

DERLEME MAKALE

# LiFePO<sub>4</sub> Bataryalarda Güncel Çalışmalar

## Current Studies on LiFePO<sub>4</sub> Batteries

Ezgi Gültek<sup>1,\*</sup>, Serdar Altın<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Inonu University, Energy Science and Technology Department, 44280, Malatya

<sup>2</sup>Inonu University, Physics Department, 44280, Malatya

Geliş / Received : 14.08.2022

Kabul / Accepted : 07.09.2022

\*Corresponding Author: Ezgi Gültek, gultekzgi@gmail.com

**ÖZ:** Enerjinin depolanabilmesi; enerji üretimi, iletimi ve dağıtımı kadar önemlidir. Özellikle son yıllarda yapılan çalışmalar enerjinin depolanıp daha uzun süre kullanılabilmesi, her alanda temiz ve güvenilir enerji elde edilebilmesi adına yapılmaktadır. Bu sebeple enerji depolama sistemlerinin, büyük bir alanını kaplayan bataryalar ile ilgili yapılan araştırmalar da, büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda batarya sistemlerinde lityum iyon bataryalar ön plana çıkmakta ve neredeyse her alanda kullanılmaktadır. Demir katkılı Lityum piller ise en çok araştırılan ve farklı tekniklerle üretilen batarya çeşitlerindedir. Kaynak ulaşımının kolay, daha az maliyetli olabileceği, yüksek sıcaklıklarda çalışabilme esnekliği ve uzun süreli kullanımı ile dikkat çeken LiFePO<sub>4</sub> bataryalar ile ilgili her geçen gün yeni çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada, LiFePO<sub>4</sub> katot malzemelerine odaklanıldı ve gelecekteki araştırmalar için yeni anlayışlar keşfetmek için son çalışmaların incelenmesi yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** LiFePO<sub>4</sub>, enerji, lityum, batarya, Li-ion.

**ABSTRACT:** Energy storage devices have important for energy generation, transmission and distribution studies. In the last years, studies about energy storage devices and their use for a long period have been focused on clean, trustful, and cheap ways. For this reason, batteries as energy storage systems have great importance. In the last decades, most battery systems consist of Li-ion cells for better performance. Lithium batteries containing iron are one of the most studied and used cathode materials which produced different techniques. New studies on LiFePO<sub>4</sub> batteries have been carried out attention with their easy access to resources, less costly, flexibility which working at high temperatures, and long-term use. In this study, we focus on the LiFePO<sub>4</sub> cathode materials and reviewed the recent studies the explore new insights for future research.

**Keywords:** LiFePO<sub>4</sub>, energy, lithium, batteries, Li-ion.

## 1. GİRİŞ

Lityum iyon bataryalar, deneysel olarak yarım hücre piller ve büyük ölçekli uygulamalar için geliştirilmekte ve tam hücre olarak da üretilip, ticari olarak da kullanılmaktadır. Diğer bataryalara göre daha yüksek verimliliğe sahip olmasından dolayı lityum pillerin mevcut kullanımı ve gelecekteki kullanımı giderek artacaktır. Öte yandan lityum iyon pillerin önemli ölçüde iyi bir elektrik potansiyeli sağlayabildiği, küçük boyutlarına rağmen büyük kapasitelere çıkabildiği

bilinmektedir. Lityum iyon bataryalar (LIB); sağladıkları yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevirim ömrü ve hafiflik gibi avantajlarından dolayı; cep telefonu, tablet, bilgisayar gibi neredeyse tüm küçük elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. LIB' ler, farklı kompozitler ile üretilmek üzere birçok çalışmaya konu olmuştur. Bunlar; lityum kobalt oksit (LCO), lityum nikel manganez kobalt oksit (NMC), lityum sülfür, lityum demir fosfat (LFP) gibi farklı kompozitler ile ilgili gelişmelerdir [1]. LFP, özellikle hibrit elektrikli araçlar gibi geniş formattaki modüller için dikkat çeken, en popüler katot malzemesi olarak

görülmektedir. Bu nedenle de LFP üzerine yapılan farklı üretim, sentezleme gibi gelişmeler de önem arz etmektedir.

LFP bataryaların üretim aşamasında; kinetik ve termal faktörler, kullanılan elektrolitin türü veya miktarı, kullanılan separatörler, katkılama maddeleri ve oranları, sentezleme şekli (katı hal, sprey piroliz, dehidrasyon, sulu yıkama vb.), kalsinasyon aşamaları gibi; kısacası uygulanan prosedürler sürekli değişmektedir. Ve bu prosedürler, güncellenerek yeni batarya dünyası aydınlatılmaktadır. Bu çalışmada da özellikle LFP bataryalar ile ilgili dünyada yapılan güncel çalışmalar, rezerv durumundaki değişiklikler, maliyet hesaplamalarındaki değişimler, ticari olarak bulunduğu konum ve geri dönüşümü ile ilgili gelişmeler ele alınmaktadır.

## 2. LFP BATARYALARIN ÜRETİMİ, YAŞAM DÖNGÜSÜ, KULLANIM ALANLARI

LFP piller,  $\text{LiFePO}_4$  tabanlı katot ve grafit tabanlı anottan oluşan en güvenli lityum iyon pil türlerindedir. Güvenlik sistemleri, uzay ve uçak araçları, hibrit ve elektrikli araçlar için oldukça önemli batarya sistemlerindedir. Paul Baboo ve arkadaşlarının [2] yaptığı çalışmada, CR2032 madeni LFP hücresi yarım ve tam hücre olarak üretilmiştir. Ağırlıkça %80' LFP, %15'i süper karbon, %5'i de bağlayıcıdan oluşan 60mm kalınlıktaki malzemede akım toplayıcı olarak alüminyum folyo kullanılmıştır. Anot ise; bakır folyo üzerine %90 grafit, %5 asetilen karbon siyahı ve %5 bağlayıcı kullanılarak oluşturulmuştur. Ayırıcı olarak Celgard 3501 ve elektrolit olarak EC:DMC (50:50) kullanılmıştır. Bu çalışmada ilk olarak LFP bataryalarda bağlayıcının önemini ve özelliğini belirlemek için farklı bağlayıcılar aynı oranda kullanılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Elde edilen verilere göre bağlayıcı olarak en iyi yapışma mukavemeti ve dayanıklılık KynarFlex (PVDF) 2801-00 bağlayıcıda, en kötü sonucun ise Kynar PowerFlex LBG bağlayıcısının olduğu ve kütlelerinin %95  $\pm$  2' sini geriye kaldığı gözlemlenmiştir.

