

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİTYUM HAVA PİLLERİ İÇİN YÜKSEK
KARARLILIKTA ELEKTROLİTLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muhammet KARTAL

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP

Temmuz 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

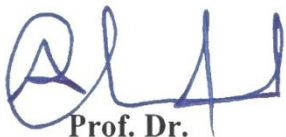
**LİTYUM HAVA PİLLERİ İÇİN YÜKSEK
KARARLILIKTA ELEKTROLİTLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

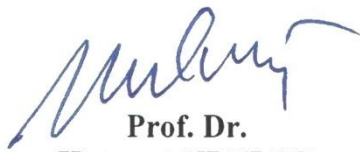
Muhammet KARTAL

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 22 / 07 / 2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr.
Ahmet ALP
Jüri Başkanı**



**Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Üye**



**Doç Dr.
Mustafa GÜLFEN
Üye**

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında tecrübelerini, katkılarını ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP'e sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Bölüm Başkanı ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e tezime olan katkılarından ve desteklerinden dolayı şükranlarımı sunarım.

Çalışmama olan katkılarından dolayı değerli çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Mehmet UYSAL'a, Uzman Fuat KAYIŞ'a, Araş. Gör. Özgür CEVHER'e, Araş. Gör. Ubeyd TOÇOĞLU'na, Araş. Gör. Hasan ALGÜL'e, Araş. Gör. Mahmut TOKUR'a, Uzman Tuğrul ÇETİNKAYA'ya ve Araş. Gör. Eray ABAKAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her zaman gerek maddi gerekse manevi olarak yanımda olan annem Şöket KARTAL, babam Kerem KARTAL, kardeşlerim Semra TÜFEKÇİ, Dervişali KARTAL, Sedat KARTAL, Arzu GÜREL, Vedat KARTAL ile bana bu süreçte yardımlarını ve desteğini esirgemeyen ve özellikle de akademik kariyerime adım atma aşamamda büyük rol oynayan Yeşim YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

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

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

PİL TEKNOLOJİSİ VE PİL ÇEŞİTLERİ.....	4
2.1. Pillerin Özellikleri	4
2.2. Metal Hava Pilleri.....	8
2.3. Lityum Hava Pilleri	9
2.4. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi	11
2.5. Lityum Hava Pili nin Bileşenleri	14
2.5.1. Anot.....	15
2.5.2. Katot.....	16
2.5.3. Seperatör	17
2.5.4. Elektrolit.....	17
2.6. Lityum Hava Hücrelerinde Uygulanan Geçerli Elektrolitler.....	20
2.6.1. Alkil karbonat esaslılar	20
2.6.2. Amid esaslılar	22
2.6.3. Nitril esaslılar	23
2.6.4. DMSO esaslılar	24

2.6.5. Sülfon esaslilar	25
2.6.6. İyonik sıvı esaslilar	25
2.6.7. Eter esaslilar	27
2.6.8. Bileşik/mühendislik tasarımlılar	28
2.6.9. Katı elektrolitler	29

BÖLÜM 3.

LİTYUM HAVA PİLLERİNDE KULLANILAN TEGDME ESASLI

ELEKTROLİTLER.....	34
3.1. Giriş	34
3.2. Elektrolit Çözücüsü olarak TEGDME.....	35
3.3. TEGDME Çözücüsünün Kullanımını Kısıtlayan Faktörler	37
3.4. Karışımli Elektrolitler.....	37
3.5. Lityum Oksitlerin Çözünmesini Sağlayan Elektrolitler	38

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
4.1. Giriş	40
4.2. Elektrolit Hazırlama	41
4.3. Pil Hücresinin Hazırlanması	42
4.4. İyonik İletkenlik Testleri.....	43
4.5. Viskozite Testleri	44
4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik (TG) Analizler	45
4.7. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektrometresi (EDS) Analizleri	47
4.8. X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri	48
4.9. Çevrimsel Voltametri (CV) Analizleri	48
4.10. Galvanostatik Şarj/Deşarj Testleri	49
4.11. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Testleri	50

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	52
5.1. İyonik İletkenlik Testleri.....	52
5.2. Viskozite Testleri	53
5.3. Termal Analiz Testleri.....	54
5.4. SEM ve EDS Analizleri	56
5.5. X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri	59
5.6. Çevrimsel Voltametri (CV) Analizleri	64
5.7. Galvonastatik Şarj/Deşarj Testleri	65
5.8. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Testleri	71

