

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM İYON PİLLERDE ELEKTROLİT OLARAK
LiBF₄ KULLANIMININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma KARAAL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

Eylül 2013

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİLLERDE ELEKTROLİT OLARAK
LiBF₄ KULLANIMININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma KARAAL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 30 / 09 /2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Ali Osman AYDIN
Jüri Başkanı



Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Üye



Doç. Dr.
Mustafa GÜLFEN
Üye

TEŞEKKÜR

Akademik hayata başlamamda etkili olan, tez çalışmamın yürütülmesinde ve tamamlanmasında büyük emeği geçen, her zaman desteği ve yardımlarıyla yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Tez çalışmam boyunca desteğini ve yardımlarını benden hiç esirgemeyen arkadaşım Arş. Gör. Hilal KÖSE'ye,

Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. M. Şahin DÜNDAR'a, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine ve tecrübelerinden faydalandığım Arş. Gör. Dr. Emrah BULUT'a,

Çalışmalarımıza yön vererek SEM, XRD, Raman ve pil test cihazlarının kullanımında bizlere destek sağlayan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a,

Yüksek lisans dönemi boyunca 2210-Yurt içi Yüksek Lisans Burs Programı ile eğitimimi destekleyen TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na,

Bugünlere gelmem için maddi-manevi desteklerini bir an olsun esirgemeyen, sevgi ile beni yetiştiren başta annem Hatice DOMBAYCIOĞLU, babam Ethem DOMBAYCIOĞLU ve ağabeyim İbrahim Ethem DOMBAYCIOĞLU'na,

Son olarak sevgisiyle her an yanımda olan eşim Yavuz KARAAL'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
PİLLER	3
2.1. Birincil Piller.....	5
2.1.1. Çinko-karbon pili	6
2.1.2. Çinko-alkali-mangan dioksit pili.....	6
2.1.3. Çinko-cıva oksit pili.....	6
2.1.4. Çinko-gümüş oksit pili.....	7
2.1.5. Lityum pil.....	7
2.2. İkincil Piller.....	7
2.2.1. Kurşun-asit pili.....	8
2.2.2. Nikel-kadmiyum pili.....	8
2.2.3. Nikel-metal hidrür pili.....	10
2.2.4. Lityum iyon pili.....	10

BÖLÜM 3.

LİTYUM İYON PİLLER	12
3.1. Katot Materyalleri	15
3.1.1. LiCoO ₂	17
3.1.2. LiNiO ₂	18
3.1.3. LiFePO ₄	18
3.1.4. LiMn ₂ O ₄	18
3.2. Anot Materyalleri	21
3.3. Elektrolitler	23
3.3.1. Tuzlar	25
3.3.2. Çözücüler	28
3.4. Seperatörler	32

BÖLÜM 4.

MATERYAL ve METOT	33
4.1. Elektrolitlerin Hazırlanması	33
4.2. Katot Hazırlanması	34
4.3. CR2016 Buton Pillerin Üretimi	34
4.4. Pillerden Katot Materyallerinin Alınması	35
4.5. Elektrolit Çözeltilerinin İletkenliği	35
4.6. Elektrokimyasal Analiz	36
4.6.1. Çevrim voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	36
4.6.2. Çevrim Performansı	36
4.7. Çevrim Sonrası Katot Materyallerinin Karakterizasyonu	37
4.7.1. Raman spektroskopisi	37
4.7.2. X-Işınları difraksiyonu (XRD).....	37
4.7.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	37

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
----------------------------	----

5.1. Elektrolit Çözeltilerinin İletkenliği	38
5.2. Elektrokimyasal Analiz	39
5.2.1. Çevrim performansı	39
5.2.2. Dönüşümlü voltametri	45
5.2.3. Empedans analizleri	47
5.3. Çevrim Sonrası Katot Materyallerinin Karakterizasyonu	51
5.3.1. Raman spektroskopisi	51
5.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD).....	54
5.3.3. SEM analizi	58
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA ve ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik Döngü Hızı
CV	: Çevrim Voltametri
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
HFP	: Hegzafloropropilen
Hz	: Hertz
KHz	: Kilohertz
Li-iyon	: Lityum iyon
m	: molalite
mAh/g	: Miliamper saat/ gram
mS/cm	: Mili Siemens/santimetre
mV/s	: milivolt/saniye
Ni-Cd	: Nikel Kadmiyum
Ni-MH	: Nikel Metal Hidrür
nm	: Nanometre
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PC	: Propilen Karbonat
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PVdF	: Poliviniliden Florür
R _c	: Yüzey Filmi Direnci
R _{ct}	: Yük Transfer Direnci
R _s	: Elektrolit Direnci

SEI	: Katı Elektrolit Arayüzeyi
SOC	: Şarj Konumu
V	: Volt
XRD	: X Işınları Kırınımı
θ	: Teta
β	: Beta
λ	: Lambda

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Elektrokimyasal hücrenin genel yapısı	3
Şekil 3.1.	Şarj edilebilir pillerin volumetrik ve gravimetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması.....	13
Şekil 3.2.	Li-iyon pilin şarj-deşarj döngüsünün şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.3.	Katot çözünmesi durumundadeşarj öncesi ve sonrası elektrot yapısı	17
Şekil 3.4.	Spinel LiMn_2O_4 'in yapısı.....	19
Şekil 3.5.	Mangan oksit yapısında meydana gelen Jahn-Teller bozunması..	20
Şekil 3.6.	Lityumlanmış grafit elektrot yüzeyinde oluşan SEI tabakası	22
Şekil 3.7.	EC-DMC sistemine ait katı-sıvı faz diyagramı	30
Şekil 4.1.	CR2016 buton pillerin yapısı ve dizaynında kullanılan pil aksamı	35
Şekil 5.1.	EC:DMC oranı 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 olan elektrolit çözeltilerini içeren pillerin 3,0-4,3 V aralığında şarj-deşarj eğrileri	40
Şekil 5.2.	Ağırlıkça 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 EC:DMC oranlarıyla hazırlanan elektrolitlerin LiMn_2O_4 katodundeşarj kapasitesine etkisi	42
Şekil 5.3.	LiBF_4 konsantrasyonu 0,8, 1,0, 1,2 ve 1,4 m olan elektrolit çözeltilerinin LiMn_2O_4 katodundeşarj kapasitesine etkisi.....	44
Şekil 5.4.	Farklı derişimde LiBF_4 içeren elektrolitlerle hazırlanan pillerin 3,0-4,3 V aralığındaki şarj-deşarj eğrileri	45
Şekil 5.5.	1 m LiBF_4 ve 1:1 elektrolit içeren pildeki LiMn_2O_4 katodun voltamogramı	46

Şekil 5.6.	Farklı çözücü oranlarında elektrolit içeren pil sistemlerine ait empedans eğrileri	48
Şekil 5.7.	Empedans spektrumlarını inceleyebilmek için kullanılan devre şeması	49
Şekil 5.8.	Farklı LiBF_4 konsantrasyonlarında elektrolit içeren pil sistemlerine ait empedans eğrileri	50
Şekil 5.9.	Çevrim öncesi ve farklı çözücü oranlı elektrolitlerle hazırlanan pillerden 100 çevrim sonrası çıkarılan katotların Raman spektrumu	52
Şekil 5.10.	Çevrim öncesi ve farklı konsantrasyonlarda LiBF_4 içeren elektrolitli pillerden 100 çevrim sonrası çıkarılan katotların Raman spektrumu	53
Şekil 5.11.	Çevrim öncesi ve çevrim sonrası katotlara ait XRD paternleri.....	55
Şekil 5.12.	Çevrim öncesi ve çevrim sonrası katot materyallerine ait XRD paternleri.....	57
Şekil 5.13.	Çevrim öncesi ve EC:DMC oranı 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 olan elektrolitli pillerde katotların çevrim sonrası SEM görüntüleri....	58
Şekil 5.14.	Çevrim öncesi ve 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 m LiBF_4 içeren elektrolitli pillerde katotların çevrim sonrası SEM görüntüleri.....	60

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Yaygın olarak kullanılan ticari pillerin bazı özellikleri.....	5
Tablo 2.2.	Şarj edilebilir pillerin bazı özellikleri.....	11
Tablo 3.1.	Li-iyon pillerin bazı avantaj ve dezavantajları.....	15
Tablo 3.2.	Li-iyon pillerde kullanılan katot materyallerinin bazı özellikleri..	16
Tablo 3.3.	Li-iyon pillerde kullanılan bazı anot materyalleri.....	23
Tablo 3.4.	Li-iyon pillerde sıvı elektrolitler için kullanılan tuzlar.....	26
Tablo 3.5.	Elektrolitte kullanılan karbonatlı çözücülerin bazı özellikleri.....	28
Tablo 5.1.	Farklı EC:DMC oranlarında hazırlanan 1 m LiBF ₄ elektrolit çözeltilerinin iletkenlikleri.....	39
Tablo 5.2.	EC:DMC oranları verilen pil sistemlerine ait R _s , R _{ct} , R _c değerleri.	49
Tablo 5.3.	LiBF ₄ konsantrasyonları verilen pil sistemlerine ait R _s , R _{ct} ve R _c değerleri.....	51
Tablo 5.4.	Çevrim öncesi ve 1 m LiBF ₄ içeren farklı elektrolitli pillerde çevrime katılan katotlara ait tane boyutu, latis parametresi ve 2θ değerleri.....	56
Tablo 5.5.	Çevrim öncesi ve farklı derişimde LiBF ₄ içeren elektrolitli pillerde çevrime katılan katotlara ait tane boyutu, latis parametresi ve 2θ değerleri.....	57

ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-iyon piller, elektrolit, LiBF_4 , etilen karbonat, dimetil karbonat, çevrim voltametri, deşarj kapasitesi, empedans spektroskopisi

Günümüzde lityum iyon piller cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, kaydediciler ve dijital kameralar gibi yaygın olarak kullanılan cihazlarda daha az enerjiye sahip olan nikel-kadmiyum ve nikel-metal hidrür pillerin yerini almaktadır. Buna ek olarak son zamanlarda Li-iyon pillerin uygulama alanları motorlu aygıtlar, pilli bisikletler, hibrit elektrikli araçlar gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda, lityum iyon pillerin kullanımını giderek artmaktadır.

Elektrolitin görevi elektrotlar arasında yük taşımaktır. Li-iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin çoğunluğu sıvı elektrolit çözücülerinde çözülmüş tuzdan oluşmaktadır. Çoğunlukla ticari olarak kullanılan LiPF_6 'nın kullanıldığı çözeltilerle kıyaslandığında LiBF_4 tuzu ile hazırlanan elektrolit çözeltileri çevrim boyunca daha kararlı kalmakta böylelikle bu tuzu bulduran elektrolitler yüksek sıcaklıkta gelişmiş pil performansı sağlamaktadır. Aynı zamanda ortam nemine karşı hassasiyetinin daha düşük olması ve yüksek sıcaklıklarda olduğu gibi düşük sıcaklıklarda da çok düşük şarj transfer direnci sağlaması LiBF_4 tuzunun sağladığı üstünlüklerden olmaktadır.

Bu çalışmada, öncelikle LiBF_4 konsantrasyonunun 1 molal (m) olarak sabit tutulduğu EC:DMC oranının ağırlıkça 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 olduğu çözeltiler hazırlanmıştır. Elektrolitlerin iletkenlik değerleri ölçülerek yüksek iletkenlik sağlayan 2:1 EC:DMC oranı seçilmiştir. Bu 2:1 EC:DMC oranı sabit tutularak farklı konsantrasyonlarda LiBF_4 elektrolit çözeltileri 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 m olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm elektrolit çözeltileri kullanılarak CR2016 buton piller basılarak oda sıcaklığında (25 °C) elektrokimyasal performansları incelenmiştir. 100 şarj-deşarj döngüsü sonunda elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile empedans ölçümü yapılmıştır. Sonrasında piller açılarak Raman, SEM ve XRD analizleri ile elektrolitin katot üzerindeki etkisi incelenmiştir.

INVESTIGATING THE USING OF LiBF_4 ELECTROLYTES FOR LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

Key Words: Li-ion batteries, electrolyte, LiBF_4 , ethylene carbonate, dimethyl carbonate, cyclic voltammetry, discharge capacity, impedance spectroscopy

Nowadays, Li-ion batteries are extensively used in mobile phones, laptops, camcorders and digital cameras instead of nickel-cadmium and nickel-metal hydride batteries which have low energy. In addition Li-ion batteries have also application areas such as motorized devices, battery-powered bikes and hybrid electrical vehicles, recently. Considering this case, the use of lithium-ion batteries gradually increases.

Electrolyte provides charge transfer between electrodes. Electrolytes which are commonly used for Li-ion batteries consist of dissolved salts in liquid electrolyte solvents. Compared with LiPF_6 which is used commercially, electrolyte solutions prepared with LiBF_4 salt provide improved battery performance at high temperature because of staying stable during charge-discharge cycles. Additionally, the other advantages of LiBF_4 salt are its low sensibility of environment moisture and low charge transfer resistivity in low temperatures as well as high temperatures.

In this work, firstly, 1 molal (m) LiBF_4 electrolyte solutions were prepared with different EC:DMC (w/w) ratios as 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 and 1:3. The conductivities of electrolyte solvents were measured and EC:DMC ratio of 2:1 was chosen for providing high conductivity. After that, the ratio of EC:DMC was kept as 2:1 and LiBF_4 concentrations was varied as 0,8, 1,0, 1,2 and 1,4 m. Using these prepared electrolyte solutions, CR2016 button batteries were assembled and investigated electrochemically performances at room temperature. After 100 charge-discharge cycles, electrochemical impedance measurement was conducted by EIS. Then the batteries were disassembled. Obtained cathode materials were analyzed by Raman, SEM and XRD to examine the effect of electrolyte on the cathode materials.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde, hemen her alanda karşımıza çıkan enerji ihtiyacı büyük oranda fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bunun sonucunda fosil yakıtlar hızla tükenmekte ve çevre için önemli bir kirlilik unsuru oluşturmaktadır. Fosil yakıtların yanma ürünü olarak açığa çıkan SO_x , CO_x ve NO_x gibi gazların atmosferdeki miktarının artması asit yağmurlarına, ozon tabakasının zarar görmesine, sera etkisine ve atmosferdeki uçucu organik bileşiklerin miktarının artmasına sebep olmaktadır. Yanma ürünleri kadar önemli olan diğer bir unsur da ısı kirliliği olmaktadır. Her tür yanma sonucu açığa çıkan ısı küresel ısınmayı tetiklemektedir. Bu sebeple, yakma teknolojilerine gereksinimi azaltacak sistemleri geliştirmek ve yaygınlaştırmak her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. Günümüzde kullanılan ve içten yanmalı motorlarla çalışan araçların enerji ihtiyacı fosil yakıtlar ile karşılanmaktadır. Fosil yakıtların yakın gelecekte tükenecek olması ve çevre sorunlarının büyük boyutlara ulaşması hibrit elektrikli araç ve elektrikli araç teknolojilerine yönelmeyi sağlamıştır [1].

Günümüzde yüksek enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyulan birçok uygulamada lityum iyon pilleri tercih edilmektedir. Şarj edilebilir nitelikteki bu pillerin bünyesinde metal halinde lityum bulunmaz. Diğer tüm pil sistemlerinin aksine, bu pilin bünyesindeki aktif maddeler reaksiyona girmez. Bunun yerine lityum iyonları şarj ve deşarj işlemleri esnasında pozitif ve negatif elektrotlar arasında sürekli yer değiştirmektedir.

Şarjlı pil sistemleri arasında ağırlık ve hacim esasına göre en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan sistem lityum iyon piller olmaktadır. Ayrıca lityum iyon pillerin mevcut enerji kapasitesinin yapılan çalışmalar sonucunda daha da artırılması mümkün görülmektedir. Bu pilin 3,6 voltluk pil gerilimi çok önemli bir avantaj olmaktadır. Bunun yanında bir diğer avantajı da lityum iyon pil sistemlerinde hafıza etkisinin olmamasıdır [2].

Son zamanlarda üretilen şarj edilebilir lityum iyon piller çoğunlukla cep telefonları, portatif bilgisayarlar ve mobil elektrikli cihazlar gibi küçük cihazlara enerji sağlayan ticari uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak dünya çapında önem kazanmakta olan elektrikli araçlar ve hibrit elektrikli araçlarda olduğu gibi büyük boyutlarda pil gerektiren uygulamalarda da enerji kaynağı olarak mükemmel bir aday olarak görülmektedir [3,4].

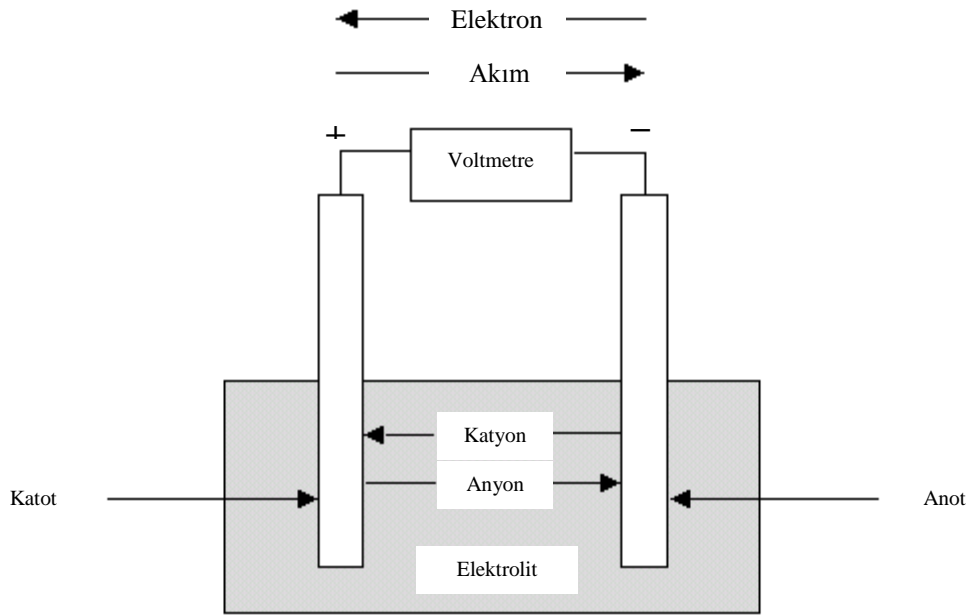
Elektrolitin görevi elektrotlar arasında yük taşımaktır. Pozitif ve negatif elektrot arasında sandviç şeklinde duran elektrolit pilin tüm işleyişinde önemli role sahip olmaktadır [5]. Li-iyon pillerde çoğunlukla kullanılan elektrolit çeşidi lityum tuzlarının protonsuz organik çözücülerdeki sıvı çözeltilerinin oluşturduğu sıvı elektrolitler olmaktadır [6].

Düşük maliyet, güvenlik, yüksek enerji yoğunluğu ve çevresel etkiler lityum iyon piller için gerekli faktörler olmaktadır. Tüm katot materyalleri içerisinde LiMn_2O_4 ticari amaçla kullanılan katot materyalleri arasında bu özellikleri karşılaması bakımından önemli olmaktadır [7]. Buna rağmen LiMn_2O_4 elektrotun şarj-deşarj reaksiyonları boyunca asimetric kafes büyümesi-daralmasından dolayı çevrim performansı düşük olmaktadır [8]. Ayrıca katot materyali olarak LiMn_2O_4 kullanan pil sistemlerinde gözlenen kapasite düşüşünün bir diğer sebebi de LiMn_2O_4 'in pilde kullanılan elektrolit çözeltisinde çözünmesi olmaktadır [9]. Bu sebeple lityum iyon piller açısından önem arz eden LiMn_2O_4 'ün farklı elektrolit çözeltilerinde meydana getirdiği kapasite düşüşünün incelenmesi bu çalışmaya konu olmuştur.

BÖLÜM 2. PİLLER

Elektrik enerjisi günlük hayatımızda önemli rol oynar. Elektrik akımı ısı, ışık ve mekanik enerjiye kolaylıkla çevrilebildiği için evrensel olarak kullanılmaktadır [10]. Pil ise elektriği depolamak amacıyla kullanılan kimyasal bir gereçtir [11]. Yükseltgenme indirgenme reaksiyonu vasıtasıyla aktif materyallerdeki kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir [12]. Esasında pillerde kimyasal bileşenlerin enerjisi bir depo enerji rolü oynamaktadır. Deşarj boyunca pilden belirli bir voltajda elektrik akımı şeklinde enerji elde edilebilen kimyasal proses gerçekleşir [10].

Pil terimi sıklıkla kullanılmasına karşın temel elektrokimyasal birim “hücre”dir. Pil istenilen çıkış voltajı ve kapasiteye bağlı olarak seri veya paralel ya da her iki türlü bağlanan hücrelerin bir veya daha fazlasını içerir. Hücre anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç ana bileşen içermektedir. Bu durum Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Elektrokimyasal hücrenin genel yapısı

Bunlardan ilki indirgeyici elektrot olan anot veya bir başka deyişle negatif elektrottur ve dış devreye elektronları verir, elektrokimyasal reaksiyon boyunca yükseltgenir. Diğeri yükseltgeyici elektrot olan katot yani pozitif elektrottur ve görevi dış devreden elektronları almaktır ve elektrokimyasal reaksiyon boyunca indirgenir. Pilde bulunan son bileşen ise iyonik iletken olan elektrolittir. Hücre içerisinde katot ve anot arasında şarj ve deşarj sırasında iletkenliği gerçekleştiren ortama iyon sağlar. Elektrolit genellikle iyonik iletkenliği sağlamak amacıyla kullanılan çözünmüş tuz, asit, alkali ile birlikte su ve diğeri çözücüler gibi sıvıdan ibarettir. Bazı pillerde ise hücre çalışma sıcaklığında iletken olan katı elektrolitler kullanılır [12].

İlk pilin bulunuşu 1800 yılında Alessandro Volta (1745-1827) tarafından gerçekleştirilmiştir. Adı elektriksel potansiyel birimi volt ile anılır. Volta'nın ünlü deneyi gümüş (ya da pirinç veya bakır) ve çinko (veya kalay) diskler ve her iki farklı metalin tuzlu su ile doyurulmuş bir parça kumaş ile aralarının ayrılmasıyla pil oluşturmasını içermektedir. Bir ucu gümüş diskle ve diğeri çinko diskle sınırlandırılan pilde bu iki ucun iletken bir tele bağlanmasıyla devamlı elektrik akımı üretilmiştir. Bu düzenek, "volta pili" olarak bilinen ilk galvanik ya da birincil pil olmaktadır [11].

Bu tür primer pillerde genel problem elektrik enerjisinin hemen hemen hiç depolanamamasıdır. Genelde elektrik enerjisinin depolanması onun bir başka formdaki enerjiye dönüştürülmesini gerektirir [10]. Elektriğin direkt olarak depolanmaması sebebiyle dolaylı bir depolama biçiminden faydalanmak gerekmektedir. İhtimaller elektrik enerjisini potansiyel enerji, kinetik enerji, termal enerji ve kimyasal enerjiye dönüştürmeyi kapsamaktadır [11]. Çoğu pil sistemlerinde deşarj esnasında gerçekleşen proses tersine dönebilir ve pil yeniden şarj edilebilir. Yani elektrik enerjisinin alınması ile daha yüksek enerji ihtiva eden kimyasal bileşimi eski haline getirebilir ve pil içerisindeki orijinal yapı hemen hemen aynen tekrar kurabilir [10].

Sonuç olarak iki farklı pil sistemi mevcuttur:

a) Kimyasal enerjiyi yalnızca bir kez elektrik enerjisine çevirmek için dizayn edilen birincil piller.

- b) Tersinir enerji dönüştürücü olan ve tekrarlanan şarj ve deşarj için dizayn edilen ikincil piller. Bunlar iç elektrokimyasal depolama sistemleridir.
- c) Bunların arasında belirgin bir sınır yoktur ve bazı birincil pil sistemleri belirli şartlar altında şarja izin verir. Yine de genelde şarj edilebilirlikleri sınırlıdır [10].

Şarj edilebilir sistem olması durumunda pil tersinir proses ile şarj edilir. Bu çeşit reaksiyon elektronların bir materyalden diğerine elektrik akımı vasıtasıyla transferini içerir [12]. Yaygın olarak kullanılan pil çeşitleri Tablo 2.1’de verilmiştir [13].

Tablo 2.1. Yaygın olarak kullanılan ticari pillerin bazı özellikleri

	Ticari adı	Voltaj	Anot	Katot	Elektrolit
Birincil	Çinko-karbon	1,5	Çinko folyo	Doğal MnO ₂	Sulu ZnCl ₂ -NH ₄ Cl
	Alkalin	1,5	Çinko tozu	Elektrolitik MnO ₂	Sulu KOH
	Çinko-gümüş	1,6	Çinko tozu	Ag ₂ O	Sulu KOH
İkincil	Kurşun-asit	2,0	Kurşun	PbO ₂	Sulu H ₂ SO ₄
	Nikel-kadmiyum	1,2	Kadmiyum	NiOOH	Sulu KOH
	Nikel-metal hidrür	1,2	MH	NiOOH	Sulu KOH
	Lityum iyon	4,0	Li(C)	LiCoO ₂	Susuz çözücüde LiPF ₆

2.1. Birincil Piller

Birincil (primer) piller, elektrik enerjisi üretmek için tasarlanan, tükenene kadar kullanılan ve sonrasında atılan pillerdir. Birincil piller şarj edilmiş halde hazırlanır, çalışma boyunca deşarj birincil süreçtir [13]. Birincil pillerin önemli avantajları kullanışlı olmasının yanında kullanımının da basit olması, fazla bakım gerektirmemesi ve uygulamaya uygun şekil ve boyutlarda olabilmesidir. Diğer genel avantajları ise iyi raf ömrü, makul enerji ve güç yoğunluğu, dayanıklılık ve kabul edilebilir fiyattır. Genellikle düşük ya da orta seviyedeki yükseklikte güç gerektiren uygulamalarda kullanılmakla birlikte yassı, düğme ve silindirik tipte çeşitleri bulunmaktadır. Bu piller genellikle nispeten ucuz ve hafif güç kaynağı olmaları sebebiyle çeşitli portatif elektrik ve elektronik cihazlarda kullanılır [12].

