

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM HAVA PİLLERİ İÇİN EMITFSİ ESASLI  
NANOKOMPOZİT ELEKTROLİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mahmud TOKUR**

**Enstitü Anabilim Dalı** : **METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı** : **Prof. Dr. Hatem AKBULUT**

**Ocak 2015**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM HAVA PİLLERİ İÇİN EMİTFSİ ESASLI  
NANOKOMPOZİT ELEKTROLİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Mahmud TOKUR

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ

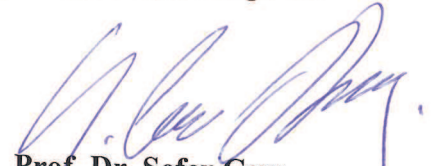
Bu tez 05/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Jüri Başkanı

  
Prof. Dr. Ali Osman  
AYDIN

Üye

  
Prof. Dr. Sefer Cem  
OKUMUŞ

Üye

## TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı kıymetli hocam, tez danışmanım sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT' a ve değerli ailesine teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca yol gösterici ve destekleyici olan hocalarım sayın Prof. Dr. Ahmet ALP, ve Yrd. Doc. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e şükranlarımı sunarım. Ayrıca birlikte çalışmaktan zevk aldığım teşrik-i mesai arkadaşlarım Araş. Gör. Hasan ALGÜL, Araş. Gör. Mehmet UYSAL, Öğretim Gör. Harun GÜL, Uzman Tuğrul ÇETİNKAYA, Araş. Gör. Özgür CEVHER, Araş. Gör. Ubeyd TOÇOĞLU, Araş. Gör. Muhammet KARTAL, Uzman Fuat KAYIŞ ve Murat KAZANCI' ya teşekkür ederim. Yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili proje arkadaşlarım Şeyma ÖZCAN, Aslıhan ERDAŞ ve Deniz NALCI' ya da teşekkür ederim.

Bu tezde gerçekleştirilen çalışmaları 314508 numaralı hibe anlaşması altında (STABLE-Stable elektrikli araçlar için yüksek-kapasiteli uzun çevrim ömürlü lityum hava pilleri) projesi kapsamında destekleyen Avrupa Birliği Yedinci Çerçeve Programına (FP7) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca örnek aldığım, gerek maddi gerekse manevi hiçbir yardımını esirgemeyen, en birinci rehberim, fedakarlık timsali babam Eyüp TOKUR'a, sevgisini üzerimden hiç eksik etmeyen ve her zaman yanımda hissettiğim şefkat ve sabır kahramanı annem Türkan Nazire TOKUR'a, hayatımın her anında bana güç veren, ayakta tutan, arkadaş, yoldaş, kardeş olma noktasında görülebilecek en güzel örnekler, nokta-i istinadım değerli kardeşlerim Muhammet Raif TOKUR ve Mehmet Ali TOKUR' a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY .....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM PİL TEKNOLOJİLERİ VE GELİŞİMİ	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. PİL Teknolojisi.....	5
2.3. Lityum Hava Pilleri.....	10
2.3.1. Lityum hava pillerinin tarihi.....	10
2.3.2. Lityum hava pillerinin çalışma prensibi.....	13
2.3.2.1. Hava katot .....	14
2.3.2.2. Anot.....	15
2.3.2.3. Elektrolit .....	16
2.3.2.3.1. Elektrolit, çözücü ve tuz.....	16
2.3.2.3.2. Elektrolitte viskozite ve polarite.....	18
2.4. Günümüzde Lityum Hava Pillerde Kullanılan Elektrolitler.....	19



### BÖLÜM 3.

LİTYUM HAVA PİLLERDE KULLANILAN ODA SICAKLIĞI İYONİK SIVILARI (RTIL).....	24
3.1. Giriş.....	24
3.2. Genel Özellikleri.....	25
3.3. İletkenlik.....	26
3.3.1. Viskozitenin iletkenliğe etkisi.....	27
3.3.2. Sıcaklığın iletkenliğe etkisi.....	28
3.4. Elektrokimyasal Kararlılık.....	29

### BÖLÜM 4.

LİTYUM HAVA PİLLERDE KULLANILAN POLİMER VE KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER .....	30
4.1. Polimer Bazlı Elektrolitler .....	30
4.2. Polimer-Seramik Kompozit Elektrolitler .....	32
4.3. Polimer Sıvı Elektrolitler .....	33

### BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	35
5.1. Elektrolit Hazırlama.....	35
5.1.1. Polimer katkılı elektrolit hazırlama.....	36
5.1.2. Polimer-seramik katkılı kompozit polimer elektrolit hazırlama .....	36
5.2. Elektrokimyasal Test Hücresi Hazırlama.....	37
5.3. Elektrokimyasal Testler.....	39
5.3.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	39
5.3.1.1. Grafik model düzenleyicisi .....	42
5.3.1.1.1. Verilere model fitlenmesi .....	43
5.3.1.2. Şarj edilebilir alkalın pillerin empedans değerleri.....	43
5.3.2. Dönüşümlü voltametri (CV).....	46
5.3.3. Galvanostatik çevrim testleri .....	46
5.4. Karakterizasyon Analizleri .....	47
5.4.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi .....	48

5.4.1. X-Işınları kırınım (XRD) analizi .....	49
<b>BÖLÜM 6</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>50</b>
6.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizi.....	50
6.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) .....	51
6.3. Galvanostatik Çevrim Testleri .....	54
6.4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri .....	61
6.5. X-Işınları Kırınım (XRD) Analizleri .....	65
<b>BÖLÜM 7.</b>	
<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b>	<b>67</b>
7.1. Sonuçlar.....	67
7.2. Öneriler.....	68
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>71</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>81</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Copolimer	: Kompozit polimer
CV	: Çevrimsel voltametri
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMITFSI	: 1-etil-3-metil imidazolyum-bis(triflorometilsülfonil)imid
EV	: Elektrikli araç
GDL	: Gaz difüzyon tabakası
IL	: İyonik sıvı
LISICON	: Lityum süper iyonik iletken malzeme
LiTFSI	: Lityum triflorometilsülfonilimid
mA	: Miliamper
mAh	: Mili amper saat
mm	: Milimetre
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
nm	: Nanometre
OCV	: Açık devre potansiyeli
OER	: Oksijen yükseltgenme reaksiyonu
ORR	: Oksijen indirgenme reaksiyonu
PEM	: Polimer elektrolit membran
PEO	: Polietilen oksit
PVDF	: Polyvinylidene fluoride
PVDF-HFP	: Poly (vinylidene flüoride-co-hexafluoropropylene)
R	: Direnç
RTIL	: Oda sıcaklığı iyonik sıvısı
SEI	: Katı elektrolit ara yüzeyi
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi

SPE	: Katı faz elektrolit
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
TPFPB	: Trispentaflorofenilboran
V	: Voltaj
Wh	: Watt.saat
XRD	: X-ışınları kırınım difraksiyonu

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bir pilin Şarj-Deşarj esnasındaki elektrokimyasal evreleri.....	5
Şekil 2.2	Bir lityum iyon pilin şematik olarak çalışma prensibi.....	8
Şekil 2.3.	Bir lityum iyon pilin bileşenlerinin maliyet dağılımı.....	10
Şekil 2.4.	Elektrikli araçlar için kullanılan pillerin durumu.....	12
Şekil 2.5.	Şarj edilebilir bir lityum hava pilinin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi.....	13
Şekil 2.6.	Lityum hava pillerin dört farklı yapısı, hepsinde anot olarak lityum metal kullanıldığı varsayılmıştır. Üç sıvı elektrolitin temeli aprotik, sulu ve karışık aprotik-sulu sistemdir. Aynı zamanda tamamen katı hal elektrolitin mimarisi de verilmiştir. Prensip olarak bileşenler işaretli şekilde gösterilmiştir. Lityum anot üzerinde kendiliğinden oluşan SEI yapıları kesik çizgiler halinde verilirken yapay olarak oluşturulan SEI'ler kalın çizgilen halinde gösterilmiştir.....	20
Şekil 2.7.	Lityum metal-elektrolit ara yüzey seçimlerinin şematik çizimi. Elektrolitin redüksiyonu sonucu oluşan doğal ve yapay SEI oluşumu ve lityum iyon iletken seramik örnekte gösterilmektedir. Referans [54] ve [55]'ten uyarlanmıştır.....	22
Şekil 2.8.	Hava katotta oluşan kimyasal reaksiyonların şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.1.	EMITFSI iyonik sıvısının şematik olarak gösterilmesi.....	27
Şekil 4.1.	PS-PeO blok kompozit polimer elektrolit içerisine LiTFSI tuzu doplanmasıyla elde edilen bir sistemde lityumun dağılımını gösteren SEM resmi	32
Şekil 5.1.	EL-Cell GmbH pil test hücresi ve bileşenleri .....	37
Şekil 5.2.	Lityum hava test hücresinin bileşenleri ve montajının şematik gösterimi.....	38

Şekil 5.3.	Tipik Nyquist diyagramı evreleri.....	40
Şekil 5.4.	Model Editör.....	42
Şekil 5.5.	Şarj edilebilir bir pilin Bode ve Nyquist eğrileri.....	44
Şekil 5.6.	Bir pilin ilk devre modeli.....	44
Şekil 5.7.	Gamry marka Potentiostat/Galvanostat cihazları.....	45
Şekil 5.8.	Galvanostatik testler için kullanılan MTI-BST8 elektrokimyasal analiz cihazı.....	47
Şekil 5.9.	Jeol JSM-6060 LV elektron mikroskobu.....	49
Şekil 5.10.	X-ışını kırınım cihazı.....	49
Şekil 6.1.	Katkısız EMITFSI-LiTFSI elektrolitine ait 5 çevrimlik CV değerleri.....	50
Şekil 6.2.	EMITFSI-LiTFSI bazlı katkısız, polimer katkılı, polimer-seramik katkılı elektrolitlerle yapılan lityum hava pillerinin elektrokimyasal çevrim öncesi empedans değerlerinin ölçülmesi sonucu ortaya çıkan Nyquist eğrileri. a) Rint bölgesini temsil eden eğrilerin büyütülmüş şekilde gösterimi.....	52
Şekil 6.3.	Nyquist eğrileri için fitlenmiş eşdeğer devre modeli.....	53
Şekil 6.4.	a) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine ait ilk deşarj eğrisi b) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine ait 10 saat ile sınırlandırılmış şarj/deşarj eğrileri.....	55
Şekil 6.5.	a) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine PVDF eklenmesiyle elde edilen 10 saat ile sınırlandırılmış kapasite voltaj eğrileri b) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine PeO eklenmesiyle elde edilen 10 saat ile sınırlandırılmış kapasite voltaj eğrileri.....	57
Şekil 6.6.	a) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine PVDF ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> eklenmesiyle elde edilen 10 saat ile sınırlandırılmış kapasite voltaj eğrileri b) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine PeO ve Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> eklenmesiyle elde edilen 10 saat ile sınırlandırılmış kapasite voltaj eğrileri.....	59
Şekil 6.7.	Elektrokimyasal testler sonucu elde edilen karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.....	60

- Şekil 6.8. Çevrim öncesi ve çevrim sonrası GDL katodun her iki yüzeyinden alınan SEM görüntüleri a) Çevrim öncesi GDL katot b) EMITFSI-LiTFSI katkısız elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri..... 62
- Şekil 6.9. Çevrim öncesi ve çevrim sonrası GDL katodun her iki yüzeyinden alınan SEM görüntüleri a) Çevrim öncesi GDL katot b) EMITFSI-LiTFSI-PVDF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri c) EMITFSI-LiTFSI-PeO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri..... 63
- Şekil 6.10. Çevrim öncesi ve çevrim sonrası GDL katodun her iki yüzeyinden alınan SEM görüntüleri a) Çevrim öncesi GDL katot b) EMITFSI-LiTFSI-PVDF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri c) EMITFSI-LiTFSI-PeO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri 64
- Şekil 6.11. Elektrokimyasal çevrim öncesi ve çevrim sonrası GDL katot üzerinden alınan XRD analiz sonuçları..... 66

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	25 °C’de sulu çözeltilerdeki standart elektrot potansiyelleri. (SHE’a karşı Volt).....	7
Tablo 2.2.	Lityum hava pillerin, lityum iyon pillere göre avantajları.....	13
Tablo 5.1.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Elektrolitlerin Bileşenleri.....	35
Tablo 6.1.	Eşdeğer Elektrik Devresinde Fitlenmiş Direnç Değerleri.....	53



## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Lityum Hava Pilleri, EMITFSI, Kompozit Polimer Elektrolit, Polimerik ve İnorganik Katkılar.

Lityum hava pillerin teorik spesifik enerjisi, yaklaşık olarak 11000 Wh/Kg'lık bir değerle lityum iyon pillerden yirmi kat daha yüksektir. Fakat pratik olarak uygun bir güç kaynağı şeklinde kullanılmadan önce birçok zorluğun üstesinden gelinmesi gerekmektedir. Lityum hava pillerde elektrolitin önemi çok büyüktür ve özellikle elektrolit içerisindeki geri dönüşümlü oksijenin elektrokimyasını anlamak gerekmektedir. İyonik sıvılar, birçok üstün özellikleriyle beraber oda sıcaklığında ergimiş tuzlardır. İyonik sıvılara olan ilginin gün geçtikçe artmasının sebebi, birincil ve ikincil lityum pilleri ve kapasitörleri de içine alan yeni nesil uygulamalarda düşük uçuculuk, yüksek iyonik iletkenlik ve geniş elektrokimyasal aralığı göstermesidir.

Bu çalışmada, 1M 1-ethyl-3-methyl-imidazoliumbis (trifluoromethanesulfonyl) imide (EMITFSI) / Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI) içeren kompozit polimer elektrolitler, argon atmosferi altında bir glovebox içerisinde, viskoziteyi, iyonik iletkenliği ve termal özellikleri iyileştirmek amacıyla üretilmiştir. Boşluklu yapısıyla GDL (hava geçirimli tabaka) katot olarak kullanılmıştır. Bir lityum disk anot olarak kullanılırken, ECC-Air test hücresinde anot ile katotun birbirine temas edip kısa devre oluşumunu engellemek için cam fiber bir seperatör kullanılmıştır. Hücre, çevrimsel olarak 0,1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda, 1,5V-4,5V voltaj aralığında test edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri, eklenen PVDF, PEO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi polimerik ve inorganik katkıların, elektrolitin direnci üzerindeki etkisini incelemek üzere yapılmıştır. Elektrokimyasal testler sonrasında, GDL katodun morfolojisi, çevrim sırasında oluşan lityum bileşiklerini tespit etmek amacıyla taramalı electron mikroskobu ve x-ışınları kırınım analizi kullanılarak yapılmıştır.

# IMPROVING EMITFSI BASED NANOCOMPOSITE ELECTROLYTE FOR LITHIUM AIR BATTERIES

## SUMMARY

Keywords: Li-Air Battery, EMITFSI, Composite Polymer Electrolyte, Polymeric and Inorganic Additives.

Lithium-O<sub>2</sub> battery, with a theoretical specific energy of about 11000 Wh/Kg, twenty times as high as Li-ion battery, faces many challenges in development before it can become a practically appropriate power source. The role of electrolyte is very important in this system and in particular it is necessary to understand reversible O<sub>2</sub> electrochemistry in the electrolyte. Ionic liquids are molten salts at room temperature that have many unique properties. There has been continued increase of interest in ionic liquids because their properties make them preferred for many applications including batteries and capacitors. Their low volatility, high ionic conductivity, and large electrochemical window make them ideal candidates for next generation electrolytes for primary and secondary lithium batteries.

In this study, it was optimized composite-polymer electrolytes containing 1M 1-ethyl-3-methyl-imidazoliumbis (trifluoromethanesulfonyl) imide (EMITFSI) / Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI), which possessed low viscosity and high ionic conductivity and thermal properties, under dry argon atmosphere in a glove box. Porous electrode, Gas Diffusion Layer (GDL), was used as cathode, a lithium disk was used as anode while glass fiber was used as the separator in ECC-Air test cell. The cells were cyclically tested using 0.1 mA/cm<sup>2</sup> current density over a voltage range of 1.5–4.5 V. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements was applied to investigate the effect of the PVDF, PEO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on the resistivity of the electrolyte. After the electrochemical cycling test, the morphologies of the cathodes (GDL) were analyzed using scanning electron microscopy and X-ray diffraction patterns to determine occurring lithium compounds during cycling test.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Tüm dünyada bilim adamları büyüyen ulaşım yakıt ihtiyacı ve çevredeki sera gazlarının konsantrasyonunu azaltmak için çevreye duyarlı çözümler aramaktadır. Bu arayışların sonuçlarından birisi de Lityum Hava Pilleridir. Fosil yakıtlara yakın yüksek teorik kapasiteleri nedeniyle lityum hava pilleri 2020'li yıllarda elektrikli ve hibrit elektrikli araçlarda geleceğin enerji depolama bataryaları olarak değerlendirilmektedir. Lityum metal-hava pilleri, teorik olarak kilogram başına 10.000 watt-saatten daha fazla bir rakamla muazzam miktarda enerji saklayabilir. Bu değer, bugünün yüksek performanslı lityum-iyon pillerinin 10 katından bile fazladır. Ayrıca hidrojen yakıt hücreleri gibi diğer enerji depolama aygıtlarından da fazladır. Hücre içinde ikinci bir reaktant içermesi yerine, bu piller onları hafif ve kompakt hale getiren ve ihtiyaç duyulduğunda kullanılabilen havadaki oksijen ile tepkimeye girerler. Eğer lityum-hava pilleri hızlı şarj ile petrole eşit olsaydı yenilenebilir bir enerji kaynağı olmayan fosil yakıtlara hiç bir ihtiyaç kalmazdı [1].

Elektrikli otomobillerle gündemimize giren çevreci ulaşım, lityum-iyon ve nikel metal hidrit gibi pil paketleri tarafından desteklenirken, araçların daha uzun ve daha hızlı kullanmasını sağlayacak bir pil karışımı aramaya hala devam etmektedir. Pil teknolojisinde bulunan mevcut araştırmacılar, geleneksel lityum iyon pillerine göre enerji yoğunluğunu üç katına çıkaracak potansiyeli bulunan yeni nesil lityum-hava pili oluşturmada önemli mesafe kat etmiştir. IBM (International Business Machines) ve General Motors da dahil olmak üzere birçok şirket, bu teknolojiden daha fazla yararlanmak için sabırsızlanmaktadır [2].

IBM, enerji şebekesi ve ulaşım için lityum-hava pilleri geliştireceğini duyurup bu hedefe 10 yıl içerisinde ulaşılacağını açıkladı. IBM yöneticileri, şirketin doğrudan pil işine girmesinin pek mümkün olmadığını, fakat ultra hafif pil teknolojisi ile donanım ve sistem tasarımı uzmanlığından tam olarak faydalanacakları bir ortaklık arayışı

içinde olduklarını söylediler. General Motors elektrikle çalışan araçların, sürdürülebilir kişisel ulaşımı sağlamak için en iyi uzun vadeli çözümü sunduklarına inanıyor. Bu kapsamda elektrikli araç teknolojisi alanında devrim olabilecek bu lityum-hava pillerinin araştırmalarını başlatmış durumdadırlar. MIT (Massachusetts Institute of Technology) araştırmacılarından bir ekip şu anda mevcut bir pilin enerji yoğunluğunu üç katına kadar çıkaracak bir teknoloji üzerinde önemli bir ilerleme kaydetti. MIT bilim adamları, lityum-hava hücrelerde standart karbon elektrotları için altın ve platin nano partiküllerini yer değiştirdiklerinde, çok daha yüksek verim elde etmeyi başardıklarını açıkladılar. Bu buluş MIT için, araştırmalarının lityum-hava pillerinin lityum-iyondan 3 katı enerji yoğunluğuna sahip olduğunu göstermesine öncülük etmesi bakımından yeterince önemlidir. Bu bile tek başına ileriye dönük büyük bir adımdır [3].

Lityum-hava (aynı zamanda lityum-oksijen olarak da bilinir) pilleri, prensip olarak lityum-iyon pillerine benzer. Bu teknoloji sınırsız bir katot reaktantı olarak oksijen ile teorik olarak otomotiv pilleri için çok umut verici olsa da, bataryanın kapasitesi lityum anot ile sınırlıdır. Lityum-hava pilleri hala geliştirilme aşamasında ve henüz ticari olarak mevcut değildirler. Mevcut olduklarında, bu piller lityum-iyon pillerinden 5 ila 10 kez daha fazla bir enerji depolama kapasitesine sahip olacaklardır.

Lityum-hava pilleri, daha hafif katot ile oksijenin ortamda serbestçe mevcut olması ve pilde depo edilmesine gerek olmaması nedenleriyle daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olabileceklerdir. Bu teknoloji neredeyse bir tank benzin kadar enerjiyi depolama potansiyeli ve lityum-iyon pillerinden 5 ila 10 kat daha fazla bir enerji depolama kapasitesi sağlamaktadır. Bu durumun, lityum-hava pili ile çalışan arabalara şarja ihtiyaç duymadan daha fazla yol gitmesine olanak sağlaması bekleniyor [4].

1990'lı yılların ortalarında K.M. Abraham ve arkadaşları; bir Li negatif elektrot anot ile birlikte gözenekli bir pozitif karbon elektrot katodu ve polimer elektrolit kaplı bir jel kombinasyonundan, ilk pratik suda çözünmeyen lityum-hava pilini ortaya çıkardılar. Dünyanın ilk katı halli, şarj edilebilir lityum-hava pilini geliştirmek için

krediyi Dayton Araştırma Enstitüsü'nde bulunan mühendisler aldı. Piller, diğer lityum şarj edilebilir pillerin alev alma ve patlama riskleri göz önüne alınarak dizayn edildi ve hibrid ile elektrikli araçları da içeren bir dizi sanayi uygulamaları için büyük boyutlu şarj edilebilir lityumların gelişiminin önünü açtı. Suda çözünmeyen bir elektrolit kullanan bir hüce tasarımı ile birlikte alkali sulu elektrolitlere dayalı geçmiş lityum-hava pillerinin Li anodunun parazitik korozyon reaksiyonlarını azaltılmıştır. Suda çözünmeyen elektrolit tabanlı hüce tasarımı ayrıca, Li-hava sisteminin güvenlik kaygılarının da üstesinden gelmektedir [5].

Mevcut lityum-hava pilleri katottaki reaksiyonların katı ürünlerinin geri dönüşümsüz birikimi sorunu ile karşı karşıyadır. Lityum-iyon pilleri, 300 ile 500 arasında şarj-deşarj döngüsüne sahipken, bu durum lityum-hava pilleri için henüz bilinmemektedir. Verimli geri dönüşüm çabalarıyla bile, tek başına otomobil endüstrisi, dünya çapında her arabayı çalıştırmak için benzinli motor yerine büyük miktarda lityuma gereksinim duyacaktır. Bu durum lityum-hava pilleri için önemli bir sınırlamadır.

Önerilen yüksek lisans tezi kapsamında oldukça yüksek iyon iletkenliği nedeniyle 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMITFSI) esaslı iyonik çözücüler, çok önemli Li tuz çözücüsü olarak tavsiye edilmektedirler. Fakat metalik Li anodu önemli derecede korozyona uğratmaları ve dolayısıyla düşük çevrim ömürleri nedeniyle kullanımları kısıtlanmaktadır. Bu tez çalışmasında lityum hava pillerde kullanılan EMITFSI iyonik çözücüsü içerisinde LiTFSI tuzu çözülerek elektrolitler üretilmiştir. Üretilen elektrolitlere, katot malzemesinde gözeneklerin kapanmasını engellemek ve anodun korozyon dayanımını artırmak amacıyla, polimerik (PeO, PVDF) ve inorganik nano seramik tozlar ( $Al_2O_3$ ) eklenmiştir. Bu sayede pilin kapasitesinin ve elektrokimyasal kararlılığının artırılması hedeflenmiştir.

## **BÖLÜM 2. LİTYUM PİL TEKNOLOJİLERİ VE GELİŞİMİ**

### **2.1. Giriş**

Günümüzde, neredeyse tüm teknoloji ürünleri bir elektrik akımı tarafından beslenmektedir. Hatta modern bir içten yanmalı otomobilin motorunu başlangıçta çalıştırabilmek için ihtiyaç duyulan elektrik akımı pil tarafından sağlanmaktadır. Elektrik tüketimi modern toplumun varlığı için ciddi anlamda önem kazanmıştır ve böylece insanlar durmak bilmeden pil teknolojilerinin gelişimini takip etmiştir. Bir pilin en çekici özelliği, nerede olursa olsun ve nereye giderse gitsin insanoğlunu taşımak için elektrik gücüyle bir araç sağlamasıdır. Diz üstü bilgisayarlar, telefonlar, kameralar, sivil ve askeri alanlarda kullanılan iletişim araçları gibi taşınabilir özellikli cihazların gün geçtikçe yaygınlaşması, pil teknolojisine olan talebi daha da arttırmaktadır. Ayrıca rüzgar ve güneş enerjisi gibi modern ilerlemelerde rüzgarın esmediği zamanlarda veya gün ışığının olmadığı anlarda da enerjilerinden faydalanabilmek için, enerjilerini depolamak adına pillere ihtiyaç duyulmaktadır. Son olarak bahsetmek gerekirse, ileri teknoloji taşıma sistemlerinde araçların itme gücü ihtiyacı piller vasıtasıyla sağlanır ve bu da pilleri vazgeçilemez bir enerji kaynağı haline getirmiştir.

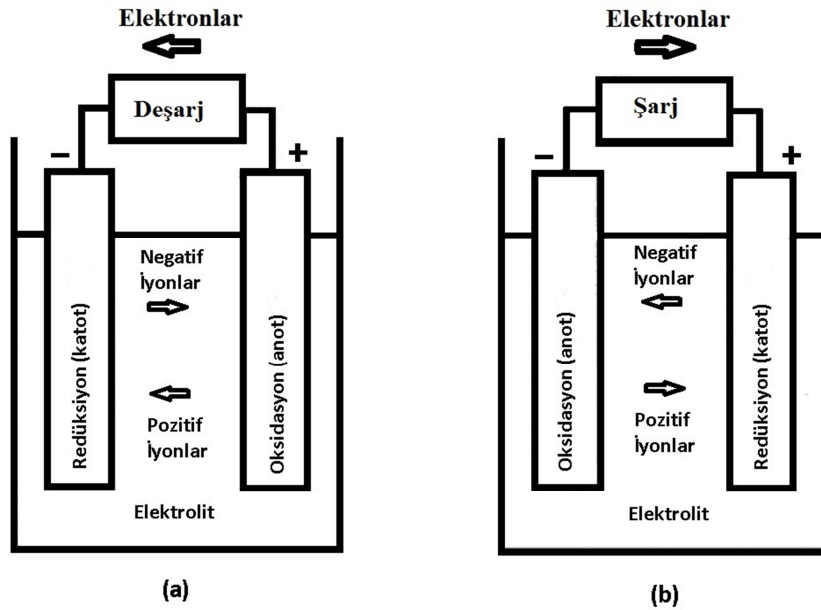
Toplumlar her ne kadar mevcut pil teknolojileriyle kullanılan elektrikli araçları geliştirmeye başlamış olsa da, bazı engeller bu gelişmeleri tam benimseme açısından kısıtlar niteliktedir. Bunlardan biri, fosil yakıt tüketiminin çevresel etkisi, bir diğeri ise gelişmiş pil teknolojilerinin maliyet ve performans ilişkileridir. Şu an itibariyle, bu hususların gelecekteki durumu sadece tahmin edilebilir niteliktedir [6].

## 2.2. Pil Teknolojisi

Bir pil, elektrik enerjisi üretebilmek için gerekli olan kontrollü oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarını sağlar. Pilin içerisindeki polar elektrotların üzerindeki aktif malzemeler, sıkıştırılmış kimyasal enerjiyi elektrik enerjisini çevirirler. Elektronlar negatif elektrottan pozitif elektroda hareket ederler. Bu işlem bir dış devre üzerinden gerçekleşir ve iyonların elektrotların içinden akmasıyla deşarj reaksiyonu tamamlanır. Bir pil hücresi dört ana bileşenden oluşur [7].

- 1- Anot (Negatif Elektrot). Deşarj sırasında elektronları verir (veya oksidasyon reaksiyonuna maruz kalır).
- 2- Katot (Pozitif Elektrot). Deşarj sırasında elektronları alır (veya redüksiyon reaksiyonuna maruz kalır).
- 3- Elektrolit. Elektrotlar arasındaki iyonların akışını kolaylaştırır ve sonuç olarak reaksiyon kinetiklerini kontrol eder.
- 4- Separatör. Elektrotların birbirine değip kısa devre yapmasını engellemek için gerekli izolasyonu sağlar.

Şekil 2.1’de, şarj-deşarj oluşum prosesi sırasındaki şarj edilebilir bir pil hücresi gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Bir pilin Şarj-Deşarj esnasındaki elektrokimyasal evreleri

Bir reaksiyonun teorik voltajı, girenlerin ve ürünleri Gibbs serbest enerjisi arasındaki fark ile belirlenir.