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
6.1. Sonuçlar	75
6.2. Öneriler	76
KAYNAKLAR.....	78
ÖZGEÇMİŞ	89

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

BDG	: Butil diglim
CSE	: Seramik katı elektrolit
CV	: Çevrimsel voltametri
DEMS	: Diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi
DMA	: N,N-dimetilasetamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMTFA	: N,N-dimetilfloroasetamid
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
ECQM	: Elektronik klinik kalite ölçümü
EDS	: Enerji dağılımlı spektrometresi
EMITFSI	: 1-etil-3-metil imidazolyum-bis(triflorometilsülfonil)imid
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GDL	: Gaz difüzyon tabakası
HSAB	: Sert-yumuşak asit baz
LiTFSI	: Lityum triflorometilsülfonilimid
MS	: Kütle spektroskopisi
NMP	: N-metil-2-pirolidon
OCV	: Açık devre potansiyeli
OER	: Oksijen yükseltgenme reaksiyonu
ORR	: Oksijen indirgenme reaksiyonu
PEO	: Polietilen oksit
PYR ₁₃ TFSI	: N-propil-N-metilpirolidinyum bis(triflorometansülfonil)imid
SEI	: Katı-elektrolit arayüzü
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
SERS	: Yüzey arttırılmış Raman spektroskopisi
SPE	: Katı polimer elektrolit

TEGDME	: Tetra etilen glikol dimetil eter
TG	: Termogravimetre
TMA	: Trimetilasetonitril
TPFPB	: Trispentaflorofenilboran
XRD	: X-ışınları kırınımı
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Lityum metal hava pili için örnek hücre yapılandırması	8
Şekil 2.2. Çeşitli enerji uygulamaları için Ragone haritası	10
Şekil 2.3. Lityum hava pilinin deşarj işlemi	11
Şekil 2.4. Susuz elektrolitli bir lityum hava hücresinde oksijen indirgenme reaksiyonu.....	12
Şekil 2.5. EC - etilen karbonat, PC-propilen karbonat; DEC - dietil karbonat, DME - 1,2-dimetoksi etan, DG - dietilen glikol dimetil eter (diglim), EDG - dietilen glikol dietil eter (diglim etil), BDG - dietilen glikol dibutil eter (diglim butil), DPG - dipropilen glikol dimetil eter (diproglim), DEE-1,2 - dietoksietan, BEE-1-tert-butoksi-2-etoksi etan	20
Şekil 2.6. Li propil dikarbonat, Li format, Li asetat, Li ₂ CO ₃ , CO ₂ ve H ₂ O oluşumlarını açıklayan karbonat esaslı elektrolitler ile deşarjdaki öngörülen reaksiyon şeması.....	21
Şekil 2.7. Amid esaslı elektrolit kullanılarak yapılan Li-hava pilinde deşarj sırasında gerçekleşen reaksiyonlar için öngörülen mekanizma	24
Şekil 2.8. Li-hava pil araştırmasında kullanılan yaygın iyonik sıvı katyonları (EMI, PYR, PMM, PP13) ve anyonu (TFSI)	26
Şekil 2.9. Li-hava hücresinin deşarj boyunca eter esaslı elektrolit ile ortaya çıkan reaksiyonları için öngörülen mekanizma.....	28
Şekil 2.10. Teorik voltaj ve çalışma voltajı arasındaki farkı gösteren grafik	32
Şekil 3.1. TEGDME molekülünün zincir yapısı	34
Şekil 3.2. Li/TEGDME/Ni köpük (karbonsuz) elemanlarından oluşan lityum hava hücresine ait 1mVs ⁻¹ hızında oksijen atmosferinde gerçekleştirilen çevrimsel voltametri testi (Gölgeli bölge elektrolit dekompozisyonunu ifade etmekte)	35