2.1.1. Çinko-karbon pili

Kuru pil olarak da bilinen çinko-karbon piller 19. yüzyılın ortalarında bulunmuştur [14]. Bu pillerde çinko anot, mangan dioksit katot ve amonyum klorür ve/veya suda çözülmüş çinko klorürden ibaret elektrolit kullanılır. Karbon (asetilen siyahı) iletkenliği geliştirmek ve nemden korumak amacıyla mangan dioksit ile karıştırılır. Pil deşarj olduğunda çinko yükseltgenirken mangan dioksit indirgenir [12].

2.1.2. Çinko-alkali-mangan dioksit pili

Bu piller bazı özelliklerle çinko-karbon pillerden farklıdır. Temel farklılık elektrolit çözeltisi olarak derişik potasyum hidroksit (ağırlıkça % 30'luk) kullanımına dayanır. Bu elektrolit çözeltisinin seçilmesinin öncelikli sebebi yüksek elektriksel iletkenliğinin olmasıdır [11]. Dış kabın çelik olması ve bu suretle ağız kısmında tam sızdırmazlık sağlanan alkali mangan pillerde artı uç olarak ters çivi şeklinde çelik bir çubuk kullanılır [15].

Negatif elektrot olarak kullanılan çinko granülleri pilin merkezinde akım toplayıcının etrafında bulunmaktadır. Elektrolitik MnO_2 ve ince grafit tozdan oluşan pozitif elektrot karışımı ise çinko negatif materyal ve seperatörün dış tarafına çevrilmiştir [11].

2.1.3. Çinko-cıva oksit pili

Çinko anot bulunduran birincil pillerdeki bir diğer önemli pil çeşididir. İkinci Dünya Savaşı sırasında iyi raf ömrü ve yüksek hacimsel enerji yoğunluğundan dolayı askeri iletişim araçları için geliştirilmiştir. Savaş sonrası dönemde küçük düğme, yassı ve silindirik şekilleriyle elektronik saatler, hesap makineleri, işitme cihazları, fotoğraf makineleri gibi küçük ve kısa süreli güç kaynağı gerektiren uygulamalarda kullanılmıştır. Son yıllarda cıva oksit pillerin kullanımı cıvanın çevresel problemlerinden dolayı yerini diğer pil sistemlerine bırakmıştır [12].

2.1.4. Çinko-gümüş oksit pili

Elektronik saatlerde güç kaynağı olarak kullanılan çinko-gümüş oksit piller 1960'ların başlarında bulunmuştur. Anot çinko tozu, katot bir değerlikli gümüş oksit (Ag_2O) ve elektrolit ise KOH veya NaOH sulu çözeltisidir [14]. Hücre voltajı 1,8 V'dur ve aynı boyuttaki kuşun-asit piline göre depolama kapasitesi yaklaşık altı kez daha büyüktür. Bu özelliği sayesinde çinko-gümüş oksit pil düğme pil olarak kullanılır. Bu çok küçük piller elektronik hesap makinelerinde, işitme cihazlarında ve fotoğraf makinelerinde kullanılır [16].

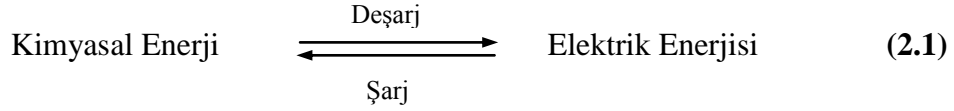
2.1.5. Lityum pil

Elektronik uygulamalarda çoğunlukla düğme veya madeni para tipi piller şeklinde kullanılmaktadır. Pillerde lityumun negatif elektrot olarak kullanılmasını uygun kılan iki önemli özelliği bulunmaktadır. Birincisi 6,94 atomik kütlesi ile periyodik tabloda en hafif metal olmasıdır. Bu hafif piller için dikkat çekici bir özelliktir. Spesifik kapasitesi $0,82 \text{ Ahg}^{-1}$ olan çinko ile kıyaslandığında lityumunki $3,86 \text{ Ahg}^{-1}$ olmaktadır. İkincisi lityumun yüksek elektrokimyasal indirgeme potansiyeline sahip olmasıdır. Ancak bunlara rağmen lityumun temel problemi suya karşı oldukça fazla reaktif olmasıdır. Bu sebeple sulu elektrolitlerle kullanılamaz [11].

2.2. İkincil Piller

İkincil (sekonder) piller deşarj olduktan sonra elektrik enerjisi üretebilen pillerdir. Pil deşarj olduğunda akım yönünün tersi yönde bir elektrik akımının uygulanmasıyla orijinalindeki şarjlı haline dönebilir. Bu tür pillere şarj edilebilir piller veya akümülatör de denilebilir [13]. İkincil piller enerji depolayıcı cihazlar olarak kullanılır, genellikle bir enerji kaynağına bağlanır ve gerekli miktarda enerji aktarılmasıyla şarj edilir. İkincil piller deşarj edildikten sonra ayrı bir güç kaynağından tekrar şarj edildiği uygulamalarda kullanılır. Örneğin, elektrikli araçlar, cep telefonu, bilgisayar gibi portatif cihazlar yeniden şarj edilebildiğinden ya da klasik birincil pillerin kapasitesinin ötesinde enerji saklayabildiğinden birincil

pillerin yerine tercih edilir [12]. Bir sekonder pilin şarj-deşarj sürecini aşağıdaki eşitlik ile belirtmek mümkündür [15].



2.2.1. Kurşun-asit pili

1859 yılında, birbirinden keten kumaş ile ayrılmış iki yaprak saf kurşundan spiral rulo yaparak sülfürik asit çözeltisi içeren cam kavanoza daldıran Fransız fizikçi Gaston Plante ilk şarj edilebilir pili icat etmiştir. Bu ikincil pil günümüzde de halen kullanılan kurşun-asit pilin kimyasını oluşturmaktadır [17,11].

Bu tür pilde kurşun her iki elektrotta da aktif materyal olarak kullanılır. Deşarj sırasında negatif elektrottaki kurşun (Pb) iki değerli Pb^{2+} iyonuna yükseltgenir ve seyreltik sülfürik asit içeren elektrolitte kurşun sülfatı (PbSO_4) oluşturur. Pozitif elektrotta şarj edilmiş haldeki PbO_2 aktif materyali deşarj sırasında Pb^{2+} iyonuna indirgenerek kurşun sülfatı oluşturur [10].

Günümüzde sulu kurşun-asit piller otomobiller, forkliftler ve büyük kesintisiz güç kaynağı sistemlerinde kullanılmaktadır [18]. Spesifik enerjisinin oldukça düşük olmasından dolayı el cihazlarında kullanılamayacak kadar ağırdır [19].

2.2.2. Nikel-kadmiyum pili

1899 yılında İsveçli Waldmar Jungner tarafından icat edilen nikel-kadmiyum (NiCd) piller en önemli alkali ikincil pillerdendir. Pozitif elektrot olarak $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ bileşiminden oluşan nikel, negatif elektrot olarak $\text{Cd}/\text{Cd(OH)}_2$ 'den oluşan kadmiyum ve elektrolit olarak ise KOH, NaOH gibi sulu alkali çözeltiler içermektedir [17,12]. Kurşun-asit pillerde kullanılan asit elektrolitlerle kıyaslandığında NiCd pillerde kullanılan alkali elektrolitlerin elektrot materyallerine karşı aktifliği daha azdır [12].

NiCd pillerin avantajı hızlı şarj-deşarj süreleridir. Pili yüksek akım altında 10 dakikada şarj etmek mümkündür. NiCd piller 1,2 V hücre voltajına sahip olmakla birlikte birçok cihazda kullanılabilir. Özellikle fazla enerji gerektiren pillerde NiCd piller daha sık kullanılır [17]. Uzun ömür, yüksek deşarj oranı ve ekonomik olarak maliyetin önemli olduğu yerlerde kullanılır. Bunlara iki yönlü telsizler, biyomedikal cihazlar, profesyonel video kameralar ve elektrikli el aletleri örnek olarak verilebilmektedir [18].

Düşük enerji yoğunluğu ve hafıza etkisi NiCd pillerin dezavantajlarından [17]. Burada kastedilen hafıza etkisi şarj-deşarj çevrimlerinin kısmi olarak tekrarlanması, diğer bir deyişle pilin nihai gerilimine ulaşılmadan tekrar şarja alınması sonucu kapasitede önemli bir düşüşün gözlenmesidir [15,19]. Bu durumda, pilde öncelikle tekrarlanan şarj-deşarj döngüsü boyunca kullanılan kapasite geçerli duruma gelmektedir [17]. Örneğin, NiCd pil deşarj edildikten sonra deşarj noktası derinliğinin % 60'ının tekrar tekrar şarj edilmesi sonucunda pil nominal kapasitesinin ya da normal çıkış voltajının % 60'ından fazlasını iletmeyecektir [19]. Bu yüzden maksimum kapasitenin düşmesini engellemek için NiCd pillerin kapasitesinin tamamı her deşarj çevriminde kullanılmalıdır [17]. Ama yine de pilin orijinal kapasitesini korumak mümkün olmayabilir [19].

Bu pillerin bir diğer dezavantajı ise çevreye zararlı kadmiyum içermesidir [15, 17, 18]. Pilin bünyesindeki kadmiyumdan dolayı üretim tesislerinde maliyeti fazlaca arttıran hava ve su arıtma sistemlerinin kullanılması ve atıkların sürekli kontrol altında tutulması zorunlu olmuştur. Çevre kirlenmesine verilen önem NiCd pillerin üretim ve kullanımını büyük ölçüde azaltmıştır. Bu nedenle 1990 yılından itibaren kadmiyum maddesi yerine hidrojenin bir alaşımı kullanılarak nikel-metal hidrür piller geliştirilmiştir [15].

Bilinen bir diğer dezavantajı ise NiCd pillerin kendi kendine deşarjdan etkilenmesidir. NiCd ilk 24 saatte kapasitesinin % 10'unu kaybeder sonrasında da kendi kendine deşarj ile ayda yaklaşık %10'unu kaybeder [18].

2.2.3. Nikel-metal hidrür pili

1986 yılında Stanford Ovshinsky nikel-metal hidrür (NiMH) pillerin patentini almıştır [20]. NiCd piller gibi NiMH piller de nikel pozitif elektrot ve sulu KOH elektrolitten oluşmaktadır. Temel fark negatif elektrottaki hidrojen absorplayan metal alaşımının oluşturduğu aktif materyaldir. Metal-hidrür elektrot hacim başına kadmiyumdan daha fazla kapasiteye sahip olduğundan boyut olarak daha küçük olması mümkündür. Bu da daha büyük pozitif elektrot kullanımına olanak sağlar ve sonuç olarak daha büyük pil kapasitesi elde edilmektedir [19]. Uygulamaları dizüstü bilgisayar ve cep telefonlarını içermektedir.

NiMH pillerin başarısı yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve çevre dostu metallerle kullanılıyor olmasından kaynaklanmaktadır. Modern NiMH piller NiCd'a göre % 40 daha fazla enerji yoğunluğu sağlamaktadır [18].

Pil için dezavantaj olarak gösterilen hafıza etkisi NiMH pillerde de görülmektedir. Ancak bu piller hafıza etkisinden NiCd pillere nazaran çok daha az etkilendikleri için bu durumda NiCd pile göre önemli bir avantaja sahiptir [15].

Bir diğer dezavantaj olarak, NiMH piller kendi kendine deşarjdan da etkilenmektedir. NiCd pil ile kıyaslandığında 1,5-2,0 kat daha fazla kendi kendine deşarj olur. Hidrojen bağımlı geliştiren ve alaşımdaki bileşenlerin korozyonunu azaltan hidrür materyallerin seçimi kendi kendine deşarj oranını azaltır fakat bunun sonucunda da daha düşük enerji yoğunluğu elde edilmektedir [18].

2.2.4. Lityum iyon pili

Şarj edilebilir lityum iyon (Li-iyon) piller 1990'larda geliştirilip ticarileştirilen tamamen yeni bir pil çeşidini simgelemektedir. Son zamanlarda portatif elektronik alanda geniş bir uygulama çeşitliliğine sahip olan alkalın pillerin hızla yerini almaktadır [21].

Elektrikli araç devrimine yönlendirebilecek bir enerji kaynağı olarak büyük gelecek vaat eden Li-iyon pil teknolojisi son yıllarda çok fazla önemli hale gelmiştir. Dünyada Li-iyon piller için yeni malzemeler geliştirmek üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Son 20 yılda modern elektrokimyadaki en etkin başarının Li-iyon pile ait olduğu söylenebilir [22].

Bu piller lityum interkalasyonunun gerçekleşebileceği pozitif ve negatif olmak üzere iki elektrot içerirler ve lityum iyonları bu iki elektrot arasında ileri-geri mekik hareketinde bulunur. Metalik lityum içermediğinden lityum metal içeren pillere göre daha güvenlidir [11].

Li-iyon piller hem ince, hafif, biçimlendirilebilir (esnek) portatif cihazlarda hem de son zamanlarda hibrit ve elektrikli araçları içeren ulaşım sistemlerine kolaylıkla uygulanabilmektedir [23]. Cep telefonu ve dizüstü bilgisayarlar gibi portatif elektronik cihazların kullanımındaki fazlaca artış yüksek enerji yoğunluğu sağlayan, az yer kaplayan hafif pillere karşı yoğun ilgi oluşturmuştur. Ayrıca tüm dünyadaki çevresel faktörler de elektrikli araçlar için modern pillerin gelişimini gerektirmiştir. Bu uygulamalar için kullanılan lityum iyon piller kurşun-asit, NiCd ve NiMH pillerle kıyaslandığında daha yüksek enerji yoğunluğu sağladığı ve daha üstün özelliklere sahip olduğu Tablo 2.2’de görülmektedir [24].

Tablo 2.2. Şarj edilebilir pillerin bazı özellikleri [25]

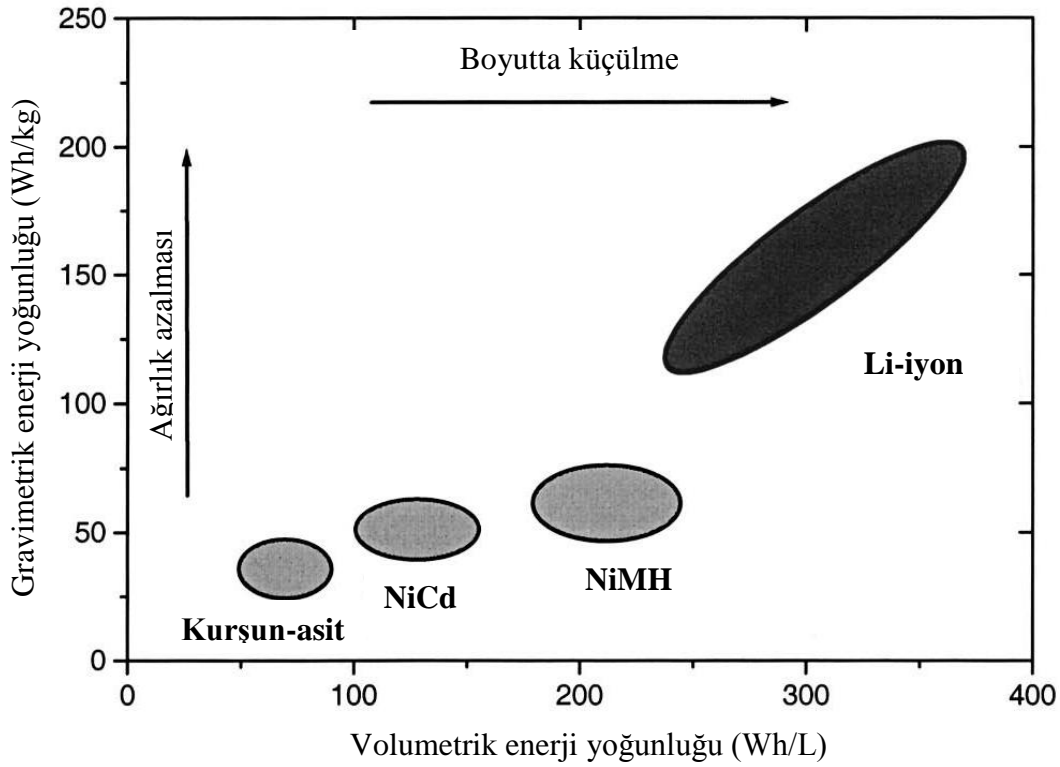
Pil özelliği	Ni-Cd	Ni-MH	Kurşun-asit	Li-iyon
Spesifik enerji (Wh/kg)	40-60	60-90	30-50	150-190
Enerji yoğunluğu (Wh/L)	150-190	300-340	80-90	340-470
Çevrim ömrü	1000-1500	500-1000	200-300	500-1000
Hızlı şarj süresi	1 saat	1 saat	8-16 saat	2-3 saat
Aşırı şarj toleransı	orta	düşük	yüksek	Çok düşük
Kendi kendine deşarj/ay	%20	%30	%5	< %5
Hücre voltajı	1,25	1,25	2,00	3,70
Çalışma sıcaklığı	-40 - 60	-20 - 60	-20 - 60	-20 - 60
Ticari kullanım başlangıcı	1950	1990	1970	1991

BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLER

1980'lerin başlarından beri portatif elektronik aletler gittikçe daha da küçük boyutlarda dizayn edilmektedir. Böylece daha küçük, hafif ve uzun süreli dayanan şarj edilebilir pillere olan talep de artmaktadır. Bu ihtiyacı karşılayabilmek amacıyla NiCd pillerde önemli gelişmeler kaydedilmiş olmasına rağmen enerji özellikleri teknolojik limitlerine ulaşmış bulunmaktadır [26]. Son yıllarda geliştirilen şarj edilebilir Li-iyon pil sistemleri dünya çapında pil pazarında göze çarpan bir teknoloji olmuştur. Bu piller Şekil 3.1'de görüldüğü gibi günümüze kadar şarj edilebilir piller açısından en yüksek enerji yoğunluğunu sağlamıştır [3]. Lityumun bu yüksek enerji yoğunluğu, geleneksel pillerde çoğunlukla kullanılan çinko ve kurşun elektrot materyalleri ile kıyaslandığında, düşük atom ağırlığı ve yüksek iyonlaşma potansiyeline sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Li-iyon piller ilk olarak Japonya'da Asahi Kasei Co. tarafından geliştirilmiştir. Bu patent temel alınarak Sony ve A&T pil şirketleri tarafından sırasıyla 1991 ve 1992 yıllarında ticarileştirilmiştir. Daha sonra Li-iyon piller yüksek enerji yoğunluğu, organik elektrolit çözeltilerinin sağladığı geniş sıcaklık aralığında kullanılabilirliği ve hafıza etkisinin olmamasından dolayı mobil elektrikli cihazlar için hafif ve kompakt elektrikli güç kaynakları olarak kabul edilmiştir [27].

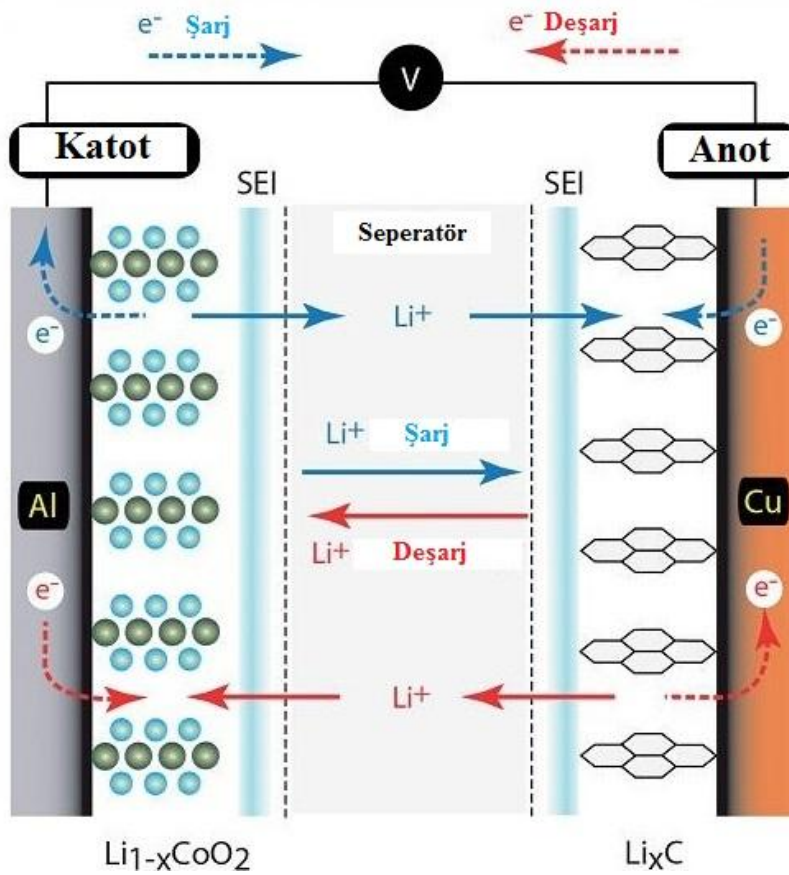
Sallanan sandalye modeli [28] olarak da belirtilen Li-iyon pillerin çalışma prensibi Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Li-iyon piller anot, katot, elektrolit ve seperatörden oluşmaktadır [29]. Anot negatif lityum interkalasyon materyali, katot daha fazla pozitif redoks potansiyeline sahip olan bir diğer lityum interkalasyon materyalidir. Anot ve katot arasında bulunan elektrolit lityum iyonu bakımından iletken olmakla birlikte elektronik olarak yalıtkandır [30]. Pil şarj edildiğinde katot materyalindeki lityum iyonları dış devredeki şarj akımının akışı ile seperatörden geçerek anoda göç



Şekil 3.1. Şarj edilebilir pillerin volumetrik ve gravimetrik enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [24]

etmektedir. Tersine durumda yani pil deşarj edildiğinde ise anottaki lityum iyonları dış devreden geçen deşarj akımının akışı ile seperatörden geçerek katoda göç etmektedir. Li-iyon pillerde üstün özelliklere ulaşabilmek için pil bileşenlerinin sahip olması gereken bazı özellikler aşağıda maddeler halinde verilmiştir [29].

- Enerji yoğunluğunun maksimum seviyede olması için katot ve anot materyalleri yüksek derecede lityum giriş-çıkışı sağlayabilmelidir.
- Pil voltajını, böylelikle de enerji yoğunluğunu maksimum seviyede tutmak için katot materyali düşük lityum kimyasal potansiyeline sahip olmalı ve anot materyali de yüksek lityum kimyasal potansiyeline sahip olmalıdır.
- Şarj-deşarj süreci boyunca katot ve anot materyallerindeki voltaj değişimi az olmalıdır.
- Yüksek oranda şarj-deşarj performansı sağlayabilmek için lityum difüzyon katsayısı büyük olmalıdır.
- Elektrolit, katot ve anot materyalleri ucuz ve çevreye karşı zararsız olmalıdır.



Şekil 3.2. Li-iyon pilin şarj-deşarj döngüsünün şematik gösterimi [31]

Günümüzde lityum iyon piller yüksek miktarda üretilmektedir ve cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, kaydediciler ve dijital kameralar gibi yaygın olarak kullanılan cihazlarda daha ağır ve daha az enerjiye sahip olan nikel-kadmiyum ve nikel-metal hidrür pillerin hızla yerini almaktadır. Buna ek olarak son zamanlarda Li-iyon piller motorlu aygıtlar, pilli bisikletler, hibrit elektrikli araçlar gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda, lityum iyon pillerin kullanımı giderek artmaktadır [3,27,32]. Buna rağmen büyük araçlarda lityum iyon pillerin kullanımının artmasıyla potansiyel güvenlik problemleri pratik uygulamada önemli bir engel oluşturmaktadır. Pilin güvenliği çoğunlukla pil bileşenlerine dayanmaktadır. Ağır kullanım koşulları altında veya yanlış kullanım halinde pil materyalleri ile çeşitli ısıveren reaksiyonlar ısı oluşumuna sebep olmakta ve daha da ötesinde sıcaklık artması sonunda patlama söz konusu olmaktadır. Sonuç olarak, Li-iyon piller yangın, patlama veya zehirli gaz salımı gibi güvenlik tehlikelerine yatkın olan sistemlerdir. Bu sebeple, daha güvenli piller tasarlamak ve Li-iyon pillerin

uygulama alanını genişletmek için pilde ısı oluşumunu kontrol etmek çok önemlidir [4]. Bu gibi nedenlerden ötürü ticari olarak kullanım gerçekliği olsa da, lityum iyon piller nitelik ve özelliklerinde daha ileri bir geliştirme amacı ile yoğun bir araştırmaya tabii tutulmaktadır [3,32]. Çeşitli özellikleri göz önüne alındığında Li-iyon pillerin ortaya çıkan bazı avantaj ve dezavantajları Tablo 3.1’de verilmiştir [12].