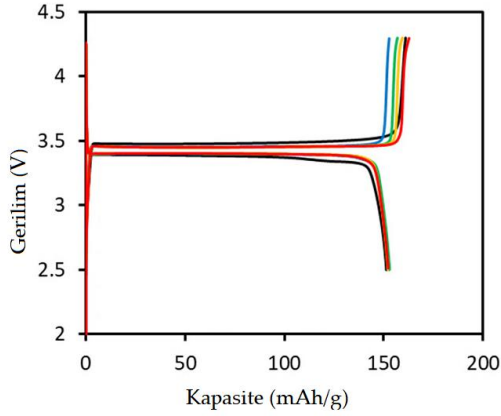
Yarım ve tam hücrelerin elektrokimyasal testleri, mikroyapısal görüntüleri, yüzey kompozisyon haritaları ve üretim aşamasındaki katot kaplamalar için genel verileri barındıran aynı zamanda 25 döngü ile analizlerinin yapıp difüzyonunun

belirlenmesini kapsayan bu çalışma, LFP pillere ilişkin geniş bir bilgi kaynağı olmuştur. Yapılan EIS ve CV testlerinde, KynarFlex <sup>®</sup> PVDF 2801-00 bağlayıcı katodun; yapışkan, yalıtkan kopolimere atfedilen en yüksek dirence ve en düşük  $\text{Li}^+$  iyon difüzyon katsayısına sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır [2]. Grafit-Li yarı hücreleri, literatürdeki birçok çalışmada da gözlemlenen ve analiz edilen lityum interkalasyonuna ve SEI oluşumuna karşılık gelen çok aşamalı geçişler sergilemiştir ve tam grafit-LFP hücresi, yarı hücre kapasitesinden daha düşük bir kapasite göstermiştir [3], [4].

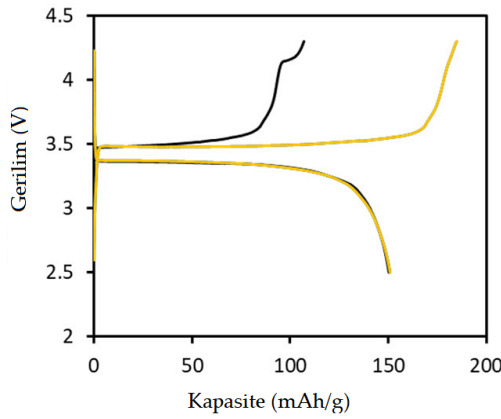
Şekil 1' de gösterildiği gibi bu çalışma sonucunda tüm hücreler  $152 \pm 1$  mAh/g LFP deşarj kapasitesi sergilemiştir. PVDF bağlayıcı LFP katodu, hem şarj hem de deşarjda en düz plato sergilemiş ve bu da  $\text{Li}^+$  iyon difüzyonunda en düşük direnci göstermiştir. Diğer iki bağlayıcı ile LFP kaplamalarındaki daha yüksek iyon direncinin yanı sıra, bunlar ayrıca şarj ve deşarj arasında PVDF bağlayıcı LFP kaplamaya göre daha düşük kulombik verim göstermektedir.

Elektrokimyasal çift katman (EDL) kapasitansındaki (en düşük frekansta  $1/Z_{im}$ ) farklılıklar da farklı LFP kaplamaları arasında gözlenmektedir ve PVDF bağlayıcı LFP kaplaması en düşük EDL kapasitansını sergilemektedir.

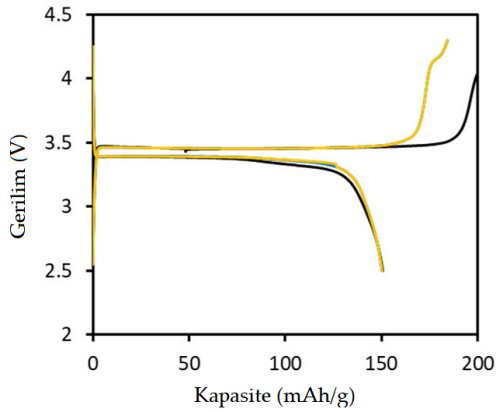
Şekil 2.' de de gösterildiği gibi, elde edilen CV analizlerine bakılacak olursa c şıkında verilen Li-LFP (LBG) yarım hücresi için hesaplanan difüzyon katsayısı değerleri, Li-LFP (PVDF)'ten daha yüksek olmuştur. Li-LFP (2801-00) bağlayıcı yarım hücre batarya için elde edilen cv grafiğinden hesaplanan değerlerde ise, anodik adımda bu katot bağlayıcıyla daha yüksek dirence dair ek kanıtlarla birlikte, difüzyon yoluyla yüksek düzeyde kontrollü bir döngüye işaret eden geniş tepe noktaları görülmüştür.



(a)



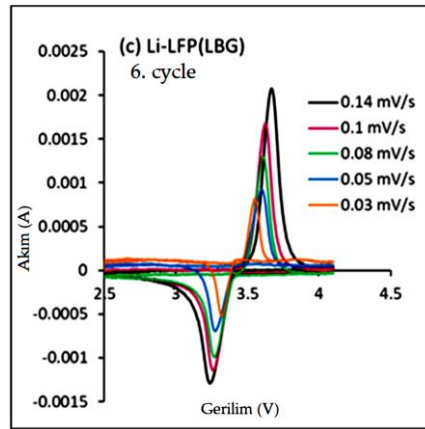
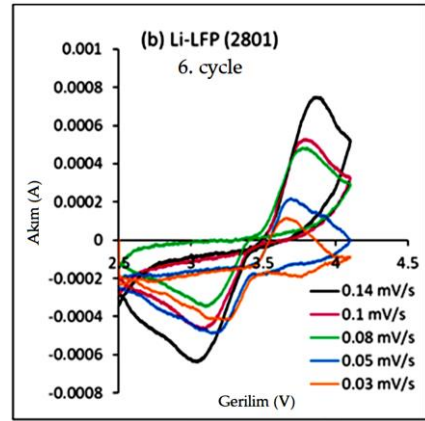
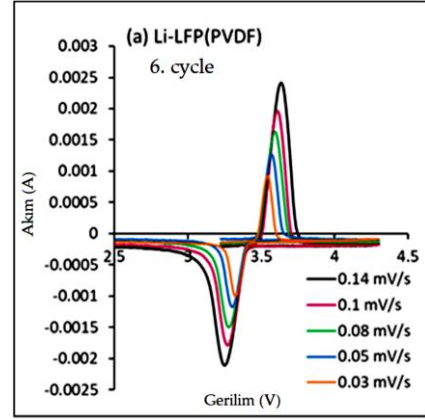
(b)



(c)

- 1.şarj-deşarj
- 2.şarj-deşarj
- 3.şarj-deşarj
- 4.şarj-deşarj
- 5.şarj-deşarj

**Şekil 1:** Li-LFP pil hücreleri için 0,05 C'de kapasite test grafikleri. (a) PVDF bağlayıcı [2]; (b) KynarFlex ® PVDF 2801-00 bağlayıcı [2]; (c) Kynar PowerFlex ® LBG bağlayıcı ile hazırlanan katotlar [2].



**Şekil 2:** Li-LFP pil hücrelerinin CV grafikleri ve katotta Li<sup>+</sup> iyon difüzyon katsayısını belirlemek için Randles-Shevchik denkleminin doğrusal uyumunu gösteren grafikler. Katotlar: (a) PVDF bağlayıcı; (b) KynarFlex PVDF 2801-00 bağlayıcı; (c) Kynar PowerFlex LBG bağlayıcı [5], [6].

Katotların ömrünü tamamlamasının ardından yapılan karakterizasyonu, daha önceki çalışmalarda da karşılaşılan pil yaşlanması ile ilişkili beklenen sonuçları ortaya çıkarmıştır. [5,6]. Pil ömrünün azalması ile SEI oluşumuna bağlı porların tıkanması (üç bağlayıcıdan herhangi biri

ile tüm katotlarda) ve elektrolitin eser miktarda nem veya oksijen ile yan reaksiyonlar oluşturması, elektrolit tuzunun indirgenmesi nedeniyle LiPF<sub>6</sub>, RCO<sub>2</sub>OLi ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 'ten (epoksit grupları) karbonat çözücülerin ayrışması, yüzey çatlaması ve parçalanması gözlemlenmiştir. Grafit-Li yarı hücreleri, lityum interkalasyonuna ve SEI oluşumuna karşılık gelen çok aşamalı geçişler sergilemiştir.