Şekil 3.3. Sabit 2.5 V voltaj değerinde deşarj ve sabit 0.2 mAcm ⁻² akım yoğunluğunda 4.7 V değerine şarj (Kapasiteler 500 mAhg ⁻¹ değerine kadar kullanılmıştır ve ilk 10 çevrim için deşarj/şarj profillerini göstermektedir) .	36
Şekil 4.1. Lityum hava pil testi hücresi.....	42
Şekil 4.2. Eutech PCD 650 çoklu ölçüm cihazı	43
Şekil 4.3. AND SV-10 model viskozimetre.....	45
Şekil 4.4. NETZCH STA 449 F1 termal analiz cihazı.....	46
Şekil 4.5. Jeol JSM-6060 LV elektron mikroskobu	47
Şekil 4.6. Gamry Reference 3000 model potansiyostat	49
Şekil 4.7. Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan MTI-BST8elektrokimyasal analiz cihazı	50
Şekil 4.8. Örnek bir Nyquist eğrisi.....	51
Şekil 5.1. TEGDME içerisinde 1 M LiPF ₆ tuzunun çözülmesiyle oluşturulmuş elektrolitin TG ve DSC eğrileri	54
Şekil 5.2. İlavesiz ve ilaveli elektrolitlerin TG eğrileri.....	55
Şekil 5.3. Çevrim öncesi GDL katodunun yüzeyi.....	56
Şekil 5.4. 10 çevrim sonrası: a) %0.1 Al ₂ O ₃ ilaveli, b) %1 SiO ₂ ilaveli, c) %1 PEO ilaveli, d) %1 PEO + %0.1 Al ₂ O ₃ ilaveli katot yüzeylerinin SEM görüntüleri	56
Şekil 5.5. %1 PEO + %0.1 Al ₂ O ₃ ilaveli elektrolite ait katodun 10 çevrim sonrası EDS haritalaması.....	57
Şekil 5.6. Çevrim sonrası katot yüzeyi SEM görüntüleri: a) 10 çevrim sonrası saf elektrolit, b) Şarj/deşarj miktarı 2 mAh ile sınırlandırılmış 50 çevrim sonrası saf elektrolit, c) 10 çevrim sonrası 0.1 M TPFPB ilaveli elektrolit, d) Şarj/deşarj miktarı 2 mAh ile sınırlandırılmış 50 çevrim sonrası 0.1 M TPFPB ilaveli elektrolit	58
Şekil 5.7. %0.1 M TPFPB ilaveli elektrolite ait katodun 10 çevrim sonrası EDS haritalaması.....	59
Şekil 5.8. a) Çevrim öncesi saf GDL, ve çevrim sonrası b) %0.1 Al ₂ O ₃ , c) %1 SiO ₂ , d) PEO, e) PEO + %0.1 Al ₂ O ₃ ilaveleri içeren pillerin katot yüzeylerinden edinilen XRD sonuçları	61

Şekil 5.9. a) Çevrim öncesi saf GDL, ve tam şarj/deşarj sonrası; b) İlavesiz elektrolit, d) TPFPB ilaveli, 2 mAh ile sınırlandırılmış şarjdeşarj sonrası; c) İlavesiz elektrolit, e) TPFPB ilaveli pillerin katot yüzeylerinden edinilen XRD sonuçları.....	63
Şekil 5.10. 1 M LiPF ₆ tuzu ve TEGDME solventinden oluşan ilavesiz elektrolite ait CV eğrileri.....	64
Şekil 5.11. 1 M LiPF ₆ tuzu ve TEGDME solventinden oluşan 0.1 M TPFPB ilaveli elektrolite ait CV eğrileri.....	65
Şekil 5.12. Farklı ilaveler ile oluşturulan elektrolitler kullanılarak hazırlanan pillere ait şarj/deşarj eğrileri a) %0.1 Al ₂ O ₃ ilaveli, b) %1 SiO ₂ ilaveli, c) %1 PEO ilaveli, d) %1 PEO + %0.1 Al ₂ O ₃ ilaveli.....	66
Şekil 5.13. Farklı ilaveler ile oluşturulan elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait çevrim performansları	67
Şekil 5.14. a) İlavesiz, b) TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait şarj/deşarj eğrileri.....	68
Şekil 5.15. İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait çevrim performansları	69
Şekil 5.16. a) İlavesiz, b) TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan 2 mAh kapasite ile sınırlandırılmış pillere ait şarj/deşarj eğrileri	70
Şekil 5.17. İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan 2 mAh kapasite ile sınırlandırılmış pillere ait çevrim performansları	70
Şekil 5.18. Nyquist eğrileri için eşdeğer devre şeması	72
Şekil 5.19. Çevrim öncesi ilavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler ile oluşturulan pillere ait Nyquist eğrileri	72
Şekil 5.20. Tam kapasiteyle (düz) ve 2 mAh kapasite ile sınırlandırılmış (çizgi) çevrim sonrası ilavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler ile oluşturulan pillere ait Nyquist eğrileri	73