Tablo 3.1. Li-iyon pillerin bazı avantaj ve dezavantajları

Avantajlar	Dezavantajlar
Bakım gerektirmemesi	Orta derecede başlangıç maliyeti
Uzun çevrim ömrü	Yüksek sıcaklıklarda bozunma
Geniş çalışma sıcaklık aralığı	Devre elemanlarının korunma gerekliliği
Uzun raf ömrü	Aşırı şarj durumunda kapasite kaybı ve patlama
Hızlı şarj kapasitesi	Delindiğinde veya çarptığında muhtemel patlama
Yüksek enerji yoğunluğu	Silindirik tasarımının NiCd veya NiMH pilden düşük yoğunluğa sahip olması
Hafıza etkisinin olmaması	

Karbonlu materyallerin alternatif düşük voltajlı (lityuma karşı) anot bileşenleriyle yer değiştirmesi, katot yapıda kobaltın çevresel etkisini ve maliyeti düşürmek amacıyla nikel ya da mangan ile yer değiştirmesi teknolojik açıdan çok önemli olmaktadır. Gene pil tasarımı ve güvenliği geliştirmek amacıyla sıvı elektrolitin hem seperatör hem de elektrolit olarak kullanılabilmesi plastik membran ile yer değiştirmesi Li-iyon pil teknolojisinde beklenen gelişmelerdendir [32].

3.1. Katot Materyalleri

Katot materyalleri genellikle lityum ayrıldığı daha yüksek değerlere yükseltgenebilen geçiş metallerinin oksitleridir (Tablo 3.2). Geçiş metalinin yükseltgenmesi sonucu bileşimin nötralitesi korunabilmesine rağmen, büyük düzensel değişimler genelde faz değişimine yol açmaktadır. Dolayısıyla bileşiminin geniş aralıklar üzerinde stabil olduğu kristal yapılar kullanılmalıdır. Şarj boyunca lityumun çoğunun katottan ayrılması halinde bu yapısal stabilite özel bir sorun olmaktadır. Deşarj boyunca lityum katot materyali arasına girmekte ve anottan gelen

elektronlar katotta geçiş metal iyonlarını daha düşük bir değeriğe indirgemektedir. Elektrot yüzeyinden elektrolite lityum iyonu girişinin yanında bu iki prosesin hızı maksimum deşarj akımını kontrol etmektedir. Lityum iyonlarının elektrolitle değişimi elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşmaktadır dolayısıyla katot performansı katot materyaline has elektrokimyasal özelliklerinin yanında büyük oranda elektrot mikro yapısı ve morfolojisine bağlı olmaktadır [33].







Tablo 3.2. Li-iyon pillerde kullanılan katot materyallerinin bazı özellikleri [9,34,35]

Özellik	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiFePO ₄	LiMn ₂ O ₄
Çevrim	İyi	Zayıf	İyi	Zayıf
Güvenlik	Problemlı	Problemlı	Güvenli	Güvenli
Kapasite (mAh/g)	140	200	162	148
Maliyet	Yüksek	Düşük	Orta	Düşük
Yapı	Tabakalı	Tabakalı	Olivin	Spinel

Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğuna ulaşabilmek için elektrot materyalleri üç temel gereksinimi yerine getirmelidir. Bunlar, yüksek spesifik şarj ve şarj yoğunluğunun yani materyalin hacim veya kütle birimi başına kullanılabilen şarj elektrik yükünün yüksek olması, katodun yüksek ve anodun ise düşük standart redoks potansiyelinin olması sonucunda ortaya çıkan yüksek hücre voltajına sahip olması ve son olarak yüzlerce şarj-deşarj çevrimi için spesifik şarjı sürdürmek amacıyla hem katot hem de anottaki elektrokimyasal reaksiyonların yüksek tersinirlikle oluşmasıdır [30].

Son zamanlarda Li-iyon piller için elektrot materyalleri olarak nanopartiküller öne çıkmaktadır [36,37]. Li-iyon piller için elektrot materyallerinde aktif madde olarak nanopartiküllerin kullanılmasının avantajları yüksek difüzyon hız yeteneğiyle ilgilidir. Li-iyon elektrotlarındaki hız belirleyici basamağın katı hal difüzyonu (aktif madde yığınındaki Li iyonları) olduğu düşünölmektedir yani partiküller ne kadar küçük olursa difüzyon uzunluğu o kadar kısa ve elektrot kinetiği de o kadar hızlı olacaktır [38].

Reaksiyon ürünlerinin elektrolitte çözünürlüğü Şekil 3.3'te görüldüğü gibi elektrot reaksiyonları için önemli bir parametredir. Katot ürünü elektrolitte yüksek oranda çözünebilir bir materyal ise elektrot şarj boyunca büyük oranda çözünecek ve başlangıçtaki yapısını kaybedecektir. Bu durumda pili yeniden deşarj etmede problemler ortaya çıkacaktır. Çünkü, şarj-deşarj süreci boyunca materyal çözelti konsantrasyonunun en yüksek olduğu yerlerde elektrot üzerinde birikecektir. Sonuç olarak elektrotun yapısı değişikliğe uğramaktadır [10].

	Başlangıçta	Şarj sonrası	Deşarj sonrası
Çözünebilir reaksiyon ürünü			
Hemen hemen hiç çözünmeyen reaksiyon ürünü			

Şekil 3.3. Katot çözünmesi durumunda deşarj öncesi ve sonrası elektrot yapısı

3.1.1. LiCoO₂

Li/LiCoO₂ piller, “sallanan sandalye modeli” olarak adlandırılan bir sistemle, anot ve katot arasında lityum iyonlarını taşıma prosesi gerçekleştirmekle birlikte yüksek voltaj ve spesifik enerji sunmaktadır [8]. Katot lityum giriş-çıkışının gerçekleşebileceği trigonal yapıya sahiptir. LiCoO₂ başarılı bir katot materyali olmasına rağmen maliyeti düşürmek ve stabiliteyi iyileştirmek için alternatifler geliştirilmektedir. Kobalt az bulunması sebebiyle mangan, nikel ve demir gibi diğer geçiş metallere daha pahalı olmaktadır. Buna ilaveten LiCoO₂'in diğer elektrot materyalleri kadar stabil olmamasından dolayı aşırı şarj durumunda verim kaybı veya devre dışı kalma ile sonuçlanabilmektedir. Şarj voltajındaki artış pil kapasitesini artırabilmekte fakat pil tekrar şarj çevrimine katıldığında kapasitede hızlı bir düşüşe

sebepler olabilmektedir. Şarj boyunca ortaya çıkan bozunmaya birkaç sebep gösterilebilir. Bunlardan biri şarj boyunca elektrottan lityum çıkışı gerçekleşirken kobaltın elektrolitte çözünmesidir. Bu da deşarj boyunca daha az lityum girişi ile sonuçlanmaktadır. Diğerleri ise tam lityum çıkışı sonrası oluşan CoO_2 tabakasının elektrot yüzeyinden ayrılmasıdır. Bu da lityum girişi için daha düşük kapasiteye sebep olmaktadır [33].

3.1.2. LiNiO_2

Katot materyali olarak kullanılan LiNiO_2 , LiCoO_2 ile kıyaslandığında ekonomik olması ve elektrolit oksidasyonuna karşı daha az meyilli olmasına imkân veren çok daha düşük redoks potansiyeline sahip olmasından dolayı yoğun ilgiyi üzerine çekmektedir [39,40]. Buna ilaveten daha yüksek deşarj kapasitesine sahiptir. Ancak şarj-deşarj boyunca oluşan yapısal değişiklik elektrokimyasal özellikleri değiştirerek yüksek kapasitenin bozulmasıyla sonuçlanmaktadır [41]. Tamamen şarj edilmiş durumda düşük lityum içerikli ($x < 0,3$) Li_xNiO_2 stabil değildir. Taneciklerin parçalanması ve güvenlik problemleriyle sonuçlanan elektrolitin ekzotermik yükseltgenme reaksiyonunu tetikleyen oksijeni oluşturabilmektedir [42,43].

3.1.3. LiFePO_4

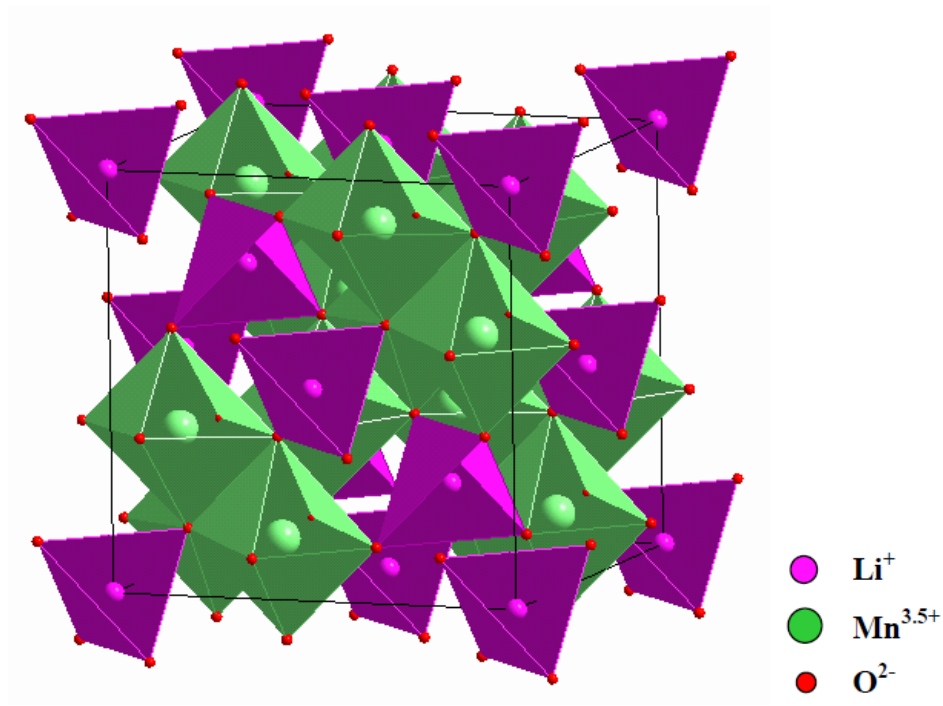
LiFePO_4 katot materyali düşük maliyet, düşük zehirlilik ve oldukça yüksek kapasitesinden dolayı önem kazanmıştır. Ancak şarj-deşarj hızının artmasıyla düşük elektronik iletkenliği ve düşük lityum iyonu difüzyon hızından dolayı LiFePO_4 'ın elektrokimyasal performansı bozulmaktadır. Elektrokimyasal performansı artırmak için karbon kaplama, metal doplama ve parçacık boyutunu azaltma gibi yöntemler geliştirilmiştir [44].

3.1.4. LiMn_2O_4

Lityumlanmış kobalt ve nikel oksitlerle (LiCoO_2 ve LiNiO_2) kıyaslandığında 4,1 V civarındaki tersinir lityum alışılması, manganın yer kabuğundaki bolluğu ve

çevreye en az zararının olması Li-iyon pillerde katot materyali olarak çoğunlukla kullanılan LiMn_2O_4 'in önemli avantajlarından [8,38,45].

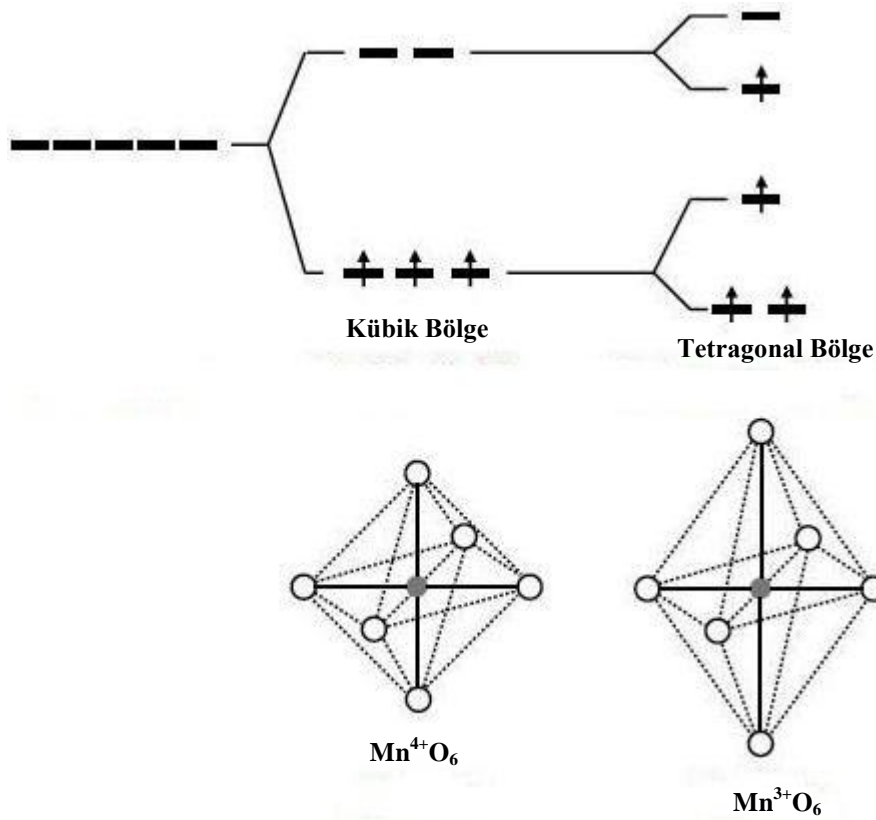
Spinel LiMn_2O_4 yapısında Şekil 3.4'te gösterildiği gibi lityum iyonları 8a tetrahedral bölgelerine yerleşirken mangan iyonları ise 16d oktahedral bölgelere yerleşmektedir. Spinel LiMn_2O_4 16c oktahedral boşluk kısımlarından üç boyutlu lityum girişi gerçekleştirdiğinden iyi lityum hareketliliği sağlamaktadır. Buna ilaveten uç bölgelerde bulunan MnO_6 oktahedrali doğrudan Mn-Mn etkileşimleri sayesinde iyi elektriksel iletkenlik sağlamaktadır [46].



Şekil 3.4. Spinel LiMn_2O_4 'in yapısı [29]

Spinel LiMn_2O_4 , biri 3 V diğeri ise 4 V civarında olan iki voltaj bölgesine sahiptir. 8a tetrahedral bölgesinde bulunan lityum iyonları yapıyı terk ettiğinde 4 V civarında voltaj profili sergilerken, spinel yapıdaki Mn^{3+} iyonları da Mn^{4+} 'ya yükseltgenmektedir. Lityum iyonlarının tamamının yapıyı terk etmesi durumunda yine spinel yapıya sahip $\lambda\text{-MnO}_2$ oluşmaktadır. Tersi durumda lityum iyonları LiMn_2O_4 spinel kafes içerisine girdiğinde, lityum iyonları boş olan 16c oktahedral köşelere yerleşmektedir. Bunun sonucunda Mn^{4+} iyonlarını Mn^{3+} iyonlarına

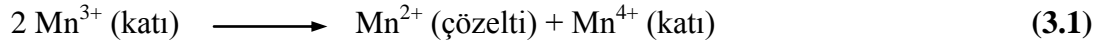
indirgenmekte ve voltaj 3V civarında bir profil sergilemektedir. Lityum iyonlarının boş 16c bölgelerine eklenmesi, 8a ve 16c bölgeleri arasındaki elektrostatik itmenin azaltılabilmesi için 8a tetrahedral bölgesinde bulunan lityum iyonlarının 16c bölgesine hareket etmesine yol açmaktadır. Bunun sonucu tetragonal olarak bozulmuş $[Li_2]_{16c}[Mn_2]_{16d}O_4$ oluşur. Kübik fazdan tetragonal yapıya doğru gerçekleşen bu dönüşüm (Şekil 3.5) Jahn-Teller bozunması olarak da bilinmektedir [47-49].



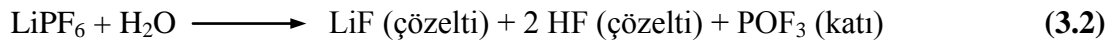
Şekil 3.5. Mangan oksit yapısında meydana gelen Jahn-Teller bozunması

Katot materyali olarak spinel $LiMn_2O_4$ kullanan pillerin özellikle yüksek sıcaklıklarda şarj-deşarj döngüsünde veya depolanmasında kapasitede keskin bir düşüşe sebep olduğu bilinmektedir. Şarj-deşarj döngüsü boyunca kapasitedeki düşüşün mekanizması tam olarak açıklığa kavuşmamakla birlikte bazı faktörlerin bununla ilgili olduğu tartışılmaktadır. Bunları maddeler halinde şöyle belirtmek mümkündür.

- a) Yüksek voltajda (4,0 V'un üzerinde) elektrolit çözeltisi ile gerçekleşen reaksiyonlar.
- b) Tersinmez faz ve yapı değişimi (Jahn-Teller bozunması gibi).
- c) Spinel LiMn_2O_4 katodun elektrolit içerisinde disproporsiyonlanma reaksiyonuna (Eşitlik 3.1) göre Mn çözünmesidir [7].



Bu kimyasal reaksiyon, elektrolit içerisinde bulunan eser miktardaki suyun hidrojen florür (HF) oluşturması sebebiyle hızlanmaktadır. HF oluşum reaksiyonu Eşitlik 3.2'de gösterilmektedir [50].



Katodun lityum esaslı elektrolit ile temas etmesi durumunda, HF'ün sebep olduğu asidik ortam, Mn^{3+} iyonlarının çözünmesini hızlandırmaktadır [17, 28]. Bunun sonucunda katottaki Mn^{2+} kaybı, kapasitenin de düşmesine yol açmaktadır. Ayrıca, SEI tabakasında çözülmüş manganın indirgenmesi, lityum iyon hücrelerinin şarj transfer empedansında da bir artışın meydana gelmesine sebep olmaktadır [34,50].

3.2. Anot Materyalleri

Karbon materyalleri Li-iyon pillerde ilk olarak lityum metal anotların yerini almıştır. Lityum metali kullanılmasıyla ilgili çoğu güvenlik problemleri lityumun yüksek reaktivitesine, yüksek yüzey alanına ve çevrim boyunca oluşan dentritik lityum büyümesine dayandırılmaktadır [51]. Bu oluşan dentritik lityum yapının elektrolit çözeltilerine karşı reaktivitesinin yüksek sıcaklıklarda gittikçe arttığı bulunmuştur. Bu da her çevrimde önemli kapasite düşüşüne sebep olmaktadır [52]. Ticari Li-iyon pillerde karbon materyalleri lityum metali ile kıyaslandığında daha hafif ve güvenli olmakta ve bol bulunmaktadır [29]. Bu sebeple çalışmalar araştırmacıları lityum metal elektrotu karbon gibi interkalasyon bileşikleriyle yer değiştirmeye yönlendirmiştir. Bu yeni şarj edilebilir Li-iyon pilleri her iki elektrotunun da lityum

interkalasyon bileşeni olmasından dolayı “sallanan sandalye modeli” konseptine dayanmaktadır [52].

Yine de karbon materyalleri ilk döngüde tersinmez kapasite kaybına sebep olmaktadır. İlk döngüdeki bu kapasite kaybı genel olarak katı-elektrolit ara yüzeyi (SEI) tabakası (Şekil 3.6) oluşumuna ve LiC_6 'nın yan reaksiyonlarına atfedilmektedir. Diğer elementlerin katılması ve hafif yükseltgenmesi yoluyla karbonun elektrokimyasal özelliklerini, yapısal değişikliklerini, tekstür kontrolünü ve yüzey değişikliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar yapılmaktadır.



Şekil 3.6. Lityumlanmış grafit elektrot yüzeyinde oluşan SEI tabakası [53]

Bunların yanı sıra, $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$, kalay oksitler ve metal alaşımları gibi diğer alternatif anot materyalleri de geliştirilmektedir. Li-iyon pillerde kullanılan bazı anot materyalleri ve teorik kapasiteleri Tablo 3.3’de verilmiştir [29].

Tablo 3.3. Li-iyon pillerde kullanılan bazı anot materyalleri

Elektrot Malzemesi	Anot Reaksiyonu Sonrası Bileşik	Teorik Kapasite (mAhg ⁻¹)
Grafit	LiC ₆	372
Kok	Li _{0,5} C ₆	185
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	160
Al	LiAl	800
Sn	Li _{4,4} Sn	790
SnO	Li _{4,4} Sn/Li ₂ O	998
Sn ₂ Fe	Li _{4,4} Sn/Fe	658
SnO ₂	Li _{4,4} Sn/Li ₂ O	1458
Si	Li _{4,4} Si	4200

3.3. Elektrolitler

Elektrolitin görevi elektrotlar arasında yük taşımaktır. Li-iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin çoğunluğu sıvı elektrolit çözücülerinde çözülmüş tuzdan oluşmaktadır. Pozitif ve negatif elektrot arasında sandviç şeklinde duran elektrolit pilin tüm işleyişinde önemli role sahip olmaktadır. Geliştirilen elektrolit çözeltilerinin özelliklerini inceleyebilmek amacıyla elektrot ve elektrolit arasında karşılaştırmalı testler uygulanması gerekmektedir.

Li-iyon pillerde kullanılan elektrolitlerin genellikle aşağıdaki temel özelliklere sahip olması gerekmektedir.

- Lityum tuzunu uygun konsantrasyonda çözebilmesi için yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır.
- Daha kolay iyon transferi sağlayabilmesi için çalışılan sıcaklık aralığında akışkan olmalıdır.
- Çözücülerini yüksek kaynama noktasına ve düşük erime noktasına sahip olmalıdır.
- Elektrokimyasal olarak stabil olmalıdır.
- Tüm pil bileşenlerine karşı inert olmalıdır.
- Güvenli, zehirsiz ve ekonomik olmalıdır [5].

Sulu çözeltiler elektrokimyasal ortamda bazı sınırlamalara sahiptir. Bunları maddeler halinde şu şekilde belirtmek mümkündür.

- a) Potansiyel olarak önemli elektrokimyasal reaktiviteye sahip birçok kimyasal madde suda çözünmemektedir.
- b) Protik çözücü olan su çoğu elektrot materyalleri, alkali ve toprak alkali metaller, hızla hidroliz olan organik tuzlar, bazik veya asidik bileşenler, kompleksler gibi bileşiklere karşı oldukça reaktif olmaktadır.
- c) Sulu çözeltilerin uygulanabilirliği ortamın sıvı halde olduğu sıcaklıklarla sınırlıdır. Böylece sıcaklık sınırı yaklaşık 100 °C civarındadır. Bu durum, çoğu kullanımlar, özellikle enerji depolama ve dönüştürme ile ilgili alanlar (piller, yakıt pilleri) için çok dar olmaktadır.
- d) Suyun elektrokimyasal potansiyel aralığı çok dardır. Termodinamik olarak katodik ($H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$) ve anodik ($\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$) reaksiyonlar arasındaki potansiyel fark yalnızca 1,229 voltur. Pilde kullanılan bileşenler suyun elektroliz olduğu potansiyelin ötesindeki potansiyelerde indirgenmekte veya yükseltgenmektedir.

Sonuç olarak, yukarıdaki sınırlamaların olmadığı alternatif elektrolit sistemlerinin kullanılması Li-iyon piller açısından önem arz etmektedir. Bu sebeple Li-iyon pillerde susuz elektrolitler kullanılmaktadır [29,54].

Li-iyon pillerde kullanılan elektrolitler sıvı elektrolitler, jel elektrolitler, polimer elektrolitler ve seramik elektrolitler olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır. Sıvı elektrolitler genellikle karbonatlardan oluşan organik çözücülerde lityum tuzunun çözeltisini ifade etmektedir. Polimer elektrolit, yüksek molekül ağırlıklı polimerde tuzun çözündürülmesiyle oluşturulmuş iyonik iletken faz olan çözücüsüz bir sıvı olmaktadır. Jel elektrolit, bir tuz ve çözücünün yüksek molekül ağırlıklı polimer ile karıştırıldığı veya çözündüğü iyonik olarak iletken bir materyaldir. Li-iyon piller için geliştirilen jel elektrolitler genellikle polivinilidenflorür ile hegzaflopropilen (PVDF-HFP) polimerinin $LiPF_6$ veya $LiBF_4$ tuzlarının ve karbonat çözücülerinin oluşturduğu filmlerdir. Polimer elektrolitlerin potansiyel avantajları uçucu, parlayıcı çözücü bileşen içermediklerinden düşük uçuculuk ve yüksek viskoziteden kaynaklanan gelişmiş güvenlik özelliklerini içermektedir. Jel elektrolitlerin avantajı,

sıvı elektrolit kullanan tipik Li-iyon pillerde elektrolitin elektrot ve ayırıcı materyallere absorplanmasına rağmen jel elektrolitlerde sıvı fazın polimere absorplanmasıdır. Böylece, pilden sızıntı olması güç hale gelmektedir. Literatürde jel elektrolitler genelde jel-polimer elektrolit olarak adlandırılmaktadır. Seramik elektrolitler ise iyonik olarak iletken inorganik, katı hal materyallerini ifade etmektedir [12].

Yukarıda belirtilen elektrolit çeşitleri arasında Li-iyon pillerde çoğunlukla kullanılan elektrolit çeşidi lityum tuzlarının protonuz organik çözücülerdeki sıvı çözeltilerinin oluşturduğu sıvı elektrolitler olmaktadır. Elektrolit seçimini kontrol eden parametreleri şu şekilde belirtmek mümkündür.

- a) Çözücünün pozitif ve negatif elektrotların her ikisine karşı stabil olması, lityum tuzları için yüksek çözünürlüğe sahip olması, güvenli olması ve toksik olmaması gerekmektedir.
- b) Lityum tuzu yüksek iyon hareketliliğine sahip olmalı, termal, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığı olmalı ve çevre ile uyumlu olmalıdır [6].

