

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN BASKI TEKNOLOJİLERİNE
UYGUN LFP/rGO KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa Furkan SÖKMEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN BASKI TEKNOLOJİLERİNE
UYGUN LFP/rGO KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa Furkan SÖKMEN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mahmud TOKUR

EYLÜL 2024

Mustafa Furkan SÖKMEN tarafından hazırlanan “LİTYUM İYON PİLLER İÇİN BASKI TEKNOLOJİLERİNE UYGUN LFP/rGO KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması 17.09.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Hatem AKBULUT Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Mahmud TOKUR (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Miraç ALAF Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “LİTYUM İYON PİLLER İÇİN BASKI TEKNOLOJİLERİNE UYGUN LFP/rGO KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../...../20.....).

(imza)

Mustafa Furkan SÖKMEN



*Bu Tez 6 Şubat 2023'te Hatay-Kahramanmaraş Depreminde Hayatını Yitirenlere
İthaf Edilmiştir. Acının, Çaresizliğin, Umudun, Öfkenin, Suçluluk ve Dayanışma
Duygusunun Aynı Anda Hissedildiği, Geleceğe Yönelik Milat Olmasını Umduğum
Bir Tarih Olması Dileğiyle.....*



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda yardımlarını esirgemeyen, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yanımda olan değerli danışman hocam Doç. Dr. Mahmud TOKUR’a sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte beni yalnız bırakmayan her adımda yanımda olan ve yardım ederek bilgi ve tecrübesinden faydalandığım Öğretim Görevlisi Samet USTA’ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezde yapılan çalışmaları 121N545 numaralı “Akıllı Enerji Depolama Sistemleri İçin Basılmış Süperkapasitörler ve Piller” isimli proje ile destekleyen TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı’na (ARDEB) teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda duran desteklerini maddi manevi esirgemeyen ve tez süresince beni her zaman destekleyen aileme teşekkürü borç bilirim.

Mustafa Furkan SÖKMEN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji	1
1.2. Enerji Depolama	1
1.3. Elektrokimyasal Enerji Depolama	2
1.4. Piller	2
1.4.1. Birincil ve ikincil piller	3
2. LİTYUM İYON PİLLER	7
2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi	7
2.2. Anot Malzeme	9
2.3. Elektrolit	9
2.4. Katot Malzeme	10
2.4.1. Lifepo ₄ Katot Malzeme ve Yapısı	10
2.5. Çalışmanın Amacı	15
3. LİTYUM İYON PİL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMİ	17
3.1. Lityum İyon Pil Üretim Yöntemleri	17
3.2. LiFePO ₄ İçin Elektrot Üretimi	21
3.2.1. Elektrot üretimi için baskı yöntemleri	21
3.3. Fiziksel ve Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri	23
3.3.1. Xrd	24
3.3.2. Taramalı elektron mikroskopisi	25
3.3.3. Enerji dağılımı spektroskopisi	26
3.3.4. Termogravimetrik analiz	27
3.3.5. Raman spektroskopisi	27
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri	28
3.4.1. Döngüsel voltametri	28
3.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	28
3.4.3. Galvanostatik şarj-deşarj testi	29
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
4.1. Toz üretimi	31
4.2. Grafen Üretimi	31
4.3. Yazdırılabilir Mürekkep Üretimi	32
4.4. Elektrot Üretimi	33

5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	35
5.1. Karbon Kaynağı süktroz.....	36
5.2. Serigrafı Yöntemine Uygun Baskılanabilir Mürekkep.....	46
6. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	57



KISALTMALAR

CB	: Karbon Siyahı
CMC	: Sodyum Karboksimetil Selüloz
CV	: Döngüsel Voltametri
dak	: Dakika
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EED	: Elektrik Enerjisi Depolama
EV	: Elektrikli Araç
HEV	: Hibrit Elektrikli Araç
ICEV	: Ateşlemeli ve Elektrikli Hibrit Araçlar
LFP	: Lityum Demir Fosfat
LIP	: Lityum İyon Pil
mAh g⁻¹	: Miliamper.saat/gram
OCV	: Açık Devre Voltajı
PEO	: Polietilen Oksit
PVDF	: Poliviniliden Florür
R_{ct}	: Elektrot Yüzeyindeki Transfer Direnci
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
RS	: Raman Spektroskopisi
RPM	: Dakika Başına Devir Sayısı
SEI	: Katı Elektrolit Arayüzü
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
SOC	: Şarj Durumu
Sp²	: Karbon Atomlarının Bağlanma Düzeni
TGA	: Termogravimetrik Analiz
V	: Voltaj
XRD	: X-ışını difraksiyonu
2D	: 2 Boyutlu Yapılar
3ITT	: Üç Mürekkep Transfer Testi



SİMGELER

n	: Reaksiyona Katılan Elektron Sayısı
F	: Faraday Sabiti
V^0	: Hücresinin Standart Potansiyeli
V^0_{pozitif}	: Pozitif Elektrot
V^0_{negatif}	: Negatif Elektrot
ΔV	: Hücresinin Potansiyel Farkı
R	: Gaz Sabiti
T	: Mutlak Sıcaklık
a_c	: Katot Malzemesinin Aktivitesi
a_A	: Anot Malzemesinin Aktivitesi
λ	: x-ışınlarının dalga boyu
Θ	: difraksiyon açısı
Z	: Warburg Direnci
$ Z $	: Empedans
θ	: X Işınlının Atom Düzlemlerine Çarpma Açısı
Ω	: İletkenin Gösterdiği Direnç Birimi



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Farklı tabaka yapısına sahip katot malzemelerin sınıflandırılması.	12
Tablo 2.2. Farklı katot malzemelerinin karşılaştırılması.	12
Tablo 3.1. LiFePO ₄ sentezinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması [22].	17
Tablo 3.2. Serigrafi yönteminin avantajları ve dezavantajları.	22
Tablo 5.1. LFP elektrotu ile hazırlanan hücrelerin eşdeğer devre direnci değerleri .	41





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Pillerin genel yapısı ve gösterimi [3].	3
Şekil 1.2. Lityum-iyon, Ni-MH, Ni-Cd ve Kurşun Asit batarya için hacimsel enerji yoğunluğu ve spesifik enerji yoğunluğunun karşılaştırılması [5].	5
Şekil 2.1. Lityum İyon Pillerin şarj ve deşarj gösterimi [8].	8
Şekil 2.2. Li ⁺ iyonlarının 2-D (katmanlı), 3-D (spinel) ve 1-D (olivin) çerçeveleri aracılığıyla hareket ettiği üç lityum eklemeli bileşiğin kristal yapısı [10].	11
Şekil 2.3. LiFePO ₄ 'ün kristal yapısı [15].	13
Şekil 2.4. Katot ve Anot kapasitelerinin karşılaştırılması [19].	15
Şekil 3.1. Serigrafi baskı tekniğinin şematik gösterimi [24].	23
Şekil 3.2. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan XRD cihazı.	25
Şekil 3.3. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan SEM-EDS cihazı.	26
Şekil 5.1. Farklı oranlarda hazırlanan yakıt karışımı sonucu elde edilen LFP tozlarının XRD eğrileri.	35
Şekil 5.2. Sentezlenen LFP tozlarının Termogravimetrik analizi.	37
Şekil 5.3. Sentezlenen LFP elektrotunun farklı çevrimlerdeki CV eğrisi.	38
Şekil 5.4. Farklı karbon oranları için üretilen LFP tozlarının şarj-deşarj eğrisi.	39
Şekil 5.5. Farklı karbon oranları için üretilen LFP tozlarının EIS eğrisi.	40
Şekil 5.6. Sentezlenen LFP/C kompozitinin Sem görüntüsü ve EDS analizi.	42
Şekil 5.7. LFP/C/rGO kompozitinin Sem görüntüsü	43
Şekil 5.8. LFP/C ve LFP/C/rGO kompozitlerinin Raman analizi.	44
Şekil 5.9. Sentezlenen LFP/C/rGO elektrotunun ilk çevrim testi.	45
Şekil 5.10. Hazırlanan mürekkebin serigrafi yöntemiyle baskılanmış elektrot görseli.	46
Şekil 5.11. Serigrafi yöntemi için denenen farklı mürekkep reolojileri.	47
Şekil 5.12. Serigrafi yöntemi için denenen farklı bağlayıcı mürekkep reolojileri.	48
Şekil 5.13. Serigrafi yöntemi için denenen farklı oranlardaki PEO-CMC mürekkep reolojileri.	49
Şekil 5.14. Sentezlenen LFP/C/rGO elektrotunun farklı döngülerdeki çevrim testi.	50



LİTYUM İYON PİLLER İÇİN BASKI TEKNOLOJİLERİNE UYGUN LFP/rGO KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında lityum iyon piller için LiFePO_4 (LFP) esaslı katotlar hammadde olarak düşük maliyetli demir nitrat içeren bileşikler ile baskı tekniğine uygun reolojik özelliklere sahip mürekkepler şeklinde sentezlenerek LFP/C/rGO elde edilmiştir. LFP esaslı pillerin mükemmel termal stabilitesi, çevre dostu olması ve yaygın kullanılabilirliği gibi avantajlara sahip olduğundan içerdikleri pozitif elektrotlar tercih edilen bir katot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Fakat LFP pillerin doğası gereği zayıf elektriksel iletkenliği olduğundan karbon kaplama yöntemi uygulanmıştır. Dolayısıyla bu tez çalışmasında özgün olarak LFP'nin elektrokimyasal davranışını iyileştirmek ve iletkenliğine katkı sağlamak için karbon kaynağı olarak süzkroz kullanılmıştır. Solüsyon yanma senteziyle farklı yakıt oranları denenerek önce LFP tozları üretilmiş ve üretilen bu tozlar yapısal ve morfolojik karakterizasyon yöntemlerine tabi tutularak faz yapısındaki ortaya çıkan sonuçlar sunulmuştur.

LFP tozu sentezleme esnasında yakıt oranına göre gerçekleşen reaksiyon, giren yanma ürünleri az olduğu durumda yetersiz yanma oluşmuş fakat fazla olduğu durumda da reaksiyona daha fazla ısı girdisi sağladığından demirin de oksitlenmesine sebebiyet vermiştir. Denenen bu yakıt karışımlarından aralarında en iyi olan ürünler/yakıt oranı seçilerek (4:1) çevrim sonucu da gösterilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda pil fonksiyonu her ne kadar iyi olsa da deşarj kapasitesi 170 mAh g^{-1} teorik kapasitesinden hala uzakta kalmaktadır. İhtiyaç olan bu noktada LFP tozlarına karbon kaplayarak iletkenliğinin artırılması için farklı oranlarda karışımlar hazırlayarak parametre çalışması yapılmıştır. Temelinde solüsyon sentezinin kullanılmasının asıl sebebi de budur. Çünkü diğer yöntemlere nazaran üretimi daha kolay ve daha az hammadde kullanılarak parametrik olarak sonuçları diğer sentez yöntemlerine göre çabuk şekilde almak mümkündür. En iyi yakıt oranında sonuç alınan LFP tozlarını aynı hacimdeki ayrı krozelerde farklı süzkroz karışımı tozları hazırlanmış ve kalsinasyona tabi tutularak karbon kaplı LiFePO_4/C yapısına sahip kompozit tozlar üretilmiştir. Karbon kaplı LFP tozlarının iletkenlik ve çevrim sonuçları EIS sonuçlarıyla da desteklenerek iletkenliğin arttığı, iç direncin düştüğü desteklenmiştir. Bu sayede hem LFP/C kompoziti elde edilmiş hemde deşarj kapasitesi gibi özelliklerin önemli ölçüde iyileştirilebildiği gösterilmiştir.

Hazırlanan LFP/C yapısındaki iletken ağı ek bir karbon katkısıyla kapasitenin artırılabilmesi ve döngü performansının iyileştirilebilmesi mümkün olabilmektedir. Bunun için LFP/C kompozitine indirgenmiş grafen oksit (rGO) eklemek iletken ağı makul bir katkı yapmaktadır. rGO'nun elde edilme süreci, modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile başlar. Ayrıca rGO'nun karbon siyahı 'dan (CB) daha yüksek bir iletkenliği vardır. Elde edilen LFP/C/rGO kompoziti bu sayede hem iletkenliği optimize edilebildiği hemde deşarj kapasitesi, döngü performansı gibi özelliklerinin iyileştirilebildiği gösterilmiştir. Son aşamada ise optimize edilmiş LFP/C/rGO kompoziti ile elektrot üretimi için baskılanmaya hazır mürekkepler sentezlenmiştir.

Baskı elektroniği, elektronik devrelerin basılmasını içeren bir teknolojidir. Sensörler, şeffaf elektrotlar ve ışık yayan cihazlar gibi bileşenleri farklı şekillerde standart veya özel baskı işlemleri kullanılarak kâğıt, plastik ve tekstil gibi yüzeyler ve ekipmanlara baskılanabilmektedir. Dolayısıyla farklı oranlardaki hazırlanan mürekkep formlarının simülasyon analizleri ve testleri yapılarak bu çalışmada kullanılan serigrafi yöntemiyle baskılanmaya uygun reolojide mürekkepler hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatüre katkı sağlayarak serigrafi yöntemiyle üretilecek pil elektrotları basma çalışmalarına da ışık tutması hedeflenmektedir.



DEVELOPMENT OF LFP/rGO CATHODES SUITABLE FOR PRINT TECHNOLOGIES FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

In this thesis, LiFePO_4 (LFP) based cathodes for lithium-ion batteries were synthesized using low-cost iron nitrate-containing compounds as raw materials, and LFP/C/rGO composites were produced in the form of inks with rheological properties suitable for printing techniques. LFP-based batteries are considered a preferred choice due to their excellent thermal stability, environmental friendliness, and widespread availability. Consequently, the positive electrodes they contain are accepted as promising cathode materials. However, the naturally poor electrical conductivity of LFP limits its electrochemical performance. Thus, a carbon coating method was applied to improve its electrochemical properties. In this study, sucrose was uniquely employed as a carbon source to enhance the electrochemical behavior and electrical conductivity of LFP. Using solution combustion synthesis, LFP powders were initially produced with varying fuel ratios, and the resultant powders were subjected to structural and morphological characterization techniques to present the outcomes of the phase structures.

During the LFP powder synthesis process, when the fuel ratio was too low, insufficient combustion occurred, while an excess of fuel resulted in additional heat input, leading to the oxidation of iron. Based on the outcomes, the optimal fuel ratio (4:1) was determined, and its performance in cycling tests was showcased. Despite the improved performance, the discharge capacity remained below the theoretical value of 170 mAh g^{-1} . To address this limitation, the electrical conductivity of LFP powders was further enhanced by carbon coating, using different ratios to prepare various mixtures, followed by parametric studies. The primary reason for selecting the solution synthesis method was its relatively simpler production process and faster results with minimal raw material usage compared to other methods, enabling rapid optimization of synthesis parameters. In this study, LFP powders produced using the best fuel ratio were coated with varying sucrose-based mixtures in separate crucibles of the same volume, and calcination was carried out to produce composite powders with a LiFePO_4/C structure. The conductivity and cycling performance of the carbon-coated LFP powders were analyzed, and the results, supported by EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), confirmed that the conductivity increased, and internal resistance decreased. As a result, both the LFP/C composite was successfully obtained, and essential properties such as discharge capacity were significantly improved.

By incorporating an additional carbon network into the prepared LFP/C structure, it was possible to further enhance the capacity and improve the cycle performance of the material. The addition of reduced graphene oxide (rGO) to the LFP/C composite played a significant role in improving the conductive network. The process of obtaining rGO begins with a modified Hummers method. Moreover, rGO offers superior conductivity compared to conventional carbon black (CB). The LFP/C/rGO composite thus demonstrated optimized conductivity, along with enhancements in

discharge capacity and cycle performance. In the final stage, the optimized LFP/C/rGO composite was used to formulate inks suitable for printing, specifically tailored for electrode production. Printed electronics is a technology involving the fabrication of electronic circuits. Using standard or customized printing techniques, sensors, transparent electrodes, and light-emitting devices can be printed onto various substrates such as paper, plastic, and textiles. Therefore, the rheological properties of ink formulations prepared in different ratios were simulated and tested to develop screen-printing-ready inks in this study. The inks were evaluated for their suitability in printing processes, and the outcomes are expected to contribute significantly to the literature by providing valuable insights into the development of printable battery electrodes using the screen-printing method.

To elaborate further, this thesis highlights several critical steps and considerations that are essential for successful LFP-based cathode synthesis and their adaptation to printable technologies. Initially, the study focused on achieving the optimal phase formation by varying the ratios of fuel during solution combustion synthesis. This approach enabled a thorough understanding of the impact of reaction conditions on the purity and morphology of LFP powders. Structural analysis, including X-ray diffraction (XRD), confirmed the formation of a pure LFP phase with well-defined crystal structures. Scanning electron microscopy (SEM) provided insights into the surface morphology, revealing the uniformity of the carbon coating and the integration of rGO into the final composite. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) further validated the successful incorporation of all the desired elements into the composite material.

The electrochemical performance of the synthesized materials was evaluated using techniques such as cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge tests. The LFP/C/rGO composite demonstrated a substantial increase in specific capacity and rate capability compared to the uncoated LFP. The initial discharge capacity, which was below expectations in pure LFP, showed a marked improvement upon carbon coating and the addition of rGO, achieving values much closer to the theoretical maximum. This enhancement was attributed to the synergistic effect of the rGO addition, which provided a more extensive conductive network, facilitating faster electron transport and improving the overall electrode kinetics. The stability of the material over extended cycling was also a key outcome, showing minimal capacity degradation, which is crucial for practical applications.

Furthermore, the formulated LFP/C/rGO inks were successfully tested in screen-printing processes, which confirmed their suitability for large-scale manufacturing of lithium-ion batteries. The printed films exhibited excellent adhesion to substrates, uniform thickness, and retained the bulk material's electrochemical properties. The development of printable inks not only holds promise for conventional battery manufacturing but also opens new avenues for the integration of these materials into flexible and wearable electronic devices, thereby broadening the scope of their application. The advancements presented in this thesis lay a strong foundation for future research aimed at optimizing ink formulations and exploring alternative printing methods, such as inkjet or gravure printing, to further enhance the resolution and performance of printed electrodes.

In conclusion, the synthesis and application of LFP/C/rGO composites for lithium-ion batteries represent a significant leap forward in the field of energy storage. The strategies developed in this study address some of the critical limitations associated

with LFP materials, particularly their poor conductivity. By leveraging carbon coating and the introduction of rGO, this research successfully enhanced the electrochemical properties of LFP, making it a viable candidate for use in advanced battery technologies. Future research may focus on scaling up the production process and investigating the integration of these advanced cathodes into full-cell configurations to evaluate their performance in practical scenarios. Ultimately, the findings of this thesis contribute to the broader effort of developing more efficient, reliable, and sustainable energy storage systems, meeting the growing demands of modern society.





1. GİRİŞ

1.1. Enerji

Enerji, modern toplumların yaşam kalitesini belirleyen önemli bir faktördür. Endüstriyel üretim, ulaşım, konfor ve iletişim gibi birçok temel faaliyet, enerjiye dayanmaktadır. Dolayısıyla, enerjinin güvenliği, erişilebilirliği ve sürdürülebilirliği, ekonomik ve sosyal kalkınmanın anahtarıdır. Fosil yakıtlar en yaygın kullanılan enerji türleridir. Bunlar sırasıyla kömür, petrol ve doğalgaz şeklinde dünya enerji arzının büyük bir bölümünü oluşturmaktadırlar. Bu tür yakıtların kullanımı ile ne yazık ki atmosfere daha yüksek miktarda karbon emisyonu salınmaktadır. Ayrıca bu yakıtları kullanan Ateşlemeli Yanmalı Motorlu Araçlardan (ICEV) kaynaklanan karbon emisyonlarının yalnızca kirliliğe değil, iklim değişikliğine de etkisi olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu tür yakıtların yaygın kullanımı çevresel ve iklimsel sorunlara yol açmaktadır. Fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması gerektiğinden, enerji sektöründe temel bir değişime sürüklenmektedir. Alternatif temiz enerji türlerine olan ihtiyacımız artık her zamankinden dahada önemlidir [1]. Bu teknolojiler, fosil yakıtların kullanımını azaltarak iklim değişikliği ile mücadeleye katkıda bulunabilir ve enerji sistemlerini daha sürdürülebilir hale getirebilir. Rüzgâr, güneş, jeotermal ve hidroelektrik gibi mevcut alternatif yenilenebilir enerji türlerinin kullanımı artıyor ancak fosil yakıtların kullanımıyla neredeyse karşılaştırılamıyor. Maalesef ki, enerji kaynaklarının üretilmesinde kesintiler vardır ve bu sebeple de iletimde aksamalara yol açabilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları büyük miktarlarda enerji üretir ve bu enerjiyi depolayacak cihazlara da ihtiyaç duymaktadırlar [2]. Bu nedenle, enerji depolama, gelecekteki enerji dönüşümünün kilit unsurlarından biri olarak görülmektedir.

1.2. Enerji Depolama

Fosil yakıtların kullanımının çevreye etkisi ve alternatif enerji kullanımına da bağlı olarak enerji depolamaya olan ihtiyaçlar göz önünde bulundurulduğunda yaklaşımlardan biri de elektrokimyasal enerji depolama (EED) konusundaki

araştırmaları artırmaktır. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, yenilenebilir kaynaklardan toplanan enerjiyi kendi içerisinde depolayabilir ve ihtiyaç duyulduğunda enerji akışı sağlayabilir. Gelişmiş enerji depolama sistemlerinin bazı örnekleri arasında piller, süper kapasitörler hatta yenilenebilir yakıt pilleri bulunmaktadır. Bu elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin birçoğunun g açısından farklı türleri bulunmaktadır. Bu tür sistemleri tanımlamak gerekirse her birisi ihtiyaı karşılamak için kendisine özgü arzu edilen birçok özelliği sahiptir. Yüksek enerji, talebi karşılamak için yüksek verimlilik, kirlilik içermeyen çalışma, esnek g, enerji özellikleri farklı olan şebeke fonksiyonları içinde uzun çevrim ömrü ve düşük bakım gibi gereksinimler mevcuttur. Her depolama teknolojisinin kendine özgü belirli bir şebeke uygulaması için uygun kılan çalışma özelliklerine kullanımları da belirtilen şekilde değişmektedir. Bu noktada piller yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmakla birlikte evre dostu olma gibi özellikleri nedeniyle günümüzde önemli çalışma konuları arasında yer almaktadır.