Batarya sistemlerinde katot malzemesinin önemi yadsınamaz. Ancak bu çalışma, batarya üretiminde bağlayıcının önemine dikkat çekmektedir. Deneysel çalışmalarda bazen elektrolitin bir damla eksik ya da fazla eklenmesi, ayırıcı hücrenin ufak bir toz tutması veya kalınlığı, kapatılma esnasındaki fazla pres ya da milimetrik bir gevşekliğin bile pil performansına büyük etki ettiği gözlemlenmektedir. Bu nedenle çalışmalarda batarya malzemelerini tümünden ele almak oldukça önemlidir. Bu malzemelerin türü, teknik özellikleri ne kadar önemli ise malzemelerin ve tabii ki katotların sentezlenme şekli ve aşamaları da çok önemlidir. Suttison, Pengpat ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da bu sebeple; LFP tabanlı katot malzemeleri üretilmiştir. Bu üretim için 3 sentez koşulu sağlanmış; LFP katkılı NiO, NMC ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, nitrojen gaz akışı yöntemi ile sentezlenmiştir. LFP katkılı NiO, 600°C ve 700°C' de beş saat fırınlanmıştır. Beş saat boyunca 550°C' de tüp fırında ısıtılan LFP ile katkılı NMC ve NMC katkılı LFP ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 550°C ve 600°C' de beş saat fırınlanmıştır.

Yapılan DTA, SEM, XRD analizlerine bakılarak cam-kristallenme için uygun kalsinasyon sıcaklığının 550°-600°C olduğu gözlemlenmiştir [1]. LFP tozlarının üretiminin başarıyla gerçekleştiği bildirilmiş, elektrokimyasal performans incelemelerinin devam ettiği belirtilmiştir. Bu bağlamda yapılan bir çok araştırmada kalsinasyon sıcaklığının 550-600°C aralığını tercih edilmesi, bu savın verimli olabildiğini desteklemektedir.

Haziran 2022' de Farisi vd. tarafından yapılan bir çalışma ile yayımlanan araştırmada, VRLA piller ile LFP pillerin kıyaslaması yapılmıştır. Hali hazırda kullanılan bir sistem için üretimden farklı boyutta yapılmış bir çalışma olarak oldukça dikkat çekici bir araştırmadır. Elektrikli araçlar ve özellikle e-bisikletler birçok avantajı sebebiyle dünyada özellikle de Avrupa'da oldukça popüler bir

konuma sahiptir. Valf ayarlı kurşun asit batarya (VRLA) elektrikli araçlar için en yaygın enerji kaynağıdır. Ancak zayıf enerji yoğunluğu nedeni ile kullanıcılar için ağır ve güvensiz olarak görülmüş, LFP bataryaların bu sistemler için bir çözüm olabileceği düşünülmüştür. Bu çalışma için kullanılan materyaller; Selis e-bisiklet tipi Mandalika, 36V, 12 Ah, 12 valf ayarlı kurşun asit akü (VRLA) ve LFP 18650 12 serisi, 10 adet paralel 36V 12Ah ile düzenleme, batarya yönetim sistemi ve test uygulamaları olmuştur.

VRLA bataryalar yerine paralel bağlanan LFP bataryalar için maksimum voltaj, maksimum akım, dahili direnç, mesafe kat etme, enerji yoğunluğu ve kapasite testleri yapılmıştır. Batarya voltaj kararlılığı, Arduino-ide ve BMS sistem testleri de yapılmıştır. Farklı akımlar için, C hızında yapılan taramalar ve diğer testler sonucunda elde edilen veriler Tablo 1' de gösterilmiştir [7].

**Tablo 1:** Kurşun asit ve LFP pil arasındaki test sonuçları karşılaştırması [7].

Parametreler	LFP Pil 36V, 18Ah	VRLA Pil 36V, 12Ah
Max. Gerilim (V)	41	39
Max. Akım (A)	45	24
Dahili Direnç (mΩ)	29	7
Mesafe (km)	50.16	37.83
Enerji Yoğunluğu (Wh/g)	0.117	0.0387
Hücre Tasarımı	12S10P	18S
Kapasite (mAh)	18000	12000
Watt uzaklık (Wh/km)	12.92	11.42

Tablo 1 için mesafe testi Selis e-bisiklet üzerinde yapılmıştır. Bir çevrim ölçer ile bisiklet; takip uygulaması kullanılıp GPS ile donatılmıştır. LFP pil toplam 50,16 km mesafe katedebilirken, VRLA pilli bisiklet 37,83 km mesafe almıştır. VRLA pillerinin LFP pillere göre daha düşük enerji yoğunluğu gösterdiği ölçümlere bakarak yorum yapan Farisi ve arkadaşları; LFP pillerin enerji yoğunluğu 117 Wh/kg iken, VRLA sadece 38,7 Wh/kg olmuştur bu sonuçlar da LFP pillerin özgül enerjisinin 110-175 Wh/kg, VRLA için ise 30-4- Wh/kg olduğunu göstermektedir.

Çalışma sonucunda; doğaya en az zarar vermesi, temiz atık üretmesi, küçük boyutlarda oluşu, kütleli olarak daha hafif olması, Tablo 1'de de görüldüğü gibi daha yüksek kapasite sağlanması, daha fazla mesafe katedebilmesi, yüksek enerji yoğunluğu sağlanması gibi birçok avantajının

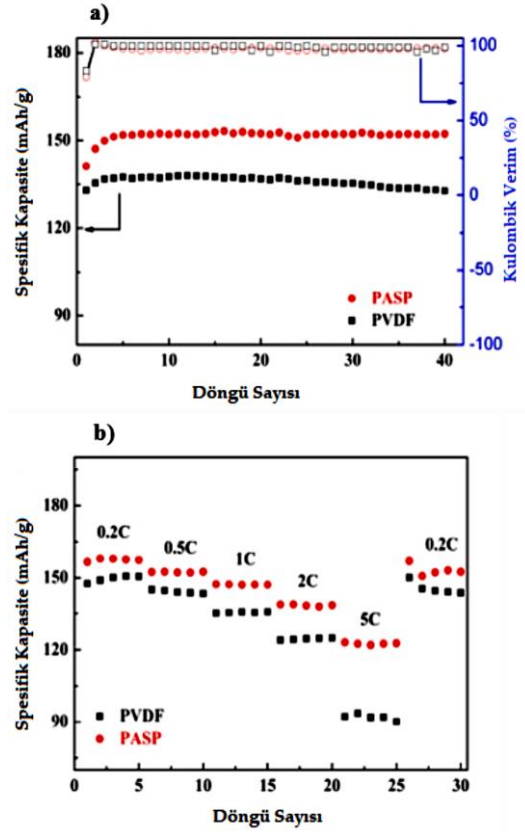
görülmesi dolayısıyla LFP bataryaların elektrikli araçlar için çok iyi bir seçenek olduğu belirtilmiştir.