3.3.1. Tuzlar

Şarj edilebilir Li-iyon pillerde kullanılan tuzlar susuz ortamda tamamen çözünmeli ve çözünen iyonlar (özellikle lityum katyonu) ortamda yüksek hareketliliğe sahip olmalıdır. Tuzun anyonu ise elektrolit çözücülerine, katyon, seperatör, elektrot yüzeyi ve pil ambalaj malzemeleri gibi diğer pil bileşenlerine karşı inert olmalıdır. Ayrıca katottaki oksidatif bozunmaya, elektrolit çözücülerini ve diğer pil bileşenleri ile sıcaklıkla gerçekleşen reaksiyonlara karşı kararlı kalmalıdır. Bunun yanında Li-iyon pillerde kullanılan tuzlar zehirsiz olmalıdır.

Lityumun iyon çapının küçük olmasından dolayı halidler (LiCl, LiF) veya oksitler (Li₂O) gibi basit lityum tuzları düşük dielektrik ortamda gereken minimum çözünürlüğü sağlayamamaktadır. Susuz çözücülerde anyonun Br⁻, I⁻, S²⁻ gibi yumuşak Lewis bazlarıyla ya da karboksilatlarla (R-CO₂⁻) yer değiştirmesi durumunda tuz çözünürlüğünün artmasına rağmen bu anyonların 4 V'un altında şarj

edilmiş katot materyali yüzeyinde yükseltgenmesinden dolayı anodik stabilitenin düşmesine sebep olmaktadır.

Çoğu lityum tuzunun temeli bir anyonun Lewis asidi tarafından tutulmasıyla oluşan kompleks anyonlarına dayanmaktadır. F^- anyonunun Lewis asidi olan PF_5 ile kompleks reaksiyonu sonucu oluşan $LiPF_6$ buna örnek olarak gösterilebilir. Formal negatif yüke sahip bunun gibi anyonların süper asitlerin anyonları olduğu bilinmektedir [5].

Li-iyon pillerde elektrolit hazırlanmasında kullanılan tuzlar Tablo 3.4'te verilmiştir [209]. Bu tuzlar içerisinde, lityum perklorat ($LiClO_4$) kullanan elektrolit çözeltileri kısmen iletken olmasına karşın özellikle eter çözeltilerinde yüksek oranda bozunmayla karşı karşıya kalabilmektedir. Lityum hegzafloarsenatın ($LiAsF_6$), AsF_5 ve çözünmeyen LiF oluşumuna yol açan termal ve elektrokimyasal kararsızlığının yanında zehirli olması da kullanımında problem oluşturmaktadır [6,55].

Tablo 3.4. Li-iyon pillerde sıvı elektrolitler için kullanılan tuzlar [12]

Ticari Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Açıklama
Lityum hegzaflofosfat	$LiPF_6$	151,9	Çoğunlukla ticari olarak kullanılmakta
Lityum tetrafloroborat	$LiBF_4$	93,74	$LiPF_6$ 'dan daha az higroskopik
Lityum perklorat	$LiClO_4$	106,39	Kuruyken alternatiflerinden daha stabil
Lityum hegzafloarsenat	$LiAsF_6$	195,85	Arsenik içermekte

Li-iyon pillerde çalışılan sıcaklık aralığının $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ve $60\text{ }^\circ\text{C}$ gibi dar bir bölgede olduğu bilinmektedir. $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda pil bozunmaya uğramaktadır. Bu bozunmaya sebep olan olayları şu şekilde sıralamak mümkündür:

- Elektrolit bileşenlerinin $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'den yüksek sıcaklıklarda organik çözücüler oluşturarak bozunması.
- SEI tabakasının elektrolit çözücülerinde çözünmesi.
- HF asidinin katot aktif materyallerinin çözünmesini artırması.

d) Katot aktif materyaller ve elektrolit arasında gerçekleşen reaksiyonlar [56].

Çoğunlukla yukarıda bahsi geçen bozunmalara maruz kalan ticari olarak Li-iyon pillerde kullanılan LiPF_6 tuzu ayrıca LiF ve PF_5 vererek (Eşitlik 3.3-3.5) bozunmaya uğramaktadır [57]. Sonrasında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu sonucunda açığa çıkan HF ve POF_3 ürünlerinin negatif ve pozitif elektrotların her ikisine karşı yüksek reaktivitesi bulunmaktadır. LiPF_6 çözeltilerinde bu istenmeyen ürünler elektrot performansını bozucu etkide bulunmaktadır [55].



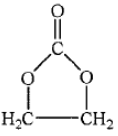
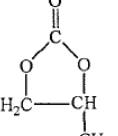
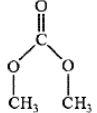
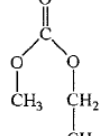
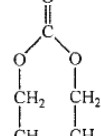
Bu durumda LiF elektrot yüzeyinde birikmekte ve Li^+ giriş-çıkışını engelleyen ve kapasite kaybı ile sonuçlanan yüksek empedans oluşumuna yol açmaktadır. Ayrıca HF katotta bulunan geçiş metallerinin çözünerek yapısal değişikliğe uğramasına ve kapasitede düşüşe sebep olmaktadır [57].

LiPF_6 'nın kullanıldığı çözeltilerle kıyaslandığında LiBF_4 tuzu ile hazırlanan elektrolit çözeltileri çevrim boyunca daha stabil kalmakta [56] böylelikle bu tuzu bulunduran elektrolitler yüksek sıcaklıkta gelişmiş pil performansı sağlamaktadır [58]. Aynı zamanda ortam nemine karşı hassasiyetinin daha düşük olması ve yüksek sıcaklıklarda olduğu gibi düşük sıcaklıklarda da çok düşük şarj transfer direnci sağlaması LiBF_4 tuzunun sağladığı üstünlüklerden olmaktadır [59]. Yapılan çalışmalar LiBF_4 'ün $0\text{ }^\circ\text{C}$ ve $-20\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında iyonik iletkenliğinin düşük olmasına rağmen şarj transfer direncinin düşük olduğunu bunun sonucunda da daha gelişmiş pil performansı sağladığını göstermiştir. Ancak elektrolit $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha düşük sıcaklıklarda donmakta ve çevrim performansında keskin bir düşüş meydana gelmektedir [58].

3.3.2. Çözücüler

Li-iyon pillerde karbonat, eter ve asetat grubu içeren çözücüler susuz elektrolitler için kullanılmaktadır. Mükemmel kararlılığı, iyi güvenlik özellikleri ve elektrot materyallerine uygunluğundan dolayı endüstri karbonatlara odaklanmıştır. Susuz karbonat çözücülerinin çözelti iletkenliği 10^{-7} S/cm' den daha az olurken dielektrik sabiti >3 olmaktadır. Bunun yanında, lityum tuzlarını yüksek konsantrasyonda çözme kabiliyetine sahiptir. Bu karbonatlar halkalı veya doğrusal yapıda olabilmektedir. Tablo 3.5 genel olarak kullanılan çözücülerini ve bazı özelliklerini göstermektedir [12].

Tablo 3.5. Elektrolitte kullanılan karbonatlı çözücülerin bazı özellikleri [60]

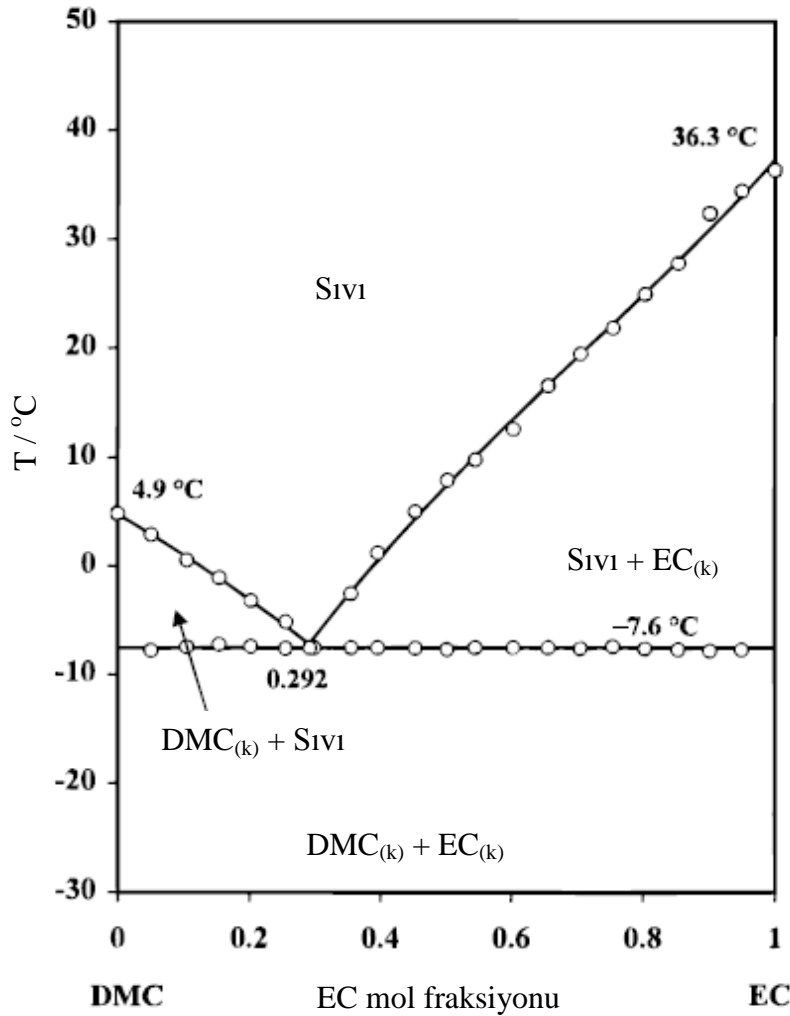
Karbonat	Etilen karbonat	Propilen karbonat	Dimetil karbonat	Etilmetil karbonat	Dietil karbonat
Açık yapısı					
Erime noktası (°C)	36,4	-48,8	4,6	-53	-74,3
Kaynama noktası (°C)	248	242	91	110	126
Viskozite (cP/25°C'de)	1,93	2,5157	0,5889	0,6478	0,7534
Dielektrik sabiti (25 °C'de)	89,780	64,920	3,107	2,958	2,805
Yoğunluk (g/cm ³ 25oC'de)	1,3214	1,1999	1,0632	1,0063	0,9690
Molekül ağırlığı	88,065	102,092	90,081	104,108	118,135

Halkalı karbonatlar uygun Li-iyon elektrolitlerinin geliştirilmesinde önem arz etmektedir. Bu bileşenlerden propilen karbonat (PC) ve etilen karbonat (EC) SEI

tabakasının oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Geniş sıvı aralığı, yüksek dielektrik sabiti ve statik stabilitesi PC'ın uzun yıllar boyunca elektrokimyasal bakımdan stabil çözücü olarak kullanımına olanak sağlamıştır. Ancak statik elektrokimyasal stabilitesine rağmen PC Li-iyon pillerde lityum kaybına ve sonuç olarak PC'ın da interkalasyona katılmasıyla anottaki grafen yapının pul pul dökülerek parçalanmasına yol açmaktadır [61]. Bu durum karbon yapıda gaz çıkışı meydana getirmekte ve yüksek oranda tersinmez kapasite kaybı ile sonuçlanmaktadır. Bu sebeplerden ötürü PC'nin çözücü olarak kullanılması sorun teşkil etmektedir [32].

PC ile kıyaslandığında EC çözeltiliye daha düşük viskozite sağlamak ve daha yüksek dielektrik sabitine sahip olmaktadır. Yüksek dielektrik sabiti elektrolit için önemli bir özellik olmasına karşın EC'ın 36 °C olan yüksek erime noktası elektrolitin çalışma sıcaklık aralığını daraltmaktadır. Erime noktasının karbonatlı diğer elektrolit çözücülerine göre daha yüksek olması yüksek moleküler simetrisine yani daha stabil kristal kafese sahip olmasına dayandırılmaktadır. EC'ın ilk olarak 1964'te Elliot tarafından yüksek dielektrik sabitinden dolayı elektrolitin iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla yardımcı çözücü olarak kullanılması düşünülmüştür. Buna göre, bir başka çözücünün ilavesi sonucu erime noktasının düşürülmesiyle oda sıcaklığında EC'ın erimesi sağlanmaktadır [5]. Bu durum, etilen karbonat-dimetil karbonat (DMC) gibi karbonat karışımlarının saf haldeki donma noktalarından daha düşük sıcaklıkta ötektik vermesiyle açıklanabilmektedir. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi EC'ın erime noktası 36,3 °C ve dimetil karbonatın 4,9 °C iken EC'ın mol fraksiyonu 0,292 olduğunda karışım ötektik noktaya ulaşmakta ve sonuç itibarıyla karışımın donma noktası -7,6 °C'ye düşmektedir [62].

Son zamanlarda kullanılan Li-iyon pillerin elektrolit formülasyonları tipik olarak iki veya dört çözücüden oluşmaktadır. Çoklu çözücü formülasyonları mümkün olan tek çözücülü elektrolitten daha iyi pil performansı, daha yüksek iletkenlik ve daha geniş sıcaklık aralığı sağlayabilmektedir.



Şekil 3.7. EC-DMC sistemine ait katı-sıvı faz diyagramı

Örneğin, etilen karbonat pilde grafitik negatif elektrotla birlikte kullanıldığında düşük tersinmez kapasite ve düşük kapasite kaybı ile sonuçlanmaktadır. Etilen karbonat çoğu ticari elektrolit formülasyonlarında bulunmasının yanında oda sıcaklığında katı haldedir. Karışımın viskozitesi ve donma noktasını düşürmek için diğer çözücüler kullanılmasına karşın çoklu çözücü formülasyonları istenilen özellikleri karşıladığı için çoğunlukla etilen karbonat içermektedir [12].

Literatürde ilk olarak, lineer karbonat olan dimetil karbonat için yardımcı çözücü olarak etilen karbonatın kullanımı 1994'te Tarascon ve Guyomard tarafından tanımlanmıştır. Lineer karbonatlar düşük kaynama noktası, düşük viskozite ve düşük dielektrik sabiti gibi özelliklerle halkalı karbonatlardan farklı olmaktadır. DMC, EC

ile her oranda homojen karışım oluşturabilmektedir. Sonuçta elde edilen elektrolit karışımı EC'in erime noktasını düşürmenin yanında DMC'in düşük iyonik iletkenliğini de artırmaktadır. Ancak sözü edilen bu lineer karbonatlar spinel katot yüzeyinde 5 V'a kadar stabil kalırken, EC varlığında 4 V civarında katot yüzeyinde yükseltgenmeye yatkınlık göstermektedir. EC ve DMC karıştırıldığında her iki çözücünün de kendine ait önemli özelliklerinin bir araya gelmesi sonucu sinerjik etki oluşmaktadır. Bu etki EC'in katot yüzeyindeki yüksek anodik stabilitesi, lityum tuzlarını çözme gücü ve DMC'in yüksek iyon transferi sağlamaya yarayan düşük viskozitesi sayesinde oluşmaktadır [5].

Elektrolit, karbon anot üzerinde indirgenerek bozunmakta ve bozunma ürünü koruyucu bir film oluşturmaktadır. Anot yüzeyi kaplandığında, oluşan film elektrolit bileşenlerinin bozunmasını önler. Bu film iyonik olarak iletken ama elektronik olarak yalıtıcıdır. Tersinmez kapasite kaybına sebep olan bu bozunma prosesi yalnızca ilk döngü esnasında oluşur ve takip eden döngülerde gözlenmez. Bunun sonucunda karbonlu anot kararlı kapasite sağlayarak elektrolitte birçok kez döngü gerçekleştirebilir. Katı elektrolit ara fazı (SEI) olarak adlandırılan bu pasivasyon filmi elektrotlarda önemli miktarda bozunma olmasını engelleyerek elektroda kararlılık kazandırmaktadır.

Kullanılan elektrolit çözücülerinin kimyasal yapısı koruyucu film yapısını kritik bir şekilde etkilemektedir. SEI tabakası oluşumunda düşük tersinmez kapasite kaybı ve yüksek kapasiteye sebep olan etilen karbonat çözücüler için temel bir bileşen olmakta ve bu şekilde grafitin yüksek kristal yapısını korumaktadır.

EC içeren elektrolitlerde Li-iyon elektrotların yüzeyinde oluşan pasivasyon filmi az miktarda lityum ile oluşmaktadır. Bu SEI tabakasının öncelikle $\text{Li}_2(\text{OCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{OCO}_2)_2$ ve lityum veya Li_xC_6 gibi lityumlanmış türler ile elektrolit çözücüsünün Li_2CO_3 , LiOCH_3 gibi reaksiyon ürünlerini içerdiği görülmüştür. EC dışındaki çözücülerden genel olarak esterler veya alkil karbonatlar da kararlı pasivasyon filmi oluşturmaya rağmen çoğu çözücüler bu filmi oluşturamamaktadır [12].

3.4. Seperatörler

Son zamanlarda ticari olarak kullanılan çoğu Li-iyon pillerde standart por boyutuna sahip film sağladığından polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi mikroporoz poliolefin seperatör kullanılmaktadır [63].

Sıvı elektrolit içeren pillerde seperatör önemli bir bileşendir ve serbest iyon geçişine izin verip elektron akışına karşı yalıtkan olmasının yanında elektrotların fiziksel temasını önlemek için pozitif elektrot ve negatif elektrot arasında bulunmaktadır. Genellikle polimerik membran veya dokunmamış kumaş materyal içeren mikroporoz tabakadan oluşmaktadır. Elektrolit ve elektrot materyallerine karşı kimyasal ve elektrokimyasal olarak stabil olmalı ve mekanik olarak pilin kurulumu esnasında yüksek basınca (gerilime) karşı dayanabilecek güçte olmalıdır. Yapısal olarak seperatör yüksek iyonik iletkenlik sağlanabilmesi amacıyla sıvı elektroliti absorbe edebilmesi için yeterli poroziteye sahip olmalıdır.

Seperatör varlığı elektriksel direnci artırmakta ve pil performansını olumsuz olarak etkileyecek şekilde pil içerisinde az da olsa yer kaplamaktadır. Bu sebeple uygun seperatör seçimi enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu, çevrim ömrü ve güvenliği içeren pil performansı için önemlidir. Yüksek enerji ve güç yoğunlukları için seperatörün mekanik olarak güçlü kalmasına karşın çok ince ve oldukça poröz olması gereklidir. Pil güvenliği için nadiren meydana gelen kısa devre gibi aşırı ısınma oluşması durumunda seperatör pili durdurabilmelidir. Durdurma fonksiyonu seperatörün çoklu tabaka tasarımından elde edilebilmektedir. Bu durumda en azından bir tabaka termal kaçak sıcaklığının altında porları kapatmak için erimekte ve diğer tabaka elektrotların fiziksel temasını önlemek için mekanik dayanıklılık sağlamaktadır [64].

BÖLÜM. 4. MATERYAL ve METOT

4.1. Elektrolitlerin Hazırlanması

Öncelikle elektrolitteki tuz konsantrasyonu sabit tutularak etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) oranları değiştirilerek farklı elektrolit kombinasyonları hazırlanmıştır. Bu kombinasyonlar hazırlanırken oda sıcaklığında katı olan etilen karbonatın sıvı olan dimetil karbonat içerisinde çözünebilmesi şartı göz önünde bulundurulmuş ve ağırlıkça EC:DMC oranları sırasıyla 3:1 ; 2:1 ; 1:1 ; 1:2 ; 1:3 olacak şekilde seçilmiştir. Bunun için istenilen oranda elektrolit çözücüsü elde etmek amacıyla gereken miktarda EC tartılmış ve EC miktarına göre ağırlıkça DMC'ın istenen oranlardaki katları alınarak EC üzerine eklenmiştir. Bu amaçla, DMC'ın yoğunluğu göz önüne alınarak hesaplanan miktarlarda hacimler alınmıştır. Bir süre mekanik karıştırıcıda karıştırılarak EC'ın çözünerek DMC içerisinde homojen karışım oluşturması sağlanmıştır. Daha sonra toplam çözücü miktarı göz önüne alınarak konsantrasyonun 1 molal (m) olabilmesi için gerekli miktarda LiBF₄ tuzu tartılarak çözücü karışımına eklenmiştir. Tuzun homojen bir şekilde çözünmesini sağlamak amacıyla yaklaşık 10 saat karıştırılmıştır.

Sonrasında çözücü bileşimi sabit tutulmak kaydı ile LiBF₄ tuz konsantrasyonu değiştirilerek farklı kombinasyonlarda elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Çözücü bileşimi olarak EC:DMC 2:1 oranı seçilmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi uygun miktarda EC tartılarak üzerine DMC ilavesi yapılarak karıştırılmıştır. Elektrolitteki tuz konsantrasyonu 1,4, 1,2, 1,0 ve 0,8 m olacak şekilde LiBF₄ tuzu çözücü karışımına eklenmiş ve tekrar karıştırılarak homojen hale getirilmiştir.

Özellikle güneş ışığından etkilenmemesi ve çözücünün uçmasının önüne geçilmesi amacıyla çözeltiler doğrudan kapaklı amberli şişelerde hazırlanmış ve bu kaplarda saklanmıştır. Ayrıca bu işlemler elektrolit çözeltilerinin nemden ve hava oksijeninden

uzak tutulması için argon gazı atmosferinde kapalı bir sistem olan glove box (eldivenli kutu) içerisinde yapılmıştır.

4.2. Katot Hazırlanması

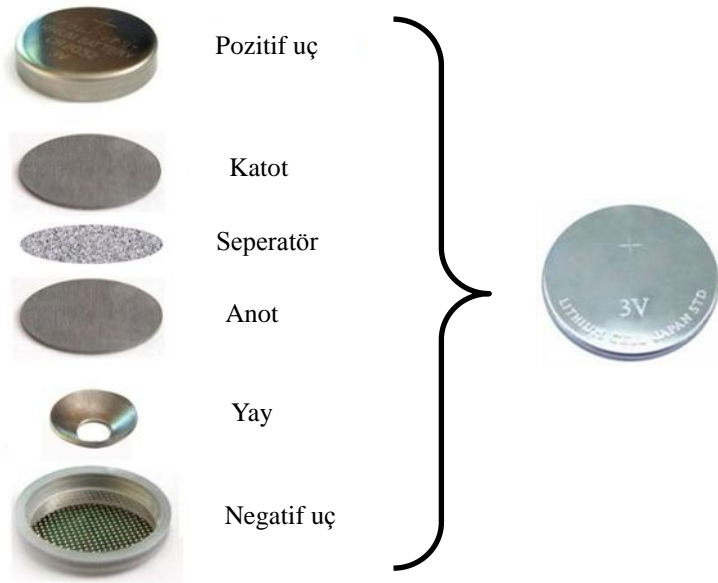
Katot bileşiminde ağırlıkça % 10 olacak şekilde poliviniliden florür (PVdF) tartılmış ve çözücü olarak uygun miktarda 1-metil-2-prolidin (NMP) ilavesiyle 2 saat karıştırılarak çözüldürülmüştür. Hazır olarak alınan nano yapıları LiMn_2O_4 aktif maddesi katot elde etmek amacıyla agat havanda iyice öğütülmüştür. Hazırlanan çözelti karışımına % 80 katot aktif materyali ve iletkenlik sağlayıcı olarak % 10 asetilen siyahı olacak şekilde belirli tartımlar alınarak eklenmiş ve karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışım sürülmeye uygun viskoziteye gelene kadar ısıtılarak NMP çözücüsü buharlaştırılmıştır. Alüminyum folyo temizlenip cam bir zemine yayıldıktan sonra elde edilen karışım 500 μm kalınlık elde edilecek şekilde doctor blade olarak bilinen teknik ile homojen bir şekilde bu yüzeye sürülmüştür. Hazırlanan katotlar cam plaka ile birlikte etüve alınarak önce 80 $^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat, daha sonra ise 120 $^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat tutularak kurutulmuştur. Oda sıcaklığına gelmesi için bir süre desikatörde bekletildikten sonra 13 mm çapında daireler elde edilecek şekilde kesilip CR2016 buton pil eldesinde kullanılmak üzere katotlar hazır hale getirilmiştir.

4.3. CR2016 Buton Pillerin Üretimi

Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarının yapılabilmesi için CR 2016 buton pillerin hazırlanma işlemi argon dolu glove box içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak 13 mm çapında hazırlanan LiMn_2O_4 nano yapıları katot ve anot olarak da 16 mm çapında metalik lityum folyo kullanılmıştır. Ayrıca seperatör olarak mikro gözenekli polipropilen (PP) membran (Cellgard 2300) ve elektrolit olarak da LiBF_4 'ün etilen karbonat ve dimetil karbonat çözücüler içerisinde hazırlanmış çözeltileri kullanılmıştır.

CR2016 buton pilin dizaynı Şekil 4.1'de görülmektedir. Buton pillerin hazırlanması glove box içerisinde argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Paslanmaz çelik alt kapak üzerine hazırlanan katot yerleştirildikten sonra üzerine birkaç damla

hazırlanmış olan elektrolit çözeltisi damlatılarak katot ıslatılmıştır. Bunun üzerine seperatör olarak polipropilen film yerleştirilmiştir. Seperatör üzerine de anot olarak 16 mm çapında metalik lityum folyo yerleştirilmiştir. Anodun üzerine paslanmaz çelik disk ve yay konulmuştur. Üst kapak kapatıldıktan sonra preslenerek glove box dışına çıkarılmıştır. Hazırlanan piller 2 saat bekletildikten sonra elektrokimyasal testleri yapılmıştır.



Şekil 4.1. CR2016 buton pillerin yapısı ve dizaynında kullanılan pil aksamı

4.4. Pillerden Katot Materyallerinin Alınması

Elektrokimyasal testleri yapılan piller açılarak katot materyalleri alındı. Elektrolitte çözücü olarak kullanılan dimetil karbonat ile katotlar temizlendi ve kuruması için 35 °C'de 4 saat bekletildi. Çevrim sonrası katotta meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla kurutulmuş katot materyallerinin karakterizasyonu yapıldı.