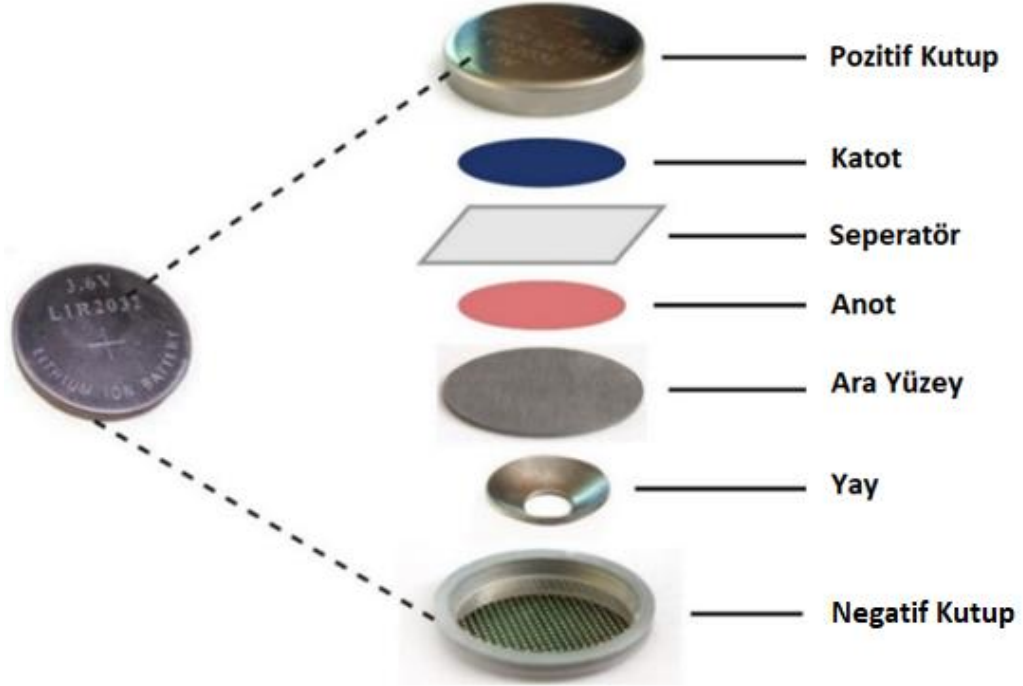
1.3. Elektrokimyasal Enerji Depolama

Elektrokimyasal enerji depolama, elektrik enerjisinin kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla depolanması ve bu enerjinin ihtiyaç duyulduğunda geri dönüştürülmesi prensibine dayanan bir enerji depolama teknolojisidir. Bu teknoloji, elektrokimyasal hücreler veya piller olarak bilinen sistemlerde gerçekleşir. Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, bir anot (negatif elektrot), bir katot (pozitif elektrot) ve bir elektrolit içermektedir. Bu sistemler, şarj edilirken elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dnştrerek kimyasal reaksiyonları tetiklerler. Bu sırada, iyonlar elektrolit aracılığıyla bir elektrottan diğerine hareket eder. Depolanan enerji, ihtiyaç duyulduğunda ters kimyasal reaksiyonlarla geri dnştrlerek elektrik enerjisi elde edilir.

1.4. Piller

Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve depolayan cihazlardır. Temel olarak, bir pil içinde kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir ve bu reaksiyonlar sonucunda elektronlar bir devre boyunca hareket ederek elektrik akımı oluşturur. Piller genellikle taşınabilir cihazlarda, elektrikli araçlarda, elektronik cihazlarda ve enerji depolama sistemlerinde kullanılır. Pil, içerisinde aktif maddeleri bulunan kimyasal

enerjiyi, oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonu yoluyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren bir cihazdır. Şekil 1.1’de görüleceği üzere pilin iç yapısı, temelde bir anot (negatif kutup), bir katot (pozitif kutup) ve bir ayırıcı (seperatör) içerir. Anot ve katot arasında oluşan kimyasal reaksiyonlar, elektronların anottan katoda doğru akmasını sağlar, bu da bir devrede elektrik akımı oluşturur. Şarj edilebilir bir sistem olması durumunda, pil deşarjının ters çevrilmesiyle yeniden şarj edilir. Bu tip reaksiyon, elektronların bir malzemedan diğerine bir elektrik devresi aracılığıyla aktarılmasını içerir. Paslanma veya yanma gibi elektrokimyasal olmayan bir redoks reaksiyonunda, elektronların transferi doğrudan gerçekleşir ve yalnızca ısı söz konusudur. Pil elektrokimyasal olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürdüğü için yanma gibi bir olaya da maruz kalmaz. Bu nedenle piller daha yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahip olma kapasitesine ulaşmaktadırlar.



Şekil 1.1. Pillerin genel yapısı ve gösterimi [3].

1.4.1. Birincil ve ikincil piller

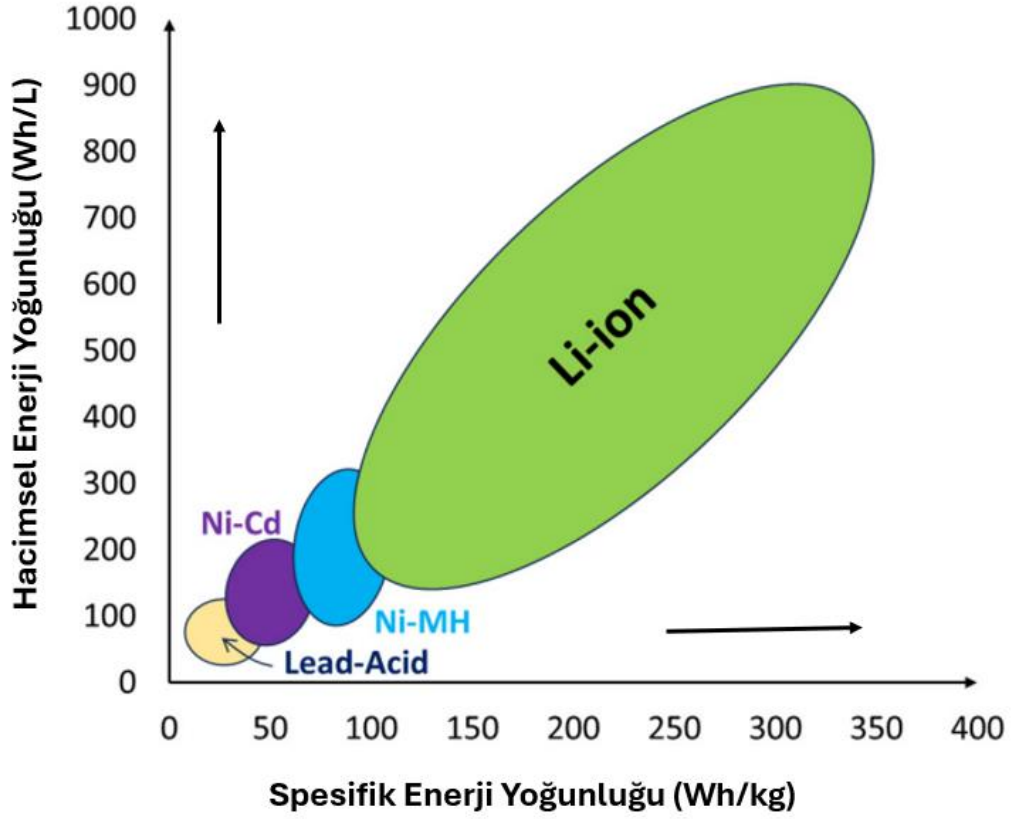
Birincil pil hücrelerinde geri döndürülemez elektrot reaksiyonları bulunurken, ikincil pil hücrelerinde elektrot reaksiyonları tersine çevrilebilir. Hem anotta hem de katotta meydana gelen kimyasal reaksiyonlar pil gücü için gerekli ürünleri üretir. Ürünler bittiğinde pilden elektrik enerjisi alınmaz. Katot ve anot elektrotları çeşitli malzemelerden yapılabilir. Katot ve anodu üretmek için seçilen malzemelerin, pilin

düzgün çalışması için belirli özelliklere sahip olması gerekir. Örneğin, bir alkalın birincil pil, anot olarak çinko metali ve katot olarak manganez dioksit kullanır. Çinko metali, yüzey kaplamasını artırmak ve daha fazla elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamak için alkalın pilde anot olarak kullanılırken, Manganez dioksit doğada bol miktarda bulunan bir kaynaktan üretilir ve pil hücresinin enerji yoğunluğunu ve performansını artırır. Katot ve anotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar, ikincil pil hücresine çok benzer. Birincil pil hücresinin birden fazla şarjı vardır ancak kimyasallar tükendiğinde pil artık çalışmaz. İkincil pil aynı zamanda şarj edilebilir pil olarak da bilinir. Şarj edilebilir piller geri dönüşümlü kimyasal reaksiyonlara sahiptir. Kimyasal reaksiyonun tersine çevrilebilirliği, şarj edilebilir pile reaktanları üretme yeteneği sağlar. Şarj edilebilir piller, birincil hücreden daha uzun süre dayanabilir. Şarj edilebilir bir pil için yaygın kullanılan anot grafitir.

İkincil pilin bir örneği lityum iyon pillerdir (LIP). LIP'ler Şekil 1.2'de görüldüğü gibi ikincil piller arasında en umut verici olanı olarak kabul edilir. Teorik olarak yüksek enerji yoğunluğu, yüksek voltajı ve yüksek güvenliği, elektrokimyasal depolama sistemi operasyonlarını iyileştirebilmektedirler.

Katot elektrotları tipik olarak ara katman malzemelerinden yapılır. Katı elektrot malzemesinin moleküler yapıları arasına yabancı iyonların (genellikle metal iyonları) girmesi sürecine interkalasyon elektrotları denir.

Bu elektrotlar, hızlı Li^+ iyon taşınmasını sağlama kabiliyeti nedeniyle en fazla başarıya sahiptir. İnterkalasyon elektrotlarında, lityum iyonları Li^+ iletimi için 1 boyutlu yollara veya 2 boyutlu düzlemlere sahiptir [4]. Anot ve katotta meydana gelen reaksiyonlar tersine çevrilebilir. Elektrokimyasal reaksiyonların ürünleri, pilin çalışmasını sürdürmek için yeniden birleşir.



Şekil 1.2. Lityum-iyon, Ni-MH, Ni-Cd ve Kurşun Asit batarya için hacimsel enerji yoğunluğu ve spesifik enerji yoğunluğunun karşılaştırılması [5].

Lityum-iyon piller, otomotiv uygulamalarında kullanım için mevcut olan en popüler şarj edilebilir pil türlerinden biridir ve sahip oldukları avantajlar nedeniyle tercih edilirler. Bu pillerin, ticari olarak kullanılan pil teknolojileri arasında en yüksek gravimetrik (150–350 Wh/kg) ve hacimsel enerji yoğunluklarına (200–900 Wh/L) sahip oldukları Şekil 1.2’de gösterilmiştir. Açık devre voltajı yüksektir (3.6 V 'a kadar çıkabilir, bu da Ni-Cd ve Ni-MH gibi teknolojilerden üç kat daha fazladır), düşük bir kendi kendine deşarj oranına sahiptirler (ayda yaklaşık %1.5–2), hafıza etkisi göstermezler (bu da Ni-Cd ve Ni-MH aksine bir avantajdır) ve kullanılmadıklarında yavaşça kapasitelerini kaybederler. Zehirli kadmiyum içermedikleri için Ni-Cd pillerden daha kolay bertaraf edilebilirler.

Lityum-iyon pillerin teknolojik vaatlerine rağmen, en belirgin eksiklikleri güvenlik konusunda ortaya çıkar. Bu piller aşırı ısınma eğilimindedir ve yüksek voltajlarda hasar görme riski taşır. Bazı durumlarda termal kaçak ve yanma meydana gelebilir. Bu nedenlerle, lityum-iyon piller voltaj ve iç basıncı sınırlayan güvenlik mekanizmalarına ihtiyaç duyar, bu da ağırlıklarını artırabilir ve bazı durumlarda performanslarını

sınırlayabilir. Ayrıca, kapasite kaybıyla yaşlanmaya maruz kalırlar ve genellikle dikkatli kullanılmazlarsa birkaç yıl içinde başarısız olurlar. Yaygın kullanımlarının önündeki bir diğer engel ise, maliyetlerinin Ni-Cd pillerden yaklaşık %40 daha yüksek olmasıdır. Tarihsel olarak, otomotiv ve çeşitli diğer uygulamalarda ilk olarak kurşun-asit piller kullanılmıştır. 1859 yılında ticarileştirilen kurşun-asit piller, düşük maliyetleri ve yüksek güvenilirlikleri nedeniyle tercih edilmişlerdir. Ancak, düşük enerji yoğunlukları ve ağır olmaları nedeniyle zamanla yerlerini 1950'lerde ticarileştirilen Ni-Cd (Nikel-Kadmiyum) pillere bırakmışlardır. Ni-Cd piller, daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen, kadmiyumun toksik olması ve hafıza etkisi gibi dezavantajlara sahiptir. Bu nedenlerle, 1980'lerde ticarileşen Ni-MH (Nikel-Metal Hidrit) piller, Ni-Cd pillerin yerini almıştır. Ni-MH piller, hafıza etkisi göstermemeleri ve daha çevre dostu olmaları nedeniyle tercih edilmiştir, ancak enerji yoğunlukları ve şarj-deşarj döngüleri açısından sınırlamalara sahiptirler.

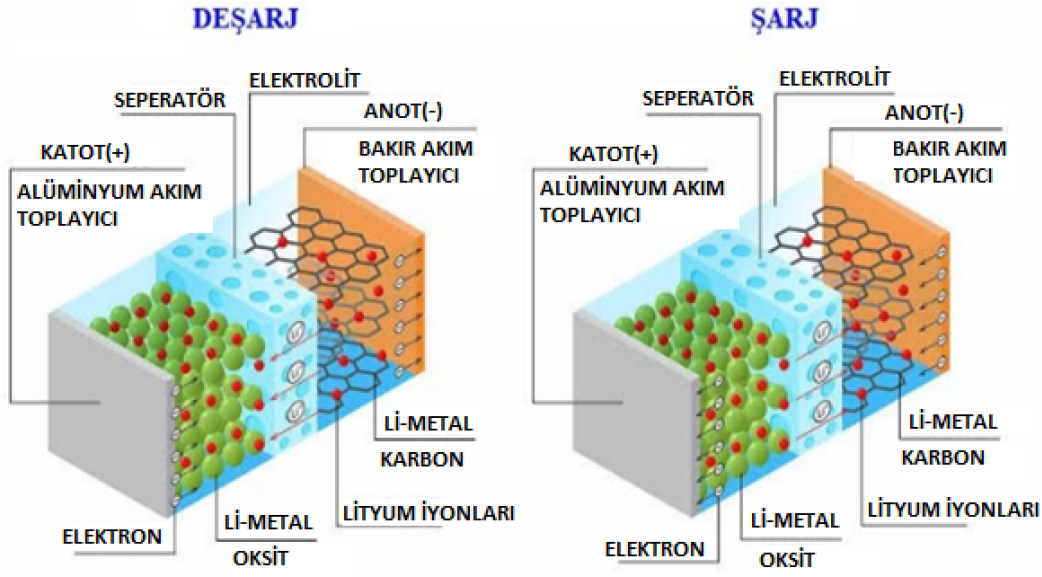
Son olarak, 1991 yılında ticarileştirilen lityum-iyon piller, günümüzde en yaygın olarak kullanılan pil türüdür [6]. Lityum-iyon piller, yüksek enerji yoğunlukları, hafiflikleri ve uzun ömürleri ile öne çıkar. Ancak, güvenlik riskleri ve yüksek maliyetleri nedeniyle bazı dezavantajlara sahiptirler. Tüm bu faktörler, lityum-iyon pillerin yaygın olarak benimsenmesi ve geliştirilmesi için sürekli olarak iyileştirilmesi gereken alanlar olduğunu göstermektedir.

2. LİTYUM İYON PİLLER

Yeni tip Li-ion pillerin geliştirilmesine yönelik artan ilgi, yüksek voltajlı, yüksek enerji yoğunluğuna ve geniş bir çalışma sıcaklığı aralığında yüksek güç kapasitesine sahip pillere olan artan ihtiyaçlardan kaynaklanmaktadır. Bu özellikler, taşınabilir elektronik cihazlar, ulaşım, yedekleme, sabit enerji depolama uygulamaları ve özellikle hibrit elektrikli araçlar (HEV'ler) ile elektrikli araçlar (EV'ler) gibi otomobillerin elektrifikasyonu için gerekli olacaktır [7]. Kurşun-asit, nikel-kadmiyum (Ni-Cd) ve nikel-metal hidrit (Ni-MH) gibi diğer ikincil pillerle karşılaştırıldığında Lityum İyon piller, en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir.

2.1. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Lityum iyon tam hücreli pilin çalışma prensibi Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Tam hücreli bir lityum iyon pil, bir negatif elektrot (anot), bir pozitif elektrot (katot), elektrolit, ayırıcı film (Seperatör) ve akım toplayıcılardan (Alüminyum ve Bakır) oluşur. Her bir bileşen pilin işlevine yardımcı olur. Deşarj süreci boyunca Li^+ iyonları, anottan elektrolit malzeme yardımıyla ayırıcıyı geçerek katoda ulaşır. Dolayısıyla anotta elektron kaybı oluşarak yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir. Katotta ise indirgenme reaksiyonu gerçekleşerek lityum metal oksit bileşiği oluşur. Şarj süreci boyunca ise bunun tam tersi meydana gelir [8]. Elektrolit ve ayırıcı film, şarj ve deşarj sırasında iyonların katottan anoda hareketine katkıda bulunur.



Şekil 2.1. Lityum İyon Pillerin şarj ve deşarj gösterimi [8].

Eş zamanlı olarak serbest kalan elektronlar, geçiş metalinin oksidasyonu nedeniyle harici akım toplayıcılar boyunca hareket etmektedir. Serbest kalan bu elektronlar, lityum iyonlarıyla birlikte anotta toplanır ve bu da grafitin (LiC_6) lityumlaşmasına yol açar. Grafitin lityumlaşması, pil hücresinin kimyasal enerjiden elektrik enerjisi depolamasını sağlar.

Denklem 2.1’de bir pil hücreindeki elektrokimyasal reaksiyona eşlik eden Gibbs’in serbest enerjisidir.

$$\Delta G^0 = -nF V^0 \quad (2.1)$$

n reaksiyona katılan elektronların sayısıdır, F Faraday sabitidir ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$) ve ($V_{\text{hücre}}^0$) hücrenin standart potansiyelidir. Denklem 2.2’de hücrenin genel potansiyelini tanımlar. Bu denklemde pozitif elektrot (V_{pozitif}^0) ve negatif elektrot (V_{negatif}^0) gerilimleri verilmektedir.

$$V_{\text{hücre}}^0 = V_{\text{pozitif}}^0 - V_{\text{negatif}}^0 \quad (2.2)$$

Denklem 2.3 hücrenin gerçek potansiyelini tanımlar.

$$\Delta V = \Delta V^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A}{a_C} \quad (2.3)$$

Nernst denklemi değişkenleri şu şekilde tanımlanır: ΔV hücrenin potansiyel farkı, R gaz sabiti ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T mutlak sıcaklık, a_c katot malzemesinin aktivitesi ve a_A anot malzemesinin aktivitesidir.

2.2. Anot Malzeme

Anot, elektrokimyasal reaksiyon sırasında elektronları yayan negatif elektrottur ve bu elektronlar devrede bir yükü şarj etmek için akım toplayıcılara doğru akar. İnterkalasyon tipi anot malzemelerinin yüksek kapasitesi, uzun çevrim ömrü, güvenliği, iyi elektrokimyasal performansı, uygun maliyeti, kolay üretilebilirliği ve kimyasal kararlılığı, onları lityum-iyon bataryalar için ideal bir seçenek haline getirir. Bu avantajlar, interkalasyon tipi malzemelerin ticari lityum-iyon pillerde yaygın olarak kullanılmasının başlıca nedenleridir. Bir interkale tipi anot malzemesinin bir örneği grafit'tir. Grafit ve diğer karbon içerikli malzemeler, LIP anotları için en yaygın kullanılan malzemelerdir. Grafitin ekonomik ve kolay üretimi, kimyasal kararlılığı ile birlikte ticari geçmişi onu lityum iyon pillerde en yaygın kullanılan anot malzemesi haline getirmiştir. Ayrıca metalik lityumun dendrit problemini elimine etme avantajı, yüksek elektronik iletkenliği ve kolay kullanımı sayesinde başlıca tercih edilen malzemedir. Lityum metalinin kullanıldığı durumlarda anotta meydana gelen dendrit oluşumu şarj deşarj çevrimleri sırasında separatörü aşarak katoda ulaşır ve kısa devreye meydana gelir [9] .

Lityum iyon pil anotu adayları için birçok başka malzeme de araştırılmıştır. Bu malzemeler arasında Si, Al, Mg, Sb, Cd ve Au gibi birçok diğer element bulunmaktadır. Yukarıda bahsedilen elementler arasında Si, Lityum İyon Pil anotu için potansiyel bir aday olarak kapsamlı bir şekilde araştırmacılar tarafından incelenmektedir.

2.3. Elektrolit

Elektrolit, iyonların katottan anoda ve tersi yönde anottan katoda hareket etmesi için bir ortam sağlar. Genellikle, organik çözücülerin karışımında çözülmüş bir lityum tuzudur. Elektrolit seçimi, pilin birkaç önemli özelliğini doğrudan etkileyebilir. Bunlar arasında; güç yoğunluğu (akım yoğunluğu), çevrim kararlılığı ve en önemlisi, pilin güvenliği bulunmaktadır. Elektrolit, iyi iyon iletkenliğine ve kimyasal stabiliteye sahip olmalıdır. Kimyasal uyumluluk, anot ile elektrolit arasındaki sınırda pasivasyon

tabakalarının oluşumunu sağlar ve bu tabaka Katı Elektrolit Arayüzü (SEI) olarak bilinir. SEI, pilin işlevine yardımcı olan bir koruyucu tabakadır ve özellikleri doğrudan pil için kullanılan elektrolit türü ile ilişkilidir. LiPF_6 , LIP'ler için endüstride en yaygın kullanılan elektrolitlerden biridir. LIP 'in bir diğer bileşeni de anot ile katot arasındaki teması önlemek için kullanılan ayırıcı filmidir. Ayırıcı film kullanımının bir diğer önemli nedeni termal kaçışı azaltmaktır. Elektrotlar birbirine temas ettiğinde, anottan katoda hızla ilerleyen elektronlar tarafından üretilen ısı, termal kaçağa yol açabilir. Ayırıcı film genellikle elektrolite geçirgen, ancak sadece elektrotlar için iyon iletim yoluna izin veren gözenekli bir polimer membrandır.

