

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN LİTYUM DEMİR SİLİKAT KATOT ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU

Tayfun KOÇAK
Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD
Mayıs-2018

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 1502F070

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tayfun KOÇAK'ın "Lityum İyon Piller İçin Lityum Demir Silikat Katot Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 20.09.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı-Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Servet TURAN	
Üye	: Prof. Dr. Nurgül ÖZBAY	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ	

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ersin YÜCEL

ÖZET

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN LİTYUM DEMİR SİLİKAT KATOT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Tayfun KOÇAK

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ABD

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2018

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

Lityum iyon pillerin 1990' larda Sony şirketi tarafından ticarileştirilmesi sonrası, taşınabilir mobil cihazlar ve iletişim devrimi insanlığın yaşam şeklini değiştirdi. Uzmanlar benzer şekilde önümüzdeki 10 yılda elektrikli araçların da hızlı bir şekilde içten yanmalı araç satış miktarlarını geçeceğini öngörmektedir. Bu sebeple lityum iyon pillere çok fazla talep olmasına rağmen maliyet, güvenlik ve enerji yoğunluğu açısından hala çözülemeyen bir sorun olarak durmaktadır. Bu çalışmada, lityum iyon pillerin kapasite ve çevrim ömrünü doğrudan etkileyen katot elektrotuna odaklanılmıştır. İçerdiği demir ve silisyum elementleri ile doğada kolayca bulunabilen ve yüksek teorik kapasitesi sebebiyle araştırmacıların ilgisini çeken lityum demir silikat katot tozunun sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada, katı hal sentezi yöntemiyle üretilen lityum demir silikat tozu için karbon miktarı, sıcaklık, süre, tane boyutu ve faz saflığı üzerine derinlemesine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda indirgeyici amaçlı kullanılan karbon miktarı, sentez sıcaklığı ve süresi, karıştırma ortamının faz saflığı ve pil kapasitesini ciddi oranda etkilediği sonucuna varılmıştır. Ayrıca sentezlenen lityum demir silikat katot tozu ile kese tipi yarım hücre üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen yarım hücre pillerin elektrokimyasal deneyleri gerçekleştirilerek, C/30 çevrim hızında 122 mAh/g kapasite elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, Katı Hal Sentezi Üretimi, XRD, Elektrokimyasal Karakterizasyon.

ABSTRACT

LITHIUM IRON SILICATE CATHODE SYNTHESIS AND CHARACTERISATION FOR LITHIUM ION BATTERIES

Tayfun KOÇAK

Material Science and Engineering Program

Anadolu University, Graduate School of Sciences, May 2018

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

After the commercialization of lithium ion batteries by the Sony company in the 1990s, the portable mobile devices and communication revolution changed the way people live. Experts similarly predict that in the next 10 years, electric vehicles will quickly exceed the volume of internal combustion vehicles sold. For this reason, despite the high demand for lithium-ion batteries, it still remains an unresolvable problem in terms of cost, safety and energy density. In this work, the lithium ion batteries are focused on the cathode electrode, which directly affects the capacity and cycle life. Studies on the synthesis and characterization of the lithium iron silicate cathode powder, which can be easily found in nature with its iron and silicon elements and attracted the attention of researchers due to its high theoretical capacity. In this study, an in-depth study was conducted on the amount of carbon quantity, temperature, time, particle size and phase purity for lithium iron silicate dust produced by solid state synthesis method. As a result of the studies, the amount of carbon used for reducing purposes, the synthesis temperature and the duration, the phase purity of the mixing environment and the battery capacity were seriously affected. In addition, pouch type half cell production was performed with synthesized lithium iron silicate cathode powder. Electrochemical tests of the produced half-cell batteries were carried out to obtain a capacity of 122 mAh/g at the C/30 cycle rate.

Keywords: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, Solid State Synthesis, XRD, Electrochemical Characterisation.

TEŞEKKÜR

Çalışma konusunun belirlenmesinde ve çalışmanın hazırlanma sürecinin her aşamasında bilgilerini, tecrübelerini ve değerli zamanlarını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Servet TURAN' a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak bu uzun süreçte maddi ve manevi desteğini esirgemeyen K. Burak DERMENCİ ve Cem Eren ÖZBİLGİN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tayfun KOÇAK

Mayıs 2018

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan "bilimsel intihal tespit programı"yla tarandığını ve hiçbir şekilde "intihal içermediğini" beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....

Tayfun KOÇAK

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. LİTYUM İYON PİLLER.....	3
2.1. Lityum İyon Pillerin Bileşenleri	5
2.1.1. Anot.....	6
2.1.2. Katot	6
2.1.3. Elektrolit.....	6
2.1.4. Lityum iyon pillerin güvenliği ve akıllı devreler.....	7
2.2. Katot Malzeme Amaçlı Kullanılan Diğer Yapılar	8
2.2.1. Silikat tabanlı bileşikler (Li_2MSiO_4) ve LFS.....	8
2.3. Üretim Parametrelerinin İstemeyen Fazlar Üzerine Etkileri.....	9
2.3.1. Sentez atmosfer koşullarının LFS empüriteleri üzerine etkisi	9
2.3.2. İndirgeyici amaçlı kullanılan karbonun istenmeyen fazlar üzerine etkisi	9
2.3.3. Sentez sıcaklığı ve ısıtma/soğutma hızının LFS fazları üzerine etkisi.....	11
2.3.4. Fazladan Fe (II) okzalat ilavesinin istenmeyen fazlar üzerindeki etkisi	13
2.3.5. Hammadde olarak kullanılan SiO_2 hammaddesinin $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sentez üzerine etkisi.....	14
2.3.6. İletkenliği artırmak amacıyla yapıya eklenen iletken karbon katkısının etkisi	14
2.4. LFS Aktif Tozunun Karakterizasyonu	19
2.4.1 Oluşan fazların karakterizasyonu.....	19
2.4.2. Elektrokimyasal performans ölçümleri.....	23
2.5. Amaç ve Önem	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28

3.1. Sentez Öncesi Hammaddelerin Değirmende Karıştırılması.....	28
3.2. Katı Hal Sentezi Yöntemi İle Numune Üretimi	29
3.3. Numunelerin XRD Analizleri İçin Hazırlanması	29
3.5. Çamur Hazırlama ve Şerit Döküm İşlemi.....	30
3.6. Eldivenli Kabin Ortamında Yarım Hücre Pillerinin Üretilmesi.....	32
3.7. Elektrokimyasal Ölçümler	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Sentez Sıcaklığı ve Isıtma/ Soğutma Hızının LFS faz Oluşumu Üzerine Etkisi.....	33
4.2. 700°C-750°C Arasında Detaylı Sıcaklık ve Süre Karşılaştırması	34
4.3. Sentez Esnasında İndirgeyici Ajan Olarak Karbon Kullanımı.....	36
4.4. Sentez Esnasında Hammadde Olarak Kullanılan SiO ₂ Türünün LFS Oluşumuna Etkisi.....	37
4.5. Fazladan Fe(II) Okzalat İlavesinin İstenmeyen Fazlar Oluşumuna Etkisi.....	38
4.6. Elektrokimyasal Performans Ölçümleri.....	40
4.6.1. Tane boyutunun elektrokimyasal kapasite üzerine etkisi.....	43
5. GENEL SONUÇLAR VE GELECEK ÖNERİLERİ.....	44
KAYNAKÇA.....	46
ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Li iyon pili oluşturan anot, katot ve elektrolit yapısı ile Li iyonu transferi.....	4
Şekil 2.2. Li iyon pillerde pilin şarj ve deşarjı esnasında Li iyonunun hareketi.....	5
Şekil 2.3. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ birim hücre hacminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.....	12
Şekil 2.4. $\text{FeC}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$ tozunun sıcaklığa bağlı Mössbauer analizi.....	12
Şekil 2. 5. LFS ve LFP elektrotlarının potansiyel/ kapasite grafiğindeki gösterimi	16
Şekil 2.6. Grafen eklenmiş LFS yapısında görülen spesifik kapasite artışı.....	17
Şekil 2.7. Monoklinik (a) ve ortorombik (b) LFS kristal yapılarının şematik gösterimi. Her iki kristal yapıda da Li iyonları $\text{FeO}_4\text{-SiO}_4$ tetrahedraları arasına girmektedir	20
Şekil 2. 8. Farklı sıcaklıklarda (200, 700 ve 900°C) tavlama görmüş LFS kristal yapısının değişimi.....	21
Şekil 2.9. LFS ($\text{Pmn}2_1$) uzay düzlemine göre Li iyonlarının difüzyonu sırasında takip ettiği 2 farklı yön	22
Şekil 2.10. b-ekseni yönünde $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ kristal yapısı.....	23
Şekil 2.11. LFS'ın şarj/deşarj esnasında şematik gösterimi.....	26
Şekil 3. 1. Deneysel çalışmalara ait akım şeması.....	28
Şekil 4.1. 1000°C' ye kadar Ar gazı ortamında $\text{FeC}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$ 'a uygulanan TG/DTA analiz sonuçları.....	33
Şekil 4.2. Süre ve karbon miktarı sabit, farklı sıcaklıklarda sentezlenen LFS tozlarına ait XRD patternleri	34
Şekil 4.3. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak istenen ve istenmeyen fazlarının karşılaştırılması	35
Şekil 4.4. 700°C' de 10 saat süre ile sentezlenen tozlarda LFS oluşumuna karbon miktarının etkisini gösteren XRD patternleri	36
Şekil 4.5. Sentez hammadresi olarak kullanılan SiO_2 esash tozlara ait XRD patternleri	37
Şekil 4.6 Sentez hammadresi olarak fumed SiO_2 kullanılarak sentezlenen LFS' e ait XRD patternleri	38
Şekil 4.7. Kütlece %0, %10 ve %20 fazladan Fe (II) Okzalat İlavesi ile sentezlenen LFS tozuna ait XRD patternleri	39
Şekil 4.8. % 20 karbon ilavesi ile 700 °C'de 10 saat sentezlenen LFS tozuna, ağırlıkça fazladan eklenen $\text{FeC}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$ istenmeyen faz oluşumunun XRD pik şiddetleri üzerinden kıyaslanması	40
Şekil 4. 9. 725 °C'de 20 saat sentezlenmiş LFS tozuna ait spesifik kapasite grafiği	42
Şekil 4.10. 63 µm elekten geçirilmiş ve geçirilmemiş LFS tozlarının C/10 çevrim hızında kapasite farklılıkları	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Geleneksel piller ile Li iyon pil çeşitlerinin karşılaştırmalı çizelgesi (http://www.ecnmag.com/article/2011/01/lithium-ion-battery-assembly-challenges sayfasından Türkçeleştirilmiştir).....	3
Çizelge 2.2. Ticari olarak piyasada bulunan katot malzemelerinin karşılaştırılması	15
Çizelge 2.3. Literatürde tespit edilen LFS'ın kristal-simetri düzlemleri.....	20
Çizelge 3.1. Karşılaştırmalı Katı Hal Sentezi Üretim Değişkenleri	30
Çizelge 3.2. LFS tozu, bağlayıcı, çözücü ve iletken karbonun karışım oranları.....	31
Çizelge 4.1. Farklı sentez sıcaklık ve süresi ile üretilen LFS tozlarına ait spesifik kapasite karşılaştırması	41

1. GİRİŞ

Geleceği, sürdürülebilir toplumlar olarak adlandırabiliriz. Bugün insanlığı harekete geçiren temel olgu enerjidir. Enerji hangi formundan elde edilirse edilsin, temeli Güneş'e dayanmaktadır. Peki, bugün fosil kaynaklardan elde ettiğimiz enerji, 2050 yılında nereden elde edilecektir? İsveç 2050 yılında tamamen yenilenebilir enerjiden elde edilen yani "Sera Gazı Üretmeyen Toplum" a geçecektir veya bir diğer örnek ise Hollanda Parlamentosu 2025 yılı itibariyle ülkede benzinli ve dizel araçların satışının durdurulmasını kararlaştırmıştır.

Bu noktada şu soru akla gelebilir, sürdürülebilir toplum ile pillerin bağlantısı nedir? Bildiğimiz üzere yenilenebilir enerji kaynakları (Güneş, rüzgâr, dalga) kesikli enerji kaynaklarıdır. Yani istediğimiz anda gerekli miktarda üretim, günümüz teknolojisi ile yapılamamaktadır. Güneşin ve rüzgârın yoğun olduğu saatlerde elde edilip depolanarak, istenildiğinde tekrar kullanılmalıdır. İşte piller tam olarak bu noktada devreye girmektedir. Örnek olarak, Amerikalı teknoloji girişimcisi Elon Musk'un kurduğu Tesla şirketi, Powerwall şirketi ile bu alana yatırım yapmıştır. Powerwall teknolojisi ile her eve 14 kWh'lik piller yerleştirmeyi hedeflemektedir. Böylece gelecekte yenilenebilir enerjinin sürekli kullanılabildiği, sürdürülebilir topluma doğru bir ilerleyiş söz konusu olacaktır.

Bu hızlı ilerleyişe sebep olan temel faktörler; küresel ısınma, fosil yakıtların tükenmesi ve şehirlerde artan hava kirliliğidir. Şehirlerde hava kirliliğine neden olan en büyük sorun olarak içten yanmalı araçların çıkardığı CO₂ gazı gösterilmektedir. Örneğin, içten yanmalı bir araç 1 litre yakıt tükettiğinde 1,5 kg CO₂ emisyonuna neden olmaktadır [1]. Bu sebeple, araştırmacılar temiz topluma geçmek üzere, yeni teknolojilerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Çözüm olarak, elektrikli araçlar için yeterli menzil sağlayabilecek kapasitede piller ve kesikli kaynağa sahip olan yenilenebilir enerji kaynaklarının depolanması önerilmektedir. İşte tüm bu modern toplum sorunlarını ortadan kaldıracak olan elektrikli araçlar, 21. yüzyılın en önemli teknolojik gelişmelerinden biri olarak görülmektedir.

Lityum iyon piller (LIP), son 20 yıldır elektrokimyasal enerji depolama alanında hala baskınlığını devam ettirmektedir. Halen en çok araştırma yapılan alanlardan birisidir, ancak yüksek maliyet sorunu devam etmektedir [2]. Ayrıca gelişen yarı iletken teknolojisi ile birlikte, son 20 yılda akıllı telefonlar, dizüstü ve elektrikli otomobil

kullanımı hızla artmıştır. Ancak her geçen gün tüketici talebinin artmasına rağmen, pil teknolojisi istenen noktaya ulaşamamıştır. Bu çerçevede yüksek güç yoğunluğu, yüksek çevrim kapasitesi ve güvenlik konusunda pil çalışmaları devam etmektedir.

Kısaca LIP, lityum iyonlarının elektrotlar arasında hareketiyle elektrik enerjisini, kimyasal enerji olarak depolamaktadır. LIP sisteminde 3 önemli parça bulunmaktadır, bunlar; anot, katot ve elektrolittir. Bunlar arasında katodun, pilin enerji yoğunluğu, güvenlik ve çevrim ömründeki önemli rolü tespit edilmesinden sonra, bu konudaki çalışmalar hızlanarak devam etmiştir [3]. Tarascon ve arkadaşlarının yaptığı hesaplamalara göre, pilin enerjinin yoğunluğunun %57 oranında artırılması için, katot kapasitesinin 2 kat artırılması yeterlidir. Diğer tarafta ise pilin enerji yoğunluğun %47 oranında artırılması için, anot kapasitesinin 10 kat artırılması gerekmektedir [4]. Bu sebeple, yüksek enerji yoğunluğuna sahip piller elde edilebilmesi ancak yüksek kapasiteye sahip katot üzerinden sağlanabilir [5].

Tüm dünyada olduğu gibi, gelecekte kullanımı düşünülen piller doğada bolca bulunan, çevreye ve insana zararı olmayan, ucuz ve güvenilir elementlerden oluşan pillerdir [6]. Pilin en temel bileşenlerinden olan katot malzemesi için de benzer özellikler aranmaktadır. Bu noktada Lityum Demir Silikat (LFS) katot malzemesi içerdiği Fe, Si ve oksijen elementleri ile hem üretim maliyetlerini düşürecek hem de yeşil ürün olarak kullanılacaktır.

M. Armand ve ekibinin, lityum iyon pillere alternatif olarak sunduğu, geçiş metalleri (Li_2MSiO_4 , M= Mg, Zn, Mn, Co, Fe ve Cd) ile oluşturulan ortosilikat katot kristal grubu, sahip olduğu yüksek teorik kapasite, güçlü Si-O bağ yapısı ile ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur [7]. Daha sonrasında ise, Nyten ve ekibinin 2006 yılında geçiş metallerinden Fe ile oluşturduğu $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (LFS) yapısı, içerdiği demir ve silisyum sebebiyle doğada en fazla bulunan elementleri içermesi, düşük maliyete sahip olması ve yapı kararlılığı ile ilgi çekici bir katot malzemesi olarak halen üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Benzer şekilde, LFS' in korozyon ürünü olan Fe_2O_3 ve toprak (SiO_2) elementlerini içermesi, düşük maliyet ve çevreye zararlı olmayan katot üretimi için çok cazip gelmektedir [8]. Ancak ticari uygulama alanı bulabilmesi için, LFS'in düşük iletkenlik ve C- hızı (şarj/deşarj çevrim hızı) kapasitesinin artırılması gerekmektedir [8], [3]. Bu noktada genel gözlem, tane boyutunun küçültülmesi ve karbon kaplama olarak görünmektedir.

2. LİTYUM İYON PİLLER

Son 50 yılda Dünya'nın enerji tüketimi, CO₂ emisyonu ile birlikte, artarak devam etmektedir. Özellikle sera gazı etkisinin dünyamıza verdiği zarar fark edildikten sonra (örneğin CO₂, N₂O, ve CH₄); temiz ve yenilenebilir enerjiye verilen önem daha da artmıştır. Sera gazına sebep olan fosil yakıtların büyük bir bölümü otomobiller, gemiler ve uçaklar tarafından tüketilmektedir. Bu sebeple gerek fosil kaynakların sınırlı olması, gerekse elektrikli (EVs) ve hibrit (HEVs) araçlar gibi çevreci olan araçlara olan ilgi artmıştır. Ancak ticari uygulamada, gelişmiş enerji depolama teknolojisi istenen noktaya henüz ulaşamamıştır.

Piller, hareket eden bir parçası olmayan, ses üretmeyen ve gerçekte kirlilik yaratmadan, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen gereçlerdir. Ayrıca, büyük endüstriyel ölçekli uygulamalar için çok az bakım gerektirmektedir. Pillerin, kurşun asit, metal hidrür ve Li-iyon pil gibi birçok çeşidi bulunmaktadır (Çizelge 2.1).

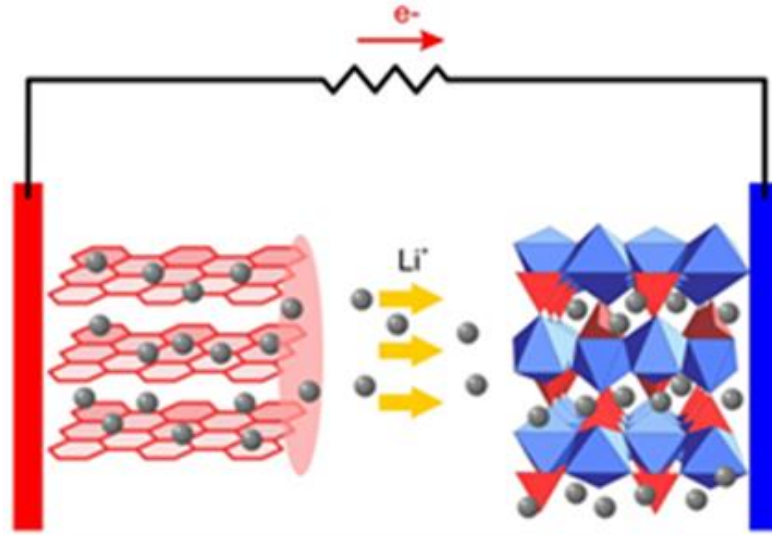
Çizelge 2. 1 Geleneksel piller ile Li iyon pil çeşitlerinin karşılaştırmalı çizelgesi
(<http://www.ecnmag.com/article/2011/01/lithium-ion-battery-assembly-challenges>
sayfasından Türkçeleştirilmiştir)

	GELENEKSEL PİLLER			LİTYUM İYON PİLLERİ		
	Kurşun Asit	Nikel Kadmiyum	Nikel Metal Hidrür	Lityum Kobalt	Lityum Manganez	Lityum Demir Fosfat
Kapasite	0,5	1,2	1,8	2,6>2,9 AH	2,2-2,45AH	1,3-1,6AH
Voltaj	2V	1,2V	1,2V	3,7V	3,7V	3V
Enerji Yoğunluğu (W/kg)	35	45	70	167	110	100
Çevrim Ömrü	400	500	500	>500	>500	>1000
Ömür (Yıl) @ 1 şarj/gün	1	2	2	2	2	3
Şarj Süresi	8 saat	1,5 saat	4 saat	2-4 saat	2-4 saat	1-2 saat
Self Discharge Rate(%/mo)	20%	30%	35%	10%	10%	8%
Güvenlik	İyi	İyi	İyi	Zayıf	Ortalama	İyi
Yüksek Sıcaklık Performansı	İyi	İyi	İyi	Ortalama	Zayıf	İyi
Düşük Sıcaklık (0° F) Şarjı	İyi	Makul	Makul	Başarısız	Başarısız	Başarısız
Düşük Sıcaklık (0° F) Deşarjı	İyi	İyi	Zayıf	Zayıf	İyi	İyi

Fakat araştırmaların büyük çoğunluğu yüksek çevrim ömrü, yüksek enerji yoğunluğu ve çevre dostu olmasından dolayı Li iyon piller üzerinedir. Çizelge 2.1

incelendiğinde, geleneksel piller ile lityum iyon pillerinden elde edilen ciddi voltaj farklılığı göze çarpacaktır. Örneğin, %100 elektrikli bir otomobilde kullanılmak üzere 410 V ve 30 kWh'luk (Blue Solutions, Bolloré şirketi) bir pil üretmek istediğinizde, geleneksel piller ile aynı voltajı yakalamak için seri bağlantı yapıldığında çok daha fazla pil hücresine gereksinim duyulacaktır. Bu ise çok daha fazla alan ve hacim demektir. Ayrıca çizelge incelendiğinde; kendi kendine deşarj oranı, şarj süresi ve en önemlisi enerji yoğunluğu açısından lityum iyon pillerin geleneksel pillere göre üstün özellikleri görülecektir.