4.5. Elektrolit Çözeltilerinin İletkenliği

Bir pilin şarj-deşarj sürecinde anot ve katot arasında etkin bir şekilde lityum iyon geçişinin sağlanabilmesi için elektrolit çözeltisinin iletkenliği önem taşımaktadır.

LiBF₄ tuzunun etilen karbonat ve dimetil karbonat içerisinde farklı bileşimlerde hazırlanan çözeltilerinin iyonik iletkenliğini ölçmek amacıyla Eutech CyberScan PCD 650 Multi-parameter iletkenlik cihazı kullanılmıştır.

4.6. Elektrokimyasal Analiz

4.6.1. Çevrim voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

CR2016 buton pillerin basımı argon atmosferindeki glove box içerisinde gerçekleştirilmiştir. Katot materyali olarak kullanılan LiMn₂O₄ alüminyum folyo üzerine kaplanarak hazırlanmış ve anot materyali olarak da metalik lityum folyo kullanılmıştır. Mikro poroz polipropilenin (PP) seperatör olarak kullanıldığı pillerde hazırlanan farklı bileşimlerdeki LiBF₄ tuzunun etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) içerisindeki çözeltileri kullanılmıştır. Bu bileşimler öncelikle LiBF₄ konsantrasyonun 1molal (m) olarak sabit tutulduğu EC:DMC oranının ağırlıkça 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 olacak şekilde hazırlandığı çözeltiler ve sonrasında da EC:DMC oranının 2:1 olarak sabit tutularak LiBF₄ konsantrasyonunun 0,8, 1,0, 1,2 ve 1,4 m olacak şekilde hazırlandığı çözeltilerdir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri Gamry Instrument Version 5.67 model sistemde, 10 mV da ve 0,1 Hz -1000 kHz frekans aralığında 100 çevrim sonrası için gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltamogram ölçümleri 3,0–4,3 V potansiyel aralığında 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında yapılmıştır. Testler oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir.

4.6.2. Çevrim Performansı

Pillerin şarj-deşarj kapasiteleri MTI-BST8 marka pil test cihazı ile test edilmiştir. 1,0 C (1 saat şarj, 1 saatdeşarj) akım yoğunluğunda voltaj aralığı 3,0-4,3 V seçilerek pil testleri gerçekleştirilmiştir. Testler oda sıcaklığında (25 °C) toplam çevrim sayısı 100 olacak şekilde yapılmıştır. Testler sonrasında farklı elektrolit bileşimlerinin LiMn₂O₄ katot kapasitesinde meydana getirdiği değişimler incelenmiştir.

4.7. Çevrim Sonrası Katot Materyallerinin Karakterizasyonu

4.7.1. Raman Spektroskopisi

Çevrim sonrasında farklı elektrolit bileşimlerinin LiMn_2O_4 katot yapısında meydana getirdiği değişimleri inceleyebilmek için RAMAN RXN SYSTEMS raman spektroskopisi cihazı kullanıldı. Burada spinel LiMn_2O_4 yapısındaki alt kafes yapıları olan oktahedral mangan-oksijen (MnO_6) ve tetrahedral lityum oksijenin (LiO_4) titreşimsel özellikleri elde edilmiştir.

4.7.2. X-Işımları difraksiyonu (XRD)

Gerçekleştirilen pil testleri sonrasında farklı elektrolit bileşimlerindeki LiMn_2O_4 katodun kristalleşme derecesini, oluşan fazların özelliklerini ve katot yapısında meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla Rigaku (D/MAX/200) X-ışını difraksiyonu (XRD) cihazı kullanılmıştır. $\text{CuK}\alpha$ radyasyonunda ışın demet açısı 1 dakikada 2° olacak şekilde $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ açıları arasında tarama yapılmıştır.

4.7.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektrolit çözeltilerinde çevrime giren katotların çevrim sonrasında yüzey özelliklerinde meydana gelebilecek değişiklikleri incelemek için LiMn_2O_4 aktif maddenin tanecik boyutunda meydana gelebilecek değişmelerin, katot yüzeyinde meydana gelebilecek bozulmaların, yüzeyde birikebilecek safsızlıkların ve deşarj sonrası porozitesinin belirlenmesi gerekmektedir. Elektrotların yüzey morfolojilerini incelemek için Jeol 6060LV taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Elektrolit Çözeltilerinin İletkenliği

Anot ve katot arasında iyonik iletkenliği sağlayan elektrolitin iyonik iletkenliğini geliştirmek elektrolit araştırmalarında önemli bir yer tutmaktadır [65,66]. Sıvı bir elektrolitin iyonik iletkenliğinin çözücünün viskozitesi, dielektrik sabiti ve sıvı sıcaklık aralığı gibi bazı fiziksel parametrelerine bağlı olduğu bilinmektedir. Genelde çözücünün yüksek dielektrik sabitine sahip olması elektrolit tuzlarını daha iyi çözme yeteneğinin olduğunu göstermektedir [67]. Çözücü molekülleri tarafından lityum iyonunun etrafının sarılmasıyla anyonun etkisi azaltılarak çözünme olayı meydana gelmektedir. Anyonun negatif yükünün çevresinde iyi dağılabilmesinden dolayı iletkenlik ve çözünürlük açısından büyük anyonlara sahip tuzlar avantajlı olmaktadır [23]. Viskozite ise çözücünde iyon hareketini belirlemektedir. Elektrolit çözeltisinin viskozitesinin yüksek olması çözücünde daha düşük iyon göçüne sebep olmaktadır. Çözücünün sıvı sıcaklık aralığı da elektrolitin çalışma sıcaklık aralığını belirlemektedir. Halkalı karbonat olan etilen karbonat (EC) yüksek dielektrik sabitine ve yüksek viskoziteye sahiptir. Buna karşılık, lineer karbonat olan dimetil karbonat (DMC) ise düşük dielektrik sabiti ve düşük viskoziteye sahip olmaktadır. Bu sebeple yüksek iyonik iletkenlik istenen elektrolit çözeltilerinde dimetil karbonat çözücü olarak tek başına kullanılamamaktadır. Örneğin, lityum iyon pillerde kullanılan elektrolitlerde etilen karbonat gibi halkalı karbonatlar ve dimetil karbonat gibi lineer karbonatlar birlikte kullanılmaktadır [67]. Sonuç olarak, elektrolitin iletkenlik özelliklerini ayarlamak çözücü bileşenlerinin oranlarını değiştirmekle mümkün olmaktadır [68].

Elektrolit olarak, 1 molal LiBF_4 tuzu içeren ve EC:DMC çözücü oranı ağırlıkça 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, ve 1:3 olacak şekilde hazırlanan elektrolit çözeltilerinin 25 °C'deki iletkenlik değerleri Tablo 5.1'de verilmiştir. DMC'nin dielektrik sabitinin (3,107)

EC'nin dielektrik sabitine (89,780) göre çok daha düşük olması EC oranının fazla olduğu elektrolit çözeltilerinde iletkenliğin fazla olmasına sebep olmuştur. Ancak aynı zamanda etilen karbonatın viskozitesinin (25 °C'de 1,93 cP) dimetil karbonatın viskozitesine göre (25 °C'de 0,59 cP) fazlaca büyük olması etilen karbonat oranının fazla miktarda artmasında iletkenlik artışına sınır getirmektedir [60]. Bu sebeple EC:DMC oranı 2:1 olduğu çözeltideki iletkenlik 5,463 mS/cm iken EC oranı daha da artırılarak hazırlanan EC:DMC oranının 3:1 olduğu çözeltinin iletkenliğinde (5,522 mS/cm) önemli bir artış olmamıştır.

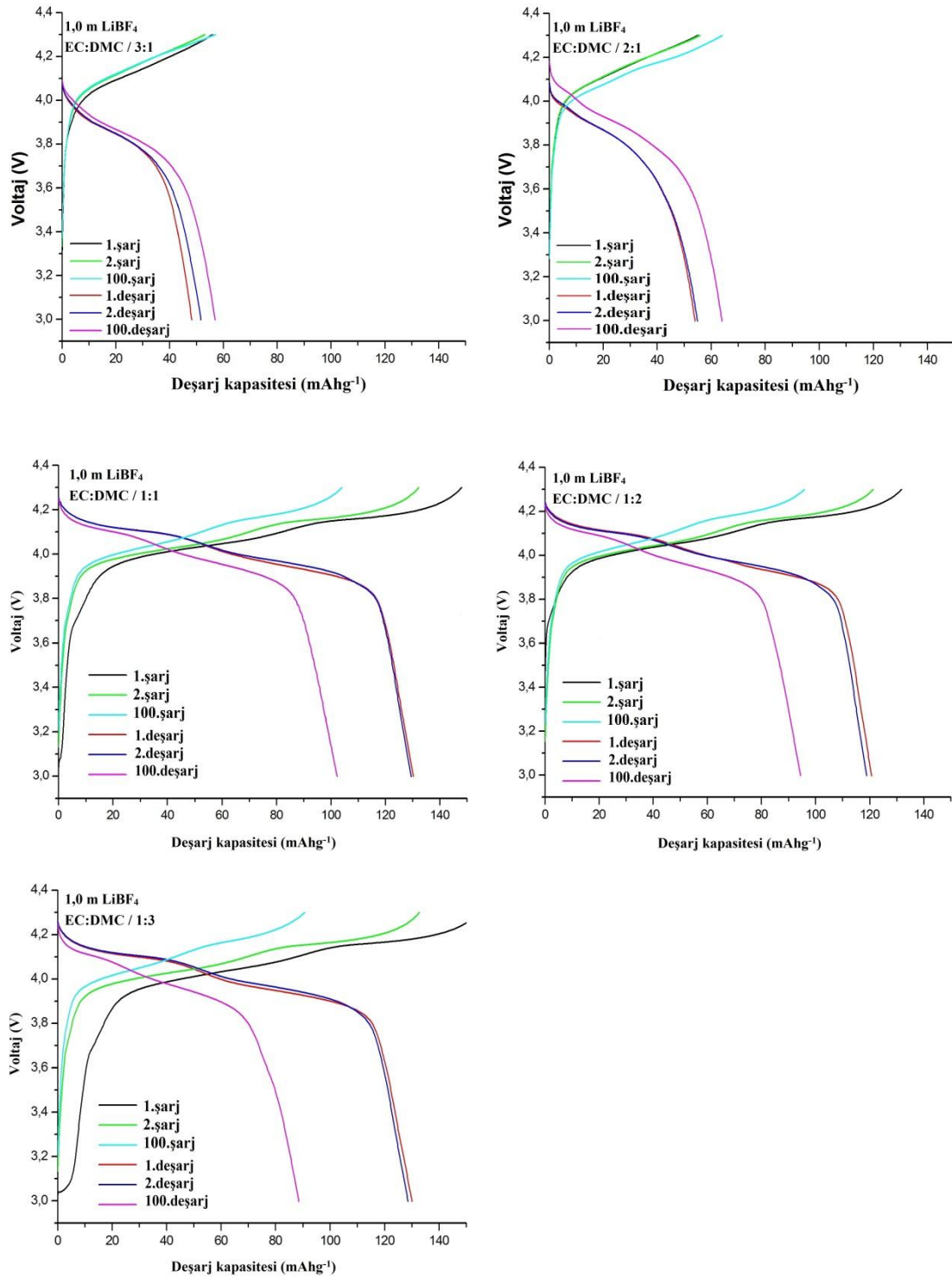
Tablo 5.1. Farklı EC:DMC oranlarında hazırlanan 1 m LiBF₄ elektrolit çözeltilerinin iletkenlikleri

Çözücü oranı (EC:DMC)	İletkenlik (mS/cm)
3:1	5,522
2:1	5,463
1:1	5,061
1:2	4,073
1:3	3,333

5.2. Elektrokimyasal Analiz

5.2.1 Çevrim performansı

Elektrot materyalleri olarak, nano yapılı LiMn₂O₄'ün katot ve metalik lityum folyonun anot olarak kullanıldığı CR2016 buton pillerin elektrokimyasal performansına elektrolit bileşiminin etkisini incelemek amacıyla 1,0 C (1 saat şarj, 1 saat deşarj) hızında galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Test voltaj aralığı 3,0 – 4,3 V olarak seçilmiştir. 1 molal LiBF₄ tuzu içeren ve EC:DMC çözücü oranı ağırlıkça 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, ve 1:3 olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin elektrolit olarak kullanıldığı piller için voltaj-kapasite eğrileri 1., 2. ve 100. çevrimler için şarj ve deşarj değişimleri olarak Şekil 5.1'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda, farklı elektrolit bileşimlerinin kullanıldığı tüm pil testlerinde şarj-deşarj eğrileri sırasıyla λ-MnO₂/Li_{0,5}Mn₂O₄ ve Li_{0,5}Mn₂O₄/LiMn₂O₄ faz dönüşümlerinin gerçekleştiğine atfedilen belirgin iki plato göstermiştir [69].



Şekil 5.1. EC:DMC oranı 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 olan elektrolit çözeltilerini içeren pillerin 3,0-4,3 V aralığında şarj-deşarj eğrileri

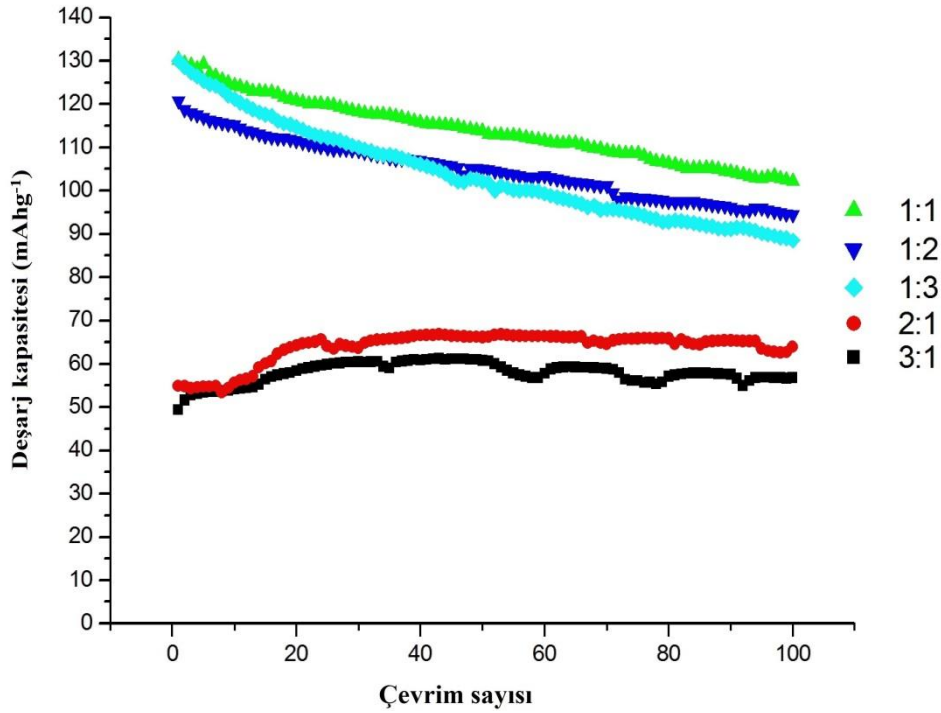
3,9-4,1 V arasında görülen iki şarj-deşarj platosu spinel LiMn₂O₄'ün dikkat çekici özelliğinden dolayı ortaya çıkmaktadır. İlk voltaj platosunun lityum atomları arasında meydana gelen etkileşimlerin olduğu yarı tetrahedral boşluklardan lityum

iyonlarının ayrılması sonucu, ikinci voltaj platosunun ise geri kalan tetrahedral boşluklardan lityum iyonlarının ayrılması sonucu oluştuğu söylenmektedir [70].

Li-iyon pillerde iyi pil performansı gerçekleştirilebilmek için seperatörün kullanılan elektrolit çözeltisi tarafından ıslatılabilmesi önemli bir durum teşkil etmektedir [64]. Şekil 5.1 incelendiğinde EC:DMC oranı 2:1 ve 3:1 olan elektrolit çözeltilerinde 1. ve 2. çevrimlerde deşarj kapasitesi düşüken 100. çevrime gelindiğinde deşarj kapasitesinde oldukça artış olmuş gibi görünse de bu durum 2:1 ve 3:1 elektrolitlerin viskozitesinin yüksek olmasından dolayı seperatörü ıslatma işleminin daha yavaş gerçekleşmesi ile açıklanabilmektedir. Bu durumda deşarj boyunca elektrolitten Li^+ iyon geçişi zorlaşmaktadır. Tüm elektrolit çözeltileri ile hazırlanan pillerin basımı gerçekleştirildikten sonra eşit sürelerde (2 saat) bekletilerek pil testinin başlatılmasına rağmen diğer elektrolit çözeltilerinde (1:1, 1:2 ve 1:3) bu durum gözlenmemiştir.

Şekil 5.2’de EC:DMC oranları 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 olarak hazırlanan elektrolitlerin LiMn_2O_4 katodun deşarj kapasitesine etkisi görülmektedir. Yukarıda verilen voltaj-kapasite eğrilerindeki benzer durum burada da gözlenmiştir. Etilen karbonat oranının fazla olduğu 2:1 ve 3:1 elektrolitlerinin kullanıldığı pillerde ilk çevrimlerde deşarj kapasitesi düşük olup daha sonraki çevrimlerde seperatörün iyice ıslanmasıyla yükseldikten sonra pilin deşarj kapasitesi olması gereken başlangıç performansına ulaşmaktadır. Sonrasında 100. çevrime gelinceye kadar yine tüm pillerde olduğu gibi deşarj kapasitesinde düşme gözlenmektedir.

EC:DMC oranı 1:1 olan elektrolitin kullanıldığı pil sistemi daha yüksek kapasite göstermektedir (Şekil 5.2). Bu durum etilen karbonat ve dimetil karbonatın çözücü olarak kullanıldığı sistemlerde çözücü oranları birbirine yakın hazırlandığında birbirlerinin eksik yanlarını maksimum seviyede kapatarak daha iyi pil kapasitesi sağlaması ile açıklanmaktadır. Etilen karbonat ve dimetil karbonat oranları arasındaki fark arttıkça LiMn_2O_4 katodun deşarj kapasitesinde meydana gelen düşme açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.2. Ağırlıkça 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 EC:DMC oranlarıyla hazırlanan elektrolitlerin LiMn₂O₄ katodun deşarj kapasitesine etkisi

Li-iyon pillerde kullanılan elektrolitin iyonik iletkenliğinin fazla olması Li⁺ giriş-çıkışının etkin bir şekilde artmasına sebep olmaktadır. Elektrolitte çözücü olarak etilen karbonat kullanıldığında dielektrik sabitinin yüksek olması nedeniyle elektrolitte iyonik iletkenliğin artışı, çevrim boyunca Li⁺ iyonlarının giriş-çıkışını artırmaktadır. Ancak etilen karbonat oranının fazla olduğu (EC:DMC) 3:1 ve 2:1 elektrolitlerin kullanıldığı pil sistemlerinde çok daha düşük deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Bu durum, daha iyi pil kapasitesiyle sonuçlanan iletkenliğin belirlenmesinde sadece dielektrik sabitinin değil başka faktörlerin de devreye girdiğini açığa çıkarmaktadır [68].

EC:DMC oranının 3:1 olduğu pil sistemindeki katodun deşarj kapasitesinin 2:1 olduğu sisteme oranla daha düşük olduğu bulunmuştur. Etilen karbonat oranının artmasıyla dielektrik sabitinin dolayısıyla iletkenliğin artarak pil kapasitesinde daha yüksek sonuç elde edilmesi gerekirken aksine daha düşük kapasite ile sonuçlanmasının sebebi etilen karbonatın çözeltinin viskozitesini artırması ile yorumlanmaktadır. Elektrolitteki etilen karbonat oranının artması çözeltinin viskozitesinin artmasına böylelikle akışkanlığının azalmasına sebep olmaktadır.

Elektrolit çözeltisinin viskoz olması Li^+ iyonlarının hareketini olumsuz yönde etkilemekte sonuç olarak da etilen karbonat miktarının uygun bir değerden daha fazla artmasıyla pil kapasitesinde etkili bir düşüşün olduğu ortaya çıkmaktadır [71].

EC:DMC oranının 1:2 ve 1:3 olduğu pil sistemleri göz önünde bulundurulacak olursa dimetil karbonat oranının fazla olduğu 1:3 sisteminde 1:2 sistemine oranla pil kapasitesinde meydana gelen düşüş görülmektedir. Bu durum dimetil karbonatın dielektrik sabitinin etilen karbonata göre çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Elektrolit çözeltisinde DMC oranının artması çözeltinin dielektrik sabitini düşürerek iletkenliğini düşürmekte bu da Li^+ iyonu giriş-çıkışını düşürerek pil performansında düşme meydana getirmektedir.

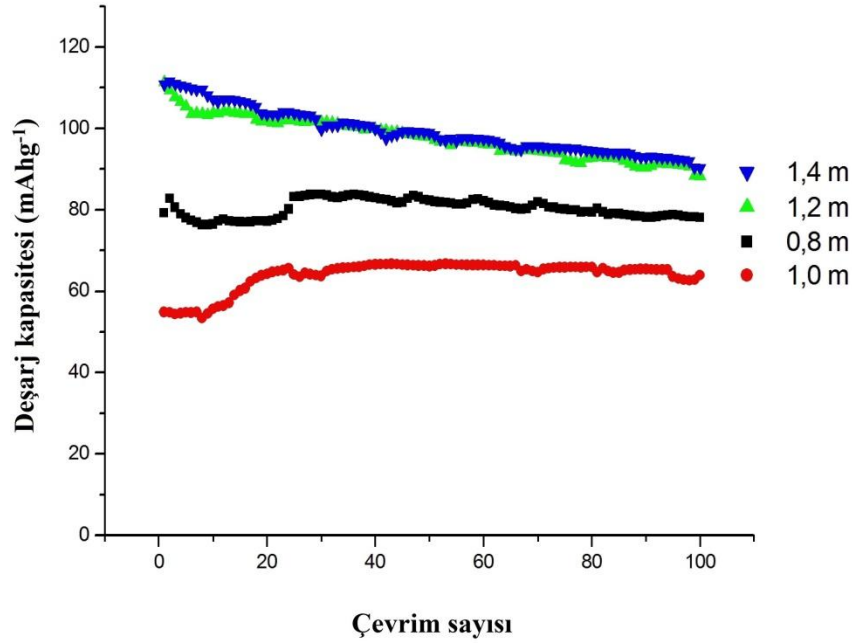
Ayrıca EC:DMC oranı 1:3 olan elektrolit viskozitesinin düşük olması sebebiyle başlangıçta yüksek Li^+ hareketliliği sağlayarak 1:1 olan elektrolit ile aynı deşarj kapasitesi sağlamasına rağmen zamanla dielektrik sabitinin ve iletkenliğinin az olmasından dolayı kapasitede hızlı bir düşüşe sebep olduğu görülmektedir.

Ancak genel olarak etilen karbonat ve dimetil karbonatın LiMn_2O_4 katodun deşarj kapasitesi üzerine etkisi incelenecek olursa dimetil karbonatın etilen karbonata göre daha olumlu etkisi bulunmaktadır. Bu durumda etilen karbonatın dielektrik özelliğinin iyi olmasından ziyade dimetil karbonatın viskozitesinin düşük olmasının elektrolit çözeltisine akışkanlık kazandırarak daha etkin Li^+ iyon hareketi sağladığı ve pil kapasitesini artırmada önemli bir rol oynadığı ortaya konulmuştur.

Sonuç olarak Li-iyon pillerde elektrolit çözücüsü olarak kullanılan etilen karbonat ve dimetil karbonatın tek başına kendilerine has önemli özelliklere sahip olması katodun deşarj kapasitesinde artış sağlamamaktadır. Ancak etilen karbonat ve dimetil karbonat elektrolitte birbirine yakın oranlarda kullanıldığında her biri olumlu özelliği ile diğerinin olumsuz özelliğini örtterek sinerji oluşturmakta ve LiMn_2O_4 katot için etkin deşarj kapasitesi sağlamaktadır [62].

EC:DMC oranından sonra LiBF_4 tuz konsantrasyonunun LiMn_2O_4 katot üzerine etkisi incelenmiştir. İletkenliğinin yüksek olması sebebiyle ağırlıkça EC:DMC oranı

2:1 olarak sabit tutulmuş ve LiBF_4 konsantrasyonu 0,8, 1,0, 1,2 ve 1,4 m olan elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir elektrolit için ayrı ayrı basılan pillerde LiBF_4 konsantrasyonunun LiMn_2O_4 katodun deşarj kapasitesine olan etkisi Şekil 5.3'de verilmiştir.