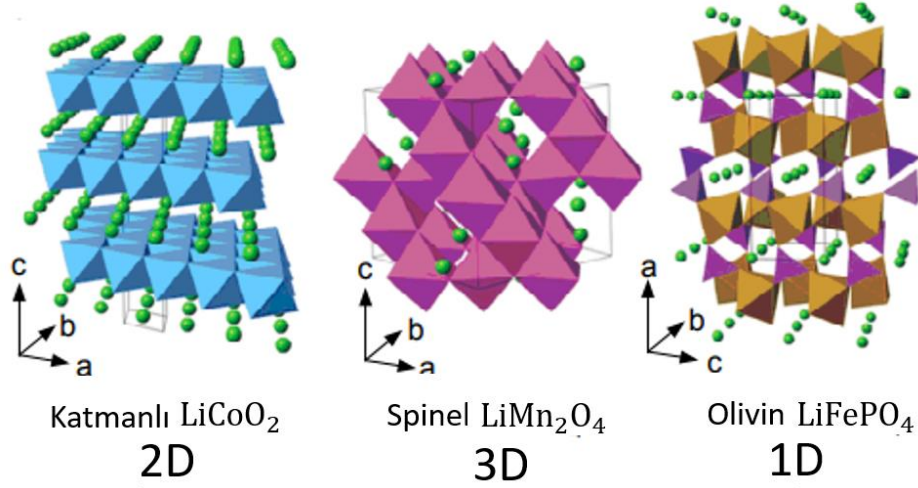
2.4. Katot Malzeme

Lityum iyon pillerin pozitif elektrodu katottur ve dış devreden elektron alır. Elektrokimyasal deşarj reaksiyonu sırasında, katot indirgenir ve bir elektron kazanır. Örneğin, deşarj edildiğinde LiFePO_4 , $\text{Li} (1-x)$ 'den Li^+ 'ye geçer. Bir katodun LIP işlevine yardımcı olması için sahip olması gereken belirli özellikler bulunmaktadır. Bu özellikler arasında iyi bir oksitleyici madde olma, elektrolit varlığında kararlı olma ve kullanışlı bir çalışma voltajına sahip olma yer almaktadır. Ek özellikler, yüksek enerji yoğunluğu sağlamak için yüksek serbest enerjiye sahip olmayı (yüksek kapasite ve yüksek voltaj), lityum iyonlarının materyalin matrisinden interkale edilmesi için yüksek difüzyon katsayısına sahip olmayı içerebilir, bu da yüksek enerji yoğunluğu üretir. Katodu üretmek için kullanılan hammadde doğada bol miktarda bulunmalı, elektrolitle reaksiyona girmemeli ve döngü sırasında yapısal ve kimyasal stabilitesini korumalıdır. Şu ana kadar interkale tipi katot malzemeleri yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, iyi elektrokimyasal performans, uygun maliyet ve kolay üretim gibi çeşitlilikleri LIP'ler için ideal bir seçenek haline getirmektedir. Bu avantajlar interkalasyon tipi malzemelerin ticari lityum-iyon pillerde yaygın olarak kullanılmasının başlıca nedenleridir.

2.4.1. Lifepo₄ Katot Malzeme ve Yapısı

Lityum iyon pillerinde katot malzemeleri, piller üzerinde önemli bir etkiye sahip oldukları için büyük ilgi görmüştür. Döngü ömrü, kapasite, voltaj ve güvenlik, katot malzemesini etkileyecek faktörlerdir. Katot malzemelerinin yapısı, katı bir ana çerçeve yapısına benzer. İyonlar bu çerçeve yapısına eklenip çıkarılabilir. Bu süreçte iyonlar, katot malzemelerinde depolanabilir. Önceki çalışmalardan, araştırmacıların keşfettiği

katot malzemeleri arasında LiCoO_2 , LiMn_2O_4 ve LiFePO_4 gibi malzemeler bulunmaktadır. Bu malzemeler Şekil 2.2’de görüleceği üzere genellikle katmanlı, spinel ve olivin gibi üç ağ yapılarına aittir.



Şekil 2.2. Li^+ iyonlarının 2-D (katmanlı), 3-D (spinel) ve 1-D (olivin) çerçeveleri aracılığıyla hareket ettiği üç lityum eklemeli bileşiğin kristal yapısı [10].

Tablo 1. üç çerçeveye ait olan katot malzemelerini listelemektedir. Günümüzde, katot malzemeleri üzerine yapılan çoğu araştırma genellikle geçiş metal oksitlerine odaklanmıştır. İlk geçiş metal oksit malzemesi, lityum iyon pilleri 1990 yılında icat edildiğinde ortaya çıkan LiCoO_2 'dir [11]. Bu malzemenin yapısı katmanlıdır. LiCoO_2 ticari lityum iyon pillerinde en yaygın kullanılan malzemelerden biridir. LiCoO_2 'nin teorik kapasitesi 274 mAh g^{-1} olmasına rağmen, maksimum pil hücreleri teorik kapasite değerinin yalnızca yaklaşık yarısını sunabilmektedir. Bu sorun, deinterkalasyon süreci sırasında yapısal istikrarsızlığından kaynaklanmaktadır. LiCoO_2 'nin bir diğer dezavantajı, Kobaltın hem toksik hem de pahalı olmasıdır. Kobaltın kısmen veya tamamen çıkarılması için çevre dostu ve daha bol olan Nikel ve Mangan gibi geçiş metalleriyle değiştirilmesi üzerine kapsamlı araştırmalar devam etmektedir.

Tablo 2.1. Farklı tabaka yapısına sahip katot malzemelerin sınıflandırılması.

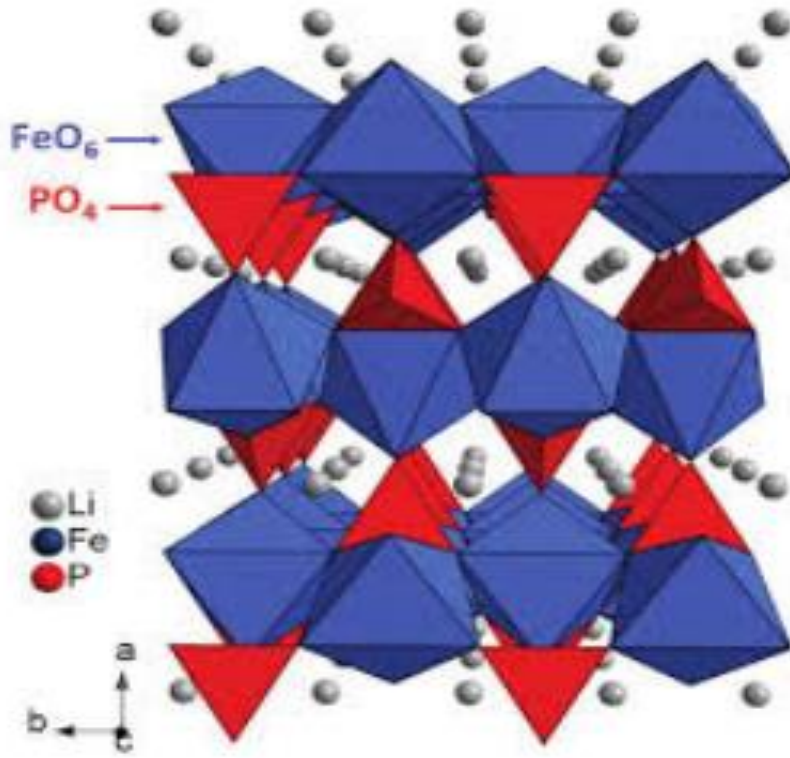
Tabaka Yapısı	Bileşik
Katmanlı	LiCoO_2
Katmanlı	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
Spinel	LiMnO_4
Spinel	$\text{LiMn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_4$
Olivin	LiFePO_4
Olivin	$\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$

Ancak, bu katot malzemelerinin sınırları yüksek maliyet, düşük termal stabilite ve yüksek akım hızında hızlı kapasite azalmasıdır [12]. Spinel LiMnO_4 'ün avantajı, Mn'nin düşük maliyeti ve çevre dostu olmasıdır. Burada Mn geçiş metaldir ve oktahedral sitelerde yer alırken kübik bir hücreyi paylaşır. Li ise tetrahedral ve oktahedral sitelerde bulunur. Spinel yapısı, birçok avantajına katkıda bulunur; artırılmış özgül enerji ve yüksek çalışma voltajı sağlar. Spinel yapısı, lityum iyonlarının göçü için üç boyutlu aralıklar sağlar ve yüksek güç sağlamada katkıda bulunur. Ancak kapasite ve diğer performanslar, LiCoO_2 'den çok daha iyi değildir. Bu sebeple katot malzemeleri üzerine yapılan yeni araştırmalarla polianyonlar geliştirilmiştir. SO_4 , PO_4 ve SiO_4 'ü içeren polianyonlar, örgü pozisyonlarını işgal eder ve katot redoks potansiyelini artırır [13]. Olivin yapısına sahip LiFePO_4 , polianyonlara dahildir.

Tablo 2.2. Farklı katot malzemelerinin karşılaştırılması.

Katot	LiCoO_2	LiMn_2O_4	LiNiO_2	LiFePO_4
Kapasite / mAh g^{-1}	274	148	274	169
Potansiyel / V	3.90	4.05	3.60	3.40
Yoğunluk / g cm^{-3}	5.10	4.31	4.85	3.60

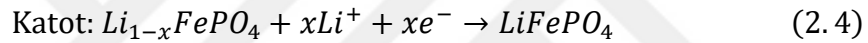
Lityum polianyon bileşiği katot malzemesi, 1990'lı yıllarda Goodenough ve diğerleri tarafından önerildi. Lityum polianyonu, oksijen anyonu temeline dayanmaz, bunun yerine polianyon ağlarına dayanır [14].



Şekil 2.3. LiFePO₄'ün kristal yapısı [15].

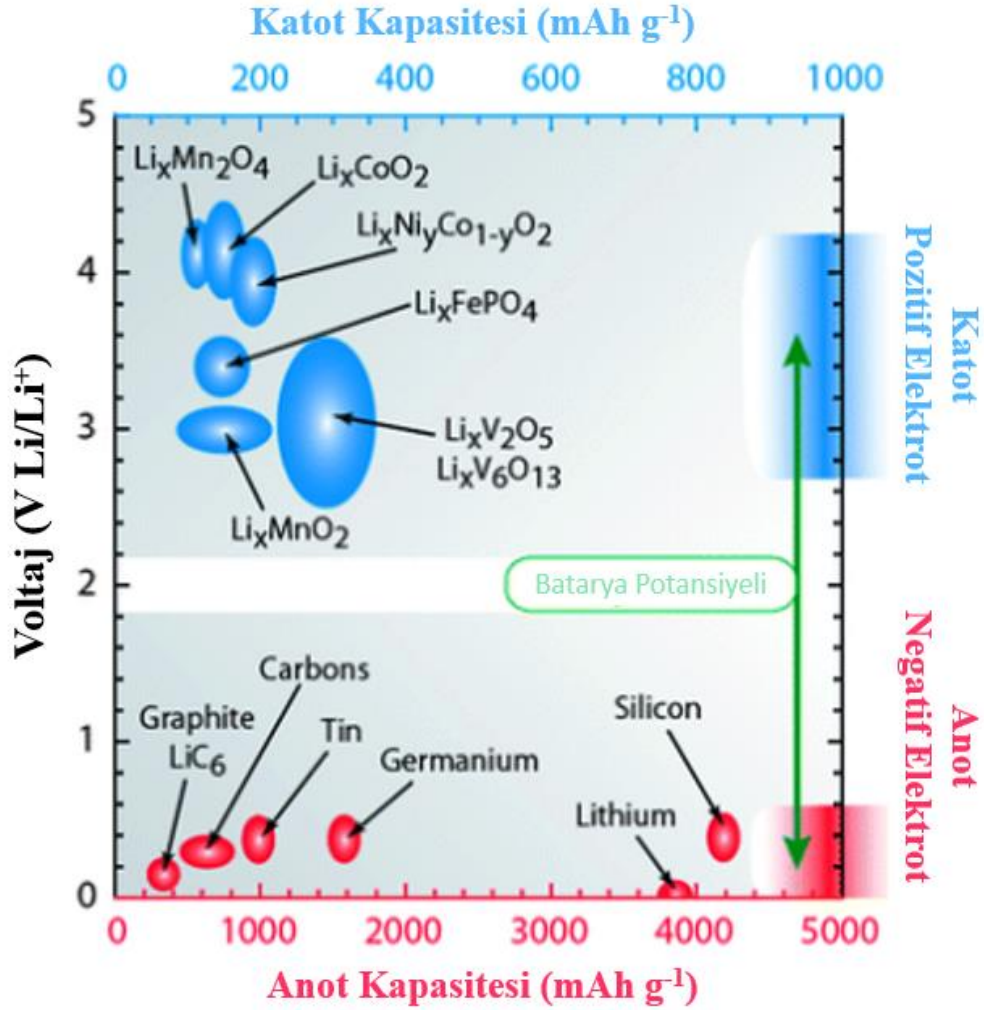
Olivin tipi fosfatlar, Li-iyon pillerindeki polianyon katotlar arasında en yoğun şekilde çalışılan malzemeleri temsil eden genel formülü Li_xPO_4 ($x = \text{Fe, Ni, Co, Mn}$) ile karakterize edilir. Şekil 2.3'te LiFePO₄'ün kristal yapısını göstermektedir. Bu yapı, kenar paylaşımlı LiO₆ oktahedronları ve köşe paylaşımlı MO₆ oktahedronları içerir. Lityum iyonları örgüden çıkarıldığında, yapı FePO₄'e dönüşür, bu da demir fosfatı temsil eder. Lityum iyonları örgüde bir boyutlu serbest hacimde göç eder. Olivin yapısı sistemleri, katmanlı katot malzemeleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek sıcaklıklarda daha güvenli ve daha istikrarlıdır [16]. LiFePO₄'ün teorik kapasitesi 170 mAh g⁻¹, Açık Devre Gerilimi (OCV) ise 3.45 V'dir. Şekil 2.3, LFP'nin yapısını ve lityum iyonlarının ile demir fosfat moleküllerinin olivin yapısı içinde bulunduğu konumu gösterir. Oksijen atomlarının konumu hafifçe bozulmuş ve altıgen düzen içinde sıkıca paketlenmiştir. Demir ve lityum atomları sırasıyla 4a ve 4c sitelerinde oktahedral konumları işgal ederken, fosfor atomları tetrahedral siteleri işgal eder [17]. Delitye edilmiş FePO₄ fazı, LiFePO₄ ile aynı yapıya sahiptir, ancak FePO₄ ana çerçevesi hafifçe deforme olmuştur. Lityum iyonu çıkarıldığında %6.81'lik bir hacim azalması ve yoğunluğun %2.59 artması meydana gelir. Yukarıda bahsedilen hacim

azalması, LFP'nin iyi döngü stabilitesi özelliğini destekler. LiFePO_4 'ün termal stabilitesi, (PO_4) polianyonik küme içindeki güçlü kovalent P-O bağlarından kaynaklanan başka bir avantajlı özelliktir. Ayrıca, LiFePO_4 ve FePO_4 yapıları N_2 ve O_2 atmosferinde 350°C 'ye kadar değişmez. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) testleri, LiFePO_4 katodu ile elektrolit arasında şarj ve deşarj sırasında 85°C 'ye kadar herhangi bir soruna dair kanıt bulunmadığını ortaya koymuştur. DSC analizi, lityum iyon hücrelerindeki termal reaksiyonları belirlemek ve bu reaksiyonları hücre bileşenlerinin etkileşimleri ile ilişkilendirmek için kullanılır. LiFePO_4 'ün elektrokimyasal özellikleri, $V=3.45$ 'teki iki fazlı reaksiyon mekanizması ile doğrudan ilişkilidir. İki fazlı reaksiyon, aşağıdaki Denklem 2.4'te özetlenmiştir. Geleneksel katot malzemeleri olan LiCO_2 ve LiNiO_2 gibi malzemelerle karşılaştırıldığında LiFePO_4 , enerji depolama sistemleri gibi uygulamalarda güvenlik, uzun ömür ve maliyet avantajıyla bu tür sistemlerde tercih edilen bir katot malzemesi haline getirmektedir [16].



Elektrokimyasal reaksiyonlar, bir LiFePO_4 pilinin şarj ve deşarjı ile başlar. Şarj sırasında LiFePO_4 , Fe^{3+} iyonları tarafından oksitlenerek elektron kaybeder. Ayrıca, Li^+ iyonları şarj sırasında LiFePO_4 'ten çıkarılır. Fe^{+2} 'den elektron kaybı, Fe^{+3} 'ün oluşturulmasına ve FePO_4 fazının oluşmasına neden olur. LiFePO_4 ana yapıdan tüm lityum iyonlarının çıkarılması ile FePO_4 'ü üretir. FePO_4 ve LiFePO_4 her ikisi de olivin tipi ortorombik yapıya sahiptir. Şarj ve deşarj sırasında örgü, hacmini %6.77 azaltır ve örgü sabitleri hafifçe değişir [18]. LiFePO_4 ve FePO_4 arasındaki yapısal benzerlik, iyi bir döngü performansına yol açar. FePO_4 yapısında oksijen atomları hem Fe hem de P atomlarıyla güçlü bir şekilde bağlıdır. Güçlü bağlı oksijen atomları, Fe ve P ile elektrokimyasal reaksiyon kinetiğini kısıtlar. Düşük iyon difüzyonu (10^{-13} ila $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ve zayıf elektronik iletkenlik ($10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$), elektrokimyasal reaksiyon kinetiğindeki kısıtlamadan kaynaklanır [17]. Elektrokimyasal kinetiklerdeki kısıtlamalar doğrudan LiFePO_4 katot kompozitlerinde zayıf iletme yol açar. Zayıf iletim, daha düşük başlangıç kapasitesine, redoks kapasitesinin bozulmasına ve LiFePO_4 pil hücrelerinin düşük hız kapasitesine yol açar [18]. Endüstri standardı LiCoO_2 'nin birçok dezavantajı, değişiklik gerekliliğine yol açmaktadır. Lityum demir fosfat, mevcut endüstri standardını değiştirmek için en çok araştırılan aktif

malzemelerden biridir. Şekil 2.4'te en yaygın kullanılan aktif malzemelerin ve enerji yoğunluklarının bir grafiğidir. Listelenen aktif malzemeler karşılaştırıldığında LiFePO_4 , benzer bir enerji yoğunluğuna sahip olsa da mevcut enerji ihtiyaçları için birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar, yüksek teorik kapasite, yüksek voltaj, yapısal stabilite ve çevre dostluğunu içerir.



Şekil 2.4. Katot ve Anot kapasitelerinin karşılaştırılması [19].

2.5. Çalışmanın Amacı

LiFePO_4 , LiCoO_2 ve LiM_2O_2 ile karşılaştırıldığında çevre dostu bir özellik gösterir, mükemmel döngü performansına sahiptir ve iyi termal stabiliteye sahiptir [20]. LCO, LMO ve LFP'nin iletkenlik değerleri $\sim 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ ve zayıf bir Li^+ iyon difüzyon katsayısı $\sim 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 'ye sahiptir. İletkenlik değerleri karşılaştırıldığında, LFP en düşük iletkenliğe sahiptir. LFP'nin düşük iletkenliğiyle başa çıkmak için birçok strateji kullanılmaktadır, bunlar arasında LFP partiküllerinin boyutunu (nanometre ölçeğinde)

azaltmak (difüzyon uzunluğunu azaltmak amacıyla), LFP'yi geçiş metalleri ile doping yapmak ve LFP partiküllerini karbon ile kaplamak bulunmaktadır [21].

Bütün bu bilgiler doğrultusunda, tez çalışmaları kapsamında karbon kaplama metodu ile LFP/C yapısı elde edilerek lityum iyon pillerinin iletkenliğini ve elektrokimyasal performansını iyileştirmek için parametreler denenmiştir. Elde edilen karbon kaplı LFP/C tozları ile yaklaşım, kimyasal ve termal olarak indirgenmiş grafen oksitin katot kompozitine dahil edilmesi ile güçlendirilmiştir. rGO takviyesi ile katot kompozitinin iletkenliği iyileştirilmiştir. Optimize edilmiş tozlar, baskılama yöntemine uygun reolojide bir mürekkep formu elde edilerek LFP/C/rGO kompozit elektrotları şeklinde yazdırılmıştır.



3. LİTYUM İYON PİL ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMİ

3.1. Lityum İyon Pil Üretim Yöntemleri

Lityum iyon pilleri sentezlemek için çeşitli yöntemler vardır. Tabi bu yöntemlerin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin maliyet, proses veya sentezlenen üründen kaynaklanan nedenler bulunmaktadır. Hangi yöntemin daha etkili olduğunu karşılaştırarak belirtilen sebepler doğrultusunda bir inceleme yapmak gereklidir. Bu sebeple LiFePO_4 için çeşitli sentez yöntemleriyle birlikte aşağıdaki Tablo 3.1’de belirtilmiştir.

Tablo 3.1. LiFePO_4 sentezinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması [22].

Yöntemler	Sentez Prosedürü	Sonuç	Avantajları	Dezavantajları
Dondurarak Kurutma (Palomares et al., 2007)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_4\text{H}_6\text{O}_4$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1:1:1) oranında stokiometrik olarak 10^{-3} mol miktarında 25 mL su içerisinde çözülür. Elde edilen çözüm damla damla dondurularak sıvı nitrojene tabi tutulmuştur. Kurutma işlemi 48 saat boyunca dondurularak kurutucu içerisinde bekletilmiştir. Elde edilen toz 350°C ve 600°C ‘de nitrojen atmosferi ortamında iki kez kalsine edilmiştir.	Kapasite tutma çalışması, ilk 50 döngüde maksimum değer %97’ sinden fazlasının korunmasıyla çok iyimser sonuçlar gösterdi.	Özgül kapasitesi gözlemlenen diğer malzemelerin çevrim sonuçlarına göre daha iyidir.	Hem İletkenlik değerleri hem de gözlemlenen diğer malzemeler e göre karbon oranı düşüktür.
Hidrotermal Yöntem (Honggowiranto et al., 2016)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (%99), H_3PO_4 (85%), LiOH (98%), ve etilen glikol (99,5%), ile molar oranı 3:1:1:1/3 olacak şekilde 60 ml’lik deiyonize su içerisinde çözölmüştür. Etilen glikol sonradan eklenerek karıştırılmıştır. Karıştırma süreci hidrotermal işlemden önce 30 dakika olacak şekilde sonik karıştırıcıda yapılmıştır. Karıştırmadan sonra çözelti 90 ml’lik otoklava alınmıştır. Ardından 180°C ‘de 24 saat boyunca kül fırında ısıtılarak işlem sonrası oda sıcaklığının altına kadar soğutulmuştur. Katı gri-yeşil çökeltiler filtrelenecek birkaç kez etanol ile damıtılmış ve yıkanmıştır. Daha sonra 110°C ‘de 10 dakika vakumlu fırında kurutmanın ardından 6 dakikada 600°C ‘de ısıtılmıştır.	Hidrotermal işlemden önce ön sonikasyonlar ile LiFePO_4 ’ ün kristallerin daha homojenize bir karışım olduğunu gösterdi. Buda gelişmiş bir pil verimi sağlamıştır.	Süreç nispeten düşük bir miktarda hammadde gerektirmektedir. Gerekli olan reaksiyon süresi kısa olmakla birlikte tekrarlanabilir bir sentez sürecine sahiptir. Homojen parçacık boyutuna ve elektrokimyasal olarak daha büyük verime sahiptir.	-

Tablo 3.1. (Devamı) LiFePO₄ sentezinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması [22].