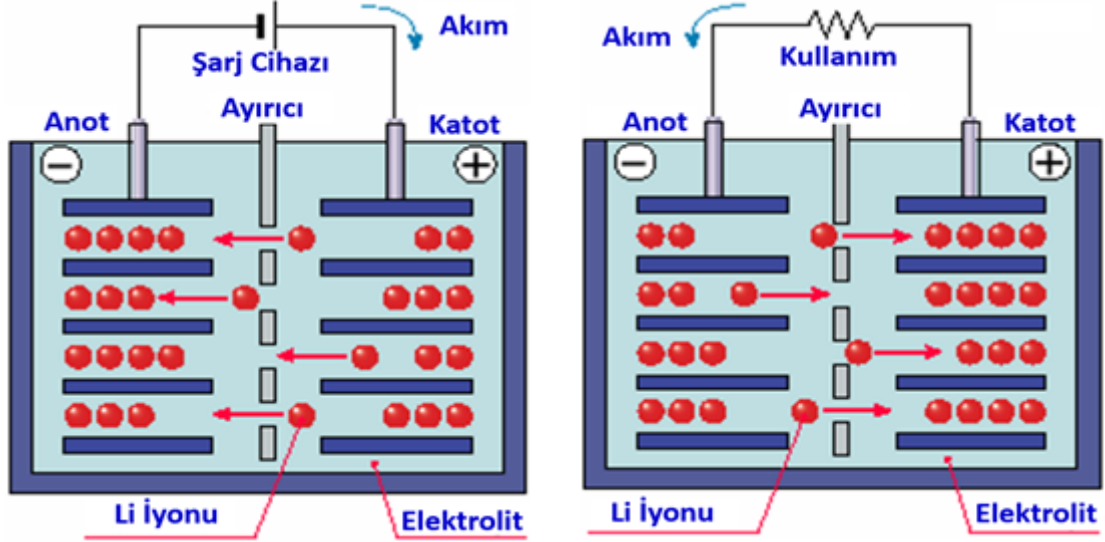
Şekil 2.1' de Li-iyon pilin temel çalışma prensibi gösterilmiş olup görüleceği üzere 3 temel parçadan oluşmaktadır; Li iyonu interkalasyonu yapabilen anot, katot ve elektrolittir. Li iyonları elektrolit / ayırıcı membran üzerinden katottan anota doğru hareket ederken, eş zamanlı olarak dış devreden elektron hareketi ile elektrik akımı oluşturmaktadır. Şekil 2.2' de ise pilin şarjı ve deşarjı esnasında Li^+ iyonunun hareketi, gösterilmiştir.



Şekil 2. 1. Li iyon pili oluşturan anot, katot ve elektrolit yapısı ile Li iyonu transferi

Li iyon piller, cep telefonu, kamera ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlar yanında; elektrikli araç uygulamaları için sahip olduğu özellikler sebebiyle geniş kullanım alanı bulmaktadır [9]. Ancak, elektrikli ve hibrit araçlar, günümüz Li iyon pillerinden (günümüzde kullanılan pillerin enerji yoğunluğu: 150 Wh/kg) 2 ila 5 kat daha fazla enerji yoğunluğuna ihtiyaç duymaktadır. Örneğin elektrikli araçlar için menzil beklentisi, en az 500-650 km arasındadır [10]. Artan Li iyon pil enerji yoğunluğu ihtiyacı ise 2 yolla sağlanabilir. Bunlar; elektrotta yüksek voltaj aralığına

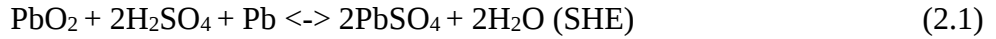
sahip aktif malzeme veya yüksek kapasiteye sahip anot ve katot elektrot malzemeleridir [11].



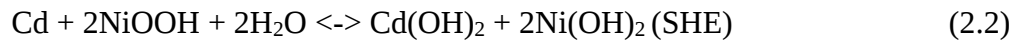
Şekil 2. 2. Li iyon pillerde pilin şarj ve deşarjı esnasında Li iyonunun hareketi

2.1. Lityum İyon Pillerin Bileşenleri

Pillerin tarihine baktığımızda, ilk olarak 1790'lı yıllarda İtalya Bologna Üniversitesi'nde Luigi Galvani'nin kurbağa bacağını dışardan elektrik akımı verilerek hareket ettirmesi deneyi olarak adlandırılan "hayvan elektriği" keşfine dayandırılmaktadır [12]. Geçen iki yüzyılda ise pil teknolojisi, Alessandro Volta'nın çalışmaları temel alınarak ciddi gelişmeler kaydetmiştir. Fransız fizikçi Gaston Plante, kurşun asit şarj edilebilen pili icat etmiş, devamında bu ürünü ticarileştirmiştir. Kurşun asit pilin açık devre voltajı standart hidrojen elektrotuna (SHE) göre 2.08 V olup, reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



1901 yılında İsveçli mühendis Waldemar Jungner ve Thomas Edison, şarj edilebilir Ni-Cd (Nikel- Kadmiyum) pilini icat etmişlerdir. Açık devre voltaj 1.35 V olup reaksiyon formülü aşağıdaki gibidir:



Ancak daha sonrasında, kadmiyum elementinin zehirli olması ve hafıza etkisinden dolayı, Ni- Mh pilleri geliştirilmiştir. Ancak tüm bu sıvı temelli pillerde, elektrolitin H_2O olması sebebiyle maksimum ulaşılabilir çıkış voltajı 2,2 V olabilmektedir. Sonuç olarak, kapasite artışı için yeni pil teknolojilerinin çıkışı kaçınılmaz olmuştur.

Bu anlamda ilk ticari Li-iyon pil teknolojisi, 1991 yılında Sony şirketi tarafından üretilmiştir [10]. 2000 yılından itibaren de çok farklı Li tabanlı piller piyasaya sürülmüştür. Bu pillere; $LiFePO_4$ [13], $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ [14] ve Li-hava pilleri olarak gösterilebilir [15]. Tüm bu lityum tabanlı piller yapısı itibariyle anot, katot ve elektrolit içermektedir. Bu bölümde temel pil bileşenlerine değinilecektir.

2.1.1. Anot

Pozitif elektroda göre, daha düşük redoks potansiyeline sahip olan elektrot olarak adlandırılır. Deşarj esnasında elektronlar dış devre elemanı ile çıkış yapmaktadır. Aynı zamanda anot, deşarj esnasında oksidasyonun gerçekleştiği yerdir. Lityum metali (voltaj potansiyeli 0 V) yarım hücre pillerinde genellikle kullanılan bir anottur. Ancak SEI oluşumu sebebiyle günümüzde ticari anlamda daha çok grafit tabanlı anotlar (voltaj potansiyeli 0,2 V) kullanılmaktadır. Son yıllarda daha yüksek kapasite arayışları çerçevesinde, silisyum ve silisyum/ grafit karışımı anot çalışmaları başlamıştır. Ancak şarj/deşarj esnasında oluşan yüksek hacim değişimi problemi (%300) sebebiyle araştırmalar devam etmektedir

2.1.2. Katot

Negatif elektroda göre, daha yüksek redoks potansiyeline sahip elektrotur. Deşarj esnasında elektronlar dış devre elemanları yardımıyla katoda girerler. Anoda göre daha yüksek voltaj potansiyeline sahiptir. Örneğin $LiFePO_4$ 3.6 V, $LiCoO_2$ 3.8 V ve Li_2FeSiO_4 2.7 V' tur.

2.1.3. Elektrolit

Anot ve katot elektrotları arasında iyonik iletkenliği sağlayan, ancak elektron iletkenliğini engelleyen bir yapıya ihtiyaç vardır. İşte bu yapı elektrolit olarak adlandırılır. Elektrolitler sıvı, tamamen katı ve jel yapıdaki elektrolitler olarak 3'e ayrılır. Gerek ticari gerekse laboratuvar çalışmalarında genellikle sıvı elektrolitler

kullanılmaktadır. Sebebi ise, diğer elektrolitlere göre çok daha yüksek iyonik iletkenlik sağlamasıdır. Ancak hızlı alev alabilmeleri sebebiyle, diğer elektrolit türlerine olan çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Genel olarak bir elektrolit yapısından beklenen temel istekler;

- Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması
- Yüksek termal kararlılığa sahip olması
- Geniş elektrokimyasal pencereye sahip olması (Anot ve katot arasındaki voltaj farkı elektrokimyasal pencere olarak adlandırılır. Örneğin, anotta lityum metali (0 V) ve LiCoO_2 (3.8 V) kullanılan bir pilde elektrokimyasal pencere 3.8 V'tur. Elektrolitten beklenen bu voltaj farkına dayanabilmesidir. Aksi takdirse yapısı bozularak pilin kapasitesinde düşüşe sebep olacaktır).
- Yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması (pili oluşturan anot, katot, seperatör ve bağlayıcı gibi elemanlar ile kimyasal tepkimeye girmemesi)
- Zehirli olmaması, düşük buhar basıncına sahip olması
- Kolay hazırlanabilmesi ve düşük maliyete sahip olmasıdır [12].

2.1.4. Lityum iyon pillerin güvenliği ve akıllı devreler

Temiz ve yenilenebilir enerjiden elde edilen enerji ya doğrudan tüketilmekte ya da piller vasıtası ile depolanmaktadır. Pillerin elektrokimyasal kapasiteleri kadar, pillerin güvenliği ve depolanan enerjinin akıllı bir şekilde kullanılması da en az pil kapasitesi kadar önemlidir [16]. Bugün uzmanlar her geçen gün nüfusu artan şehirlerdeki enerji yönetiminin önemini vurgulamaktadır. Siemens firması akıllı şebekelere yatırım yaparak, gün içerisinde enerjinin en verimli şekilde üretilip, gerektiği kadar depolanarak en yüksek verime çıkarmaya çalışmaktadır. Burada BMS (Battery Management System), en az piller kadar önem kazanmaktadır. Pillerin doğru voltaj/akım değerlerinde güvenlik sınırı içerisinde kullanılması ve günlük hayatımızda kullandığımız cihazların da internete bağlanarak sürekli enerji ihtiyacı içerisinde olması (IoT- Internet of Things), sadece pil kapasitesi değil bunun doğru olarak kullanılmasını da önemli hale getirmektedir.

Diğer bir açıdan, Samsung firmasının 2016 yılında çıkardığı Galaxy Note akıllı telefonunun pil kaynaklı patlaması sonucu tüm telefonlarını piyasadan çekmesi, pil güvenliğinin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde elektrikli

otomobil üreticileri de çarpışma anında pilin sürücü ve yolculara zarar vermemesi için birçok güvenlik önlemi almaktadır.

Sonuç olarak bilim dünyası sadece pil kapasitesini artırmak üzerine değil, aynı zamanda son tüketiciye güvenli ve verimli bir şekilde sunmak için araştırmalarına devam etmektedirler.

2.2. Katot Malzeme Amaçlı Kullanılan Diğer Yapılar

Bu alanda yaygın olarak kullanılan tabakalı oksitler LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{or V}$), mangan spinel (LiMn_2O_4), ve fosfo-olivin LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{or Ni}$) yapılarıdır. Ancak, LiCoO_2 bugün en çok kullanılan katot olmasına rağmen, kobalt elementinin kısıtlı miktarı, yüksek maliyeti ve çevresel etkisinden dolayı araştırmacıları farklı malzemelere itmektedir. Olivin tipi katotlar düşük iyonik ve elektriksel iletkenlik sebebiyle, spinel yapıları ise düşük spesifik-kapasite, kullanım esnasında kapasite kaybı ve Jahn–Teller distorsiyonu sebepleriyle kullanımı artmamaktadır [17]. Yukarıda sıralanan tabakalı, spinel ve fosfo-olivin yapısına karşılık silikat tabanlı Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$ veya Co , vd.) katot malzemesi, günümüzde ticari olarak kullanılan LiFePO_4 'e göre 2 kat daha fazla teorik kapasite sunmaktadır (330 mAh/g) [18]. Ancak LFS yapısı, düşük elektronik iletkenlik (en fazla 10^{-14} S/cm) ve düşük Li iyon iletkenliğine (10^{-17} $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) sahiptir [19]. Ayrıca, LiFePO_4 (0.3 eV) ya göre daha yüksek Li iyon aktivasyon enerjisi (LFS'in yaklaşık 1 eV) ve faz kararsızlığından dolayı hızlı bir kristal yapı bozulmasına uğramaktadır [20]. Bu noktada araştırmacılar tane boyutunu düşürme, nano yapılar oluşturma, karbon kaplama, makro/ mezo poroz yapılar oluşturma ve ısıtma işlemi uygulayarak faz kararlılığı oluşturmaya çalışmaktadırlar [18], [3].

2.2.1. Silikat tabanlı bileşikler (Li_2MSiO_4) ve LFS

İlk olarak 2005 yılında, Anton Nyten ve arkadaşları [21] tarafından üretilen $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, mol başına 2 mol Li iyonunun eldesiyle dikkat çekmiştir. Yapısal olarak geçiş metali ile silikat tetrahedralarının köşelerinden paylaşmasıyla 2-boyutlu zigzag hareketiyle, Li iyonlarının difüzyonuna olanak sağlamaktadır. Sistemden 1 Li^+ iyonu eldesiyle 166mAh/g, 2 Li^+ eldesiyle 333 mAh/g teorik kapasite elde edilebilmektedir. Nyten ve arkadaşları tarafından elde edilen LFS yapısı, $\text{Pmn}2_1$ (tüm katyonlar tetrahedral boşlukları doldurmaktadır) uzay grubu ve kafes parametreleri $a = 6,2661 \text{ Å}$, $b = 5,3295 \text{ Å}$ ve $c = 5,0148 \text{ Å}$ olarak tanımlanmıştır. 150 nm tane boyutuna sahip bu

çalışmada, 60°C ve C/16 akım yoğunluğunda döngüsel voltametri çevrimi yapıldığında, voltaj platosunun 3.1 V'dan 2.8 V'a düştüğü ifade edilmiştir. Ancak bu faz değişimi, Li difüzyonunda ciddi bir düşüşe sebep olmamaktadır [22]. Lei ve arkadaşları ise Si ve O atomları arasındaki güçlü kovalent bağ yapısının şarj/deşarj esnasında yapısını koruduğu ve sadece % 2.7' lik hacimsel değişim olduğunu ifade etmişlerdir [23].

2.3. Üretim Parametrelerinin İstemeyen Fazlar Üzerine Etkileri

Literatürde yapılan incelemeler sonucunda, üretim parametreleri alt başlıklar halinde ayrılmıştır. Bu sayede laboratuvarında sentezi yapılan LFS tozunun değişen koşullara göre gösterdiği değişim gözlenmiştir. Bu parametreler; sentez atmosfer koşulları, indirgeyici amaçlı kullanılan karbon miktarı, sentez sıcaklığı, stokiometrik olarak yüzde fazlardan eklenen Fe(II) okzalot, hammadde olarak eklenen SiO₂' nin kristal yapısı ve iletkenlik amacıyla eklenen karbonun etkisidir. LFS üretim yöntemleri EK-1 de özetlenmiştir.

2.3.1. Sentez atmosfer koşullarının LFS empüriteleri üzerine etkisi

Yapılan literatür incelemelerinde hedeflenen nokta, safsızlıkların en aza indirilerek, saf LFS elde edilmesidir. Bu noktada, başlangıç hammaddelerinde yer alan Fe elementinin O₂ ile hızla tepkimeye girerek safsızlıklar oluşturması ciddi bir sorundur. Araştırmacılar bunu engellemek için indirgeyici C katkısı ve Ar gibi inert gaz ortamında sentez yapmışlardır. Ayrıca bazı çalışmalarda, Ar gazının yanında farklı yüzdelerde (%2- %5) hidrojen içeren karışım gazlarının da kullanıldığı gözlenmiştir [18], [24]. Burada temel amaç ortamdaki O₂ gazının redüklenmesidir. Araştırmacılar farklı sentez koşullarında karbon ve redükleyici ortam gazlarını kullanarak optimum koşulları sağlamaya çalıştıkları gözlenmiştir.

2.3.2. İndirgeyici amaçlı kullanılan karbonun istenmeyen fazlar üzerine etkisi

LFS' in kimyasal yapısında bulunan Fe elementi, termodinamik olarak O₂ elementine karşı oda koşullarında kararlı olmayıp oksitlenerek FeO, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ fazlarını oluşturmaktadır. Katı hal sentezi Ar ortamında gerçekleştiği halde, O₂ miktarını yeterince azaltmak mümkün olamamaktadır. Bu sebepte sentez esnasında indirgeyici ajan olarak C kullanımı literatürde sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Örneğin, Zhou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada karbon ilavesinin hem faz saflığı açısından, hem dedeşarj kapasitesi açısından olumlu faydalar sağladığını belirlenmiştir [25]. Karbon

ilavesi sadece O₂ elementini indirgemekle kalmayıp, aynı zamanda porların duvarlarını kaplayarak iletkenliği artırmaktadır. Ancak, eklenen karbon miktarının optimizasyonu, faz saflığı açısından oldukça önem taşımaktadır.

Zhou ve arkadaşlarının karbon kaynağı olarak nişastayı kullandıkları çalışmada, C kaynağının sentez reaksiyon atmosfer ortamını önemli derecede etkilediğini vurgulamıştır. Sentez esnasında nişasta, piroliz edilerek karbon temelli kalıntılara dönüşmektedir. Ayrıca CO₂ ve CO gazları oluşmaktadır.

Boudouard denklemine göre [25], indirgenme reaksiyonu oksijenin kısmı basıncına çok bağlıdır. Bu sebeple, düşük seviyelerdeki karbon (%1-%10) ilavesinde Fe₃O₄ ve Li₂SiO₃ ikincil fazları ortaya çıkarken, yüksek karbon ilavelerinde ise karbon ortamdaki tüm O₂ elementini indirgediği için, Fe elementinin metalik hali ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple sistemdeki karbon ilavesinin optimize edilmesi gerekmektedir. Zhou'un yaptığı çalışmada % 20 ila % 30 arasında C ilavesi ile en yüksek saflıkta LFS fazı elde edildiği vurgulanmıştır [25]. Zhou ve arkadaşlarının bir diğer çalışmasında ise %27'lik karbon ilavesi söz konusudur [45]. Wagner ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, karbon kaynağı olarak ağırlıkça % 30 oranında mısır nişastasası eklenmiştir [24]. Dahbi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, karbon katkısı ile Li₂SiO₃ ve Fe_{1-x}O istenmeyen faz miktarlarını azaltmanın mümkün olabileceğini belirlemişlerdir [46].

Literatür çalışmaları incelendiğinde karbon katkısının istenmeyen fazları azalttığı birçok araştırmacı tarafından dile getirilmiştir. Bunun da ötesinde karbon katkısı yapıda negatif bir etkiye de neden olmamaktadır. Yang ve arkadaşlarının belirttiği gibi, ne redükleme amaçlı kullanılan karbon kaynağı glikoz, ne de iletkenlik amaçlı yapıya eklenen nano-küresel karbon kaynakları XRD analizlerinde tespit edilememekte ve LFS oluşumunu engelleyici bir özellik göstermemektedir [39].

Sentez esnasında aktif karbon eklenmesinin bir diğer avantajı ise tane boyutunun büyümesini engelleyerek, daha düşük tane boyutuna sahip LFS aktif malzemesinin elde edilmesini sağlamasıdır. Bu sayede, daha düşük tane boyutunu sahip aktif parçacıklar arasında katı hal ulaşım yolunu kısaltmakta ve daha aktif yüzeyler elde edilmektedir [47], [29]. Ancak, yapıya optimum seviyeden daha fazla karbon eklenmesi, yapıdaki kristal miktarını azaltarak, latis kaymalarına sebep olmaktadır [37].