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reaksiyon}} = \sum \Delta G^{\circ}f_{(\text{ürünler})} + \sum \Delta G^{\circ}f_{(\text{girenler})} \quad (2.1)$$

$$\Delta G^{\circ} = nFE \quad (2.2)$$

E= Hücre voltajı

n= Reaksiyon esnasında tüketilmiş elektron sayısı

F= Faraday sabiti (bir mol elektronun yükü (96500 C) )

Bir hücrenin kapasitesi, Coulombs veya amper-saat olarak da bilinen bir reaksiyon içeren toplam şarj miktarıdır. Genellikle kapasiteler, aktif malzemenin kütlesi baz alınarak normalize edilir ve gram başına düşen miliamper-saat (mAh/g) olarak tanımlanır. Bu da spesifik kapasite olarak adlandırılır. Pilin spesifik enerjisi,  $S_E$ , Wh/kg olarak verilir ve sistemin voltajıyla spesifik kapasitesinin çarpılmasıyla hesaplanır.

$$S_{E(\text{Spesifik Enerji})} = \text{Voltaj (E)} \times \text{amper-saat (Ah)} \quad (2.3)$$

Pil gücü C oranlarında ölçülen akımın bir fonksiyonudur. 1C oranı, tam olarak bir saat içerisinde boşalması gereken akım miktarı olarak tanımlanır. Yüksek hücre voltajlarına sahip hafif anot ve katot malzemeleri, büyük enerji elde edilmesine olanak sağlar. Standart hidrojen elektroda (SHE) karşı çeşitli redoks çiftleri için standart redoks potansiyelleri tablo 2.1’de gösterilmiştir [8].

Lityum (Li) en yüksek negatif potansiyel gösteren güçlü bir indirgendir. Flor (F) ise en yüksek pozitif potansiyeli ile güçlü bir oksitleyicidir. Bir Lityum-Flor redoks çifti en yüksek teorik voltajı verir ama ne yazık ki bu elementler bir araya geldiklerinde oldukça şiddetli bir tepkime gösterirler. Günümüzde pil araştırmacıları, en yüksek elektropozitiviteye sahip element olarak bilinen (SHE’na karşı 3,04V ) ve aynı zamanda en hafif metal olma özelliğini taşıyan lityum metali üzerine odaklanmışlardır. Sonuç olarak, lityum bazlı pil sistemleri son derece yüksek enerji yoğunluklarına sahiptirler.



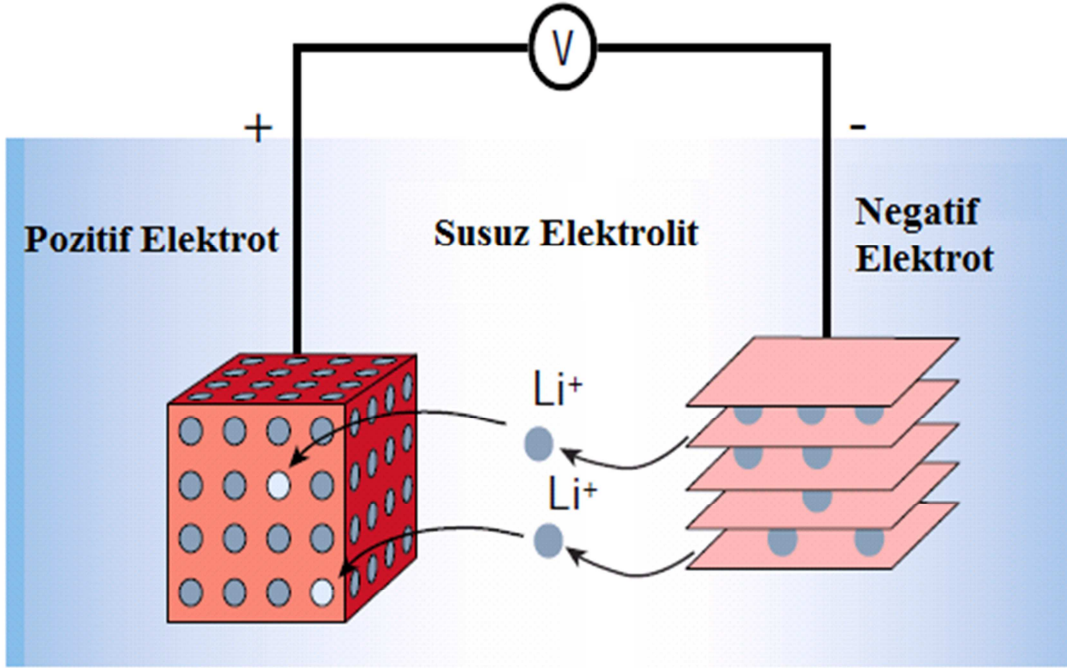
Tablo 2.1. 25 °C'de sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri. (SHE'a karşı Volt)

Elektrot	Oksidasyon Reaksiyonu	Standart Potansiyel (Volt)		
Li   Li <sup>+</sup>	Li $\longrightarrow$ Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+3.040	İndirgeyici	
K   K <sup>+</sup>	K $\longrightarrow$ K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+2.924		
Ca   Ca <sup>2+</sup>	Ca $\longrightarrow$ Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+2.870		
Na   Na <sup>+</sup>	Na $\longrightarrow$ Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+2.710		
Al   Al <sup>3+</sup>	Al $\longrightarrow$ Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1.660		
Zn   Zn <sup>2+</sup>	Zn $\longrightarrow$ Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.762		
Fe   Fe <sup>2+</sup>	Fe $\longrightarrow$ Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.441		
Cd   Cd <sup>2+</sup>	Cd $\longrightarrow$ Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.403		
Ni   Ni <sup>2+</sup>	Ni $\longrightarrow$ Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.236		
Sn   Sn <sup>2+</sup>	Sn $\longrightarrow$ Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.140		
Pb   Pb <sup>2+</sup>	Pb $\longrightarrow$ Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.126		
Pt   H <sub>2</sub>   H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> $\longrightarrow$ 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0.000		
Cu   Cu <sup>2+</sup>	Cu $\longrightarrow$ Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.337		Yükseltgeyici
Ag   Ag <sup>+</sup>	Ag(s) $\longrightarrow$ Ag + e <sup>-</sup>	-0.799		
Hg   Hg <sup>+</sup>	Hg(l) $\longrightarrow$ Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.920		
Cl <sub>2</sub>   Cl <sup>-</sup>	2Cl <sup>-</sup> $\longrightarrow$ Cl <sub>2</sub> (g) + e <sup>-</sup>	-1.359		

Lityumun, yüksek voltaja, yüksek kapasiteye sahip olması (3,86 Wh/kg) ve geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilirliği, onu hem birincil hem de ikincil piller için ideal bir elektrot malzemesi haline getirmiştir. Lityum anotlar birincil piller için yeterince güvenilir olmasına rağmen, şarj edilebilir piller için aynı durum söz konusu değildir. Şarj edilebilir pillerin şarj prosesi esnasında metalik lityumun yüzeyi orijinalinden daha geniş yüzey alanına sahip poroz yapıdaki bir tabaka ile kaplanır. Pilin tekrar eden şarj ve deşarj reaksiyonlarında yüzey alanının artmasıyla, metalik lityumun termal kararlılığı azalır. Lityum anot üzerinde oluşan yüksek yüzey alanına sahip lityum dendritler seperatör boyunca büyüyerek katoda ulaşırlar. Böylece hücre içerisinde kısa devre oluşum riski ortaya çıkar.

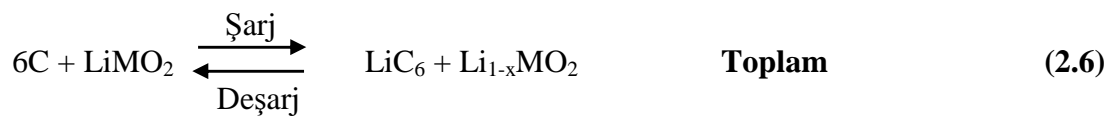
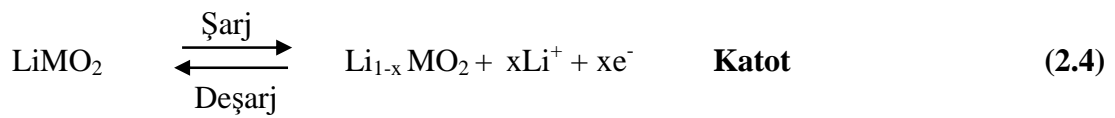
Metalik lityumun giderilmesi ve yerini iyonik lityumun (Li<sup>+</sup>) alması bu problemlerin çoğunu çözmektedir. Lityum iyon konsepti metalik lityumun yerini grafit gibi interkalasyon bileşenlerinin almasını içermektedir. Karbon bazlı anot malzemeleri elektrot/elektrolit yüzeyini kararlı hale getirir ve lityum metalinin çalışma voltaj aralığı dışında çalışma olanaklarını da sağlar. Tipik katot interkalasyon bileşenleri

$\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve  $\text{LiFePO}_4$  gibi geçiş metal oksitleridir. Bu katot malzemeleri, katotları içerisinde lityum metali içerirler buna bağlı olarak şarj sırasında lityumun harcanması ve deşarj sırasında geri kazanılmasıyla yüksek valanslı oksidasyona maruz kalırlar [9]. Şarj edilebilir bir lityum iyon pil Şekil 2.2’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Bir lityum iyon pilin şematik olarak çalışma prensibi [10].

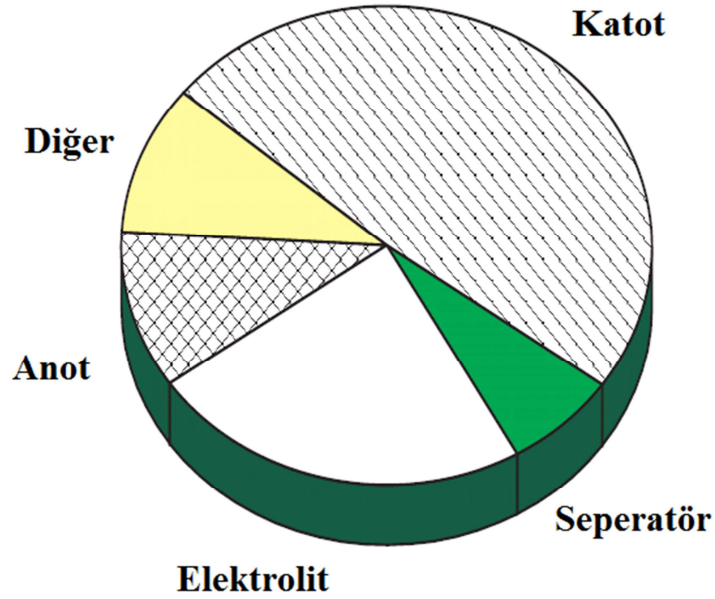
Şarj prosesi sırasında lityum, katottan ( mesela  $\text{LiCoO}_2$  gibi bir lityum metal dioksit ) elektrolit boyunca göç eder ve grafit anot ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) içerisine katılır. Deşarj esnasında ise lityum anottan çıkar ve katoda taşınır.



Katot interkalasyon elektrot malzemeleri Co, Mn, Ni, Fe gibi geçiş metalleri içerirler (M) ve  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve  $\text{LiFePO}_4$  gibi bileşikler de belirgin örnekleridir. Lityum iyon piller, pil teknolojisinde en gelişmiş sistemlerden biri olmasına rağmen sorunsuz değillerdir. Tam şarjda grafit, her hekzagon başına sadece bir lityum ( $\text{LiC}_6$ ) ihtiva edebilir.

Sonuç olarak lityum anot kapasitesi yaklaşık olarak %90'lık bir oranla, grafit için elementel Li durumunda 3861 Ah/g'dan 372 mAh/g'a dūřer [11]. İ direnç, hücresinin çevrim ömrü boyunca artar. Bunun sebebi ise elektrolit ve elektrotlar arasında gerçekleşen, lityum iyon transferini ve hücresini azaltan reaksiyonlardır [12, 13]. Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde artan kimyasal reaksiyonların bir sonucu olarak artan sıcaklık sebebiyle pil ömrü büyük ölçüde azalır [14, 15]. Uzun süreli depolama sağlanması kimyasalların ve malzemelerin yıpranma eğiliminden dolayı bir sorundur. 2006 yılında Dell marka dizüstü bilgisayarların bir sürümünde çıkan bazı yangınlar, Dell Lityum iyon pillerinin benzeri görülmemiş bir şekilde geri toplanmasına sebep olmuştur. Bu tür olaylar daha güvenilir lityum iyon pillerin üretilmesine ihtiyacın olduğunu ortaya çıkarmışlardır.

Pillerin fiyatı, özellikle elektrikli araçlarda itme gücü olarak kullanılan büyük piller için kaygı oluşturmaktadır. Petrolün bir kilogramı ortalama 20 Wh/kg pratik enerji verirken maliyeti yaklaşık olarak 0,53 dolardır. Bu da lityum iyon pillerin maliyetiyle karşılaştırıldığı zaman çok azdır. şekil 2.3'de Argonne National Lab. tarafından yapılan bir çalışma sonucu bulunan, maliyeti yaklaşık olarak 158 dolar olan ve herbir 100 Ah'lık hücre için 100 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahip bir lityum iyon pilin bileşenlerinin maliyet dağılımı gösterilmektedir.



Ş ekil 2.3. Bir lityum iyon pilin bileş enlerinin maliyet dağı lım ı [16].

Bu tür bir pil için pahalı katotların maliyet oranı % 50'dir ve diğ er bileş enlerin maliyetine oranla yaklaşık iki kat daha fazladır. Araşt ırmalar, ucuz maliyetli yüksek ö mürlü malzemelerin geliştirilmesi yönünde odaklanılmıştır. Özellikle elektrot malzemelerinin geliştirilmesi lityum pillerin maliyetinin azaltılmasında anahtar rol oynamaktadır. Bu bağ lamda, Lityum hava pilleri, elektroaktif elemen olan  $O_2$ 'nin ücretsiz ve çevre dostu olması açısından oldukça umut vericidir.

## 2.3. Lityum Hava Pilleri

### 2.3.1. Lityum hava pillerinin tarihi

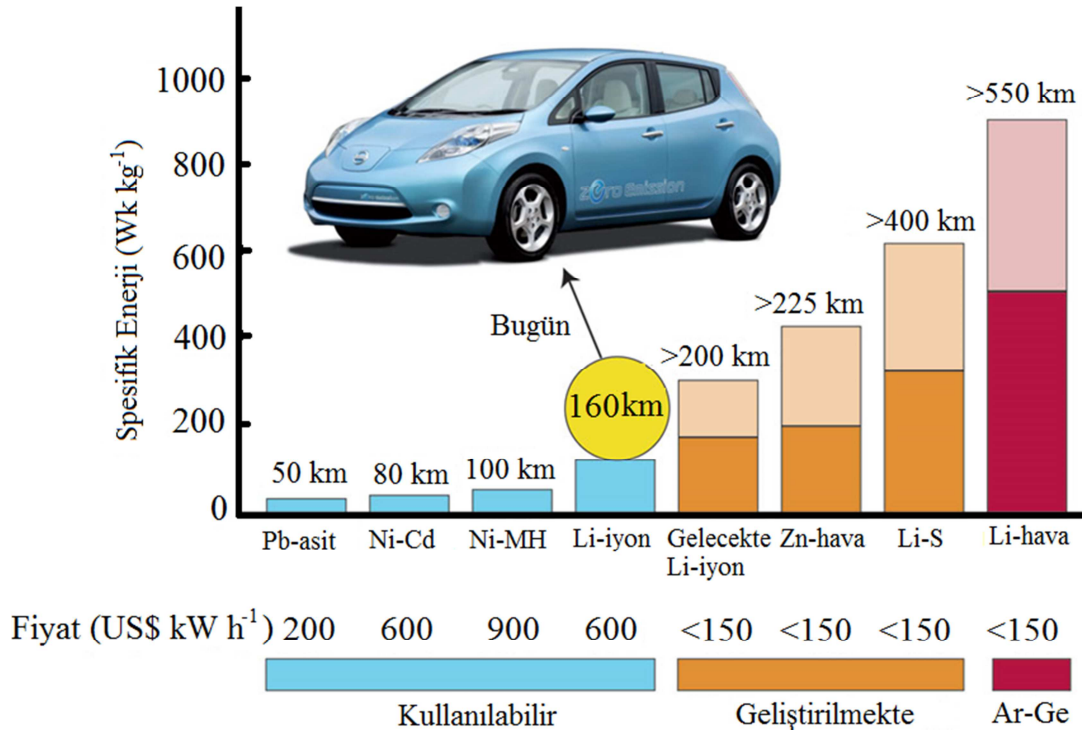
Dünya genelinde petrol yataklarının gün geçtikçe tükenmesinden kaynaklanan enerjik krizler, iklim değışiklikleri ve hava kirliliğ i, son zamanlarda insan ođ lunun karşı karşıya olduğu en önemli sorunlardan bazılarıdır. Otomobil endüstrisi, bahsi geçen sorunların çözümünde oldukça kritik rol oynamaktadır. Çünkü araba kullanımıyla, bir taraftan petrol ürünlerinin enerjisinin büyük bir kısmı tüketilir, diğ er taraftan emisyonların iki türünün üretilmesine sebep olur. Bunlardan biri karbondioksit, diğ eri ise iklim değışikliğ ine sebep olan ve yerel ölçekte insan sağ lığ ı açısından zararlı olan hava kirleticisi sera gazlarıdır. Mesela, Almaden Araşt ırma

Merkezinin (Almaden Research Center) 2010 IBM raporuna göre, Amerika’da petrol ürünlerinin % 63’ü hafif araçlar tarafından tüketilmektedir. Aslında, Avrupa Çevre Ajansı (EEA report “Greenhouse gas emission trends and projections in Europe 2009”) sera gazı emisyonlarının yaklaşık % 20’sinin nakliye ile ilgili olduğunu bildirmiştir [17].

Pil ile çalışan araçların geliştirilmesi, bu sorunları çözmek için en iyi yol olarak kabul edilmektedir. Elektrik enerjisinden faydalanmak sadece petrol kaynaklarının kullanımını azaltmakla kalmaz, aynı zamanda petrol tüketiminden kaynaklanan karbon emisyonu üretimini ortadan kaldırır. Bu senaryo, yenilenebilir enerji kaynaklarının ( güneş, rüzgar, hidroelektrik ) geliştirilmesi ile güçlü bir şekilde bağlantılıdır. Bu vasıta ile sera gaz emisyonlarının azaltılması için gerekli elektrik enerjisinin üretilmesi mümkün kılınmaktadır [18].

Elektrikli araçların (EV) temeli olarak, pillerin yüksek spesifik enerjisi ve çıkış gücü, yüksek şarj/deşarj verimliliği, yüksek çevrim ömrü ve güvenilirlik gibi performans gereksinimlerini karşılamak gerektir. Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunlukları ve güvenilir bir şekilde şarj edilebilirlikleri açısından elektrikli araçlar için en umut verici enerji kaynakları olarak kabul edilmektedir. Lityum pillerde yaşanan hızlı gelişmeler, kapasite ve araç yelpazesindeki dinamik başarılar oldukça umut vericidir. Bu gelişmelerden bazıları aynı zamanda ticari elektrikli otomobillerin üretiminde uygulanmıştır [19]

Bununla birlikte, elektrikli araç uygulamaları için üretilen ticari lityum iyon pillerin, ağırlık, yüksek maliyet ve özellikle katot malzemelerinin yüksek toksisitesi açısından bazı dezavantajları bulunmaktadır. Otomobil endüstrisi, yüksek enerji yoğunluğuna sahip aynı zamanda daha düşük maliyetli pillere ihtiyaç duymaktadır. Ne yazık ki, lityum iyon pillerin maksimum enerji yoğunluğu interkalasyon kimyasına sahip elektrot malzemeleri nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle, bu tür piller uzun mesafe elektrikli araçları için tatmin edici değildir. Bunun için daha fazla enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, düşük maliyet ve güvenilirlik açısından geliştirilmeleri gerekmektedir [20]. Şekil 2.4’de enerji yoğunlukları açısından bazı pillerin sınıflandırılması gösterilmektedir.



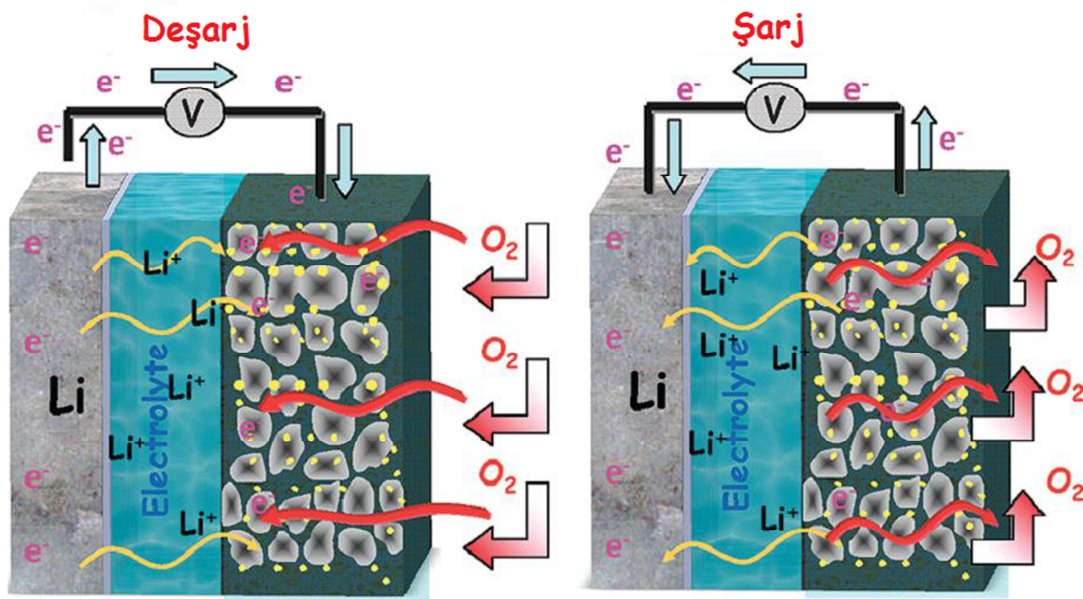
Şekil 2.4. Elektrikli araçlar için kullanılan pillerin durumu [21].

İkinci nesil lityum iyon pillerde enerji yoğunluğunun ( 200 Wh/kg'dan 300 Wh/kg'a) neredeyse iki katına çıkarılmasına rağmen, bu pilleri daha da geliştirmek adına birçok çalışma yapılması gerekmektedir. Örnek olarak, bir arabanın 800 km yol gidebilmesi için gerekli enerji yoğunluğu 1 KWh/kg'dan fazla olmalıdır. Aynı şekilde arazi araçlarında gereken güç yoğunluğu 500 W/kg'dan büyük olmalıdır. Bu yüzden yüksek enerji yoğunluklu ve spesifik kapasiteli piller, otomobil üretim dünyası açısından çok acil bir gereksinimdir. Lityum hava pillerinin, son derece yüksek enerji yoğunluğu ( Lityum iyon pillere kıyasla 5 ile 10 kat arasında daha fazla: >5000Wh/kg ), akım aralığı ve düşük maliyeti açısından uzun vadeli bir çözüm sağlaması beklenmektedir. Bu sebeple lityum iyon pillere en iyi alternatif olarak düşünülmektedir. Tablo 2.2'de lityum hava pillerinin, lityum iyon pillerine göre avantajları gösterilmektedir.

Tablo 2.2. Lityum hava pillerin, lityum iyon pillere göre avantajları

Pil	Ağırlık	Maliyet	Spesifik Enerji Wh/kg (pratik olarak)	Emniyet (Diğer Ticari Pillere Göre)
Lityum İyon	Ağır	Pahalı	100-200	Yüksek
Lityum Hava	Hafif	Ucuz	>2000	Daha Yüksek

### 2.3.2. Lityum hava pillerinin çalışma prensibi



Şekil 2.5. Şarj edilebilir bir lityum hava pilinin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi [22].

Lityum hava pilleri çalışma prensibi olarak, Şekil 2.5’de gösterildiği gibi lityum iyon pillere benzemektedir. Ancak, lityum hava pillerinde, lityum iyon pillerin geleneksel ağır bileşiklerinin yerine, bir lityum anottan ve atmosferik oksijeni taşıyan karbon esaslı hava katottan meydana gelen elektrokimyasal bir oluşum söz konusudur. Oksijenin çok hafif olan bu katot içerisinde serbestçe dolaşabilmesinden dolayı, çok daha yüksek enerji yoğunlukları elde edilir. Lityum hava pillerinin bir önemli özelliği, açık hücre yapısından dolayı, katot malzemesi havadan yeterli miktarda oksijeni kullanabilir. Açık hücre yapısının bir gerekliliği olarak lityum hava pillerin kullanılmadan önce kurutulması ve filtrelenmesi gerekmektedir. Lityum hava pillerinin performansı birçok faktöre bağlıdır:

- i) Katalizör seçimleri [23].
- ii) Elektrolit bileşimleri [24].
- iii) Hava elektrotların makro yapısı [25, 26].
- iv) Karbon bazlı malzemelerin mikro ve çoğunlukla nano yapısı [27] ve çeşitli hücre tasarımları [28, 29].

Dolayısıyla, lityum hava pil teknolojilerinin geliştirilmesinde kullanım ömrü ve emniyet üzerine odaklanılmıştır.

Lityum hava pilleri susuz polimer elektrolitlerle beraber ilk 1996 yılında bildirilmiştir [30]. Bu pil sisteminde, çalışma voltaj aralığı (teorik olarak 2,9-3,2 V) sulu elektrolitlere nazaran daha yüksektir. Ancak deşarj reaksiyon ürünleri olan ve çok çabuk oluşan  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  gibi çözünemeyen ürünler, katot üzerine birikir ve sonraki katalitik oksijen redüksiyon reaksiyonlarını engeller. Bunun yanında lityum hava pilleri, teorik katot kapasitesinin çok yüksek olmasından dolayı ( $1600 \text{ mAhg}^{-1}$ ) çok caziptir. Ek olarak, sıvı elektrolitle beraber iletken karbon üzerinde görülen deşarj kapasitesi  $2120 \text{ mAhg}^{-1}$ 'lık bir değerle mükemmeldir [31]. Sonuç olarak yeni pil malzemelerinin (elektrotlar, koruyucu katmanlar ve elektrolitler) çalışılması ve sentezlenmesi lityum hava pillerinin geliştirilmesinde hayati bir öneme sahiptir. Bu da elektrikli araçların performans ve maliyet açısından geliştirilmesinde büyük öneme sahiptir.

### 2.3.2.1. Hava katot

Lityum iyon pillerle karşılaştırıldığında lityum hava pilleri, oksijen girişine ve akışına olanak sağlayacak şekilde dizayn edilmelidir. Hücrenin, muhtemel zehirli atmosferik bileşenlerin girmesine karşı engellenmiş, verilen oksijenin de kurutulmuş olması gerekmektedir. Aprotik lityum hava pilleri için, karbon bazlı elektrot üzerine  $\text{Li}_2\text{O}_2$  gibi reaksiyon ürünlerinin çökmesi, oksijen yolunun tıkanmasıyla ve pilin kapasitesinin sınırlanmasıyla sonuçlanır. Bu yüzden, optimum hava katodun dizayn edilmesi çok önemlidir. Hızlı oksijen difüzyonuna olanak sağlayacak mikron boyutlarında açık boşluklara sahip olmalıdır. Bozunmadan ve deşarj ürünlerinin aşırı büyümesinden kaynaklanan kimyasal yol olan boşlukların tıkanmasını engellemek ve



$\text{Li}_2\text{O}_2$  ve  $\text{LiO}_2$  gibi reaksiyon ürünlerini katalize etmek için uygun katalizörler seçilmelidir. İyi bir hava katot için bazı gereksinimler bulunmaktadır. Bunlar; reaksiyon ürünlerini (lityum oksitler) depolamak için yeterli hacim, geniş aktif yüzey alanı, şarj/deşarj için uygun katalizör, oksijenin, elektronların ve  $\text{Li}^+$  iyon transferinin sağlanması için mikro/nano yapılar.

### 2.3.2.2. Anot

Lityum metali, hafifliği ve son derece yüksek enerji yoğunluğu ve spesifik kapasitesi sebebiyle lityum hava piller için anot olarak kullanılmaktadır. Fakat lityum metalini direkt olarak folyo şeklinde anot malzemesi olarak kullanmak zordur. Çünkü şarj çökmesi sırasında lityumun yüzeyinde dendritik büyümeler meydana gelmektedir. Pil çevriminden sonra oluşan lityumun saçaklı dendrit (dendrite/moss) yapısı, anot ve katot arasında kısa devre oluşmasına yol açar. Bu da lityum metal bazlı ikincil pillerin, uzun çevrim ömrünün geliştirilmesinde büyük bir sorun teşkil eder [32, 33]. Metal tabakada dendrit oluşumu, metal-elektrolit ara yüzeyindeki dengesiz akım dağılımından kaynaklanmaktadır. Lityum organik bir çözücünün içine daldırıldığı zaman, yüzeyinde kendiliğinden ve ani bir şekilde reaksiyon meydana gelir ve ince lityum iyon iletken bir film oluşur. Reaksiyon lityum ve çözücü arasında devam eder. Lityum tuzlarının çok tabakalı olarak çökmesi, lityum ve çözücü arasında bir kütle difüzyon bariyeri oluşturur. Bu da reaksiyon kinetiğini engelleyip daha sonraki çevrimlerde lityumun korozyona uğramasını önler [34]. Bu pasivasyon (pasifleştirici) tabakası SEI (solid electrolyte interface - katı elektrolit ara yüzeyi) olarak da bilinir ve kırılabilir ve heterojen bir yapının oluşmasına sebep olur. Lityumun tekrarlı bir şekilde birikmesi ve çözünmesi yapıda hatalar meydana getirir.