Mikrodalg a ile Isıtma (Higuchi et al., 2003)	Li_2CO_3 (99%), $NH_4H_2PO_4$ (99%), $Fe(CH_3COO)_2$ (95%) veya $Fe(CH_3CHOHCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (98%) stokiometrik oranlarda tartılarak etanol içerisinde iyice dağıtılarak karıştırılarak. Karışım 60°C 'de kurutularak peletlere dönüştürüldü. Her bir pelet cam yünüyle kaplanarak kapaklı alümina bir potaya yerleştirildi. Ev tipi bir mikrodalg a ile 2,45 Ghz maksimum 500W 'da çalışan fırına pota yerleştirildi.	Katot için deşarj kapasitesi 125 mAh g ⁻¹ elde edilmiştir.	Sentezleme için ihtiyaç duyulan üretim kısıdır.	Bu metot için ihtiyaç duyulan sıcaklık yüksektir. Katot deşarj kapasitesi azdır.
Polyol Prosesi (Kim & Kim., 2007)	$Fe - (CH_3COO)_2$, $NH_4H_2PO_4$ ve $Li - CH_3COO$ stokiometrik molar (1:1:1) oranında tetra etilen glikole eklendi. Solüsyon yavaşça 200°C 'ye kadar ısıtılır ardından hızla 10 dakikalık sürede 320°C 'ye kadar ısıtılır. Solüsyon yuvarlak dipli bir şişede geri akışlı kondansatörde de 320°C 'de 16 saat tutuldu. Elde edilen çözelti birkaç kez asetonla yıkandı. Ortaya çıkan parçacıklar seramik membranlı filtre hunilerde ayrılarak vakumlu fırında 150°C 'de 24 saat boyunca kurutuldu.	Parçacıkların şekli ortalama olarak 300 ve 100 nm boyutlarında elde edildi. Yüksek kristalli partikül yapısıyla 2.5-4V aralığında 0.1C'de 168 mAh g ⁻¹ kapasite elde edildi. Elektrokimyasal olarak partiküller özellikleri iyi sonuç vermiştir.	Yüksek ısıtma olmadan nano ölçekli tozlar sentezlene bilinmiştir. Faz yapısında empürite bulunmamaktadır. Nano partiküllerin yüzey alanı nispeten yüksek tepkimeye sahiptir. Bu süreç yayılmış iyonlar ile iyi elektrokimyasal sonuçlar vermiştir.	LiFePO ₄ nanopartiküller i 300nm için rapor edilen diğer sonuçlar için daha kötü kapasite sahiptir.
Süperkritik Su (Lee & Teja., 2006)	75mL'lik Li_3PO_4 ve OH_3PO_4 stok çözeltileri 75mL'lik NH_4OH çözeltilisi ve 3.753 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ otoklava eklendi. Reaktör sıcaklığı dakikada 5K hızında olacak şekilde değerler ayarlandı. Manyetik karıştırıcı ve zamanlayıcı açılarak 1 saat sonunda reaktör oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen reaksiyon katısı filtrelendi ve birkaç kez yıkandı. Daha sonra 2 saat 60°C sıcaklıkta vakumlu fırında kurutularak nem içeriği kontrol edildi.	Parçacıklar diğer sentetik yöntemlere göre 100 nm'den daha küçüktür. Deşarj eğrilerinde görüldüğü üzere 2.0-4.35V aralığında 0.1C için 140 mAh g ⁻¹ kapasite tutunması göstermiştir.	Elektrokimyasal testlerde bu metot ile kapasitenin çoğaltılabilir olduğunu göstermiştir. Süreç nispeten düşük sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir .	LiFePO ₄ örneği içerisinde fazlalık olarak Fe^{+2} içermektedir (3-10%).

Tablo 3.1. (Devamı) LiFePO₄ sentezinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması [22].

Birlikte Çökeltme (Yang et al., 2005)	$Fe(NO_3)_3$, $LiNO_3$, $(NH_4)2HPO_4$, absorbtik asit ve uygun miktarda amonyak kullanıldı. İçine eklenen şeker miktarı LiFePO ₄ 'ün ağırlıkça %wt20'dir. Bu birlikte çökelmiş toz kolayca ayrılarak santrifüj edilmiştir. Birlikte çökelen toz hidrolize edilmiş ve dağılmış bir şeker çözeltisi elde ısıtılarak kurutmaya tabi tutuldu. Şeker kaplı toz 350°C 'de 10 saat kalsine edildi ve daha sonra nitrojen ortamında 600°C 'de 16 saat boyunca sinterlendi. Şeker karbona dönüşerek LiFePO ₄ tozlarının üzerine eşit olarak dağıtıldı.	Saf olivin LiFePO ₄ başarılı bir şekilde elde edildi. LiFePO ₄ /C kompoziti sayesinde 0.1C de 100. Döngüde bile 143 mAh g ⁻¹ kapasiteye ulaşarak korudu. Homojen karbon dağılımı elde edildi.	Harika stabiliteyle birlikte pahalı olamayan prosese sahiptir. Diğer üretim yöntemlerine göre daha çevresel ve arkadaş canlısı bir ürün elde edilmektedir. LiFePO ₄ tozları iyi dağıldı ve aglomere olmadı. Karbon kaplı kompozit tozlar elde edildi.	Düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. Sentez zorluğundan dolayı yapıda kolayca oksitlenmiş Fe^{+2} fazları gözlenmiştir.
Üç-Adımlı Kalsinasyon Prosesi (R. Ibrahim Purawiardi, Christin Rina Ratri, 2016)	$LiOH.H_2O$ (97.3%) ve Fe_2O_3 (96.25%) tozları homojenize olana kadar karıştırılır. Karışım sıvı H_3PO_4 içinde çözüldü. Çözelti bir fırında 80°C 'de sertleşene kadar 24 saat ısıtılır. Katı daha sonra pürüzsüz parça boyutuna gelene kadar öğütülür. Malzeme daha sonra ilk aşamada 2 saat boyunca 700°C 'de ve 800°C 'de ikinci aşamada 8 saat kalsine edildi.	İkinci kalsinasyon prosedüründe sinterlenen tozlar ile olivin yapılı LiFePO ₄ aktif malzemesi elde edilmiştir.	Metot basit olmakla birlikte çok öncü gerektirmemektedir.	Yüksek sıcaklık ihtiyacı ve uzun reaksiyon süresi mevcuttur. Ürünler tam homojenize değildir.
Solvotermal Yöntem (Wang Y et al., 2016)	15 mmol $LiOH.H_2O$ 15mL EG içerisinde 70C de çözüldürülürken 5,5 mmol H_3PO_4 ilavesi yapılmıştır. Ayrıca 5 mmol $FeSO_4.7H_2O$ çözüldürülerek 2,5mL su ve 12,5mL EG ilave edilmiştir. 30 Dakika karıştırıldıktan sonra karışım 50mL'lik otoklava aktarılıp 180°C 'de 10 dakika boyunca işleme tabi tutuldu. Elde edilen çökeltiler yıkandı ve etanol ile 70°C 'de kurutuldu. Karışım kuruduktan sonra 550°C 'de 3 saat boyunca Argon ortamında LiFePO ₄ /C eldesi için karbonize edildi.	Elde edilen parçacıklar çubuk şeklinde tek kristallerdi. Elektrokimyasal performansı önemli ölçüde geri dönüşümlü kapasite iyi oran ve döngü performansına sahipti. Çoğunlukla parçacıklar 50 ve 100 nm arasında elde edildi. Başlangıçta deşarj kapasitesi 150 mAh g ⁻¹ elde edilmiştir.	Belirtilen teknik ile sentezlenen parçacıklar iyi boyutlu ve mükemmel döngü karakterizasyonu gösterdi. Büyük ölçekli ve yüksek oranlı saklama ve üretim kabiliyeti vardır.	Parçacık boyutu diğer yöntemlere göre nispeten karşılaştırıldığında büyük olmaktadır.

Tablo 3.1. (Devamı) LiFePO₄ sentezinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması [22].

Reolojik Yöntem	200 mg Grafit oksit 100 ml sulu etanol içerisinde ($H_2O:C_2H_5OH = 1:1$) karıştırıldı ardından 1,35 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ g çözelti içerisinde yağ banyosunda 100°C 'de 2 saat 'de geri akıtıldı. Karışım daha sonra doğal olarak soğutuldu ve 4800 devir/dakika 'da santrifüj edildi. Katı ardından deiyonize su ile yıkandı ve 60°C 'de 24 fırın içerisinde kurutularak kahvemsı sarı renkli FeOOH tozu elde edildi. Elde edilen toz ultrasonik yöntemle 5 dakika süreyle karıştırıldı ve gece boyunca karıştırıcıda ısıtılıp çözücünün buharlaştırılması sağlandı. Reolojiye göre ayarlanmış fazda reaktanlar 650°C 'de 10 saat boyunca tavlansak soğutulduğunda kahverengi bir toz elde edildi.	Sonuç olarak partikül boyutu 20-100 nm arasında elde edilmiştir. Deşarj kapasitesi katot için 156 mAh g ⁻¹ elde edilmiştir.	Partikül boyutu küçüktür.	Ölçüm için düşük kesme hızına sahip olmalıdır. Solüsyon için küçük partiküllü örnek olmalıdır.
Solüsyon Yakma Sentezi	Stokiyometrik olarak $LiNO_3$ bileşimi, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve $(NH_4)_2HPO_4$, başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Metal tuzları deiyonize suda 100°C 'de karıştırılmıştır. Birkaç damla HNO_3 çözelti yapmak için eklenmiştir. Üre ve sükröz ilavesinden sonra karışım sıcak bir plaka üzerinde 300°C 'de ısıtılır. Elde edilen toz ağırlıkça wt%10 oranında karbon içermektedir. Kuru toz argon ortamında 6 saat boyunca 600°C 'de kalsine edildi.	Kristal boyutu 30-40 nm küresel ve oval bir morfoloji göstermiştir. Katot deşarj kapasitesi 156 mAh g ⁻¹ ile iyi kapasite aksiyonu göstermiştir.	Deşarj kapasitesi olarak katot için oldukça büyüktür.	Bu metot yüksek sıcaklık ve üre gerektirmektedir. Sonuç olarak partikül boyutu küçüktür.

Tablo 3'te görüleceği üzere üretim yöntemleri arasında LiFePO₄'ün sulu çözeltilerindeki sentezi iyi bir kapasiteye sahiptir. Fakat kısa yaşam döngüsü gözlenmektedir. Bu noktada belirtilen yöntemlerden en avantajlı konumda olduğu düşünülerek Solüsyon Yakma Sentezi ile karbon kaplama metodu tercih edilmiştir. Çünkü diğer yöntemlere nazaran daha basit ve elde edilen kompozit ile iyileştirilebilir yaşam döngüsü sunmaktadır. Karbon kaplayarak kompozit hazırlamak için yakıt kaynağı üre veya sükröz kullanılabilir. Süreç viskoz bir sıvının ekzotermik

bozunmasını içermektedir. Yakıt ve oksitleyici oranı 200°C civarında yakılır ardından 700°C civarında da kalsine işlemine tabi tutulur. Atmosfer kontrollü ortamda Argon ve Hidrojen gazı karışımı altında sentezlenir. Ortaya çıkan sonuçlarda malzeme olivin yapısına sahip yaklaşık olarak 30-40 nanometre aralığında bir kristal boyuta sahiptir. Ayrıca yakma yöntemiyle elde edilen katotlar diğer yöntemlere göre daha yüksek deşarj kapasitesi göstermektedir.

3.2. LiFePO₄ İçin Elektrot Üretimi

Elektrot üretimi, öncelikle LiFePO₄ tozunun hazırlanmasıyla başlar. Bu toz, genellikle kimyasal veya mekanik yöntemlerle sentezlenir ve istenilen tane boyutu ve kristal yapısına sahip olacak şekilde önceden ayarlanmıştır. Daha sonra, LiFePO₄ tozu, iletken bir malzeme ile karıştırılır. Bu iletken malzeme genellikle karbon bazlı bir madde olup (SUPERP), elektrotun elektriksel iletkenliğini artırır. Karbon katkısı, elektrotun yüzey alanını artırarak elektrokimyasal reaksiyonlara daha fazla erişim sağlar. Çözelti, uygun bağlayıcı madde ile bir araya getirilir ve belli süre altında oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karışıma bırakılır. Bağlayıcı madde, elektrotun toz ve iletken malzemelerini bir arada tutar ve elektrotun mekanik dayanıklılığını artırır. Bu durum onun çevrim ömründe önemli bir etkidir. Son olarak, karışım, bir tabaka üzerine kaplanır veya bir elektrot tabakası oluşturmak için baskılanacak yönteme göre istenilen yüzey üzerine baskı alınır. Bu adımların ardından, LiFePO₄ elektrotları elektrokimyasal hücrelerde kullanılmak üzere hazırdır.

3.2.1. Elektrot üretimi için baskı yöntemleri

Akıllı ve çok işlevli malzemelerdeki sürekli ilerlemeler gelişmiş cihazların entegrasyonuna sahip yeni pil konseptleri gerekiyor. Daha yüksek güç ve enerji yoğunluğuna sahip verimli enerji depolamaya olan ihtiyacı gözler önüne sermektedir [23]. Bu yeni piller elde edilebilir Serigrafi baskı teknolojisi sayesinde ince, esnek ve düşük maliyetli uygulamalar içinde daha çevre dostudur. Tablo 3.2’de geleneksel mürekkep ile üretim yöntemlerinin sınırlarını aşmak ve yüzeyler üzerine üretilen elektrotlar büyük önem arz etmektedir. Ayrıca baskı teknolojileri basit üretim ve düşük maliyetli olmasıyla da hızlı teknolojiler için büyütülebilir ölçektir.

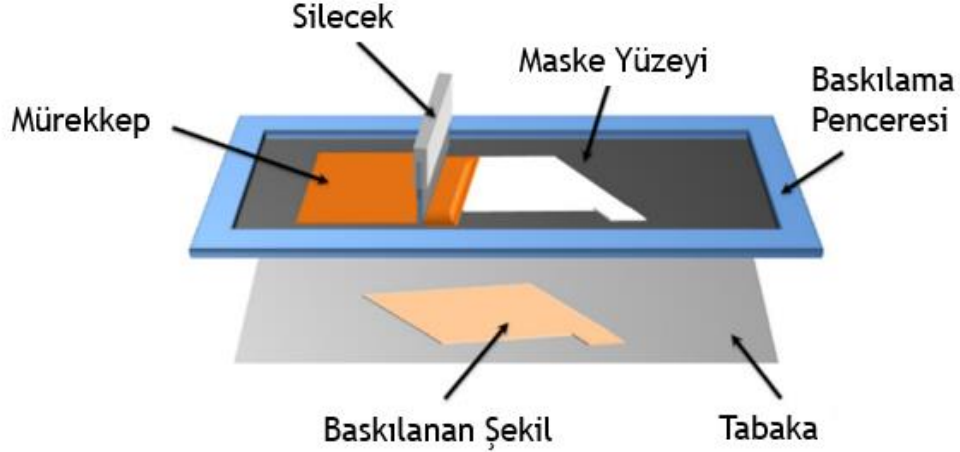
Tablo 3.2. Serigrafi yönteminin avantajları ve dezavantajları.

Avantajları	Dezavantajları
• Esnek olma • Kompakt ve Taşınabilir • Kolay entegrasyon ve geniş yüzey alanı • Özelleştirilebilir	• Düşük hacimli üretim için yüksek maliyet • Üretiminde optimizasyona ihtiyacı var • Yeni mürekkep formlarına ihtiyaç bulunmakta

Son gelişmeler özellikle 2D ve 3D baskılı piller üzerine ilgi ile yoğunlaşmaktadır. Mürekkebin entegrasyonu ve üretim özellikleriyle sürece uyumluluğu hala devam etmektedir. Mürekkep formu ile çeşitli elektrot baskı yöntemleri şu şekilde sıralanmıştır:

- Serigrafi Yöntemi
- Hava ile Çalışan Sıvı Dispanseri
- Aerosol Jet Baskı
- Mürekkep Püskürtmeli Yazıcı
- Erimiş Biriktirme ile Modelleme
- Ekstrüzyon Yöntemi
- Basınç Destekli Mikro Şırınga

Elektrot üretimi için çeşitli baskı yöntemleri bu şekilde mevcuttur. Baskılı elektronikte serigrafi yöntemi daha hızlı olması nedeniyle en popüler teknolojidir. Ayrıca basitliği ve pratik olması imalat sürecine uygulanabilirlik katmaktadır. Serigrafi ile baskıda mürekkep bir silecek yardımıyla bir elekten geçirilerek alt tabakaya bastırılır. Uygulama yöntemi Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Serigrafi baskı tekniğinin şematik gösterimi [24].

Serigrafi yöntemindeki elek gözenekli bir ağdan yapılmıştır. İşlemin basitliği nedeniyle çok çeşitli serigrafi baskıları alınabilmektedir. Elek burada daha ince bir katmana izin verecek şekilde veya birden fazla alt tabaka şekli oluşturmaya imkân veren mürekkeplerde kullanılabilmektedir. Serigrafi baskı filmlerin kalitesi büyük ölçüde şunlara bağlıdır:

- Elek ağında bulunan lif sayısı
- Maskenin gerginliği
- Maskeden maskeye olan alt tabaka mesafesi
- Proses parametreleri (hız, basınç, açı)
- Sileceğin sıcaklığı, nemi ve baskı alanının etrafındaki hava akışı.
- Ayrıca mürekkep viskozitesi bahsedilen tüm parametrelerle bağlantılıdır ve kritik bir şekilde ayarlanması gerekir.

Serigrafi, türünden bağımsız olarak ucuz ve geniş alanlı bir baskı tekniği olmakla birlikte biriktirme alanı üzerinde iyi bir kontrole sahiptir. Bu sebeplerden dolayı serigrafi yöntemiyle elektrot baskılama dünya üzerinde ve günümüzde çok tercih edilen popüler bir baskılama yöntemidir.

3.3. Fiziksel ve Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri

Malzemelerin özelliklerini anlamak ve optimize etmek için kullanılan önemli araçlardır. Bu yöntemler fiziksel ve kimyasal yapı ile birlikte malzemenin morfolojisini, kristal yapısını, faz bileşenlerini ve mikroyapı özelliklerini de belirlemeye yardımcı olmaktadır.

3.3.1. Xrd

X-ışını difraksiyonu (XRD), bir malzemenin kristal yapısını belirlemek ve belirli bir fazı ile safsızlıkların varlığını tespit etmek için oldukça güçlü bir araçtır, hatta bu çalışmadaki gibi polikristalin örneklerde sıkça kullanılmaktadır. Temelde difraksiyon, monokromatik x-ışınları demetinin malzeme örneği ile etkileşime girdiğinde oluşan yapıcı interferansa dayanır. Bir difraksiyon zirvesi, kristaldeki bir dizi örgü düzleminden saçılan x-ışını demetinin Bragg koşulunu karşıladığında elde edilir.

Burada, hkl, Miller indisleri (h k l) ile karakterize edilen örgü düzlemleri arasındaki aralıktır; Θ difraksiyon açısı, λ x-ışınlarının dalga boyu ve n difraksiyon sırasıdır. Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu difraksiyon açısı ve kristalin örnekteki örgü aralığı ile ilişkilendirir. Bu difrakte edilmiş X-ışınları daha sonra algılanır, işlenir ve yoğunlukları belirlenir. Toz örneğini bir dizi 2θ açısından geçirerek, toz halindeki malzemenin rastgele yönlendirilmesi nedeniyle örgün tüm olası difraksiyon yönlendirmelerine ulaşılmalıdır. Difraksiyon zirvelerinin d-aralıklarına dönüştürülmesi, her birinin benzersiz bir d-aralığı setine sahip olması nedeniyle mevcut kristalin fazların tanımlanmasına olanak tanır. Genellikle bu, d-aralıklarını standart veri tabanı desenleriyle karşılaştırarak elde edilir.

X-ışını difraktometreleri üç temel öğeden oluşur: X-ışını tüpü, bir örnek tutucu ve bir X-ışını dedektörü. X-ışınları, bir katot ışını tüpünde bir filament ısıtarak elektron üretilir, elektronlara bir voltaj uygulanarak hedefe doğru hızlandırılır ve hedef malzemeye elektron bombardımanı yapılır. Elektronlar, hedef malzemenin iç kabuk elektronlarını disleme enerjisine sahip olduklarında karakteristik X-ışını spektrumları oluşur. Bu X-ışınları kollime edilir ve örneğe yönlendirilir. Örnek ve dedektör döndürüldükçe yansıyan X-ışınlarının yoğunluğu kaydedilir. Bir dedektör bu X-ışını sinyali kaydederek ve işler, sinyali sayı hızına dönüştürür.



Şekil 3.2. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan XRD cihazı.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskopisi

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), bir örneğin yüzey morfolojisini ve malzemelerin elementel analizini incelemek için elektronları kullanan değerli bir görüntüleme tekniğidir. Odaklanmış bir mono-enerjetik elektron demetinin örneğe çarptığında, ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, X-ışınları, ışık ve ısı üretilir. İkincil ve geri saçılan elektronlar görüntüleme için kullanılır. SEM ilk olarak 1933 yılında Knoll tarafından geliştirilmiş olup o zamandan beri en çok kullanılan elektron mikroskoplarından biridir [25]. SEM'de örnek, yüzey boyunca tarama yapılan bir elektron demeti tarafından taranır ve morfolojisini, 3D mikroyapısını, pürüzlülüğünü, çatlakları ve boşlukları ortaya çıkarır. Tipik bir SEM mikroskobu, bir mikroskop sütunu (elektron tabancası, bir veya iki kondansatör mercekle, objektif mercek ve bazı açıklıklar) ve bir elektronik konsoldan oluşur. Dedektör ve örnek, boşaltılmış bir örnek odasında (basınç $\approx 10^{-4}$ Pa) bulunur. Elektronik konsol, gerekli ivme voltajı için elektrik güç kaynakları, elektronik amplifikatörler ve monitörleri içerir. Odaklanmış elektron demetinin örneğe girdiği anda, elektronlar elastik olarak saçılır ve ikincil elektronları yayarak, daha sonra zayıf bir elektrik alanı tarafından algılanmaktadır. Elektron dedektörü, taramalı elektron demetine eşzamanlı olarak bu sayım oranını bir elektronik akıma dönüştürür. Örneklerin topografyası, örneklerin kenarlarının ve konveks yüzeylerinin ikincil elektronları serbest bırakmayı kolaylaştırması nedeniyle gözlemlenebilir (yüzeyden kopma olasılığı daha yüksektir) ve görüntülenen resmi üç

boyutlu hale getirir. Elektron demeti, örneği negatif olarak şarj eder; bu nedenle, iletken olmayan örneklerin ölçümünden önce bir iletken malzeme ile püskürtülmesi gerekir. Tez çalışmaları kapsamında 2 KV’ de çalışan bir JSM-6510-LV-LGS SEM kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan SEM-EDS cihazı.