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Birincil pil hücreleri ve bileşenleri	5
Tablo 2.2. İkincil pil hücreleri ve bileşenleri	7
Tablo 2.3. Metal hava pillerine ait özellikler	9
Tablo 2.4. Bazı sistemlerin pratik ve teorik enerji kapasiteleri.....	11
Tablo 3.1. TEGDME çözücüsünün özellikleri.....	33
Tablo 4.1. Hazırlanan elektrolitlerin içerikleri.....	41
Tablo 5.1. Elektrolitlere ait iletkenlik değerleri	52
Tablo 5.2. Elektrolitlere ait viskozite değerleri.....	53
Tablo 5.3. İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler ile oluşturulan pillere ait çevrim öncesi R_e , R_s , R_{ct} değerleri	73
Tablo 5.4. İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler ile oluşturulan pillere ait çevrim sonrası R_e , R_s , R_{ct} değerleri	74

ÖZET

Anahtar kelimeler: TEGDME, elektrolit, TPFPB, lityum hava pili.

Mobil elektronik aygıtların kullanımının yaygınlaşması ve enerji talebinin hızlı bir şekilde artması nedeniyle verimli ve yüksek enerji yoğunluklu şarj edilebilir pillere olan ihtiyaç artmaktadır. Bu ihtiyacı karşılaması açısından lityum hava pilleri umut verici görülmektedir. Hali hazırda bu amaçla kullanılan ticari pillere alternatif olarak özgül enerji yoğunluğunun çok daha yüksek olması bu pilleri ilgi çekici yapmıştır.

Bu tez çalışmasında eter esaslı elektrolite eklenen farklı türde ve boyutta inorganik dolgu malzemeleri, polimer esaslı bir malzeme olan PEO ve bor esaslı anyon tutucu olan TPFPB ilavelerinin ve aynı zamanda 2 mAh ile sınırlandırılmış şarj/deşarj uygulamasının pil üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Yapılan ilavelerin elektrolitlerdeki iletkenlik ve viskozite özelliklerine etkileri incelenmiştir. İlavesiz elektrolitin termal davranışları incelenmiş ve tüm hazırlanan elektrolitlerin termal kararlılıklarının incelenmesi yönünden termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal testleri yapmak üzere EL-Cell tipi piller saf argon doldurulmuş glove box içerisinde oluşturulmuştur. Anot malzemeleri olarak yüksek saflıkta lityum folyolar ve katot malzemeleri olarak gaz difüzyon katmanı (GDL) karbon kullanılmıştır. Oluşturulan pillerin çevrim ömürlerinin belirlenmesi amacıyla sabit akım yoğunluğunda elektrokimyasal çevrim testlerine tabi tutulmuştur. Bunun yanında elektrokimyasal empedans analizi ve çevrimsel voltametri teknikleri ile pil hücrelerinin elektrokimyasal performansları test edilmiştir.

Ayrıca pil davranışlarının daha detaylı incelenebilmesi için çevrim öncesi ve sonrası katot yüzeyinde taramalı elektron spektroskopisi, enerji dağılım spektroskopisi ve X ışınları difraksiyon teknikleri ile analizler gerçekleştirilmiştir.

IMPROVING HIGH STABILITY ELECTROLYTES FOR LITHIUM AIR BATTERIES

SUMMARY

Key Words: TEGDME, electrolyte, TFPFB, lithium air battery

Due to widespread using of mobile electronic devices and rapid increase in energy demand the need of efficient and high energy density batteries is increasing. In terms of satisfy this requirement, lithium air batteries seem very promising. As an alternative to the commercial batteries recently been using, having a much higher specific energy density has made these batteries interesting.

In this thesis work, effects of different type and sized inorganic fillers, a polymer based material PEO and a boron based anion receptor TFPFB additives into an ether based electrolyte and also limited capacity process by 2 mAh charge/discharge on cell behaviour been investigated.

The effects of additives in electrolytes on conductivity and viscosity have been studied. Thermal behaviours of the electrolyte with no additive been investigated and thermogravimetric analysis of all prepared electrolytes been operated.