Lityum anodun kararlılığını artırmak için, dendrit oluşumunu engellemek adına çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır. Örneğin; homojen, yüksek lityum iyon iletken özelliği olan yapay koruyucu tabakalar yardımıyla lityum koruma altına alınır. Bunun için ilk yaklaşım, polimer elektrolitlerin kullanımıyla başlamıştır. Bu umut verici yolla, lityum dendrit oluşum sorununu en aza indirmek amaçlanmıştır. Amerika'da bulunan Seeo, Inc. şirketi, lityum-metal bazlı piller için yeni iki ve üç bloklu kompozit polimer elektrolitler geliştirmektedir [35]. İkinci bir yaklaşım ise,

katı durum elektrolit olarak, lityum iyon iletken camlar veya seramik malzemeler kullanılmaktadır. Lityum metali korumak adına en güncel ve yaygın olarak kullanılan lityum iyon iletken tabaka LISICON (Lityum süper iyonik iletken malzeme)'dur [36]. Bu tür LISICON seramikler, lityum metalin kirlenmesine karşı son derece yüksek izolasyon sağlamasına rağmen, kırılabilirler, pahalıdır ve sadece küçük tabakalar halinde üretilirler. Bu tabakalar, mekanik bütünlüğü sağlamak için genellikle nispeten incedir (birkaç yüz mikro metre kalınlığında). Bu da yüksek lityum iyon iletkenliğine ve daha iyi güç yoğunluklarına olanak sağlar. Ek olarak, bu malzemelerin doğası gereği kırılabilirlikleri, potansiyel olarak şarj-deşarj döngüsünde engelleyici hatalara (çatlaklar) neden olabilir ve anot yüzeyi üzerinde parazitik reaksiyonlara yol açar. Dendrit sorununu çözmek için üçüncü yaklaşım, anodun yüzey alanını olabildiğince büyütmektir. Çünkü daha büyük yüzey alanı dendrit oluşumunu bastırabilir [37].

### **2.3.2.3. Elektrolit**

#### **2.3.2.3.1. Elektrolit, çözücü ve tuz**

$\text{LiPF}_6$  ve  $\text{LiTFSI}$  gibi tuzların farklı çeşitleri lityum hava pil elektrolit sistemlerinde kullanılmaktadır. Lityum hava pillerde dört farklı çözücü bulunmaktadır; bunlar aprotik çözücüler, sulu çözücüler, karıştırılmış çözücüler ve katı hal'dir. Kullanılan ilk çözücü, katotta karbon gözeneklerini tıkayan lityum oksit çökeltilerinin oluşmasına sebep olan aprotik çözücülerdir [30]. Bu nedenle, kinetik reaksiyonu artırması ve daha ucuz katalizörlerin kullanılmasına olanak sağlaması açısından sulu çözeltiler önerilmiştir. Ne yazık ki lityum anot sulu çözeltilere karşı çok kararlı değildir. Bu tür elektrolitlerde bozunmanın bir sonucu olarak, bazı ciddi güvenlik problemleri ve hava elektrotunda kararsızlıklar meydana gelir [38]. Hibrit çözücüler (aprotik ve sulu çözücülerin birlikte kullanımı) karmaşık ve pahalı yapılar gerektirir (örneğin SPE (katı polimer elektrolit)) [39, 40]. Bir başka deyişle, bu tür yapılar sulu çözeltilerde uzun ömürlü kullanımlar için yeteri kadar kararlı değildir [41]. Tabaka/anot ara yüzeyi oluşturan ve iletkenliği düşüren bu yapılarda kullanılan malzemeler lityuma karşı yeterince inert değildir. Lityum hava pillerin elektrolitlerinde başlangıç çalışmalarında, metalik lityumla su arasındaki reaksiyonu

ortadan kaldıran aprotik elektrolit en iyi aday olarak gösterilmiştir. Fakat hala su vb. etkenler ile anot bozunması sorununu aşmak için çalışmalar yapılması gereklidir. Lityum hava pillerin aprotik çözücülerinde, lityum anot, elektrolit ve SEI tabakası ile etkileşim içerisinde. SEI tabakası ileriki çevrim reaksiyonlarında elektrolitle beraber lityum metalini korur. Hava katodunda, çözünmeyen  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ya da  $\text{Li}_2\text{O}$  ORR (oksijen redüksiyon reaksiyonu) vasıtasıyla oluşturulduğu düşünülmektedir. Haricen uygulanan potansiyeller ile, OER (oksijen gelişim reaksiyonları) oluşur ve pil yeniden şarj edilebilir. Sonuç olarak elektrolit, oksijenin çözünmesi ve lityum iyon transferinin gerçekleşmesi açısından çok büyük bir öneme sahiptir. İyi bir elektroliti oluşturmak için beş ana faktör bulunmaktadır. Bunlar yüksek oksijen çözünürlüğü, yüksek difüzyon oranı, düşük viskozite, düşük uçuculuk, ve yüksek polaritedir. Düşük viskozite oksijen taşınmasını kolaylaştırıp ORR kinetiğini artırırken, yüksek oksijen çözünürlüğü deşarj kapasitesini artırabilir. Elektrolitin polaritesi de pilin elektrokimyasal performansını artırmada önemli bir etkidir.

Lityum hava pil elektrolitlerinde en büyük problemlerden birisi de NEM GİRİŞİDİR. Çünkü hava içerisindeki nem elektrolit üzerinden lityum metal anoda difüze olur ve anot yüzeyinde lityumun kimyasal olarak oksidasyonu ile sonuçlanır. Oda sıcaklığı iyonik sıvıları (RTIL(room temperature ionic liquids)) bu durum için en çok tavsiye edilen ve ümit verici çözücülerdir. Bu tür RTIL'ler genellikle elektrolitin buharlaşmasını ve anodun hidrolizini engelleyici etkiye sahip olan oldukça düşük uçuculuğa sahiptir. Böylece hücrenin deşarj kapasitesi önemli ölçüde artırılmış olur. Bu RTIL'lerin arasında, hidrofobik iyonik sıvı olan ve en önemli elektrolit olarak görülen (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) EMITFSI suyla birbirine neredeyse hiç karışmaz [42] Bu karışmamazlık lityum hava elektrolitleri açısından oldukça yararlıdır. Bu da elektrolit içerisinde su işgalini önlemek adına bazı hidrofobik membranların katoda tabaka olarak eklenmesinin sebebini açıklar. Aynı şekilde iyonik sıvılar, düşük buhar basınçları sebebiyle oda sıcaklığında buharlaşmazlar. Lityum hava pilleri açık bir sisteme sahip olduğu için bu özellik çok caziptir. Geleneksel elektrolitlerde karbonat çözücüler, elektrolitin konsantrasyonundaki değişim esnasında buharlaşabilirler. Kuboki ve arkadaşları, 1-alkyl-3-methyl imidazolium katyon ve perfluor anyon içeren iyonik sıvı elektrolitlerini incelemişlerdir. Elde edilen pil sonucu hava ortamında  $5360 \text{ mAhg}^{-1}$

kapasitede 56 gün boyunca çalışmıştır. Aynı şekilde Zhang ve arkadaşları bir iyonik sıvı silika-Poly (vinylidene flüoride-co-hexafluoropropylene) PVDF-HFP'yi su geçirmeyen kompozit polimer elektrolit olarak denemişlerdir [43].

### 2.3.2.3.2. Elektrolitte viskozite ve polarite

RTIL'ler üzerine çalışmalarda iki ana zorluk vardır. Birinci sorun, çoğu RTIL bir hayli yüksek sayılabilecek viskoziteye ve nispeten düşük iletkenliğe sahiptir. Viskozite, özellikle düşük sıcaklıklarda çok yüksektir. Bir diğer sorun ise anot tarafındadır, RTIL'ler anot yüzeyinde çok zayıf SEI tabakası oluştururlar ( bu özellikle grafit tipi karbon malzemeleri için geçerlidir ) dolayısıyla bu sorun da anodun parçalanmasına sebep olur ve RTIL'lerin lityum hava pillerde uygulanmasını kısıtlar. Bu iki sorun, RTIL'lerin aprotik dipolar organik çözücülerle birlikte kullanılmasına yönlendirir.

Birincisi, bu tür karışımlarda RTIL iyonlarının organik çözücü olarak çözülmesiyle, buhar basıncı kalıntıları düşük ve yanma noktası yüksek kalır. Buna örnek olarak Lityum iyon pillerde elektrolite iyonik sıvıların eklenmesiyle termal güvenliğin artırıldığı belirtilmektedir [44].

İkincisi, organik bir çözücünün eklenmesiyle özellikle düşük sıcaklıklarda elektrolitin viskozitesi düşer [42].

Üçüncüsü, saf bir iyonik sıvıya organik bir çözücü eklenmesi sonucu, anot üzerinde koruyucu bir tabaka olan SEI yapısı oluşur. SEI oluşumu hem anodu ve RTIL'i bozunmadan korur hem de şarj transfer reaksiyonunu artırır [45].

Özellikle kısmen florlanmış organik çözücülerin RTIL'lerle kullanılmasının avantajları, hidrokarbon bazlı karbonatlar yoluyla gerekli kararlılığı göstermesidir. Aynı zamanda, hidrojen yerine florun varlığıyla cazip fiziksel özellikler kazanmasına sebep olur. Örneğin, daha düşük ergime noktası, oksidasyon yoluyla kararlılığın artması ve karbon üzerinde elverişli SEI film yapısının özelliğinin görülmesidir. Ek

olarak, bu tür çözücüler düşük yamıcılıkları sayesinde daha güvenilir lityum hava pillerin geliştirilmesine olanak sağlar.

Yukarıda da belirtildiği gibi, elektrolitin polaritesi çok önemlidir. Çünkü, nem girişini ve karbon bazlı hava elektrotun ıslanabilirliğini azaltması sebebiyle pil performansının artmasına olanak sağlar [24]. Aynı zamanda polarite, çözücünün uçuculuğuna, viskozitesine ve iyon iletkenliğine etki eder. Polaritenin artması uçuculuğun azalmasına ve viskozitenin artmasına yardımcı olur.

#### 2.4. Günümüzde Lityum Hava Pillerde Kullanılan Elektrolitler

Günümüzde lityum hava pilleri Şekil 2.6'da da gösterildiği gibi dünya çapında dört farklı kimyasal mimarisiyle ortaya çıkar. Bunlardan üçü sıvı elektrolitleri içerir: tamamen aprotik sıvı elektrolit, sulu elektrolit ve sonuncusu da katot tarafına sulu bir elektrolitin anot tarafına ise aprotik bir elektrolitin eklenmesiyle oluşan karışık bir sistemden oluşur. Dördüncüsü çeşit pil, katı bir elektrolitin kullanılmasından da adını alan bir katı hal pilleridir. Pillerin elektrokimyasının temellerini katot ve elektrolit arasında meydana gelen reaksiyonlar oluşturur.

Aprotik bir elektrolitte, temel katot deşarj reaksiyonlarının şu şekilde olduğu düşünülmektedir,

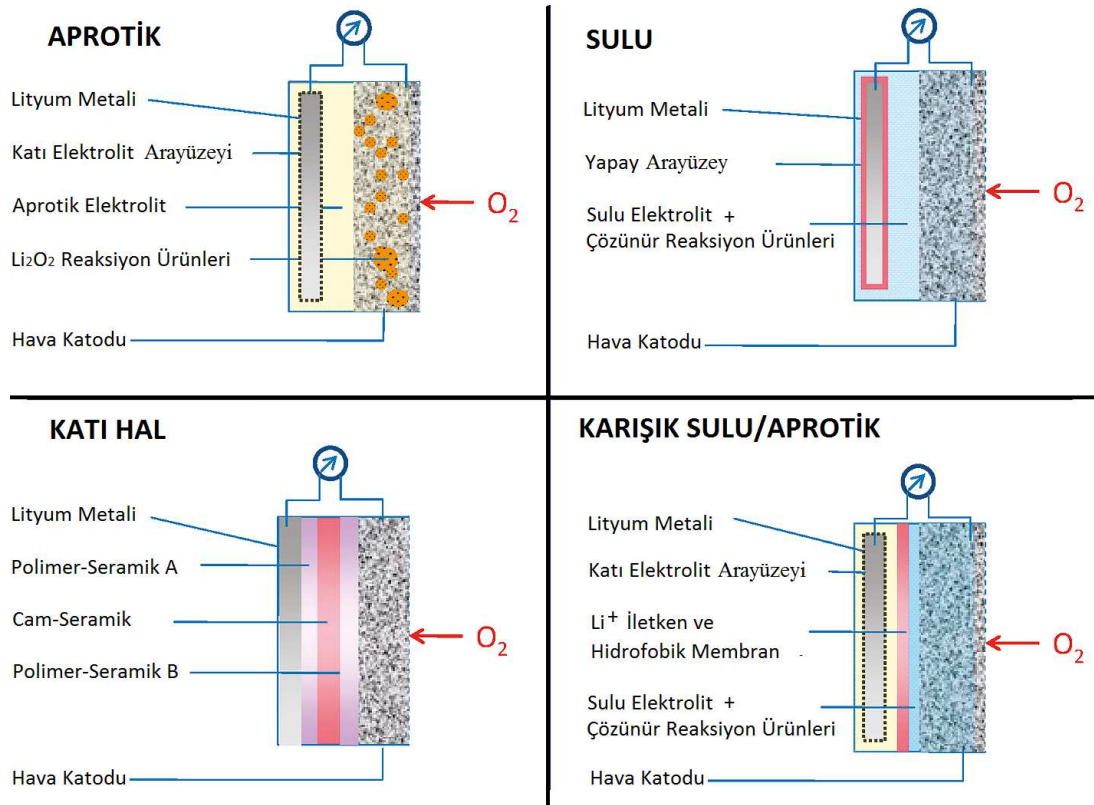


Ve muhtemelen



Sulu bir elektrolitte temel reaksiyonlar,

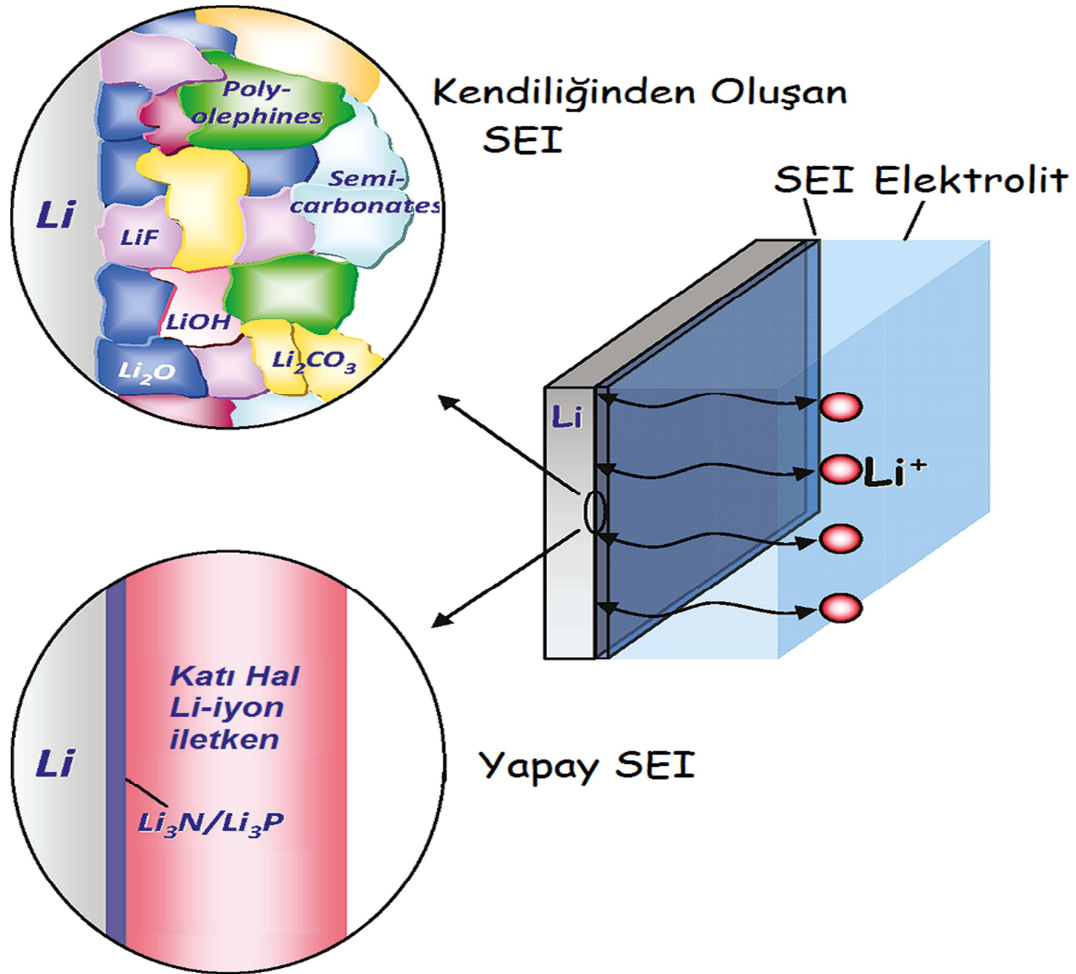




Şekil 2.6. Lityum hava pillerin dört farklı yapısı, hepsinde anot olarak lityum metal kullanıldığı varsayılmıştır. Üç sıvı elektrolitin temeli aprotik, sulu ve karışık aprotik-sulu sistemdir. Aynı zamanda tamamen katı hal elektrolitin mimarisi de verilmiştir. Prensip olarak bileşenler işaretli şekilde gösterilmiştir. Lityum anot üzerinde kendiliğinden oluşan SEI yapıları kesik çizgiler halinde verilirken yapay olarak oluşturulan SEI'ler kalın çizgiler halinde gösterilmiştir.

Katı hal pilleri için pil kimyası henüz belli değildir ama bu durum aprotik elektrolitleri için de geçerlidir. Aprotik versiyon piller ilk Abraham ve Jiang [30] tarafından incelenmiştir ve sonrasında esas olarak Read ve arkadaşları [46] ve Bruce ve arkadaşları [47, 48, 49] tarafından geliştirilmiştir. Tamamen sulu versiyon elektrolitler Polyplus [50] tarafından geliştirilmeye başlanmıştır. Aynı şekilde karışık elektrolit konfigürasyonları da Polyplus ve Wang ve Zhou [51] tarafından geliştirilmeye başlanmıştır. Son zamanlarda tamamen katı hal lityum hava pilleri Kumar ve arkadaşları [52] tarafından rapor edilmektedir. Her bir konfigürasyonun kendine özgü avantajları vardır fakat aynı zamanda bazı bilimsel ve mühendislik zorlukları da bulunmaktadır. Bu yüzden olabilecek en iyi konfigürasyonu seçmek ucu açık bir sorudur. Şekil 2.6'da da gösterildiği gibi birçok sistemde anot olarak lityum metalinin kullanılmasının yanında, alaşımlı anotların kullanılması da lityum hava pillerde bir seçenektir.

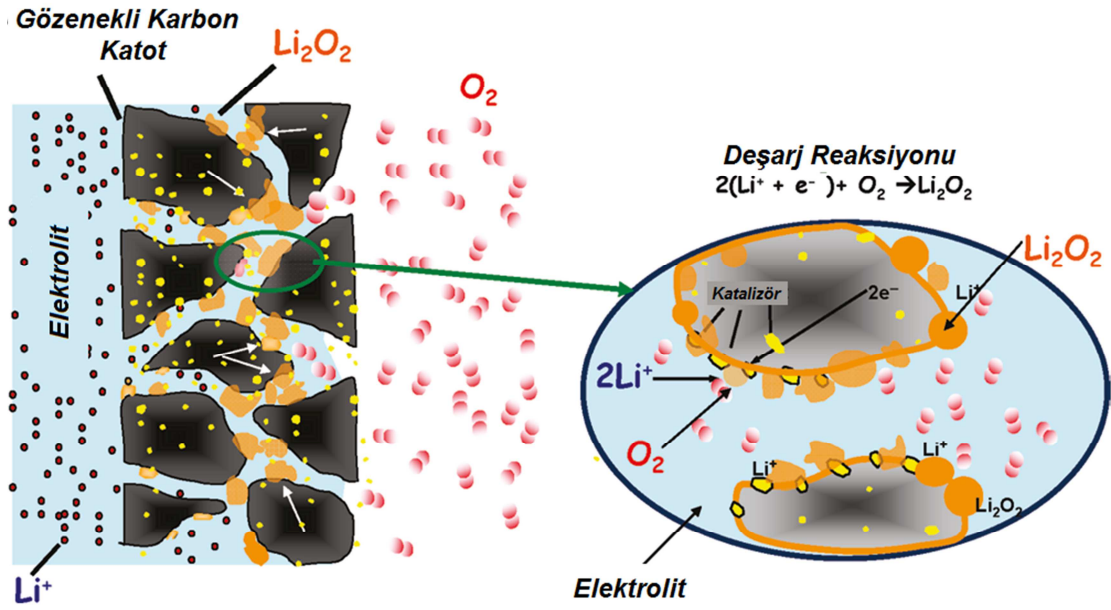
Aprotik sulu sistemde, lityum anot elektrolitle irtibat halindedir ve kararlı bir katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşturur. Hava geçirimli katot üzerinde (yakıt hücre katotlarındaki polimer elektrolit membranlara (PEM) benzer bir boşluklu karbon katot), çözünemeyen  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 'in ( ihtimaller dahilinde  $\text{Li}_2\text{O}$ ) oksijen redüksiyon reaksiyonları (ORR) yoluyla oluştuğu düşünülmektedir. Mevcut olan bazı katalizörlerle birlikte  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 'nin yeteri kadar yüksek voltajlı [47] tekrarlı şarj uygulamalarında oksijen gelişim reaksiyonlarına (OER) uğradığına dair bazı deliller mevcuttur. Böylece, aprotik konfigürasyonların, elektriksel olarak yeniden şarj edilebilir bir lityum hava pili için temel oluşturabileceğini söyleyebiliriz. Sulu ve karışık elektrolit sistemlerinin her ikisi için, katot kimyası benzerdir ve şu anda, reaksiyon ürünlerinin mekanik olarak kaldırılması ve taze reaktanlarla değiştirilmesi dışında, elektrokimyasal reaksiyonların geri dönüşümlü olduğuna dair herhangi bir kanıt yoktur. Sulu veya karışık elektrolit sistemlerinin en büyük avantajı,deşarj reaksiyon ürünlerinin  $\text{H}_2\text{O}$  içerisinde çözülebilmesi, aprotik sistemlerin katot tıkanmasını, hacim genleşmesini ve elektrik iletkenliği sorununu ortadan kaldırmasıdır [53]. Sulu ve karışık sistemlerin en büyük zorluğu  $\text{H}_2\text{O}$  ile kuvvetli bir şekilde reaksiyona giren anodu koruyan iyi bir lityum iyon iletken membranın geliştirilmesidir. Sulu sistemler için bu sorun, Şekil 2.7'de de gösterildiği gibi lityum metali ve suya karşı istikrarlı yapay bir SEI'yi geliştirmekle çözülebilir. Karışık elektrolit sistemlerinde, bir aprotik elektrolit, lityum metal anotla doğrudan etkileşim halindedir ve bu yüzden SEI oluşumu lityum metal üzerinde doğal olarak oluşur. Bu da lityum metali  $\text{H}_2\text{O}$ 'dan korumak için zor bir yol olan koruyucu membran gerekliliğini en aza indirir ve aynı lityum metali tarafından gerçekleştirilecek olan tekrarlı reaksiyonların kararlı bir şekilde devam etmesine olanak sağlar.



Şekil 2.7. Lityum metal-elektrolit ara yüzey seçimlerinin şematik çizimi. Elektrolitin redüksiyonu sonucu oluşan doğal ve yapay SEI oluşumu ve lityum iyon iletken seramik örnekte gösterilmektedir. Referans [54] ve [55]'ten uyarlanmıştır.

Visco ve arkadaşları anodu koruyucu yapay seramik bir SEI yapısını içeren aprotik bir lityum hava pilini ortaya çıkarmışlardır [50]. Bu pil, %50 nem ortamında 0.4 mA/cm<sup>2</sup>'de 60 çevrimin üzerinde çalışmaktadır. Neticede bu dört konfigürasyonda, O<sub>2</sub>'i geçiren ve çevre kirleticisi etkenleri (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gibi) tutan yüksek kapasiteli hava geçirimli sistemleri geliştirmek için bir çok zor problemleri çözmek gerekmektedir. Çünkü lityum hava pillerin sadece aprotik sistemlerinde elektriksel olarak yeniden şarj edilebilirliğin gerçekleşeceği vaat edilmiştir.





Şekil 2.8. Hava katotta oluşan kimyasal reaksiyonların şematik gösterimi.

Basit bir aprotik pil için öngörülen katotta oluşan net iki-elektron reaksiyonları şu şekildedir;



## BÖLÜM 3. LİTYUM HAVA PİLLERDE KULLANILAN ODA SICAKLIĞI İYONİK SIVILARI (RTIL)

### 3.1. Giriş

Klasik elektrolit çözeltileri, moleküler çözücülerin içerisinde tuzların çözünmesi ile elde edilir. Bu tür sistemler, çözünmüş iyonları, bunların şarjlı veya nötr kombinasyonlarını ve çözücü moleküllerini içerir. Öte yandan, herhangi bir tuz eritilebilir veya başka bir deyişle, tuz latis enerjisini dengelemek için sisteme ısı vererek ‘sıvılaştırılır’. Erimiş tuz veya iyonik sıvı (IL) olarak da adlandırılan böyle bir sistem iyonları ve bunların kombinasyonlarını içermesinin yanı sıra herhangi bir moleküler çözücü içermez. Tuzların birçoğunun nispeten yüksek erime noktaları klasik iyonik sıvıların sıcaklık aralığını belirler. Bu sıcaklıklar, ötektik oluşturan başka tuzlarının ilavesiyle düşürülebilir. Hatta böyle bir durumda, önemli ölçüde ısı sistemi sıvı halde korumak için gereklidir. Öte yandan, düşük bir erime noktasına sahip olan tuzlar oda sıcaklığında veya altındaki sıcaklıklarda bile sıvı haldedir ve genellikle oda sıcaklığı iyonik sıvıları (RTIL) olarak da adlandırılan sıvıların yeni bir sınıfını oluşturur. Literatürde RTIL’ler hakkında bilgiler şu şekildeki anahtar kelimelerle bulunabilir: room-temperature molten salt, low-temperature molten salt, ambient-temperature molten salt, liquid organic salt veya simply ionic liquid [56]. Bu sıvıların fizikokimyasal özellikleri yüksek sıcaklık iyonik sıvılarıyla aynıdır. Ancak bunların pratik bakım yönleri veya kullanımları nispeten farklıdır. ‘İyonik sıvı’ terimi, genellikle 100 °C'nin altında bir erime noktasına sahip olan tuzların genişletilmiştir. Böyle bir durumda ısının önemli bir miktarı, tuzu tutmak için kullanılmalıdır ve iyonik sıvılar klasik bir elektrolit çözeltisi olarak ele alınamaz [57].

Keşfedilen ilk RTIL yirminci yüzyılın başlarında (1914) ethylammonium nitrate,  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ , olarak belirtilmiştir [58] Son yüzyılın ortalarında (1948)

chloroaluminate anion bazlı RTIL üzerine patent alınmıştır [59, 60]. Onbeş yıl sonra (1963), benzer bir sistem, chlorocuprate anion bazlı,  $\text{CuCl}_2^-$ , ve tetraalkylammonium cation, bakır klorid karıştırılarak elde edilen ( $\text{CuCl}$ ) ve tetraalkylammonium chloride, olarak belirtilmiştir [61]. 1967’de tetra-n-hexylammonium benzoate içeren bir sistemin uygulaması çözücü olarak yayınlanmıştır [62]. İyonik sıvılar sınıfı, 1970’lerden sonra tetraalkylammonium cation ve chloroaluminate anion üzerine, Osteryoung’un [63, 64, 65] çalışmasından sonra yaygın olarak araştırılmıştır. Chloroaluminate iyonik sıvıların çözücü olarak kullanılmasına bağlı uygulamalar üzerine sistematik araştırmalar 1980’lerde ortaya çıkmaya başlanmıştır [66, 67, 68, 69, 70, 71]. RTIL üzerine en yaygın çalışmalar, dialkylimidazolium chloroaluminates üzerine gibi görünmektedir. Bu tür RTIL’ler, Lewis yapısında bir asit ve bir katalizör olarak kullanılabilen  $\text{AlCl}_3$  gibi çeşitli reaksiyon ürünleri için çok iyi çözücülerdir. Ancak, alüminyum halojenürler bazlı iyonik sıvılar neme karşı hassastırlar ve serbest kalan HX ( $\text{X}=\text{Cl}^-$  veya  $\text{Br}^-$ ) ile ve su ile  $\text{AlX}_3$  olarak reaksiyona girer. 1990’larda nemin etkilerine karşı dayanıklı [72] yeni 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMI) cation ve tetrafluoroborate ( $\text{BF}_4^-$ ) anyon bazlı iyonik sıvılardan bahsedilmiştir ve oda sıcaklığı iyonik sıvıların kullanışsız chloroaluminate tuzlarıyla sınırlı olmadığını açık bir şekilde göstermiştir. Son yirmi yıl boyunca, artan sayıda yeni iyonik sıvılar hazırlanmış ve çözücü olarak kullanılmıştır.