Gao ve arkadaşlarının yaptığı ve indirgeyici ajan olarak karbon kullandıkları çalışmada, optimum seviyeden fazla karbon eklenmesinin, LFS'in kristallenme

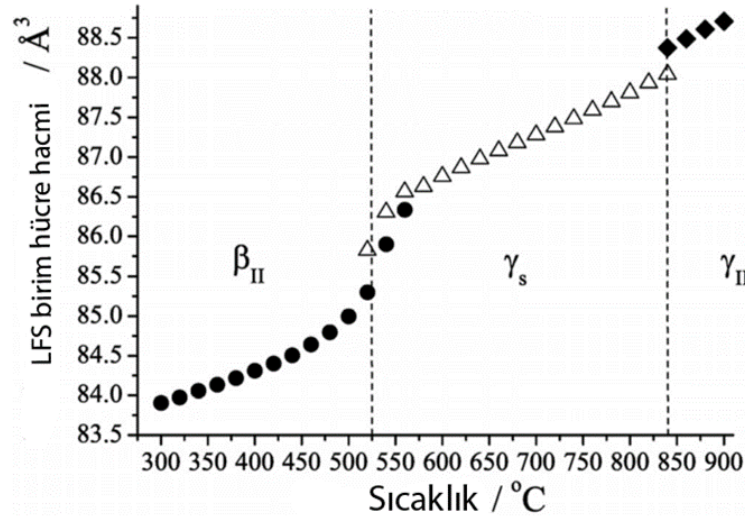
miktarını azalmakta ve istenmeyen faz miktarlarını artırdığı gösterilmiştir. Karşılaştırmalı XRD analizi ile, artan karbon miktarı ile LFS pik şiddetlerinde azalma ve piklerin genişlemesine bağlı olarak kristallenme miktarıyla azalma olduğu sonucuna ulaşmışlardır [38]. İşte bu sebeple LFS' in katı hal sentezi ile üretimi için gerekli olan optimum karbon miktarının belirlenmesi gerekmektedir.

2.3.3. Sentez sıcaklığı ve ısıtma/ soğutma hızının LFS fazları üzerine etkisi

Silikatlar, yapısı itibarıyla polimorfizm göstermektedir. LFS fazının da, silikat grubu içermesi sebebiyle; $Pmn2_1$, $Pmnb$ (ortorombik) and $P2_1/n$ (monoklinik) polimorfları halinde bulunabilmektedir. Bu çerçevede sentez sıcaklığı ve modifikasyonlarının; katot tozlarının tane boyutu, kristal yapısı, faz stabilitesi, aktif tozların saflığı ve elektrokimyasal kapasitesi üzerinde belirleyici bir parametre olduğu bilinen bir gerçektir [27]. Benzer şekilde $LiCoO_2$ üzerine yapılan bir çalışmada, sentezlenme süresi uzadığında tane boyutunun arttığı ve lityum metalinin uçuculuğunun arttığı ifade edilmiştir [48]. Lityum metalinin ergime noktası $180,54^{\circ}C$ ve buharlaşma sıcaklığı $1347,0^{\circ}C$ tır. Her ne kadar sentez sıcaklığı bu derecelere ulaşmasa da artan sentez süreleri ile birlikte bir miktar lityum kaybı yaşanacağı ifade edilmiştir.

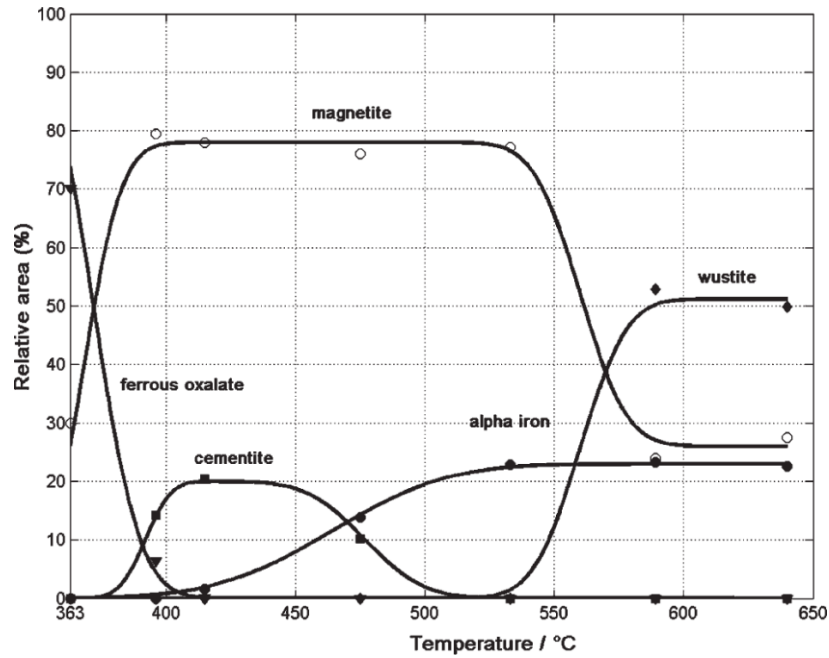
Literatürde sıcaklığın etkileri üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Zuo ve arkadaşları, sentez ve tavlama sıcaklığının kristal yapı ve polimorfizm üzerinde belirleyici rolü olduğunu ifade etmiştir [29]. Lu ve arkadaşları, $400^{\circ}C$, $700^{\circ}C$ ve $900^{\circ}C$ tavlarken tane boyutundaki değişimleri gözlemledikleri çalışmada, sıcaklık artışı ile tane boyutunun büyüdüğü (sırasıyla 50 nm, 180 nm ve 350 nm) ve daha yoğun taneler elde edildiğini ifade etmiştir. [18]. Ayrıca, Kamon-In ve arkadaşları sentez sıcaklığının artışı ile Li_2SiO_3 istenmeyen faz miktarının azaldığını belirlemişlerdir [17].

Armstrong ve arkadaşlarının, sentez sıcaklığının LFS faz değişimi üzerine yaptığı detaylı araştırma ile $520^{\circ}C$ ' de monoklinik fazın oluşmaya başladığını, bu fazın $820^{\circ}C$ 'ye kadar belirleyici faz olarak kaldığını belirlemiştir. Ayrıca, tespit edilen monoklinik fazın oda sıcaklığında kararlı halde bulunduğu ifade edilmiştir. Şekil 2.3' de görülebileceği üzere, bu faz değişimi LFS birim hücre hacminin değişmesine neden olmaktadır. Hacimsel değişim ise LiO_4 tetrahedraları ile FeO_4 tetrahedraları arasındaki bağlantı koordinasyonunun değişiminden kaynaklanmaktadır [41].



Şekil 2. 3. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ birim hücre hacminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Şekil 2.4’ da görülebileceği üzere, Hermanek ve arkadaşlarının, LFS sentezi için kullanılan hammaddelerden $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tozuna yaptıkları Mössbauer analizinde, gerekli olan FeO (wüstit) fazı oluşumu için 590°C ’ ye ulaşılması gerektiğini belirlemiştir [49].



Şekil 2. 4. $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tozunun sıcaklığa bağlı Mössbauer analizi

Isıtma hızı üzerine ise literatürde farklı sayısal veriler bulunmaktadır. Örneğin, Wagner ve arkadaşları, ısıtma ve soğutma hızını $200^\circ\text{C}/\text{saat}$ ($3.33^\circ\text{C}/\text{dk.}$) olarak

belirlenmiştir. [24], Zhou ve arkadaşları ise 2°C/dk. olarak belirlemişlerdir [25]. Yan ve arkadaşlarının uyguladıkları sol-gel metodun da ise 650°C sentez sıcaklığı ve 10°C/ dk. ısıtma hızı kullanmıştır [50].

Sonuç olarak Çizelge 2.2’ de görülebileceği üzere, bunun birçok sebebi bulunmaktadır. Öncelikle çok farklı sentez yöntemleri bulunmaktadır (Katı hal, sol-jel, hidrotermal vd.). Bir diğer önemli husus ise üretim fırını ve hacmi gibi sentez şartlarını doğrudan etkileyebilecek laboratuvar koşullarının olmasıdır. Bu sebepten, her ne kadar literatür verileri göz önünde bulundurulsa da belirleyeceğimiz ısıtma ve soğutma hızı bize özgü olacaktır. İşte bu sebeple **bu çalışmanın** temel hedeflerinden birisi de belirlediğimiz katı hal sentezi metodu ile Ar gazı ortamında tüp fırında sentezini gerçekleştirdiğimiz LFS aktif tozu için, optimum sentez sıcaklığı ve ısıtma/ soğutma hızının belirlenmesidir.

Bu sebepten, katı hal sentezi esnasında belirleyici olan; ısıtma hızı, bekleme süresi, atmosfer ortamı gibi temel parametreler LFS’i oluşturan hammaddelerin TG, DTA analizleri sonucu ve literatür araştırmaları sonucuna göre tespit edilecektir.

2.3.4. Fazlardan Fe (II) okzalat ilavesinin istenmeyen fazlar üzerindeki etkisi

Başlangıç hammaddelerinden olan Li_2CO_3 ve SiO_2 ’nin sentez esnasından tepkimeye girmesiyle LFS aktif tozu yanında, yapıda istenmeyen Li_2SiO_3 fazını da oluşturmaktadır. Benzer şekilde başlangıç hammaddelerinden Li_2CO_3 ve $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ (demir okzalat)’ ın tepkimeye girmesiyle de diğer ikincil fazlar; Fe_{1-x}O , Fe_2O_3 , $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_4$ veya LiFeO_2 oluşmaktadır. Fe içeren ikincil fazlar, karbon kaynağı eklenerek elektrokimyasal olarak aktif hale getirilebilmekte ve elektrokimyasal kapasiteyi çok fazla etkilememektedir [51].

Ancak, ikincil fazlardan biri olan LiSiO_3 ’ ün hem yalıtkan olması, hem de elektrokimyasal olarak iletken olmaması sebebiyle azaltılması gerekmektedir [52], [18]. Normalde Li_2SiO_3 fazının, hızlı iyonik iletkenlik kanalları sağlayarak iyi bir Li^+ iyon iletkeni olduğu ifade edilmiştir. Ancak delithiated LFS yapısı içerisinde bulunan Li_2SiO_3 ’ ün amorf halde bulunması, araştırılması gereken bir konudur [17]. Bu amaçla, Zhou ve arkadaşlarının LFS üzerinde yaptığı çalışmada kütlece %10 Fe(II) okzalat ilavesinin hem ikincil fazları azalttığı, hem de pilin elektrokimyasal kapasitesinde artış olduğu belirlenmiştir [3].

İşte bu sebeple **bu çalışmada** Fe kaynaklı istenmeyen fazların karbon katkısı ile kontrol edilmeye çalışılırken, Si tabanlı LiSiO_3 empütesini kontrol etmek ve optimum oranı bulabilmek için kontrollü olarak %0, %10 ve %20 fazlardan katkılı Fe (II) okzalit ile faz saflığı artırılmaya çalışılacaktır.

2.3.5. Hammadde olarak kullanılan SiO_2 hammaddesinin $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sentez üzerine etkisi

LFS'in katı hal sentezi ile üretimi için kullanılan hammadde kaynaklarından birisi de SiO_2 'dir. Literatür incelemesinde, Dominko ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hammadde olarak Cabosil M5 (Riedel-de Haen) markasına ait SiO_2 kullandıklarını ifade etmişlerdir [53]. Ürüne ait özellikler incelendiğinde, “fumed” tekniği ile üretilen parçacık SiO_2 'nin tane boyutunun 5–50 nm olduğu ve çok yüksek yüzey alanına sahip olduğu ifade edilmektedir ($50\text{--}600\text{ m}^2/\text{g}$). Diğer bir örnek ise, Huang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (99.5%, Anhui China) markasına ait nano SiO_2 kullanıldığı ifade edilmiştir [54]. Ancak ürüne ait tane boyutu gibi fiziksel özellikler ifade edilmemiştir. Literatürden farklı olarak kullanılan SiO_2 'nin tane boyutunun ve fiziksel durumunun sentez üzerine etkisini incelemek üzere farklı yüzey alanına sahip “fumed” amorf ve kristal (kuvarz) SiO_2 hammadde kullanılması öngörülmüştür.

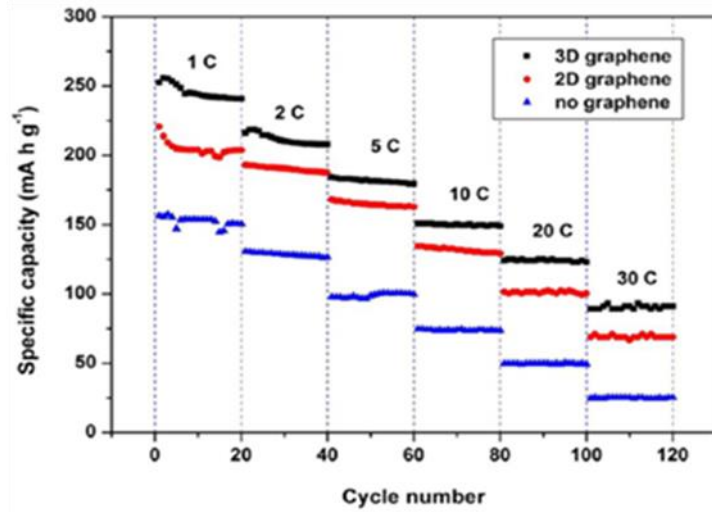
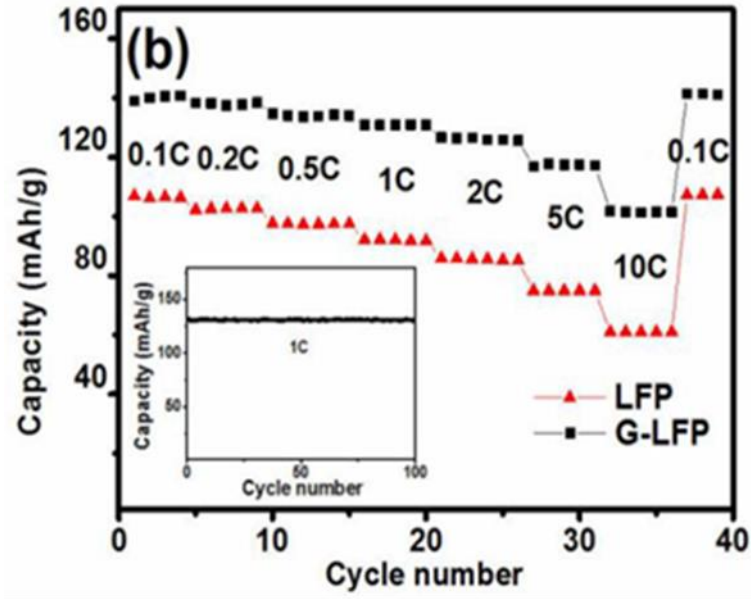
2.3.6. İletkenliği artırmak amacıyla yapıya eklenen iletken karbon katkısının etkisi

Li iyon pillerin kullanımı, Japon SONY şirketinin ilk pili 1991 yılında piyasaya sürmesinden bu yana katlanarak artmıştır. Geçen 25 yılda araştırmacılar, tüketiciler için sürekli daha fazla çevrim ömrüne sahip, çevreye duyarlı ve üretim maliyeti düşük piller üzerine çalışmaktadır. Şekil 2.5' de Li iyon pillerde şu an ki mevcut durum ve gelecekteki beklentiler, Çizelge 2.3' de ise ticari katot malzemelerin önemli özellikleri verilmiştir. LiCoO_2 (LCO) ve benzeri oksit tabanlı pillerin hem içerdiği kobalt elementi hem de elektrikli araçların istenen menzil seviyesini karşılamaması nedeniyle farklı kristal yapılara ihtiyaç duyulmuştur.

Çizelge 2.2. Ticari olarak piyasada bulunan katot malzemelerinin karşılaştırılması

Malzeme Katogorisi	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiFePO ₄	LiMn ₂ O ₄
Maliyet (kWh)	Yüksek	Ortalama	Düşük	Düşük
Güvenlik	Ortalama	Düşük	İyi	Ortalama
Çevrim Ömrü	Ortalama	Düşük	İyi	Düşük
Enerji (Wh/kg)	İyi	İyi	Düşük	Ortalama

Diğer bir katot malzemesi olan olivin tabanlı LiFePO₄ (LFP), yüksek ve kararlı voltaj platosu ile son yıllarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Ancak, LFP yapısının diğer alternatif katot malzemelerine göre tek dezavantajı düşük enerji yoğunluğudur. Geline nokta araştırmalar, daha yüksek kapasitelere sahip pillere olan talebi karşılamak üzere teorik olarak her bir formülde 2 Li iyonunun transfer olabildiği Li₂FeSiO₄ yapısına yönelmiştir. Ancak, birden fazla Li iyonu giriş çıkışı esnasında, FeO₄-SiO₄ tetrahedralarının rastgele yerleşmesi, yapıyı geri döndürülemez kristal kafes hatalarına götürmektedir [55]. Ayrıca, LFS yapısının gösterdiği 10⁻¹² S/cm seviyesinde düşük elektronik iletkenlik iletkenlik artırıcı katkıları zorunlu kılmakta, bu da pillerin çalışma esnasında iç polarizasyonunu artırarak elde edilen toplam enerji yoğunluğunu azaltmaktadır [56].



Şekil 2. 6. Grafen eklenmiş LFS yapısında görülen spesifik kapasite artışı

Dahası, elastik ve yüksek iletkenliğe sahip olan grafen, elektrodun elektriksel iletkenliğini artırmakla kalmaz, aynı zamanda aktif malzemenin çevrim esnasında oluşan hacimsel genişlemesinde tampon görevi üstlenir [55]. Grafen yüksek elektron ve Li-iyon transferi yanında, grafitte göre özel bir Li-iyon depolama özelliği de sunmaktadır. Grafen tabakaları, Li iyonlarını sadece latis boşluklarında (LiC₆) depolamakla kalmaz, aynı zamanda yüzeyde oluşturduğu elektriksel çift tabaka kapasitansı (EDLC) ile depolama miktarını çok fazla artırmaktadır. Grafen yüksek yüzey alanı, yüksek iletkenlik ve güçlü π - π bağı çekimi ve tabakalar arası van der Waals kuvveti ile büyük grafen tabakaları arasında üst üste gelerek iletken bir ağ oluşmasını

sağlamakta böylece iletken olmayan ve pasif bağlayıcı kullanımını ortadan kaldırmaktadır [60].

Ke ve arkadaşlarının, grafen ve elektrot kalınlığı üzerine yaptığı çalışma dikkat çekicidir. Grafen katkısının iletkenlik artışı üzerindeki önemi yadsınamaz. Ancak elektrot kalınlığı ince (13 ila 26 μm) iken iletkenlik artışı kademeli olarak artarken, elektrot kalınlığı 39 ila 52 μm arasında olduğunda ise bir noktadan sonra iletkenliğin azalarak artan bir eğime ulaştığı belirlenmiştir. Benzer şekilde grafen katkısının da bir optimum noktası olduğunu ve %10'luk seviyeden sonra iletkenlik artışının durduğunu ortaya koymuştur. Bu noktada grafenin sterik etkisinin, düşük kalınlıklardaki elektrotlarda ihmal edilebileceğini ancak kalınlık artışı ile Li iyon yolunun arttığını ve sterik etkisinin ciddi boyutlara ulaştığını ifade edilmiştir.

Yan ve arkadaşlarının, grafen ve LFS üzerinde yaptığı çalışmalar da önemli bir noktaya vurgu yapmıştır. Grafenin elektronik iletkenlik üzerine yaptığı katkı, yapıya eklenen grafen miktarı kadar; grafenin yapı (düzenli/düzensiz) ve dağılımının da önemli olduğunu göstermiştir [50]. Raman spektroskopisi ile elde edilen I_D/I_G oranı, yapıda bulunan karbonun ne derece grafen özelliği gösterdiği hakkında bilgi vermektedir. Bu oran düştükçe, yapıdaki kalıntı karbon yerine aktif LFS tanecikleri arasındaki yüksek iletkenlik özelliği gösteren grafen miktarı artmakta ve doğal olarak elektronik iletkenlik artmaktadır.

Yang ve arkadaşları, 2014 yılında yaptığı bir diğer çalışmada ise, benzer şekilde Li // LFP test hücrelerini standart olarak kullandığını ifade etmiştir. Bu çalışmadaki amaç, 1.5- 4.8 V aralığında test edilen hücreler için gerekli olan yüksek voltaj dayanımlı elektrolit yapısının zarar görmediğini ispatlamaktır. Çalışmanın devamında ise grafen katılmamış LFS'in, elektrolit ile yan reaksiyonlara girdiği ve bu durumda kapasitesinin 160 mAh/g olduğu, buna karşılık etrafı 2-3 nm kalınlığında grafen ile kaplanmış aktif LFS taneciklerinin 0.1 C çevrimde kapasitesinin yaklaşık 310 mAh/g'a ulaşarak yapıdan 1.87 Li transferi yapabildiği ispatlanmıştır [61]

Zhang ve arkadaşlarının çalışmasında indirgenmiş grafit katkısının, tane boyutu küçültme veya metal iyonu doplamaktan çok daha verimli bir yöntem olduğu belirlenmiştir. Yapıya eklenen indirgenmiş grafenin aktif taneler arasında 3 boyutlu elektronik iletkenlik ağı kurarak iletkenlik katsayısını $7.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 'den $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 'e arttırdığını, böylelikle Li^+ iyon transfer yollarını kısalttığını göstermiştir. Sonuç

olarak 0.1 C'de 40 çevrim sonrası 178 mAh/g'lık bir kapasite ile yapıdan birden fazla lityum transferi gerçekleştirmiştir [62].