3.3.3. Enerji dağılımı spektroskopisi

Enerji Dağılımı Spektroskopisi (EDS), uygulanan en basit, kullanımı en kolay ve açık ara en yaygın X-ışını spektroskopisi mikro analiz tekniğidir. Bu yöntem, örneğin yüzeye çarpan elektron demeti tarafından üretilen x-ışınlarının enerji ve yoğunluk dağılımını kaydeder ve bu enerjiyi nitel element analizi için kullanmayı sağlar. Örnek, çarpan elektron demeti tarafından bombardımana tutulduğunda, yüzeydeki atomlardan çekirdek elektronları (örneğin, K kabuk elektronları) çıkarılır ve atomu iyonlaştırılmış bir durumda bırakır (elektron boşluğu). Oluşan elektron boşluğu, üst kabuk elektronu tarafından doldurulur ve iki elektron seviyesi arasındaki enerji farkına karşılık gelen bir x-ışını fotonu yayılır. Bu seviyeler arasındaki enerjiler her bir element için karakteristiktir. Bu nedenle, karakteristik x-ışınlarının enerjisini ölçmek, analiz edilen örnek hacmindeki elementlerin tanımlanmasına olanak tanır. Üretilen karakteristik x-

ışınları, genellikle bir silikon (Si-EDS) katı hal cihazı olan EDS dedektörü tarafından belirli bir zaman aralığında yakalanabilir. Sayımların, kabul edilebilir bir sinyal-gürültü oranına ulaşmak için yeterince yüksek olması gerekir. Bununla birlikte, bir spektrumun elde edilme süresi, olası örnek kayması veya hasarı önlemek için tolere edilebilir olmalıdır.

3.3.4. Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik Analiz (TGA), bir örneğin ağırlığının tarama modunda örneğin sıcaklığa bağlı olarak veya izotermal modda zamana bağlı olarak ölçüldüğü deneysel bir tekniktir. Bu, malzemelerin ayrışma ve termal kararlılığını karakterize etmek ve örnekte meydana gelen fizikokimyasal süreçlerin kinetiğini incelemek için kullanılır. Bir malzemenin kütle değişim özellikleri, kullanılan deneysel koşullara bağlı olarak güçlü bir şekilde değişir. Sıcaklık programının seçimi, örneğin hakkında istenen bilgi türüne bağlı olacaktır. Ayrıca, TGA deneylerinde kullanılan atmosfer, önemli bir rol oynar ve analiz nitrojen altında, hava veya başka bir reaktif atmosfer, örneğin oksijen, varlığında gerçekleştirilebilir.

Termogravimetrik analiz cihazı, ağırlığı hassas bir şekilde ölçmek için bir analitik terazi, belirli bir hızda kontrol edilen bir şekilde sıcaklığı değiştirmek için mikro bir fırın ve gerekli atmosferi sağlamak için bir purj gaz sistemi içerir. Örnek, bir mikro teraziye yerleştirilir ve bir platin veya alümina kroze taşıyan bir mikro fırında tutulan bir tava içine yerleştirilir. Tava ve örnek kontrol amaçlı olarak başka bir kroze ile desteklenir. Tava ve örnek, kontrollü bir şekilde ısıtılır ve ısıtma döngüsü boyunca ağırlık ölçülür. Bir TGA tarafından kaydedilen veriler, ağırlık veya ağırlık yüzdesi karşısında sıcaklık termogramları olarak sunulur. Örnekler, 5°/dak hızında 25 ila 800°C arasında artan sıcaklık altında hava akımında alümina krezeler ile analiz edildi ve nominal örnek kütleleri yaklaşık 5 mg (± 1 mg) idi.

3.3.5. Raman spektroskopisi

Katot bileşiği, çeşitli farklı malzemelerden oluşur ve bu malzemeleri belirlemenin bir yolu Raman Spektroskopisi (RS) kullanmaktır. Raman spektroskopisi, malzemelerin karakteristik titreşim modlarını ve bileşik içindeki herhangi bir safsızlığı belirlemek için değerli bir araçtır. Öncelikle gelen bir lazer ışını numunenin kristal yapısı veya molekülleri ile etkileşime girer. Gelen lazer ışını numuneye çarptığında, fotonlar saçılır. Fotonlar burada iki tür saçılma yaşar; elastik ve inelastik.

Fotonların çoğu elastik olarak saçılır, yani Raleigh saçılması yaşar ve küçük bir kısmı kırmızıya kayar. Kırmızıya kayan fotonlar (daha uzun dalga boyuna veya daha küçük frekansa sahip) numune kristal yapısının moleküler titreşimlerini uyarır. İnce olarak saçılan ışık, numune kristal yapısının karakteristik titreşim modları hakkında bilgi taşır. Spektrometre, saçılan ışığı toplar ve analiz eder, ışık frekanslarını dağıtarak saçılan ışığın bir spektrumunu üretir.

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri

3.4.1. Döngüsel voltametri

Döngüsel Voltametri (CV), bir elektrokimyasal sistemin reaksiyon mekanizmasını incelemek için kullanılan bir tekniktir; örneğin bir pil veya süper kapasitör olabilmektedir. Elektrota 2,5V - 4V aralığında bir döngüsel doğrusal potansiyel taraması uygulanır ve ortaya çıkan akım kaydedilir. Önceden belirlenen tarama potansiyeli aralığında, belirli bir potansiyelde bir elektrot reaksiyonunun meydana geldiğini gösteren bir akım tepe noktası meydana gelir. Tersine çevrilebilir bir elektrot reaksiyonu, ters tarama yönünde bir tepe noktası üretir.

3.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

EIS, , malzemelerin dielektrik ve taşıma özelliklerini ölçmek, gözenekli elektrotların özelliklerini keşfetmek ve pasif yüzeyleri araştırmak için güçlü bir araçtır. EIS, sinüzoidal bir voltaj (veya akım) sinyalinin bir elektrokimyasal hücreye uygulanmasına dayanır. Hücrenin sinüzoidal pertürbasyona tepkisi, pertürbasyonla aynı frekansa sahip olan ve normal olarak fazı kaydırılan sinüzoidal bir akımdır (veya voltaj). Nyquist grafiğinin en yaygın kullanımı, bir sistemin kararlılığını geri bildirimle değerlendirmektir. Kartezyen koordinatlarda transfer fonksiyonunun gerçel kısmı x ekseninde çizilir. Hayali kısım Y ekseninde çizilir. Frekans süpürülmüş bir parametredir ve sonuçta frekans başına bir grafik elde edilir. Yarım dairenin en yüksek frekanstaki ilk kesişmesi, elektrolit direncini (R_s) gösterir. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire kısmı yük aktarım direncine (R_{ct}) karşılık gelir. Son olarak, alt frekanstaki eğimli çizgi Warburg empedansını (R_w) temsil etmektedir. Bir elektrokimyasal reaksiyonun kinetiğini ölçen görünür değişim akımı yoğunluğunun, elektrotların artan reaksiyon hızını ölçmek için kullanılabileceği bilinmektedir.

3.4.3. Galvanostatik şarj-deşarj testi

Galvanostatik test olarak da bilinen yöntem genelde sabit akım şarj vedeşarj testi, elektrot malzemesinin lityum iyonlarının (Li^+) döngü özelliklerini ve depolanmasını araştırmak için kullanılan güçlü bir elektrokimyasal araçtır. Bu teknikte potansiyel, zamanın veya sistemden geçen toplam yükün bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Sistemin potansiyeli elektrotların şarj/deşarj durumuna (SOC) bağlıdır. Şarj/deşarj döngüsü sırasında sabit bir akım uygulanır (şarj) ve hücrenin voltajı, SOC veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Daha sonra, önceden ayarlanmış maksimum gerilime ulaşıldığında,deşarj sırasında akım yönü tersine çevrilir. Belirli bir şekle sahip bir şarj vedeşarj eğrisi, reaksiyon mekanizması ve toplu arayüz taşıma özellikleri hakkında bilgi sağlar. Bir döngü tam şarj ve tamdeşarjdır. Madeni para büyüklüğündeki pilin döngüsünden toplanan veriler, belirli kapasitenin hesaplanmasına yardımcı olur. Spesifik kapasite, aktif malzeme kütlesi tarafından normalize edilen kazanılmış kapasitedir. Kapasite veya toplam şarj, uygulanan akımın çarpımı ve tam bir Li^+ interkalasyon/de-interkalasyon için geçen süre ile belirlenir. Spesifik kapasiteyi hesaplamak için kullanılan denklem, Cs'nin mAh g^{-1} cinsinden spesifik kapasite olduğu yerdir. Bir döngüyü (şarj vedeşarj) saat cinsinden tamamlama süresidir (t) ve (m), gram cinsinden aktif madde kütlesidir.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Toz üretimi

LiFePO₄ tozlarını sentezlemek için Solüsyon Yakma yöntemi tercih edilmiştir. Başlangıç malzemeleri olarak Lityum Nitrat (229741 Sigma-Aldrich), Demir Nitrat (254223 Sigma-Aldrich), Amonyum Dihidrojen Fosfat (1.01207 Supelco) ve Glisin (453807 Carlo Erba) kullanılmıştır. Stokiyometrik olarak (1:1:1) olacak şekilde 0,036 mol LiNO₃ , 0,036 mol Fe(NO₃)₃ ve 0,036 mol NH₄H₂PO₄ miktarında malzeme kullanılmıştır. Hazırlanan karışım 50 ml saf çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcı vasıtasıyla yaklaşık olarak 90°C olacak şekilde 400 rpm’ de karıştırılmıştır. Tüm karışım ilave edildikten sonra çözelti 15 dakika kadar daha karıştırılarak birbiri içerisinde tam olarak çözünmesi sağlanmıştır. Yanma sentezinin tam olarak gerçekleşebilmesi için 0,14 mol oranında CH₂NH₂COOH (glisin) ilave edilmiş ve karışım jel formuna gelene kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Sonraki aşamada tamamlanan karışım önceden hazırlanan 150°C ‘deki kül fırına aktarılmıştır. Burada ısıtma işlemi nitrojen atmosferi ortamında tetiklenerek otomatik yanmanın ürünü olan kabarık bir toz halindeki köpük formuna gelene kadar bekletilmiştir. Hazırlanan karışım son aşama olan kalsinasyon işlemi için tüp fırında kontrollü atmosferik ortamda N₂ – H₂ %5-%95 olacak şekilde 700°C’de 10 saat kalsine edilmiştir.

4.2. Grafen Üretimi

Grafen oksit, modifiye edilen Hummers yöntemi kullanılarak pulcuklu grafit tozlarından hazırlanmıştır. Grafit tozunun (5g) üzerine NaNO₃ (5g) ve H₂SO₄ (225mL), eklenmiş ve bu karışım buz banyosunda 30 dakika karıştırılmıştır. Ortaya çıkan çözeltiye KMnO₄ (25g) eklenmiş ve ardından çözeltinin 50°C’de 2 saat karıştırılması sağlanmıştır. Daha sonra çözeltiye yavaşça deiyonize (DI) su (500 ml) ile H₂O₂ (30 ml, %35) olacak şekilde eklenmiş ve çözelti %10 HCl (750 ml) ile yıkanmıştır. Ek olarak, %37 HCl (500 ml) ile yapılan yıkama işlemi sonucunda grafen oksit (GO) ürünü toz halinde elde edilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) ise, önceden elde edilen grafen oksit tozunun N₂ atmosferinde 800°C’de yüksek sıcaklıkta kalsine edilmesiyle hazırlanmıştır.

4.3. Yazdırılabilir Mürekkep Üretimi

Son yıllarda, elektronik ve enerji teknolojilerindeki hızlı ilerlemeler, yenilikçi üretim yöntemlerini ve malzeme bilimindeki gelişmeleri teşvik etmektedir. Bu gelişmelerin arasında yer alan serigrafi yöntemi, baskılanabilir elektrot mürekkeplerinin üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Serigrafi yöntemi, yüksek çözünürlük ve hassasiyet gerektiren uygulamalar için mükemmel bir baskı tekniği sunar; bu yöntem, hazırlanan elektrot mürekkeplerini belirli bir yüzey üzerine kontrollü bir şekilde uygulanmasını sağlar. Serigrafi yöntemiyle üretilen elektrot mürekkepleri, çeşitli yüzeylere yüksek kalitede ve homojen bir kaplama uygulanmasını da mümkün kılar. Geleneksel pil üretim hatlarında kullanılan NMP gibi dünya sağlık örgütü tarafından kontrollü kullanılması önerilen zararlı kimyasal sınıfında yer alan kimyasallar yerine daha çevreci çözücülerin kullanılması çevre dostu bir strateji olacaktır. Dolayısıyla tez çalışması kapsamında, farmasötik gibi kritik bir alanda dahi kullanılması mümkün olan PEO tercih edilmiştir. Bağlayıcı olarak PEO malzemesinin seçilmiş olması aynı zamanda suda çözünabilirliği ile çok daha çevreci bir üretime imkân vermektedir. PEO'nun oda sıcaklığında dahi sergilediği segmental hareketlilik sayesinde sağladığı iletkenlik de elektrokimyasal performans anlamında avantaj sağlamaktadır [26]. Ancak iyonik iletkenlik mekanik özellikleri arasındaki ters ilişki elektrottan beklenen mekanik özelliğin karşılanabilmesi noktasında bir dezavantaj oluşturmaktadır. İyonik iletkenlik ve mekanik özellik arasındaki bu ters oranı dengelemek amacıyla mürekkep kombinasyonuna CMC katkılanmıştır. Tez çalışması kapsamında üretilen LFP/C/rGO kompozit elektrot malzemesi PEO/CMC kombinasyonu ile uygun reolojik özelliklerde üretilmesi amaçlanmıştır. Öncelikle yazdırılabilir bir mürekkebin artan kayma hızında kayma incelenmesi davranışı göstererek Newtonyen olmayan bir akış karakterine sahip olması gerekmektedir [27]. Bu mürekkebin baskı ekranına uygulanan basınç ve silecek hızıyla vizkozitenin düşmesi ve başarılı bir şekilde baskı yüzeyine transfer edilebilmesi için önemli bir parametredir. Ancak baskı kalitesini etkileyen bir diğer önemli parametre mürekkebin tiksotropik davranışdır. Akışkanların tiksotropik davranışının değerlendirilmesinde kullanılan en etkili yöntemlerden biri üç aralıklı tiksotropi testidir (3ITT). Test genel olarak bir baskının simülasyonunu temsil etmekte olup, testin ilk aşamasında durgun viskozite değerleri araştırılmaktadır. Bu aşamada 0.1 gibi düşük ve sabit kayma hızı altında vizkozite değişimi takip edilmektedir. İkinci aşama baskı aşamasını simüle ederken baskı

esnasında mürekkebe uygulanacak kayma hızı altında mürekkebin kayma incilmesi davranışı gözlenmektedir. Son aşamada ise baskı sonrası mürekkep vizkozitesinin dönüşümü değerlendirilerek baskı sonrasında mürekkebin ne kadar hızlı sürede baskı yüzeyinde tutunabilecek kadar viskoz hale gelebildiği değerlendirilmektedir. Dönüşüm süresinin aşırı uzun olması baskı sırasında akışkan hale gelen mürekkebin baskı sonrasında hala akışkanlığının devam etmesi sonucu mürekkebin baskı yüzeyinden akarak baskı kalitesinin düşmesine sebep olabilmektedir. Aşırı uzun süren dönüşüm ise ekranda bulunan iplik deseninin baskı yüzeyine aktarılmasına ekranın kaldırılması esnasında baskı deseninin bozulmasına bağlı olarak süreksizliklere neden olabilmektedir. Her iki durumda da baskı kalitesinin düşmesi elektrot aktif malzemesi arasında olması gereken iletken ağın bozulmasına bağlı olarak elektrokimyasal performansın düşmesine sebep olmaktadır.

Üretilen elektrot mürekkepleri manuel serigrafi tekniği ile 90T tipi serigrafi ekranında 55 µm mesh açıklığına sahip ekran kullanılarak Alüminyum folyo üzerine sileceklerle yaklaşık 1.5 bar basınç uygulayacak şekilde 20 mm/s’lik baskı hızında gerçekleştirilmiştir. Baskısı gerçekleşen elektrot desenleri elektrokimyasal testlerin gerçekleştirilmesi amacıyla, prototip ölçekli CR2032 düğme tipi pil boyutunda çapı 19 mm olarak kesilmiştir.

4.4. Elektrot Üretimi

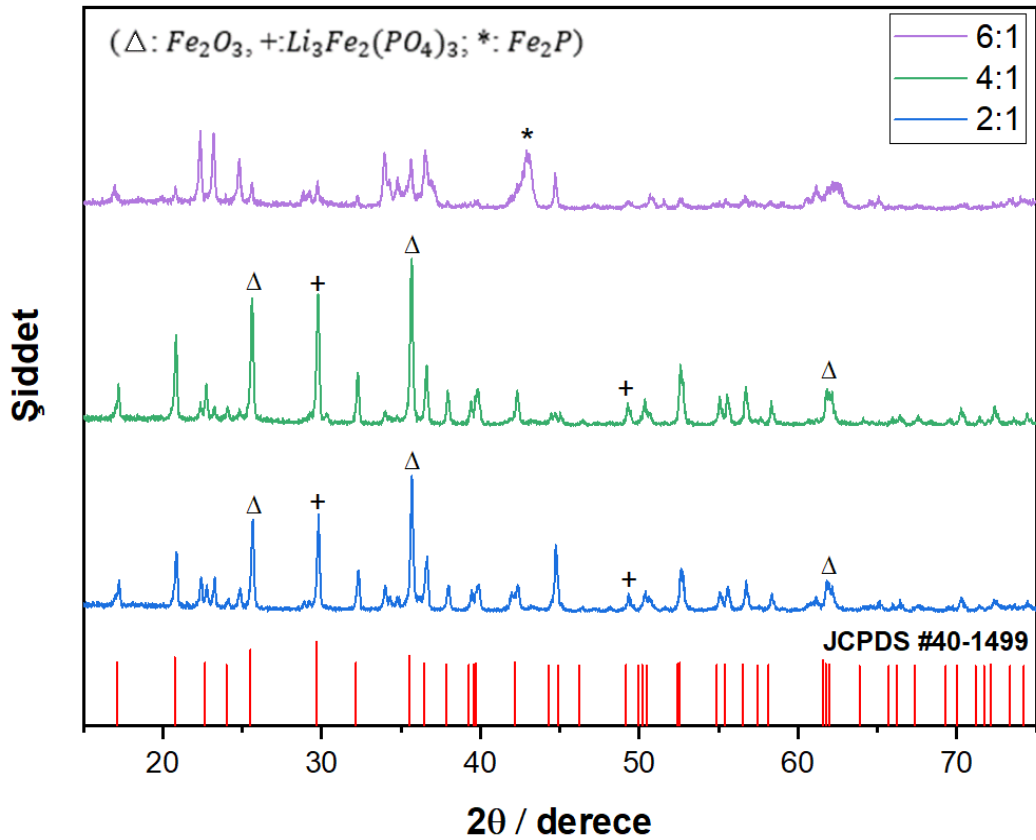
Sentezlenmiş LiFePO_4/C ’nin performansı madeni para şeklindeki olan “CR2023” hücreleri ve karşı elektrot olarak da metalik lityum film kullanılarak karşılaştırılmıştır. Li metali (-) Anot görevi görürken LiFePO_4 (+) katot görevini üstlenmektedir. İçerisinde iyonik iletimi sağlamak için sıvı elektrolit olarak (1 M (LiPF_6) karbonat (DMC) ve etilen karbonat (EC) karışımli solvent 1:1 (v/v) kullanılmıştır. Mikro poroz polipropilen film ise ayrıcı separatör olarak görev üstlenmektedir. Elektrokimyasal test için çalışma elektrotları, ağırlıkça %85 oranında homojen bir şekilde karıştırılarak hazırlanmıştır. LiFePO_4/C tozuna ilave olarak ağırlıkça %8 iletken karbon (SuperP) ve ağırlıkça %7 polivinil florür (PVDF) bağlayıcı ile N-metil-2-pirolid (NMP) solvent kullanılarak hazırlanmıştır. Bu karışım daha sonrasında uygun görülen miktarda rGO ile karıştırılarak, hazır hale gelen mürekkep akım toplayıcı olan alüminyum folyo üzerinde serigrafi yöntemiyle baskılanmıştır. Yaklaşık olarak 100°C’ de 12 saat kuruduktan sonra 19mm çapındaki diskler halinde punch ile kesilerek hazırlanmıştır.

Elektrotlar yaklaşık olarak ortalama 2,5mg ağırlığındaydı ve hazır hale gelen elektrotlar glove box içinde birleştirilmiştir



5. DENEYSEL SONUÇLAR

LFP'nin yapısı Fe(III)'ün hammadde olarak kullanılması ve yanma sentezinin gerçekleştirilmesi bazı durumlardan etkilenmektedir. Örneğin açık atmosfer, reaktan karışımı içindeki yakıt-oksidan oranı, çevrenin yapısını ve yanma sıcaklıkları işlem sırasında sentez oluşumunu etkileyebilmektedir. Sonuç olarak farklı yakıt/oksidan oranları da tez çalışmaları kapsamında bir parametre olarak araştırılmıştır. Yakıt/oksidan oranı, glisinin LiFePO_4 'e (x:1) molar oranıyla Şekil 5.1'de temsil edilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı oranlarda hazırlanan yakıt karışımı sonucu elde edilen LFP tozlarının XRD eğrileri.

Yakıt oranları için 2:1 ve 4:1 olan solüsyonda LiFePO_4 olivin fazı ortaya çıkmaktadır. Buna ek olarak $26,4^\circ$ ve $32,3^\circ$ 'te gözlemlenen kırınım noktalarında da Fe_2O_3 e ait (113) ve (122) kırınım düzlemleri görülmektedir. Bu sonuçlar numunedeki esas olarak

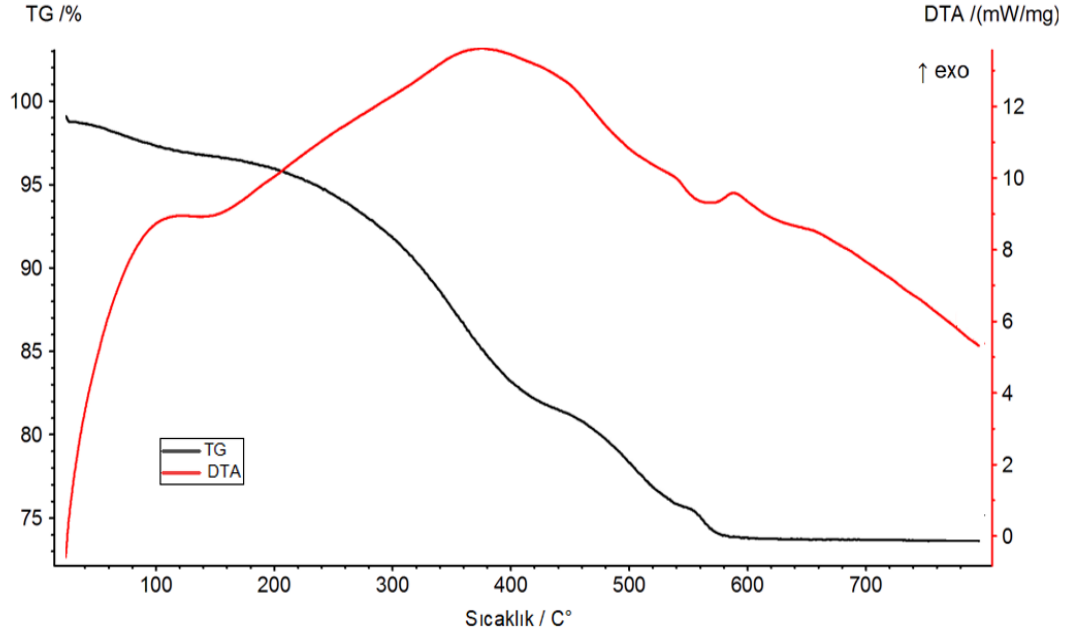
Fe(III)'ün olduğunu birincil ürünlerin kahverengi olmasıyla uyum sağlamaktadır. 4:1 oranındaki numune ise birkaç göze çarpan kırınım noktalarının çoğunun hala olivin fazı içerdiği onun dışında 40,0 olan kırılma noktalarında ise demir karbür, demir fosfokarbürleri ile demir fosfitler gibi fazların olduğu gözlenmiştir.