To carry out electrochemical tests EL-Cell batteries generated in an argon filled glove box. High purity lithium foils used as anode materials and gas diffusion layer (GDL) carbon used as cathode materials. To determine the cycle lives, batteries were subjected to galvanostatic charge/discharge tests at constant current density. Besides electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry techniques were used for further electrochemical performance analysis.

Also, before and after cycling cathode surfaces were analyzed via scanning electron microscope, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction techniques for a detailed investigation about battery behaviour.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji için olan arayış insanlığın enerjiye olan açlığından süregelenmiştir. 1800 yıllarında endüstriyel devrim uç noktadayken yüksek verimle sonuçlanan makinelerin insanlarla yer değiştirebilmesi mümkün olmuştur. İlginçtir ki endüstriyel devrimden önce rüzgar, su ve odun gibi yenilenebilir enerji kaynakları insanlığın enerji ihtiyacını karşılamaktadır. Endüstriyel devrim yiyecek üretiminde, giyimde ve ev gereçlerinde bir artışa neden olmuştur. Birleşmiş Milletler ekonomik ve sosyal ilişkiler nüfus sayımına göre dünya popülasyonu endüstriyel devrimin başlangıcından itibaren %600 artmıştır ve 2025 yılına kadar %200 düzeyinde bir artış beklenmektedir. İnsan popülasyonunun patlaması enerji ile ilişkilendirilebilir. Gelecekte popülasyon artışı enerjiye olan talebin artışına, dünya kaynaklarının ise azalmasına sebep olacaktır. Dünya çapında enerjiye olan talebin yıllık %2,5 artış oranıyla büyümesi yüksek yeterlilikte enerji kaynaklarına olduğu kadar enerji depolama cihazlarına olan arayışı tetiklemektedir. Karbondioksit emisyonlarını ve petrol ürünlerine olan bağımlılığı azaltma isteği, içten yanmalı motorlu araçlardan elektrikli araçlara kademeli geçişin başladığı bir zamanda, yüksek enerji yoğunluklu enerji kaynaklarına olan dünya çapında ilgiye yönlendirmiştir. Günümüzdeki yüksek performanslı piller gelecek nesil teknolojilerin zorluklarıyla yüzleştğinde yeterli enerjiyi güçlkle sağlamaktadırlar. Bu durum pil teknolojisi geliştiricilerinin günümüzdeki pil performanslarından daha iyi sonuçlar elde etmek için çaba sarf etmesine sebep olmaktadır.

Geçmiş yirmi yıl boyunca, taşınabilir elektronik cihazlar için şarj edilebilir pillerin en popüler türlerinden biri olan lityum iyon teknolojisi, şu ana kadar en güçlü teknoloji olduğunu kanıtlamıştır ve neredeyse teorik limitine ulaşmıştır. Günümüzde özellikle lityum iyon pillerin geliştirilmesi üzerine çalışan halen birçok ticari firma ve devlet kurumu bulunmaktadır. Lityum iyon piller halen yenilenebilir enerji için umut verici sistemler olsalar da spesifik enerji depolama miktarları fosil yakıtlardan çok daha düşük kalmaktadır.

Gelecek nesil yüksek enerji yoğunluklu şarj edilebilir pil elde edebilme uğraşı metal-hava pilleri üzerinde büyük ilgi uyandırmıştır. İlk lityum-hava sistemi 1976 yılında bildirilmesine rağmen, ancak 90'lı yılların sonlarında susuz bir lityum-hava hücresinin çalışma prensibi ispat edilmiştir ve enerji depolama cihazları için bu umut vaadeden sistemi geliştirmeye olan ilgi artmıştır. Katot reaksiyonu oksijenin indirgenmesiyle olan metal-hava pilleri, katot aktif malzemesi pilde depolanmadığı ve hava atmosferinden sağlandığı için yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Teorik olarak bu enerji yoğunluğu fosil yakıtlarla elde edilen enerji yoğunluğuna yakın bir seviyededir ve gelecek yıllarda enerji depolama için umut verici olarak görülmektedir.

Lityum hava pilleri her ne kadar umut verici sistemler olsa da halen optimize edilmesi gereken birçok hususu da içermektedir. Bunlara örnek olarak, uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, hava ortamından nemin arındırılarak hücre içerisine aktarılması, yüksek çevrim kararlılığı düşük maliyet gibi hususlar örnek olarak verilebilir.