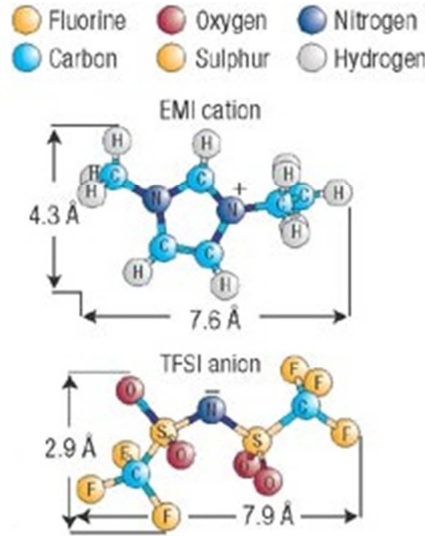
### 3.2. Genel Özellikleri

Oda sıcaklığı iyonik sıvıları genellikle, tetraalkylammonium  $[\text{R}_4\text{N}]^+$ , halkalı aminler, aromatik (pyridinium, imidazolium) ve doymuş (piperidinium, pyrrolidinium) gibi dördümlü amonyum tuzlarıdır. İyonik sıvılar aşırı soğutma (supercooling) için güçlü bir eğilim göstermektedir. Termodinamik olarak aynı olmasına rağmen, ergime ve donma noktalarının farklı değerlerde olduğu rapor edilmiştir [73]. Ergime noktasının altındaki bir sıvı kristalize olmalıdır veya çekirdek oluşumunun etrafında bir kristal yapı oluşabilir ve gereklidir. Genel bir kaide olarak, herhangi bir sıvı soğutulduğu zaman viskozitesi artar ve artan viskozite ilk kristallerin (çekirdek) oluşumunu engeller. Bunun gibi çekirdeklerin yokluğunda, sıvı faz, amorf bir (kristalli olmayan) katı faza dönüştüğü sıcaklığa kadar muhafaza edilebilir. Katılaşmanın bu sıcaklığı, donma noktası veya katılaşma noktası olarak oldukça sık bir şekilde yanlış olarak

ifade edilmiştir. Prensip olarak bu, viskozitenin önemli ölçüde arttığı sıvı benzeri bir yapıdan katı benzeri bir yapıya (veya cam benzeri) geçiş sistemidir ve camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) açısından oldukça karakterize edilmelidir. Camsı geçiş kinetiğinin bir doğası iken sıvıdan kristale geçiş (ergime noktasının altında kristal enerjisi olarak sıvıdan daha uygundur) bir termodinamiktir. Bu nedenle, camlar ve aşırı soğutulmuş sıvılar yarı kararlı fazlardır ve kristal halindeki bir katıya kendiliğinden dönüşebilirler [74].

### 3.3. İletkenlik

İyonik sıvıların oda sıcaklığı iletkenlikleri ( $\sigma$ ), 0,1-18 mS/cm gibi geniş bir aralığı içermektedir. Susuz çözücülerin iletkenlikleri sulu çözücülere oranla daha düşüktür. En yüksek iletkenliğe sahip elektrolit 730 mS/cm'lik bir değerle kurşun asit pillerde kullanılan sulu bir çözelti olan  $H_2SO_4$  (%30)'tür. Lityum iyon piller için ise en yüksek (13,3 mS/cm) iletkenliğine sahip olan elektrolit EC+DME (1:1)/LiN ( $CF_3SO_2$ )<sub>2</sub> elektrolitidir. EMITFSI elektroliti yaklaşık olarak 10 mS/cm iletkenliğine sahiptir ve lityum hava pillerde yaygın olarak kullanılır [72]. Fakat yarım molarlık LiTFSI eklenmesiyle iletkenlik 6 mS/cm değerine düşmektedir. Bu beklenmedik bir durum değildir. İyonik sıvıların ve moleküler sıvıların karışımı, çözücü içerisinde tuzların çözülmesinden oluşan bir çözeltidir ve böylece iyonlar çözeltide nötr moleküllerinden ayrılır. Bununla birlikte, yüksek tuz konsantrasyonlarında, tüm çözücü moleküller, iyonlarda birincil çözme (primary solvation shell) kabuğu içerir ve şekilde de görüldüğü gibi, sonuçta ortaya çıkan sistem, 'tuz çözeltisi içerisindeki çözücü' olarak adlandırılır [75]. Bu sistemlerde iyonik sıvılar, karakteristik özelliklerini çeşitli klasik çözeltilere oranla çok daha fazla gösterebilir. Böyle bir durumda, tuz miktarının artmasıyla iletkenlik artar maksimuma doğru gider ve bu noktadan sonra tuz konsantrasyonu ne kadar artarsa iletkenlik o oranda düşer. Bununla birlikte, moleküler sıvıların çoğu, nispeten düşük bir viskoziteye sahiptir. Bu nedenle, viskoz saf iyonik sıvılar, moleküler bir seyreltici ile seyreltilir ve karışımın viskozitesi düşürülür [76].



Şekil 3.1. EMITFSI iyonik sıvısının şematik olarak gösterilmesi [77]

### 3.3.1. Viskozitenin iletkenliğe etkisi

İyonik sıvıların iletkenliğine (molar iletkenlik de olarak ifade edilen  $\Lambda$ ) viskozitenin ( $\eta$ ) etkisi bir  $\Lambda\eta$  değeri ile izah edilebilir. Bunu ilk ortaya çıkaran Walden Product şirketidir. Spesifik iletkenliğin 0,1 ile 14 mS/cm değer aralığında olmasına karşın  $\Lambda\eta$  değeri  $50 \pm 20 \times 10^{-7}$  Ns/ $\Omega$ mol gibi nispeten dar bir aralığa sahip olduğu bilinmektedir [78]. Bu sonuç göstermektedir ki, viskozite iyonik sıvıların iletkenliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Klasik elektrolit çözeltilerin bir tanımında, mobil yük taşıyıcı Nernst-Einstein denklemindeki difüzyon katsayısı olan D değerine bağlıdır.

$$\Lambda = \frac{z^2 e_0 F D}{k_B T} = \frac{z^2 N_A e_0^2 D}{k_B T} \quad (3.1)$$

$z$  = Yük taşıyıcının valansı

$e_0$  = temel yük

$N_A$  = Avogadro sayısı

$k_B$  = Boltzmann sabiti

$F$  = Faraday sabiti

### 3.3.2. Sıcaklığın iletkenliğe etkisi

Klasik tuz çözeltilerinde, çözücü molekülleri iyonları ayırır ve bu tür çözeltilerin termodinamik özellikleri, iyon-çözücü, iyon-iyon ve çözücü-çözücü şeklinde tanımlanır. İyonik sıvılarda iyonlar çözücü molekülleri tarafından ayrılmaz ve dolayısıyla sürekli etkileşim halindedirler [79]. Bunların özellikleri iyon-iyon etkileşimleri, London etkileşimleri ve bazı iyonik sıvılar için olası hidrojen bağları olarak tanımlanır. Eğer iyonik sıvılar iyonların tamamını içerirse, yük taşıyıcıların sayısı nedir? ‘Delik modeli’ (hole model) olarak da dile getirilebilen ‘Boş alan modeli’ (free space modeli), iyonik sıvıların iletkenliği açıklayan en etkili yol olarak görünüyor. Model büyük bir füzyon hacmi gözlemine dayanmaktadır, hacimce %20-30 oranlarında, tuzların ergimesiyle gözlemlenir. Model, erimiş tuz içinde boş alanlar olduğunu varsayar ve termal hareketler sebebiyle boyutta sürekli dalgalanmalar olur. Bir model ölçmek için, iyonik sıvı içerisinde delik bulma olasılığı hesaplanır. Difüzyon katsayısı ve iletkenlik için aşağıdaki denklemlerden yararlanır:

$$D = A \exp \left\{ \frac{-B}{T-T_0} \right\} \quad (3.2)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ \frac{-B}{T-T_0} \right\} \quad (3.3)$$

Her iki denklem de, viskozite ile sıcaklığın birbirine bağlılığını açıklayan:

$$\eta = A \exp(-B/(T-T_0)) \quad (3.4)$$

Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) [80] denklemine çok benzer.

Bu çeşitli denklemler, iletkenliğin sıcaklığa bağlılığını açıklar ve farklı iyonik sıvılara göre uyarlanabilir.

### 3.4. Elektrokimyasal Kararlılık

Elektrokimyasal cihazlarda uygulama için kullanılan elektrolitler, elektrokimyasal indirgeme ve yükseltgenme için dayanıklı olmalıdır. Her bir iyonik sıvının elektrokimyasal potansiyeli Pt, W, camısı karbon, grafit gibi farklı elektrot malzemelerine göre değişkenlik gösterir. Bazı elektrolitlerin voltaj aralıkları çok dardır ve kısıtlı kullanım alanları vardır. En yaygın kullanılanları yaklaşık olarak 4,5 V civarındadır [81].

## **BÖLÜM 4. LİTYUM HAVA PİLLERDE KULLANILAN POLİMER VE KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER**

### **4.1. Polimer Bazlı Elektrolitler**

Polimer bazlı elektrolitler uzun zamandır umut verici adaylar olarak kabul edilmektedir. Kırılğan seramik elektrolitlerin aksine, polimer-esaslı elektrolitlerin sarmal hücre konfigürasyonları sayesinde, hafif ve esnek olmaları büyük bir avantajdır. Polimer elektrolitler, bazı seramiklerin aksine, yaygın oksit elektrotlar ile tepkimeye girmezler; ayrıca kükürt katoda karşı saf sıvı elektrolitlerden daha iyi performans gösterirler ve geniş elektrokimyasal kararlılık aralığı sağlarlar. Polimer elektrolitlerin en büyük dezavantajı, özellikle oda sıcaklığında, düşük iyonik iletkenlik göstermeleridir.

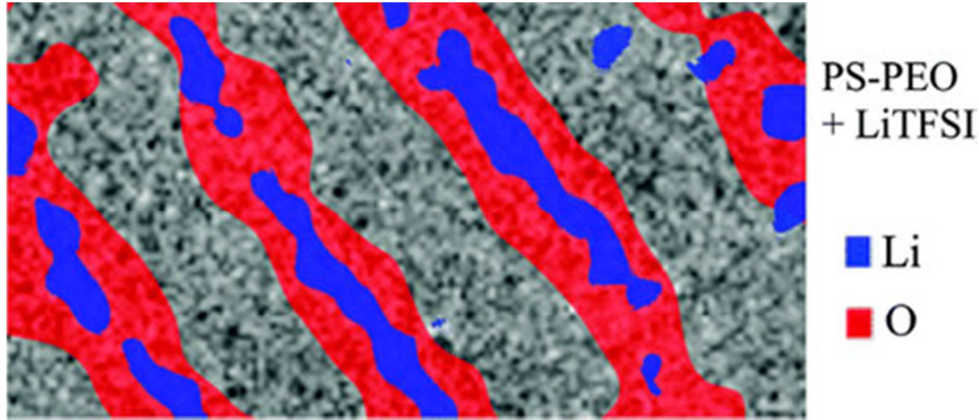
Fenton ve arkadaşları 1973'te, polyethylene oxide (PeO)'in alkali metal tuzlarıyla kompleks hale getirerek iletken olabildiklerini bulmuşlardır [82]. 1979'da Armand ve arkadaşları, ilk defa katı polimer elektroliti (SPE), PeO'ı lityum tuzuyla kompleks hale getirerek üretmiş ve pillerde kullanmışlardır [83]. Bu alandaki çalışmaların çoğu, diğer polimerlerle karşılaştırıldığında nispeten yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan PeO üzerinedir. PeO bazlı elektrolitlerin, matriksin kristalizasyonu sebebiyle, zayıf oda sıcaklığı iletkenlikleri istenmeyen bir özelliğidir. Bu yüzden bir çok çaba oda sıcaklığı içerisinde amorf fazını uzatmak (extend amorphicity) üzerine olmuştur. LiTFSI gibi geniş organik tuzlar, polimer zincirlerinin daha serbest bir şekilde hareket etmesine (anyonlar bir plastikleştirici olarak işlev görürler) yardımcı olurlar.

İletkenlikteki gelişmeler arzu edilmesine rağmen, Doyle ve arkadaşları 1994'te, yüksek toplam iyonik iletkenliği olan elektrolitler ile düşük lityum transfer



numarasına sahip ve zayıf elektrokimyasal özellikleri olan elektrolitlerin benzer lityum iyon iletkenliğine sahip olduğunu göstermişlerdir [84]. Ek olarak, teorik tahminler Rosso ve arkadaşları tarafından 2001'de yapılmıştır [85]. Bu tahminlerde, dendritik lityum büyüme ve sonrasında kısa devre zamanı için başlangıç zamanının tayinini saptamada, anyon transfer sayısı üzerinde bir ters kare bağlantısı olduğunu önermişlerdir. Böylece, tekli iyon polimer iletken veya serbest  $\text{Li}^+$  ile ilişkilendirilen gergin anyonlarla birlikte iyonomer- polimer omurgaları yaptıkları belirtilmiştir. Colby ve arkadaşları göstermişlerdir ki, bu ortamlarda iyonlar, bazı serbest lityum iyonlarıyla birlikte ikili, üçlü veya dördü şeklinde (into pairs, trimers or quadrapoles) bir araya gelme eğilimindedirler [86, 87, 88, 89]. Dolayısıyla iletim, omurganın segmental hareketi ile taşınan trimerler tarafından yönetilir. Bu mekanizma, lityum transferiyle beraber olmasına rağmen, kullanılamayacak derecede düşük iletkenliklere yol açar. Son zamanlarda,  $\text{PeO}$  ve poly(lithium acrylate) tuzunun karıştırılarak elde edilen polimer sistemlerine  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  eklentisinin ilavesiyle, gergin karboksilat anyonu ve iyon-çifti ayrışmasına olanak sağmasıyla, iletkenliği artırdığı (oda sıcaklığında  $10^{-6}$  S/cm ve yüksek sıcaklıklarda  $10^{-4}$  S/cm) 2009'da Itoh ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir [90]. Bu çalışma, tekli iyon ileten iletkenlerle birlikte anyon koordinasyonunu sağlayan eklentilerin yüksek iyon iletkenliği sağlanabileceğini öngörmektedir. Amorf polimer elektrolitler tipik olarak iyonik iletkenlikteki iyileştirmeleri zayıflatır. Bunun sebebi lityum-metal bazlı pillerin uygulamaları için mekanik bütünlüğün bozmasıdır. Polimer bazlı elektrolitlerin mekanik özelliklerindeki gelişmeler, blok kompozit polimer elektrolit bölümünde gösterilmiştir.

Bu tür elektrolitlerin toplam iyonik iletkenliğindeki önemli derecede artış, blok kompozit polimerlerin geometrik konfigürasyonuna bağlı olabilir. Bunun sebebi, tek bir uzun zincirin kullanılmasının yerine, çok kısa etilen oksit zincirlerinin kullanılmasına olanak sağlar bu da iletken fazın kristalleşmesini engeller. Bir blok kompozit polimer elektrolitin mekanik ve iletim özelliklerinin ayrı ayrı incelenmesini öngören çalışmalar, Şekil 4.1'de de gösterildiği gibi, 2007'de Singh ve arkadaşları ve 2009'da Gomez ve arkadaşları tarafından, sürekli iletken olmayan faz kullanılarak yapılmıştır [91, 92].



Şekil 4.1. PS-PeO blok kompozit polimer elektrolit içerisine LiTFSI tuzu doplanmasıyla elde edilen bir sistemde lityumun dağılımını gösteren SEM resmi [92]

Aynı şekilde blok kompozit polimer elektrolitlerin mekanik ve iletim özelliklerinin ayrı ayrı incelenmesi, [93, 94, 95, 96] nispeten yeni sınıf malzemeler olan kristalin polimer-tuz kompleksleri veya küçük molekül elektrolitleri ile yapılmıştır. Kısa PeO zincirleri (glymes) ve lityum tuz oluşum kristallerin değişken yapılarından oluşan kompleksler EO/Li<sup>+</sup> oranına ve glyme uzunluğuna bağlıdır. Çoğu durumda, glyme zinciri lityum iyonlarının etrafında sarmal (helix) oluşturur ve anyonlar sarmalın dışında serbest kalırlar. Daha sonra lityum iyonları sarmal tünel boyunca veya glyme omurgası boyunca iletilirler. Bu nedenle, tüneller arasındaki hataların azaltılması oranında iyonik iletkenlik artar. Farklı iyonların lityum tuzlarının ilavesiyle kristalit başına zincir sayısı arttığı ve dolayısıyla iletkenliğin geliştiği gösterilmiştir. Kompozit polimer elektrolitler bütün polimer elektrolitler gibi kolayca işlenebilir ve avantajları diğer seramik elektrolitlerden daha fazladır.

#### 4.2. Polimer-Seramik Kompozit Elektrolitler

TiO<sub>2</sub> [97, 98, 99], SiO<sub>2</sub> [100, 101], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [102, 103, 104], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [105] ve S-ZrO<sub>2</sub> [106, 107] gibi seramik nano partiküllerin polimer elektrolitlere ilavesiyle iyonik iletkenliğinin, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerinin arttığı görülmüştür. Kompozit elektrolitlerde (CPE) inert dolgu maddeleriyle iyonik iletkenlikteki artış, nanopartiküllerin katı plastikleştiriciler gibi hareket etmesi ve polimer kristalleşmeye engel olmasına dayanır. Nano katkıların değişken kimyası ve yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş nano katkıların karşılaştırmalı çalışmaları sonucu, parçacık yüzeyine yakın elektrostatik ortamın bir türün farklı bir ortama taşınmasına olanak

sağladığını ortaya konmuştur. Lewis asit-baz yüzey gruplarının iyonlar ile etkileşimleri anlaşılmaktadır ve PeO segmentleri lityum katyonları için parçacık yüzeyleri boyunca ilave iletim yolları oluşturur ve/veya anyon transferini engeller. Bir elektrot yüzeyinin yanındaki polimer zincirinin yetersiz hareketi tuz transferinde düşüşe sebep olur ve böylece tuz konsantrasyon gradyanında artış meydana gelir [108]. Seramik ilavelerin eklenmesiyle polimer amorfluğu (amorphicity) ve zincir hareketliliği artar. Seramik katkı maddeleri aynı zamanda, elektrot ile elektrolit arasında istenmeyen reaksiyonlardan kaynaklanan emprütelerin temizlenmesine olanak sağlar [109]. Bu kombine etkileri, lityum elektrotta ara yüzey direnci azaltır [95, 99] SEI'de meydana gelen indirgenme ara yüzey kararlılığını artırır ve lityum metal anot üzerindeki dendrit oluşumunu azaltır. Kompozit polimer elektrolitler aynı zamanda gelişmiş mekanik özelliklere sahiptir ve Young modülünde ve akma mukavemetinde artmalara neden olur.

### 4.3. Polimer Sıvı Elektrolitler

Polimer jel elektrolitler, seramik ilaveli veya ilavesiz bir polimer matriksin sıvı bir elektrolitle karıştırılmasıyla (swollen) meydana gelir. Polimer jel, geleneksel sıvı elektrolitler gibi akış(leakage) problemini ortadan kaldıran serbest bir filmidir. Bu yüzden seperatöre ihtiyaç duyulur. Ama yine de hemen hemen aynı iyonik iletkenliğe ve sıvı emiliminin elektrokimyasal özelliklerine sahiptir. Polimer matriksler çapraz bağlanmış veya çapraz bağlanmamış olabilirler.

1990'da, Bellcore ticari olarak plastik lityum iyon pili üretmiştir. Bu pilde EC-DMC-LiPF<sub>6</sub> sıvı elektrolitle beraber SiO<sub>2</sub> katkısı ve poly(vinylidene fluoride)-hexafluoropropylene (PVdF-HFP) matriksi eklenmiştir. PVdF-HFP iyi bir mekanik bütünlüğe, kimyasal kararlılığa ve karışabilirliğe sahip olan karbonat bazlı bir kompozit polimerdir elektrolittir. Bellcore şu anda hala aprotik sıvı elektrolitlerle ilgili şu problemlerden dolayı rahatsızdır: düşük termal kararlılık, düşük katodik kararlılık, uçuculuk, yanıcılık ve dendritik lityum büyümesini önlemek için yetersiz modülü. İyonik sıvı bazlı jel polimer elektrolitler şu anda yaygın olarak çalışılmaktadır [110, 111, 112, 113, 114] ve olası sorunların çözümleri için bazı araştırmalarda, PeO bazlı jel polimer elektrolitler üzerinde durulmuştur. Bu

çalışmalarda yüksek molekül ağırlıklı PeO matriks ile PEG oligomerlerin Őiřmesi zerine araştırmalar yapılmaktadır [115].

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Elektrolit Hazırlama

Lityum hava pillerin performansını etkileyen en önemli unsurlardan biri, elektrotlar arasındaki iyonların akışını sağlayan uygun bir elektrolit hazırlanmasıdır. Daha önceki bölümlerde, lityum hava pil elektrolitlerine dolaylı yoldan karışan nemin olumsuz sonuçlarından bahsedilmişti [42]. Elektrolit üzerinden lityum metal anoda difüze olan ve anot yüzeyinde lityumun kimyasal olarak oksidasyonuna sebep olan nemi gidermek amacıyla, kullanılacak olan lityum tuzlarının ve polimerik ve inorganik katkı malzemelerinin 50 °C’de vakumlu bir sistemde nemi giderilmiştir. Elektrolit hazırlama işlemleri argon atmosferi altında bir glovebox içerisinde gerçekleştirilmiştir. 1M LiTFSI tuzunun EMITFSI iyonik çözücüsü içerisinde bir manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülmesiyle katkısız elektrolit hazırlanmıştır. Tez kapsamında hazırlanan elektrolitlerin içerikleri ile ilgili bilgi tablo 5.1’ de verilmiştir.

Tablo 5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Elektrolitlerin Bileşenleri

Çözücü	Tuz	Polimerik Katkı	İnorganik Katkı
EMITFSI	1M LiTFSI		
EMITFSI	1M LiTFSI	%0,5 PVDF	
EMITFSI	1M LiTFSI	%0,5 PeO	
EMITFSI	1M LiTFSI	%0,5 PVDF	%1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
EMITFSI	1M LiTFSI	%0,5 PeO	%1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 5.1.1. Polimer katkıli elektrolit hazırlama

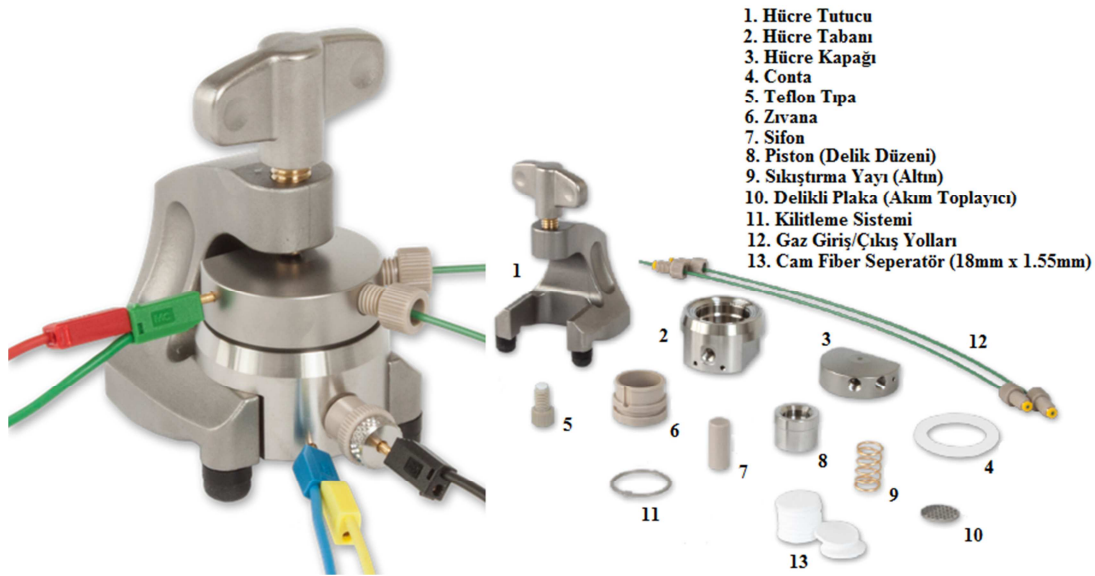
Polimer elektrolitlerin geniş elektrokimyasal çalışma aralığı ve yüksek termal kararlılığı gibi üstün özellikleri, çalışmaları bu yönde yaygınlaştırmıştır. İlk olarak yapılan çalışmalarda PeO polimerik malzemesi lityum pil elektrolitlerinde denenmiştir ve PeO'in alkali metal tuzlarıyla kompleks hale getirildiğinde iletken olabildiği görülmüştür. Diğer polimerlerle karşılaştırıldığında PeO nispeten yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir. PeO katkıli bu elektrolitler, matriksin kristalizasyonu sebebiyle, oda sıcaklığında düşük iletkenlik göstermişlerdir. Bu yüzden amorf fazını uzatarak elektrolitin iletkenliğini artırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır [82]. LiTFSI gibi geniş organik tuzlar, polimer zincirlerinin daha serbest bir şekilde hareket etmesine (anyonlar bir plastikleştirici olarak işlev görürler) yardımcı olurlar. Bu bağlamda, PeO ve PVDF gibi farklı cinslerde polimerik malzemeler, elektrokimyasal performans ve hücre kararlılığını arttırmak amacıyla elektrolite eklenmiştir. Polimer ilaveli elektroliti hazırlamak için daha önceden farklı oranlarda denenip, deneysel sonuçlar doğrultusunda belirlenen, 1M EMITFSI-LiTFSI elektroliti için saptanan %0,5 polimer oranı kullanılmıştır. Öncelikle EMITFSI iyonik çözücüsünün içerisinde ağırlıkça %0,5 oranında PeO veya PVDF polimerleri, glovebox içerisinde bir manyetik karıştırıcı yardımıyla üç saat boyunca karıştırılmıştır. Polimerin homojen bir şekilde çözünmesi sağlandıktan sonra 1M LiTFSI tuzu eklenmiştir ve üç saat daha karıştırılmıştır. Elektrolit hazır hale geldikten sonra kullanılabilir, ancak uzun süre bekleyen elektrolitte askıda kalamayan (dibe çöken) polimer tozlarının pilin performansını kötü yönde etkilemesini engellemek adına her kullanımda önce bir saat karıştırılması gerekmektedir.

### 5.1.2. Polimer-seramik katkıli kompozit polimer elektrolit hazırlama

Polimer esaslı elektrolitlere  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  [95, 103, 104] gibi nano seramik partiküllerin ilavesiyle iyonik iletkenlikte, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerde artış olduğu görülmüştür. Bu artış mekanizması şu şekilde açıklanabilir; Lewis asit-baz yüzey gruplarının iyonlar ile etkileşimi sonucu PeO veya PVDF segmentleri lityum katyonları için parçacık yüzeyleri boyunca ilave iletim yolları oluşturur

ve/veya anyon transferini engeller. Nano seramik katkıları, değişken kimyasıyla parçacık yüzeyine yakın bölgelerde elektrostatik ortamın farklı bir ortama taşınmasına olanak sağlar [108]. Tez çalışması kapsamında, polimer katkılı elektrolit hazırlandıktan sonra 50 nm boyutundaki  $Al_2O_3$  tozları %1 oranında eklenerek gece boyunca karıştırılır. Tablo 5.1’de, hazırlanan bütün elektrolitlerin listesi yer almaktadır ve bu elektrolitler üzerinde çeşitli elektrokimyasal testler yapılarak performansları karşılaştırılmış, ileriye dönük çalışmalar açısından bir yol gösterici olması düşünülmüştür.

## 5.2. Elektrokimyasal Test Hücresi Hazırlama

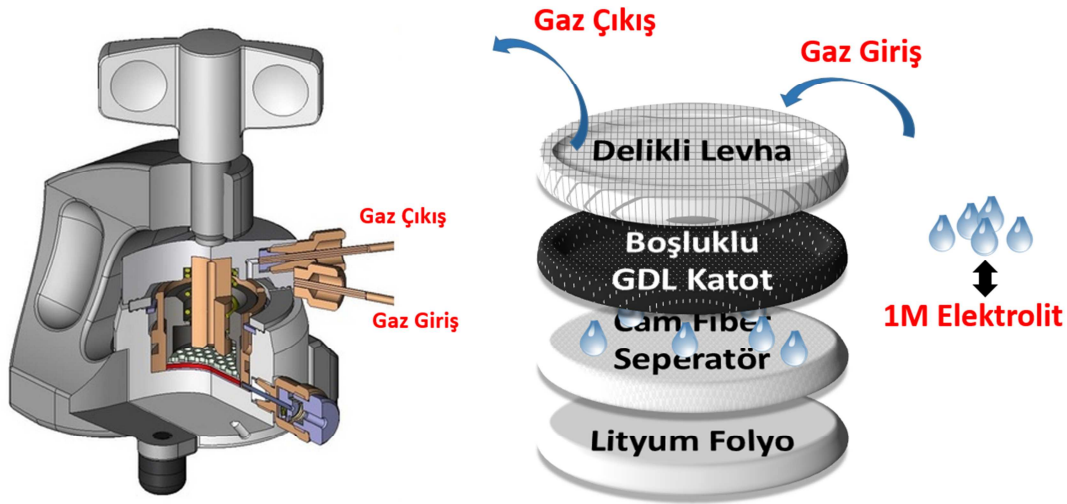


Şekil 5.1. EL-Cell GmbH pil test hücresi ve bileşenleri

Üretilen elektrolitlerin elektrokimyasal performanslarını ölçmek için Şekil 5.1’de gösterilen (Standart Swagelok ECC-Air) test hücresi bir glovebox (MBraun) içerisinde argon atmosferi altında birleştirilmiştir. Çalışma sırasında oksijen ve nem, lityum metali veya hazırlanan elektrolit ile çok hızlı bir şekilde reaksiyona girip bozunmalarına sebep olabilir. Bu yüzden nem ve oksijen oranını en aza indirebilmek için bütün işlemler glovebox içerisinde gerçekleştirilmektedir. 18mm çapında bir lityum folyo anot olarak kullanılmıştır. Ticari olarak kullanılan (SIGRACET 24BC, SGL Carbon Inc.) hava geçirimli gaz difüzyon tabakası (GDL), yine aynı şekilde 18mm çapında kesilmiş ve katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Anot ile katotun birbirine temas edip pilde kısa devre oluşumunu engellemek için iyon akışına izin

veren 18mm x 1,55mm boyutlarında bir cam fiber seperatör (ECC1-01-0012-A/L) kullanılmıştır.