Yakıt miktarının daha da arttırılmasıyla yani 6:1 oranı için olivin fazının yanı sıra Fe₂P'ye karşılık gelen 40,3 44,2 ve 47,2'deki kırınım zirveleri ve sırasıyla (111), (210) ve (201) kırınım düzlemleri ortaya çıkmıştır. Bu durum ana faz olarak Fe₂P yapısının kaldığını ve yakıt/oksidant oranının artışıyla olivinin fazının neredeyse yok olduğunu göstermektedir.

5.1. Karbon Kaynağı sükroz

Olivin fazı LiFePO₄ gravimetrik olarak 170 mAh g⁻¹ teorik kapasiteye sahiptir. Ancak saf haldeki LiFePO₄'ün C/10 oranındaki kapasitesi yalnızca 60 mAh g⁻¹ olmaktadır. Bu sebeple yanma sentezi içinde optimum bir glisin oranı hazırlanmıştır. Ayrıca LiFePO₄'ün doğası gereği zayıf elektriksel iletkenliğinden dolayı karbon kaplama da sıklıkla uygulanmaktadır. Yüzey iletkenliği ve yüzey yükünü iyileştirmek için 4:1 oranında yakıt kullanılmıştır. Sükroz pek çok farklı kalsinasyon süresi ve sıcaklığında denenmiştir. Hatta iki kez kalsinasyon işlemine de tabi tutulmuştur. Her adımda kalsinasyon süresi 5 saat olarak ayarlanmış ve sükrozun ayrışması atmosfer kontrollü bir ortamda gerçekleştirilmiştir.

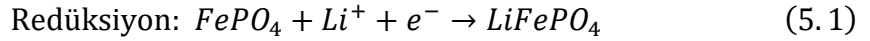
Solvent termal yöntemiyle sentezlenen LFP/C numunesinin TG eğrisini Şekil 5.2'de gösterilmektedir. Sentezlenen toz belirli aralıklarda bir ağırlık kaybına sahip olduğu görülmektedir. 100°C 'den 600°C 'ye kadar olan sıcaklıklar üçe bölünerek ağırlık kaybı sağlanır. İlk aşama, öncül maddenin 100°C ile 250°C arasında ağırlığının yaklaşık %5'ini kaybettiğini gösterir. Bunun nedeni serbest suyun ortaya çıkması ve glikozun ayrışma sürecidir. 250-400°C arasındaki ağırlık kaybı %14 tür, reaktanların termal bozunmasından kaynaklanır ve kristal suyun salınımı gerçekleşir. Son aşamada LiFePO₄'ün oluşum süreci nedeniyle %6 ağırlık kaybı ve fazla karbonun uzaklaştırılması gerçekleşir. TG eğrisi 600°C'nin üzerinde neredeyse sabit bir değer tutar. Bu nedenle 700°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.



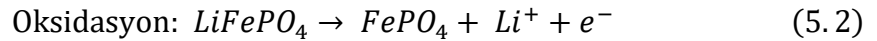
Şekil 5.2. Sentezlenen LFP tozlarının Termogravimetrik analizi.

Elde edilen LFP tozlarının elektrot haline getirilip lityum hücre içerisinde elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarını daha detaylı inceleyebilmek adına CV testleri gerçekleştirilmiştir. LFP örneğinin 0,1 mV 'de 4:1 olan optimum glisin oranına sahip 1. ve 10. çevrim tarama eğrileri Şekil 5.3'de gösterilmektedir. Birinci ve onuncu döngüler neredeyse üst üste bindirilmiştir. Şarj/deşarj döngüsünden sonra iyi bir elektrokimyasal tersinirlik görülmektedir. Polarizasyonlar sırasıyla 3,30 ve 3,60 da redüksiyon ve oksidasyon pikleri meydana gelmektedir. LiFePO_4 pillerde şarj vedeşarj süreçleri sırasında gerçekleşen reaksiyonlar şu şekilde ifade edilebilir:

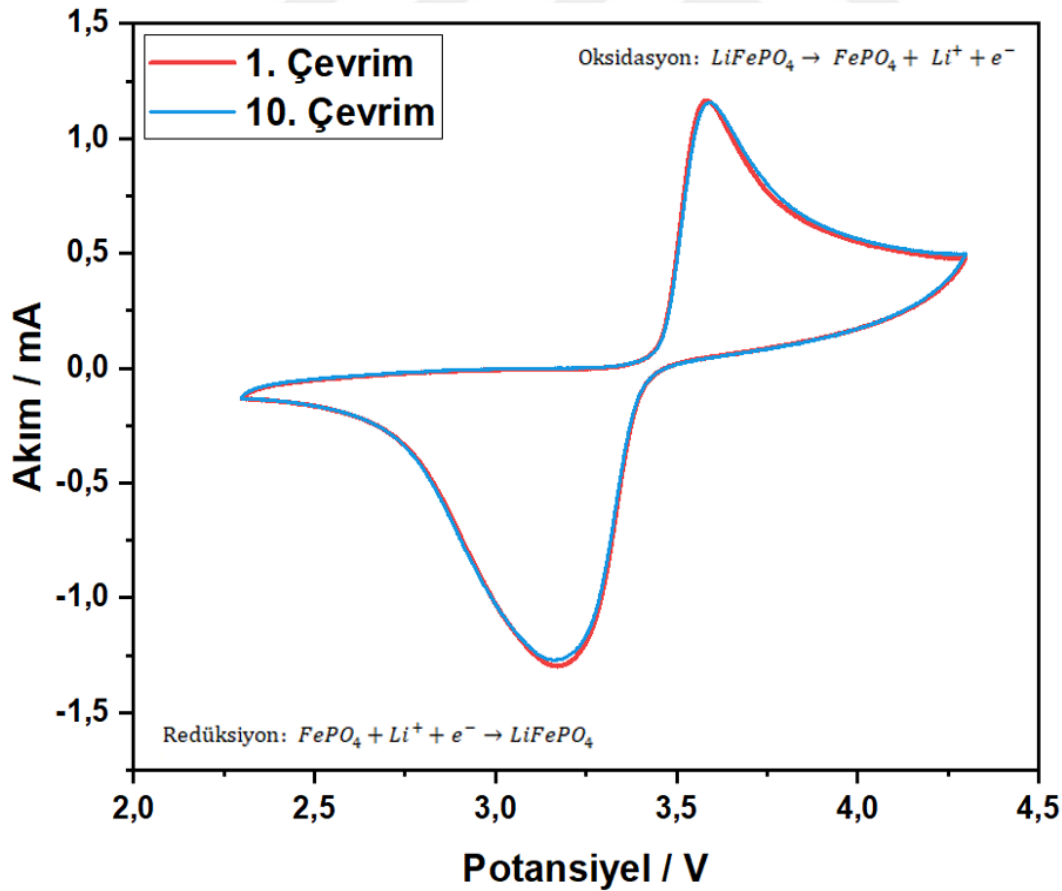
Denklem 5.1'de 3,30V 'da CV reaksiyonunda lityum iyonları katot yapısına yerleşirken demir (Fe) iyonları redüklenir. Fe^{+3} iyonları LiFePO_4 oluşturmak üzere Fe^{+2} iyonlarına indirgenir. Bu esnada pilin şarj işlemi gerçekleşir.



Denklem 5.2'de 3,60V 'da CV reaksiyonunda lityum iyonları katottan ayrılırken demir (Fe) iyonları oksitlenir. Fe^{+2} iyonları FePO_4 oluşturmak üzere Fe^{+3} iyonlarına oksitlenir. Bu esnada pilindeşarj işlemi gerçekleşir.

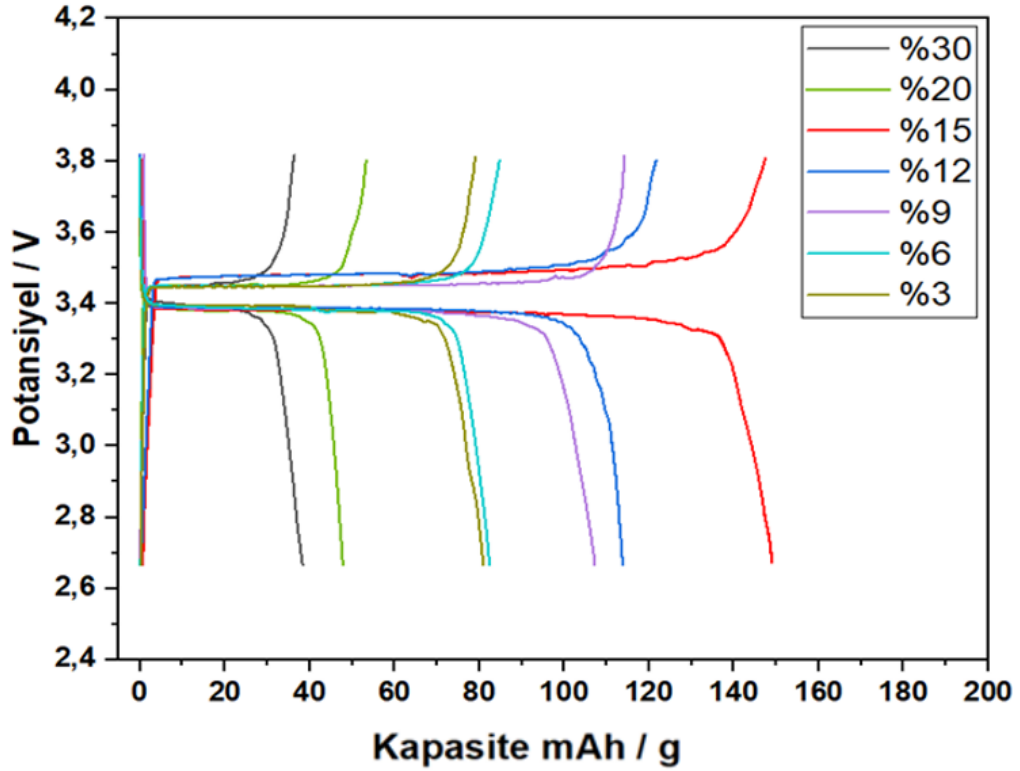


Keskinleşen oksidasyon ve indirgeme zirveleri aynı zamanda iyi elektronik iletkenliği de gösterir. LFP'nin bir kısmı oksidasyon zirvesiyle 3,5V potansiyelinde FePO_4 olur. Bu voltaj taraması 3,8V'tan 2,6V'a döndüğünde, bu durum şunu gösterir: Deşarj sırasında indirgeme zirvesine karşılık gelen voltaj 3,3V, Li iyonları LiFePO_4 yapısına geri dönerken arasındaki kutuplaşma elektrotları oksidasyon ve redüksiyon zirveleri arasındaki mesafeye yansıtılır. Boşluk ne kadar büyük olursa polarizasyon da o kadar yüksek olur. Bu nedenle fiili sapma potansiyeli denge potansiyelinden büyük olacaktır. Tam tersi, ne kadar küçükse kutuplaşma arttıkça boşluk daralır. Bu nedenle, gerçek potansiyelin sapması denge potansiyelinden daha düşük olmalıdır. Şekil 5.3'de görüldüğü gibi oksidasyon ve indirgeme zirveleri form olarak aynıdır ve yüksek simetri sergiler. Oksidasyon zirvesi indirgeme tepe oranının 0,31 olması bu malzemenin verimli çalışmaya ve daha az enerji kaybına sahip olduğunu gösterir. Litasyon/delitasyon tersine çevrilebilir yeteneği iyidir. Çünkü oksidasyon zirvesi ve indirgeme zirvesi 10. döngüden sonra çok az denilebilecek kadar şekli değişmiştir. Bu durumda malzemenin iyi döngüsel özelliklere sahip olduğunu gösterir.



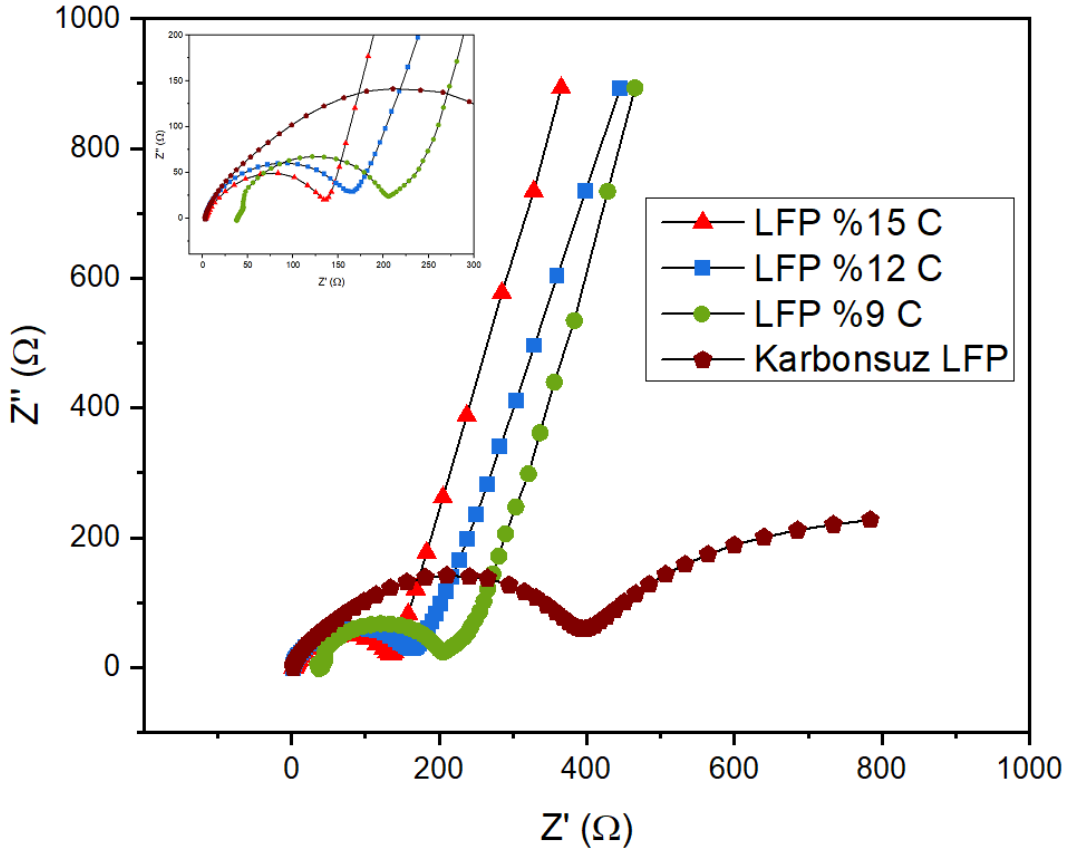
Şekil 5.3. Sentezlenen LFP elektrotunun farklı çevrimlerdeki CV eğrisi.

Elde edilen yapıların elektrot performanslarını test etmek için optimum yakıt oranında birincil yanma ürünleri önceden hazırlanmıştır. Farklı sükroz oranlarındaki numuneler kalsine edilmiştir. %3, %6, %9, %12, %15 oranlarında hazırlanan LFP/C elektrotlarıyla gerçekleştirilen şarj-deşarj testleri Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4. Farklı karbon oranları için üretilen LFP tozlarının şarj-deşarj eğrisi.

Sentezlenmiş LiFePO_4/C kompozitinin performansı buton “CR2032” hücreleri içerisinde metalik lityuma karşı test edilerek karşılaştırılmıştır. Li metali (-) anot görevi görürken LiFePO_4 (+) katot görevini üstlenmektedir. Şarj ve deşarj esnasında 3,8V ve 2,6V arasında C/20 akım yoğunluğunda test gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal sonuçlar incelendiğinde sırasıyla 80, 90, 120, 130, 150 mAh g^{-1} kapasiteler elde edildiği görülmektedir. Yani sükroz oranının artışıyla bağlı olarak lineer bir kapasite artışı gözlenmektedir. Bu duruma istinaden sükroz oranı arttırılmış %20 ve %30 oranlarında da birer karışım denenmiştir. Fakat oranın belli bir miktarın üzerine çıkmasından dolayı kapasitede azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durum muhtemel olarak demirin aşırı indirgemesiyle birlikte Fe_2P ürünlerdeki olivin konsantrasyonunu azalttı ve şarj-deşarj kapasitelerinin azalmasına neden olmaktadır. Sükroz oranının artışı ile iletkenliğin artması ve iç direncin düşmesi Şekil 5.5’te desteklenmiştir.



Şekil 5.5. Farklı karbon oranları için üretilen LFP tozlarının EIS eğrisi.

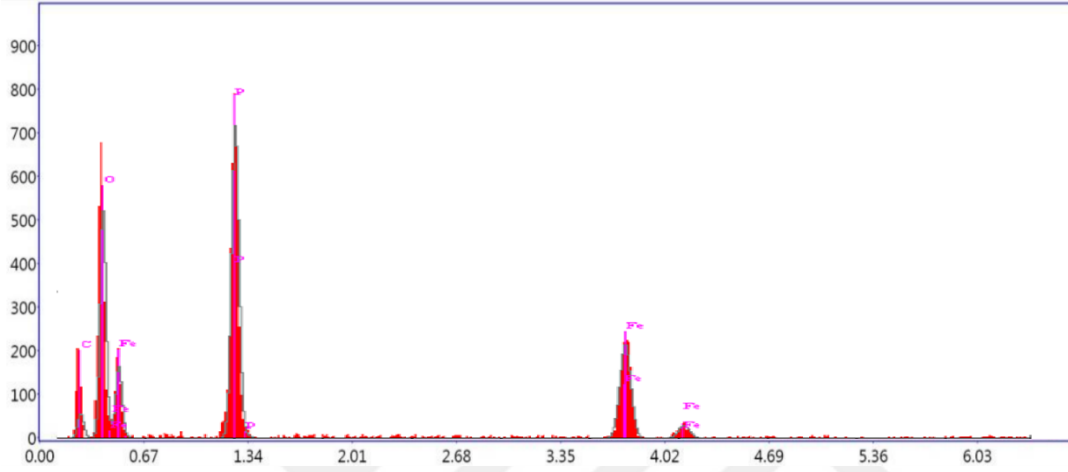
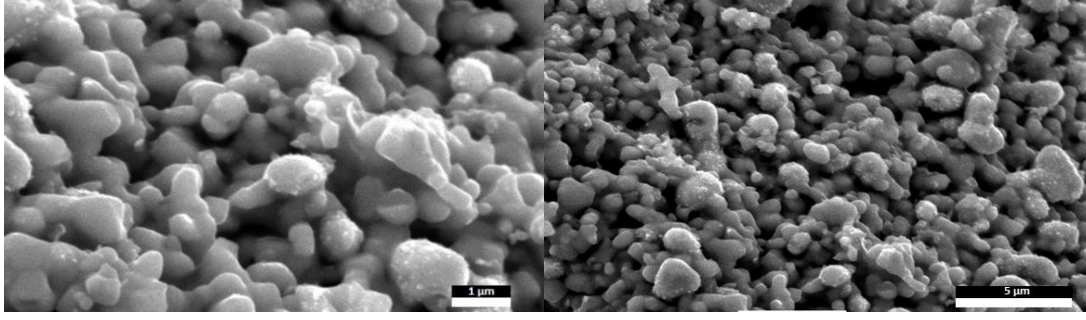
EIS, elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmalarını araştırmada, malzemelerin dielektrik ve taşıma özelliklerini ölçmede, gözenekli elektrotların özelliklerini keşfetmede ve pasif yüzeyleri incelemeye güçlü bir araçtır. EIS, bir elektrokimyasal hücreye sinüzoidal bir voltaj (veya akım) sinyali uygulanmasına dayanır. Hücrenin sinüzoidal bozulmaya tepkisi, bozulma ile aynı frekansta olan ve genellikle faz kayması gösteren sinüzoidal bir akım (veya voltaj) olur. Bu çalışmada yapılan ölçümler, 0.1 – 100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.1’de LFP tozlarının eşdeğer devre direnci değerleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Görüleceği üzere yarımların yüksek frekanslı bir kesişimi vardır. Yüksek frekanslı kesişim noktasının düşük olması, elektrolitin içindeki iyonların ve elektronların serbestçe hareket edebildiğini ve bu nedenle elektrokimyasal reaksiyonlarda daha az dirençle karşılaştıklarını göstermektedir. Z_{re} eksenini boyunca olan yarımların çapının sayısal değeri düşük bir yük aktarımı R_{ct} anlamına gelir.

Tablo 5.1. LFP elektrotu ile hazırlanan hücrelerin eşdeğer devre direnci değerleri

	R_0	R_e	R_{ct}
Karbonsuz LFP	3,176 ohm	383,7 ohm	624,7 ohm
LFP %15 C	2,376 ohm	138,7 ohm	10,78 ohm

Karbonlu LFP pilinin kütle direnci (R_0) karbon içermeyen LFP pilinden daha düşüktür. Bu durum aktif malzemelerin daha iyi bir iletkenliğe sahip olduğunu ve daha düşük iç direnç sunduğunu gösterir. Ayrıca SEI direnci (R_e) karbon içeren pilde daha düşük olduğunu ve daha iyi bir SEI tabakasına sahip olduğunu gösterir. Her iki pilinde yük transfer direnci (R_{ct}) incelendiğinde karbon içeren pilin daha düşük direnç gösterdiği ve elektron transferinde daha az zorluk yaşadığını ve bu nedenle daha hızlı ve verimli şarj/deşarj döngüleri sunabileceğini gösterir. Dolayısıyla lityumun daha iyi reaksiyona girdiğini ifade etmektedir R_{ct} 'si diğerleri arasında en küçük olan sırasıyla %15, %12 ve %9 karbon içeriğine sahip numuneler olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar Şekil 5.4'te verilen şarjdeşarj kapasiteleriyle uyumludur.