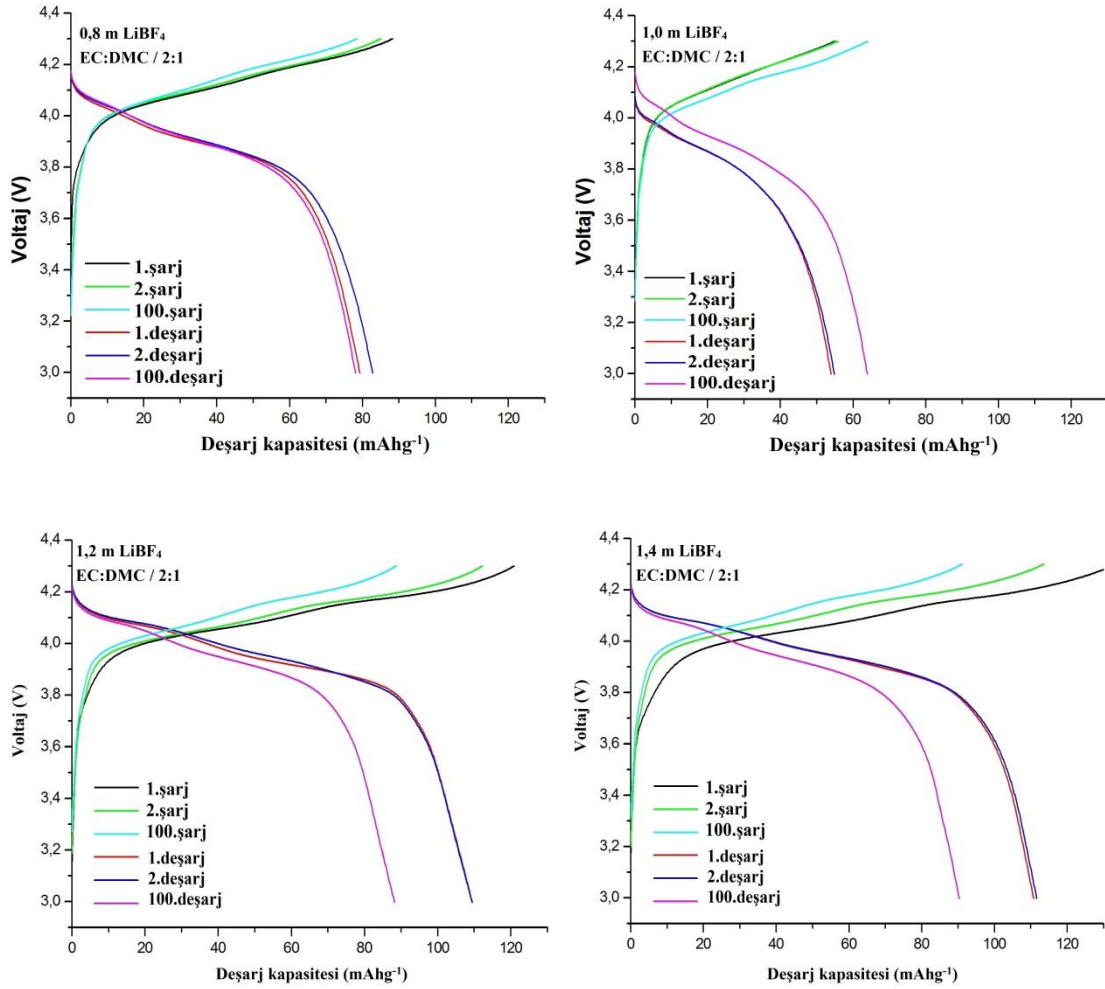


Şekil 5.3. LiBF_4 konsantrasyonu 0,8, 1,0, 1,2 ve 1,4 m olan elektrolit çözeltilerinin LiMn_2O_4 katodun deşarj kapasitesine etkisi

Şekil 5.3'te LiBF_4 konsantrasyonunun yüksek olduğu 1,2 ve 1,4 m elektrolit çözeltilerinde Li^+ iyonunun fazla olmasından dolayı pil kapasitesi diğer elektrolit sistemlerine göre daha fazla bulunmuştur. Ancak 1,2 ve 1,4 m konsantrasyona sahip pil sistemlerinde katot deşarj kapasitesi hemen hemen aynıdır. Bu da elektrolit tuz konsantrasyonunun daha fazla artırıldığında pil kapasitesinin artmayacağını göstermektedir.

Ayrıca 0,8 ve 1,0 m konsantrasyona sahip elektrolitlerde seperatörün iyi ıslanmamasından dolayı ilk çevrimlerde kapasite düşük başlayıp ilerleyen çevrimlerde yükselerek başlangıçta olması gereken kapasiteye ulaşmıştır. Ancak konsantrasyonun 1,2 ve 1,4 m olduğu çözeltilerde böyle bir sorun gözlenmemiştir. Bu durum, elektrolitteki Li^+ konsantrasyonunun fazla olmasıyla iyon geçişinin diğer elektrolitlere göre daha hızlı olması ile açıklanabilmektedir.

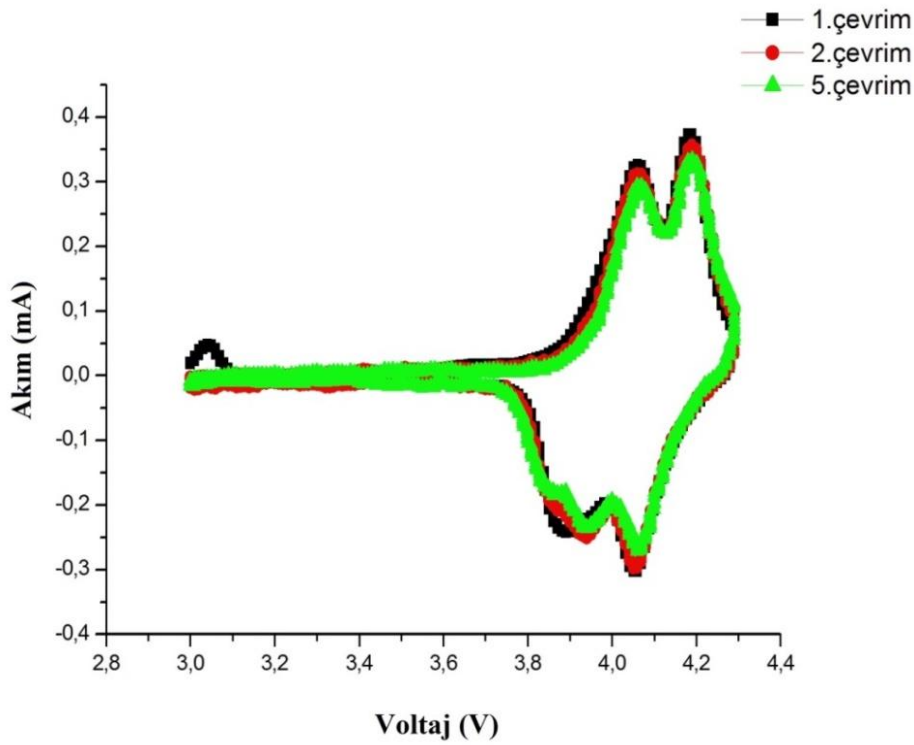
Şekil 5.4'te 0,8, 1,0, 1,2 ve 1,4 m LiBF₄ konsantrasyonuna sahip EC:DMC oranı 2:1 olan pillerde LiMn₂O₄ katodun 3,0-4,3 V aralığındaki şarj-deşarj eğrileri verilmiştir. Belirtilen elektrolit çözeltileri kullanılarak hazırlanan pillerdeki katot materyalinin şarj vedeşarj eğrilerinde 3,9-4,1 V arasında LiMn₂O₄/Li_{0,5}Mn₂O₄, ve Li_{0,5}Mn₂O₄/λ-MnO₂ faz dönüşümünün gerçekleştiği iki farklı plato görülmektedir [69].



Şekil 5.4. Farklı derişimde LiBF₄ içeren elektrolitlerle hazırlanan pillerin 3,0-4,3 V aralığındaki şarj-deşarj eğrileri

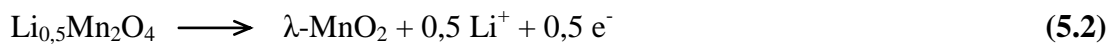
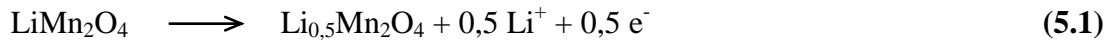
5.2.2. Dönüşümlü voltametri

Elektrokimyasal testler sonucu en iyi pil kapasitesine sahip olan, ticari olarak da çoğunlukla kullanılan 1 m LiBF₄ tuzu içeren ve EC:DMC oranı 1:1 olan elektrolit çözeltilisiyle basılan pilin dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.5'te görülmektedir.



Şekil 5.5. 1 m LiBF₄ ve 1:1 elektrolit içeren pildeki LiMn₂O₄ katodun voltamogramı

LiMn₂O₄'ün voltamogramında gözlenen anodik ve katodik pikler lityum çıkışı ve girişi ile ilgili olan tersinir yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını yansıtmaktadır. Lityum iyonlarının giriş-çıkışının iki aşamada gerçekleştiğini belirten indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının her ikisinde de iki elektrokimyasal pik gözlenmektedir. 4,07 V civarındaki ilk pik Li-Li etkileşiminin gerçekleştiği yarı tetrahedral boşluklardan lityum çıkışına atfedilmektedir. 4,19 V civarında gözlenen ikinci pik ise lityum iyonlarının Li-Li etkileşimlerinde bulunmadığı diğer tetrahedral boşluklardan lityum iyonlarının ayrılmasından kaynaklanmaktadır [72]. Buradaki anodik olaylarda gerçekleşen tepkimeleri şu şekilde (Eşitlik 5.1, 5.2) belirtmek mümkündür.



İki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu piklerinin alanının eşit olması her aşamada lityum iyonlarının muhtemel yarı boşluklarda bulunduğunu göstermektedir. Buna ilaveten piklerin keskin ve düzgün yarıklar vermesi katodun elektrolit çözeltisinde kristalinitesinin bozulmadığını göstermektedir [72]. Voltamogramda

redoks reaksiyonlarının benzer davranışlarından dolayı yükseltgenme ve indirgenme piklerinin simetrik olduğu görülmektedir. Lityum iyonunun katot aktif materyaline difüzyonunun yavaş olduğu bilinmektedir. Aktif materyalde büyük tanecik veya kalın film kullanımı lityum iyonunun difüzyon yolunu uzatmakta böylece lityum iyonlarının giriş-çıkışından dolayı geniş redoks pikleri elde edilmektedir [73]. Bu çalışmada kullanılan katot materyali nano boyutta olduğu için voltamogramda keskin redoks pikleri elde edilmiştir.

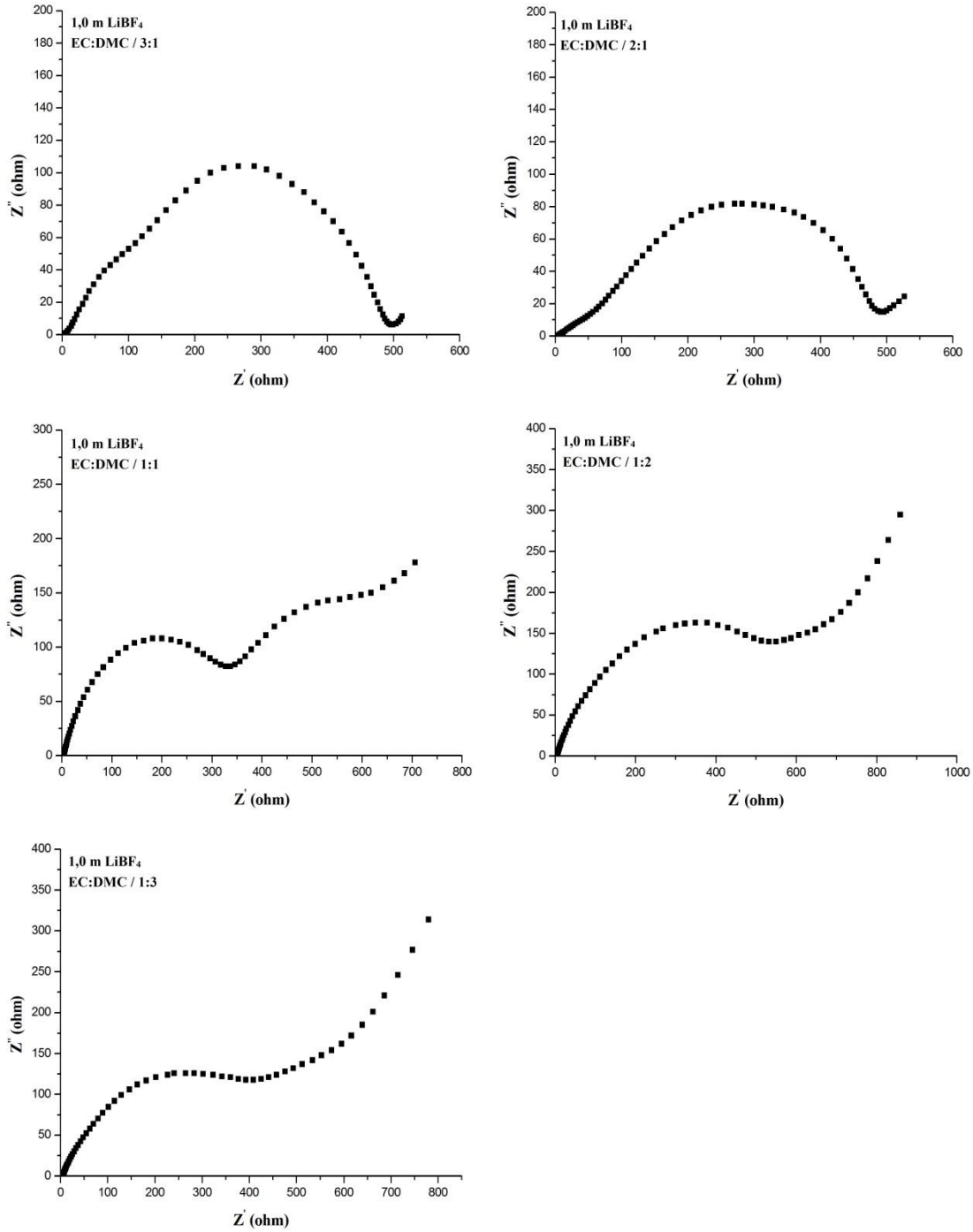
LiMn_2O_4 'ten Mn^{2+} çözünmesi gerçekleşmesi durumunda tanecik yüzeyinde 4 V civarında elektrokimyasal olarak inaktif olduğuna inanılan Li_2MnO_3 ve $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ fazları oluşmaktadır. Bu inaktif fazlar lityum iyonu giriş-çıkışına müdahale ederek redoks piklerinin yüksek voltajlara kaymasına sebep olmaktadır. Daha önce yapılan bir çalışmada elektrolit tuzlarında LiMn_2O_4 katot çözünürlüğü incelenmiş ve bu etkinin LiPF_6 elektrolit tuzu tarafından oluşması sebebiyle deşarj kapasitesinde hızlı bir düşüş gözlenmiştir [74]. Bu çalışmada LiBF_4 elektrolit tuzu kullanılarak hazırlanan pilin voltamogramında yüksek potansiyellere kayma gerçekleşmemiş olup deşarj kapasitesinde ani düşüş gözlenmemiştir. Bu sonuçlara dayanarak LiBF_4 elektrolit tuzunun LiMn_2O_4 katodunu çözmediği ifade etmek mümkündür.

EC:DMC oranının 1:1 olduğu ve 1 m LiBF_4 tuzunun elektrolit olarak kullanıldığı pilde gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri (CV) testi sonunda ilk çevrimden 5. çevrime kadar önemli değişiklikler olmaması LiMn_2O_4 katodun literatürde bulunan sonuçlarla uyumlu olduğu ve bu elektrolit karışımının LiMn_2O_4 katodu çözmesi yönünde olumsuz etkisinin bulunmadığı görülmüştür [75,76].

5.2.3. Empedans analizleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi elektrotun deşarj durumuyla (SOD, state-of-discharge) ilgili olabilen kinetiği hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca şarj-transfer ve katı-faz difüzyonu gibi farklı hız sabitleri ile tanımlanabilen çeşitli fiziksel proseslerin de çözümüne olanak sağlamaktadır [77]. Nyquist eğrisi 3 kısıma ayrılmaktadır. Bunlardan ilki yüksek frekanslı negatif sanal empedanslı kısımdır. Bu kısım ölçüm sisteminde yer alan tel vs. gibi yapı elemanlarından kaynaklanmaktadır.

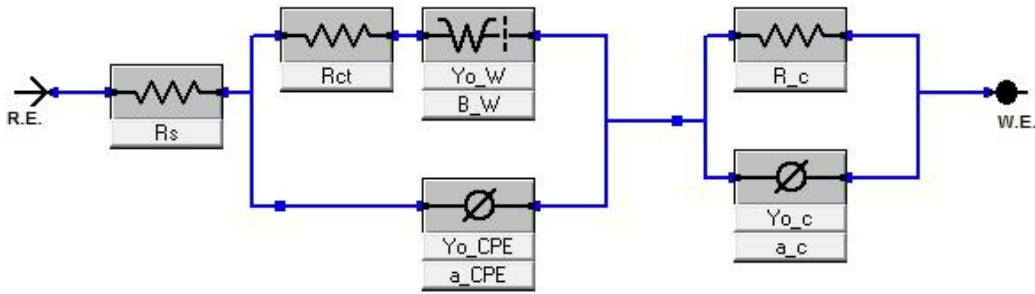
Bir diğer kısım olan orta frekanslı yarı daire kısmı ise yük transferi ve elektrokimyasal pil reaksiyonlarının kinetiğini ifade etmektedir. Son kısım olan düşük frekanslı kısım ise 45° eğime sahiptir ve lityum iyonlarının katı-elektrolit ara yüzeye (SEI) hareketi ve film direnci gibi aktif malzemeye difüzyonunu temsil etmektedir [78,79]. 1m LiBF₄ ve 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 oranında elektrolit içeren pil sistemlerine ait empedans eğrileri Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6. Farklı çözücü oranlarında elektrolit içeren pil sistemlerine ait empedans eğrileri

Şekil 5.6'da görüldüğü gibi, tüm elektrolit çözeltilerinde katot aktif nanopartiküllere ait Nyquist eğrilerinde yüksek ve orta frekans aralıklarında yarım daire ve düşük frekansta düz bir çizgi oluşmaktadır. Akım toplayıcı ile katot arasındaki ara yüzey Li^+ iyonlarını engellediğinden frekans sıfıra giderken sanal kısım (Z'') sonsuza gitmektedir. Yarım dairenin gerçek eksene (Z') yaklaşma eğilimi katot aktif materyalindeki ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) x değerinin değişmesi ile elektronik iletkenlikteki değişimlerle açıklanabilmektedir [80].

Hazırlanan elektrolit çözeltilerinin kullanıldığı pillerde empedans spektrumlarını inceleyebilmek için Şekil 5.7'de verilen devre kullanılmış ve sonucunda elde edilen empedans spektrumu verileri Tablo 5.2'de gösterilmiştir. İlk gözlenen büyük yarı daire elektrolit direnci (R_s), ikinci küçük yarı daire Li^+ giriş-çıkış prosesi (R_{ct}) ile ilgilidir. 45° eğime sahip olan son kısım ise yüzey filminin direncini (R_c) göstermektedir.



Şekil 5.7. Empedans spektrumlarını inceleyebilmek için kullanılan devre şeması

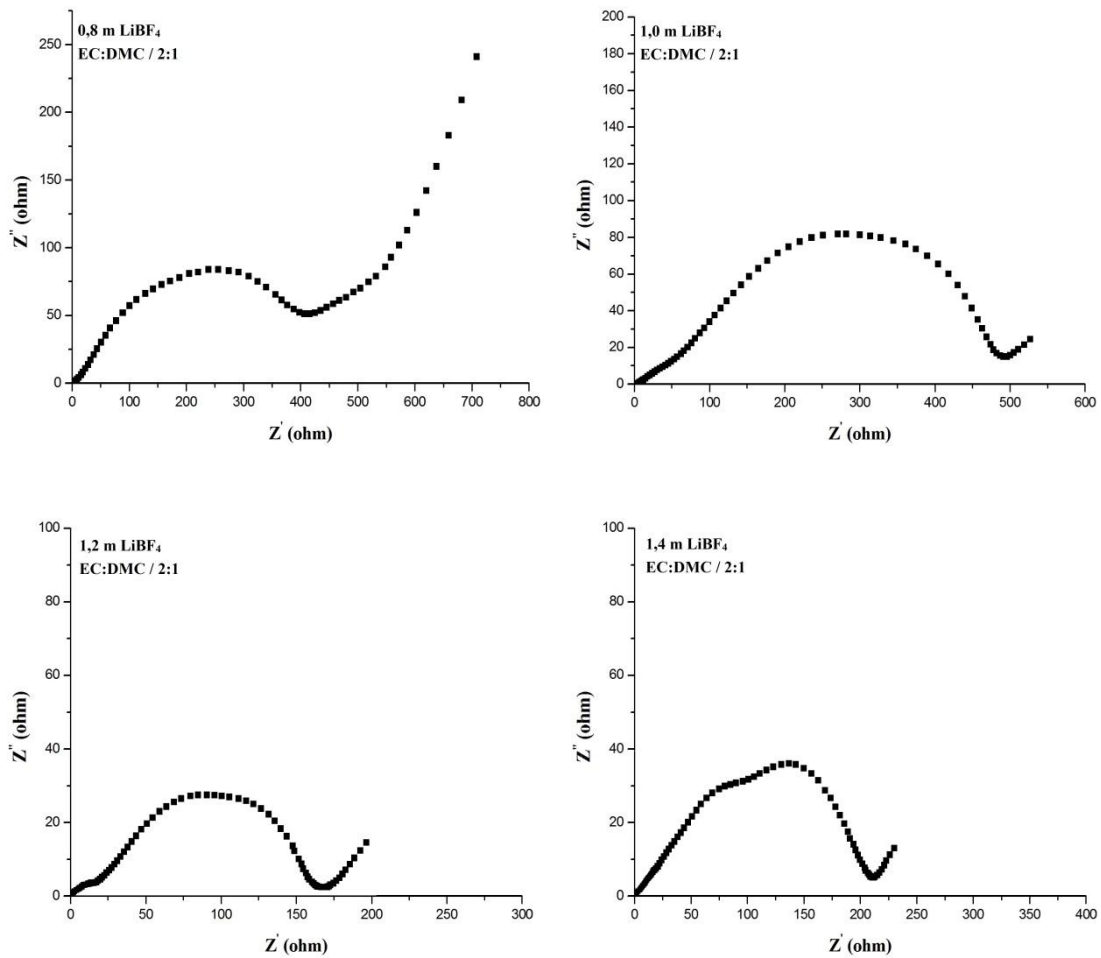
Tablo 5.2. EC:DMC oranları verilen pil sistemlerine ait R_s , R_{ct} , R_c değerleri

EC:DMC	R_s (ohm/cm ²)	R_{ct} (ohm/cm ²)	R_c (ohm/cm ²)
3:1	92,1	159,1	536,3
2:1	27,8	85,7	450,9
1:1	3,5	323,4	339,0
1:2	3,9	587,6	189,0
1:3	4,3	439,6	215,2

Tablo 5.2'de görülen elektrolit direnci ile ilgili kısım olan R_s değerleri incelendiğinde farklı elektrolit sistemlerinden EC:DMC oranı 1:1 olan pildeki elektrolit direncinin

en düşük ($3,5 \text{ ohm/cm}^2$) olduğu görülmektedir. Bu sonuç en iyi pil kapasitesine sahip olması ile uyumlu olmaktadır. Elektrolit çözeltisindeki dimetil karbonat oranının arttığı 1:2 ile 1:3 elektrolitlerde direnç az miktarda artış ($4,3 \text{ ohm/cm}^2$) göstermesine rağmen etilen karbonat oranının arttığı 2:1 ve 3:1 olan elektrolitli pillerde ise fazla miktarda direnç artışı ($92,1 \text{ ohm/cm}^2$) görülmektedir. Etilen karbonat oranının artmasıyla çözeltide meydana gelen viskozite artışı nedeniyle elektrolit direncinde gözlenen bu artış beklenen bir durumdur. Sonuç olarak elektrolit direncinde meydana gelen artış pil kapasitelerinde görülen düşme ile uyumlu olmaktadır.

Şekil 5.8’de LiBF_4 konsantrasyonlarının karşılaştırıldığı ve EC:DMC oranının 2:1 değerinde sabit tutulduğu elektrolit sistemlerine ait pillerdeki empedans eğrileri görülmektedir.



Şekil 5.8. Farklı LiBF_4 konsantrasyonlarında elektrolit içeren pil sistemlerine ait empedans eğrileri

LiBF₄ konsantrasyonu 0,8, 1,0, 1,2 ve 1,4 m ve EC:DMC oranının 2:1 değerinde sabit tutulduğu elektrolit içeren pillerin empedans spektrumundan hesaplanan R_s, R_{ct} ve R_c değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir. LiBF₄ konsantrasyonu 1,4 ve 1,2 m olan ve iyi pil performansına sebep olan elektrolit özelliklerine ait pillerde R_s değerinin daha küçük olduğu görölmektedir.

Tablo 5.3. LiBF₄ konsantrasyonları verilen pil sistemlerine ait R_s, R_{ct} ve R_c değerleri

LiBF ₄ konsantrasyonu (m)	R _s (ohm/cm ²)	R _{ct} (ohm/cm ²)	R _c (ohm/cm ²)
0,8	25,7	52,5	500,3
1,0	27,8	85,7	450,9
1,2	19,7	35,8	142,1
1,4	20,1	312,3	151,5

Empedans ölçümünün yapıldığı elektrot malzemesi aktif materyale asetilen siyahı ve çeşitli bağlayıcılar katılarak hazırlanmaktadır. Elektrotun kaba veya porlu yapısı yüzeysel empedansta frekans dağılımına sebep olmaktadır. Bu durum katı ve sıvı faz arasında potansiyel dağılımına ve sonuç olarak da akımın dağılmasına sebep olabilmektedir. Bunlara ilave olarak, elektrottaki gözeneklerin etkisiyle olabilecek konsantrasyon değişikliğinin, tanecik boyutu dağılımının, katkı maddelerinin ve akım toplayıcının olası etkilerinden dolayı empedans sonuçlarının yorumlanması zor olmaktadır [77].