Pil hücresi birleştirilmeden önce katot malzemesi olan GDL ve seperatör 50 °C sıcaklıkta gece boyunca vakumlu etüvde bekletilir ve nemi giderilir. Daha sonra glovebox içerisine alınan hücre ve pil bileşenleri Şekil 5.2’de de gösterildiği gibi dizayn edilir. 2 numaralı aparat olan hücre tabanının içerisine 6 numaralı zıvana yerleştirilir ve 11 numaralı kilitleme sistemiyle sabitlenir. Hücre tabanının üzerinde görülen delik kısım 5 numaralı Teflon tıpa ile kapatılır ve asıl pil bileşenleri yerleştirilmeye başlanır.



Şekil 5.2. Lityum hava test hücresinin bileşenleri ve montajının şematik gösterimi.

Öncelikle lityum folyo hücre tabanına yerleştirilir ve üzerine seperatör konulur. Hazırlanmış olan elektrolit 0,5ml miktarda seperatör üzerine damlatılır. Önceden nemi alınmış ve 18mm çapında kesilmiş olan GDL en üste gelecek şekilde yerleştirilir. 10 numaralı parça olan delikli levha, akım toplayıcı görevi gören bir malzemedir ve katodun üzerine eklenir. Bu kısma kadar yapılan işlemlerde pil teorik olarak hazır hale gelmiştir. Ancak pilin iyi bir şekilde kapatılması ve dış ortamla bağlantısının kesilmesi gerekmektedir. Bunun yanısıra, oksijen akışının sağlıklı bir şekilde gerçekleşmesi için gerekli olan, hücre içerisinde devirdaim olayının ana merkezi sayılan 8 numaralı piston delikli levha üzerine yerleştirilir ve içerisinden gaz geçecek delikli 7 numaralı sifon, piston içerisine monte edilir. Son olarak 9 numaralı



sıkıştırma yayı ve sızdırmazlığı sağlayacak olan 4 numaralı conta hücrenin en üst kısmına konur. 3 numaralı hücre kapağıyla hücre kapatıldıktan sonra 1 numaralı hücre tutucuyla sabitlenir. Gaz giriş ve çıkış vanaları da düzgün bir şekilde takıldıktan sonra, elektrokimyasal test hücresi Şekil 5.2'deki halini alır. Hücre, elektrokimyasal testler yapılmak üzere glovebox'tan çıkartılır.

Hazırlanan pil, elektrolitin hücre içerisinde iyi bir şekilde yayılabilmesi ve anot ve katoda temas edebilmesi amacıyla on iki saat süreyle yaşlandırılır. Yaşlanan pil yüksek safiyetteki oksijen tüpüne takılır ve oksijen ortamında yaklaşık olarak 10 saat bekletilir. Hücre içerisinde yeteri kadar devirdaim yapan oksijen, pilin çalışır durumunda gerekli reaksiyonları sağlayarak pil performansında önemli bir rol oynayacaktır.

### **5.3. Elektrokimyasal Testler**

Elektrokimyasal ve elektro analitik testler, elektrolit ve elektrotlardaki lityumun difüzyonu, reaksiyon kinetikleri, elektrotlarda meydana gelen reaksiyonların türleri ve reaksiyonların denge potansiyelini içeren elektrokimyasal sistemlerin termodinamikleri ve kinetikleri hakkında yararlı bilgiler sağlayabilir. Genellikle elektrokimyasal testler, voltaj ve akım değişimini izleyen, voltaj veya akımın statik veya dinamik kontrolünü gerektirir. Bu tez çalışmasında dönüşümlü voltametri, galvanostatik çevrim ve elektrokimyasal empedans olmak üzere üç farklı elektrokimyasal test yapılmıştır. Elektrot malzemelerinin elektrokimyasal testleri Şekil 5.2'de gösterilen EL-Cell GmbH lithum hava test hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

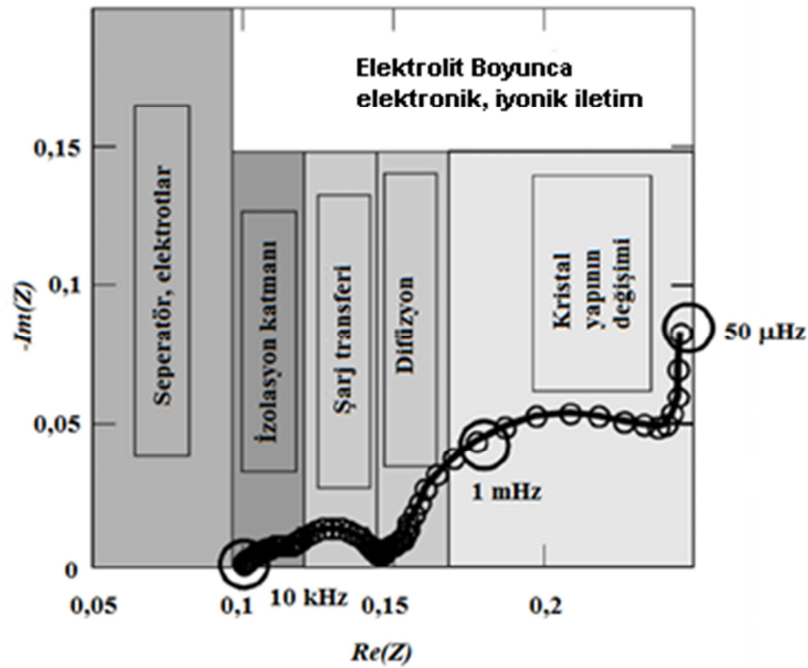
#### **5.3.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)**

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yardımıyla, elektrokimyasal hücrelerin kompleks empedanslarını, AC frekansın geniş bir aralığında ölçebiliriz. Tipik olarak, çeşitli hücre elemanlarının ve hücrenin karakteristik davranışı sistemin EIS spektrumunda payı vardır. Muhtemel elemanların listesi şu şekildedir.

1. Çift tabakalı elektrot kapasitansı
2. Elektrot kinetiği
3. Difüzyon tabakası
4. Çözeltinin direnci

Yöntem, belli bir frekans aralığında hücre empedansı taranarak kinetik davranışların incelenmesinde yaygın olarak kullanılır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde çoklu ve tekli sinüs seçenekleri olup, bu tez çalışmasında her bir frekansın sıra ile gönderilip cevabının Nyquist grafiğinde gösterildiği “tekli sinüs” seçeneği kullanılmıştır.

Şekil 5.3’de bir çok pil uygulaması için yaygın kinetik basamakları gösterilmektedir. Bu partiküller arasındaki boşluktaki elektrolit boyunca iyonik iletkenliği, partiküller boyunca elektronik iletkenliği içerir. Her bir partikülün yüzeyinde şarj transferi, elektronik/iyonik iletim sınırında aktif elektron transfer direnci ve izolasyon katmanı (SEI) direncini içerir. Bundan başka iyonlar katı hal difüzyonu yolu ile partiküllerin kütlesi (bulk) içine difüze olur [116].



Şekil 5.3. Tipik Nyquist diyagramı evreleri [116].

Hücre devre modeli: İlk olarak pil, iç dirençli sabit bir voltaj kaynağı olarak dengelenebilir. Elektrot, elektrolit ve seperatörün fiziksel direncine karşı geçen akımdan dolayı iç direnç voltaj düşüşü gösterir. Bu durum ohm direnci olarak isimlendirilir.

İkinci olarak şarj transfer prosesindeki elektrokimyasal reaksiyonlar, deşarj akımının belirli bir değerine karşılık gelen belli bir aktivasyon polarizasyon aşırı gerilimine ihtiyaç duyar. Aynı şekilde difüzyon prosesi, belli bir değerde lityum iyonlarının difüzyon hızını sağlamak için belirli bir konsantrasyon polarizasyon aşırı gerilimine ihtiyaç duyar. Bu nedenle kabul edilebilir ki eşdeğer devre teorisine göre pil içinde aktivasyon polarizasyon direnci ve konsantrasyon polarizasyon direnci olmak üzere iki eşdeğer polarizasyon direnci vardır.

Ne yazık ki, sistemin empedansı herhangi bir frekansta genellikle birden fazla hücre elemanına bağlı kalıyor. Bu EIS spektrumlarının analizini büyük ölçüde zorlaştırmaktadır. En çok kullanıldığı bilinen EIS spektra analizi, eş değer devre modellemesidir (equivalent circuit modeling). Biraz önce bahsedilen hücre elemanları simule edilmelidir. Her bir elemanın davranışı daha sonra ‘klasik’ elektrik bileşenleri açısından (dirençler, kapasitörler, endüktans), artı birkaç özel elektrokimyasal elemanlar (örneğin warburg difüzyon öğeleri gibi) açısından açıklanmıştır. Bu süreçte ilk adım olarak eş değer devre modeli içerisine hücre elemanları unsurları oluşturup bunları düzenlemenin kritik bir öneme sahip olduğu görülecektir. Her bir elemanın model içerisinde bilinen bir empedans davranışı vardır. Elemanın empedansı elemanın tipine ve elemanın karakterize parametrelerinin değerine bağlıdır. Mesela bir  $f$  frekansındaki sinüs dalgası tarafından uyarılmış bir kapasitörün empedansı şu formül ile tarif edilir.

$$Z = \frac{1}{j2\pi fC} \quad (5.1)$$

$Z_c$ : Kompleks empedanstır

$j$ : Karekök 1

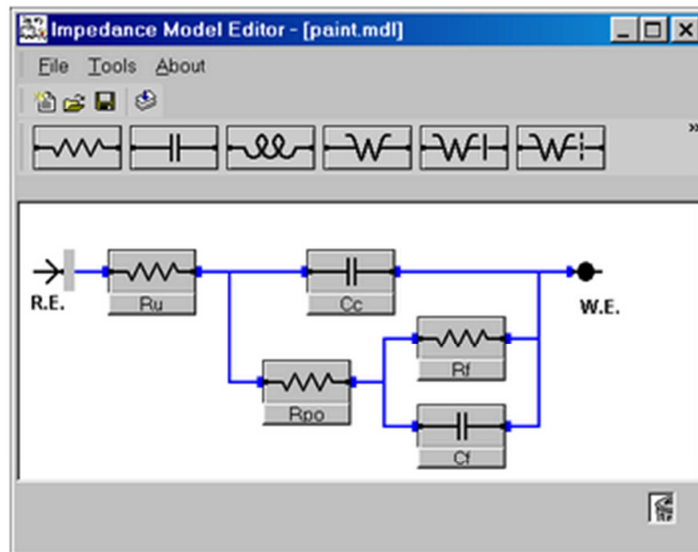
f: Hertz frekansı

C: Kapasitör değeri (farad cinsinden)

Sistemin modelini ne zaman formüle etsek, genellikle elemanların sistem içerisindeki parametreleri bilinmelidir. Mesela, boyalı bir metalin, kaplanmış bir metal kapasitansına sahip olduğunu bilinir fakat kapasitans değerini göz ardı edilmemelidir.

### 5.3.1.1. Grafik model düzenleyicisi

The Gamry Instruments Echem Analyst programı Grafik modelleme içeren bir programdır. Bu program görsel bir eşdeğer devre modeli oluşturmak için kullanılabilir. Şekil 5.4'de EIS300 ile yapılmış bir boya model düzenleme gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Model Editör

Bu model metal bir yüzeyin üzerine başarısız bir şekilde yapılan boya filminin fiziksel olaylarının devre elemanlarının olası bir modellemesini temsil eder. Bu modelleme programı oldukça karmaşık devreler oluşturmak için kullanılabilir. Bunun bir avantajı devre tanımlayıcı kodlar ile uğraşmak zorunda kalınmamasıdır. Bu uygulamada İkinci bir örnek olarak, eğer model ön bilgi olarak bilinmiyorsa EIS

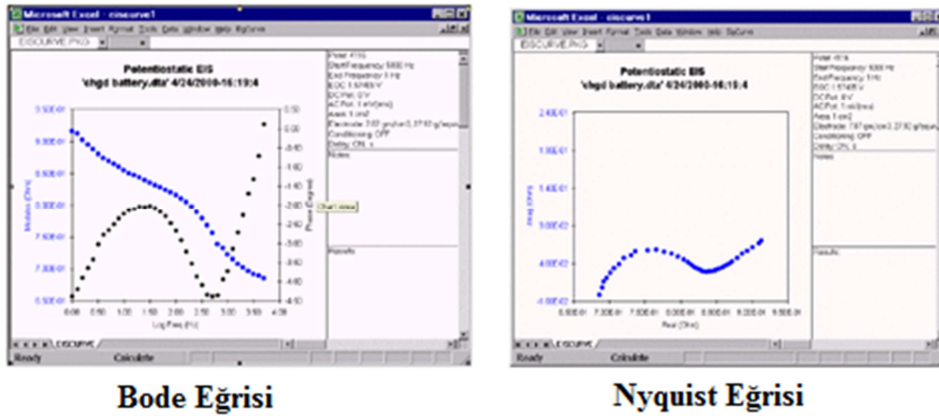
datalarının fitlenmesinin problemi vardır. Yani fitlemeyi, bilinen bir modele uydurmak daha kolaydır.

#### **5.3.1.1.1. Verilere model fitlenmesi**

Echem Analyst cihazı 2 çeşit fitleme algoritması içermektedir; bunlardan biri The Levenberg-Marguardt algoritması diğeri ise Simplex algoritmasıdır. Her iki model de otomatik olarak en iyi fiti bulup modellemek için ayarlanmıştır. Matematiksel detaylar bu prosesin oldukça uzağındadır. Eşdeğer devre modellemesindeki zorluklar, bir modelin parametreleri için başlangıç değerlerini belirlemede yaşanır. Bütün optimizasyon algoritmaları, tüm parametreler için (seed values) çekirdek değerler ile başlatılmalıdır. Eğer başlangıç değerler optimal değerden uzaksa, o zaman muhtemelen optimizasyon programı en uygun fitlemeyi bulamayabilir.

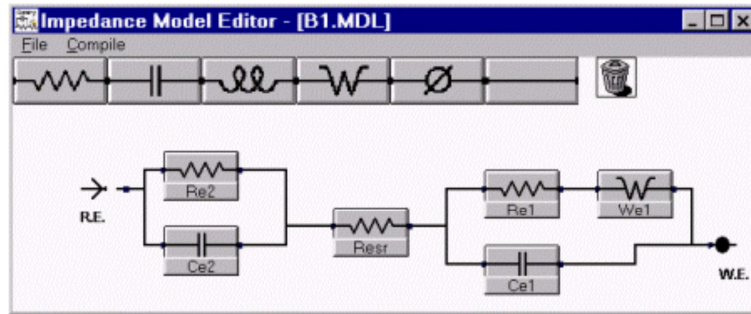
#### **5.3.1.2 Şarj edilebilir alkalin pillerin empedans değerleri**

Model önceden başlangıç EIS veri analizi bilinmeyen bir modeldir. Örnek, ticari AA şarj edilebilir bir alkalin pildir. Değerler, Gamry Hybrid EIS modu kullanılarak her bir çevrimden sonra ve tekrar eden şarj deşarj döngüsünden sonra kaydedilmiştir. Şarj durumundaki EIS spektra, deşarj durumundaki EIS spektradan daha ilgi çekicidir. Bu yüzden bu örnekte şarj durumundaki bir spektra seçilmiştir. Spektrum, birinci şarj çevrimi sonrasında bode ve nyquist formatında kaydedilmiştir.. Bode eğrisi (Şekil 5.5) diğere örneklere nazaran çok farklı değerler gösterir. Bu yüzden yerine logaritmik büyüklüklerden daha yaygın olan lineer empedans büyüklüklerine dönüştürülüp yazılmıştır. Empedans büyüklükleri otuz yıldan fazla olan değerler için %30 dan daha az olacak şekilde değişebilir. Logaritmik ölçekte gösterilen bu skala çok kafa karıştırıcıdır. Bu yüzden lineer skala seçilmiştir.



Şekil 5.5. Şarj edilebilir bir pilin Bode ve Nyquist eğrileri

Fazdaki varyasyon çok küçüktür ve  $5^\circ$  den küçük bir faz değişimi olmuştur. Nyquist eğrisi (Şekil 5.5) bastırılmış bir yarım daire gösterir. Tipik bir Randles elemanıdır. Düşük frekansta, plot  $45^\circ$ 'lik açı ile iyi geliştirilmiş çapraz bir çizgi gösterir. Bir Warburg empedansını gösterir. Sistem için ne güzel bir başlangıç noktasıdır. Biz örneğin, 2 elektrotlu pil ölçümü olduğunu biliyoruz. Öyle ise bu 2 elektrot/elektrolit ara yüzey ilişkisidir.



Şekil 5.6. Bir pilin ilk devre modeli

Her bir ara yüzeyin çift tabaka kapasitansına ve şarj transfer direncine sahip olduğu varsayılabilir. Sadece bir arayüzey için Warburg empedansı dizayn edilecektir. Çözeltide elektrotlar arasında bir direnç olduğu bilinmektedir. Bu, pilin eşdeğer seri direnci (equivalent series resistance (esr))'dir. Bu durumda modele öngörülenler konularak bir diyagram elde edilir (Şekil 5.6). Tekrardan, fitleri birleştirmeden önce örnek değerlere ( iyi bir fit elde etmek için matematiksel bir terime) ihtiyaç vardır. Modele bakıldığında (Warburg empedansı geçici olarak görmezden gelinip) yüksek frekansta sınırlayıcı empedansın  $R_{esr}$  olduğu görülür. Bode eğrisi incelendiğinde

empedansın yüksek frekansta 0,7 W civarında olduğu görülür. Bu değer  $R_{esr}$  için başlangıç değeri olarak kullanılır.

Düşük frekans empedansı (10 Hz'de) yaklaşık olarak 0,85 W civarındadır. Warburg empedans hala ihmal edilir ve bu  $R_{e1}, R_{e2}$  ve  $R_{esr}$  toplamıdır.  $R_u=0,7$  W tahminlerden,  $R_{e1} + R_{e2} = 0,15$  W olduğu kabul edilir. Bilinen, iki dirençlilerin katkılarını bölen iyi bir yol yoktur. Bu yüzden her bir çekirdek değerinin 0,075 W olduğu kabul edilir.

Aynı şekilde  $C_{e1}$  ve  $C_{e2}$  den gelen katkıları görsel olarak ayıramaz. Yaklaşık 6000 Hz ve 100 Hz arasında, hücre empedansı yaklaşık olarak 0,15 W civarı değişir. 'Orta noktaya' (mid-Point), kapasitif empedans denkleminde verilen noktaya 1000 Hz'i koyarak, seri olarak  $C_{E1}$  ve  $C_{E2}$  değeri yaklaşık 1 mF bulunur. Paralelde, dirençler için seri bağlılardaki kapasitörler benzerdir. Bu yüzden herbir  $C_{w1}$  ve  $C_{e2}$  için çekirdek değerinin 2mF'i kullanılabilir.

Bu tez çalışmasında EMITFSI-LiTFSI bazlı katkısız ve katkılı (polimerik ve seramik) elektrolitlerinin elektrokimyasal empedans testleri Şekil 5.7'de görülen Gamry marka Reference 600 ve 3000 model Potentiostat/Galvanostat cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



**Reference 600**



**Reference 300**

Şekil 5.7. Gamry marka Potentiostat/Galvanostat cihazları

### 5.3.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, kimyasal reaksiyon türlerini, redoks çiftlerinin dönüşümlü veya dönüşümsüz davranışını, oluşum potansiyellerini ve reaksiyon mekanizmalarını araştırmakta kullanılan en yaygın elektrokimyasal tekniklerden biridir. Dönüşümlü voltametri, kalitatif bilgi elde etmek için verimli ve uygun bir yoldur fakay kantitatif çalışmalar için genellikle uygun değildir. Dönüşümlü voltametri testinde sistemin potansiyeli bir pik pozisyonu doğrultusunda lineer olarak taranır ve daha sonra lineer olarak başlangıç değerine geri döner. Bu işlem defalarca tekrar edilebilir.

Bu tez çalışmasında EMITFSI-LiTFSI bazlı katkısız ve katkılı (polimerik ve seramik) elektrolitlerinin dönüşümlü voltametri testleri Şekil 5.7’de görülen Gamry marka Reference 600 ve 3000 model Potentiostat/Galvanostat cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 5.3.3. Galvanostatik çevrim testleri

Galvanostatik çevrim lityum hava pil araştırmaları için çok önemli bir elektrokimyasal testtir. Pratik uygulamalar kapsamında lityum hava piller için şarj ve deşarj profillerinin elde edilmesini sağlar. Galvanostatik çevrim testinde bir hücre, alt ve üst voltaj limitleri arasında (sabit akımda) galvanostatik olarak şarj ve deşarj edilir. Alt ve üst voltaj limitleri lityum ile alaşımın esnasında elektrot malzemeleri ve onların ürünlerinin Gibbs serbest enerjisi ile belirlenir. Alaşım türü negatif elektrotlar için alt limitler genellikle 1-2,5 V, üst limitler 4-5 V civarındadır. Alt limitler 0 V’den daha yüksek seçilir. Bunun sebebi düşük potansiyelerde lityum elektrot yüzeyinde birikmeye yol açar, bu durum lityum dendritlerinin büyümesine sebep olur ve güvenlik sorunu ortaya çıkar.

Galvanostatik çevrimden lityum hava pillerin çevrim ömrü, pratik uygulamalar için potansiyel aralığı, lityum ile alaşımlama esnasında intermetaliklerin yapısı ve farklı kinetikler altında elektrotlardaki faz dönüşümleri hakkında bilgi edinilebilir.



Bu tez çalışmasında EMITFSI-LiTFSI bazlı katkısız ve katkılı (polimerik ve seramik) elektrolitlerinin galvanostatik çevrim testleri Şekil 5.8’de görülen MTI marka BST8-WA (1 mA) ve BST8-MA (10 mA) model 8 kanal pil test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.8. Galvanostatik testler için kullanılan MTI-BST8 elektrokimyasal analiz cihazı

#### 5.4. Karakterizasyon Analizleri

Nano teknoloji sadece artan çözünürlük talepleri ile değil aynı zamanda numune hakkında daha fazla bilgi edinme gereksiniminden dolayı son elektron mikroskobu araştırmalarını için itici bir güç olmuştur. Elektron mikroskopları çok ince ölçekteki nesnelere araştırmak için yüksek enerjili elektron demeti kullanır. Standart elektron mikroskoplarında elektronlar ısıtılan bir tungsten filaman (elektron tabancası) vasıtasıyla üretilirler. Elektronlar aynı zamanda Lantanyum heksabromür ( $\text{LaB}_6$ ) kristal vasıtasıyla da üretilebilmektedir.  $\text{LaB}_6$  kullanımı ile ışında daha yüksek elektron yoğunluğu elde edilir. Bu sayede geleneksel aygıtlardan daha yüksek çözünürlük sağlanır.

X-ışınları kırınımı malzemelerin kristalografik özellikleri hakkında bilgi veren güçlü bir tekniktir. Bir kristal üzerinden geçen ışık demetini x-ışını dalga boyuna, kristal oryantasyona ve kristalin yapısına bağlı olarak spesifik açılarda kırarak pikler üretir. X-ışınları kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, ışınlar katı yüzeyinden küçük geliş açılarıyla tam yansımaya uğrarlar ve ışınlar kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar kırınım olarak adlandırılır ve kırınım çok sayıda atomu içeren saçılmalardan meydana gelir.

Hazırlanan elektrolitlerin doğrudan olmasa da özellikle çevrim sonrası nasıl bir karakterde oldukları katot yüzeyinin çevrim sonrası morfolojisine bağlıdır. Burada elektrolitin bozunma eğiliminde olup olmadığı, oluşan deşarj ürünlerine karşı nasıl bir davranış sergilediği görülebilmektedir. Çevrim sonrası katot üzerinde biriken  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiCO}_3$  gibi deşarj ürünleri hava boşluklarını tıkayıp pilin çevrim ömrünü doğrudan etkiler. Bu oluşumların geri dönüşümsüz bir şekilde birikip birikmediği, elektrokimyasal testler sonrası hava geçirimli katot üzerinde yapılan karakterizasyon testleri sonucu anlaşılabilir. Bu incelemeleri destekleyen en önemli yöntemler; taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi ve x-ışınları kırınım (XRD) analizidir.

#### **5.4.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi**

Özellikle elektrolit ile temas eden yüzeyde gerek deşarj ürünü, gerekse parazitik ürünlerle birikmiş katot malzemeleri, saf katot yüzeyiyle bu yöntemle kıyaslanarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada SEM analizleri için Jeol JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu (Şekil 5.9) kullanılarak, üretilen kompozit elektrolitlerin ve saf elektrolitlerin katot üzerindeki etkileri mikroyapısal olarak incelenmiştir.



Şekil 5.9. Jeol JSM-6060 LV elektron mikroskobu

#### 5.4.2.

Artan çevrimle birlikte deşarj ürünlerinin yapılarının kompleks hale gelmesine ve karakterizasyonlarının zorlaşmasına rağmen XRD analizleri lityum hava pillerinde kullanılan çevrim sonrası katot yüzeyi analizlerinde en çok başvurulan yöntemlerden olmuştur. Bu tez çalışmasında kompozit ve saf elektrolitlerin çevrim sonrası katot üzerinde biriktirdikleri reaksiyon ürünleri Şekil 5.10'da görülen Rigaku (D/MAX/200) X-Işını Kırınım Cihazı vasıtasıyla incelenmiştir. Tarama  $10^\circ$  ile  $90^\circ$  arasında ve  $1^\circ/\text{dak.}$  tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

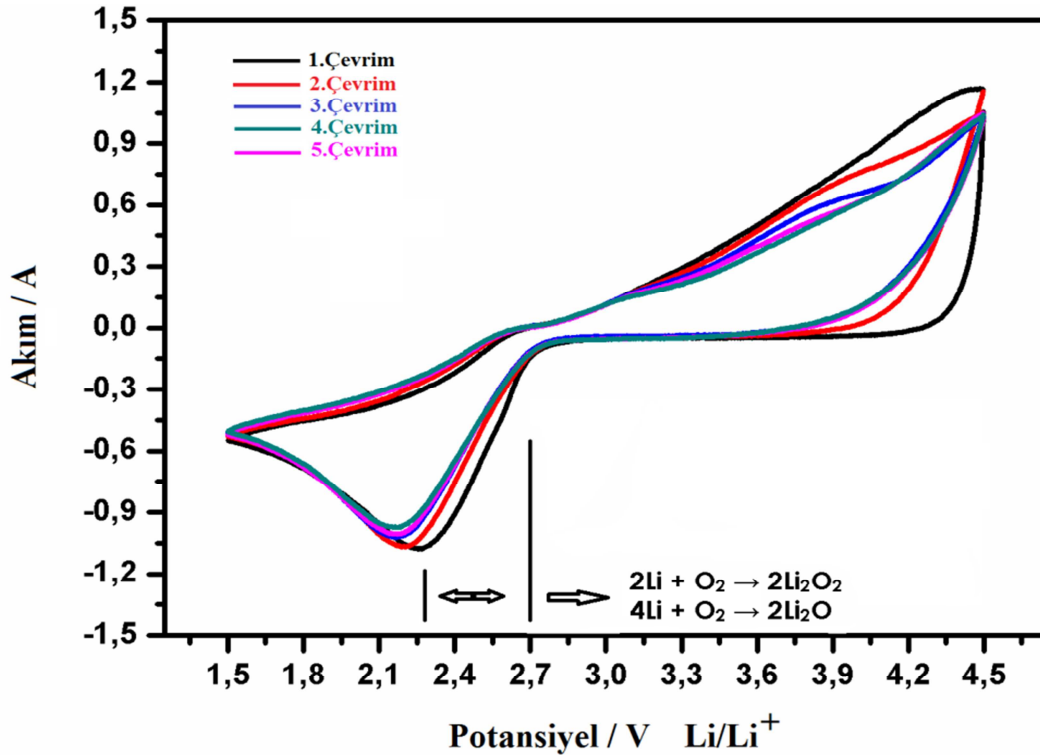


Şekil 5.10. X-ışını kırınım cihazı

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) Analizi

Tez çalışması kapsamında hazırlanan lityum hava pillerinin çevrimsel voltametri çalışmaları, lityumun oksijen ile indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının hangi voltaj aralığında gerçekleştiğini tespit etmek için uygulanmıştır. Şekil 6.1’de, 1,5 V – 4,5 V aralığında  $0,499 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında uygulanan ve %99 safiyetteki oksijenin hücreye dakikada 2 mL verilmesiyle uygulanan 1M EMITFSI-LiTFSI katkısız elektrolitine ait beş çevrimlik bir CV eğrisi gösterilmektedir. CV eğrileri 2,2 V ve 4,1 V noktalarında olmak üzere iki adet katodik pik içermektedir. Eğrilere bakıldığında GDL katot üzerindeki  $\text{O}_2$  redüksiyon reaksiyonu olan süper oksit oluşumları yaklaşık olarak 2,3 V – 2,7 V değer aralığında rahatlıkla görülebilmektedir.