Daha önce bağlayıcı ile ilgili yorumlanan çalışmaya benzer bir başka yapılan çalışma ise Weng ve Peng bilimcilere aittir. LFP piller için, elektrolit ve bağlayıcı materyallerinin pil performansındaki etkisi araştırılarak deneysel bir aşama kaydedilmiştir. Çevre dostu, düşük maliyetli oluşu ve güvenliği sebebi ile ticari olarak da çok tercih edilen lityum iyon pillerden  $\text{LiFePO}_4$  katotlu piller için, yaygın olarak polivinilden florür PVDF ve PTFE bağlayıcılar kullanılmaktadır. Ancak hücre üretim süreçlerinde PVDF bağlayıcısını çözmek üzere çözücü olarak, N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsü kullanılmaktadır. Flor, pildeki kararlı LiF üreten bozunma ürünlerinden biridir. Yüksek sıcaklıkta PVDF; LiF ve HF oluşturmak için anot lityum metal ve elektrolit ile kolayca reaksiyona girmektedir ve bu da iç yapının tahrip olmasına yol açmaktadır. Bu nedenle flor içermeyen bağlayıcıların daha verimli ve faydalı olduğu düşünüldükten bu çalışma yapılmıştır.

Tipik bir anyonik protein olarak PASP, flor içermeyen bir bağlayıcıdır. Bu çalışmada LFP katotlarında su bazlı bir bağlayıcı olan PASP kullanılarak analizler yapılmıştır.

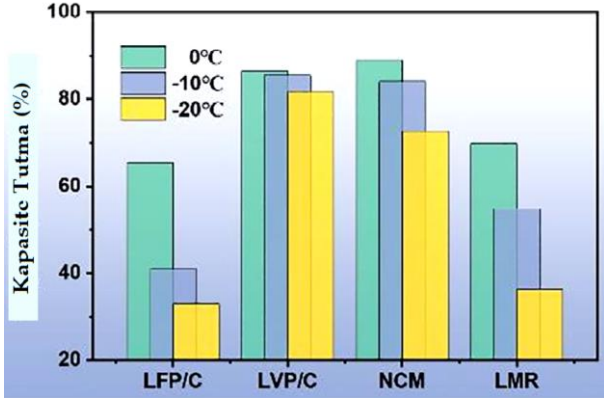
CR2025 madeni para hücrelerine, çalışmada ayrıntıları ile verilen prosedür dahilinde PASP bağlayıcı ile üretilen, FTIR ve SEM analizleri yapılmış olan LFP katotları ve diğer materyaller yerleştirilerek üretim aşaması tamamlanmış olan pillerin elektrokimyasal analizleri de yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde, PASP ile LFP üretiminin başarıyla gerçekleştirildiği; 1C akım yoğunluğunda ve C hızında 40 döngüden sonra bile spesifik kapasite kaybının olmadığı, kapasite tutulumunun %93,2 olduğu ve 152 mAh/g kapasite sağladığı belirtilmiştir [8].

Şekil 3' te gösterildiği gibi PVDF ile üretilmiş olan LFP piller ile tüm analiz testleri aşamasında kıyaslamalar yapılmış, PASP bağlayıcının pil performansına üstün bir etkisinin olduğu gösterilmiştir [8].



Şekil 3: PVDF veya PASP ile üretilmiş LFP katotlarının elektrokimyasal performansları: (a) 1 C'de şarj-deşarj eğrileri, (b) 0,2 C ila 5 C arasındaki kapasite grafikleri [8].

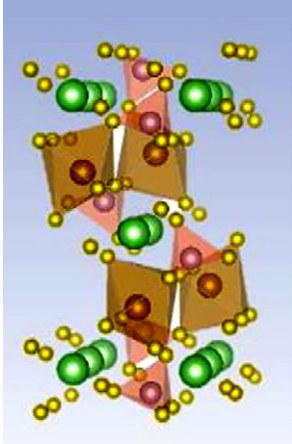
Lityum bataryaların tercih edilmesindeki en önemli özelliklerden birinin yüksek sıcaklıklarda iyi performans verebilmesi olduğunu pek çok yerde dile getirmiştik. Düşük sıcaklıklarda da pil performansı oldukça önemlidir. Bu nedenle Meng ve arkadaşları, 0 altında lityum iyon bataryaların elektrokimyasal reaksiyonlarını inceleyen bir çalışmaya imza attılar. Kapsamlı bir malzeme araştırması içeren bu çalışmada LFP katotuna ait çözümlenmeler ele alınacak olursa; düşük sıcaklık aralığı 0 ile  $-20^{\circ}\text{C}$  olarak seçilmiştir. LFP bataryalar ile birlikte anot, elektrolit ve katot olarak LVP, NCM, LMR kullanılarak temel kinetik konular incelenmiştir. Yapılan düşük sıcaklık performans analizlerinde LFP'lerin sıfırın altındaki sıcaklıklarda ticari uygulamaların geliştirilmesinde büyük sorun teşkil ettiği tespit edilmiştir. İlk deşarj esnasında kapasitesinin hızla düştüğü kapasite tutma oranının da hem tek başına hem de kıyaslanan diğer katotlar arasında yeterli olmadığı ön görülmüştür [17].



Şekil 4: LFP ve diğer katotların 0 ile -20 °C sıcaklıkları arasındaki ölçümlerde kapasite tutma oranları [17].

Şekil 4'te de görüldüğü gibi kapasite tutma oranı yani bir nevi kapasite kaybı en çok LFP katot malzemesinde gözlemlenmiştir [17]. Kapasite tutma var olan kapasiteden kullanıma başlandığı andan itibaren kalan kapasiteyi gösterirken aynı zamanda ne kadar kapasite kaybettiğini de gösterir. Batarya sistemleri için ise kapasite kaybı ya da tutma oldukça önemlidir. Bu, hem pil ömrünü uzatır veya kısaltır, hem de çalışma performansını hızla düşürür veya devamlılık sağlar.

Şekil 5'te görüldüğü gibi  $\text{LiFePO}_4$  ortogonal olivin yapıya sahiptir [18].



Şekil 5:  $\text{LiFePO}_4$  olivin yapısı [18].

Bu yapı 1997 Goodenough tarafından keşfedilmiştir.  $\text{Li}^+$  iyonlarının  $\text{LiFePO}_4$  için ilk eklenmesi ise 2000 yılında gerçekleşmiştir. Bu eklenme açıkça,  $\text{LiFePO}_4$  ile  $\text{FePO}_4$ 'ün iki fazlı tepkimesi anlamına gelmektedir [19]. Yıllarca yapılan birçok araştırmada güvenliğinin iyi olması sebebi ile LFP oldukça tercih edilmiştir ancak, son yıllarda yapılan çalışmalar ile LFP/Grafen

kompozitinin 2C'de 700 döngüden sonra %11.2 kapasite kaybı ile harika bir döngüsel özellik sergilediği gözlemlenmiştir.