Optimal glisin-LFP oranıyla hazırlanmış tozların SEM resimleri Şekil 5.6'de gösterilmektedir. Mikroyapı analizlerinden anlaşılabileceği gibi elde edilen tozlar yaklaşık 1 μm boyutundaki tanelerin aglomerasyonundan oluşmaktadır. Bu da elektrotun kararlılığını artırmaktadır. Katot malzemesi Karbon, Oksijen, Fosfor ve Demir elementlerini içermektedir ve fazlar taneler arasında homojen bir şekilde dağılmıştır. Ancak yapı içerisinde toplam faz dağılımını daha detaylı inceleyebilmek adına EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. EDS sonuçlarına göre Karbon, Oksijen, Fosfor ve Demir elementlerinin kütle oranı sırasıyla ağırlıkça %9.7, %32.8, %23.4, %33.9'dur. Glikoz yanma sonunda LFP taneleri yüzeyinde karbon tabakası kaplanmıştır. Her ne kadar karbonun kütleli olarak oranı %10 olarak tespit edilmiş olsa da karbon tabakasının kalınlığını tespit edebilmek için TEM analizleri yapılmalıdır ancak imkanlar dahilinde tez çalışmalarına bu analizler yetişmemiştir. İlerleyen dönemlerde TEM analizleri ile sonuçlar güçlendirilecektir.

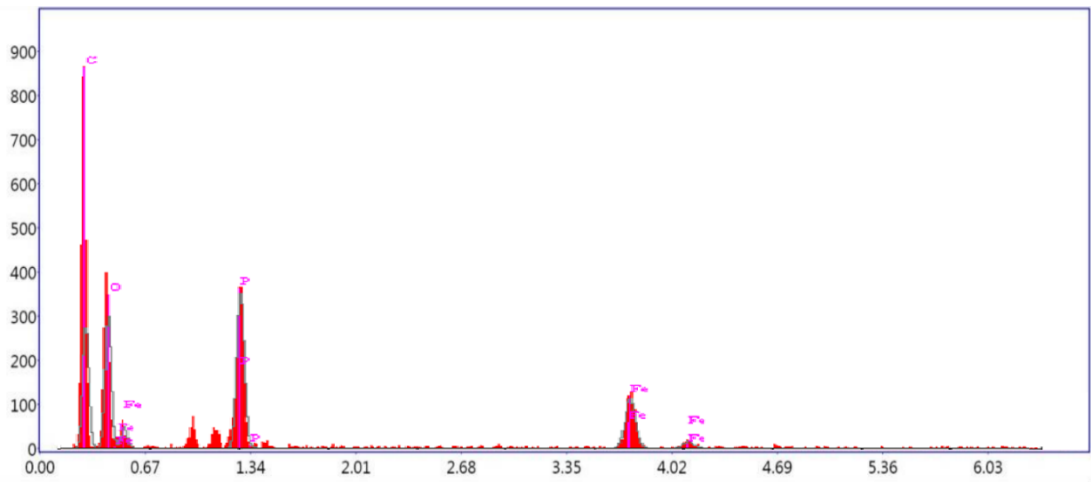
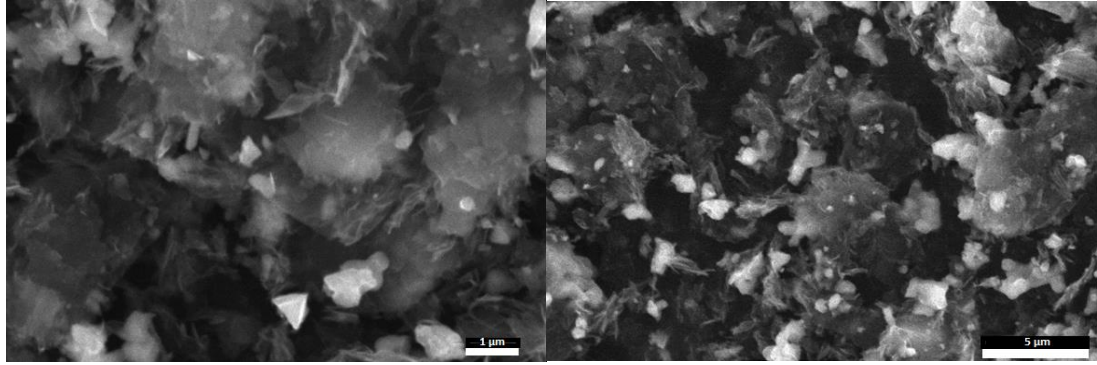


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	21.02	2.899	19.142	9.726	wt.%	
O	Ka	179.53	8.472	48.585	32.884	wt.%	
P	Ka	307.66	11.091	17.920	23.481	wt.%	
Fe	Ka	135.64	7.365	14.353	33.909	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

Şekil 5.6. Sentezlenen LFP/C kompozitinin Sem görüntüsü ve EDS analizi.

Buradan elde edilen sonuçlarla birlikte hem iletkenliği arttırmak hem de kapasite, çevrim ömrüne katkıda bulunmak için LFP/C kompozit yapısına elektrot çamuru hazırlık aşamasında hazırlandığı gibi takviye olarak indirgenmiş grafen oksit tozu eklenmiştir. Mekanik olarak karıştırılan malzemelerin homojen olarak karışmasına dikkat edilmiştir. Hazırlanan LFP tozlarının indirgenmiş grafen oksit takviyesi ile SEM görüntüsü sonuçları Şekil 5.7’de göstermektedir. İndirgenmiş grafen oksit parçacıkları şekilde ince, buruşuk 'kâğıt benzeri' yapılarla kıvrılmış bir morfoloji sergilemektedir. EDS sonuçlarına göre karbonun kütle oranı yaklaşık ağırlıkça %35’tir. Yani LFP/C kompozitinde önceden %10 kadar bulunmasıyla birlikte sonradan yaklaşık %25 kadar karbon indirgenmiş grafen oksitten gelmektedir. LFP nanopartikülleri yüzey üzerinde eşit şekilde dağılmıştır. SEM sonuçlarına göre (LFP

parçacıklarında olduğu gibi) indirgenmiş grafen oksit LFP'nin yüzeyini kaplayabilmiştir.

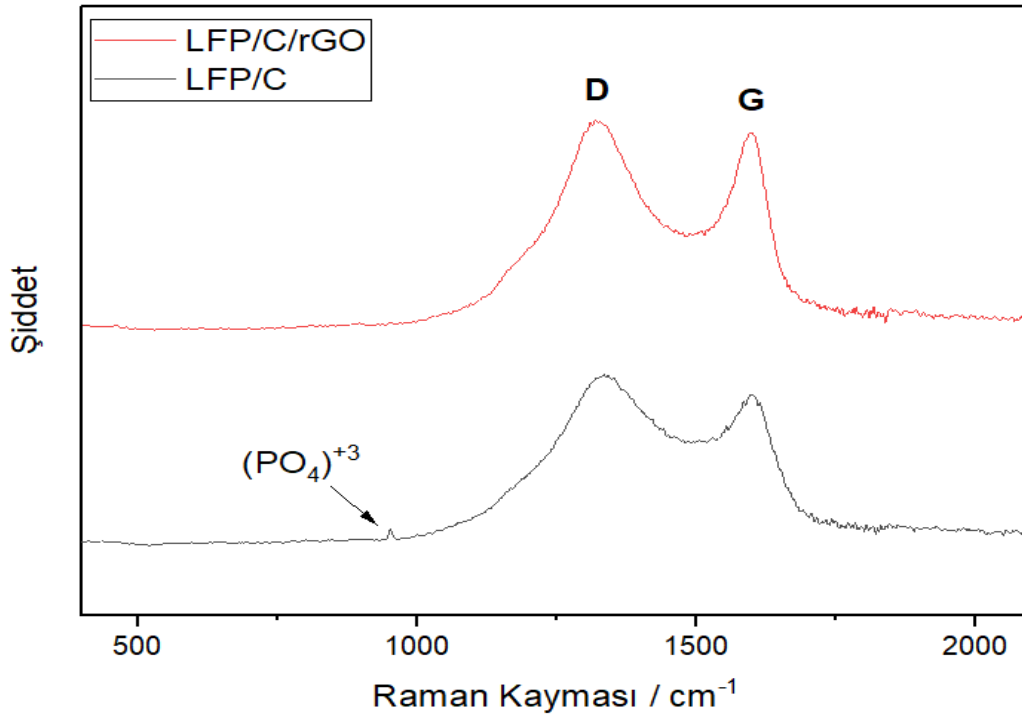


Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
C	Ka	90.69	6.021	52.745	35.750	wt. %	
O	Ka	92.77	6.090	33.017	29.811	wt. %	
P	Ka	134.33	7.328	7.431	12.989	wt. %	
Fe	Ka	64.52	5.079	6.807	21.451	wt. %	
				100.000	100.000	wt. %	Total

Şekil 5.7. LFP/C/rGO kompozitinin Sem görüntüsü

Şekil 5.8'de LFP/C ve LFP/C/rGO kompozitlerinin Raman spektrumları gösterilmektedir. Karbonun yapısı LFP'nin elektrokimyasal özellikleri büyük ölçüde etkilendiğinden önem taşımaktadır. LFP'nin yüzeyinde yapısal karbon oluşumu Raman spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. 1330 ve 1600 cm^{-1} 'deki grafit karbon titreşiminin geniş bantları D-bandını ve G-bandını temsil etmektedir. Bu bantların oluşumu bazı nedenlerden kaynaklanmaktadır. Örneğin yüksek derecede düzenli grafit karbon oluşumuna ve spektrum (sp^2)'yi yansıtan karbon alanlarını temsil olarak G bandı pikleri ortaya çıkar. Kristal yapıdaki karbon atomlarının düzlemsel

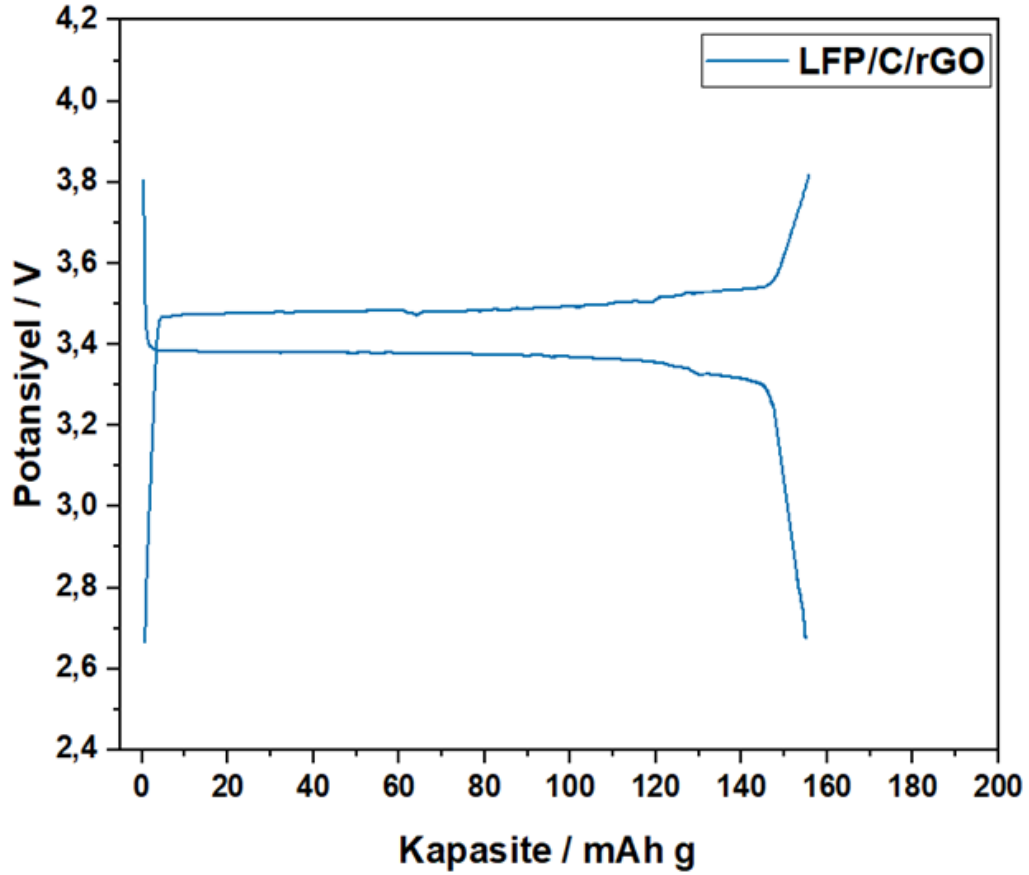
titreşimleri nedeniyle grafen ve grafit malzemeleri belirtir. D bandı ise karbon atomlarının düzensiz titreşimleri nedeniyle ortaya çıkar (sp^3 yapıda olan karbon kusurları). Ayrıca bu iki bandın oranı karbonlu malzemedeki kusur miktarını ölçmektedir. $R=I_D/I_G$ şeklindeki bu değer yapının bozukluğu hakkında bilgi verir. Eğer oran fazlaysa yapıda bozulma miktarı da arttığı düşünülebilmektedir. LFP/C/rGO sentezinde grafitleşmiş karbon miktarının düzensiz formdaki karbondan daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.8. LFP/C ve LFP/C/rGO kompozitlerinin Raman analizi.

$LiFePO_4$ 'ün karbon kaplı kompozitinin rGO katkısı ile elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için çevrim testine tabi tutulmuştur. Malzeme öncelikle LFP/C yapısında atmosfer kontrollü ortamda elde edildikten sonra kolaylık açısından elektrot çamuru hazırlık aşamasında önce elde edilmiş olan rGO ağırlıkça %4 oranında olacak şekilde eklenmiştir. Guodong ve arkadaşları LFP/C/rGO eldesi için benzer oranda çalışma yaparak bir 1C oranında 148 mAh g^{-1} kapasiteye ulaşmışlardır [28]. Bu çalışmada da ağırlıkça benzer bir oranda fakat elektrot çamuru sentezi esnasında rGO katkısı yapılarak sentezleme metodu sadeleştirilmiştir. Mekanik olarak aynı ortamda karıştırılan LFP/C ve rGO karışımının homojen olarak dağılmasına da dikkat edilmiştir. Diğer hücre hazırlama aşamaları tamamlanıp kapatılarak pil haline getirilen

hücresinin çevrim testi sonucu Şekil 5.9’da verilmektedir. Buna göre C/20 oranında deşarj edilen hücresinin ilk çevrim sonucunda 156 mAh g⁻¹ kapasiteye ulaşmıştır.



Şekil 5.9. Sentezlenen LFP/C/rGO elektrotunun ilk çevrim testi.

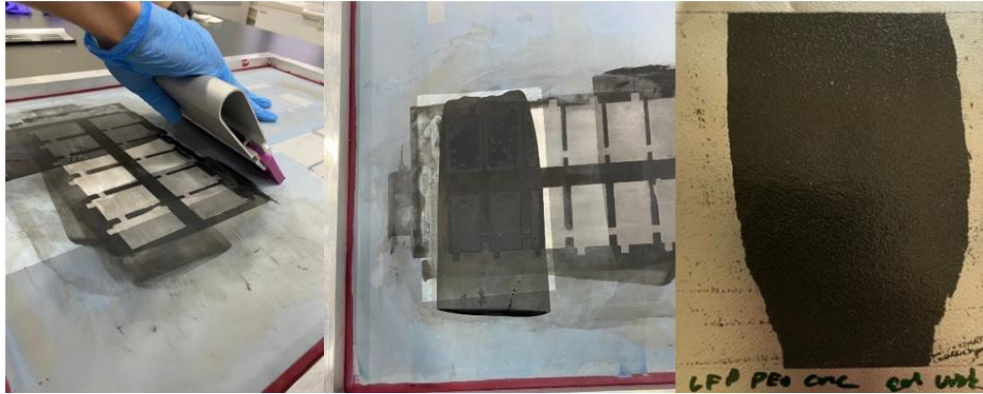
Bu durum LFP tozlarına karbon kaplama ve ardından rGO katkısının etkileri, pil performansını önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. İlk olarak, LFP tozlarının yüzeyine karbon kaplandığında, bu işlem pilin elektriksel iletkenliğini artırdığını karbonun, LFP'nin düşük iletkenliğini telafi ederek elektronların elektrot boyunca daha etkin bir şekilde hareket etmesini sağladığı anlaşılmaktadır. Bu, pilin iç direncini azaltarak şarj-deşarj kapasitesini artırır. Ayrıca, karbon kaplama, elektrotların mekanik stabilitesini güçlendirir, bu da döngü stabilitesini ve pil ömrünü uzatır.

Sonrasında, rGO katkısı ile kapasitenin ve elektrokimyasal kararlılığın daha da artırılabilirdiği gözlenmektedir. rGO'nun yüksek elektriksel iletkenliği ve elektrot boyunca sağladığı ağ yapısı sayesinde hücresinin elektriksel ve mekanik özelliklerini daha da iyileştirmiştir. rGO'nun yüksek yüzey alanı, aktif malzeme ile elektrot arasındaki temasın artmasını sağlar, bu da daha fazla lityum iyonunun elektrotlar arasında geçişine izin verir ve kapasiteyi artırır. Ayrıca, rGO'nun esnek ve yüksek

mukavemetli yapısı elektrot malzemesinin elektrokimyasal çevrimler sırasında mekanik bütünlüğünü koruyarak çevrim ömrünü uzatabilir. Sonuç olarak, karbon kaplama ve rGO katkısı, LFP esaslı lityum iyon pillerin kapasitesini, şarj-deşarj performansını ve çevrim ömrünü önemli ölçüde iyileştirir.

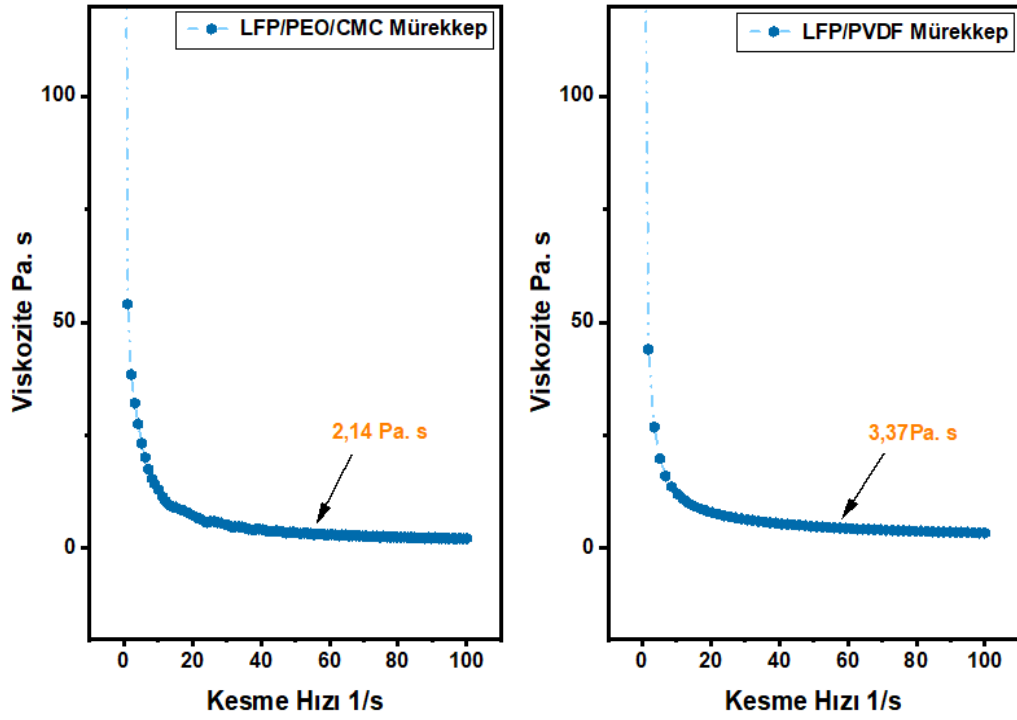
5.2. Serigrafi Yöntemine Uygun Baskılanabilir Mürekkep

Serigrafi yöntemi, çeşitli malzemelerin baskı süreçlerinde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu çalışmada, Lityum Demir Fosfat (LFP) mürekkebinin serigrafi baskı sürecinde kullanılması amacıyla PEO (Polietilen Oksit) ve PVDF (Poliviniliden Flüörür) bağlayıcılarının performansları karşılaştırılmıştır. PEO'nun üstün segmental hareketliliği ve düşük sıcaklıklarda dahi etkin iletkenlik sağlama özelliği, mürekkebin kayma hızında daha iyi bir performans sergilemesini mümkün kılmaktadır. Bu, serigrafi baskı sürecinde mürekkebin daha akıcı ve düzgün bir şekilde uygulanabilmesine olanak sağlamıştır. Bunun için farklı bağlayıcılar PVDF(Poliviniliden Florür) ve PEO(Polietilen Oksit) kullanarak optimizasyon yapılmıştır. Şekil 5.10'da özel olarak tasarlanmış serigrafi sistemi üzerinde silecek yardımıyla elek üzerinden baskı alınan mürekkeplerin baskı sonrası görseli gösterilmektedir.



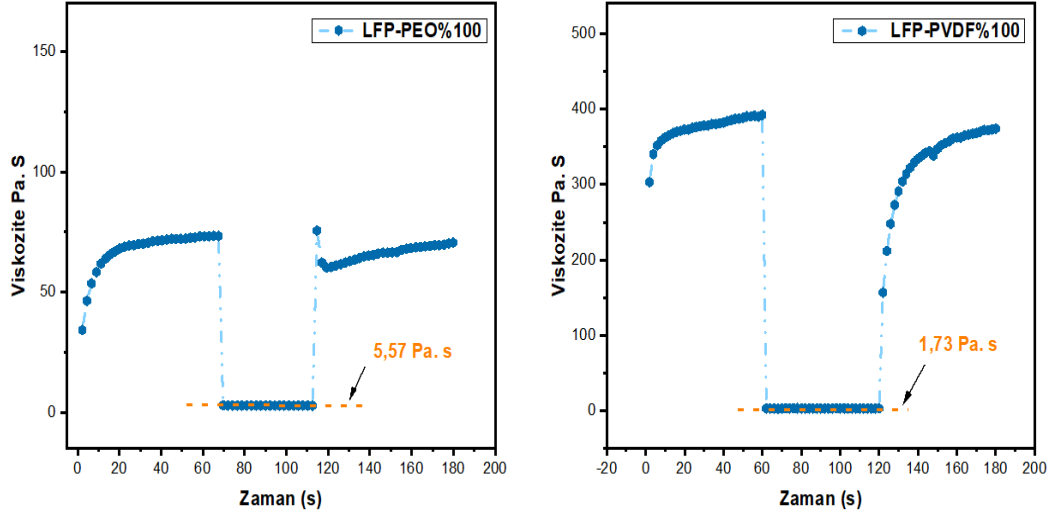
Şekil 5.10. Hazırlanan mürekkebin serigrafi yöntemiyle baskılanmış elektrot görseli.

Yapılan çalışmalarda, PVDF içeren mürekkeplerin yüksek kayma hızlarında Newtonyen olmayan bir davranış sergilediği gözlenmiştir. Ancak, PEO içeren mürekkeplerin reolojik özellikleri, bu tür yüksek kayma hızlarında daha stabil ve homojen bir akış profili sunmaktadır. Şekil 5.11'de bu durum karşılaştırılmıştır.