Şekil 6.1. Katkısız EMITFSI-LiTFSI elektrolitine ait 5 çevrimlik CV değerleri.

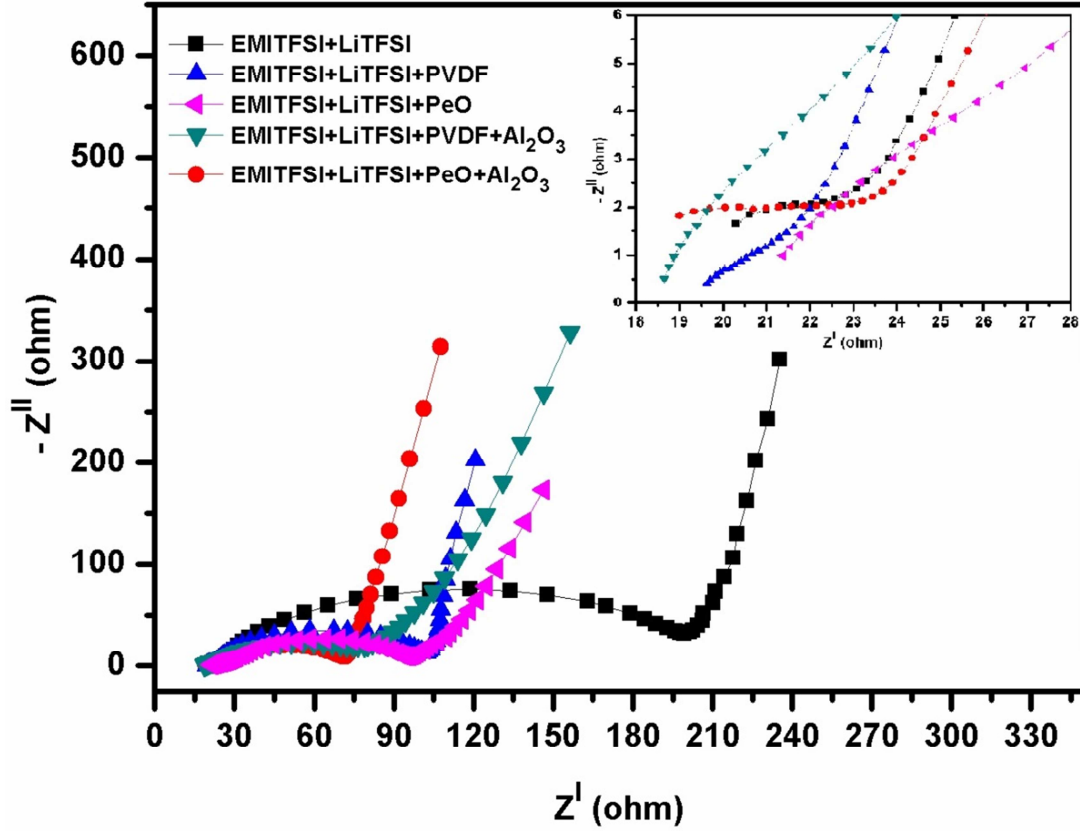
2,6 V ve 3,8 V noktalarında görülen anodik pikler katodik piklere göre daha az belirgin görünmektedir. Bunun sebebi, dönüşümsüz elektrokimyası ve zayıf kimyasal kararlılığıyla bilinen karbonat çözücüler ve süper oksit radikallerinin varlığıdır [117]. Yapıda var olan zayıf kimyasal kararlılıktaki karbonat çözücüler anodik reaksiyonların spesifik bir potansiyel değerinde oluşmasından ziyade bir potansiyel aralığında meydana gelmesini sağlamaktadırlar.

Şekil 6.1 dikkatle incelendiğinde özellikle katodik reaksiyon voltaj değerlerinde eğrilerden de anlaşıldığı gibi sola yani düşük hücre voltaj değerlerine doğru bir kayma gerçekleşmiştir. Bu davranış Pearson'un (hard-soft acid base(HSAB)) yumuşak-sert asit baz teorisiyle açıklanabilir. Bu teoriye göre yumuşak asit olan TFSI<sup>+</sup> yumuşak baz olan oksijeni stabilize edebilir. Dörtlü amonyum oluşumunda, oksijenin elektro redüksiyonu sonucu yüksek süper oksitlerin oluşumu ve O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> reaksiyonlarının geri dönüşümlü olarak devam etmesi EMITFSI çözücüsü içerisinde süper oksitlerle beraber kimyasal kararlılığın bir göstergesidir. Bu yüzden düşük kararlılık gösteren Li<sub>2</sub>O oluşumları Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> içerisine disproporsiyonlaşma reaksiyonları sonucu ayrışır [117]. CV diyagramından elde edilen alaşımlama ve alaşım ayrışması reaksiyonlarına ait potansiyel değerleri, tez kapsamında kullanılmak üzere hazırlanan lityum hava pillerinin galvanostatik çevrim testleri sırasında hangi voltaj aralıklarında çalışılması gerektiği ve reaksiyon aralıkları hakkında yol göstermiştir.

## 6.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

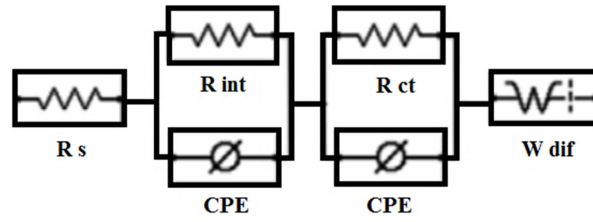
Elektrokimyasal empedans çalışmaları, elektrokimyasal çevrim öncesi, elektrolite yapılan polimerik ve seramik katkı maddelerinin, elektrolitin direnci üzerinde nasıl bir etkisi olduğunu incelemek amacıyla yapılmıştır. Şekil 6.2'de gösterilen Nyquist eğrileri incelendiğinde, yüksek frekansta empedans spektrumları Z' yoluyla kesişir ve yüksek frekans aralığında küçük yarım daire oluştururlar. Şekil 6.2' de şekil içine gömülmüş halde yüksek frekans bölgesi eksenler daraltılarak tekrar çizilmiş ve oluşan farklı yarım dairelerin açıkça görülmesine çalışılmıştır. Küçük resimde görülen yarım dairenin başlangıç noktası Rs değerini çapı ise Rint bölgesini temsil etmektedir ve ikinciden farklıdır, ikinci büyük yarım dairedeki bükülme daha belirgindir. Yüksekten orta frekans değerlerine doğru geçerken, yarım dairenin çapı

da oldukça büyük. Bu çapın büyüklüğü is  $R_{ct}$ 'nin değerini vermektedir. Düşük frekanstaki difüzyon prosesleri doğrusal yüklemenin bir göstergesidir [118].



Şekil 6.2. EMITFSI-LiTFSI bazlı katkısız, polimer katkı, polimer-seramik katkıli elektrolitlerle yapılan lityum hava pillerinin elektrokimyasal çevrim öncesi empedans değerlerinin ölçülmesi sonucu ortaya çıkan Nyquist eğrileri. a) Rint bölgesini temsil eden eğrilerin büyütülmüş şekilde gösterimi

Nyquist eğrileri için fitlenmiş eşdeğer devre modeli Şekil 6.3'te verilmiştir.  $R_s$ , elektroliti, polimerik ve seramik katkı maddelerini ve seperatörden gelen iyonik direnci (ilk yarım daire HF) içeren ohmik dirençtir.  $R_{int}$ , boşluklu GDL katot ile akım toplayıcının (ikinci yarım daire HF) birbirine temasıyla alakalı olan, arayüz elektronik temas direncidir.  $R_{ct}$ , hava gözenekli GDL katot üzerindeki kinetik reaksiyonlar (orta frekans yarım daire) ve sabit faz elemanları (CPE) arasında meydana gelen çift katmanlı kapasitansın şarj transfer direncidir. Düşük frekans bölgesindeki çizgi bir difüzyon kontrollü proses sonucu ortaya çıkan sonlu uzunlukta Warburg difüzyon elemanı ( $W_{dif}$ ) ile tarif edilebilir [119].



Şekil 6.3. Nyquist eğrileri için fitlenmiş eşdeğer devre modeli

Hazırlanan elektrolitlerin elektrokimyasal test öncesi verdiği nyquist eğrileriyle eşdeğer devre modeli eşleştirilerek tablo 6.1’de verilen değerler elde edilmiştir. Tabloyu incelediğimiz zaman,  $R_s$  ve  $R_{int}$  değerlerinde ciddi bir değişim gözlenmemektedir. Ancak  $R_{ct}$  değerinin, polimer ve seramik katkı maddelerinin eklenmesiyle azaldığı açıkça görülmektedir. Bunun sebebi, katkı maddelerinin eklenmesiyle oluşan iletkenlikteki artış, elektrot ve elektrolit arasındaki reaksiyonları da artırmıştır [120] ve 16 ohm’a karşılık gelen en düşük  $R_{ct}$  değeri EMITFSI-LiTFSI-PeO- $Al_2O_3$  elektrolitine aittir. Wang ve arkadaşları [121], Vinylene carbonate (vc), ethylene sulfate, tris(trimethylsilyl) phosphate ve tris(trimethylsilyl) phosphite içeren elektrolit kombinasyonları üzerine yoğun bir şekilde çalışmışlardır ve şu sonuca varmışlardır; elektrolite ilave edilen katkı maddeleri, pozitif ve negatif elektrotların yüzeyinde daha iyi bir pasivasyon tabakası oluşturduğu için  $R_{ct}$  değerinde azalma meydana gelir. Bu bilgilerle tablodaki değerler karşılaştırıldığında PeO eklentili elektrolitin PVDF’e göre GDL üzerinde daha iyi pasivasyon tabakası ve elektrokimyasal reaksiyon gösterdiği görülmüştür.

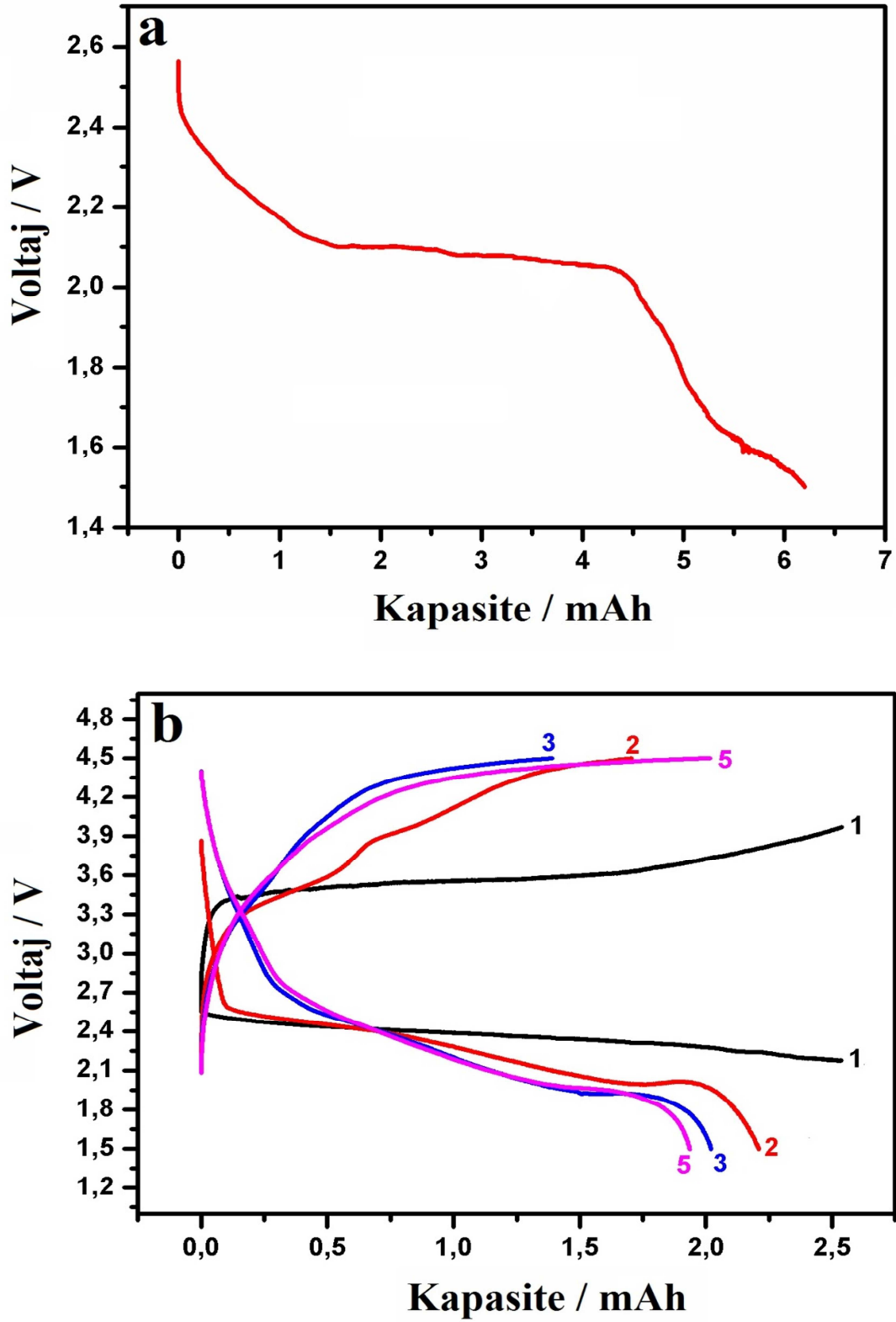
Tablo 6.1. Eşdeğer Elektrik Devresinde Fitlenmiş Direnç Değerleri

Parameter	$R_s(\Omega)$	$R_{int}(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$
EMITFSI-LiTFSI	20,2	2,3	177,5
EMITFSI-LiTFSI-PVDF	19,1	2,4	81,5
EMITFSI-LiTFSI-PeO	21,5	5	71,5
EMITFSI-LiTFSI-PVDF- $Al_2O_3$	18,6	4,4	55
EMITFSI-LiTFSI-PeO- $Al_2O_3$	18,8	4,8	47,4

### 6.3. Galvanostatik Çevrim Testleri

Hazırlanan katkılı ve katkısız elektrolitlerin elektrokimyasal olarak şarj/deşarj kararlılıkları karşılaştırmak üzere CV analizinden alınan değerlerden yola çıkılarak 1,5 V- 4,5 V voltaj aralığında 0,1 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda pil testlerine tabi tutulmuştur. EMITFSI-LiTFSI katkısız elektrolitine ait kapasite/voltaj eğrileri Şekil 6.4'de gösterilmektedir. Tamamendeşarj edilen hücrenin ilkdeşarj kapasitesi 6,4 mAh değerindedir. Lityum anodun aniden bozunması ve tükenmesi sebebiyle sonraki çevrimlerde pilin kapasitesi ciddi anlamda düşmektedir. Bu yüzden pil testleri tamamen şarj ve tamamendeşarj şeklinde değil de 10 saat şarj 10 saatdeşarj olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sınırlandırılmış pil testlerinden alınan verilere göre katkısız elektrolit ile hazırlanan hücrenin ilk şarj/deşarj eğrileri 2,4V ile 3,4V arasında 1V'luk bir voltaj aralığında 10'ar saat boyunca devam etmiştir. Zaten testlerin 10 saat ile sınırlandırıldığı düşünülürse kapasite kaybının olmadığı söylenebilir. Ancak ikinci çevrimdedeşarj kapasitesi 2,25 mAh'e düşerken şarj kapasitesi 1,8 mAh'lere kadar düşmüştür. Buradan, lityumun güçlü bir çözücü olan EMITFSI iyonik sıvısı tarafından aşırı derecede korozyona uğratılıp geri dönüşümlü reaksiyonlarını kısıtladığı sonucu çıkarılabilir [122]. Bu şartlar altında 5. çevrim sonunda hücre 1,9 mAh'lik bir değerle %25 kapasite kaybına uğrayıp ileriki çevrimlerde hızlı bir şekilde düşüş göstermiştir. Kapasite voltaj eğrilerinde verilen kapasite değerlerinin, GDL katodun ağırlığıyla doğrudan bir ilişkisi yoktur. Bunun sebebi GDL üzerindeki aktif karbon miktarının net olarak bilinmemesidir [123].

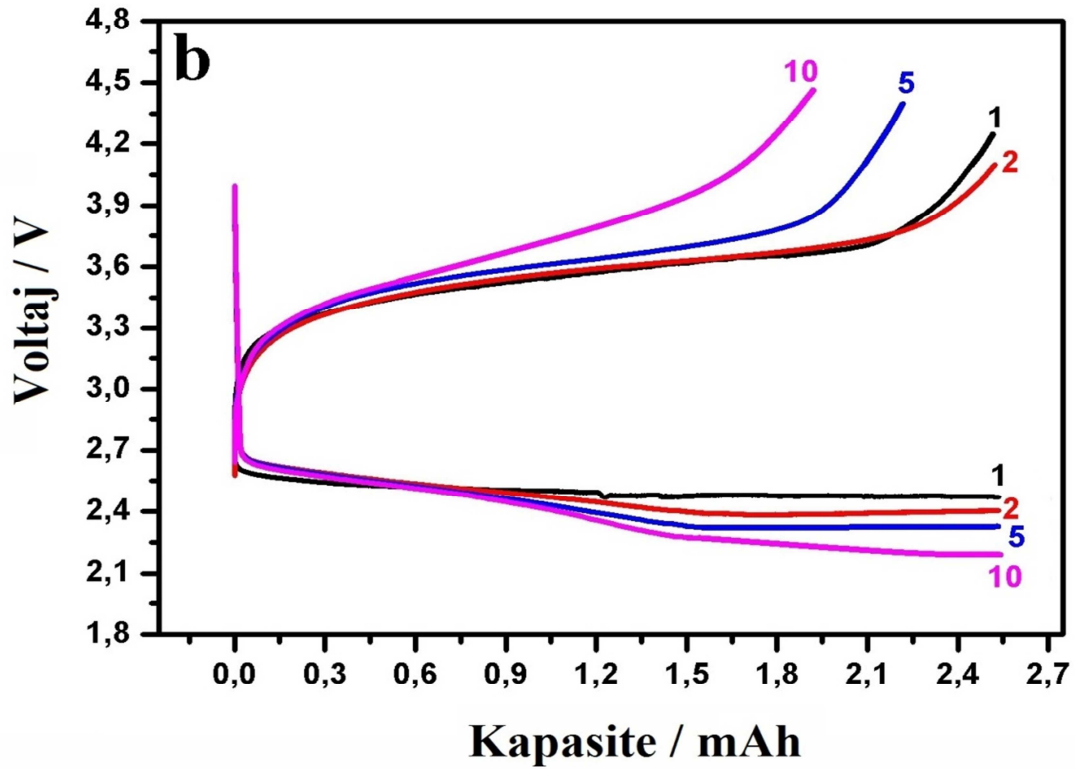
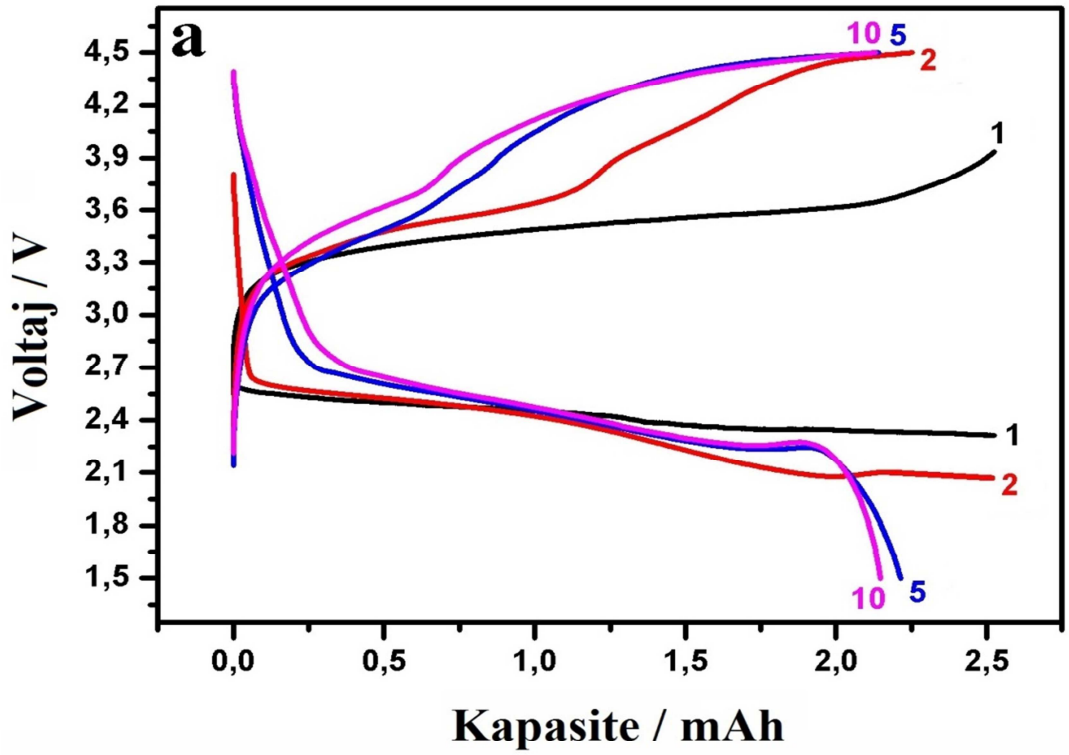




Şekil 6.4. a) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine ait ilk deşarj eğrisi b) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine ait 10 saat ile sınırlandırılmış şarj/deşarj eğrileri.

Bu çalışma kapsamında kullanılan ve geniş organik tuz özelliği gösteren LiTFSI, polimer zincirlerinin daha serbest bir şekilde hareket etmesine olanak sağlar [94]. Çoğu durumda, glyme zinciri lityum iyonlarının etrafında sarmal (helix) oluşturur ve anyonlar sarmalın dışında serbest kalırlar ve lityum iyonlarının iletimi bu sarmal tüneller veya glyme omurgası boyunca gerçekleşir [96].

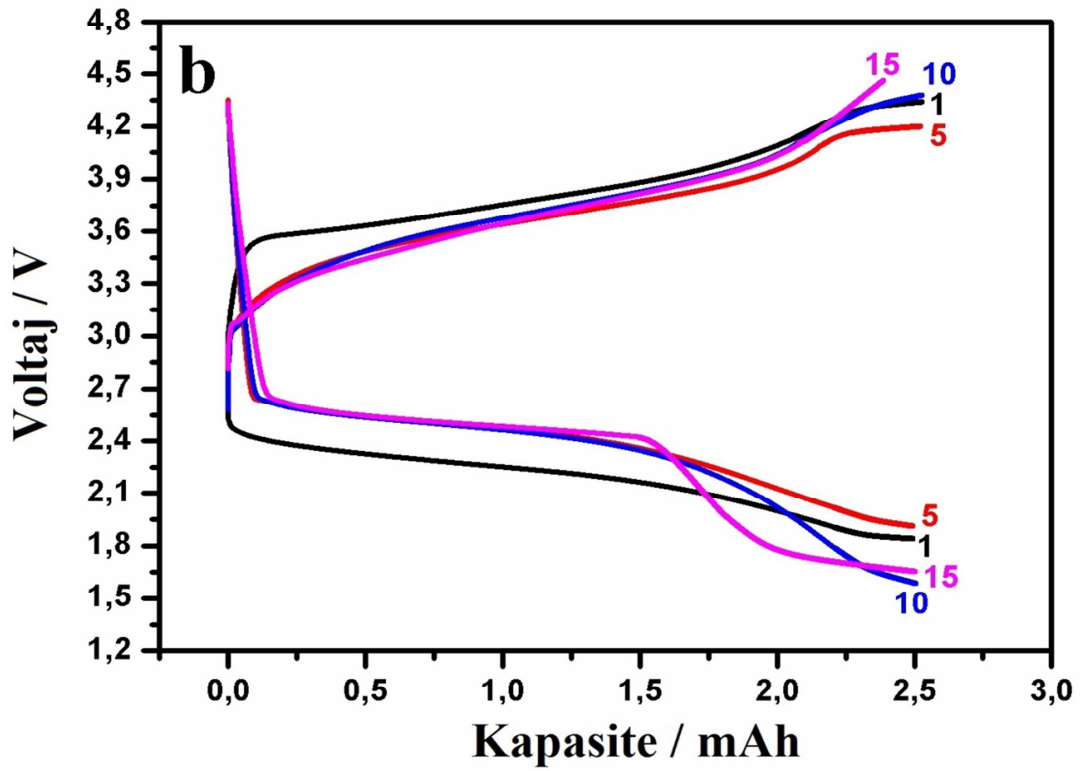
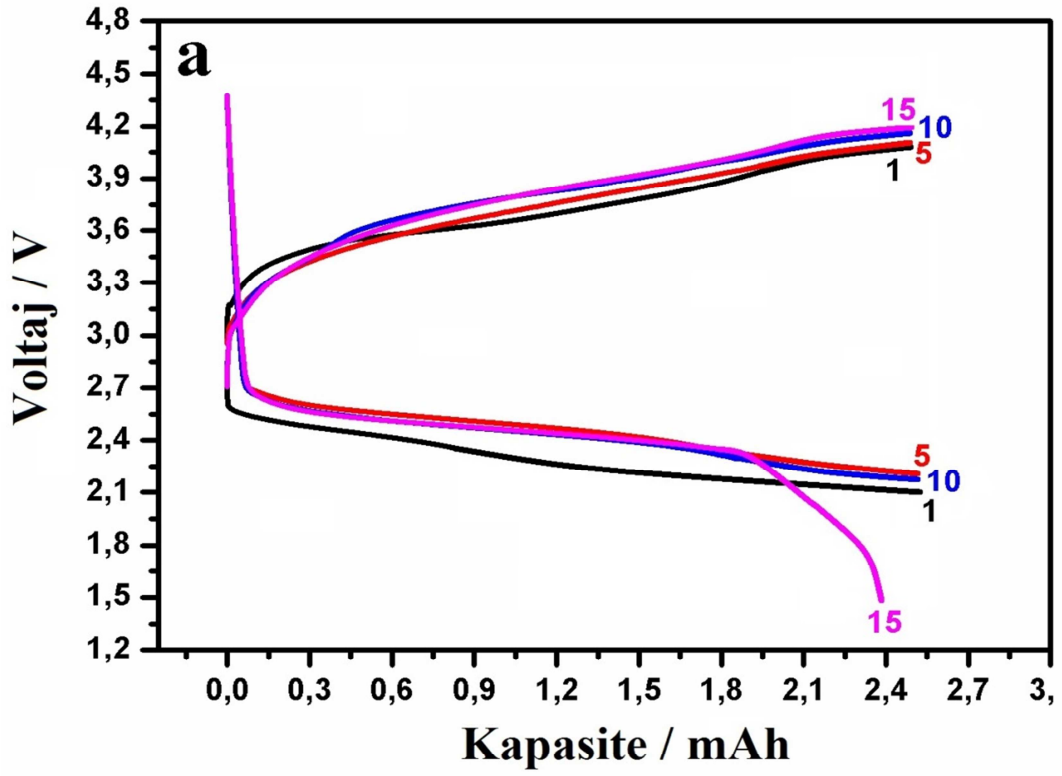
Bu bilgiler kapsamında hazırlanan PeO ve PVDF katkılı elektrolitlerin kapasite-voltaj performansları Şekil 6.5'te gösterilmektedir. Katkisız elektrolitle karşılaştırıldığında polimer katkılı elektrolitlerin kararlılığında ciddi bir artış görülmüştür. PVDF eklentili elektrolit ile hazırlanan hücrenin ilk iki çevrimde gösterdiği kararlı performansın, PeO eklentili elektrolite bakıldığında 10 çevrim boyunca devam ettiği gözlemlenmiştir. Her ne kadar PVDF ilaveli elektrolitle hazırlanan elektrolitin performansı eleştirilse de 10. Çevrim sonunda 2,2 mAh'lık bir değerle sadece %12'lik bir kapasite kaybı göstermiştir. Elektrolite PeO eklenmesiyle bu şekilde kararlı bir elektrokimyasal performans göstermesinin sebebi, PeO'in alkali metal tuzlarıyla kompleks hale gelerek iletken olabilmesidir [82]. Bu tür elektrolitlerde, eter oksijen atomları katyonlar ile etkileşime geçerek tuzların çözülmesine yardımcı olmaktadır. Katyon transferi, polimer zincirlerinin segmental hareketi tarafından desteklenmektedir. İyon iletimi PeO'in amorf fazında yer almaktadır [124]. Güncel çalışmalar, elektrolite eklenen polimer ilavelerinin, lityum hava pillerin çevrim ömrünü artırmada etkili bir yol olduğunu göstermektedir. İyonik sıvılara polimerlerin ilavesi, iyonik iletkenliğin ve elektrokimyasal test sırasında lityum anodun korunmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 6.5. a) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine PVDF eklenmesiyle elde edilen 10 saat ile sınırlanmış kapasite voltaj eğrileri b) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine PeO eklenmesiyle elde edilen 10 saat ile sınırlanmış kapasite voltaj eğrileri