Zhu ve arkadaşları, grafen katkılı LFS yapısında 0.1 C'de 310 mAh/g kapasiteye ulaştıklarını ifade etmişlerdir. Yapılan Raman spektroskopisi çalışmalarında, I_D/I_G oranının 0.81 olduğu ve yapıdaki karbonun düzenli olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada 3 önemli parametreye vurgu yapılmıştır. Bunlar; nano seviyede tane boyutu, iletken karbon varlığı ve homojen dağılımdır. Nano seviyeye düşürülen tane boyutunun Li iyon transferini hızlandırdığını, karbon varlığının iletken arayüz oluşturduğunu ve son olarak homojen dağılım sergileyen grafenin ise 3 boyutlu bağlantı oluşturduğu ifade edilmiştir [63].

Yapılan çalışmalardan görüleceği üzere grafen ilavesi, LFS katot malzemesindeki en önemli problem olan, düşük iletkenlik problemini gidererek pilin performansını artırmaktadır.

2.4. LFS Aktif Tozunun Karakterizasyonu

Bu bölümde, literatürde sentez sonrası üretilen LFS tozları üzerine yapılan karakterizasyon çalışmaları incelenmiştir.

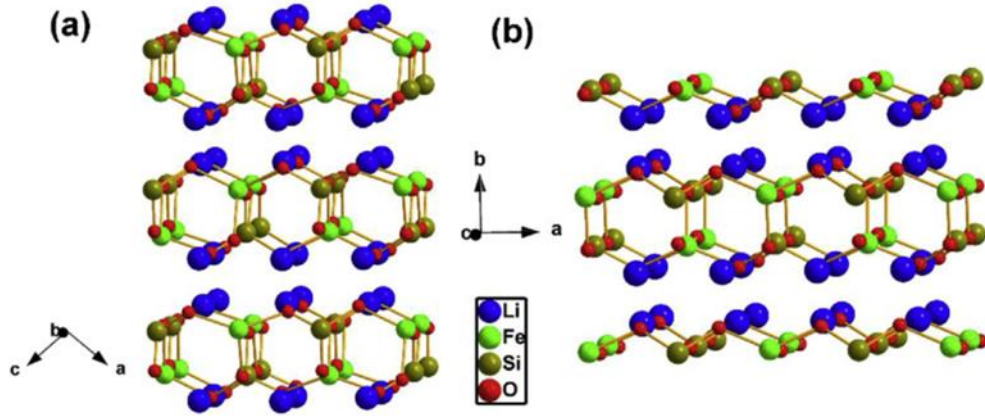
2.4.1 Oluşan fazların karakterizasyonu

LFS, sahip olduğu yüksek teorik kapasite (330 mAh/g) ve doğada kolay bulunan elementlerden oluşması sebebiyle gelecek için iyi bir katot malzemesidir. Ancak, yapısal karışıklık, Fe// Si tetrahedraları arasındaki düzensizlik ve fazlaca politipi olması sebebiyle kristalografi açısından üzerinde çalışılması gereken bir yapıdır. Özellikle deşarj esnasında yapıda birden fazla Li iyonu çıktığında kristal yapı bozunması gerçekleşmektedir [20].

Yang ve arkadaşları, LFS'in kristal fazları üzerine yaptıkları literatür çalışmasında, en az 3 farklı yapı ile karşılaştıklarını ifade etmiştir. Bunlar $Pmnb//Pmn2_1$ ortorombik uzay düzlemleri ve $P2_1/n$ tipi monoklinik uzay düzlemidir [39]. Benzer şekilde Dominko, bu polimorfların oluşum enerjileri arasındaki farkın çok az olması sebebiyle, üretim esnasında bu fazların bir arada bulunduğunu, bu sebeple ayırmanın zorluğuna dikkat çekmiştir [40]. Örneğin, Wagner ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği Rietvelt analizinde, yapıdaki kristal fazların ağırlıkça % 61 oranında

P2₁/n monoklinik ve % 37 oranında ortorombik Pmn2₁ fazı içerdiğini kalan % 2' nin ise ikincil fazlara ait olduğu tespit etmişlerdir [24].

Tetrahedral yapı ailesine ait olan LiMSiO₄ yapısının, sıcaklığa bağlı olarak farklı polimorfları vardır (Şekil 2.7) [45]. Bunlar yüksek sıcaklık monoklinik (γ_0 , P2₁/n), yüksek sıcaklık orthorombik (γ_{II} , Pmnb) ve düşük sıcaklık orthorombik (β_{II} , Pmn2₁-tüm katyonlar tetrahedral boşlukları doldurmaktadır)'dir [18]. Kristal yapıları farklı olmalarına rağmen, şarj/deşarj esnasında her iki kristal simetrisi de bir arada bulunmaktadır. Ayrıca, Li iyon aktivasyon enerji bariyerleri sırasıyla orthorombik LFS için 0.791 eV ve monoklinik için 0.701 eV'dir [20].



Şekil 2.7. Monoklinik (a) ve ortorombik (b) LFS kristal yapılarının şematik gösterimi. Her iki kristal yapıda da Li iyonları FeO₄-SiO₄ tetrahedraları arasına girmektedir

Sonuç olarak, LFS birçok polimorfu bulunan bir katot malzemesidir. Çizelge 2.4' de bu alanda yapılmış literatür çalışmasında tespit edilmiş uzay düzlemleri gösterilmiştir.

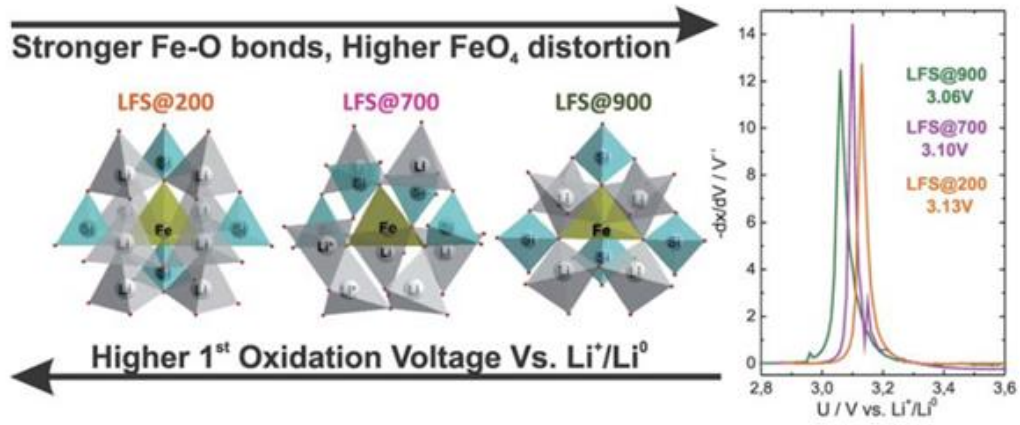
Çizelge 2.3 Literatürde tespit edilen LFS'ın kristal-simetri düzlemleri

Ortorombik	Monoklinik
Pmn2 ₁	P2 ₁
Pmnb	P2 ₁ /m
	P1
	P2 ₁ /n

İki fazın farkını ayırt etmek üzere Lu ve arkadaşları, her iki faz üzerinde yaptığı çalışmada, 2 θ = 31,6° açısındaki monoklinik (112) düzleminin, orthorombik fazdan

ayrıldığını göstermiştir [18]. Singh ve Mitra' nın fazlar arası farklılıklar üzerine yaptığı bir diğer çalışmada ise LFS' in $Pmn2_1$ (ortorombik) polimorfunda yapıdan 1'den fazla Li iyonu çıkarıldığında %30 hacim değişimi olurken, $P2_1/n$ (monoklinik) fazında ise çok daha az hacim değişimi olduğunu belirlenmiştir [5].

Şekil 2.8' de Islam ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, sentez sıcaklığına bağlı oluşan faz ve simetri farklılıkları ortaya çıkarılmıştır [8].



Şekil 2. 8. Farklı sıcaklıklarda (200, 700 ve 900°C) tavlama görmüş LFS kristal yapısının değişimi

Yapılan literatür incelemesinde, LFS' in sentez sıcaklığına bağlı oluşan faz farklılıkları haricinde, sentez öncesinde eklenen indirgeyici karbon miktarı ve atmosfer koşullarına bağlı olarak istenmeyen fazlar da oluşmaktadır. Örneğin, Kamon-in ve arkadaşlarının farklı sıcaklıklarda Ar gazı ortamında yaptığı sentezlerde, LiFeO_2 istenmeyen fazı ile katı hal sentezlemesinde yaygın bir şekilde karşılaşıldığı ifade edilmiştir [17]. Diğer bir çalışma olan, Zhou ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise, temel faz LFS dışında, Li_2SiO_3 ve $\alpha\text{-LiFeO}_{2-x}$ istenmeyen fazlarının oluştuğunu belirlenmiştir [3] olup başlangıç hammaddelerinden Li_2CO_3 ve Fe_2O_3 ' ın, argon ortamında 600°C'nin üstünde LiFeO_2 fazını oluşturduğu ifade edilmiştir. Sıcaklığın artışı ile birlikte (700°C) elde edilmek istenen $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ fazı ile istenmeyen faz olan Li_2SiO_3 fazının birlikte oluştuğunu gözlenmiştir [17]. Li ve arkadaşlarının, 600°C ve 750°C arasında yaptığı karşılaştırmalı XRD analizinde, her sıcaklıkta Fe_3O_4 empürite fazının oluştuğu ve sıcaklık arttıkça Fe_3O_4 istenmeyen faz miktarının arttığını belirlenmiştir [27].

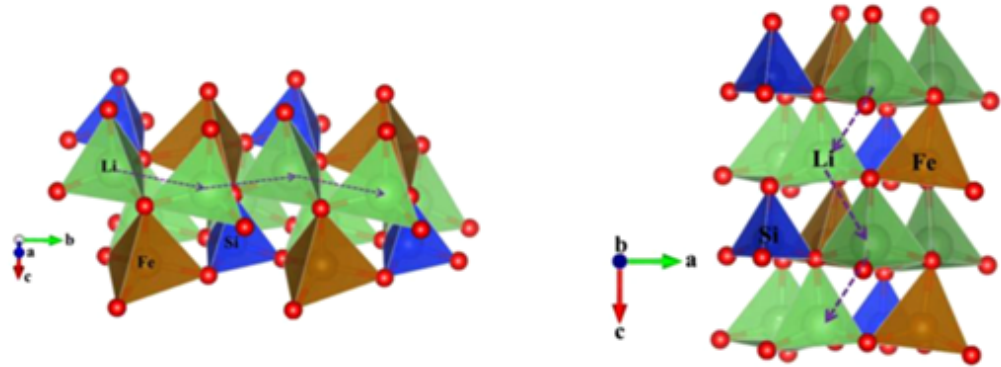
Ek olarak, Kamon-in ve arkadaşları, yapıdaki istenmeyen faz tespiti için şarj/deşarj durumundaki XRD patternlerini incelemişlerdir. Yapıdan lityum miktarının

azalmasıyla ($\text{Li}_{0.14}\text{FeSiO}_4$) kristal yapının bozulduğu, temel LFS pik yoğunluğunun azaldığı ve amorflaşma eğiliminin arttığını ve bunun sonucunda yapıda sadece LiFeO_2 kristal deseni gözlenmiştir. Son olarak, yapıdan lityum uzaklaştırıldığında kalan MSiO_4 'ün cam yapıcı faz oluşturduğu kaydedilmiştir [17].

Literatürde, LFS aktif malzemesinin içerdiği temel fazlar ve empüriteler üzerine çalışmalar yapıldıktan sonra, çalışmaların yapıdaki Li iyon transfer yönleri ve kanallarının tespiti üzerine olduğu gözlemlenmiştir.

Şekil 2.9' da görülebileceği üzere, İslam ve arkadaşları, lityum iyonlarının kristal yapı içerisinde sadece b yönüne paralel tünellerde hızlı hareket edebildiğini ifade etmişlerdir. Bu sebepten benzer şekilde LFS yapısı içinde de lityum iyonları belli doğrultuda yüksek iyon difüzyonuna sahiptir [64] ve [35].

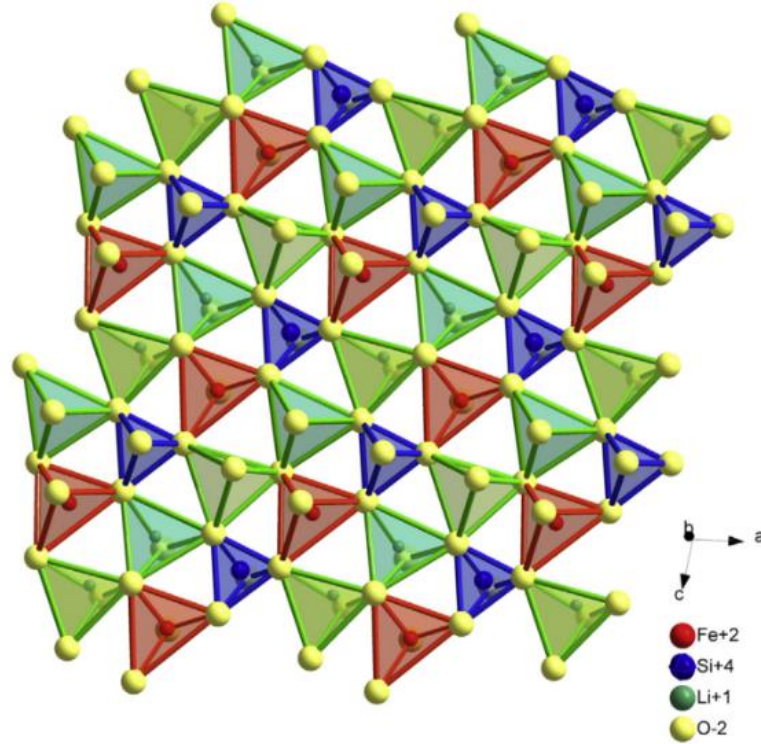
Jugovic ve arkadaşları, LFS'in farklı kristal kafes yapıları üzerinde yaptıkları çalışma sonunda, Li^+ ve Fe^+ iyonlarının yer değiştirerek, "antisite" hataları oluşturmaya eğilimli olduklarını belirtmişlerdir (Jugović et al. 2014). Ancak, Nishimura ve arkadaşlarının HR-XRD ile yaptıkları çalışmada, iyonların yer değiştirmesinin % 1-2' den daha düşük olduğu belirlemişler ve TEM analizi ile de bu sonuçları desteklemişlerdir (Nishimura et al. 2008). Singh ve Mitra'nın yaptığı çalışmada, Fe^{2+} (0.63 Å) ve Li^+ (0.59 Å) iyonlarının iyonik çaplarının yakın olması sebebiyle, tetragonal boşluklarda kolayca yer değiştirebildikleri ifade edilmiştir (Singh & Mitra 2014).



Şekil 2. 9. LFS ($Pmn2_1$) uzay düzlemine göre Li iyonlarının difüzyonu sırasında takip ettiği 2 farklı yön

Şekil 2.10 incelenirse SiO_4 tetrahedralarının, Si^{+4} ün neden olduğu düşük iyonik çap ve kısa O-O bağları sebebiyle (Si-O , Fe-O ve Li-O bağ uzunlukları 1.66 Å, 2.03 Å ve 1.96 Å) asla yan yana gelemeyecekleri görülecektir [7].

Yapılan literatür araştırmasında, sol-gel tekniği ile yapılan sentezlerde Fe_3O_4 ve Li_2SiO_3 empüritelerine rastlanmadığı ifade edilmiştir [2]. Ancak, katı hal sentezi, üretim şekli itibarıyla difüzyon hızının düşük olması nedeniyle faz homojenliği tam sağlanamamaktadır. Yaptığımız çalışmalarda sıcaklık, ısıtma-soğutma hızı ve hipositokiyometrik yöntemlerle optimizasyona giderek, bu empüriteler azaltılacaktır.



Şekil 2. 10. b-ekseni yönünde $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ kristal yapısı.

2.4.2. Elektrokimyasal performans ölçümleri

Yarım hücre pil üretimi tamamlandıktan sonra, yapılan karakterizasyon yöntemlerinden birisi de elektrokimyasal performans ölçümleridir. Bu ölçümler, belli bir voltaj aralığı arasında C-hızına bağlı değişen sabit akım altında şarj/deşarj işlemidir. Voltaj aralığı, pilin içerdiği anot, katot malzemesi olabildiği gibi, içerdiği elektrolit yapısına bağlı olarak da değişebilmektedir. LFS üzerine literatür araştırmaları incelendiğinde, **Çizelge 2.2'** den de görülebileceği üzere bu konuda bir mutabakat yoktur. LFS tozunu ilk sentezleyen Nyten ve arkadaşları üst voltaj aralığını 3.8 V'un altında tutmuştur. Sebep olarak ise yüksek voltaj seviyelerinde sıvı elektrolitin bozunması gösterilmiştir. Alt limit olarak 2 V uygulanma sebebi ise, alüminyum akım

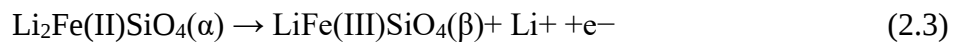
toplayıcısının korozyona uğramamasıdır. Ayrıca, yapıdaki empüritelerin Li_2SiO_3 ve FeO_x ' nin 2 V 'un altında düşük redoks aktivitesi göstermeleridir [21]. Diğer açıdan ise Milovic ve arkadaşları, voltaj aralığını 2-4 V olarak belirlemişlerdir [37]. Bunlardan farklı olarak Dahbi ve arkadaşları ise 1.8-4 V aralığını seçmişlerdir [46]. Son yıllarda yapılan araştırmalarda ise üst limitin 4.5-4.8 V olarak belirlendiği görülmektedir. Sebep olarak ise, sıvı elektrolitlere katılan katkı maddeleri sayesinde yüksek voltaj aralıklarında bile yapı kararlılığı göstermesidir.

Üretilen pilin spesifik kapasitesini belirlemek için gerekli olan parametrelerden birisi de C-hızıdır. C-hızı, LFS pilinin teorik kapasitesinin (166 mAh/g) 1 saat içerisinde deşarj olması için gereken akım oranına göre hesaplanmaktadır. İletkenlik sağlaması amacıyla grafit veya Super P™ katılmasına rağmen, LFS sahip olduğu görece düşük iletkenlik katsayısı ile yüksek C-hızları uygulanamamaktadır. Benzer şekilde literatürde, Singh ve Mitra'nın LFS üzerine çok duvarlı karbon nanotüp ile yaptığı çalışmada, kapasite artışı sağlanmasına rağmen LFS' in içsel elektronik iletkenliğinin düşük olması sebebiyle yüksek C-hızlarında ciddi kapasite kaybı yaşandığı ifade edilmiştir [5]. Ayrıca C-hızı arttıkça kapasitenin düşmesi, LFS' in düşük elektronik iletkenliği [19] ve yapıdaki polarizasyonun artması ile açıklanmaktadır [65].

2.4.2.1. Galvanostik ölçüm sırasında faz değişimi

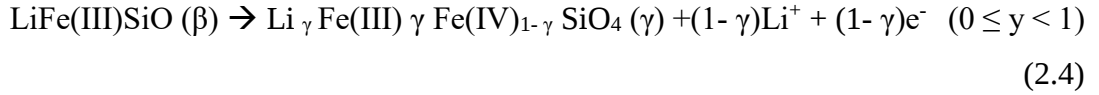
Nyten ve arkadaşlarının, ortosilikat grubu katot malzemesi olan LFS' i bilim dünyasına sunmasından bu yana en çok tartışılan konu, teorikte mümkün olan ancak birçok araştırmacı tarafından ispatlanamayan LFS' ten 2 Li^+ iyonu çıkartarak 332 mAh/g'ı elde etmektir. Bu noktada Lv ve arkadaşlarının, XRD ve X-ray absorption near edge structure (XANES) ile yaptıkları detaylı incelemede 4.8 V'a kadar yapıdan 1.4 Li^+ çıkartılabileceğini, ancak 2 Li^+ çıkartıldığında hacimce %20' lik genişleme sebebiyle, bu redoks tepkimesinin yüksek bariyere sahip olduğu ifade edilmiştir. Şarj/deşarj esnasında yapıda oluşan redoks tepkimelerini ise aşağıdaki gibi formülize etmiştir [43]:

Açık devre voltajı (OCV) ile 4,1 V arası ölçülen redoks tepkimesi:



Bu tepkime ile Fe iyonları Fe^{+2} iyonu haline dönüşmektedir.

