Science and Technologies*, 1st ed., Springer, 2009.

Zhang W. J., Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 2962–2970.

Zhao Y. M., Dong Y. Z., Fu P., Zhou H., Hou X. M., Phase relations of Li_2O – FeO – B_2O_3 ternary system and electrochemical properties of LiFeBO_3 compound, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **461**, 585–590.

Zhao Y., Chen L., An X., Liu J., Dong Y., Chena Y., Kuang Q., Structure and electrochemical properties of LiMnBO_3 as a new cathode material for lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **494**, 415–419.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Cuhadar O.**, Kadiroglu U., Synthesis of LiMnBO_3 and Investigation of Electrochemical Performance for Lithium Ion Batteries, *5. International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Application (ABAA5)*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 17-20 Eylül 2012
- [2] Mazman M., **Cuhadar O.**, Uzun D., Ercan Avcı D., Bicer E., Kaypmaz T. C., Electrochemical Performance of Mg Doped LiFePO_4 , *5. International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Application (ABAA5)*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 17-20 Eylül 2012
- [3] Kadiroglu U., **Cuhadar O.**, Synthesis and Characterization of Lithium Triborate (LiB_3O_5) and Applications As Electrode Materials, *9th International Electrochemistry Meeting in Turkey*, Ege Üniversitesi, İzmir, 25-29 Eylül 2011

ÖZGEÇMİŞ

4 Kasım 1986'da Sivas'ta doğdu. İlkokulu Sivas Ziya Gökalp İlkokulu'nda, ortaokulu Sivas Behrampaşa Ortaokulu'nda, liseyi Sivas Cumhuriyet Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu. 2010-2012 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2010/2011 eğitim-öğretim yılında Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda görev yaparken, 2011 yılının Kasım ayından itibaren Tübitak MAM Enerji Enstitüsü'nde "Li-İyon Piller İçin Katot Aktif Maddesi Geliştirilmesi" projesinde görev yapmaktadır.