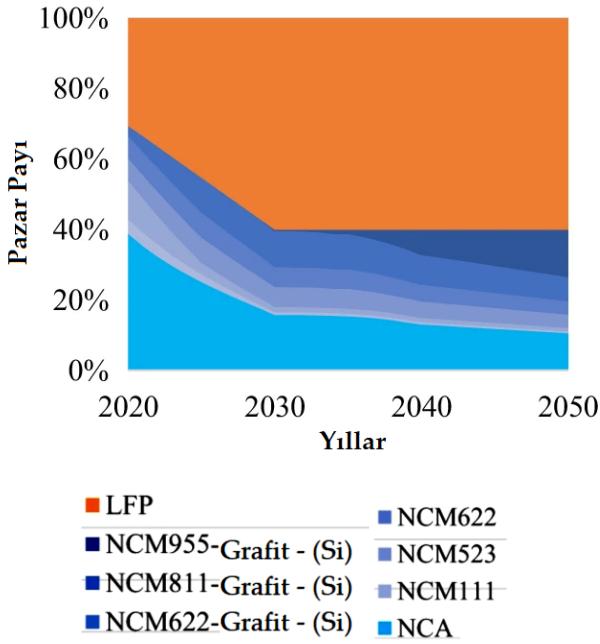
Yapılan sıcaklık analizlerine bakılarak LFP için soğuk ortam performansını iyileştirmek üzere bazı teoriler üretilmiştir. LFP katotlarında ağır elektrokimyasal reaksiyon kinetiğini iyileştirebilmek için, elektronik ve iyonik iletkenliklerin doğrudan değişebildiğinden, karbon ve diğer bileşenler ile yapısal tasarım öncelik olmalıdır. Bunun yanı sıra, toplu yükleme ile, eksiye düşen sıcaklıklarda  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyon hızını artırmak üzere, LFP katodunun kristal hacmini büyütmenin de etkili bir yöntem olacağı düşünülmüştür [17].

### 3. LFP BATARYALARDA REZERV ve MALİYET ARAŞTIRMALARI

Dünya üzerinde değişen siyasi, ekonomik ve askeri politikalar; yer altı ve yer üstü kaynakların bulunduğu jeopolitik konumlar, bu kaynakların çıkarılması-işlenmesi-ulaştırılması konusundaki hususlar, giderek enerji talebinin artması ve bu sebeple kaynak arayışında hatta gizlenmesinde yaşanan problemler her geçen gün farklılık göstermektedir. Xu ve arkadaşları, bu konuda yakın zamanda yaptıkları çalışmada özellikle otomotiv sektörüne yön veren lityum iyon esaslı piller için malzeme talebine ilişkin endişeleri konu edinmişlerdir.

Bu çalışmada yürütülen senaryolar Uluslararası Enerji Ajansı'nın 2030' a kadar yürütmüş oldukları filo araştırmalarına dayandırılarak kurulmuştur. Kaynak elde edilmesi aynı zamanda; mevcut hükümet politikalarını içeren Stated Policies (STEP) senaryo (Belirtilen politikalar senaryosu) ve Paris'in iklim hedefleriyle uyumlu Sürdürülebilir Kalkınma Senaryosu (SD) doğrultusunda elektrikli araçlar için belirlenmektedir. Piller elektrikli araçlar (BEV), plug-in hibrit elektrikli araçlar (PHEV) ve elektrikli araçlar (EV) için NCM, NCA ve LFP bataryalar mevzu bahis sistemi sağlayabilmektedir. Bu araştırmaya göre otomotiv sektöründe  $\text{LiFePO}_4$  bataryaların kullanımının diğer bataryalara göre daha artacağını öngörmektedir. Öncül malzemelerin çok olması nedeni ile daha düşük üretim maliyetleri, daha iyi termal kararlılık dolayısıyla yüksek güvenilirlik ve daha uzun

çevirim ömrü sağlaması en büyük tercih nedeni olacaktır. LFP'lerin hafif hizmet tipi EV'lerde daha yaygın bir şekilde kullanılmasına yönelik beklenti tahminleri bulunmaktadır. Örneğin Tesla, kısa süre önce Model 3'ün Çin versiyonunu LFP pillerle donatacağını duyurmuştur [9]. Şekil 6'da gösterilen bu senaryoda, LFP pillerin, tipik orta boy BEV'ler için paket düzeyinde 129 Wh/kg özgül enerjiye ve ortalama 20 yıllık ömre sahip olacağı, 2030-2050 yılları arasında %60 pazar payına sahip olacağı ön görülmektedir [10].



Şekil 6: 2020-2050 arasında bazı pillerin ve LFP pilin pazar payı ve gelecek öngörüsü [10].

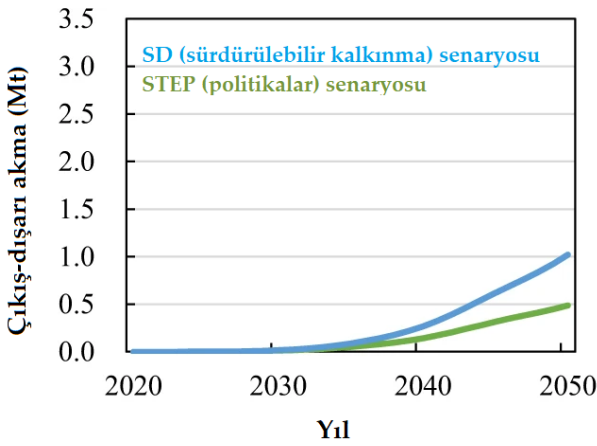
Sonuç olarak Xu ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada, LFP bataryaların ve kullanılan malzemelerinin 2020-2022 arasında dünyadaki talep ve kaynak eldesinin %70'in üstünde olduğu belirtilmektedir. Gelecek tahmini için yatırım araştırmaları ve Tesla, BatPac gibi kriterlere göre değerlendirilmiş ve piyasa talebinin ve rezervinin LFP batarya yönünde büyük oranda olacağı belirtilmiştir. Ancak bu çalışma üzerine "Avrupa Komisyonu" tarafından yüksek tedarik riski, "kritik hammadde" olarak adlandırılan fosforun LFP piller için rezervinin kısıtlanması gerektiği konusunda ikilem yaşandığını duyurmuştur [10]. Bu çalışmaya binaen, fosforun neden kritik hammadde olarak adlandırıldığının da ayrı bir araştırma konusu olacağı düşünülmektedir.

Başka bir çalışmada ise Spears ve ark., birçok ülkenin gıda sektörü için de önemli yeri olan fosfor bakımından ithalat bağımlılığına dikkat çekmiştir. Fosfor talebinin şu anda sadece birkaç ülke tarafından karşılandığını, bunlardan beşinin dünyadaki fosfat kaya rezervlerinin %85'ini kontrol ettiğini; %70'inin ise sadece FAS'a ait olduğunu belirtmiştir. Çin fosfor üreten bir ülke olarak ihracatını kısıtlamış ve yerel arzlarını korumayı uygun bulmuştur. Şubat 2022 itibarıyla Rusya-Ukrayna ihtilafı piyasadaki fosfor rezervi ve ithalatını endişeye sokmuş ve kaynak ulaşımını azaltmıştır. Çünkü, bu bölgelerin fosfor için, gıda ve gübre ihracatı oldukça yaygın olmuştur. Yine tüm dünyayı etkisi altına alan COVID-19 salgını sebebi ile bu süreçte, enerji fiyatlarındaki artışlar, arz kontrolü ve ticaret politikalarının da bir sonucu olarak küresel fosfor fiyatlarının, 2 katından fazla arttığı belirlenmiştir. Tabii ki bu fiyat artışı LFP batarya üretim fiyatlarını da temin edilmesinin maliyetini de artırmıştır. Bu artışların sonucunda LEV (düşük emisyonlu araçlar) piyasasında LFP bataryaların kullanılmasından ötürü araç fiyatlarında da büyük artış gözlemlenmiştir. Fosfat kayası için emtia fiyatlarına ilişkin arşivler Dünya Bankası'ndan temin edilebilmektedir. Bu kaynak ulaşımı sorunlarına karşın yaptıkları araştırmada; LFP bataryaların geri dönüşümünde fosforun tekrar kazanımının kaynak artışı açısından önemli olacağı, örneğin kanalizasyon bağlantılarının 2050 yılına kadar küresel olarak 4 milyar artacağı ve idrar saptırma ile bağlantıların 2 katına çıkarak tarıma geri dönüştürülen fosforun yılda 1,3 Mt'a ulaşmasına yol açılabileceği tahmin edilmektedir. Geleneksel kanalizasyon bağlantılarından yılda kalan 3 Mt (örneğin, içeriğinde yüksek demir bulundurması nedeni ile tarımda yeniden kullanım için daha az uygun olan vivianit formunda), ekonomik fizibilite olmasına rağmen LFP pillerde tekrardan kullanım için umut vaat ettiği belirtilmiştir [11]. Bu çalışma aynı zamanda, 4. başlıkta bahsedilen tekrar kullanım-geri dönüşüm konusunda da ışık tutan bir gelişme olarak görülmektedir.