4.1 V ile 4.8 V arası ölçülen redoks tepkimesi ise:



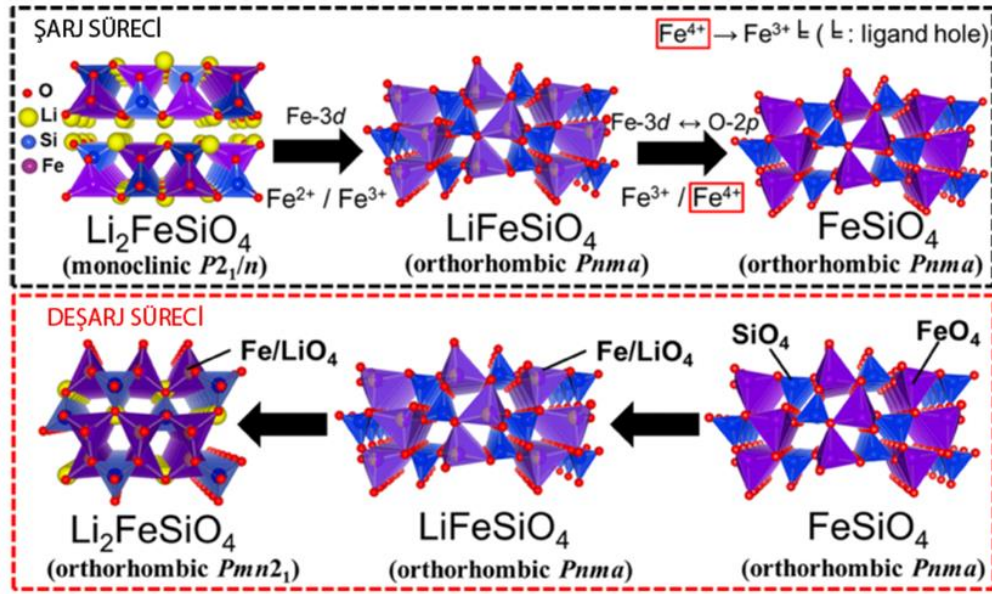
Bu tepkime ile Fe^{+3} iyonları Fe^{+4} iyonu haline dönüşmektedir.

Sadece LFS katot malzemesi için değil, bütün anot ve katot yapılarında yüksek şarj/deşarj hızlarında kapasite düşüşü gözlenmektedir. Sebebi ise çok kısa sürede yapıdan Li-iyonlarının uzaklaşması veya kristal yapıya eklenmesi işleminin, verimsizliği artırmasıdır [28]. Elektrokimyasal ölçümler sırasında, şarj/deşarj eğrilerinde gözlemlenen histerezis (sisteme fazladan voltaj uygulanmasının sonucu olarak) azaltma yöntemleri; şarj/deşarj hızlarını düşürme, aktif malzemenin tane boyutunu düşürme ve metal folyoya kaplanan aktif malzeme kalınlığını düşürmek gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bu sayede sisteme uygulanan akım yoğunluğu ve empedans azaltılarak termodinamik olarak daha verimli bir sistem oluşturulmaktadır [66].

Lu ve arkadaşları C/20 çevrim hızında ölçüm yaparken monoklinik yapı kararlı halde iken (ortorombik faza geçiş yok), daha düşük hızda (C/50) çevrim yapıldığında ise ortorombik faza geçiş olduğunu tespit etmişlerdir (Lu et al. 2015). Benzer şekilde birkaç çevrim sonrası monoklinik ($\text{P2}_1/\text{n}$ LFS) fazından ortorombik ($\text{Pmn}2_1$ -LFS) faza geçişi deneysel çalışmalarla çalışmada ispat edilmiştir [35].

Benzer şekilde Nyten ve arkadaşları, ilk çevrimde voltaj platosunun 3.1 V'tan 2.8 V'a düştüğünü, 4b pozisyonunda bulunan Li iyonlarının, 2a pozisyonunda bulunan Fe iyonları ile yer değiştirmesi sonucu yapısal değişiklikten kaynaklandığını ifade etmiştir (Nyten, Kamali, et al. 2006), [20].

Şekil 2.11' da görülebileceği üzere galvanostik çevrim esnasında XRD çekimi yapılırsa,deşarj esnasında Li iyonları katota gitmekte ve yapı $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ fazını oluşturmaktadır. Şarj esnasında ise, Li iyonları anota giderek FeSiO_4 yapısını oluşturmaktadır [32].



Şekil 2. 11. LFS'in şarj/deşarj esnasında şematik gösterimi

2.4.2.2 Sıcaklığa bağlı galvanostik ölçümler

Lei ve arkadaşlarının, Density Functional Theory (DFT) ile yaptıkları ölçümlerde 300 K (26.8°C) ile 800 K (526°C) arasında LFS'in iletkenliğinin değişmediğini ifade etmişlerdir ve sonuç olarak yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için potansiyel bir katot malzemesi olduğunu vurgulamışlardır [23].

Lu ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada 1.5 V ile 4.5 V arasında C/50 (1C= 165mAh/g) çevrim hızında galvanostatik ölçüm gerçekleştirmişlerdir. 400°C (monoklinik), 700°C (monoklinik+ orthorombik) ve 900°C (ortorombik) derecede üretilen LFS yapılarının spesifik kapasitesi 400°C'de tavllanmış LFS tozları için ilk çevrimde 170 mAh/g çıkmış olsa da yapı kararsızlığı (Li ve Fe iyonlarının yer değiştirmesi) sebebiyle 7. Çevrimde 120 mAh/g'a düşmüştür (Lu et al. 2015).

2.5. Amaç ve Önem

2006 yılında Nyten ve arkadaşlarının ilk kez laboratuvar koşullarında sentezlediği LFS katot malzemesi geçen yıllar içerisinde, diğer lityum iyon malzemeleri gibi benzer gelişime uğramıştır (Elektronik iletkenliğin artırılması amacı ile yapıya eklenen grafen ve nano seviyede toz üretilip aktif malzeme taneleri arasındaki iletkenliğin artırılması vb.). Bunların dışında sentez öncesi indirgeyici ortam yaratmak amacıyla, karbon kaynağı (selüloz, şeker, mısır nişastası, etilen glikol vd.) eklenmesi ve Zhou ve arkadaşlarının fazladan Fe kaynağı ekleyerek hipersitokiyometrik LFS oluşturmaları gibi

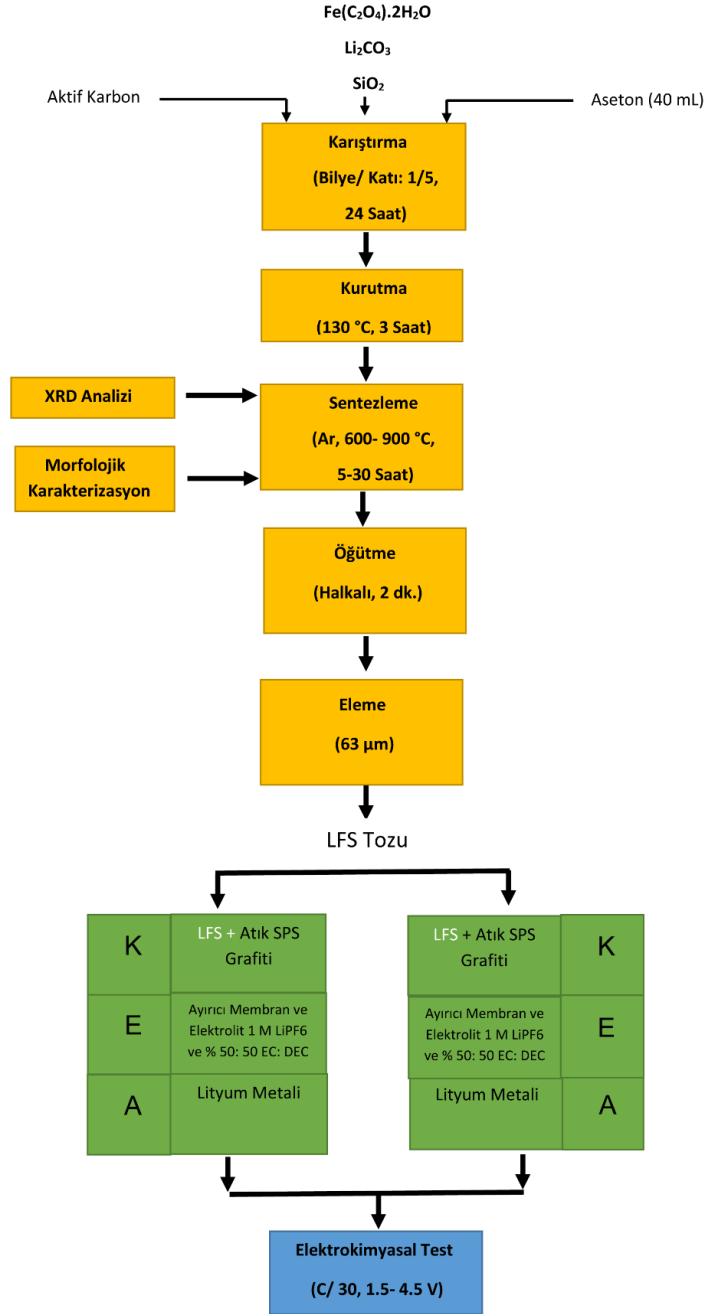
[3]. Tüm bunların dışında çok farklı üretim metodları (Katı hal, sol-jel, solvotermal vd.) ile en yüksek saflıkta ve en düşük enerji ile üretim çabaları bulunmaktadır.

XRD destekli yapılan çalışmalarda, monoklinik fazın hem daha az hacim değişimi hem de daha düşük aktivasyon bariyerine (0.701 eV) sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Ancak, ifade edildiği gibi sadece saf olarak monoklinik fazı elde etmek mümkün değildir. Sebebi ise, monoklinik fazın kararlı olmaması, ilk çevrim sonrası ortorombik faza geçmesi ve sentez esnasında sadece saf LFS fazı haricinde, birçok parametreye bağlı olarak artan/azalan empüritelerin oluşmasıdır.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında başlangıcından itibaren literatürde LFS üzerine yapılmış çalışmalar titizlikle incelenmiş, hedef olarak en yüksek saflığa nasıl ulaşılır sorusu ile çalışmalar yürütülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalar genellikle tek bir soruya odaklanılırken, bu çalışma kapsamında (tane boyutu, iletkenlik artışı, sentez sıcaklığı vd. tüm sorunlar ele alınarak geniş kapsamlı bir çalışma yapılmıştır. Daha sonra istemeyen fazların azaltılması ile elde edilen LFS tozu ile literatürde elde edilen çevrim kapasitelerine ulaşmak hedeflenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Katı hal sentezi ile üretilen LFS katot tozunun, Ar gazı ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenmesi ve elde edilen tozun karakterizasyon çalışmalarına ait akım şeması Şekil 3.1’ de yer almaktadır.



Şekil 3. 1. Deneyisel çalışmalara ait akım şeması

3.1. Sentez Öncesi Hammaddelerin Değirmende Karıştırılması

LFS katot tozu üretiminde hammadde olarak; Li₂CO₃ (Lityum Karbonat), fumed SiO₂ (Silisyum Dioksit) ve %99 saflıkta Sigma Aldrich marka Fe(C₂O₄).2H₂O (Demir

Okzalot Dihidrat) tozları kullanılmıştır. Ayrıca, sentez esnasında ortaya çıkan ve olası atmosferik ortamdan gelen O₂ elementini indirgeyici amaçlı olarak eklenen, karbon siyahı kullanılmıştır. Sentez öncesi kullanılacak olan tozlar, bilyeli ve gezegensel değirmenlerde karıştırılmıştır. Karıştırma ortam sıvısı olarak, literatürde örnekleri bulunduğu üzere aseton kullanılmıştır [29], [5]. Aseton miktarı 2 gr toz karışıma karşılık, 40 mL aseton olarak sabitlenmiştir. Daha sonra karışım sıvısının içerisine bilyeli değirmende 1/5 oranında, çapları 2 mm olan Al₂O₃ (Alumina) bilyeler veya gezegensel değirmende karıştırılacak ise çapları 10 mm olan çelik bilyeler tercih edilmiştir. Akım şemasında belirtildiği üzere karıştırma süreleri bilyeli değirmen için 16 saat ve gezegensel değirmende ise 1-2 saat ve karıştırma hızı 100 rpm olarak belirlenmiştir. Karıştırma işlemi sonrasında elde edilen tozlar, bilyelerden ayrıldıktan sonra, sıcaklığı 110°C olan etüvde 3 saat süreyle tutularak aseton sıvısı buharlaştırılmıştır. Sonrasında ise, el havanında homojenliği sağlamak üzere 10 dk. öğütülüp, katı hal sentez işlemi için Al₂O₃ kayıklara dökülmüştür.

3.2. Katı Hal Sentezi Yöntemi İle Numune Üretimi

Hazırlanan tozlar, Ar gazı ortamında senteze olanak sağlayan tüp fırında LFS üretimi gerçekleştirilmiştir. Sentez esnasında kullanılan Ar gazı %99.999 (Habaş A.Ş.) saflıktadır. Tüp fırında Çizelge 3.1’ de belirtildiği gibi 600°C, 700°C, 725°C, 750°C ve 800°C sentez sıcaklıklarında LFS üretimi gerçekleştirilmiştir. Sentez esnasında ise 3°C/dk ısıtma ve 3°C/dk soğutma hızları kullanılmıştır. Hedeflenen sentez süresi başlangıçta 10 saat olarak sabit tutulmuştur. Devamında ise sentez sıcaklığı ve süresi üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

3.3. Numunelerin XRD Analizleri İçin Hazırlanması

Sentez sonrası üretilen LFS tozları, normal atmosfer koşullarına uzun süre maruz kalmadan, sentez sonrası agat havanda 2 dakika süre ile öğütülerek toz haline getirilip, toz numune tutucu yardımı ile XRD (Rigaku-Miniflex 600) cihazına yerleştirilip faz analizi yapılmıştır. Analizler için Cu K α ışınımı ($\lambda = 1,54046 \text{ \AA}$) kullanılmış, çekimler X-ışını tüpüne 40 kV voltaj ve 15 mA akım değerleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yarık genişliği 0,6 mm ve tarama hızı 1°/dakika olarak belirlenmiştir. Çekim aralığı literatürde LFS tozlarına ait olan pikler doğrultusunda $2\Theta = 15-75^\circ$ aralığında

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler text dosyası olarak alınıp, OriginPro™ programı ile bilgisayarda grafiksel çizimleri yapılmıştır

Çizelge 3. 1. Karşılaştırmalı Katı Hal Sentezi Üretim Değişkenleri

	Karbon Miktarı (Ağırlıkça %)	Sentez Sıcaklığı (°C)	Sentez Süresi (Saat)	Parametre Değişikliği
TK005	20	700	10	Temel Üretim
TK006	20	700	10	Kuvars SiO ₂ farkı
TK022	20	800	20	+ %10Fe
TK025	20	800	10	+ %10Fe
TK030	20	750	30	+ %10Fe
TK028	20	750	20	+ %10Fe
TK027	20	750	10	+ %10Fe
TK034	20	725	20	+ %10Fe
TK026	20	700	30	+ %10Fe
TK024	20	600	20	+ %10Fe
TK021	20	600	5	+ %10Fe
TK010	20	700	10	+ %10 Fe
TK011	20	700	10	+ %20 Fe
TK017	20	700	20	+ %10Fe
TK018	10	700	20	+ %10Fe
TK015	0	700	10	%0 C
TK007	10	700	10	+ %10 C
TK016	20	700	10	+ %20 C
TK012	25	700	10	+ %25 C
TK013	30	700	10	+ %30 C
TK014	40	700	10	+ %40 C

3.5. Çamur Hazırlama ve Şerit Döküm İşlemi

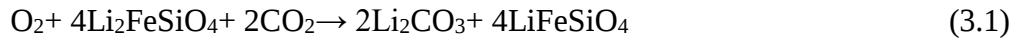
XRD işlemi tamamlanan LFS aktif tozlarından daha sonra pil hazırlanmak üzere iletken karbon (Timcal marka Super P® grafit ve Grafen-İGP2® marka grafen), PvdF

bağlayıcı ve çözücü ortam olarak NMP kullanılarak çamur hazırlanmıştır. Çizelge 3.2’ de belirtildiği gibi LFS tozu ağırlıkça % 90, iletken karbon miktarı ağırlıkça % 10, PvdF bağlayıcı ağırlıkça % 10 ve karıştırma ortamı sağlayacak kadar NMP çözücüsü ile karıştırılmıştır.

Çizelge 3.2. LFS tozu, bağlayıcı, çözücü ve iletken karbonun karışım oranları

LFS Tozu Miktarı (mg)	İletken Karbon Miktarı (mg)	PvdF Bağlayıcı Miktarı (mg)	NMP Çözücü Miktarı (mL)
0.542	0.07	0.07	2.5
0.8	0.1	0.1	3.5
1.2	0.15	0.15	5.25
1.5	0.18	0.18	7

Dermenci ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da belirtildiği üzere elektrotlar, kapasite kaybı olmaksızın aktif malzeme açısından olabildiğince yoğun ve iletken akım toplayıcı alüminyum folyoya iyi yapışmış olmalıdır [67]. Hazırlanan çamur, çeker ocak içerisinde bulunan şerit döküm cihazı ile santimetrekareye 3-25 mikrogram gelecek şekilde otomatik olarak dökülmüştür. Döküm işlemi sonrası alüminyum folyoya homojen bir şekilde sürülen çamur, 110°C’de gece boyunca vakum ortamında kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu noktada vakum ortamında kurutmanın önemi, literatürde Deng ve arkadaşları tarafından ifade edilmiştir. LFS yapısı itibariyle, oksijen bulunan ortama maruz kaldığında, aşağıda tepkimesi verilen Li_2CO_3 fazı oluşturmaktadır [36].



Benzer şekilde Nyten ve ark. birkaç saat hava ortamına maruz kalan LFS’in $2\Theta = 32-34^\circ$ bölgesinde 2 adet istenmeyen XRD faz piki oluşturduğunu ifade etmiştir [21].

Bu nedenle çamur sürüldükten sonra, LFS oksijen ortamına maruz bırakılmadan ivedilikle vakumlu etüv ortamında kurutmaya alınmıştır. Kurutma sıcaklık ve süresi, literatürde belirlenen koşullara uygun olarak belirlenmiştir. Wagner ve arkadaşları, kurutma sıcaklığı ve hızı olarak 90°C ve 12 saat olarak belirlemişlerdir [24]. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra, pil hazırlanmak üzere LFS aktif tozunu içeren alüminyum folyolar, çapı 16 mm daire olacak şekilde kesildikten sonra kodlanarak eldivenli kabin içerisine aktarılmıştır.

3.6. Eldivenli Kabin Ortamında Yarım Hücre Pillerinin Üretilmesi

16 mm çapa sahip olan LFS katot elektrotları kullanılarak, Innovative Technology ILAB 4GB marka eldivenli kabin ortamında yarım hücreler oluşturulmuştur. Eldivenli kabin içinde Oksijen ve H₂O seviyesi 1 ppm'den az olacak şekilde kontrol altında tutulmuştur. Kесе tipi yarım hücreler PET/Al/LDPE kompozit keseler kullanılarak hazırlanmıştır. Kесе boyutu 80 x 70 mm olarak seçilmiştir. 1 M LiPF₆ EC: DEC (50: 50) (Sigma-Aldrich) sıvı elektrolit 80 µL olacak şekilde en altta anot işlevi üstlenecek lityum folyo, üzerine 25 µm kalınlığındaki seperatör (Lydall Solupor™) üzerine, pipet yardımı ile homojen olacak şekilde damlatılmıştır. Sonrasında ise hazırlanan LFS kaplı Al elektrot ters çevrilerek, seperatör ortalanacak şekilde üzerine yerleştirilmiştir. Tamamlanan yarım hücreler, Multivac™ C 200 vakum paketlenme cihazı ile kenarları hava almayacak şekilde kapatılmıştır. Hazırlanan yarım hücre tipi piller, içerdiği aktif LFS miktarı üzerine kodlanarak, elektrokimyasal ölçümlere hazır hale getirilmiştir.

3.7. Elektrokimyasal Ölçümler

Galvonastatik ölçümler, 60°C'de Gamry™ Reference 600 cihazında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yarı hücreler sırasıyla; C/50, C/30, C/20, C/10, C/2 ve C oranında (şarj/deşarj hızı 4.7 mA /g) ve 1.5- 4.5 V arasında şarj/deşarj edilmiştir. Ölçümler, Lu ve arkadaşlarının kabul ettiği gibi, yapıdan 1 Li⁺ iyonunun çıktığı kabul edilerek 1C= 165 mAh/g olarak hesaplanmıştır [18].

Galvanostatik ölçümler sırasında kullanılan spesifik kapasite ve C-hızının tespiti için aşağıdaki formüller kullanılmıştır [67]:

Spesifik Kapasitenin Tespiti (Cs):

m_{sl} hazırlanan çamurun kütlesi, AM (aktif malzeme) % çamurdaki kütlece aktif malzeme miktarı ve I ise t zaman aralığında uygulanan akımdır.