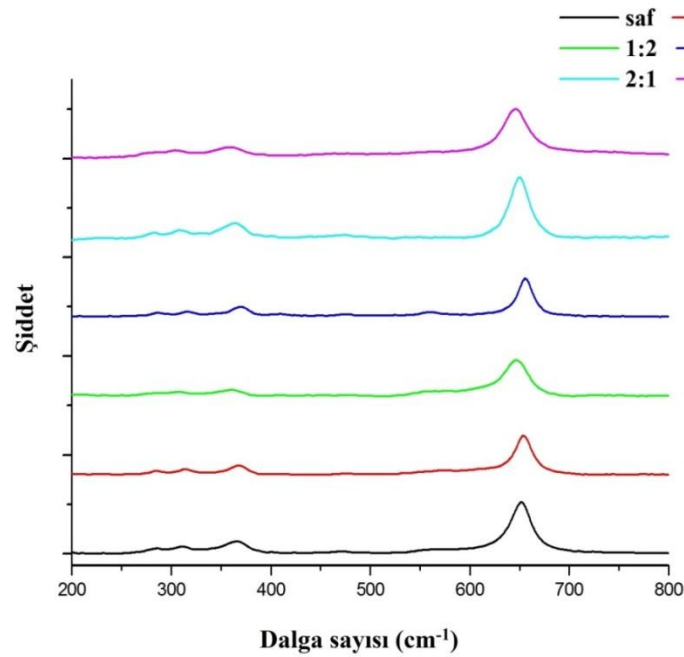
5.3. evrim Sonrası Katot Materyallerinin Karakterizasyonu

5.3.1. Raman spektroskopisi

Pil hazırlanmasında kullanılan katot materyali ve bu malzeme ile hazırlanan pillerin 100 çevrim sonrası sökölmesinden sonra ele geçen katotların 200-800 cm⁻¹ aralığında Raman spektrumu alınmıştır. Bu spektrumlarda genel olarak 650 cm⁻¹ civarında şiddetli bir pik ve 250-400 cm⁻¹ aralığında da zayıf şiddete sahip bir grup pik gözlenmektedir. Spinel oksitler ve diğer mangan oksitlerde yaklaşık 600-650 cm⁻¹ civarında gözlenen karakteristik titreşimler oksijen atomlarının oktahedral MnO₆ birimine girişinden kaynaklanmaktadır. LiMn₂O₄ spineli Fd3m boşluk grubuyla

kübik yapı sergilemektedir. Bu yapıda anyonlar C_{3v} kısımlarında (32e) lityum atomları T_d simetrisinin tetrahedral boşluklarında (8a) ve mangan atomları D_{3d} simetrisinin oktahedral boşluklarında (16d) bulunmaktadır. 14 atom içeren ve en küçük Bravais hücresine denk olan hücre ele alındığında Brillouin bölgesinin merkezindeki titreşim modlarının toplam sayısı boşluk grup analizi metoduyla tanımlanabilmektedir [81]. Bunlar Spinel $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ 'nin oluşturduğu 5 titreşim bandını içermektedir [82].

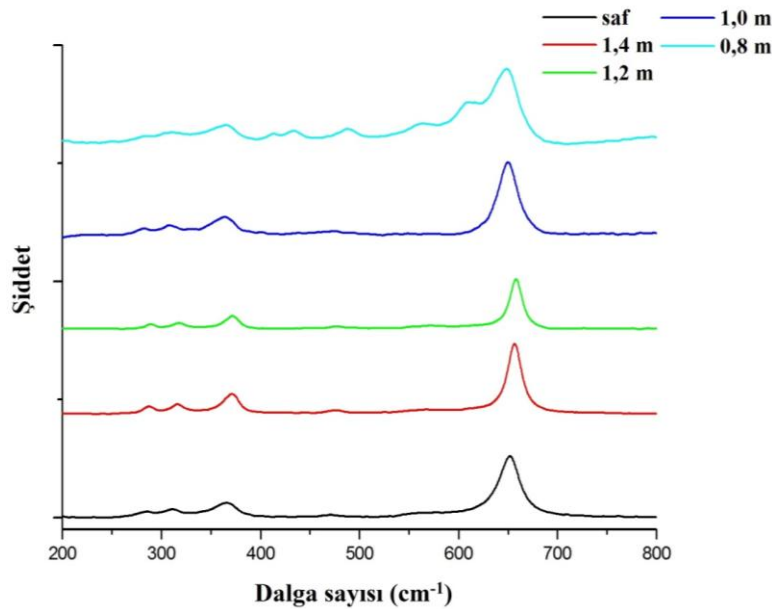
Çevrim öncesi (saf) ve EC:DMC oranları 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 olan elektrolit çözeltileri kullanılarak hazırlanan pillerin 100 çevrim sonrası çıkarılan $LiMn_2O_4$ katot materyallerine ait Raman spektrumu Şekil 5.9'da verilmiştir. Çevrim öncesi katot materyalinde 651 cm^{-1} 'de görülen keskin pik MnO_6 oktahedralindeki A_g moduna ait olan Mn-O-Mn titreşimlerini ifade etmektedir. 561 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik ise F_{2g} (3) moduna aittir. Pik genişliği katyon-anyon bağ uzunluğu, $Mn^{4+}O_6$ oktahedrali ve Jahn-Teller etkisinden dolayı bozunmuş $Mn^{3+}O_6$ oktahedralinin her ikisini de yapısında bulunduran spinel $LiMn_2O_4$ 'te görülen polihedral bozunma ile ilgili olmaktadır [83].



Şekil 5.9. Çevrim öncesi ve farklı çözücü oranlı elektrolitlerle hazırlanan pillerden 100 çevrim sonrası çıkarılan katotların Raman spektrumu

EC:DMC oranı 1:1 olan elektrolitle hazırlanan pil katodunun Raman spektrumunda pik pozisyonu çevrim öncesi katoda göre maviye kayma (655 cm^{-1}) göstermiştir. Bu durum daha iyi elektrokimyasal performans elde edilebilmesini sağlayan Mn ve O iyonları arasındaki etkileşimin daha kuvvetli olduğunu göstermektedir [84]. Pillerdeki elektrokimyasal test sonuçları göz önünde bulundurulduğunda en iyi pil performansı sağlayan 1:1 elektrolitin kullanıldığı pil katodunun Raman spektrumundaki ana pikin çok daha fazla maviye kayması ile bu durum uyumlu olmaktadır. Benzer şekilde pil performansı daha kötü olan 2:1 ve 3:1 EC:DMC oranına sahip elektrolitli pil katotlarının Raman spektrumundaki piklerde kırmızıya kayma görülmektedir. Bu da Mn ve O iyonları arasındaki etkileşimin daha zayıf olabileceğini göstermektedir.

EC:DMC oranı 2:1 de sabit tutularak, LiBF_4 konsantrasyonu 0,8, 1,0, 1,2 ve 1,4 m olacak şekilde hazırlanan elektrolit çözeltilerinin LiMn_2O_4 katotta 100 çevrim sonrası oluşturduğu etkiyi incelemek amacıyla pillerdeki LiMn_2O_4 katot materyallerine ait Raman spektrumu Şekil 5.10'da görülmektedir.



Şekil 5.10. Çevrim öncesi ve farklı konsantrasyonlarda LiBF_4 içeren elektrolitli pillerden 100 çevrim sonrası çıkarılan katotların Raman spektrumu

Şekilden de görüldüğü gibi, pil kapasitesi sonucu daha iyi olan 1,2 ve 1,4 m LiBF_4 içeren elektrolitli pillere ait katot materyallerinin ana pikinde maviye kayma

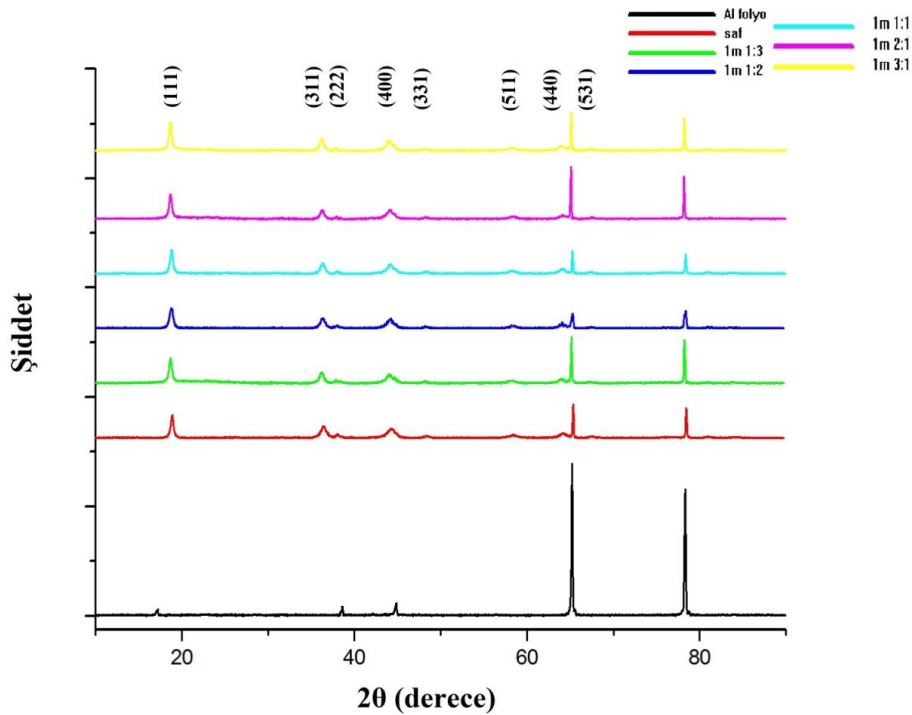
görülmektedir. Bu durum, Mn ve O iyonları arasındaki etkileşimin daha iyi olduğu sonucu ile yorumlanabilmektedir. Pil testi sonucunda kapasitesi daha kötü çıkan 0,8 ve 1,0 m LiBF₄ içeren elektrolitli pillere ait katot materyallerindeki ana piklerde ise kırmızıya kayma olduğu görülmektedir.

5.3.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

Pil hazırlanmasında kullanılan LiMn₂O₄ katot materyalinin çevrim öncesi ve bu malzeme ile hazırlanan pillerin 100 çevrim sonrası sökülmesinden sonra ele geçen katotlara LiBF₄ elektrolitlerinin etkisini incelemek amacıyla 10° < 2θ < 90° açıları arasında XRD analizi yapılmıştır. XRD verilerinden yararlanılarak LiMn₂O₄ katot malzemelerinin latis parametresi ve Scherrer formülü ile tane boyutu hesaplanmıştır. Ayrıca, LiMn₂O₄ kristal düzlemlerine ait pik açılarında meydana gelen kaymalar incelenmiştir.

Li-iyon pillerde pilin kullanılması sırasında LiMn₂O₄ katodu çözünüyorsa Mn³⁺ disproporsiyonlanma reaksiyonunca Mn²⁺ ve Mn⁴⁺ oluşturmaktadır. Bu da spinel yapıda bozulmalara sebep olmaktadır [85]. Mn⁴⁺ iyonunun atomik yarıçapı (0,67 Å) Mn³⁺ iyonunkinden (0,72 Å) daha küçüktür. Bu sebeple kübik hücrenin latis parametresi spinel fazdaki manganın ortalama yükseltgenme basamağı ile yakından ilgili olmaktadır. Mn³⁺ iyonunun fazlaca bulunduğu spinel LiMn₂O₄ kübik hücrenin latis parametresi, bozulmuş durumdaki latis parametresinden daha büyük olmaktadır [86].

Çevrim öncesine ve 1 m LiBF₄ içeren EC:DMC oranı 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 olan elektrolitler ile hazırlanan pillerde 100 çevrim gerçekleştirildikten sonraki katot materyallerine ait XRD paternleri Şekil 5.11'de verilmiştir. Elde edilen XRD paternleri 01-070-3120 JCPDS kart numarasına sahip LiMn₂O₄ pikleri ile uyum içerisindedir. Burada, lityum iyonlarının tetrahedral 8a kısmında, Mn³⁺ ve Mn⁴⁺ iyonlarının oktahedral 16d kısmında ve O²⁻ iyonlarının 32e kısmında olduğu Fd3m boşluklu düzene sahip spinel yapıyla uyumlu olduğu görülmektedir [70].



Şekil 5.11. Çevrim öncesi ve çevrim sonrası katotlara ait XRD paternleri

Tablo 5.4'te XRD paternlerinden elde edilen verilere göre hesaplanan tane boyutu, 2θ değeri ve latis parametreleri verilmiştir. Katot materyallerindeki LiMn_2O_4 nanopartiküllerin tane boyutları Scherrer formülü (Eşitlik 5.3) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu formülde D tane boyutunu, K şekil faktörünü (0,9), λ X-ışını dalga boyunu, β XRD maksimum pikinin yarı yüksekliğinin genişliğini, θ Bragg açısını temsil etmektedir. Hesaplama için ana pik olan (111) düzlemi dikkate alınmıştır.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.3)$$

Elde edilen sonuçlarda başlangıç durumuna göre, sırasıyla EC:DMC oranı 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1 olan elektrolitli pillerde 100 çevrim gerçekleştirildikten sonraki katot materyallerinin (111) ana düzlemi için gözlenen 2θ değerlerinde artan miktarda sola kayma görülmüştür. Bu elektrolit oranlarıyla hazırlanan pillerin testlerinde en düşük kapasite en fazla sola kayan 3:1 elektrolit çözeltisi ile kullanılan katot materyalinde gözlenmiştir. Bu şekilde kapasite düştükçe katot materyalinin 2θ değerinde daha

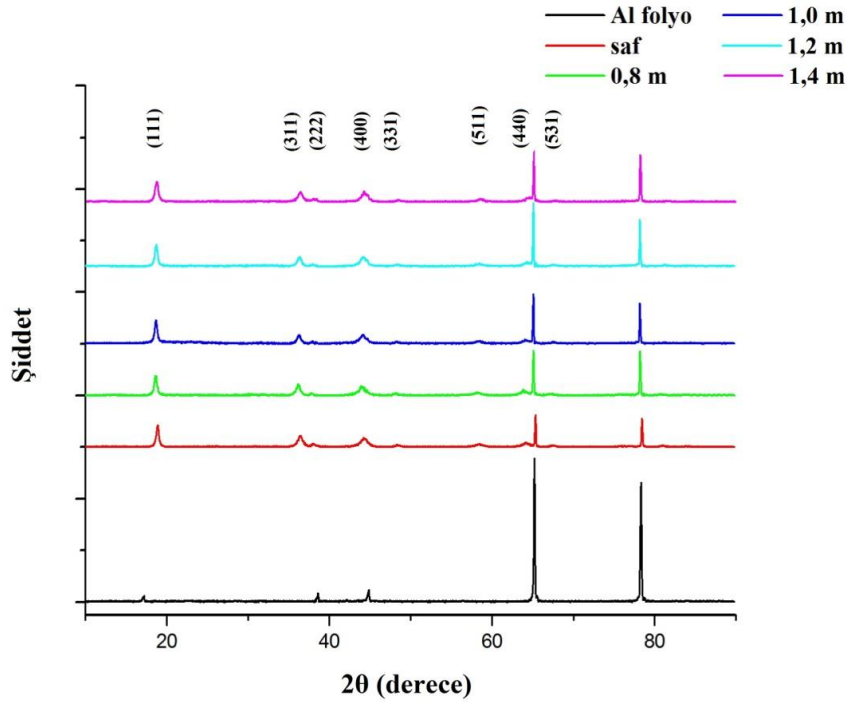
fazla sola kayma olduğu anlaşılmıştır. Bu 2θ değerindeki sapma, latis parametresindeki artış ve buna bağlı olarak yapıda ortaya çıkan bozunma kötü pil performansı ile uyumlu olmaktadır.

Tablo 5.4. Çevrim öncesi ve 1 m LiBF_4 içeren farklı elektrolitli pillerde çevrime katılan katotlara ait tane boyutu, latis parametresi ve 2θ değerleri

Katot numunesi	Tane boyutu (nm)	Latis parametresi (Å)	(111) ana düzlemi için 2θ (derece)
Çevrim öncesi LiMn_2O_4	19,70	8,17149	18,860
1:3	20,12	8,22641	18,680
1:2	16,39	8,19137	18,740
1:1	20,17	8,19043	18,780
2:1	19,77	8,20106	18,660
3:1	20,63	8,22297	18,640

EC:DMC oranı 2:1 değerinde sabit tutularak, LiBF_4 konsantrasyonu 0,8, 1,0, 1,2 ve 1,4 m olan elektrolit çözeltileri ile hazırlanan pillerde çevrime katılmış katot materyallerine ait XRD paternleri Şekil 5.12’de görülmektedir. Elde edilen XRD paternleri incelendiğinde, 01-070-3120 JCPDS kart numarasına sahip LiMn_2O_4 pikleri ile uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.

XRD paternlerinden elde edilen verilere göre hesaplanan tane boyutu, 2θ değeri ve latis parametreleri Tablo 5.5’te verilmiştir. Burada da farklı LiBF_4 konsantrasyonlarında hazırlanan elektrolitler ile üretilen pil katotlarının 2θ değerleri çevrim öncesi değerine göre sola kayma göstermiştir. En yüksek pil performansı sağlayan 1,4 ve 1,2 m LiBF_4 konsantrasyonuna sahip olan elektrolit çözeltileri ile çevrime katılan pillerdeki katot materyallerinin 2θ değerlerinin çevrim öncesi değerine daha yakın olduğu görülmüştür. Sonuçlardan pil performansı kötüleştikçe 2θ değerinden uzaklaşma olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, pil performansında düşüş ile sonuçlanan elektrolit çözeltileri ile çevrime katılan katot materyallerinin latis parametresinde artış olduğu da gözlenmiştir.



Şekil 5.12. Çevrim öncesi ve çevrim sonrası katot materyallerine ait XRD paternleri

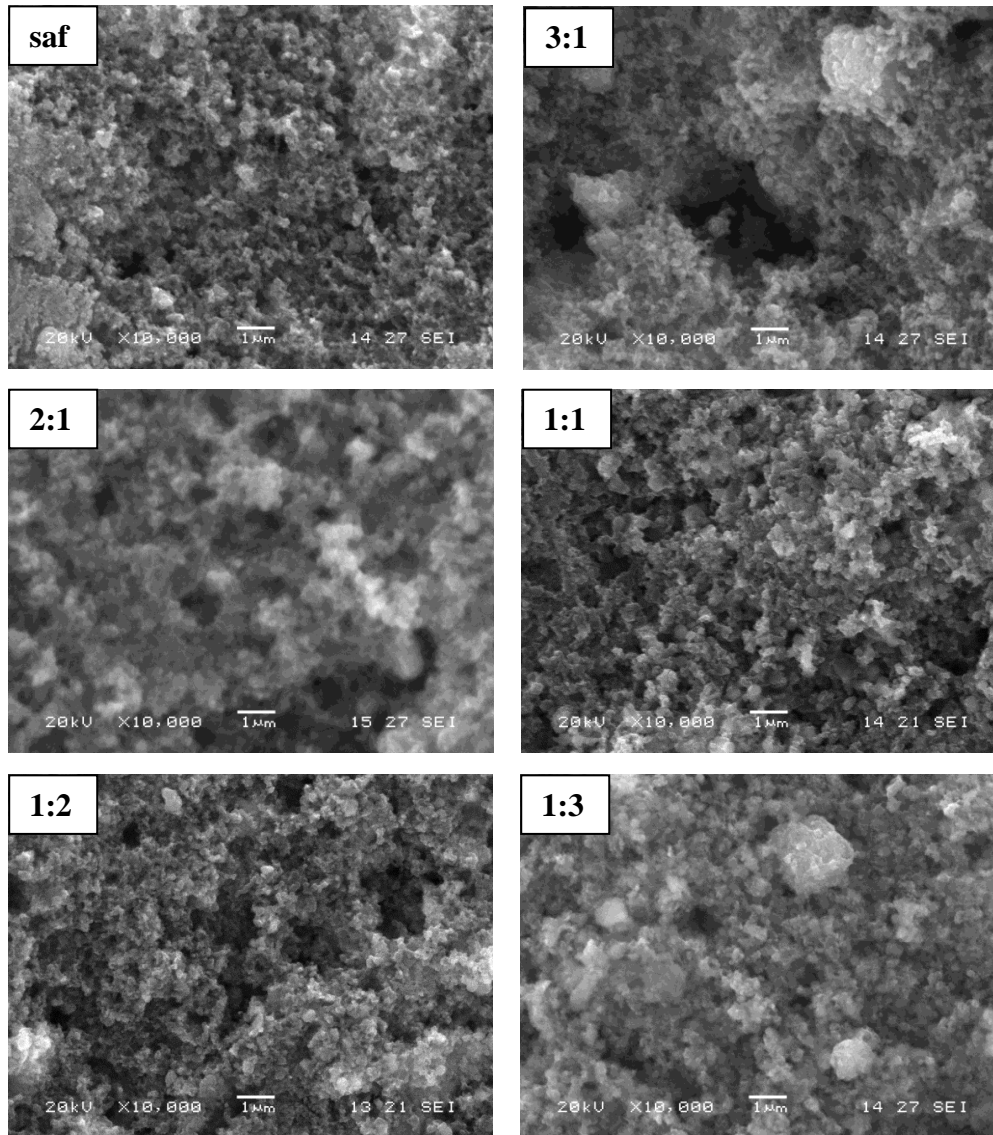
Tablo 5.5. Çevrim öncesi ve farklı derişimde LiBF_4 içeren elektrolitli pillerde çevrime katılan katotlara ait tane boyutu, latis parametresi ve 2θ değerleri

Katot numunesi	Ortalama tane boyutu (nm)	Latis parametresi	2 teta (derece)
Çevrim öncesi LiMn_2O_4	19,70	8,17149	18,860
1,4 m 2:1	16,43	8,17504	18,760
1,2 m 2:1	16,39	8,18897	18,700
1,0 m 2:1	19,77	8,20106	18,660
0,8 m 2:1	18,98	8,23538	18,620

Mn^{3+} çözünürlüğünün artışı ile Mn^{4+} oluşumu ve sonucunda latis parametresinin küçülmesi gerektiği bilinmektedir [86]. Fakat XRD sonuçlarında incelenen katot materyalleri için latis parametresi yüksek çıkmaktadır. Ayrıca XRD paternlerinde LiMn_2O_4 yapısı dışında safsızlıklara da rastlanmamıştır. Bu sonuçlar LiBF_4 tuzu kullanılan elektrolit çözeltilerinin LiMn_2O_4 katot materyalini çözmediğini göstermektedir. Pil performanslarında gözlenen düşmenin katot çözünmesi ile değil elektrolitin iletkenlik özellikleri ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır.

5.3.3. SEM analizi

Pil hazırlanmasında kullanılan LiMn_2O_4 katot materyalinin çevrim öncesi ve bu malzeme ile hazırlanan pillerin 100 çevrim sonrası sökülmesinden sonra ele geçen katotların morfolojisi üzerine LiBF_4 elektrolitlerinin etkisini incelemek amacıyla SEM analizleri yapılmıştır. Pil basımında kullanılan orijinal katot malzemesi ile 1 molal LiBF_4 tuzu içeren ve EC:DMC çözücü oranı ağırlıkça 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ve 1:3 olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin elektrolit olarak kullanıldığı pillerde çevrime katılmış LiMn_2O_4 katot materyallerine ait SEM görüntüleri Şekil 5.13'te verilmiştir.