Xu ve arkadaşları, Spears ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmaya yanıt olarak, hafif elektrikli araçlardaki fosfor talebi endişesini ele almışlardır.

Spears ve arkadaşlarının hesaplamalarının doğru olduğunu belirten bu çalışma daha çok fosfor üzerine yoğunlaşmadaki boşluğu ele alarak, fosfor

talebinde belirsizliklerin olduğunu belirttiler. Bu belirsizliklerin en büyük sebebinin fosfor içeren bu pillerin geri dönüşümündeki gelişmelerin yetersiz olmasıdır. 2050 yılına kadar, yaklaşık 1Mt fosfor içerikli olan elektrikli araçların, pil kullanım ömrünün sona yaklaşabileceği ön görülmektedir. Pil geri dönüşümünün önümüzdeki 10 yıl içerisinde %90 oranında varlık göstereceği varsayılır ise, 2050' ye kadar kümülatif fosfor talebinin, yaklaşık %20'sinin kapalı döngü geri dönüşümü ile karşılanabileceği düşünülmektedir. Bu durumda, talebin tahminen üçte biri olan yaklaşık 0,9 Mt fosfor, 2050'de kapalı döngü geri dönüşümü ile sağlanabilecektir [20].

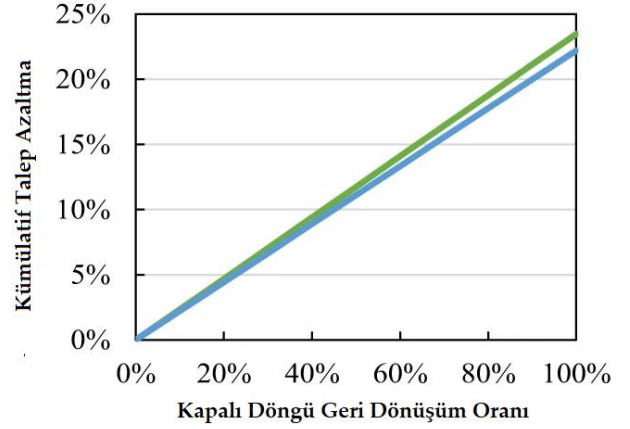


Şekil 7: Ömrünü tamamlamış pillerde fosfor için çıkış [20].

Şekil 7' de gösterildiği gibi fosfor kapalı geri dönüşümü sorunu çözülemediği takdirde 2050 yıllarında, EV'lerde pil kullanım ömrünün sona yaklaşması muhtemel olacaktır. SD ve STEP senaryoları Spears ve ark. Tarafından [11] ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Şekil 8' de ise 2020–2050'de kapalı döngü geri dönüşüm oranının kümülatif talep azalması üzerindeki etkisi gösterilmiştir [20].

Xu ve arkadaşları bu bağlamda, fosforun kapalı geri dönüşümünün önemini vurgulayarak diğer çalışmaya katıldıklarını ancak fosforun diğer bilinen malzemelere (lityum, kobalt, nikel, grafit gibi) kıyasla rezerv açısından büyük bir sorun teşkil etmediğini savunmuşlardır [20]. Ancak fosfor geri dönüşümü sorununun çözülmediği takdirde, fosfor rezervinin ne oranda kriz çıkaracağına dair bir bilgiye de yer vermemişlerdir.



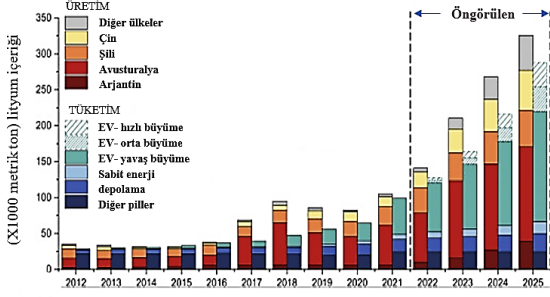
Şekil 8: 2020–2050'de fosfor için kapalı döngü geri dönüşüm oranının kümülatif talep azalması üzerindeki etkisi [20].

Sun, Ouyang ve Hao ekibinin yaptığı çalışma lityum demir fosfat bataryalarda lityum rezervi ve fiyat artışları ile ilgili en güncel araştırma olmuştur. Tahmin edileceği gibi tüm fiyat artışları gibi Aralık 2020 ile Nisan 2022 arasında; lityum karbonat, kobalt sülfat, nikel sülfat ve NCM-811 ve LFP katotlarının ve elektrolitlerinin fiyatları %100' den fazla artmıştır. Ton başına yapılan artışlardaki dalgalanmalar karşısında hammadde tedarikçileri güçsüz kalmış, maliyetler de hızla artmıştır. Ancak bu artışlar elektrikli araçların talebinde bir düşüşe sebep olmamıştır. Şekil 9'da lityum rezervine bağlı olarak batarya sistemlerindeki talepler gösterilmiştir [12].

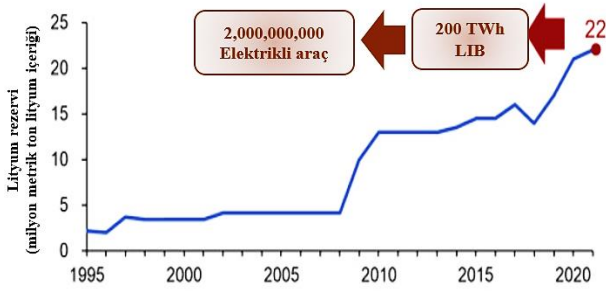
LiFePO<sub>4</sub> katotun fiyatı bu süreçte %330 artışla 25.000 \$/ton' a, elektrolitin ise %160 artışla 17.000 \$/ton' yükselmiştir. Bu fiyat artışlarına bağlı olarak da EV fiyat artışı da %50 oranında olmuştur. Şekil 6 ile son 2 yıla kadarki lityum rezervi ve elektrikli araçlara kullanımını gösteren grafik verilmiştir [13].

2005 -2021 yılları arasında lityum maden üretimi 5 kat artarken, mevcut rezerv de 5 kat genişleyerek 22 milyon tona ulaşmıştır. Bu fiyat artışlarının 2025 ve sonrasında düşüşe geçeceği düşünülmektedir [12]. Rezerv verileri USGS'den alınmıştır [13].