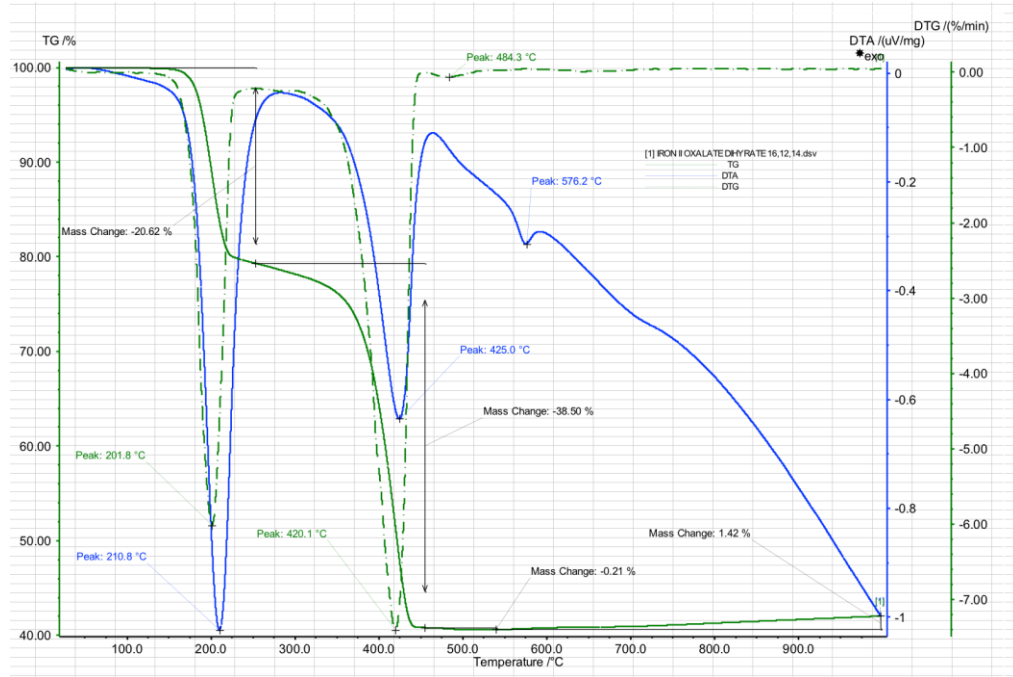
$$C_s = (I \cdot t) / (m_{sl} \cdot AM\%) \quad (3.2)$$

C-hızının Tespiti:

C-hızı (çevrim hızı), belli zaman aralığında pilin tamamen doldurulması için gerekli akım olarak ifade edilebilir. Aktif malzemenin teorik kapasitesi C_t (LFS için 166 mAh/g) ve tam şarj için gerekli zaman t ile ifade edilir. Örneğin, aktif malzeme miktarı 2 gram ise ve uygulanan akım miktarı 332 mA ise C-hızı 2 C'dir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

LFS tozu sentezine başlamadan önce, Ar gazı ortamında $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hammaddesine TG/DTA analizi yapılmıştır. Şekil 4.1’ de görülebileceği üzere $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yapısında bulunan kristal su (kütlece %20.62) 200°C ’ de ortamdan uzaklaşmıştır. Benzer şekilde Hermanek ve arkadaşlarının, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ üzerinde yaptıkları TG analizinde $170\text{--}230^\circ\text{C}$ arasında kütlece % 20.1’ in dehidrasyon ile yapıdan uzaklaşan su molekülleri olduğunu ifade edilmiştir. Devamında ise 484.3°C ’ de yapıda bulunan C ve O bazlı bileşenler Ar gazı ile birlikte sistemden gaz fazında (% 38.5 CO ve CO_2) uzaklaşmıştır. Ayrıca yaptıkları detaylı Mössbauer analizinde (Şekil 2.3a), Fe_3O_4 (manyetit) fazı indirgenerek sentez sırasında LFS oluşumu için gerekli olan FeO (wüstit) fazının $535\text{--}590^\circ\text{C}$ arasında oluştuğunu ortaya çıkarmıştır [49]. Şekil 4.1’ de 576.2°C ’ de oluşan endotermik tepkimenin bu faz değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu veriler ışığında literatürde de ifade edildiği gibi, LFS tozunu katı hal sentezi ile elde etmek için asgari 600°C uygulanması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

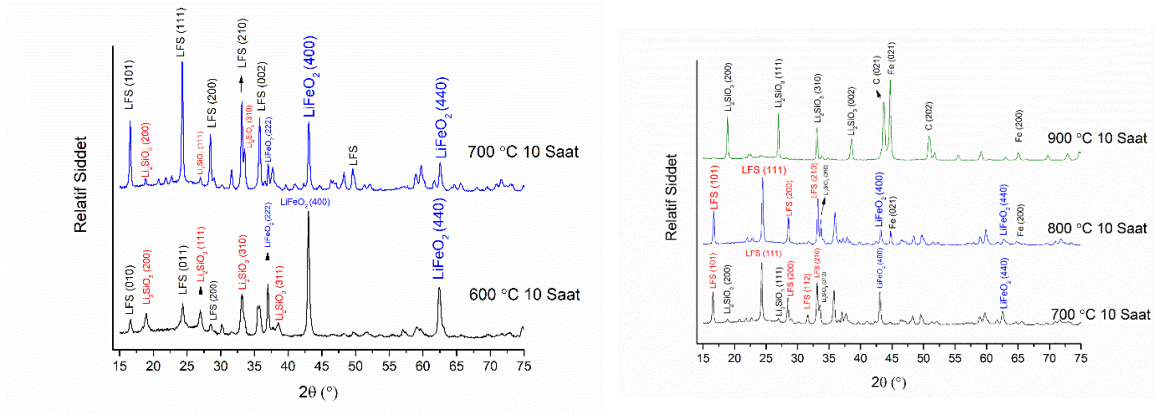


Şekil 4. 1. 1000°C ’ ye kadar Ar gazı ortamında $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ’a uygulanan TG/DTA analiz sonuçları

4.1. Sentez Sıcaklığı ve Isıtma/ Soğutma Hızının LFS faz Oluşumu Üzerine Etkisi

Literatür araştırmaları neticesinde oluşturulan, Çizelge 2.2’ den de görülebileceği üzere bu çalışmada çok farklı sentez sıcaklıkları uygulanmıştır. Laboratuvarımızda

bulunan tüp fırın ile Ar gazı ortamında optimum sıcaklık ve sentez süresini bulabilmek üzere bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede sentez süresi (10 ve 20 Saat) ve karbon miktarı (ağırlıkça %20) sabit olmak üzere sırasıyla 600, 700, 800 ve 900°C’ de tozlar sentezlenmiştir. Sentezlenen tozların XRD patternleri çekilmiş ve Şekil 4.2’ de verilmiştir. Şekil 4.2’ de görülebileceği üzere 600°C’ de LFS oluşumu gözlenmeye başlamış ancak LFS’ in oluşumu için gerekli sıcaklık ve sürenin yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Dikkat edilirse 600°C’de sentez süresi uzatılarak 20 saate çıkarılmasına rağmen, LFS oluşumu için gerekli koşullar elde edilememiştir. 700°C ve 800°C’lerde ise LFS fazı oluşmakta, ancak Li_2SiO_3 ve LiFeO_2 empüritelerini gösteren pik şiddetleri arasında farklılıklar gözlenmiştir. Şekil 4.2’ den görülebileceği üzere 900°C’ye ulaşıldığında ise, LFS’ in en yüksek şiddetli pikleri olan $2\theta=16.60^\circ$ ve $2\theta=24.33^\circ$ gözlenmemekte ve Li_2SiO_3 , LiFeO_2 ve metalik C, Fe empüriteleri oluşmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkarak hedeflenen LFS sentezinin 700 ila 800°C arasında olabileceği düşünülmüştür ve istenmeyen faz miktarını azaltmak üzere 700 ve 800°C arasındaki sıcaklıklarda optimum sentez süresini tespit etmek üzere çalışmalar yapılmıştır.

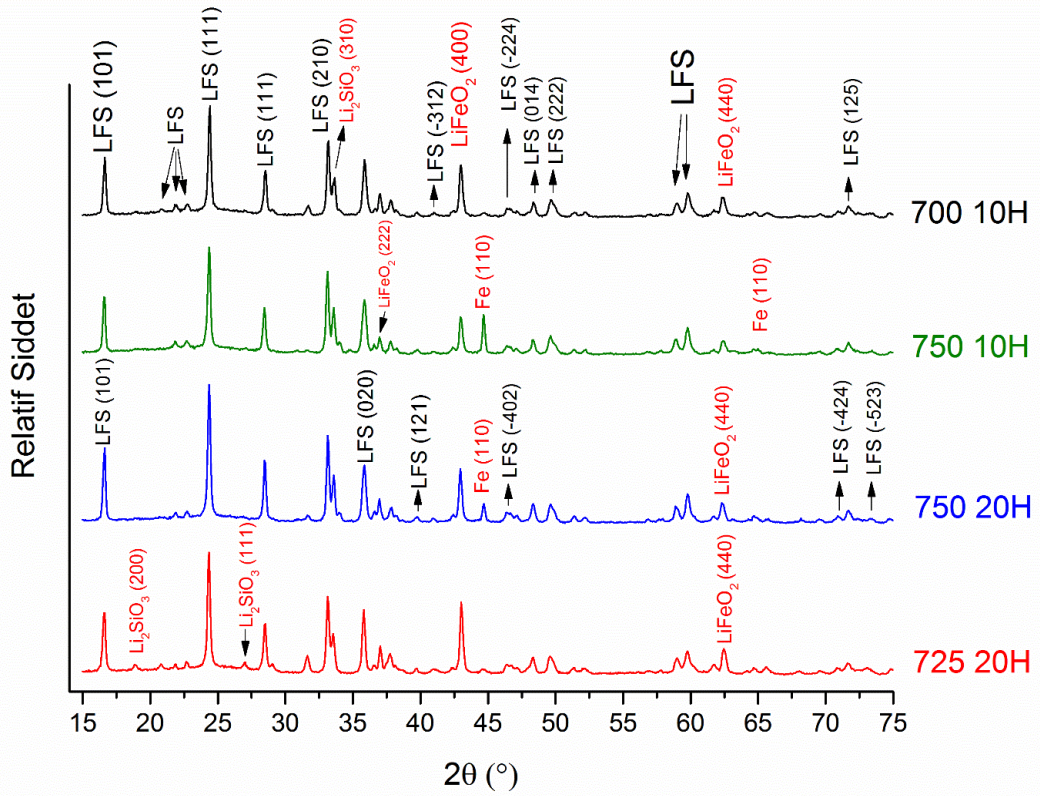


Şekil 4. 2. Süre ve karbon miktarı sabit, farklı sıcaklıklarda sentezlenen LFS tozlarına ait XRD patternleri

4.2. 700°C-750°C Arasında Detaylı Sıcaklık ve Süre Karşılaştırması

Şekil 4.3’de Ar gazı ortamında farklı süre (10- 20 Saat) ve sıcaklıklarda (700-750°C) sentezlenen LFS katot aktif malzemesinin XRD çekimleri sonucunda karşılaştırmalı faz analizi görülmektedir. Karşılaştırma yapılırken temel çıkış noktası, metalik Fe fazı ile Li_2SiO_3 istenmeyen faz patternleri üzerinden yapılmıştır. Yapıda istenmeyen metalik Fe fazının sıcaklık artışı ile yapıda oluşmaya başladığı, özellikle 750°C’de oksijenin ortamdaki kısmi denge basıncına bağlı olarak Fe-O bağının kopması ve metalik Fe fazının ortaya çıktığı gözlenmiştir (Şekil 4.3). Benzer şekilde Zuo ve

arkadaşlarının yaptığı çalışmada da, 750°C’de Fe empüritesi ile karşılaştıkları ifade edilmiştir [29]. Bu sebeple, yapıdaki Fe miktarı arttığı için, 750°C üzerine çıkılmamıştır. Diğer istenmeyen faz olan Li_2SiO_3 (JCPDS no. 29-0828’e) $\text{Ccm}2_1$ uzay düzlemine ve ortorombik kristal kafes yapısına sahip olup Li_2SiO_3 , şiddete göre ilk 3 piki sırasıyla; $2\Theta=18.91$ (020), $2\Theta=26.99$ (111) ve $2\Theta=33.05$ (131)’ dir. Yapılan analizlerde Li_2SiO_3 istenmeyen fazının 700° ila 750°C arasında oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.4). Ancak Li_2SiO_3 fazı ile metalik Fe bazlı empürileri yapıda ters orantılı olarak ortaya çıkmaktadır. 750 C’ ye çıkıldığında $2\Theta=18.91$ (020)’ da piki bulunan Li_2SiO_3 istenmeyen fazının azaldığı görülmektedir. Ancak metalik Fe fazı artmaktadır. Bu çalışmalar neticesinde optimum sıcaklık olarak 725°C belirlenmiştir.



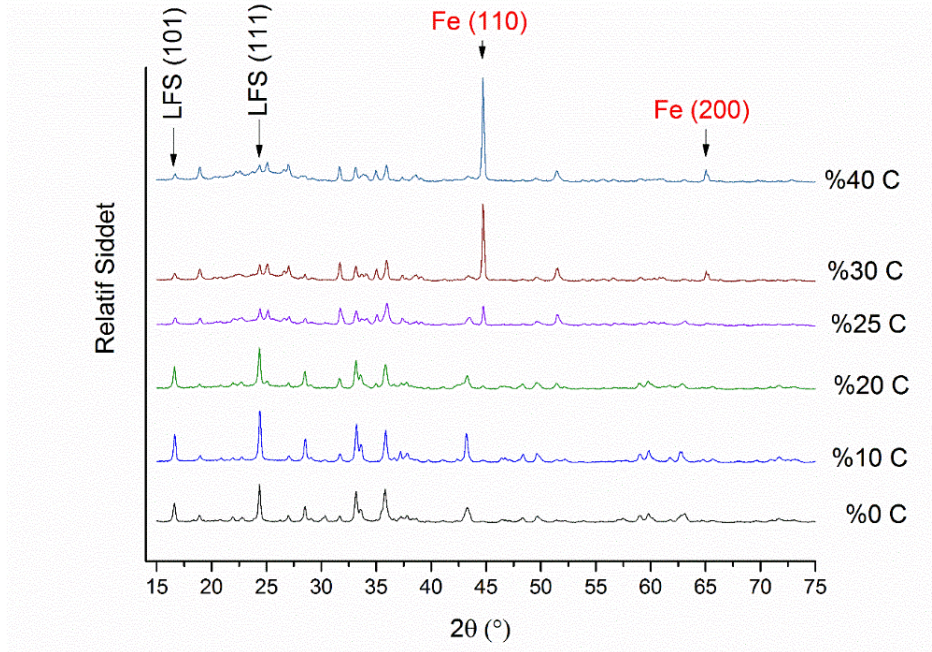
Şekil 4. 3. Sıcaklık ve süreye bağlı olarak istenen ve istenmeyen fazlarının karşılaştırılması

Süre açısından bakıldığında ise 10 saat yerine 20 saat uygulanmasının sebebi, sentez süresini uzatarak Fe elementinin Li_2SiO_3 ile bağ yaparak LFS oluşumunu artırmaktır. Ayrıca Lu ve arkadaşlarının yaptığı detaylı araştırmada olduğu gibi, $2\Theta=31,6^\circ$ ’deki pikin monoklinik ve ortorombik faz arasındaki belirleyici pik olduğu gözlenmiştir [18]. Grafiğe detaylı bakıldığında $2\Theta=31,6^\circ$ ’deki pikin düşük sıcaklıklarda (700-725°C) oluştuğu, ancak sıcaklık ve süre artışı ile ortorombik LFS

fazına geçiş sebebiyle kaybolduğu görülecektir. Buradan çıkan bir diğer sonuç ise LFS'in monoklinik ve ortorombik fazının bir arada bulunmasıdır. Lu ve arkadaşlarının 700°C'de sentezledikleri LFS tozu üzerine yaptıkları kantitatif Rietveld analizinde %90 monoklinik ve %10 ortorombik fazın birlikte olduğunu hesaplamışlardır.

4.3. Sentez Esnasında İndirgeyici Ajan Olarak Karbon Kullanımı

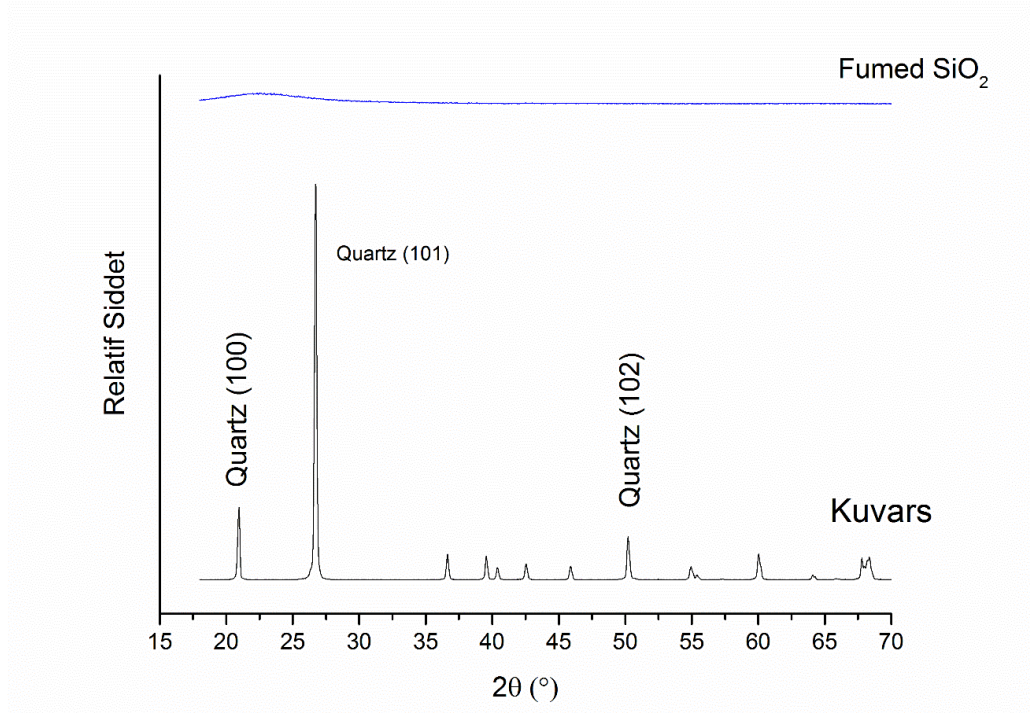
Katı hal sentezi esnasında sıcaklık (700°C) ve sentez süreleri (10 saat) sabit tutularak, farklı karbon miktarlarının (%0, %10, %20, 25, % 30 ve %40) LFS oluşumuna ve empüritelerin azaltılmasına olan etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen tozlar öğütülerek XRD patternleri çekilmiştir (şekil 4.4). şekil 4.4' ten görülebileceği üzere, yapıya eklenen karbon miktarının %20' nin üstüne çıkmasıyla birlikte, yapıda metalik Fe oluşumu belirginleşmeye başlamıştır. Artan karbon miktarı ile metalik Fe şiddeti artmakta, LFS miktarı ise azalmaktadır. Benzer şekilde Zhou ve arkadaşlarının da belirttiği gibi yapıdaki fazla karbon, ortamdaki oksijenin tamamı ile tepkimeye girdiği için, istenmeyen metalik Fe elementi fazı olarak ortaya çıkmaktadır (Zhou et al. 2013b). Bu alışma sonrası yapıya eklenecek karbon miktarı %20 olarak sabitlenmiştir.



şekil 4. 4. 700°C' de 10 saat süre ile sentezlenen tozlarda LFS oluşumuna karbon miktarının etkisini gösteren XRD patternleri

4.4. Sentez Esnasında Hammadde Olarak Kullanılan SiO₂ Türünün LFS Oluşumuna Etkisi

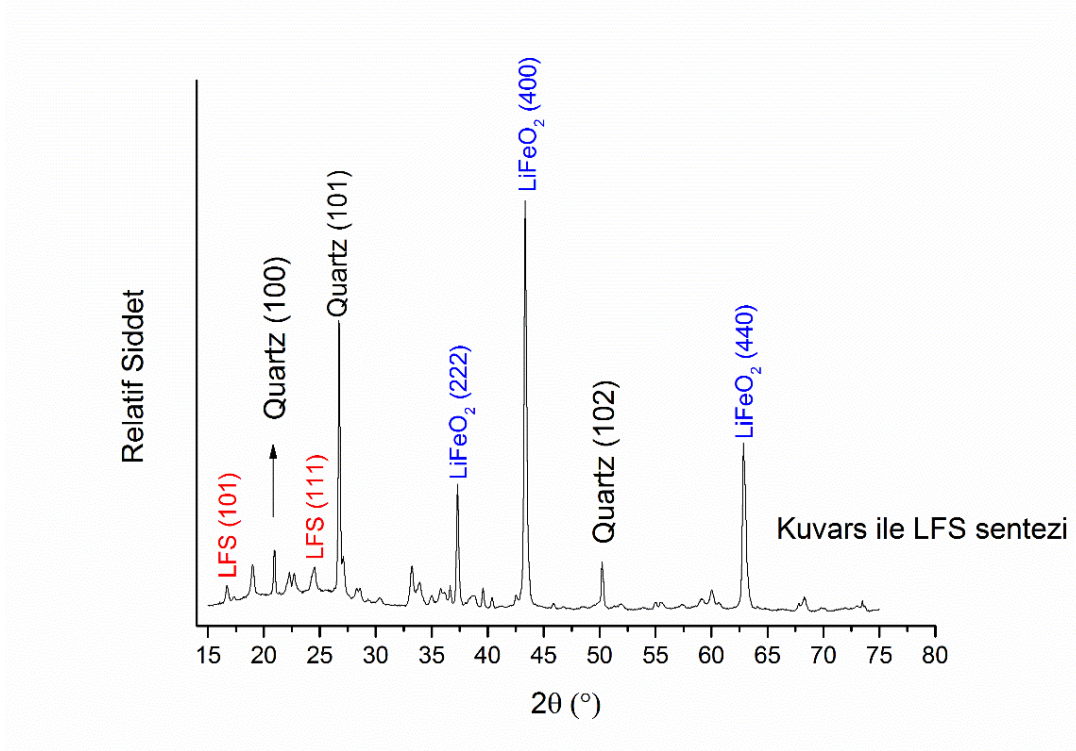
LFS' i üretmek için, sentez esnasında kullanılan hammaddelerden birisi de SiO₂ tozudur. Bilindiği üzere SiO₂' nin çok farklı formları (Kuars, tridimit, kristobalit, amorf vb.) olmasının yanısıra, tane boyutu da kalsinasyon vb. tarz sentezlemede oldukça önemlidir. Bu nedenle tane boyutunun çok küçük olduğu bilinen fumed silika tozunun kullanımının yanısıra, kuvars tozunun LFS oluşumuna etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Öncelikli olarak bu iki tozun yapılarını belirlemek amacıyla XRD patternleri çekilmiş ve Şekil 4.5' de verilmiştir. Bu patternlerden görülebileceği üzere normalde kullandığımız toz fumed silika amorf fazına ait iken, kuvars kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir. Saf halde XRD' si çekilen tozlar benzer koşullar altında LFS sentezi için kullanılmış (%20 karbon katkısı ve 700°C' de 10 saat süreyle) ve sentez sonrası XRD grafikleri çekilen LFS tozlarına ait sonuçlar Şekil 4.6' de gösterilmiştir.