Bu zorluklar arasında lityum hava pillerinin ticari olarak kullanılmasının önündeki en büyük engel hiç şüphesiz oksijenin karakteristik agresif özelliğinden kaynaklanan lityum hava pillerinin çevrimsel kararsızlığı gelmektedir. Lityum hava pilleri şarj edilebilir olarak kullanılacaklar ise bu kararsızlığın çözülmesi gerekmektedir.

Kararsızlığın büyük bir bölümü oksijene karşı aşırı duyarlı ve genellikle düşük kararlılığa sahip elektrolitlerden kaynaklanmaktadır. Lityum hava pilleri nispeten yeni bir teknoloji olduğundan performanslarının geliştirilmesi bakımından bazı ortak özellikler göz önüne alınarak temel oluşturulması açısından lityum iyon teknolojisinden özellikle de elektrolit geliştirilmesi sebebiyle birçok kez faydalanılmıştır. Bu yöntem kimi zaman olumlu sonuç verse de, mekanizmalarındaki farklılıklar nedeniyle bu pillerde kullanılan elektrolitlerin performansları yönünden büyük farklılıklar gözlemlenmiştir. Son yirmi yılda susuz elektrolitler geniş çaplı araştırılmaktadır. Lityum-hava pilleri için susuz elektrolitlerle ilgili yapılmış çalışmalarda organik karbonatlar üzerinde yoğunlaşmış fakat daha sonra oksijen indirgeme ürünleri tarafından nükleofilik saldırıya duyarlı olduğundan uygun olmadığı görülmüştür. Uzun süreli çalışan pilleri desteklemek için geniş elektrokimyasal

pencerede düşük yanıcılık ve düşük buhar basıncı özelliklerine sahip iyonik sıvılar gibi elektrolitler gerekmektedir. Buna rağmen iyonik sıvılar, düşük Li^+ transfer sayısı, lityum tuzu çözünürlüğü ve nem duyarlılığı gibi özelliklere sahip olduğundan, uzun kullanımlı şarj edilebilir lityum hava pillerinin pratik olarak geniş çaplı kullanılması yönünde hala bazı eksikliklere sahiptir. Sıvı elektrolitlere bir alternatif olarak, camsı seramiklerden veya polimerlerden katı halde elektrolitler üretilmiş olup, uçucu aynı zamanda yanıcı organik çözücülere göre iyi bir alternatif oldukları düşünülmüştür. Buna rağmen düşük iyonik iletkenlikleri hala bir problem oluşturmaktadır. Alkil karbonatlardan daha kararlı olduğu kanıtlanan eterler özel ilgi görmüşlerdir. Yine de çevrim sonrası deşarj ürünleri ve karbon yüzeyi, organik elektrolit, oksijen indirgeme ürünleri arasındaki parazit reaksiyonlar sebebiyle elektrolitin kararsızlığından kaynaklanan kapasite kayıpları gözlenmiştir.

Özellikle lityum hava pillerinde elektrolit geliştirilmesi son zamanlarda üzerine yoğunlaşılacak konulardan biri olmuştur. En yüksek verimler susuz elektrolitlerden elde edilmiştir. Buna ek olarak, yüksek kapasite, yüksek çevrim ömrü, yüksek yapısal kararlılık özelliklerinin ortalama bileşkesi alındığında tetra etilen glikol dimetil eter (TEGDME) lityum hava pillerinde üzerinde yoğunlaşılacak en önemli çözücülerden biridir. Her ne kadar bu çözücü yüksek kararlılık gösteriyor olsa da katotta lityum hava pillerinin deşarj sırasında karakteristik ürünü olan Li_2O_2 ve LiO_2 oluşması sonucu şarj potansiyelinin artmasıyla kararsız hale gelmekte ve çözünmektedir. Çözünen elektrolit ise daha sonra bu tuzlar ile birlikte geri dönüşümsüz deşarj ürünleri oluşturarak katot gözeneklerini tıkamakta ve pil çalışamaz hale gelmektedir. Bu şekilde, hücre içerisinde gerçekleşen sınırlamaların göz önüne alınmasıyla elektroliti ve dolayısıyla pil verimini kısıtlayan problemlerin üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında lityum hava pillerinde kullanılan tetra etilen glikol dimetil eter (TEGDME) esaslı solvent ve lityum hekza floro fosfat (LiPF_6) tuzundan oluşan elektrolitler üretilmiş ve içerisine silisyum dioksit (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3), poli etilen oksit (PEO) ve TFPFB ilaveleri eklenerek bu sayede kararlılığının artırılması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2. PİL TEKNOLOJİSİ VE PİL ÇEŞİTLERİ