Şekil 9: Lityum madenciliği üretimi (rezerv) ve nihai üretim [12].



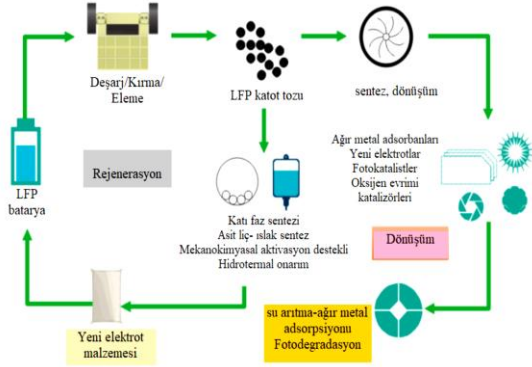
Şekil 10: Lityum bazlı pillerin lityum rezervi [13].

#### 4. LFP BATARYALARDA GERİ DÖNÜŞÜM ve 2. EL KULLANIMI

Batarya sistemlerinde kullanılan her malzemenin imha edilmesi veya geri dönüştürülerek fayda sağlanabilmesi oldukça uzun aşamalardan geçerek, zor ve ayrıntılı kimyasal işlemlere dayanmaktadır. Bu işlemlerin çevreye en az zarar vererek yapılması enerjide temiz ve güvenilir olmak adına önem arz etmektedir. Çünkü kullanılan materyaller, pil ömrü bittiğinden itibaren kimyasal reaksiyonlar sonucunda masum kalmamaktadır.

Bu alanda yaptığı çalışmada Wang, Lu ve ark. LFP pillerin geri kazanılması sürecinde, katot malzemelerinin Al folyodan ayrılmasında başlıca; fiziksel ayırma, yüksek sıcaklık ayırma, çözelti ayırma ve çözücü ayırma yollarının kullanılabilmesinden bahsetmektedir. Birçok kimyasal ayırma sürecine maruz bırakılan ömrü bitmiş LFP pillerde,  $\text{LiFePO}_4$ 'ün kristal yapısı ve bütünlüğü korunabilmekte ve böylece katot malzemeleri ile Al folyo tam ve etkili olarak ayrılabilir. Kullanımı sona eren LFP pillerinin doğrudan geri dönüştürülmesi için kar marjı küçüktür ve flor oranı nispeten düşük olmasına rağmen, kontrol edilmesi ve ortadan kaldırılması zorlu bir risk taşımaktadır. LFP' nin

geri dönüşümü şematik diyagramı Şekil 11' de gösterilmiştir [14].

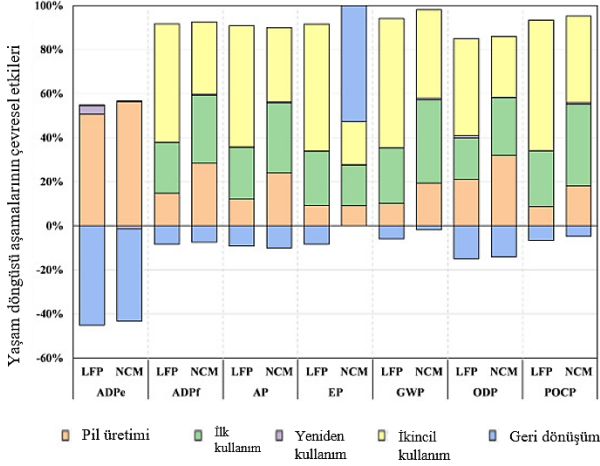


Şekil 11: LFP pillerin işlevsel malzemelerinin yenilenmesi ve dönüştürülmesinin şematik diyagramı [14].

Halihazırda, kullanımdan kaldırılmış LFP pilleri üzerindeki kaynak kullanımı araştırması, esas olarak lityumun seçici olarak çıkarılmasına odaklanmaktadır. Bununla birlikte, pilin demontajı, asit liçi, kimyasal çökeltme ve rejenerasyon kaçınılmaz olarak enerji ve kimyasalları tüketmektedir ve enerji LIB' lerinin tanıtımının asıl amacını olumsuz yönde etkileyebilecek sera gazı emisyonları ve ikincil atıkların oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, enerji/kimyasal tüketimi ve atık üretiminde önemli bir azalma ile lityum için düşük karbonlu ve yeşil bir ekstraksiyon teknolojisi geliştirmenin acil olduğu sonucuna varılmaktadır [14]. Bu emisyon ve atıkların çevreye olduğu gibi işlemleri gerçekleştirerek doğrudan temasta olan çalışanların da sağlığının tehdit altında olacağı aşikardır. Bu çalışmaya ek olarak; geri dönüşüm aşamasında insan sağlığının etkilenme oranı, varsa can kaybı veya kalıcı hasarlar gibi tespitlerin yapılması yeni teknoloji geliştirmenin aciliyetini de destekleyecek ve hızlandıracaktır.

Wheeler ve arkadaşları, LFP bataryaların 2. yaşam döngüsü için yaptıkları çalışmada elektrikli araçlarda kullanılıp ömrü biten LFP piller kullanılmıştır. 18650 hücre ve prizmatik hücrelerin kullanıldığı analizlerde C/3 ve 2C oranlarında şarj ve ayrılma şarjı, deşarj tipi gibi parametreler belirlenmiştir. Geri dönüşümde izlenen prosedür; pil hücresinin sökülüp elektrot karakterizasyonunun yapılması, açık devre potansiyelinin hesaplanması, negatif elektrot faz geçiş tespitinin yapılması şeklinde olmuştur. Tüm

araştırmaların sonucunda 1000 ile 3500 cycle arasındaki bir döngü evresinden sonra pillerin kullanılmaz hale geldiği, pillerin kullanımı sırasında negatif elektrotun yaşlanması hızlandığı gözlemlenmiştir [15]. Pil geri dönüşümü kıyaslanarak çevreye etkisi de araştırılmış ve Şekil 12' deki grafikte belirtilmiştir [16].



**Şekil 12:** Yaşam döngüsü aşamalarının çevresel etkilere katkısı [16].

Bu sonuçlandırmada yedi çevresel etki göstergesi alınmıştır: Abiyotik Tüketim (ADP elementleri), Abiyotik Tüketim (ADP fosili), Küresel Isınma Potansiyeli (GWP), Asitleşme Potansiyeli (AP), Ötrofikasyon Potansiyeli (EP), Ozon Tabakası Tüketim Potansiyeli (ODP) ve Fotokimya Ozon Oluşturma Potansiyeli (POCP). Tüm veriler göz önünde bulundurulduğunda Wheeler ve arkadaşları, LFP bataryalarda geri dönüşümün çevresel faydalarının yani tekrar kazanımının önemli olduğunu belirlerken; LFP piller için hidrometalurjik geri dönüşüm sürecinin bahsedilen tüm çevresel yüklerin azaltılmasına yardımcı olduğunu vurgulamışlardır [15], [16].