Şekil 4. 5. Sentez hammaddesi olarak kullanılan SiO₂ esaslı tozlara ait XRD patternleri

Şekil 4.6' den de anlaşılabileceği üzere amorf fumed silika sahip olduğu düşük tane boyutu ve yüksek yüzey alanı sayesinde görece düşük sıcaklıklarda bile sentezlenme kabiliyeti gösterip, LFS fazının oluşumunu sağlamıştır. Ancak tane boyutu olan kuvars SiO₂ tozu, tepkimeye girmemiş ve LiFeO₂ empüritesi oluşmuştur. Sonuç

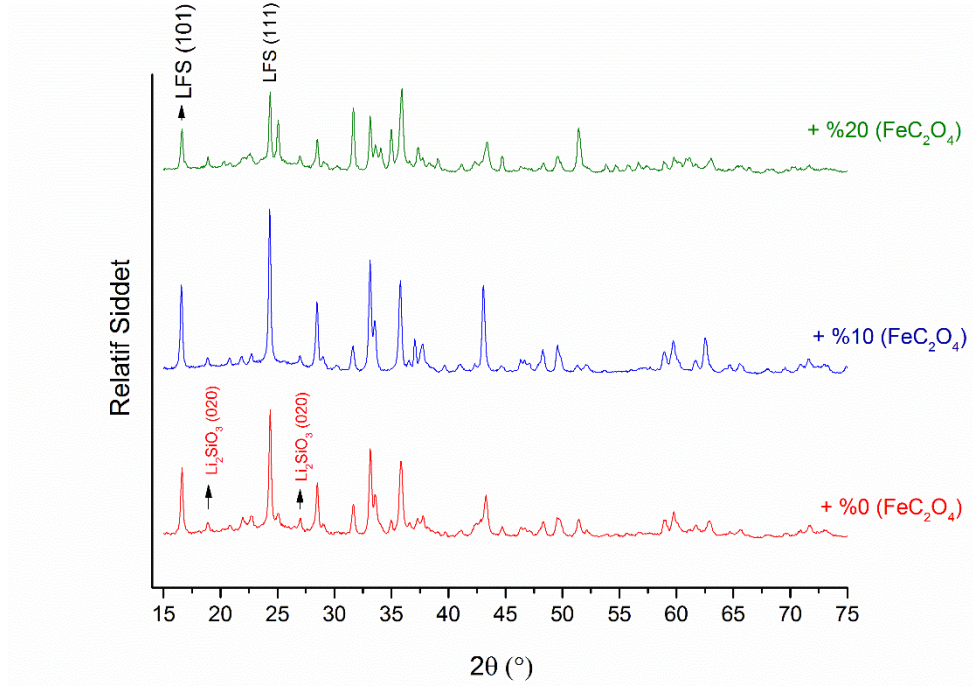
olarak düşük sıcaklıklarda elde edilmek istenen LFS için uygun olan SiO_2 'nin, düşük tane boyutuna ve yüksek yüzey alanına sahip olması zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4. 6 Sentez hammaddesi olarak fumed SiO_2 kullanılarak sentezlenen LFS' e ait XRD patternleri

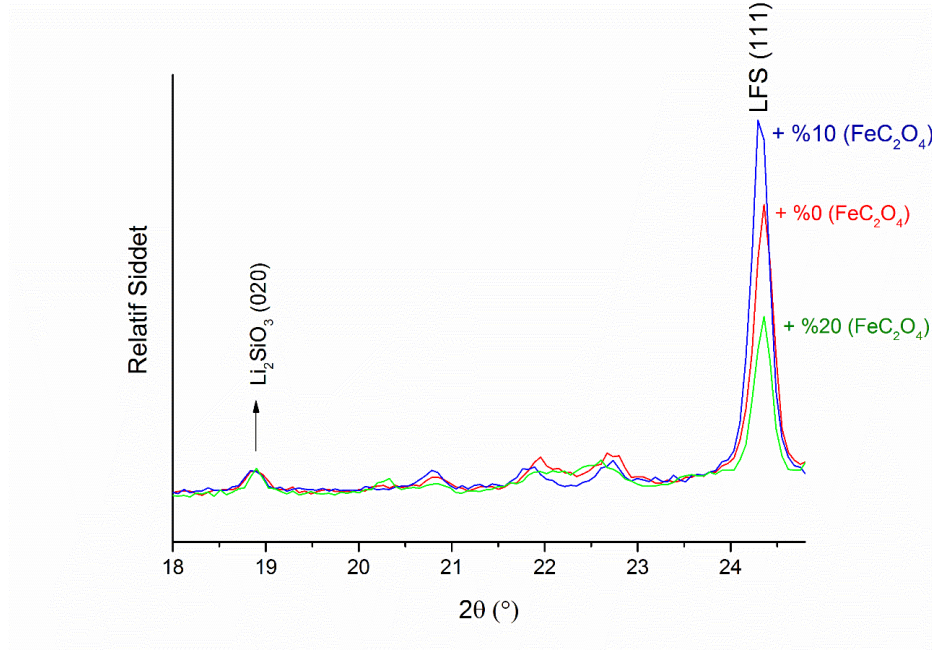
4.5. Fazladan Fe (II) Okzalot İlavesinin İstenmeyen Fazlar Oluşumuna Etkisi

Zhou ve arkadaşlarının, yapıdaki Li_2SiO_3 empüritesini azaltma amaçlı sol-jel sentezi ile gerçekleştirdiği Fe hipositokiyometrik LFS kristal yapısı [3], katı hal sentezine uyarlanmaya çalışılmıştır. Şekil 4.7'de görülebileceği üzere Fe (II) okzalot miktarı arttıkça, yapıda $\alpha\text{-LiFeO}_{2-x}$ esaslı ikincil faz miktarları artmaktadır. Ancak, yalıtkan olan Li_2SiO_3 istenmeyen fazının ise tam tersi yönünde azalma göstermektedir.



Şekil 4. 7. Küttelece %0, %10 ve %20 fazladan Fe (II) Okzalat İlavesi ile sentezlenen LFS tozuna ait XRD patternleri

Şekil 4.7’te görülebileceği üzere sentez öncesi karışıma sitokiyometrik olarak ağırlıkça fazladan eklenen Fe oxalat dihidrat (sırasıyla %0, %10 ve %20), XRD pik şiddetleri ($2\theta = 18.8$ ve 24.4) karşılaştırıldığında en yüksek LFS/ Li_2SiO_3 şiddet oranına %10 Fe okzalat eklenen sentezde ulaşılmıştır (sırasıyla 387/2797, 387/3582 ve 387/1790). Bu sayede istenmeyen ve yalıtkan olan Li_2SiO_3 faz miktarı azaltılmıştır. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde, en düşük istenmeyen faz oranı elde edilen %10 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miktarı sabit tutularak katı hal sentezi üzerinde çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 4. 8. % 20 karbon ilavesi ile 700 °C’de 10 saat sentezlenen LFS tozuna, ağırlıkça fazladan eklenen $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ istenmeyen faz oluşumunun XRD pik şiddetleri üzerinden kıyaslanması

4.6. Elektrokimyasal Performans Ölçümleri

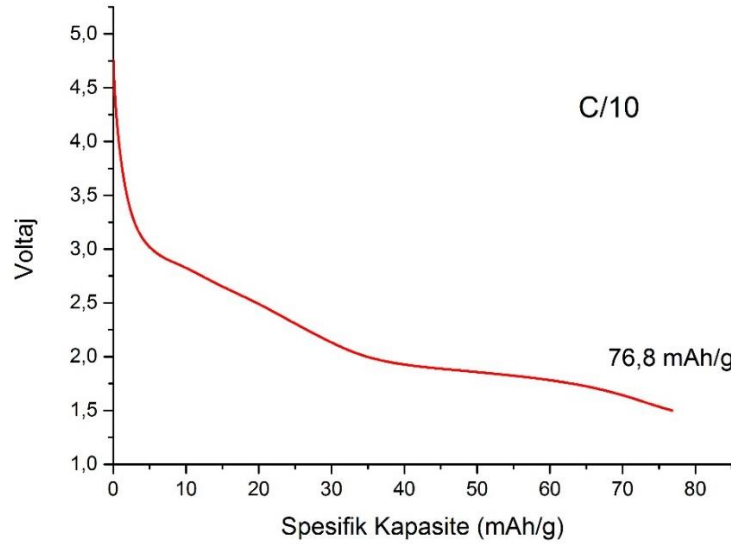
Gamry Reference 600 cihazında 1.5-4.5 V gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları, Çizelge 4.1’ te gösterilmiştir. Çizelgede görülebileceği üzere, karbon oranı ve ağırlıkça fazladan eklenen Fe okzalot oranı sabit tutulmuştur. Bu parametreler sabit tutularak değiştirilen parametreler ise sentez süresi ve sentez sıcaklığıdır. Bu parametrelerin etkisini görmek üzere C/10 ve C/30 çevrim hızlarında elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.9’den görülebileceği üzere voltaj platosu 3 V’un hemen altında platoya ulaşmaktadır. Yapı kararlılığı ve şarj/deşarj akım oranına bağlı olarak bu platonun süresi değişim göstermektedir. Nyten ve arkadaşlarının da belirttiği üzere voltaj platosu ilk şarj sonrası 3.1 V’dan 2.8 V’a düşmektedir. Bu seviyeden sonra yapı kararlı hale gelmektedir (Nytén et al. 2005). Elektron, kimyasal, elektron transferi (ECE) reaksiyonu ise yapısal değişim ile elektron transferini açıklamaktadır. Kademeli olarak 2.96 V’dan 2.72 ve 2.68 V ve 10 çevrim sonrasında 2.66 V’a düşüş gözlenmektedir. Ancak yapısal değişim ilk 2 çevrimde gözlenmektedir (Nyten, Kamali, et al. 2006). Şekil 4.9 ’da da gösterilen vedeşarj ile oluşan yapısal değişim, 3-2.5 V arasında gözlenmektedir. Yapısal değişim ile başlayan ve voltaj alt limitine kadar devam eden süreçte, pilin spesifik kapasitesi belli olmaktadır. Burada kararlı ve

Çizelge 4.1. Farklı sentez sıcaklık ve süresi ile üretilen LFS tozlarına ait spesifik kapasite karşılaştırması

Elektrokimyasal Deney Kodu	Spesifik Kapasite	İçerdiği LFS kodu	C-Oranı	Üretim Sıcaklığı °C	Karbon Oranı	+Fe okzalat	Sentez Süresi (Saat)	Özel İşlem
P013 tape casting	51 mAh/g	TK010	C/10	700	20	10	10	
P022	27	TK028	C/30	750	20	10	20	
P027B	39,8	TK032	C/10	750	20	10	10	Sadece LFS 63 um elekten geçirilmiş
P027C	40	TK032	C/30	750	20	10	10	Sadece LFS 63 um elekten geçirilmiş
P028B	61	TK033	C/30	750	20	10	20	Öğütme var ancak Eleme yok
P029B	47	TK034	C/30	725	20	10	20	+Super P
P030A	57	TK033	C/10	750	20	10	20	LFS ve Super P 63 um elekten geçirilmiş
P031B	76,8	TK035	C/10	725	20	10	20	LFS ve Super P 63 um elekten geçirilmiş

düz bir voltaj platosu istenmektedir. Yaptığımız çalışmalarda beklendiği gibi 3-2.5 V arasında başlayan ve alt limite kadar devam eden kararlı bir voltaj platosu elde edilmiştir.



Şekil 4. 9. 725 °C'de 20 saat sentezlenmiş LFS tozuna ait spesifik kapasite grafiği

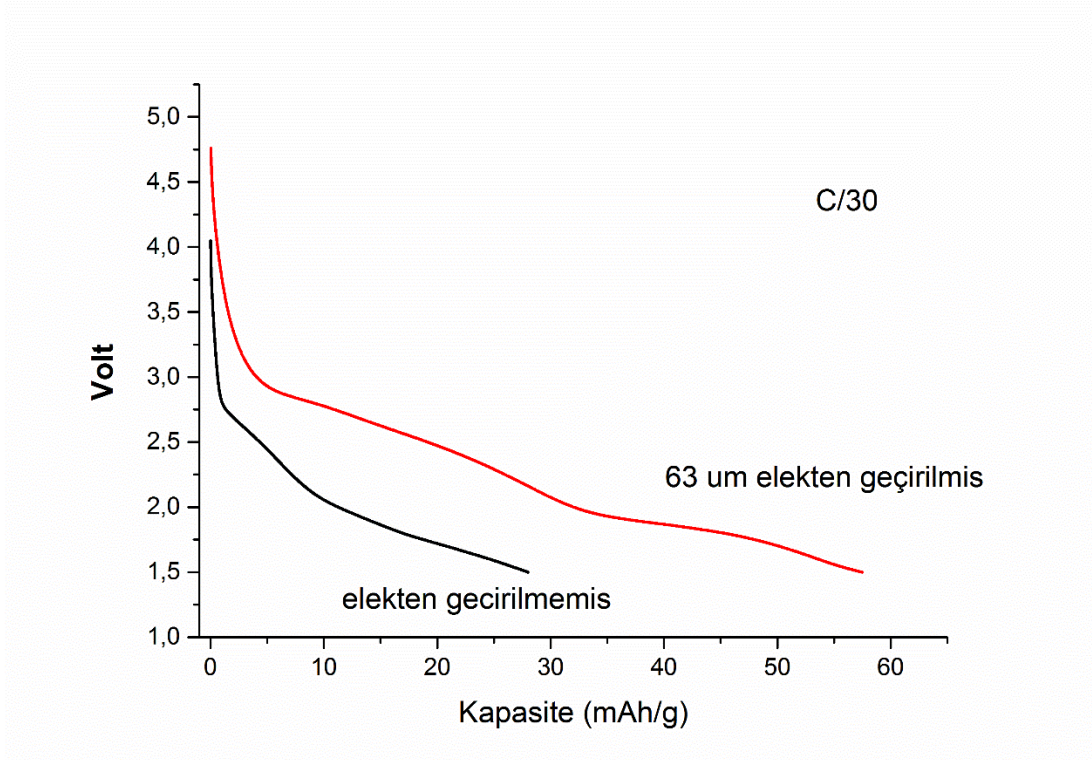
Şekil 4.9' da 725°C'de 20 saat sentezlenen LFS tozuna ait spesifik kapasite grafiği verilmiştir. Empüritelerin azaltılması ve daha yüksek LFS faz saflığı elde edebilmek için ağırlıkça %20 eklenen karbon ve fazladan %10 demir okzalit içermektedir. Sentezlenen toz, daha homojen bir kaplama için hem LFS aktif tozu hem de elektronik iletkenlik sağlaması amacıyla yapıya eklenen Super P tozu, 63 µm'luk elekten geçirildikten sonra alüminyum folyo üzerine sürülmüştür. Üretilen yarım hücreler C/10 akım oranına tabi tutulmuştur (207,4336 µA). 16,658 saniye süren deşarj süresince 76.8 mAh/g spesifik kapasite elde edilmiştir.

Ayrıca başlangıçta görülen düşük kapasitenin zamanla yeterli voltaj platosuna ulaşması, çevrim esnasında gözlenen kapasite artışı ise, başlangıçta aktif hale geçmemiş LFS parçacıklarının çevrim ile birlikte lityum difüzyonu için uygun hale gelmesi olarak açıklanmıştır (Zuo et al. 2013), (Nytén et al. 2005).

LFS tozları düşük sıcaklıklarda sentezlenerek monoklinik faz elde edilse de, şarj/deşarj esnasında ortorombik faza geçmektedir. Daha sonrasında ise ortorombik fazın kristal yapısı bozulması gözlenmektedir [18].

4.6.1. Tane boyutunun elektrokimyasal kapasite üzerine etkisi

Almanya ZSW enstitüsünde, anot malzemelerinin kaplama kalınlığı ve viskozitesinin, anot performansına etkileri üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen bilgiler ışığında benzer bir çalışma, laboratuvarında sentezini yaptığımız LFS tozlarının alüminyum folyo üzerine sürmeden önce, öğütme ve elekten geçirmek suretiyle tane boyutunun etkisini görme fırsatını sağlamıştır. Şekil 4.10'de görülebileceği üzere havanda öğütülen LFS tozlarının (750°C sentez sıcaklığında ve 20 saat sürede üretilen) 63 µm elekten geçirilen ve hiç eleme işlemine tabi tutulmamış tozların C/10 çevrim hızında elektrokimyasal kapasite farklılıkları görülmektedir. Elekten geçirilerek elde edilen yarım hücrede 57 mAh/g kapasite elde edilmiş iken, geçirilmemiş hücrede 27 mAh/g'lık bir kapasite gözlenmiştir. Sebep olarak ise; elekten geçirilmeden alüminyum folyoya sürme işlemi sırasında, büyük taneler sürme metaline takılmakta ve bir çizgi şeklinde yüzey hasarına sebep olmaktadır. Bu sebeple sentezi gerçekleştirilen LFS tozlarının, NMP, iletken karbon ve PvdF bağlayıcı ile karıştırılmadan önce, öğütülerek elekten geçirilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.10. 63 µm elekten geçirilmiş ve geçirilmemiş LFS tozlarının C/10 çevrim hızında kapasite farklılıkları

5. GENEL SONUÇLAR VE GELECEK ÖNERİLERİ

Yapılan çalışmalar sonucunda laboratuvar koşullarında katı hal sentezi yöntemi ile LiFeSiO_4 katot tozu sentezlenmiştir. Hedeflenen çıktılar arasında istenmeyen faz olan LiSiO_3 ' in azaltılmasına ve elektrokimyasal olarak literatürde elde edilen kapasite oranlarına ulaşılmıştır. Çok yönlü incelenen bu araştırmada, katı hal sentezinde uygulanan sıcaklık ve sürenin, uygulanan atmosfer gazının, indirgeyici amaçlı eklenen karbon miktarının ve molce fazlardan eklenen SiO_2 'in elde edilen LFS faz miktarını önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Bunun yanında, katı hal üretimi sonrası elektrot hazırlamak için kullanılan LFS tozunun tane boyutu ve homojenliğinin tespiti de önemli sonuçlardan biridir.

1. Silikat esaslı katot aktif malzemelerinde temel çalışmalar LiMSiO_4 (M= Fe, Mn, Co) tek katyonlu metal üzerine olmaktadır. Ancak farklı oranlarda doplama veya karışımlarla farklı daha yüksek kapasiteler elde edilebilir. Ancak Mn doplanması Jahn Teller etkisinden dolayı yapı kararsızlığına neden olmaktadır (Xu et al. 2012). Wang ve arkadaşlarının LiMSiO_4 yapısına Na doplayarak kapasite artışı sağlamışlardır. Benzer şekilde LFS yapısına da doplama yapılarak çalışma zenginleştirilebilir [65]. Tan ve arkadaşları, yapıya eklenen heteroatom veya isovalent katyonlar ile band yapılarında ayarlama yapılarak elektronik ve iyonik iletkenliğin artırılabilceğini ifade etmiştir [35]. Bu noktada temel çıkış noktası, doplanan elementin LFS kafes yapısındaki değişime sebep olması ve bu sayede, lityum elementinin interkalasyon/deinterkalasyon esnasında hızla difüzyonunun sağlanmasıdır. Geçiş elementleri ile doplamanın diğer avantajı ise daha fazla iyonlaşma derecesine sahip bir element ile kapasitenin artırılmasıdır. Zhang ve arkadaşlarının, yapıya vanadyum elementi doplayarak elde ettikleri $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{SiO}_4/\text{C}$ aktif tozunda, vanadyumun V^{+5} iyonuna oksitlenmesiyle 0,1 C şarj/deşarj oranında 226,2 mAh/g'lık kapasite elde edilmiştir [44].