2.1. Pillerin Özellikleri

Piller kimyasal enerjiyi depolayan ve elektriksel halde kullanımını mümkün kılan cihazlardır. Elektrik direkt olarak depo edilemediği için, bir depolama yönteminden faydalanmak gereklidir. Bunun için olası yöntemler, elektrik enerjisinin potansiyel enerjiye, kinetik enerjiye, termal enerjiye ya da kimyasal enerjiye dönüştürülmesini kapsamaktadır. Piller aktif malzemelerin içerdiği kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları sonucunda direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürürler. Temel olarak bir elektrokimyasal hücre (pil) bir elektrolit ortamı içerisinde bulunan pozitif elektrottan (katot) ve negatif elektrottan (anot) oluşmaktadır. Bahsedilen elektrotlar bir dış iletken ile birbirine temas haline geçtiğinde, pil içerisinde kimyasal reaksiyonlar gelişir. Bir pil gereken voltaj ya da kapasitenin sağlanması için birden fazla elektrokimyasal hücrenin seri ya da paralel bağlanmasından meydana gelebilir [1].

Pillerin kullanımının yaygınlaşmasının altındaki sebepler farklı boyutlarda üretilebilmeleri, elektriksel enerjiyi anında kullanılabilir kılmaları, tek ya da daha fazla kullanıma uygun tiplerinin var olmasıdır. Bahsedilen en son özellik pillerin iki geniş kategoride sınıflandırılmasında ana sebep olmuştur:

(i) Birincil piller; bu piller kimyasallardan tek bir sefer faydalanmayı sağlar ve tek kullanımlık olan pillerdir. (ii) İkincil piller; bu piller şarj edilebilir ve tekrar tekrar kullanılabilen pillerdir. İkincil pillerin şarj işleminde elektrik kullanımı ile pildeki kimyasallar orijinal hallerine geri dönerler böylece yeni bir deşarj için hazır duruma gelmiş olurlar. İkincil pillerin şarj-deşarj çevrimleri pil tükenene yada şarj depolama kapasitesi pratik değerin altına düşene kadar devam ettirilebilir. Bu piller akümülatör

olarak adlandırılmakla beraber günümüzde ikincil piller için en fazla kullanılan isim “şarj edilebilir piller”dir.

Günümüzde Voltaik Hücreler olarak bilinen, ilk gerçek pil 1800 yılında Alessandro Volta tarafından keşfedilmiştir [1]. Voltaik hücreler tuzlu su ile ıslatılmış bezlere sarılı bakır ve çinko disklerden meydana gelmektedir. Sonrasında pil üzerine yapılan çalışmalar daha da artmış ve 19. yüzyılın sonuna kadar Daniell Hücreleri, Grove Hücreleri, Gravity Hücreleri, Leclanche Hücreleri ve Çinko-karbon Hücreleri geliştirilmiştir. Günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan çeşitli birincil piller ve özellikleri Tablo 2.1’ de özetlenmiştir [2].

Tablo 2.1. Birincil pil hücreleri ve bileşenleri [2]

Pil Çeşitleri	Anot	Katot	Elektrolit
Çinko – Karbon (Leclanche)	Zn	MnO ₂	NH ₄ Cl ve ZnCl ₂ (sıvı çözelti)
Çinko – Karbon (Çinko Klorür)	Zn	MnO ₂	ZnCl ₂ (sıvı çözelti)
Mg/ MnO ₂	Mg	MnO ₂	MgBr ₂ ve Mg(ClO ₄) (sıvı çözelti)
Zn/Alkalin/MnO ₂	Zn	MnO ₂	KOH ya da NaOH (sıvı çözelti)
Cd/HgO	Cd	Hg	KOH (sıvı çözelti)
Zn/Ag ₂ O	Zn	Ag ₂ O/AgO	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Çinko/Hava	Zn	O ₂ (hava)	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Li/SO ₂	Li	SO ₂	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Li/MnO ₂	Li	MnO ₂	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)