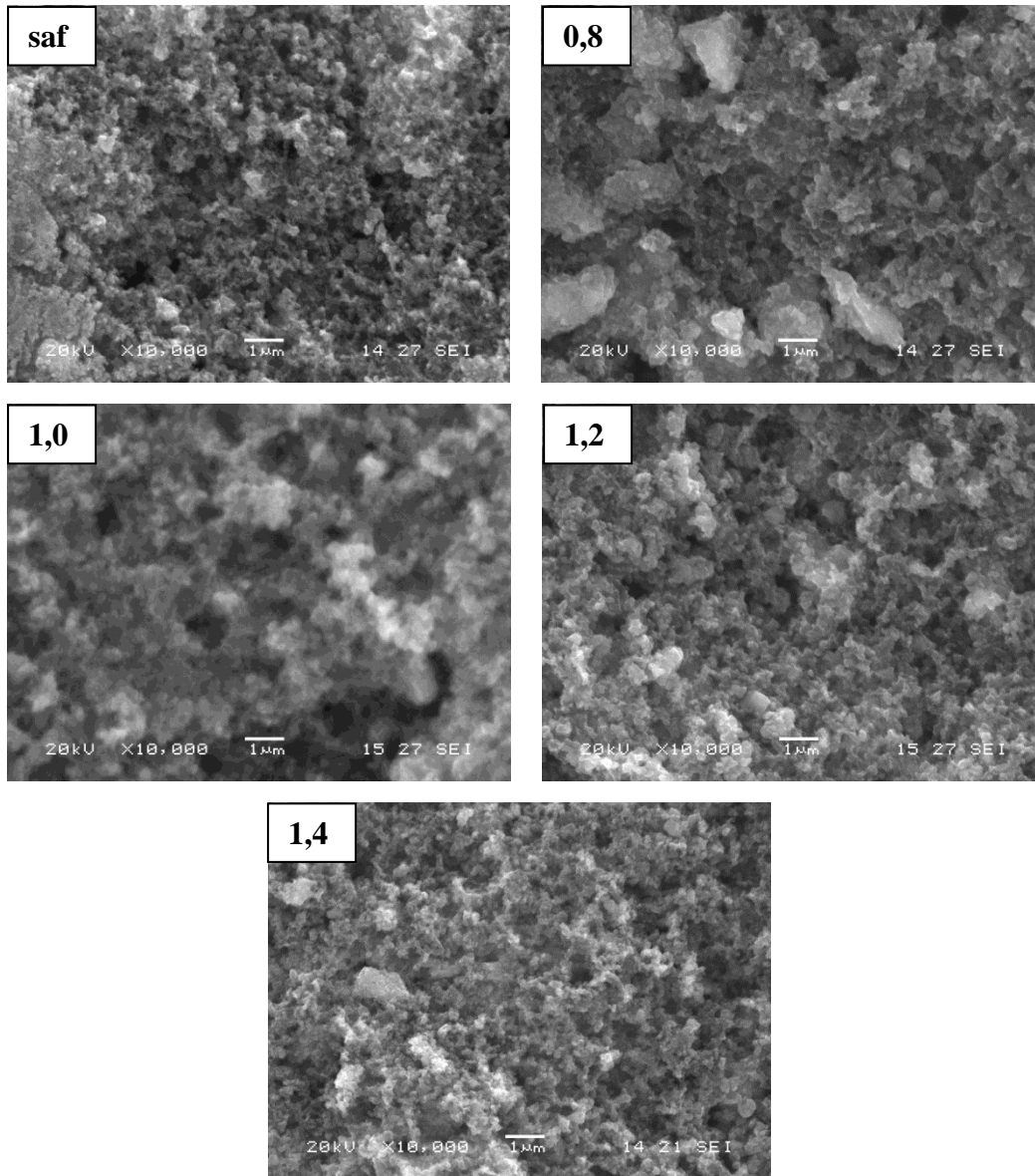


Şekil 5.13. Çevrim öncesi ve EC:DMC oranı 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 olan elektrolitli pillerde katotların çevrim sonrası SEM görüntüleri

Katot materyallerinin nano yapılı LiMn_2O_4 'ten oluştuğu ve çevrim sonrasında katot yapılarında az da olsa bozulmalar olduğu SEM verilerinde görölmektedir. En iyi pil kapasitesi sağlayan EC:DMC oranı 1:1 olan elektrolitli pile ait katot numunesi çevrim öncesi alınan SEM görüntüsüne en yakın görüntüyü vermektedir. Homojen bir tanecik dağılımının olduğu şekilde açıkça görölmektedir. Bu durum katot materyalinin çevrim sırasında elektrolit çözeltisinden hemen hemen hiç etkilenmediğini ortaya koymaktadır. Yapıdaki bozulmaların artışı ile pil kapasitesinde düşüş görölmeleri beklenen bir sonuçtur. Nitekim pil testinde en kötü sonuç veren ve 3:1 oranlı elektrolitle (EC:DMC) kullanılan katot yüzeyinde bu bozulmanın en fazla olduğu görölmektedir. Özellikle heterojen bir şekilde dağılmış belirgin boşlukların ortaya çıkması dikkat çekmektedir. Şekil 5.13'te verilen SEM görüntüleri incelendiğinde katot yüzeyinde meydana gelen deformasyonlar pil testi sonuçlarıyla tespit edilen performans değerleriyle uyum içindedir.

EC:DMC oranı 2:1 olan ve LiBF_4 konsantrasyonu 0,8, 1,0, 1,2 ve 1,4 m olan elektrolit çözeltisinde çevrime katılmış katot materyalleri ile çevrim öncesi (saf) katoda ait SEM görüntüleri Şekil 5.14'te verilmiştir. Daha önceki sonuçlarla benzer şekilde pil kapasiteleri daha iyi olan 1,2 ve 1,4 m LiBF_4 içeren elektrolitlerle çevrime katılan katot materyallerinin yüzey görüntüsünün daha homojen bir tanecik dağılımına sahip olduğu görölmektedir. Bu LiBF_4 derişimli pillerin daha yüksek kapasite gösterdiği yukarıdaki çalışmalar ile ortaya konmuştur. Buna karşılık 1,0 m LiBF_4 içeren elektrolit ile çevrime katılan katot materyalinin Şekil 5.14'teki görüntüsü incelendiğinde belli bölgelerde aglomerasyon oluştuğu görölmektedir. Bunun da pil performansını olumsuz etkilemesi beklenen bir durumdur.

Sonuç olarak elektrolit konsantrasyonunun katot yüzeyi üzerine etkisi incelendiğinde yapıda gözlenen değişimin pil test sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğu görölmüştür.



Şekil 5.14. Çevrim öncesi ve 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 m LiBF₄ içeren elektrolitli pillerde katotların çevrim sonrası SEM görüntüleri

BÖLÜM 6. TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, Li-iyon pillerde kullanılmak üzere elektrolit içerisindeki etilen karbonat (EC) ile dimetil karbonat (DMC) oranları ve LiBF_4 konsantrasyonu değiştirilerek farklı elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. İletkenlikleri ölçülen bu çözeltiler ile LiMn_2O_4 katot materyali kullanılarak CR2016 buton pilleri basılmış ve elektrokimyasal testleri yapılmıştır. Pil testleri tamamlandıktan sonra pillerdeki katotlar alınıp temizlenerek yapısı incelenmiştir.

Elektrolitin rolü anot ve katot arasında iyonik iletkenliği sağlamaktır. Bu sebeple elektrolitin iyonik iletkenliği elektrolitin pildeki performansı için önemli bir konu olmaktadır. Dielektrik sabiti fazla olan etilen karbonat oranının artmasıyla elektrolit çözeltisinin iletkenliği doğal olarak artmıştır. Ancak etilen karbonat aynı zamanda çözeltinin viskozitesini de arttırmış ve bir noktadan sonra çözeltinin iletkenliğinin artışına sınır getirmiştir.

Elektrolit çözeltilerinin LiMn_2O_4 katodun deşarj kapasitesine etkisinin incelendiği çalışmalarda, EC:DMC oranı birbirine en yakın olan 1:1 çözeltisinde kapasitenin en yüksek olduğu görülmüştür. EC ve DMC oranları arasındaki fark açıldıkça katodun deşarj kapasitesinde düşme görülmüştür. Ayrıca LiBF_4 tuz konsantrasyonunun artması pil kapasitesi üzerinde olumlu etki oluşturmuş ve kapasiteyi artırmıştır. Fakat Li^+ tuz konsantrasyonu artışının belirli bir değerden sonra kapasiteyi fazla etkilemediği görülmüştür.

Gerçekleştirilen CV testi sonunda redoks pikleri belirgin şekilde oluşmuş ve ilk çevrimden beşinci çevrime kadar önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu durum katot yapısının çevrim boyunca kararlı olduğunu ve Li^+ giriş-çıkışının sağlıklı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Pillerde elektrolitin direnci pil kapasitesini belirlemede önemli bir parametre olmaktadır. Empedans spektroskopisi ile yapılan analizlerde pil kapasitesinin en iyi olduğu elektrolitli pillerin elektrolit direnci diğerlerine göre daha düşük bulunmuştur.

Pil testleri sonrasında pillerden alınan katot materyallerinde Raman, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Yüksek deşarj kapasitesi sağlayan elektrolitli pillerdeki katotların Raman testi sonucunda Mn ile O etkileşimlerinin kuvvetli olduğu ve çevrim öncesi katoda göre Raman spektrumunda maviye kayma göstermiştir. Buna karşılık düşük deşarj kapasitesi ile sonuçlanan pil katotlarının ise kırmızıya kayma gösterdiği gözlenmiştir.

XRD analizleri sonucunda tüm katot materyallerinde spinel Fd3m yapısının korunduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlarda 100 çevrim gerçekleştirildikten sonraki katot materyallerinin 2θ değerlerinde artan miktarda sola kayma gözlenmiştir. Bu sola kayma kapasite düşüşüne paralel seyretmiştir. Pil kapasitesinin en kötü olmasına sebep olan elektrolit çözeltilerine ait katot materyallerinde ise bu değer daha fazla sola kayma göstermiştir. Ayrıca, sola kayma arttıkça latis yapısında büyümeler olmuştur. Sonuç olarak, en iyi pil kapasitesine sebep olan elektrolit çözeltilerinde kullanılan katot materyallerinde gerçekleşen latis büyümesinin en az olduğu görülmüştür.

XRD sonuçlarında incelenen katot materyalleri için latis parametresi yüksek çıkmaktadır. Bu durum LiBF_4 tuzu kullanılan elektrolit çözeltilerinin LiMn_2O_4 katot materyalini çözmediğini göstermektedir. Pil performanslarında gözlenen düşmenin katot çözünmesi ile değil elektrolitin iletkenlik özellikleri ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır.

SEM görüntüleri alınan çevrim sonrası katotlarının yapılarında az da olsa bozulmalar gözlemlenmiş ve bu bozulmaların pil performansının kötü olmasına sebep olan elektrolitli pillerdeki katot materyallerinde daha fazla olduğu bulunmuştur.

ÖNERİLER

Ticari olarak çoğunlukla kullanılan LiPF_6 tuzuna göre LiBF_4 'ın iletkenliğini artıracak katkıları üzerine araştırmalar yapılabilir.

Düşük elektrolitik iletkenliğini artırmak amacıyla farklı kimyasalların katkısı yanında özellikle B_2O_3 katkısının etkisi incelenebilir.

Çalışmalar sonunda bulunan pil performansı yüksek olan elektrolit ile farklı katot materyalleri kullanılarak hazırlanan pillerin performansı incelenebilir.

LiBF_4 tuz konsantrasyonu artırıldığında elektrolit ortamında iyonlaşarak çözünmesini artırıp elektrolitin iletkenliğini yükseltecek ve böylelikle de pil performansını geliştiren katkı maddelerinin etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] KILIÇ, F., Bazı lityum metal vanadat içermeye bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2008.
- [2] http://www.tap.org.tr/_rsm/dosyalar/87/TASINABILIRPILTURLERI.pdf, Erişim Tarihi: 10.09.2013.
- [3] AURBACH, D., MARKOVSKY, B., SALİTRA, G., MARKEVİCH, E., TALYOSSEF, Y., KOLTYPİN, M., NAZAR, N., ELLİS, B., KOVACHEVA, D., Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 165:491–499, 2007.
- [4] ZHAO, L., ZHOU, M., DOİ, T., OKADA, S., YAMAKİ, J-I., Thermal characteristics of nongraphitizable carbon negative electrodes with electrolyte in Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55:125–130, 2009.
- [4] XU, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.*, 104:4303-4417, 2004.
- [5] VINCENT, C.A., SCROSATI, B., Modern batteries an introduction electrochemical power sources, Butterworth-Heinemann, Burlington, 2003.
- [6] LIU, Y., GIO, H., LI, X., WANG, Z., Storage performance with different charged state of manganese spinel battery, *Ionics*, 18:643–648, 2012.
- [7] LI, X., CHENG, F., GUO, B., CHEN, J., Template-Synthesized LiCoO₂, LiMn₂O₄, and LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ Nanotubes as the cathode materials of lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. B*, 109:14017-14024, 2005.
- [9] YANG, M-C., Strategies to improve the electrochemical performance of electrodes for li-ion batteries, Doktora tezi, University of Florida, 2012.
- [10] KIEHNE, HA., Battery technology handbook, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- [11] DELL, RM., RAND, DAJ., Understanding batteries, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.

- [12] LINDEN, D., REDDY, TB., Handbook of batteries, The McGraw-Hill Companies, Inc. USA, 2002.
- [13] WINTER, M., BRODD, RJ., What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, Chem. Rev., 104:4245-4269, 2004.
- [14] PISTOIA, G., Battery operated devices and systems, Elsevier, Oxford, 2009.
- [15] T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Atık pil ve akümülatörlerin yönetimi, 2009.
- [16] PETRUCCI, RH., WILLIAM, SH., HERRING, FG., Genel kimya-2, Uyar, T., AKSOY, S. (ed), Palme Yayıncılık, Ankara, 2005.
- [17] POP, V., BERGVELD, HJ., NOTTEN, PHL., REGTIEN, PPL., State-of-the-art of battery state-of-charge Determination, Meas. Sci. Technol., 16:R93–R110, 2005.
- [18] BUCHMANN, I., Batteries in a portable world, Cadex Electronics Inc.
- [19] RIEZENMAN, MJ., The search for beter batteries, IEEE Spectrum, 32(5):51-56, 1995.
- [20] POLLET, BG., STAFFELL, I., SHANG, JL., Current status of hybrid, battery and fuel cell electric vehicles: From electrochemistry to market prospects, Electrochimica Acta 84:235– 249, 2012.
- [21] DELL, RM., Batteries fifty years of materials development, Solid State Ionics, 134:139–158, 2000.
- [22] ETACHERİ, V., MAROM, R., ELAZARİ, R., SALİTRA, G., AURBACH, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, Energy Environ. Sci., 4:3243, 2011.
- [23] PARK, M., ZHANG, X., CHUNG, M., LESS, GB., SASTRY, AM., A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, Journal of Power Sources, 195:7904–7929, 2010.
- [24] NAZRI, GA., PISTOIA G., Lithium batteries science and technology, Springer, New York, 2009.
- [25] PISTOIA, G., Batteries for portable devices, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [26] WAKIHARA, M., YAMAMOTO, O., Lithium ion batteries fundamentals and performance, WILEY-VCH, Tokyo, 1998.
- [27] OZAWA, K., Lithium Ion Rechargeable Batteries, WILEY-VCH, Tokyo, 2009.

- [28] LAZZARI, M., SCROSATI, B., A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 127:773, 1980.
- [29] CHOI, WC., Understanding the capacity fade mechanisms of spinel manganese oxide cathodes and improving their performance in lithium ion batteries, Doktora tezi, the University of Texas at Austin, 2007.
- [30] WANG, Y., CAO, G., Developments in nanostructured cathode materials for high-performance Lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*, 20:2251–2269, 2008.
- [31] <http://cenvironment.blogspot.com/2012/05/epa-life-cycle-assessment-of-lithium.html>, Erişim Tarihi: 10.09.2013.
- [32] SCROSATI, B., Recent advances in lithium ion battery materials, *Electrochimica Acta*, 45:2461–2466, 2000.
- [33] FERGUS, JW., Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195:939–954, 2010.
- [34] SHIN, Y., Capacity fading mechanisms and origin of the capacity above 4.5 V of spinel lithium manganese oxides, Doktora tezi, Teksas Üniversitesi, Austin, 2003.
- [35] ŞEN, G., BOYNUEĞRİ, A. R., UZUNOĞLU, M., Elektrikli araçların şarj yöntemleri ve araçların şebekeyle bağlantısında karşılaşılan problemlere yönelik çözüm önerileri, *Elektrik-Elektronik ve Bilgisayar Sempozyumu*, Elazığ, 2011.
- [36] MCGRAW, JM., PERKINS, JD., ZHANG, JG., LIU, P., PARILLA, PA., TURNER, J., SCHULZ, DL., CURTIS, CJ., GINLEY, DS., Next generation V_2O_5 cathode materials for Li rechargeable batteries, *Solid State Ionics*, 115:407, 1998.
- [37] SIDES, CR., LI, NC., PATRISSI, CJ., SCROSATI, B., MARTIN, CR., Nanoscale Materials for Li-ion Batteries, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 27:604, 2002.
- [38] KUMAR, VG., GNANARAJ, JS., BEN-DAVID, S., PICKUP, DM., VAN-ECK, ERH., GEDANKEN, A., AURBACH, D., An aqueous reduction method to synthesize spinel- $LiMn_2O_4$ nanoparticles as a cathode material for rechargeable lithium-ion batteries, *Chem. Mater.*, 15:4211-4216, 2003.
- [39] CAMPBELL, SA., BOWS, C., MCMILLAN, RS., The electrochemical behaviour of tetrahydrofuran and propylene carbonate without added electrolyte, *J. Electroanal. Chem.*, 284:195-204, 1990.

- [40] DAHN, JR., VON SACKEN, U., JUZKOW, MW., AL-JANABY, H., Rechargeable LiNiO₂ / Carbon Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 138:2207-2211, 1991.
- [41] HIRANO A, KANHO, R., KAWAMOTO, Y., et al. Relationship between non-stoichiometry and physical properties in LiNiO₂, *Solid State Ionics*, 78:123-131,1995.
- [42] KAORU D, MATSUHIKO N, SOICHIN H, et al. In situ observation of LiNiO₂ single-particle fracture during Li-ion extraction and insertion, *Electrochemical and Solid-state Letters*, 3:125-127, 2000.
- [43] TIAN Y-W., LI H., ZHANG X., ZHAI Y-C., GAO H., Synthesis and thermal decomposition kinetics of LiNiO₂, *Trans Nonferrous Met Soc China*, ,12(1):127-131, 2002.
- [44] ZHOU, X., WANG, F., ZHU, Y., LIU, Z., Graphene modified LiFePO₄ cathode materials for high power lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 21:3353, 2011.
- [45] CHITRA, S., KALYANI, P., MOHAN, T., GANGADHARAN, R., Characterization and electrochemical studies of liMn₂O₄ cathode materials prepared by combustion method, *Journal of Electroceramics* 3(4):433-441, 1999.
- [46] BESENHARD, JO., *Handbook of battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [47] PISTOIA, G., WANG, G., Aspects of the Li⁺ insertion into Li_xMn₂O₄ for 0<x<1, 66(1-2):135-142, 1993.
- [48] THACKERAY, MM., Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 142(8):2558-2563,1995.
- [49] THACKERAY, MM., SHAO-HORN, Y., KAHAIAN, AJ., KEPLER, KD., SKINNER, E., VAUGHEY, JT., HACKNEY, SA., Structural fatigue in spinel electrodes in high voltage (4 V) Li/Li_xMn₂O₄ cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1(1):7-9,1998.
- [50] CHOI, C.W., Understanding the capacity fade mechanisms of spinel manganese oxide cathodes and improving their performance in lithium ion batteries, *Doktora tezi*, Teksas Üniversitesi, Austin, 2007.
- [51] WILKINSON, DP., DAHN, JR., SACKEN, UV., FOUCHARD, DT., In: *The Electrochemical Society Extended Abstracts*, 90(2), 85, 87, Seattle, WA, 14-19,1990.

- [52] BUIEL, E., DAHN, JR., Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 45:121-130, 1999.
- [53] VERMA, P., MAIRE, P., NOVÁK, P., A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55:6332–6341, 2010.
- [54] AURBACH, D., *Nonaque electrochemistry*, Marcel-Dekker, Inc., New York, 1999.
- [55] AURBACH, D., TALYOSEF, Y., MARKOVSKY, B., MARKEVICH, E., ZINIGRAD, E., ASRAF, L., GNANARAJ, JS., KIM, H-J., *Electrochimica Acta* 50:247–254, 2004.
- [56] ZHANG, SS., XU, K., JOW, TR., Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF_4 -based Electrolyte, *J Solid State Electrochem*, 7:147–151, 2003.
- [57] AZEEZ, F., FEDKIW, PS., Conductivity of libob-based electrolyte for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 195:7627–7633, 2010.
- [58] ZHANG, SS., XU, K., JOW, TR., A new approach toward improved low temperature performance of Li-ion battery, *Electrochemistry Communications* 4:928–932, 2002.
- [59] ZHANG, SS., XU, K., JOW, TR., Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF_4 -PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB, *Journal of Power Sources* 156: 629–633, 2006.
- [60] DING, MS., XU, K., ZHANG, S., JOW, TR., Liquid/solid phase diagrams of binary carbonates for lithium batteries part II, *Journal of The Electrochemical Society*, 148(4):A299-A304, 2001.
- [61] SMITH, KA., Studies on lithium-ion battery electrolytes and three component strecker reaction, *Doktora tezi*, University of Southern California, 2009.
- [62] DING, MS., XU, K., JOW, TR., Liquid-solid phase diagrams of binary carbonates for lithium batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 147(5):1688-1694, 2000.
- [63] IHM, DW., NOH, JG., KİM, JY., Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery, *Journal of Power Sources* 109:388–393, 2002.
- [64] ZHANG, SS., A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 164:351–364, 2007.

- [65] GEOFFROY, I., WILLMANN, P., MESFAR, K., CARRE, B., LEMORDANT, D., Electrolytic characteristics of ethylene carbonate–diglyme-based electrolytes for lithium batteries, 45(13):2019–2027, 2000.
- [66] DING, MS., JOW, TR., Conductivity and viscosity of PC-DEC and PC-EC solutions of LiPF_6 , Journal of the Electrochemical Society 150(5):A620–A628, 2003.
- [67] SMART, MC., RATNAKUMAR, BV, SURAMPUDI, S., Electrolytes for low-temperature lithium batteries based on ternary mixtures of aliphatic Carbonates J. Electrochem. Soc. 146:486,1999.
- [68] XIAO, LF., CAO, YL., AI, XP., YANG, HX., Optimization of EC-based multi-solvent electrolytes for low temperature applications of lithium-ion batteries, Electrochimica Acta, 49:4857–4863, 2004.
- [69] CHENG, F., WANG, H., ZHU, Z., WANG, Y., ZHANG, T., TAO, Z., CHEN, J., Porous LiMn_2O_4 nanorods with durable high-rate capability for rechargeable Li-ion batteries, Energy Environ. Sci., 4:3668, 2011.
- [70] ARUMUGAM, D., PARUTHIMAL KALAIIGNAN, G., Synthesis and electrochemical characterizations of Nano- SiO_2 -coated LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries, Journal of Electroanalytical Chemistry, 624:197–204, 2008.
- [71] MORITA, M., ASAI, Y., YOSHIMOTO, N., ISHIKAWA, M., A Raman spectroscopic study of organic electrolyte solutions based on binary solvent systems of ethylene carbonate with low viscosity solvents which dissolve different lithium salts, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94:3451-3456, 1998.
- [72] HWANG, BJ., SANTHANAM, R., LIU, DG., Characterization of nanoparticles of LiMn_2O_4 synthesized by citric acid sol-gel method, Journal of Power Sources, 97-98:443-446, 2001.
- [73] DOI, T., YAHIRO, T., OKADA, S., YAMAKI, J-I., Electrochemical insertion and extraction of lithium-ion at nano-sized LiMn_2O_4 particles prepared by a spray pyrolysis method, Electrochimica Acta, 53:8064–8069, 2008.
- [74] DOKKO, K., HORIKOSHI, S., ITOH, T., NISHIZAWA, M., MOHAMEDI, M., UCHIDA, I., Microvoltammetry for cathode materials at elevated temperatures: electrochemical stability of single particles, Journal of Power Sources, 90:109–115, 2000.
- [75] ZHAO, X., REDDY, M. V., LIU, H., RAMAKRISHNA, G. V., RAO, S., CHOWDARI, B. V. R., Nano LiMn_2O_4 with spherical morphology synthesized by a molten salt method as cathodes for lithium ion batteries, RSC Advances, 2, 7462, 2012.

- [76] HE, B.-L., ZHOU, W.-J., LIANG, Y. Y., BAO, S.-J., LI, H.-L., LI Synthesis and electrochemical properties of chemically substituted LiMn_2O_4 prepared by a solution-based gel method, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 633, 2006.
- [77] HJELM, AK., LINDBERGH, G., Experimental and theoretical analysis of LiMn_2O_4 cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *Electrochimica Acta*, 47, 1747–1759, 2002.
- [78] LIU, X.-M., HUANG, Z.-D., OH, S., MA, P.-C., CHAN, P. C. H., VEDAM, G. K., KANG, K., KIM, J.-K., Sol-gel synthesis of multiwalled carbon nanotube- LiMn_2O_4 nanocomposites cathode materials for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 195, 4290, 2010.
- [79] JESPERSEN, J. L. et al. Capacity Measurements of Li-ion batteries using AC impedance spectroscopy, *World Electric Vehicle Journal*, 9:1-8, 2009.
- [80] WANG, L. et al. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Li-ion batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 345-353, 2012.
- [81] RAMANA, CV., MASSOT, M., JULIEN, CM., XPS and Raman spectroscopic characterization of LiMn_2O_4 spinels, *Surf. Interface Anal.*, 37: 412–416, 2005.
- [82] HUANG, W., FRECH, R., In situ Raman spectroscopic studies of electrochemical intercalation in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -based cathodes, *Journal of Power Sources*, 81–82:616–620, 1999.
- [83] DING, Y.-L., XIE, J., CAO, G.-S., ZHU, T.-J., YU, H.-M., ZHAO, X.-B., Single-crystalline LiMn_2O_4 canotubes synthesized via template-engaged reaction as cathodes for high-power lithium ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 21:348–355, 2011.
- [84] WANG, D.-P., CHEN, H., DU, F., BIE, X.-F., LIU, L.-N., WEI, T.-J., CHEN, G., WANG, C.-Z., Comparative Studies on Structure and Electronic Properties Between Thermal Lithiated $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ and LiMn_2O_4 , *CHEM. RES. CHINESE UNIVERSITIES*, 26(2):283—286, 2010.
- [85] CHO, J., KIM, T.-J., KIM, YJ., PARK, B., Complete blocking of Mn^{3+} ion dissolution from a LiMn_2O_4 spinel intercalation compound by Co_3O_4 coating, *Chem. Commun.*, 1074–1075, 2001.
- [86] SUN, Y.-K., JIN, S.-H., Synthesis and electrochemical characteristics of spinel phase LiMn_2O_4 -based cathode materials for lithium polymer batteries, *J. Mater. Chem.*, 8(11):2399–2404, 1998.

ÖZGEÇMİŞ

Şeyma KARAAL 10.06.1986 tarihinde Adapazarı'nda doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 2007 yılında Ege Üniversitesi Bergama MYO Kimya bölümünden mezun oldu. 2007 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2010 yılında bölüm, fakülte birinciliği ve üniversite üçüncülüğü dereceleri ile bitirdi. 2010 yılı Mayıs-Kasım arasında Neutec İlaç Ar-Ge laboratuvarında Ar-Ge analisti olarak çalıştı. 2010 yılı Güz döneminde Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisansa başladı. 2010 Kasım ayında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak başladığı görevine halen devam etmektedir.