2. Yapıya eklenen karbonun, LFS aktif malzeme yüzeylerini kaplama görüntüleri TEM üzerinden elde edilerek, farklı karbon miktarlarının etkileri gözlemlenebilir. Yanma metodu ile üretilen LFS tozuna ait bir çalışma Dahbi ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Çalışmalarında % 10'un altında eklenen karbonun TEM görüntülerinde gözlemlenemediği ifade edilmiştir [34].

3. Tan ve arkadaşları, LFS katot ile hazırlanmış yarı pil hücrelerini 25°C yerine 100°C'de test ederek lityum difüzyon katsayısını 4 kat artırmışlardır. Ayrıca kapasite

miktarı 1C için 258,2 mAh/g olarak tespit edilmiştir [35]. Bu çalışmada temel yenilik katı hal elektrolit membran kullanımındır. Bu sayede sıvı elektrolitlere karşılık, yüksek sıcaklıklarda elektrolitin yapısı bozunmadan çalışmaya devam edebilmektedir. Gelecekte bu tür bir katı elektrolit ile yüksek sıcaklıkta kapasite artış çalışması yapılabilir.

4. Son olarak ürettiğimiz yarım hücreler oda koşullarında (24°C) elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Ancak Islam ve arkadaşlarının belirttiği gibi rapor edilen birçok elektrokimyasal ölçüm, kapasite artışı ve yüksek C-hızı için oda koşullarından daha yüksek sıcaklıklarda (60°C) yapıldığı ifade edilmiştir [8]. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler, doğal olarak daha yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek spesifik kapasite gösterecektir.

KAYNAKÇA

- [1] J.-M. Tarascon, “Key challenges in future Li-battery research.,” *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, no. 1923, pp. 3227–41, 2010.
- [2] K. Wang, W. Ren, J. Yang, R. Tan, Y. Liu, and F. Pan, “Depolarization effects of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ nanocrystals wrapped in different conductive carbon networks as cathodes for high performance lithium-ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 53, pp. 47723–47729, 2016.
- [3] H. Zhou, M. A. Einarsrud, and F. Vullum-Bruer, “High capacity nanostructured $\text{Li}_2\text{Fe}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ with Fe hyperstoichiometry for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 235, pp. 234–242, 2013.
- [4] J.-M. Tarascon, “Key challenges in future Li-battery research,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, no. 1923, pp. 3227–3241, 2010.
- [5] S. Singh and S. Mitra, “Electrochimica Acta Improved electrochemical activity of nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ / MWCNTs composite cathode,” *Electrochim. Acta*, vol. 123, pp. 378–386, 2014.
- [6] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberšček, A. Meden, M. Remškar, and J. Jamnik, “Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials,” *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 2, pp. 217–222, 2006.
- [7] A. Boulineau, C. Sirisopanaporn, R. Dominko, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, and C. Masquelier, “Polymorphism and structural defects in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$,” *Dalton Trans.*, vol. 39, no. 27, pp. 6310–6, 2010.
- [8] M. S. Islam, R. Dominko, C. Masquelier, C. Sirisopanaporn, a R. Armstrong, and P. G. Bruce, “Silicate cathodes for lithium batteries: alternatives to phosphates?,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 9811–9818, 2011.
- [9] J. Xu, S. Dou, H. Liu, and L. Dai, “Cathode materials for next generation lithium ion batteries,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 4, pp. 439–442, 2013.
- [10] M. M. Thackeray, C. Wolverton, and E. D. Isaacs, “Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, p. 7854, 2012.
- [11] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, and C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 421–443, 2014.
- [12] Y. Wu, X. Yuan, S. Zhano, and T. V. Ree, *Lithium-Ion Batteries Fundamentals and Applications*. 2015.
- [13] R. B. Araujo, R. H. Scheicher, J. S. De Almeida, A. Ferreira Da Silva, and R. Ahuja, “Lithium transport investigation in $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$: A promising cathode material,” *Solid State Commun.*, vol. 173, pp. 9–13, 2013.
- [14] M. Memm, A. Hoffmann, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Water-based $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes with good electrochemical performance by use of additives,” *Electrochim. Acta*, vol. 260, pp. 664–673, 2017.

- [15] L.-L. Zhang *et al.*, “Study on electrochemical performance and mechanism of V-doped $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material for Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 152, pp. 496–504, 2015.
- [16] J. Liang, F. Li, and H. M. Cheng, “On Energy: Clean conversion and smart storage in the future,” *Energy Storage Mater.*, vol. 3, pp. A1–A2, 2016.
- [17] O. Kamon-In, W. Klysubun, W. Limphirat, S. Srilomsak, and N. Meethong, “An insight into crystal, electronic, and local structures of lithium iron silicate ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) materials upon lithium extraction,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 416, pp. 69–75, May 2013.
- [18] X. Lu *et al.*, “Rate-dependent phase transitions in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode nanocrystals,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 8599, 2015.
- [19] H. Qiu *et al.*, “Enhanced Electrochemical Performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ Positive Electrodes for Lithium-Ion Batteries via Yttrium Doping,” *Electrochimica Acta*, vol. 188, pp. 636–644, 2016.
- [20] X. Lu, H.-C. Chiu, K. H. Bevan, D.-T. Jiang, K. Zaghib, and G. P. Demopoulos, “Density functional theory insights into the structural stability and Li diffusion properties of monoclinic and orthorhombic $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 318, pp. 136–145, 2016.
- [21] A. Nytén, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, “Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material,” *Electrochem. commun.*, vol. 7, no. 2, pp. 156–160, Feb. 2005.
- [22] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, and Y. S. Meng, “Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 73, no. 5–6, pp. 51–65, 2012.
- [23] L. Lei, M. Hao, L. Xue-Sen, L. Su-Ping, and S. Jian-Ying, “Electronic structure and transport properties of cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium-ion battery.pdf,” vol. 64, no. 24, 2015.
- [24] N. Wagner, A. M. Svensson, and F. Vullum-Bruer, “Flame-made Lithium Transition Metal Orthosilicates,” *Electrochim. Acta*, vol. 203, pp. 246–256, 2016.
- [25] H. Zhou, M.-A. Einarsrud, and F. Vullum-Bruer, “PVA-assisted combustion synthesis and characterization of porous nanocomposite $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$,” *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 585–589, 2012.
- [26] A. Nyten, S. Kamali, L. H?ggstr?m, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, “The lithium extraction/insertion mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 23, p. 2266, 2006.
- [27] L. ming Li *et al.*, “Effects of roasting temperature and modification on properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode,” *J. Power Sources*, vol. 189, no. 1, pp. 45–50, 2009.
- [28] P. J. Zuo, T. Wang, G. Y. Cheng, X. Q. Cheng, C. Y. Du, and G. P. Yin, “Effects of carbon on the structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries,” *Rsc Adv.*, vol. 2, no. 17, pp. 6994–6998, 2012.
- [29] P. J. Zuo *et al.*, “Improved electrochemical performance of nano-crystalline $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material prepared by the optimization of sintering

- temperature,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, no. 7, pp. 1955–1959, 2013.
- [30] J. Cui *et al.*, “Effect of the particle size on the electrochemical performance of nano-Li₂FeSiO₄/C composites,” *Ionics (Kiel)*, vol. 20, no. 1, pp. 23–28, Jan. 2014.
- [31] D. Jugović *et al.*, “Structural study of monoclinic Li₂FeSiO₄ by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy,” *J. Power Sources*, vol. 265, pp. 75–80, 2014.
- [32] T. Masese *et al.*, “Crystal structural changes and charge compensation mechanism during two lithium extraction/insertion between Li₂FeSiO₄ and FeSiO₄,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 19, pp. 10206–10211, 2015.
- [33] S. I. Nishimura, S. Hayase, R. Kanno, M. Yashima, N. Nakayama, and A. Yamada, “Structure of Li₂FeSiO₄,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 40, pp. 13212–13213, 2008.
- [34] M. Dahbi, S. Urbonaitė, and T. Gustafsson, “Combustion synthesis and electrochemical performance of Li₂FeSiO₄/C cathode material for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 205, pp. 456–462, 2012.
- [35] R. Tan *et al.*, “Fast rechargeable all-solid-state lithium ion batteries with high capacity based on nano-sized Li₂FeSiO₄ cathode by tuning temperature,” *Nano Energy*, vol. 16, pp. 112–121, Sep. 2015.
- [36] C. Deng *et al.*, “Regeneration and characterization of air-exposed Li₂FeSiO₄,” *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 21, pp. 7327–7333, 2011.
- [37] M. Milović *et al.*, “The use of methylcellulose for the synthesis of Li₂FeSiO₄/C composites,” *Cellulose*, vol. 23, no. 1, pp. 239–246, 2016.
- [38] H. Gao, L. Wang, Y. Zhang, A. Zhang, and Y. Song, “Tartaric acid assisted synthesis of Li₂FeSiO₄/C: Effect of carbon content on the electrochemical performance of Li₂FeSiO₄/C for lithium ion batteries,” *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 638–643, 2014.
- [39] J. Yang *et al.*, “Synthesis and electrochemical performance of Li₂FeSiO₄/C/carbon nanosphere composite cathode materials for lithium ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 572, pp. 158–162, 2013.
- [40] R. Dominko, “Li₂MSiO₄ (M = Fe and/or Mn) cathode materials,” *J. Power Sources*, vol. 184, no. 2, pp. 462–468, 2008.
- [41] A. R. Armstrong *et al.*, “Polymorphism in Li₂MSiO₄ (M = Fe, Mn): A variable temperature diffraction study,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 640, no. 6, pp. 1043–1049, 2014.
- [42] G. Hasegawa, M. Sannohe, Y. Ishihara, K. Kanamori, K. Nakanishi, and T. Abe, “New Li₂FeSiO₄-carbon monoliths with controlled macropores: effects of pore properties on electrode performance,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 22, pp. 8736–8743, 2013.
- [43] D. Lv *et al.*, “Understanding the High Capacity of Li₂FeSiO₄: In Situ XRD/XANES Study Combined with First-Principles Calculations,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 10, pp. 2014–2020, 2013.
- [44] Z. Zhang, X. Liu, Y. Wu, H. Zhao, B. Chen, and W. Xiong, “Synthesis and

- Characterization of Spherical $\text{Li}_2\text{Fe}_0.5\text{V}_0.5\text{SiO}_4/\text{C}$ Composite for High-Performance Cathode Material of Lithium-Ion Secondary Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 4, pp. A737–A742, 2015.
- [45] H. Zhou, M. A. Einarsrud, and F. Vullum-Bruer, “In situ X-ray diffraction and electrochemical impedance spectroscopy of a nanoporous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode during the initial charge/discharge cycle of a Li-ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 478–484, 2013.
- [46] M. Dahbi, S. Urbonaite, and T. Gustafsson, “Combustion synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 205, pp. 456–462, 2012.
- [47] M. Gaberšček, R. Dominko, and J. Jamnik, “Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 12, pp. 2778–2783, Dec. 2007.
- [48] E. Antolini, “ LiCoO_2 : Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties,” *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 3–4, pp. 159–171, 2004.
- [49] M. Hermanek, R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, and O. Schneeweiss, “Thermal behaviour of iron(ii) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 13, p. 1273, 2006.
- [50] Z. P. Yan, S. Cai, L. J. Miao, X. Zhou, and Y. M. Zhao, “Synthesis and characterization of in situ carbon-coated $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium ion battery,” *J. Alloys Compd.*, vol. 511, no. 1, pp. 101–106, 2012.
- [51] W. Chen *et al.*, “Synthesis, characterization and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ for lithium-ion batteries,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 2, pp. 408–412, 2013.
- [52] J. Du and L. R. Corrales, “Characterization of the structural and electronic properties of crystalline lithium silicates,” *The journal of physical chemistry. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22346–52, 2006.
- [53] R. Dominko, D. E. Conte, D. Hanzel, M. Gaberscek, and J. Jamnik, “Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$,” *J. Power Sources*, vol. 178, no. 2, pp. 842–847, 2008.
- [54] X. Huang, X. Li, H. Wang, Z. Pan, M. Qu, and Z. Yu, “Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ as cathode material for lithium batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 31–32, pp. 1451–1455, Oct. 2010.
- [55] S. Sun and Z. Wu, “A theoretical study of the structure distortion of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$,” *Energy*, vol. 6, no. 4, pp. 221–225, 2014.
- [56] B. L. Ellis, K. Town, and L. F. Nazar, “New composite materials for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 84, pp. 145–154, 2012.
- [57] X. Wang *et al.*, “Facile synthesis and enhanced electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ /reduced graphene oxide nanocomposites,” *Electrochim. Acta*, vol. 134, pp. 371–376, 2014.
- [58] H. Zhu, X. Wu, L. Zan, and Y. Zhang, “Three-dimensional macroporous graphene- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ composite as cathode material for lithium-ion batteries with

- superior electrochemical performances,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp. 11724–11733, 2014.
- [59] H. Zhu, X. Wu, L. Zan, and Y. Zhang, “Three-dimensional macroporous graphene-Li₂FeSiO₄ composite as cathode material for lithium-ion batteries with superior electrochemical performances,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp. 11724–33, 2014.
 - [60] J. Ji, Y. Li, W. Peng, G. Zhang, F. Zhang, and X. Fan, “Advanced Graphene-Based Binder-Free Electrodes for High-Performance Energy Storage,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 36, pp. 5264–5279, 2015.
 - [61] J. Yang, X. Kang, D. He, A. Zheng, M. Pan, and S. Mu, “Graphene activated 3D-hierarchical flower-like Li₂FeSiO₄ for high-performance lithium-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 32, pp. 16567–16573, 2015.
 - [62] L.-L. Zhang *et al.*, “Reduced graphene oxide modified Li₂FeSiO₄/C composite with enhanced electrochemical performance as cathode material for lithium ion batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, pp. 12304–9, 2013.
 - [63] H. Zhu, X. Wu, L. Zan, and Y. Zhang, “Superior electrochemical capability of Li₂FeSiO₄/C/G composite as cathode material for Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 117, pp. 34–40, 2014.
 - [64] M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, and P. R. Slater, “Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO₄ olivine-type battery material,” *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 20, pp. 5085–5092, 2005.
 - [65] M. Wang, M. Yang, L. Ma, and X. Shen, “Synthesis and improved electrochemical properties of Na-substituted Li₂MnSiO₄ nanoparticles as cathode materials for Li-ion batteries,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 619, pp. 39–43, 2015.
 - [66] W. Dreyer, J. Jamnik, C. Gohlke, R. Huth, J. Moskon, and M. Gaberscek, “The thermodynamic origin of hysteresis in insertion batteries,” *Nature Materials*, vol. 9, no. 5, pp. 448–453, 2010.
 - [67] K. Dermenci, S. Turan, M. Behm, and G. Lindbergh, “Effect of Cathode Slurry Composition on the Electrochemical Properties of Li-ion Batteries Kamil Burak Dermenci,” vol. 66, no. 9, pp. 285–293, 2015.

EKLER

EK-1 Literatürde LFS Sentezine Ait İncelenen Karşılaştırmalı Üretim Tablosu

Sentez yöntemi	Başlangıç hammaddeleri	Karıştırma yöntemi, sentez sıcaklığı ve süresi	Faz kompozisyonu ve tane boyutu	Katot içeriği	Voltaj aralığı ve kapasite	Referans
Katı Hal	Li_2SiO_3 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	750°C' de 24 saat	Tane boyutu 150 nm	85:10:5 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$: Super-P: EPDM	2– 3.7 V Ölçümler 60°C'de	[21]
Katı Hal	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Li_2SiO_3 Etilen glikol (su uzaklaştırma)	Aseton ortamında haftalarca karıştırma	%85 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ %5 $\text{Fe}_{0.91}\text{O}$ % 10 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ Tane boyutu 150–200nm	80: 10: 10 LFS: Super P karbon: EPDM	125 mAh/g @ C/25	[26]
Katı Hal	Lityum asetat $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Farklı sıcaklıklarda 10 saat	Veri yok	Veri yok	1.5–4.8 V	[27]
Katı Hal	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ SiO_2 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	900°C' de 7 gün	Veri yok	Veri yok	Veri yok	[7]

Katı Hal	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Li_2CO_3 nano-SiO ₂ Glikoz	700°C’de 10 saat	100 nm	80:10:10 LFS: Asetilen Siyahı: PVdF	1.5–4.75 V	[28]
Sol-jel	LiAc.2H ₂ O Fe(NO ₃).9H ₂ O TEOS Etanol	650°C’de 10 saat sentez	40-50 nm	70: 20: 10 LFS: Nano karbon: PTFE	1.5– 4.8 V	[2]
Sprey kurutma	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NH ₄ VO ₃ TEOS	400°C’de 5 saat kalsinasyon 650°C’de 8 saat sentez	10 nm	80:10:10 LFS: Asetilen siyahı: PVdF	1.5– 4.7 V	[44]

Sol-jel ve Katı Hal	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Li ₂ CO ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₄ Metil Selüloz	750°C' de 10 dakika	Ortalama Tane boyutu 350nm	75: 15: 10 LFS: Karbon Siyahı: PVdF	2- 4 V	[37]
Sol-jel	Demir nitrat Lityum asetat TEOS	700°C	70-120 nm	78: 12: 10 LFS: Süper P: PVdF	1.5 V- 4.8 V 20°C'de	[5]
Sol- jel	FeC ₂ O ₄ · 2H ₂ O CH ₃ COOLi · 2H ₂ O Si(OC ₂ H ₅) ₄ TEOS Tartaric asit	350°C'de 2 saat kalsinasyon 650°C'de 8 saat sentez	Veri yok	80:10:10 LFS: Süper P: PVdF	1.5– 4.5 V	[38]
Hidro-kimya	LiAc.2H ₂ O, FeAc ₂ .2H ₂ O, Si(OC ₂ H ₅) ₄ Glikoz Nano-küre karbon	400°C'de 6 saat kalsinasyon 700°C'de 12 saat sentez	200 nm	75: 15: 10 LFS: Karbon Siyahı: PVdF	1.5– 4.8 V 0,1 C'de 164.7 mAh/g	[39]
Hidrotermal	LiOH SiO ₂ H ₈ Cl ₂ FeO ₄	700°C'de 1 saat sentez	30-50 nm	Veri yok	2– 3.8 V 0,1 C'de 120 mAh/g	[40]
Katı Hal	SiO ₂ FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O Li ₂ CO ₃ Asetilen siyahı (%10)	800°C' de 6 saat	Veri yok	80:10:10 LFS: Asetilen Siyahı: PTFE	1.3- 4.8 V Ölçümler 55°C'de	[32]

Hidrotermal	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O SiO ₂ Su Lityum asetat	2 aşamalı sentez işlemi. Organik destekli hidrotermal ve H ₂ +Ar ile farklı tavlama sıcaklıkları 400°C, 700°C ve 900° C' de.	Gözenek boyutu 17nm @400°C 50nm @700°C 180nm @900°C 350nm	Veri yok	170 mAh/g @ C/50 120 mAh/g @ C/20 95 mAh/g @ C/10	[18]
Veri yok	Veri yok	800°C ve 600°C	Veri yok	Veri yok	Veri yok	[33]
Sol-jel	Li(CH ₃ COO).2H ₂ O Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (TEOS) Starch	Veri yok	Veri yok	85:10:5 LFS: Super P: PvdF	1.5- 4,2 V	[3]
Sprey Piroliz	Veri yok	Isıl işlem 650°C'de ve 10 saat @ %2 H ₂ -%98 Ar 10 L/saat akış hızı	Veri yok	75:15:10 LFS: Super P: PvdF	1.5- 4,4 V	[24]
Yanma metodu	LiNO ₃ Fe (NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Sükroz (yakıt olarak) SiO ₂ nanotozları	800°C'de 10 saat CO/CO ₂ : 50/50	Veri yok	75:15:10 LFS: Super P: PvdF	1.8– 4 V	[34]
Sol-jel	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O TEOS CH ₃ COOLi	Veri yok	Veri yok	Veri yok	258.2mAh/ g 1C @100°C 1.5- 4.5 V	[35]

Sol-gel	(TEOS), LiNO ₃ , Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	650°C' de 10 saat	Tane boyutu 20- 50 nm	70:20:10 LFS: Super P: PvdF	1.5- 4.5 V 0.2 C'de 133 mAh/g	[19]
Sol-jel	Lityum asetat TEOS Sitrik asit Demir sitrat	700°C' de 12 saat	Veri yok	80:10:10 LFS: Asetilen Siyahı: PTFE	2– 4 V	[36]
Hidrotermal	Fe (II) klorit tetrahidrat Lityum hidroksit SiO ₂	700°C	Veri yok	85: 8: 7 LFS: teflon bağlayıcı: karbon siyahı	2- 4.5 V	[6]
Hidrotermal	SiO ₂ FeCl ₂ LiOH	600°C'de 10 saat sentez	Veri yok	Veri yok	Veri yok	[41]
Sol-jel	PVP Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O TMOS Li ₂ CO ₃	700°C'de	Veri yok	80:15:5 LFS: Asetilen siyahı: PVdF	1.5– 4.5 V	[42]
Tek basamak çözelti polimerizasy on	Fe tozu Sitrik asit TEOS Lityum asetat Etilen glikol	400°C'de 5 saat kalsinasyon 600°C'de 10 saat sentez	40-50 nm	80:5:10 LFS: Asetilen siyahı: PVdF	1.5– 4.8 V	[43]