Şekil 5.11. Serigrafi yöntemi için denenen farklı mürekkep reolojileri.

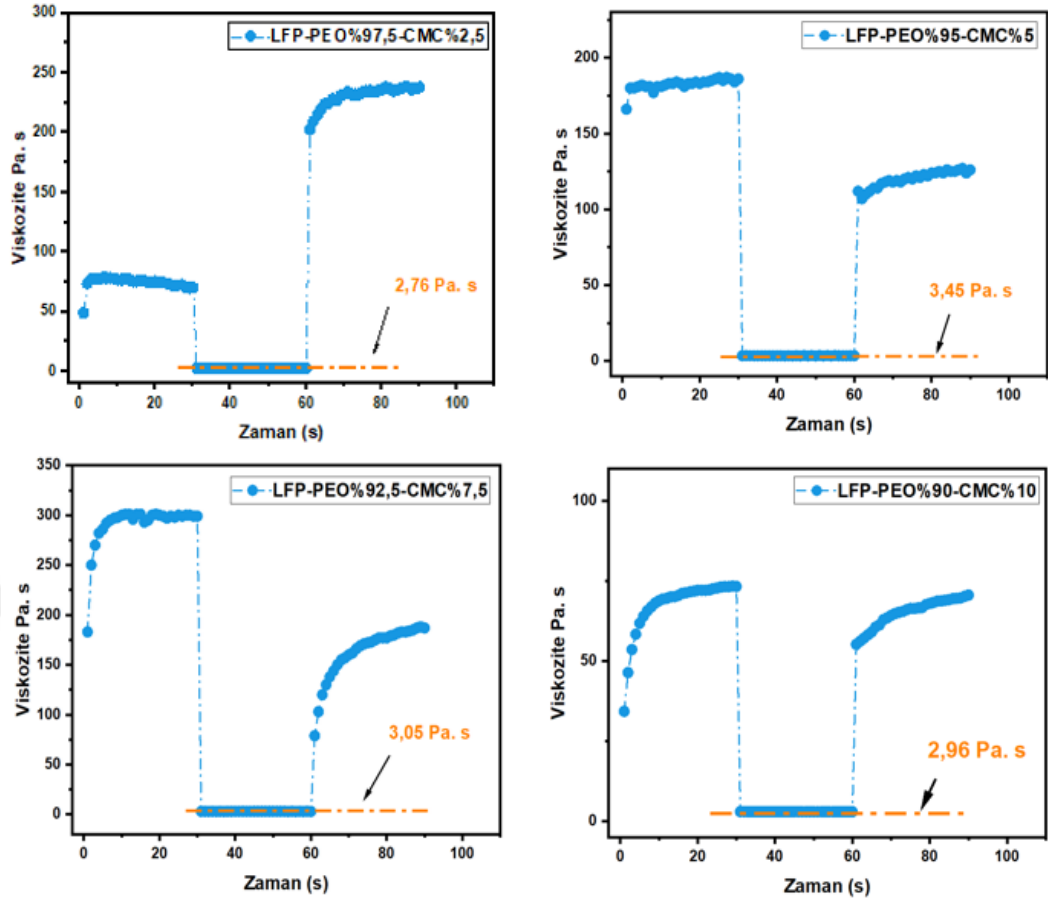
Her iki durumda da mürekkep reolojileri baskılamaya uygun kayma hızlarında görülmektedir. Fakat daha detaylı inceleme Şekil 5.12’te 3ITT testlerinde incelenmektedir. İki mürekkep arasında karşılaştırıldığı zaman PVDF’in PEO’ya göre daha yüksek viskozite değeri gösterdiği görülmektedir. Yani mürekkep reolojisinin daha yoğun veya yapışkan olduğunu ifade etmektedir. Bu durumda sıvının akışkanlığının düşük olduğu akışın daha zor olduğunu gösterir. Dolayısıyla PEO’nun akışkanlık özellikleri kullanacak olduğumuz serigrafi yöntemine göre PVDF’den daha akışkan olduğu test edilmiştir. Şekil 5.12’te incelenen geleneksel elektrot üretimiyle hazırlanmış olan PVDF esaslı mürekkebin toparlanma aşamasının PEO/CMC kombinasyonuna sahip mürekkebe göre çok daha yavaş olduğu görülmektedir.



Şekil 5.12. Serigrafi yöntemi için denenen farklı bağlayıcı mürekkep reolojileri.

PEO'nun düşük viskozite değişimleri ile mürekkebin akışkanlığını ve uygulanabilirliğini artırması, mürekkebin serigrafi baskı sürecinde daha tutarlı ve kaliteli sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır. Bu avantaj, PEO'nun daha güçlü ve etkili bir bağlayıcı olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca PEO'nun tercih edilmesi bazı avantajları da beraberinde getirmektedir. Bu bağlayıcıyla hazırlanan mürekkep formülasyonu toksik olmayan özelliklere sahiptir [29]. Mürekkep partiküllerinin homojen dağılmasını destekler. PVDF'e göre daha ekonomik olduğundan üretim maliyetlerini de düşürmektedir.

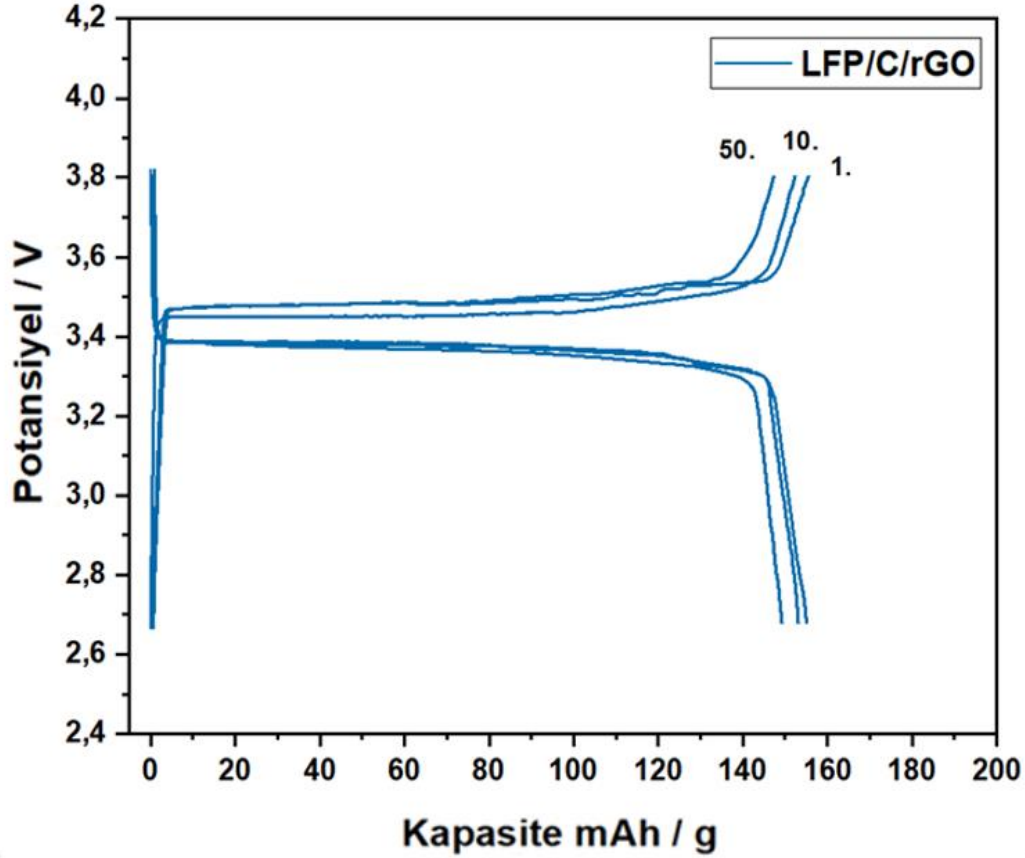
Farklı PEO oranlarının mürekkep özelliklerine etkilerini incelemek ve performanslarını optimize etmek için CMC (Sodyum Karboksimetil Selüloz) katkısıyla tez çalışmaları kapsamında farklı oranlarda PEO-CMC mürekkepler hazırlanmıştır. Bu testler, serigrafi yöntemiyle elde edilen elektrotların mürekkep üretim sürecinin verimliliğini artırmak için kritik öneme sahiptir. Bu iki malzemenin bir arada kullanılması mürekkep formülasyonlarının performansını optimize etmek için etkili bir stratejidir. Bu kombinasyon her iki bağlayıcının avantajlarından yararlanarak serigrafi uygulaması için mürekkep kalitesini arttırabilmektedir. Şekil 5.13'te bu kombinasyonda mürekkebin akışkanlık özellikleri incelenmiştir.



Şekil 5.13. Serigrafi yöntemi için denenen farklı oranlardaki PEO-CMC mürekkep reolojileri.

Farklı oranlarda denenen PEO-CMC bağlayıcılarının mürekkep reolojileri görülmektedir. İlk zaman aralığında (0-30 saniye) mürekkep baskılama alanına aktarıldığı ve yayılan mürekkebin bütünlüğünü sağlamak için kendisini toparlamaya çalıştığı bölgeyi ifade etmektedir. İkinci zaman aralığında (30-60 saniye) mürekkebin silecek yardımıyla elek üzerinden baskı alındığı ve bu esnada mürekkebin elekten geçerken ki kayma hızını göstermektedir. Son zaman aralığında (60-90 saniye) ise artık baskısı alınarak yayılan ve elek üzerinde geriye kalan mürekkebin kendini toparlamaya çalıştığı an görülmektedir. Bu bölgeler karşılaştırıldığında ikinci zaman aralığında kayma hızının elek üzerinden baskı alınırken hepsinde uygun aralıktta olduğu fakat ilk ve son bölgede aynı kayma hızına ulaşarak mürekkebin sonraki baskılarında alınabilmesi için eşit kayma hızlarında olması istenilmektedir. Sonuçlar karşılaştırıldığında en uygun mürekkep reolojisinin serigrafi baskı yöntemine uygun olanı PEO%90-CMC%10 oranındaki mürekkep olduğu gözlenmiştir. Bu durum mürekkep reolojisinin kendini baskıdan sonra formunu koruduğunu ve sonraki baskıya

hazır uygun reolojide olduğunu göstermektedir. Deney sonuçları, PEO içeren mürekkeplerin serigrafi yöntemiyle baskılamada PVDF'e kıyasla daha iyi bir performans sergilediğini ve daha yüksek elektrokimyasal stabilite sağladığını ortaya koymuştur. Bu bulgular, PEO'nun serigrafi baskı sürecinde üstün reolojik özellikleri ve tiksotropik davranışı ile daha uygun bir bağlayıcı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.14. Sentezlenen LFP/C/rGO elektrotunun farklı döngülerdeki çevrim testi.

Bu durum solüsyon yanma sentezi ile elde edilen LFP/C kompozitine rGO katkısıyla kapasitesinin arttırılabileceğini göstermektedir. Şekil 5.14'te görüleceği üzere 10. ve 50. çevrim sonunda sırasıyla 154 ve 151 mAh g⁻¹ spesifik kapasite elde edilmiştir. 50 çevrim sonucunda sadece %3.2 kapasite kaybı yaşanmıştır.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, lityum iyon pillerin (LIP) performansını artırmak amacıyla LiFePO_4 (LFP) katot malzemeleri sentezlenmiş ve bunların yapısal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın önemi, LFP'nin düşük iletkenlik gibi temel bir sorununu ele alması ve bu sorunu çözmek için grafen gibi yenilikçi malzemelerle üretim teknikleri kullanmasıdır. Bu çalışma, LFP'nin mükemmel termal stabilitesi, çevre dostu olması ve uzun döngü ömrü gibi avantajlarına rağmen, düşük elektriksel iletkenliği nedeniyle performansının sınırlı olduğunu vurgulamaktadır. Çalışmada, iletken katkı maddeleri kullanılarak LFP'nin elektrokimyasal performansının optimize edilmesi hedeflenmiştir. Deneysel sonuçlar, karbon kaynağı olarak sükröz kullanmanın LFP'nin iletkenliğini ve elektrokimyasal davranışını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir. Solüsyon yanma sentezi ile farklı yakıt oranları denenmiş ve üretilen LFP tozları yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, en uygun yakıt oranının (4:1) LFP tozlarının yapısal ve morfolojik özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Ancak, deşarj kapasitesinin hala teorik kapasitenin altında kalması daha fazla optimizasyon gerektiğini işaret etmektedir. Farklı yakıt karışımlarının karşılaştırmalı analizi, yakıt fazlalığının demirin oksitlenmesine yol açan artan ısı girdisine neden olduğunu göstermiştir. Çalışma ayrıca, sükröz ile karbon kaplanan LFP tozlarının iletkenliğini artırdığını ve EIS sonuçlarının da doğruladığı gibi iç direnci azalttığını göstermektedir. Elde edilen elektrotlarla hazırlanan hücrelerin performansı daha da artırmak için, karbon siyahına göre daha yüksek iletkenliğe sahip indirgenmiş grafen oksit (rGO), LFP/C kompozitine eklenmiştir. Bu sayede hem elektrot iletkenliği optimize edilmiş hem de deşarj kapasitesi ve çevrim performansı iyileştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, LFP'nin iletken katkı maddeleri ile geliştirilmesinin lityum iyon pillerin performansını önemli ölçüde artırabileceği hipotezini desteklemektedir.

Bu tez çalışmasının yenilikçi yönlerinden biri, elde edilen LFP tozlarının serigrafi baskı teknolojisine uygun mürekkep olarak hazırlanması ve bu mürekkep özelliklerinin detaylı bir şekilde karşılaştırılmasıdır. Çalışmada, optimize edilmiş LFP/C/rGO kompozitinin elektrot üretimi için mürekkep formuna dönüştürülmesi ve

bu mürekkebin akım toplayıcıya başarıyla basılması önemli bir yenilik olarak öne çıkmaktadır. Bu yenilikçi yaklaşım, basılı elektronikler teknolojisinde kullanılan mürekkeplerin geliştirilmesi ve uygulanmasında önemli bir adım teşkil etmektedir.

Mürekkep özelliklerinin optimize edilmesi sürecinde, indirgenmiş grafen oksit (rGO) eklenmesinin önemli bir rol oynadığı görülmüştür. rGO, mürekkep optimizasyonunda homojenliği ve uygunluğu artırarak, mürekkebin reolojik özelliklerini iyileştirmiştir. rGO'nun yüksek iletkenliği, LFP/C kompozitinin iletkenlik özelliklerini önemli ölçüde artırmış ve mürekkebin baskı performansını optimize etmiştir. Bu sayede, hazırlanan mürekkep serigrafi yöntemiyle akım toplayıcıya başarıyla basılmış ve elde edilen elektrotların performansı iyileştirilmiştir. Zira LFP/C/rGO mürekkebi ile basılmış elektrot 50. çevrim sonunda sırasıyla 151 mAh g⁻¹ spesifik kapasitesini korumayı başarmıştır ve yalnızca %3.2'lik kapasite kaybı yaşanmıştır. Bu sonuçlar, rGO eklenmesinin mürekkep üretiminde ve elektrot uygulamalarında sağladığı avantajları açıkça göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar, lityum iyon pillerin geliştirilmesine yönelik önemli katkılar sağlamaktadır. Gelecekte yapılacak ilave çalışmalarla, bu sonuçların daha da ileriye taşınması ve pratik uygulamalarda kullanılması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] D. A. Notter, «Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles,» *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, p. 6550–6556, 24 Ocak 2010.
- [2] J. Zhang, «An Overview on Thermal Safety Issues of Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle Application,» *IEEE Access*, pp. 23848 - 23863, 03 Mayıs 2018.
- [3] Y. Zhuo, «Investigation of nanostructured lithium-ion battery materials,» Friedrich-Alexander-Universität, Nürnberg, 2020.
- [4] G. Y. Naoki Nitta, «High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles,» *Particle & Particle Systems Characterization*, pp. 317-336, 10 Ekim 2013.
- [5] A. A. S. M. S. D. C. P. & D. N. Nkembi, «Comprehensive Review of Energy Storage Systems Characteristics and Models for Automotive Applications,» *batteries*, pp. 10(3), 88, 2 Mart 2024.
- [6] G. K. E. & T. L. Crabtree, «The energy-storage frontier: Lithium-ion batteries and beyond.,» *Mrs Bulletin*, pp. 1067-107, December 2015.
- [7] J. R. A. A. & Z. Z. Croy, «Next-generation lithium-ion batteries: The promise of near-term,» *MRS bulletin*, pp. 407-415., May 2014.
- [8] B. Kul, «Geçmişten Günümüze Piller,» *Takvim-i Vekayi*, pp. 104-115, 30 Haziran 2020.
- [9] M. W. a. P. B. Georg Bieker, «Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode,» Münster, 2015.
- [10] C. A. J. F. M. Saiful Islam, «Lithium and sodium battery cathode materials:computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties,» *Chem Soc Rev*, pp. 185--204, 14 Haziran 2013.
- [11] S. R. M. S. K. K. K. A. K. M. M. B. K. Z. & A. A. K. Afroze, «Emerging and Recycling of Li-Ion Batteries to Aid in Energy Storage, A Review.,» *Recycling*, p. 48, 8 May 2023.
- [12] N. N. F. W. J. T. L. a. G. Yushin, «Li-ion battery materials: present and,» *Elsevier*, pp. 1369-7021, Haziran 2015.
- [13] K. N. A. P. J. G. S. Okadab, «Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds,» *Solid State Ionics*, pp. 1-10, 15 Mayıs 1996.

- [14] A. M. a. J. B. GOODENOUGH, «LITHIUM INSERTION INTO $\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_8)_3$ FRAMEWORKS,» *Journal of Power Sources*, pp. 403 - 408, 1989.
- [15] M. M. Janina Molenda, «Composite Cathode Material for,» ResearchGate, Poland, 2011.
- [16] K. S. N. a. J. B. G. A.K. Padhi, «Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for,» *Journal of The Electrochemical*, p. 1188–1194, 4 April 1997.
- [17] J. B. G. a. Y. Kim, «Challenges for rechargeable batteries,» *Journal of Power Sources*, p. 6688–6694, 15 August 2011.
- [18] T. Nakamura, «Structural and Surface Modifications of LiFePO_4 Olivine Particles and Their Electrochemical Properties,» *Journal of The Electrochemical Society*, p. A1108–A1114, 18 April 2006.
- [19] A. G. H. Euchner, «Atomistic modeling of Li- and post-Li ion batteries,» ResearchGate, Germany, 2021.
- [20] G. B. a. J. K. G. Kucinskis, «Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review,» *Journal of Power Sources*, pp. 66-79, 15 October 2013.
- [21] J. S. L. A. X. W. X. R. a. G. L. L. Wen, «Effect of conductive material morphology on spherical lithium iron phosphate,» *Nanomaterials*, p. 904, 5 November 2018.
- [22] S. A. W. S. S. S. R. P. W. A. B. D. N. Alya Chairunnisa, «Synthesis of LiFePO_4 (Lithium Iron Phosphate) with Several Methods: A Review,» *Green and Applied Chemistry*, pp. 49-81, 26 Kasım 2020.
- [23] S. G. Z. Y. K. W. S. H. F. S. B. & W. G. Zhao, «owards high-energy-density lithium-ion batteries: Strategies for developing high-capacity lithium-rich cathode materials.,» *Energy Storage Materials*, pp. 2405-8297, 5 November 2020.
- [24] R. S. J. O. A. G. D. M. M. S. L. H. C. C. S. Lanceros-Mendez, «High performance screen printable lithium-ion battery,» *Electrochimica Acta*, pp. 92-100, 1 Nisan 2016.
- [25] A. & A. A. Mohammed, «SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW,» %1 içinde *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*, Băile Govora, Romania, 2018.
- [26] H. C. Z. Y. H. W. J. & Z. H. Chen, «Lowest liquid phase saturation point temperature–phase separation–viscosity model for the optimal formulation of mixed fluoride salt.,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, pp. 0927-0248, 16 April 2021.
- [27] S. R. M. A. I. W. P. R. & N. D. S. Ansari, «Measurement of the flow behavior index of Newtonian and shear-thinning fluids via analysis of the flow velocity characteristics in a mini-channel.,» *SN Applied Sciences*, p. 1787, 8 October 2020.

- [28] G. H. Z. X. J. Z. X. & Y. S. Jiang, «Enhanced performance of LiFePO₄ originating from the synergistic effect of graphene modification and carbon coating.,» *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 528-537, 11 Temmuz 2018.
- [29] S. R. S. M. A. H. & T. L. A. Jansen, «Polyethylene oxide-based inks for screen printing: Toxics-free formulations and their applications.,» *Journal of Functional Materials*, pp. 345-359., 2021.
- [30] D. A. J. R. P. C. R. (D. B. R M Dell, Understanding Batteries, Royal Society of Chemistry, 2007.
- [31] G. Y. N. Nitta, « High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles,» *Particle & Particle Systems Characterization*, pp. 317-336, 14 Mart 2014.
- [32] C. M. J. A. M. K. Z. a. H. Groult, «Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries,» *Inorganics*, pp. 132-154, 25 Mart 2014.
- [33] D. M. J. L. a. D. L. W. Claus Daniel, «Cathode Materials Review,» *Review on Electrochemical Storage Materials and Technology*, pp. 26-43, 16 Haziran 2014.
- [34] D. W. A. Tarko Fentaw Emirua, «Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production,» *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, pp. 74-79, 30 November 2016.
- [35] B. Kul, «Geçmişten Günümüze Piller,» *Takvim-i Vekayi*, pp. 104 - 115, 13 Ocak 2020.
- [36] F. Gu, «A Streamlined Route to Synthesize LiFePO₄/C in an Unrestricted Environment,» UNIVERSITY OF CALIFORNIA, CALIFORNIA, 2020.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mustafa Furkan SÖKMEN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM

- 2022 yılı itibariyle Ürün Geliştirme Mühendisi olarak Maenso Mühendislik A.Ş. çalışmaya başladı.
- 2021-2022 yılı Proses Kontrol Mühendisi olarak Federal Elektrik 'de çalıştı.

PROJELER:

- 2024, Şehir İçi Kullanıma Yönelik L3e-A1 Sınıfı Elektrikli Motosiklet Geliştirilmesi(TÜBİTAK 1501 Projesi)
- 2023, SUPERBAT (31.CORNET Avrupa Birliği Projesi)
- 2022, HİBRİT BATARYA SİSTEMİ VE ENTEGRELİ ELEKTRİKLİ ARAÇ TASARIMI (TUBİTAK 2209-A Projesi)
- 2022, YÜKSEK ENERJİ VE GÜÇ YOĞUNLUKLU HİBRİT BATARYA SİSTEMİNE SAHİP ELEKTRİKLİ MOTOR (Teknofest Projesi)
- 2022, İNSANSIZ SU ALTI SİSTEMLERİ (Teknofest Projesi)
- 2020, Türkiye'deki Sivil Toplum Kuruluşlarının Kurumsallaşması (Avrupa Birliği Projesi)