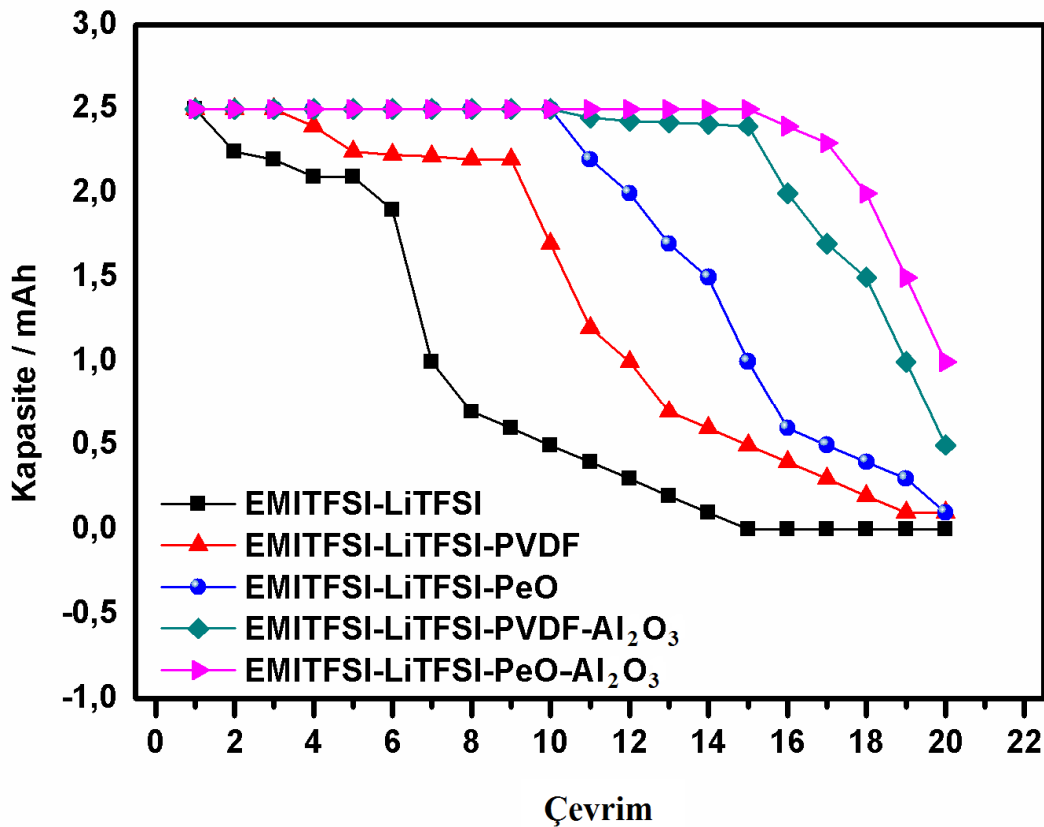
Polimer esaslı elektrolitlere özellikle  $Al_2O_3$  gibi nano seramik partiküllerin ilavesiyle iyonik iletkenlikte, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerde artış olduğu tez çalışmasının çeşitli noktalarında defalarca tekrarlanmıştır [95, 103, 104]. Bu amaç doğrultusunda, 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine PeO/PVDF ve 50 nm 'lik  $Al_2O_3$  eklenmesiyle gerçekleştirilen pil test sonuçları Şekil 6.6'da gösterilmektedir. Kapasite/voltaj değerlerinde polimer ilave edilen elektrolitlere oranla % 50'lik bir artış olduğu açıkça görülmektedir. Daha önce yapılan elektrokimyasal testlere paralel olarak PeO ilaveli nanokompozit elektrolitin pil performansı daha tatmin edicidir. Katkısız elektrolitte 1 çevrimlik performans gösteren hücre, çalışmalar sonucu elde edilen kompozit polimer elektrolitlerle birlikte kararlı bir şekilde 15 çevrime çıkmıştır. Kompozit elektrolitlerde inert dolgu maddeleriyle birlikte, nano partiküller katı plastikleştiriciler gibi hareket eder ve polimer kristalleşmeye engel olur. Bunun sonucunda iyonik iletkenlikte artış meydana gelir. Lewis asit-baz yüzey gruplarının iyonlar ile etkileşimi sonucu polimer segmentleri, lityum katyonları için parçacık yüzeyleri boyunca ilave iletim yolları oluşturur ve/veya anyon transferini engeller. Nano seramik katkıları, değişken kimyasıyla parçacık yüzeyine yakın bölgelerde elektrostatik ortamın farklı bir ortama taşınmasına olanak sağlar [108].

Bu sonuçlardan yola çıkılarak, PVDF ve PeO polimerik katkı maddelerinin EMITFSI-LiTFSI elektroliti için kapasite kaybını önleyen ve kararlılığı arttıran nanokompozit bir yapı oluşturulması açısından iyi bir aday olduğu söylenebilir.



Şekil 6.6. a) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine PVDF ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eklenmesiyle elde edilen 10 saat ile sınırlanmış kapasite voltaj eğrileri b) 1M EMITFSI-LiTFSI elektrolitine PeO ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eklenmesiyle elde edilen 10 saat ile sınırlanmış kapasite voltaj eğrileri.

Seramik ilavelerin eklenmesiyle polimer amorflluğu ve zincir hareketliliği artar. Seramik katkı maddeleri aynı zamanda, elektrot ile elektrolit arasında istenmeyen reaksiyonlardan kaynaklanan emprütelerin temizlenmesine de olanak sağlar [109]. Bu kombine etkileri, lityum elektrotta ara yüzey direncini azaltır [95, 99]. SEI'de meydana gelen indirgenme, ara yüzey kararlılığını artırır ve lityum metal anot üzerindeki dendrit oluşumunu azaltır.



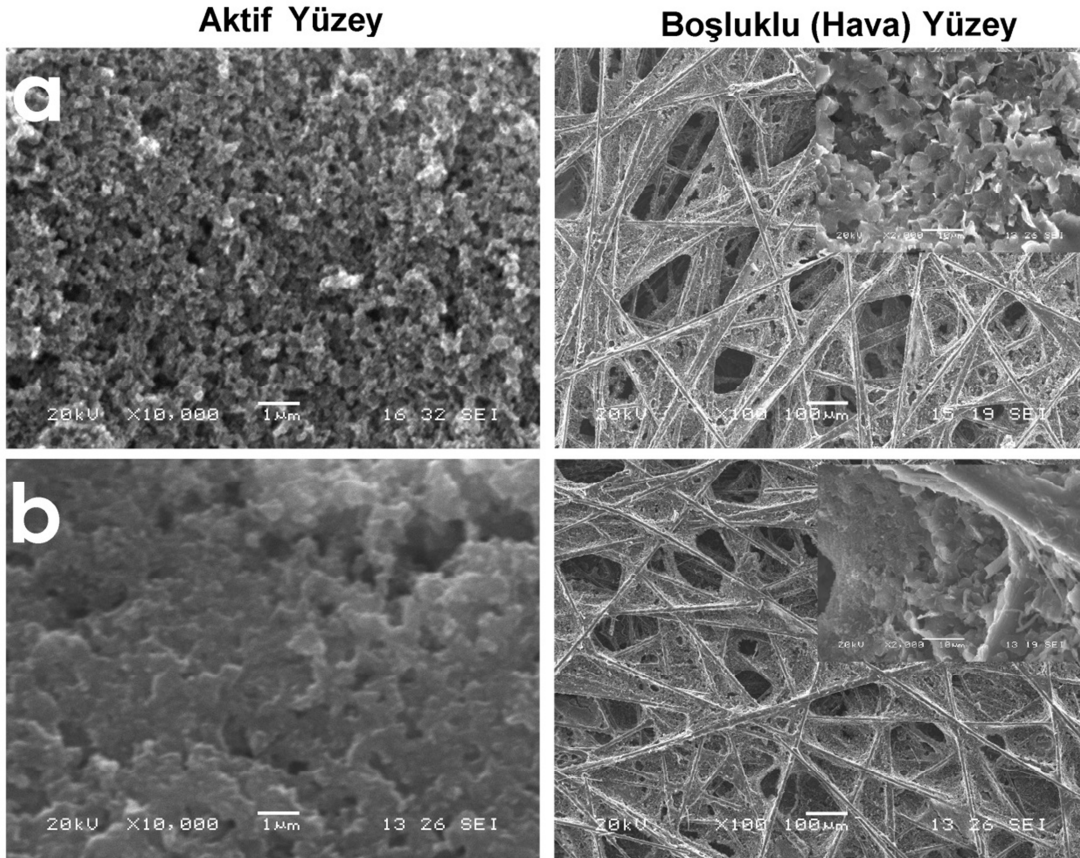
Şekil 6.7. Elektrokimyasal testler sonucu elde edilen karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Yapılan pil testlerinde görülen kapasite kayıplarının sebebi artan çevrimlerle birlikte polarizasyonun artmasıdır. Şekil 6.7'de karşılaştırmalı olarak pil performansları verilmiştir. Tez kapsamında üretilen elektrolitlere yapılan elektrokimyasal testler sonucu en iyi performansı EMITFSI-LiTFSI-PeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit elektroliti göstermiştir. Katkısız elektrolit 1 çevrim, yalnızca PVDF katkılı elektrolit 3 çevrim, yalnızca PeO eklentili elektrolit 10 çevrim, PVDF ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklentili elektrolit 10, nispeten 15 çevrim, PeO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklentili elektrolit 15 çevrim boyunca %100 kapasiteyle çalışmıştır. Takip eden çevrimlerde kapasite kayıpları yaşanmıştır. Zeng

ve arkadaşları katot üzerine çöken ve biriken  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Li}_2\text{O}$  gibi iletken olmayan deşarj ürünlerinin ilerleyen çevrimlerde elektrot iletkenliğini düşürdüğünü rapor etmişlerdir [123]. Kararsız lityum anot ve çevrim sırasında  $\text{Li}^+$  iyonlarının akışının sürekli zayıflaması pil performansını önemli derecede etkilemektedir. Lityum hava pillerde uzun süreli çevrimlerde polarizasyonu engellemek çok zordur.

#### 6.4. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri

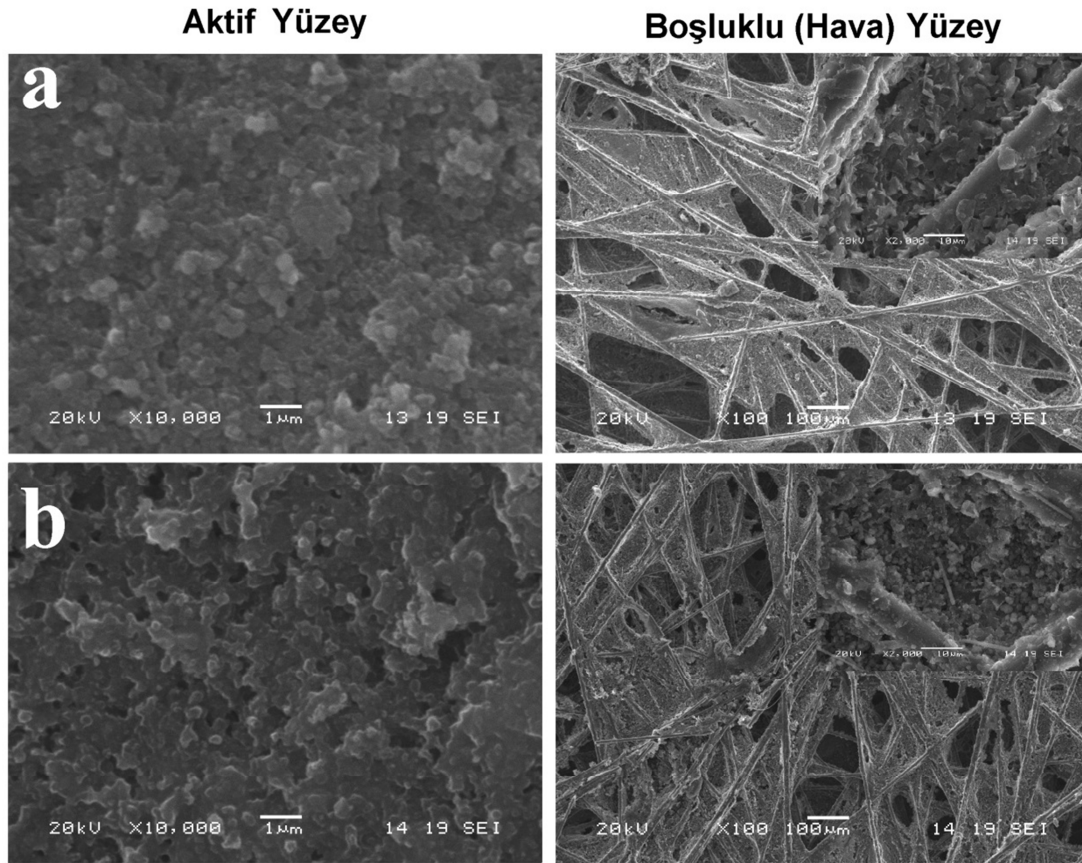
Elektrokimyasal testler sırasında GDL katot üzerinde oluşan geri dönüşümsüz  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiO}_2$ ,  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$  gibi deşarj ürünleri boşluklu yapıyı tıkayarak oksijen akışını engelleyip aynı zamanda katot yüzeyinde iletken olmayan bir yapı oluşturup pilin ömrünü olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda hazırlanan elektrolitlerden beklenen, anodun şiddetli korozyonunu önlemesinin yanı sıra, oluşan bu ürünlerin çözünmesi ve pilin kararlılığını arttırması üzerinedir. Bu kapsamda pil testleri sonucunda, katot yüzeyinde oluşan bu yapıları incelemek üzere SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 6.8’de çevrim öncesi ve katkısız elektrolitle yapılan pil testleri sonucu GDL katodun aktif yüzeyinden ve boşluklu (hava) yüzeyinden alınan SEM görüntüleri yer almaktadır. Hava geçirimli GDL katot, kütle difüzyonu için uygun bir gözenekli yapıya sahiptir ve bu gözenekli yapı yüzey alanını arttırıp reaksiyona giren aktif madde miktarını yüksek tutmaktadır. GDL’in bu özelliği lityum hava pillerde kullanımında son derece yüksek güç yoğunluğunun sebebi olarak gösterilmektedir. Bu yüzden çevrim sonrasında gözenekli yapının üzerinde biriken yapılar, elektrot/hava arayüzeyindeki oksijen difüzyonuna engel olur ve deşarj reaksiyonlarının yetersiz bir şekilde oluşmasına ortam hazırlar [125]



Şekil 6.8. Çevrim öncesi ve çevrim sonrası GDL katodun her iki yüzeyinden alınan SEM görüntüleri a) Çevrim öncesi GDL katot b) EMITFSI-LiTFSI katkısız elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri.

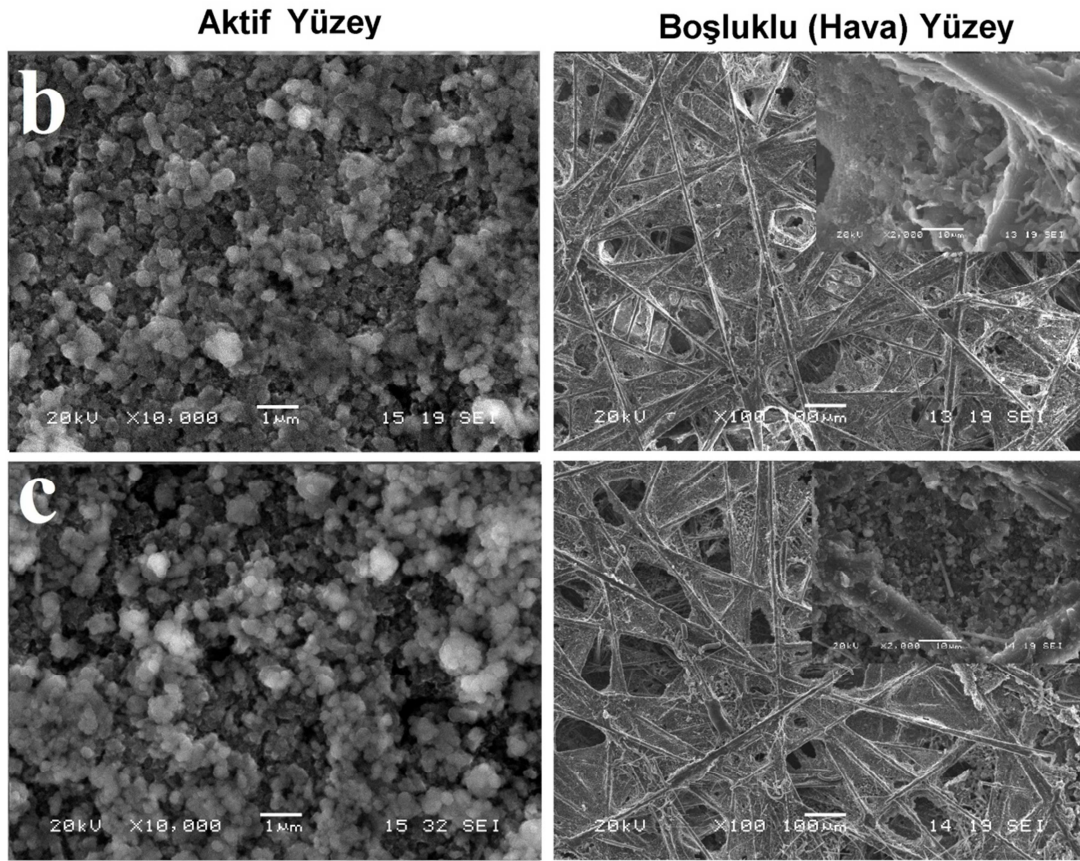
SEM görüntüleri incelendiğinde, çevrim öncesi boşluklu katodun aktif ve hava yüzeyinde rahat bir şekilde difüzyonun gerçekleşebileceği boşluklu bir yapı görülmektedir. Katkısız elektrolitle yapılan çevrim testi sonrası GDL üzerinden alınan SEM görüntülerine bakıldığında boşluklarda iyon difüzyonunu engelleyecek etkiye sahip deşarj ürünlerinin biriktiği farkedilmektedir. Bu deşarj ürünleri lityumun parçalanmasından ve oksijen ile reaksiyona girmesinden kaynaklanan  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Li}_2\text{O}$  gibi lityum oksitlerdir. Marinaro ve arkadaşları [126],  $\text{Li}_2\text{O}_2$  partiküllerinin halkalı ve nodüler yapısıyla birlikte boyutunun 200 ile 350 nm arasında olduğunu belirtmişlerdir. Fakat SEM cihazı ile bu derece küçüklükteki yapılar çok net bir şekilde görüntülenemediği için sonuçlar XRD analizleri ile desteklenmektedir.





Şekil 6.9 Çevrim öncesi ve çevrim sonrası GDL katodun her iki yüzeyinden alınan SEM görüntüleri a) Çevrim öncesi GDL katot b) EMITFSI-LiTFSI-PVDF- $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri c) EMITFSI-LiTFSI-PeO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri.

Polimer ilaveli elektrolitlerle yapılan pil testleri sonuçları GDL katodun aktif ve boşluklu (hava) yüzeyinden alınan SEM görüntüleri Şekil 6.9'de verilmiştir. Katkısız elektrolitlerden farklı olarak bu yapıda polimer tabakanın GDL üzerinde partiküler şekilde değil de kaplama şeklinde biriktiği görülebilmektedir. Katodun arka yüzeyinden alınan görüntüler de bunu doğrulamaktadır. Boşluklu yapının nefes alması zamanla engellenmiştir. Başlangıçta bu yapı lityum anodun aynı zamanda üzerine kaplanarak aşırı reaksiyonları engelleyip dengesiz korozyonun önüne geçmektedir. Fakat ilerleyen çevrimlerde bu oluşum kapasitenin düşmesine ve pil performansının azalmasına sebep olmaktadır [127].



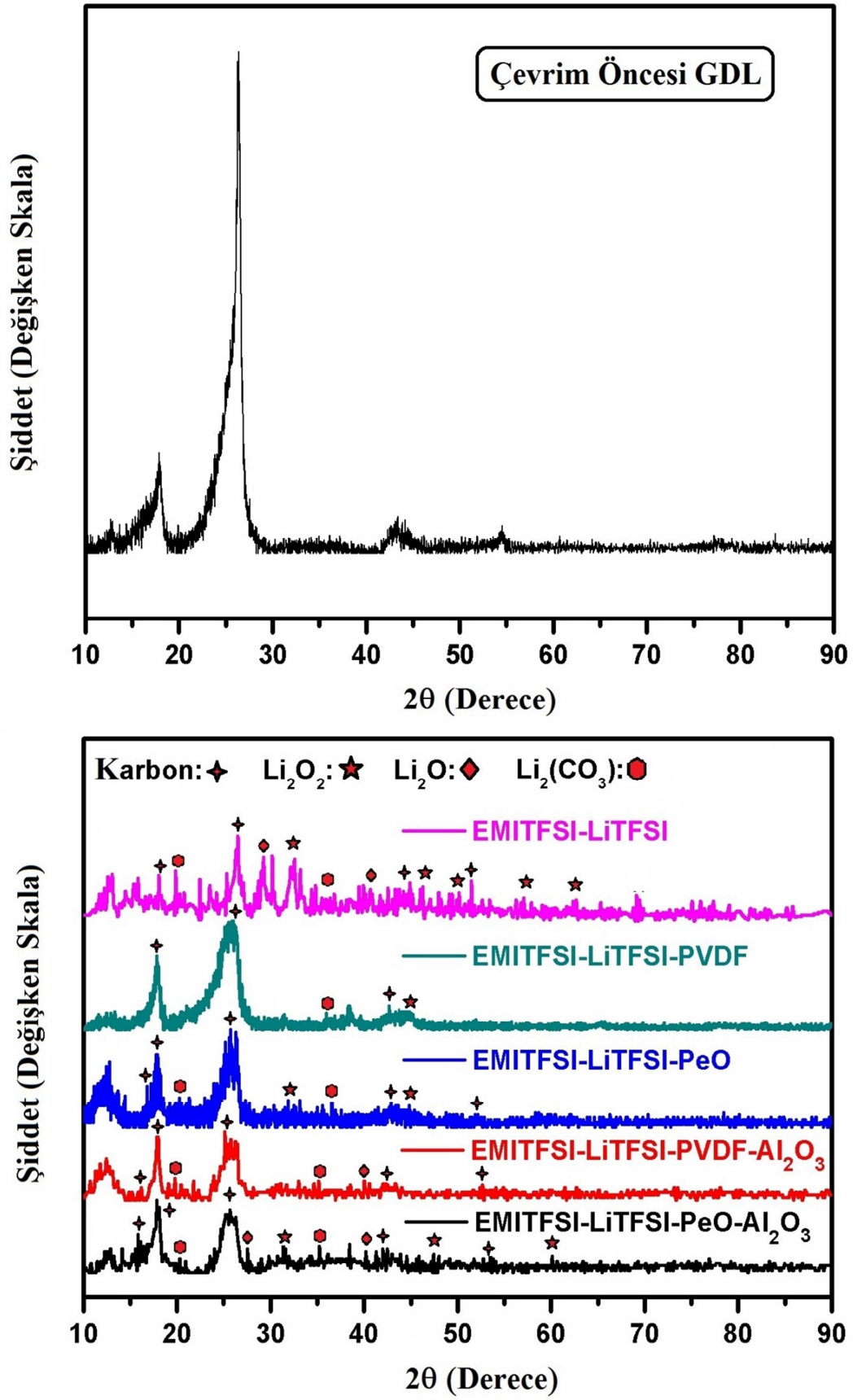
Şekil 6.10. Çevrim öncesi ve çevrim sonrası GDL katodun her iki yüzeyinden alınan SEM görüntüleri a) Çevrim öncesi GDL katot b) EMITFSI-LiTFSI-PVDF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri c) EMITFSI-LiTFSI-PeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrolitiyle yapılan pil testi sonucu GDL'in SEM görüntüleri.

Polimerik ilavelerle beraber inorganik partiküllerin eklenmesiyle ortaya çıkan görüntüde daha çok birleşme şeklinde değil de çökme şeklinde bir oluşumun gerçekleştiği tespit edilebilir. Bunu sebebi, inorganik ilavelerin, tek bir uzun zincirin kullanılmasının yerine, çok kısa polimer zincirlerinin kullanılmasına olanak sağlamasıyla iletken fazın kristalleşmesini engellemesidir [91]. Seramik partiküllerin, polimer zincirlerin arasına girerek katot üzerinde kaplanmasını engellemesinin yanı sıra elektrolit içerisinde iletim kanalları oluşturarak iyon difüzyonunu arttırmasıdır.

### 6.5. X-Işınları Kırınım (XRD) Analizleri

Katkısız, polimer ilaveli ve polimer-seramik ilaveli elektrolitlerle hazırlanan pil hücrelerinin elektrokimyasal test öncesi ve sonrası GDL katot yüzeyinden alınan XRD analiz sonuçları Şekil 6.11’de gösterilmektedir. XRD sonuçlarındaki bu gürültü piklerinin sebebi, amorf yapıdaki oluşumların varlığıyla açıklanabilir [128]. Deşarj ürünlerinin katot üzerindeki etkisiyle,  $2\theta$  değerindeki  $26,3$  derecede bulunan ana pik şiddetini azalmıştır ve hafif kaymasına yol açmıştır. SEM analizlerinde açık bir şekilde görülemeyen  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ve  $\text{LiO}_2$  gibi deşarj ürünleri XRD analiz sonuçlarında net bir şekilde açığa çıkmıştır.

Şekildeki pikler daha dikkatli incelendiğinde yaklaşık olarak  $\sim 21^\circ$  (110) ve  $\sim 37^\circ$  (311) değerlerinde  $\text{Li}_2(\text{CO}_3)$  varlığı görülmektedir. Literatüre bakıldığında özellikle karbonat oluşumundaki karbonun kaynağı olarak elektrolit ayrışması veya katot olasılıkları araştırılmış ve bu dönüşümsüz deşarj ürününün neredeyse tamamının elektrolitin ayrışmasından kaynaklı olduğu anlaşılmıştır [129]. Aynı zamanda,  $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$  deşarj reaksiyonu sonucu ortaya çıkan  $\text{Li}_2\text{O}_2$  yapısı  $\sim 34^\circ$  (201) - $47^\circ$  (203) ve  $61^\circ$  (310) değerlerinde kendini göstermektedir.  $\text{Li}_2\text{O}$  oluşumunu  $\sim 27^\circ$  (110) ve  $\sim 42^\circ$  (210) değerlerinde görmek mümkündür. Lityum hava pillerde şarj/deşarj miktarının çoğalmasıyla birlikte oluşan bu yapıların ilk çevrimlere oranla çözünmesi ve tekrar oluşması yani geri dönüşümlü olarak pil performansına katkısı azalır ve katot üzerinde istenmeyen bir şekilde iletken olmayan bir tabaka oluşmasına sebep olur.



Şekil 6.11. Elektrokimyasal çevrim öncesi ve çevrim sonrası GDL katot üzerinden alınan XRD analiz sonuçları.

## **BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu tez çalışmasında lityum hava pillerin çevrim ömrünü arttırmak amacıyla EMITFSI iyonik sıvısı içerisinde 1M LiTFSI tuzu çözülerek farklı elektrolitler hazırlanmıştır. Elektrolit ve elektrot kararlılığı açısından olumlu etki yapması beklenen farklı türden polimer esaslı PeO ve PVDF katkıları elektrolit içerisine eklenip performansları karşılaştırılmıştır. Polimer ilaveli bu elektrolitlerin iletkenliğini iyileştirmek amacıyla nano boyuttaki  $Al_2O_3$  seramik partiküller kullanılmış ve pil testleri yapılmıştır. Hazırlanan katkısız elektrolit referans alınıp sonuçlar karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. Başlangıç olarak CV eğrileri alınıp tez çalışmaları sırasında kullanılacak olan voltaj çalışma aralığı belirlenmiştir. Elektrolite ilave edilen eklentilerin elektrolit/elektrot ara yüzey direnci açısından sonuçları, empedans çalışmaları sonrasında açığa çıkmıştır. Eşit koşullarda hazırlanan elektrolitlere, pil hücreleri hazırlanıp elektrokimyasal testler uygulanmış ve kimyasal kararlılıkları karşılaştırılmıştır. Çevrim testleri sonrası pil ömrünü etkileyen sebepler, SEM ve XRD analizleri yapılarak tespit edilmiştir.