Elde edilen sonuçlandırmadan da anlaşılacağı üzere, pil geri dönüşümü fiziksel, kimyasal, mühendislik bilgileri olduğu gibi, biyolojik bilgileri de içermekte hatta GWP sonuçlarına bakılarak ekonomik ve siyasal sonuçları da içinde barındırmaktadır. Dünya olarak iklimsel kriz ve meteorolojik dengesizlikler göz önünde bulundurulacak olursa; hızla ve en çok tüketimi olan LFP bataryaların yarattığı bu atık ve etkiler birikerek ve büyüyerek, kocaman bir mesele haline

gelebilir. Bu sebeple elde edilen veriler oldukça çarpıcıdır.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada LiFePO<sub>4</sub> bataryalar ile ilgili güncel çalışmalar özellikle 2022 yılına ait yeni yayınlanan ve dikkat çeken araştırmalar ele alınarak yapılmıştır. Bu çalışmada LFP pillerin; tüm enerji sektörü ve akademik araştırmalar için önemli bir yere sahip olduğunu, yapılan araştırmalar ile öneminin giderek arttığını; üretim tekniklerinin geliştirildiğini ve farklı yöntemler ve katkılama oranlarıyla yapıldığını ve üzerinde çalışıldığını, batarya sisteminde katot malzemenin üretimi kadar bağlayıcı, anot, elektrolit gibi materyallerin de pil performansında önemli etkileri olduğunu göstermiştir. Ticari piyasada LFP bataryalara yönelimin giderek arttığı, hatta tüm küresel sorunlara ve fiyat artışlarına rağmen arz-talebin katlanarak arttığı gözlemlenmiştir. Yine bu aşamada yapılan analizlere bakılarak tahmin analizlerinde 2025 yılı itibari ile mali yükselişlerin azalacağı, rezerv sahibi ülkelerin yerel kullanıma önem vereceği ancak özellikle otomotiv sektöründe daha çevreci, güvenilir, uzun ömürlü, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun menzil vaat etmesi ile ön plana çıkan batarya sistemlerinden biri olacağı görülmektedir. 2020-2022 yılları arasında LFP batarya üzerine birçok deneysel çalışmanın yapıldığı, maliyet analizlerinin önemsendiği, dünya markalarının LFP'ye yöneliminin duyurulduğu ve geri dönüşümünün zor ancak bir o kadar önemli olduğu tespit edilmiştir. Enerji depolama sistemlerinde geri dönüşüm aşamasının, insan doğasındaki doğum-yaşam-ölüm çemberine benzer şekilde sonlanması hatta kritik çevresel sorunlardaki güvenlik düzeyinin üst seviyelere çıkarılarak ömür sonlanmasının yapılmasının gerekliliğine dikkat çekilmiştir.

Bu çalışma ile LFP bataryaların üretimden, ticari kullanıma, maliyet performansına ve geri dönüşümüne kadar birçok aşamada fizik, kimya, mühendislik ve malzeme bilimleri gibi alanlarda kapsamlı çalışmaların yapılmasının gerekliliği, üretiminde pil kapasitesinin elde edilen 150-180 mAh/g bandından yukarı çıkarılmasının farklı oranlar kullanılarak yapılabileceği, geri dönüşüm için daha fazla çalışmaya ve güvenlik önlemine ihtiyaç duyulduğu saptanmıştır.

## 6. TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2021-2638 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir

## 7. KAYNAKLAR

- [1] S. Sutison, K. Pengpat, U. Intatha, J. Fanı, W. Zhang, S. Eitssayeam, "Preparation of LFP-based cathode materials for lithium-ion battery applications," *Mater. Today: Proc.*, vol. 65, no. 4, pp. 2347-2350, June 2022. doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.302.
- [2] J. P. Baboo, et. al. (2022). "Exploring Different Binders for a LiFePO<sub>4</sub> Battery, Battery Testing, Modeling and Simulations," *Energies*, vol. 15, no. 7, pp. 2332, March 2022.
- [3] M. P. Mercer, et al., "Transitions of lithium occupation in graphite: A physically informed model in the dilute lithium occupation limit supported by electrochemical and thermodynamic measurements," *Electrochim. Acta*, vol. 324, November 2019.
- [4] E. M. Gavilán-Arriazu, et. al., "Effect of temperature on the kinetics of electrochemical insertion of Li-ions into a graphite electrode studied by kinetic Monte Carlo," *J. Electrochem. Soc.*, vol 167, no. 1, December 2019.
- [5] J. M. Reniers, G. Mulder, D. A. Howey, "Review and performance comparison of mechanical-chemical degradation models for lithium-ion batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 14, September 2019.
- [6] B. Özdoğru, H. Dykes, S. Padwal, S. Harimkar and Ö. Ö. Çapraz, "Electrochemical strain evolution in iron phosphate composite cathodes during lithium and sodium ion intercalation," *Electrochim. Acta*, 353, September 2020.
- [7] W. G. Suci, "Increasing Electric Bicycle Performance using Lithium Ferro Phosphate Batteries with a Battery Management System," *Esta Journal*, vol. 2, no. 1, 2022.
- [8] J. Weng, L. Peng, L., *Materials Chemistry and Physics*, "Improving the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode with novel water-soluble binders," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 290, October 2022.
- [9] Reuters Staff, (January 2020). Tesla wins China approval to build Model 3 vehicles with LFP batteries: Reuters. [Online] Available: <https://www.reuters.com/article/us-tesla-china-electric-batteries/tesla-wins-china-approval-to-build-model-3-vehicles-with-lfp-batteries-ministry-idUSKBN23I0VT>.
- [10] C. Xu, et. al., "Future material demand for automotive lithium-based batteries," *Commun. Mater.*, vol. 1, no. 99, December 2020.
- [11] B. M. Spears, W. J. Brownlie, D. Cordell, L. Hermann, J. M. Mogollon, "Concerns about global phosphorus demand for lithium-iron-phosphate batteries in the light electric vehicle sector," *Commun. Mater.*, vol. 3, no. 14, April 2022.
- [12] X. Sun, M. Ouyang, H. Hao, "Surging lithium price will not impede the electric vehicle boom," *Joule*, vol. 6, no. 8, pp. 1738 – 1742, August 2022.
- [13] Mineral Commodity Summaries 2022, United States Geological Survey, USGS.
- [14] M. Wang, et. al., "Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects," *J. Renew. Sustain. Energ.*, volume 163, July 2022.
- [15] W. Wheeler, A. Sari, P. Venet, Y. Bultel, E. Riviere, "LFP battery aging behavior: diagnosis of cell materials for second life applications" *Hal Open Science*. 21st Int. Meet. Lithium Batteries (IMLB2022), Sydney, Australia, June 2022.
- [16] J. Quan, et. al., "Comparative life cycle assessment of LFP and NCM batteries including the secondary use and different recycling technologies," *Sci. Total Environ*, vol. 819, May 2022.
- [17] F. Meng, X. Xiong, L. Tan, B. Yuan, R. Hu, "Strategies for improving electrochemical reaction kinetics of cathode materials for subzero-temperature Li-ion batteries: A review," *Energy Stor. Mater.*, vol. 44, pp. 390-407, January 2022.
- [18] F. Wu, J. Maier, Y. Yu, "Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries," *Chem. Soc. Rev.* vol. 49, no. 5, pp. 1569-1614, February 2020.
- [19] S. W. Oh, et. al., "Double Carbon Coating of LiFePO<sub>4</sub> as High Rate Electrode for Rechargeable Lithium Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 43, pp. 4842-4845, November 2010.

- [20] C. Xu, et. al., "Reply to: Concerns about global phosphorus demand for lithium-iron-phosphate batteries in the light electric vehicle sector," Commun. Mater., vol. 3, no. 1, December 2022.