### **7.1. Sonuçlar**

Katkısız elektrolite yapılan CV testleri sonucu pilin çalışma aralığı 1,5 V ve 4,5 V arası olduğu belirlenmiştir. Elektrolite ilave edilen polimer ve seramik katkı maddeleri, pilin  $R_{ct}$  değerini yani şarj transfer direncini azaltıp iletkenliği arttırdığı, bunun bir sonucu olarak elektrot elektrolit arasındaki reaksiyonları arttırdığı açık bir şekilde görülmüştür. Daha detaya inmek gerekirse, polimer ilaveleri arasında PeO eklenmesiyle iletkenliğin daha çok arttığı saptanmıştır. Aynı şekilde nano seramik katkı maddeleriyle hücrenin iç direnci azaltılmıştır. Yapılan pil testleri de bu değerleri doğrular niteliktedir. Başlangıçta 4-5 çevrimlik ömrü olan hücre, polimer ilavesiyle 10 çevrimlere kadar ulaşmıştır. Lityum hava piller için son derece yetersiz olan bu çevrim ömrü, polimer ilaveli elektrolite nano seramik tozlarının eklenmesiyle

15 çevrime kadar kararlı bir şekilde çıkması sağlanmıştır. En iyi sonucun elde edildiği, EMITFSI-LiTFSI-PeO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elektrolitiyle hazırlanan pil hücresi 15 çevrim boyunca kapasite kaybı yaşamamıştır.

## 7.2. Öneriler

Lityum hava pillerin kararlılığını artırma adına tam şarj ve tam deşarj uygulaması yerine sınırlandırılmış (10 saat şarj 10 saat deşarj) bir uygulama lityumun aniden korozyona uğrayıp tükenmesini engellemiş ve pilin çevrim ömrünü arttırmıştır. Aynı şekilde son derece kuvvetli bir iyonik çözücü olan EMITFSI elektrolitine polimer ilaveleriyle lityumun korozyonu kontrol altına alınmıştır. Bu polimer ilaveleri arasından PeO'in PVDF'e oranla iletkenliğinin biraz daha yüksek olması açısından kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Ne kadar lityumun korozyonu engellenmiş olsa da polimer ilaveleri lityum hava pillerin çevrim ömrünü sınırlandırmaktadır. Bu yüzden polimer ilavelerine ek olarak inorganik katkı malzemesi olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eklenerek polimer zincirleri arasında iletim yolları oluşturularak elektrolit ile boşluklu katot arasındaki iyon difüzyonu artırılmıştır. Üretilen bu kompozit polimer elektrolitler gelecekte kullanılacak olan elektrikli araçların bataryalarında kullanılmak üzere son derece güçlü bir aday olarak tavsiye edilmektedir.

GDL katot üzerinde biriken deşarj ürünlerinin geri dönüşümlü olarak reaksiyona girmesi ve bunun bir sonucu olarak pil performansını artırması açısından elektrolite bor esterlerden trispentaflorofenilboran (TPFPB) eklenebilir. Bu katkı maddesi susuz elektrolitler içerisinde lityum oksitlerin çözünmesine yardımcı olur ve ORR ve OER üzerinde olumlu etki yapar [130]. Katot malzemesi olarak kullanılan GDL'in nano gözeneklere sahip olması ve geniş bir yüzey alanına sahip üstün bir özellik olarak gösterilse de elektrokimyasal testler sırasında gözeneklerin tıkanması dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle mikro gözeneklere sahip nikel köpük üzerine grafen esaslı kaplamaların yapılmasıyla oluşturulan katot malzemelerin kullanılması önerilmektedir. Bu sayede lityum hava pillerde hücrenin performansı önemli derecede artabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] RICHTER B.; GOLDSTON D.; CRABTREE G.; GLICKSMAN L.; GOLDSTEIN D.; GREENE D.; KAMMEN D.; LEVINE M.; LUBELL M.; SAVITZ M.; SPERLING D. Energy Future: Think Efficiency. American Physical Society, College Park, MD, 2008.
- [2] MACKAY D. J. Sustainable Energy-Without the Hot Air. UIT Cambridge, Ltd: Cambridge, U.K., 2009.
- [3] KINOSHITA K. Metal/Air Batteries, In Electrochemical Oxygen Technology. KINOSHITA K.ED. John Wiley & Sons, Inc. New York, 259-306, 1992.
- [4] SYMONS P.; BUTLER P. Introduction to Advanced Batteries for Emerging Applications. Sandia National Laboratory Report SAND, 2001-2022, April 2010.
- [5] ABRAHAM, K. M. Status of rechargeable positive electrodes for ambient temperature lithium batteries. Journal of Power Sources 16, 171-178, 1985.
- [6] TRAHAN M. J. Catalysis of Oxygen Reduction Reactions in Non-aqueous Lithium-Air Batteries. Doctor of Philosophy of Doctorate Thesis, Northeastern University, USA, 2013.
- [7] LINDEN D., REDDY T. Handbook of Batteries, Third ed., McGraw-Hill, USA, 2001.
- [8] ALLEN J. B., LARRY R. F., Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [9] ABRAHAM, K. M. Status of rechargeable positive electrodes for ambient temperature lithium batteries, Journal of Power Sources 16, 171-178, 1985.
- [10] TARASCON J. M., ARMAND M. Review article Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature 414, 359-367, 2001.
- [11] ZAGHIB K., NADEAU G., KINOSHITA K. Effect of Graphite Particle Size on Irreversible Capacity Loss. Journal of The Electrochemical Society, 147, 2110-2115, 2000

- [12] ABRAHAM K. M., FOOS J. S., GOLDMAN J. L. Long Cycle-Life Secondary Lithium Cells Utilizing Tetrahydrofuran. *Journal of The Electrochemical Society*, 131, 2197-2199, 1984.
- [13] BROUSSELY M., HERREYRE S., BIENSAN P., KASZTEJNA P., NECHEV K., STANIEWICZ R. J. Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions. *Journal of Power Sources*, 97-98, 13-21, 2001.
- [14] ABRAHAM K. M., HARRIS P. B., NATWIG D. L. Rechargeability of the Ambient Temperature Cell Li/2Me-THF, LiAsF<sub>6</sub>/Cr<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>S<sub>2</sub> *Journal of The Electrochemical Society*, 130, 2309-2314, 1983.
- [15] WINTER M., BRODD R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?. *Chemical Reviews*, 104, 4245-4270, 2004.
- [16] GAINES L., CUENZA R. Costs of Lithium-Ion-Batteries for Vehicles, Argonne National Laboratory, USA, 2000.
- [17] WINTER M., BRODD R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?. *Chemical Reviews*, 104, 4245-4270, 2004
- [18] CHAU K. T., WONG Y. S., CHAN C. C. An overview of energy sources for electric vehicles. *Energy Convers. Manage.*, 40 (10), 1021, 1999.
- [19] LARMINIE J., LOWRY J. *Electric vehicle technology explained*, Wiley, USA, 2012.
- [20] RAO Z., WANG S. A review of power battery thermal energy management. *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 15(9), 4554, 2011.
- [21] KIM S. T., LEE J. S., CAO R., CHOI N. S., LIU M., LEE K. T., CHO J. Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air. *Adv. Energy Mat.*, 1(1), 34 2011.
- [22] GIRISHKUMAR G., MCCLOSKEY B., LUNTZ A. C., SWANSON S., WILCKE W., Lithium-Air Battery: Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2193-2203, 2010.
- [23] DEBART A., PATERSON A. J., BAO J., BRUCE P. G. a-MnO<sub>2</sub> Nanowires: A Catalyst for the O<sub>2</sub> Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* 47, 4521, 2008.
- [24] XU W., XIAO J., ZHANG J., WANG D., ZHANG J. G. Optimization of Nonaqueous Electrolytes for Primary Lithium/Air Batteries Operated in Ambient Environment. *J. of The Electrochem. Soc.* 156, A773, 2009.



- [25] XIAO J., XU W., WANG D., ZHANG J. G. Optimization of Air Electrode for Li/Air Batteries. *J. of The Electrochem. Soc.* 157, A487, 2010.
- [26] KUBOKI T., OKUYAMA T., OHSAKI T., TAKAMI N. Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources* 146, 766, 2005.
- [27] BEATTIE S. D., MANOLESCU D. M., BLAIR S. L. Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* 156, A44-A47, 2009.
- [28] ZHANG J. G., WANG D., XU W., XIAO J. Ambient operation of Li/Air batteries. *J. Power Sources* 195, 4332, 2010.
- [29] XIAO J., XU W., WANG D., ZHANG J. G. *J. Electrochem. Soc.* 157, A294, 2010.
- [30] ABRAHAM K. M.; JIANG Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1), 1–5, 1996.
- [31] READ J. Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.* 149, A1190, 2002.
- [32] WHITTINGHAM, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Electrical Science*, 192 (1976), 1126
- [33] BRANDT K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* 69 (3-4), 173, 1994.
- [34] AURBACH D. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *J. Power Sources* 89 (2), 206, 2000.
- [35] SINGH M., GUR I., EITOUNI N. J., NEUDECKER B. *Solid State Ionics* 135 (1-4), 33, 2000.
- [36] METTUCCI S., YAMPOLSKII Y., PINNAU I., John Wiley&Sons:New York, 2006.
- [37] ORSINI F., DU PASQUIER A., BEAUDOIN B. In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells. *J. Power Sources* 81-82, 918, 1999.
- [38] OGASAWARA T., DEBART A., HOLZAPFEL M. Rechargeable Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Electrode for Lithium Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1390, 2006.

- [39] VISCO S.J., NIMON E., KATZ B., DE JOUNGHE L., CHU M.Y. Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective. 210th ECS Meeting, 389, 2006.
- [40] HASEGAWA S., IMANISHI N., ZHANG T., XIE J., HIRANO A. Study on lithium/air secondary batteries—Stability of NASICON-type lithium ion conducting glass–ceramics with water. *J. Power Sources* 189, 371, 2009.
- [41] KUMAR J., KUMAR B. Development of membranes and a study of their interfaces for rechargeable lithium–air battery. *J. Power Sources* 194, 1113, 2009.
- [42] BONHOTE P., DIAS A.P., PAPAGEORGIOU N. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* 35,1167-1178, 1996.
- [43] ZHANG D., LI R.S., HUANG T., YU A. S. Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries. *J. Power Sources*, 195, 1202, 2010.
- [44] REICHARDT C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- [45] MULLER P. Glossary Of Terms Used In Physical Organic Chemistry *Pure Appl. Chem.* 66, 1077, 1994.
- [46] READ J. Ether-Based Electrolytes for the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *J. Electrochem. Soc.* 153 (1), A96–A100, 2006.
- [47] OGASAWARA T.; DEBART A.; HOLZAPFEL M.; NOVAK P.; BRUCE P. G. Rechargeable  $\text{Li}_2\text{O}_2$  Electrode for Lithium Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (4), 1390–1393, 2006.
- [48] DEBART A.; BAO J.; ARMSTRONG G.; BRUCE P. G., An  $\text{O}_2$  Cathode for Rechargeable Lithium Batteries: The Effect of a Catalyst. *J. Power Sources* 174 (2), 1177–1182, 2007.
- [49] DEBART A.; PATERSON A. J.; BAO J.; BRUCE P. G., a- $\text{MnO}_2$  Nanowires: A Catalyst for the  $\text{O}_2$  Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (24), 4521–4524, 2008.
- [50] VISCO S. J.; KATZ B. D.; NIMON Y. S.; DEJONGHE L. C. Protected Active Metal Electrode and Battery Cell Structures with Nonaqueous Interlayer Architecture. U.S. Patent #7282295, 2007
- [51] WANG Y.; ZHOU H., A Lithium-Air Battery with a Potential to Continuously Reduce  $\text{O}_2$  from Air for Delivering Energy. *J. Power Sources* 195 (1), 358–361, 2010.

- [52] KUMAR B.; KUMAR J.; LEESE R.; FELLNER J. P.; RODRIGUES S. J.; ABRAHAM K. M. A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium-Air Battery. *J. Electrochem. Soc.* 157 (1), A50–A54, 2010.
- [53] KOWALCZK I.; READ J.; SALOMON M. Li-Air Batteries: A Classic Example of Limitations Owing to Solubilities. *Pure Appl. Chem.* 79 (5), 851–860, 2007.
- [54] PELED E.; GOLODNITSKY D.; ARDEL G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 144 (8), L208–L210, 1997.
- [55] VISCO S. J.; NIMON Y. S. Active Metal/Aqueous Electrochemical Cells and Systems. U.S. Patent #7645543, 2010.
- [56] WELTON T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 99, 2071, 1999.
- [57] ABBOTT A. P.; BOOTHBY D.; CAPPER G.; DAVIES D. L.; RASHEED R. K. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9142, 2004.
- [58] WALDEN P. *Bull. Fuel Cell Science: Theory, Fundamentals, and Biocatalysis.* Acad. Imper. Sci., 1800, St. Petersburg, 1914.
- [59] HURLEY F.H. *Fuel Cell Science: Theory, Fundamentals, and Biocatalysis.* US Patent 4,446,331, 1948.
- [60] WIER JR. T. P., HURLEY F. H. Aggregation Behavior of Ionic Liquids in Aqueous Solution Studied by Physical Methods. US Patent 4,446,349 1948.
- [61] YOKE J.T., WEISS J.F., TALLEN G. Reactions of Triethylamine with Copper(I) and Copper(II) Halides. *Inorg. Chem.* 2, 1210, 1963.
- [62] SWAIN C.G., OHNO A., ROE D.K., BROWN R., MAUGH T. Tetrahexylammonium Benzoate, a Liquid Salt at 25°, a Solvent for Kinetics or Electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2648, 1967.
- [63] CHUM H.L., KOCH V.R., MILLER L.L., OSTERYOUNG R.A. An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt. *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3264, 1975.
- [64] GATE J., GILBERT B., OSTERYOUNG R.A. Raman Spectra of Molten Aluminum Chloride: 1-Butylpyridinium Chloride Systems at Ambient Temperatures. *Inorg. Chem.* 17, 2728, 1978.

- [65] ROBINSON J., OSTERYOUNG R.A. An Electrochemical and Spectroscopic Study of Some Aromatic Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-n-Butylpyridinium Chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 323, 1979.
- [66] WILKES J.S., LEVISKY J.A., WILSON R.A., HUSSEY C.L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. *Inorg. Chem.* 21 1263, 1982.
- [67] SCHEFFER T.B., HUSSEY C.L., SEDDON K.R., KEAR C.M., ARMITAGE P.D. Molybdenum Chloro Complexes in Room-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids: Stabilization of  $[\text{MoCl}_6]^{2-}$  and  $[\text{MoCl}_6]^{3-}$  *Inorg. Chem.* 22 ,2099, 1983.
- [68] LAHER T. M., HUSSEY C. L. Copper(I) and Copper(II) Chloro Complexes in the Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Ionic Liquid. *Inorg. Chem.* 22, 3247, 1983.
- [69] SCHEFFLER T. B., HUSSEY C. L. Electrochemical Study of Tungsten Chloro Complex Chemistry in the Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Ionic Liquid. *Inorg. Chem.* 23, 1926, 1984.
- [70] APPLEBY D., HUSSEY C. L., SEDDON K. R., TURP J. E. Room-temperature ionic liquids as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes. *Nature* 323, 614, 1986.
- [71] DENT A.J., SEDDON K.R., WELTON T. The Structure of Halogenometallate Complexes dissolved in both Basic and Acidic Room-temperature Halogenoaluminate(III) Ionic Liquids, as determined by EXAFS. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 315, 1990.
- [72] WILKES J. S., ZAWOROTKO M. J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 965, 1992.
- [73] GREAVES T. L.; DRUMMOND C. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *J. Chem. Rev.* 108, 206, 2008.
- [74] FOX D. M., AWAD W. H., GILMAN J. W., MAUPIN P. H., DE LONG H. C., TRULOVE P. C. Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts. *Green Chem.* 5, 724, 2003.
- [75] KAGIMOTO J., NOGUCHI K., MURATA K., FUKUMOTO K., NAKAMURA N., OHNO H. Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids. *Chem. Lett.* 37, 1026, 2008.

- [76] HOLBREY J. D., REICHERT W. M., TKATCHENKO I., BOUAJILA E., WALTER O., TOMMASI I., ROGERS R. D. 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylate: the unexpected synthesis of an ionic liquid precursor and carbene-CO<sub>2</sub> adduct. *Chem. Commun.*, 28, 2003.
- [77] YASUAKI W, EMITFSI, an ionic liquid electrolyte for lithium batteries. *Philosophy of Doctorate Thesis*, University of Southampton, USA, 2007.
- [78] GRODKOWSKI J., NETA P. Ionic Liquids: An Environmentally Friendly Media for Nucleophilic Substitution Reactions *J. Phys. Chem. A*106, 5468, 2002.
- [79] SCHRODER U., WADHAWN J. S., COMPTON R. G., MARKEN F., SUAREZ P. A. Z., CONSORTI C. S., DE SOUZA R. F., DUPONT J. Water-induced accelerated ion diffusion : voltammetric studies in 1-methyl-3- [ 2,6-(S)-dimethylocten-2-yl ]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids. *New J. Chem.* 24, 1009, 2000.
- [80] FUBHER G. S. Vogel-Fulcher-Tammann behaviour of ionic conductivity in KTiOPO<sub>4</sub>. *J. Am. Ceram Soc.* 8, 339, 1925.
- [81] KOCH V.R., NANJUNDIAH C., APPETECCHI G.B., SCROSATI B. The Interfacial Stability of Li with Two New Solvent-Free Ionic Liquids: 1,2-Dimethyl-3 propylimidazolium Imide and Methide. *J. Electrochem. Soc.* 142, L116, 1995.
- [82] FENTON D. E., PARKER J. M., WRIGHT P. V. Complexes of alkali-metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer* 14(11),589, 1973.
- [83] ARMAND M. B., CHABAGNO J. M., DUCLOT M. J. In: Fast ion transport in solids: electrodes and electrolytes. VASHISTA P., MUNDY J. N., SHENOY G. K. (eds) North-Holland, New York, 13, 1979
- [84] DOYLE M., FULLER T. F., NEWMAN J. The Importance Of The Lithium Ion Transference Number In Lithium Polymer Cells. *ELECTROCHIM ACTA* 39(13), 2073–2081, 1994.
- [85] ROSSO M., GOBRON T., BRISSOT C., CHAZALVIEL J. N., LASCAUD S. Onset of dendritic growth in lithium/polymer cells. *J Power Sources* 97–98(SI), 804–806, 2001.
- [86] KLEIN R. J., ZHANG S., DOU S., JONES B. H., COLBY R. H., RUNT J. Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes. *J Chem Phys* 124(14), 144903, 2006.

- [87] FRAGIADAKIS D., DOU S., COLBY R. H., RUNT J. Molecular mobility, ion mobility, and mobile ion concentration in poly(ethylene oxide)-based polyurethane ionomers. *Macromolecules* 41(15), 5723–5728, 2008.
- [88] FRAGIADAKIS D., DOU S., COLBY R. H., RUNT J. Molecular mobility and Li(+) conduction in polyester copolymer ionomers based on poly(ethylene oxide). *J Chem Phys* 130(6), 064907, 2009.
- [89] WANG W., LIU W., TUDRYN G. J., COLBY R. H., WINEY K. I. Multilength scale morphology of poly(ethylene oxide)-based sulfonate ionomers with alkali cations at room temperature. *Macromolecules* 43(9), 4223–4229, 2010b.
- [90] ITOH T., YOSHIKAWA M., UNO T., KUBO M. Solid polymer electrolytes based on poly(lithium carboxylate) salts. *Ionics* 15(1), 27–33, 2009.
- [91] SINGH M., ODUSANYA O., WILMES G. M., EITOUNI H. B., GOMEZ E. D., PATEL A. J., CHEN V. L., PARK M. J., FRAGOULI P., IATROU H., HADJICHRISTIDIS N., COOKSON D., BALSARA N. P. Effect of molecular weight on the mechanical and electrical properties of block copolymer electrolytes. *Macromolecules* 40(13):4578–4585, 2007.
- [92] GOMEZ E. D., PANDAY A., FENG E. H., CHEN V., STONE G. M., MINOR A., KISIELOWSHI C., DOWNING K. H., BORODIN O., SMITH G. D., BALSARA N. P. Effect of ion distribution on conductivity of block copolymer electrolytes. *Nano Lett* 9(3), 1212–1216, 2009.
- [93] GADJOUROVA Z., ANDREEV Y. G., TUNSTALL D. P., BRUCE P. G. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. *Nature* 412(6846), 520–523, 2001.
- [94] CHRISTIE A. M., LILLEY S. J., STAUNTON E., ANDREEV Y. J., BRUCE P. G. Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes. *Nature* 433(7021), 50, 2005.
- [95] BRUCE P. G. Energy storage beyond the horizon: rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* 179(21–26), 752–760, 2008.
- [96] BRUCE P. G. Scrosati B., Tarascon J. M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Inter Ed* 47(16), 2930–2946, 2008.
- [97] CROCE F., APPETECCHI G. B., PERSI L., SCROSATI B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature* 394(6692), 456–458, 1998.

- [98] CROCE F., CURINI R., MARTINELLI A., PERSI L., RONCI F., SCROSATI B., CAMINITI R. Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes. *J Phys Chem B* 103(48), 10632–10638, 1999.
- [99] JEON J. D, KIM M. J, KWAK S. Y. Effects of addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on mechanical properties and ionic conductivity of solvent-free polymer electrolytes based on porous P(VdF-HFP)/ P(EO-EC) membranes. *J Power Sources* 162(2), 1304–1311, 2006.
- [100] RAGHAVEN P., CHOI J. W., AHN J. H., CHERUVALLY G., CHAUHAN G. S., AHN H. J., NAH C. Novel electrospun poly(vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene)- in situ SiO<sub>2</sub> composite membrane-based polymer electrolyte for lithium batteries. *J Power Sources* 184(2), 437–443, 2008.
- [101] CAPIGLIA C., MUSTARELLI P., QUARTARONE E., TOMASI C., MAGISTRIS A. Effects of nanoscale SiO<sub>2</sub> on the thermal and transport properties of solvent-free, poly(ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolytes. *Solid State Ionics* 118(1–2), 73–79, 1999.
- [102] BRUCE P. G. Energy storage beyond the horizon: rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* 179(21–26), 752–760, 2008.
- [103] KRAWIEC W., SCANLON L. G., FELLNER J. P., VAIA R. A., VASUDEVAN S., GIANNELIS E. P. Polymer nanocomposites—a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources* 54(2), 310–315, 1995.
- [104] JAYATHILAKA P., DISSANAYAKE M., ALBINSSON I., MELLANDER B. E. Effect of nano-porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on thermal, dielectric and transport properties of the (PEO)<sub>9</sub>LiTFSI polymer electrolyte system. *Electrochim Acta* 47(20), 3257–3268, 2002
- [105] REDDY M. J., CHU P. P., KUMAR J. S., RAO U. V. S. Inhibited crystallization and its effect on conductivity in a nano-sized Fe oxide composite PEO solid electrolyte. *J Power Sources* 161(1), 535–540, 2006.
- [106] CROCE F., SACCHETTI S., SCROSATI B. Advanced, high-performance composite polymer electrolytes for lithium batteries. *J Power Sources* 161(1), 560–564, 2006.
- [107] PANERO S., SCROSATI B., SUMATHIPALA H. H., WIECZOREK W. Dualcomposite polymer electrolytes with enhanced transport properties. *J Power Sources* 167(2), 510–514, 2007.
- [108] KERR J. B., HAN Y. B., LIU G., REEDER C., XIE J., SUN X. Interfacial behavior of polymer electrolytes. *Electrochim Acta* 50(2–3), 235–242, 2004.

- [109] MAZOR H., GOLODNITSKY D., PELED E., WIECZOREK W., SCROSATI B. Search for a single-ion-conducting polymer electrolyte: combined effect of anion trap and inorganic filler. *J Power Sources* 178(2), 736–743, 2008.
- [110] RUPP B., SCHMUCK M., BALDUCCI A., WINTER M., KERN W. Polymer electrolyte for lithium batteries based on photochemically crosslinked poly(ethylene oxide) and ionic liquid. *Eur Polym J* 44(9), 2986–2990, 2008.
- [111] FULLER J., BREDA A. C., CARLIN R. T. Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids. *J Electroanal Chem* 459(1), 29–34, 1998.
- [112] NAKAGAWA H., IZUCHI S., KUWANA K., NUKUDA T., AIHARA Y. Liquid and polymer gel electrolytes for lithium batteries composed of room-temperature molten salt doped by lithium salt. *J Electrochem Soc* 150(6), A695–A700, 2003.
- [113] CHENG H., ZHU C., HUANG B., LU M., YANG Y. Synthesis and electrochemical characterization of PEO-based polymer electrolytes with room temperature ionic liquids. *Electrochim Acta* 52(19), 5789–5794, 2007.
- [114] LIAO K. S., SUTTO T. E., ANDREOLI E., AJAYAN P., MCGRADY K. A., CURRAN S. A. Nano-sponge ionic liquid-polymer composite electrolytes for solid-state lithium power sources. *J Power Sources* 195(3), 867–871, 2010.
- [115] BORGHINI M. C., MASTRAGOSTINO M., ZANELLI A. Reliability of lithium batteries with crosslinked polymer electrolytes. *Electrochim Acta* 41(15), 2369–2373, 1996.
- [116] BARSOUKOV E., MACDONALD JR., Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications. 2nd ed. John Wiley & Sons. Inc, New Jersey, USA, 2005.
- [117] WANG H., XIE K., WANG L., HAN Y. N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent for the non-aqueous electrolyte of rechargeable Li-air batteries. *Journal of Power Sources* 219, 263-271, 2012.
- [118] NELSON R., WEATHERSPOON M. H., GOMEZ J., KALU E. E., ZHENG J. P. Investigation of a Li-O<sub>2</sub> cell featuring a binder-free cathode via impedance spectroscopy and equivalent circuit model analysis. *Electrochemistry* 34, 77-80, 2013.
- [119] CETINKAYA T., OZCAN S., UYSAL M., GULER M. O., AKBULUT H. Free-standing flexible graphene oxide paper electrode for rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries. *Journal of Power Sources* 267, 140-147, 2014.



- [120] CETINKAYA T., AKBULUT A., GULER M. O., AKBULUT H. A different method for producing a flexible  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNT}$  composite electrode for lithium ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry* 44, 209-214, 2014.
- [121] WANG D. Y., DAHN J. R. A High Precision Study of Electrolyte Additive Combinations Containing Vinylene Carbonate, Ethylene Sulfate, Tris(trimethylsilyl) Phosphate and Tris(trimethylsilyl) Phosphite in  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2/\text{Graphite}$  Pouch Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 161(12), A1890-A1897, 2014.
- [122] ZENG J., NAIR J. R., FRANCA C., BODOARDO S., PENAZZI N.,  $\text{Li-O}_2$  Cells Based on Hierarchically Structured Porous  $\alpha\text{-MnO}_2$  Catalyst and an Imidazolium Based Ionic Liquid Electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3912–3927, 2013.
- [123] ZENG J., NAIR J. R., FRANCA C., BODOARDO S., PENAZZI N. Aprotic  $\text{Li-O}_2$  cells: Gas diffusion layer (GDL) as catalyst free cathode and tetraglyme/ $\text{LiClO}_4$  as electrolyte. *Solid State Ionics* 262, 160–164, 2014.
- [124] KALITA M., SOLGALA A., SIEKIERSKI M., PAWLOWSKA M., ROKICKI G., WIECZOREK W. The effect of receptor–polymer matrix compatibility on electrochemical properties of PEO-based polymer electrolytes containing supramolecular additives Part 2. Ionic transport study. *Journal of Power Sources* 173, 765-773, 2007.
- [125] SANTORO C., AGRIOS A., PASAOGULLARI U., LI B. Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL) on cathode performance in microbial fuel cells (MFCs). *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 13096-13104, 2011.
- [126] MARINARO M., MOORTHY S. K. E., BERNHARD J., JÖRISSES L., MEHRENS M. W., KAISER U. Electrochemical and electron microscopic characterization of Super-P based cathodes for  $\text{Li-O}_2$  batteries. *Bleistein Journal of Nanotechnology* 4, 665-670, 2013.
- [127] Chi P.H., Chan S.H., Weng F.B., Ay Su, Sui P.C., Djilali N., On the effects of non-uniform property distribution due to compression in the gas diffusion layer of a PEMFC, *International Journal Of Hydrogen Energy* 35, 2936–2948, 2010.
- [128] MI R., LIU H., WANG H., WONG K. W., MEI J., CHEN Y., LAU W. M., YAN H. Effects of nitrogen-doped carbon nanotubes on the discharge performance of  $\text{Li-air}$  batteries. *Carbon*, 67, 744–752, 2014.
- [129] CAPSONI D., BINI M., FERRARI S., QUARTARONE E., MUSTARELLI P, Recent advances in the development of  $\text{Li-air}$  batteries. *Journal of Power Sources*, 220, 253–263, 2012.

- [130] FREUNBERGER S. A., CHEN Y., DREWETT N. E., HARDWICK L. J., BARDO F., BRUCE P. G., The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes. *Chem. Int. Ed.*, 50, 8609–8613, 2011.

## ÖZGEÇMİŞ

Mahmud TOKUR 08/05/1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Nazilli Atatürk ilköğretim Okulu'nda 2004 yılında, lise öğrenimini ise Nazilli Anadolu Lisesi'nde 2008 yılında tamamladı. 2008 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitime başladı ve 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Yüksek lisans eğitimi boyunca çeşitli projelerde aktif bir şekilde görev alan Mahmud TOKUR halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.