İlk şarj edilebilen piller Raymond Gaston Planté tarafından 1860 yılında icat edilen çinko-asit pillerdir [2]. Bu piller çoğu araçta halen motorların ateşlenmesi için kullanılan pillerdir. Nikel oksit pozitif elektrottan ve demir ya da kadmiyum negatif elektrottan oluşan şarj edilebilir alkalin elektrolit piller 19. yüzyılın sonlarında icat

edilmişlerdir. Plante bu pili, iki adet çinko plaka kullanarak üretmiştir ve burada plakaların birbirine olan temasını kauçuk şeritler kullanarak engellemiştir. Geçen yüz elli yılda bu piller daha da geliştirilmiştir ve günümüzde otomobillerde akü olarak kullanılmaya devam etmektedir.

Alkalin ikincil piller ise kullanımı oldukça yaygın olan pillere diğer bir örnektir. Yapısal olarak incelendiğinde KOH ya da NaOH gibi sıvı elektrolit içerirler. Kurşun asit pilleri ile karşılaştırıldığında bu pillerde elektrolit ile elektrotlar arasında çok daha düşük seviyede etkileşime girildiği bilinmektedir [2]. Ticari olarak piyasada bulunan alkalin pillere örnek olarak nikel-kadmiyum, nikel-demir, gümüş-çinko ve nikel-çinko pilleri verilebilir. Bu tür pillerin hücre bileşenleri Tablo 2.2' de sunulmuştur [2]. Bu tür pillerin ticari olarak en yaygın kullanım alanı bulmuş olanı Nikel-Kadmiyum pilleridir. Yüksek oranda hafıza etkisi ve kadmiyum metalinin zehirleyici etkisi bulunmasına karşılık yüksek kapasite değerlerine sahip olmasından dolayı özellikle taşınabilir elektronik cihazlarda yoğun olarak tercih edilmiştir [3].

1980'lerin sonunda ise, nikel-kadmiyum pillerine benzeyen nikel-metal hidrür pilleri (Ni-MH) geliştirilmiştir. Bu pillerde kadmiyum metali hidrojen absorplayabilen bir metal ile değiştirilmiştir [4]. Yaklaşık 2-3 kat daha yüksek spesifik enerjiye sahip olması, daha düşük hafıza etkisi göstermesi ve herhangi bir zehirleyici etkisi olmaması nedeni ile nikel-kadmiyum pillerin yerini tamamen almıştır.

Günümüzde özellikle "Hibrit Elektrikli Araç" uygulamalarında Ni-MH pilleri kullanılmaktadır. Bu tür piller kullanılarak üretilmiş ilk elektrikli araç ise 1997 yılında Toyota tarafından Prius modeli ile piyasaya sunulmuştur. 2001 yılı itibari ile de bu model tüm dünya ülkelerinde piyasaya sürülmüştür [5]. Ni-MH pillerin ticari başarılarının temel nedeni, daha basit şarj işlemlerine sahip olması ve daha ekonomik olmalarıdır [10].

Lityum iyon piller son yirmi senede epey bir yol kaydederek hemen hemen bütün taşınabilir elektronik cihazlar için enerji depolamada diğer pil sistemlerine kıyasla üstün bir durumdadır. 1991 yılında, Sony ilk ticari lityum iyon pili LiCoO₂ katot ve grafit anot malzemelerini kullanarak geliştirmiştir [6,7]. Lityum iyonlarının tabakalı

LiCoO₂ yapısı içerisinde konuk edilmesi 1980'lerin başında Goodenough ve grubu tarafından, grafitin lityum ile tersinir reaksiyonlar vermesi ise Besenhard ve grubu tarafından 1976 yılında keşfedilmiştir [8, 9]. Grafit ile lityumun tersinir elektrokimyasal reaksiyonlar göstermesi ilk lityum iyon pil olan MoS₂/Li'deki lityumun dendritik büyümesinden kaynaklanan problemlerin de ortadan kalkmasını sağlamıştır [8]. Son yirmi yılda yapılan çalışmalar göz önüne alındığında lityum iyon pillerde önemli başarılar elde edilmiştir.

Tablo 2.2. İkincil pil hücreleri ve bileşenleri [10]

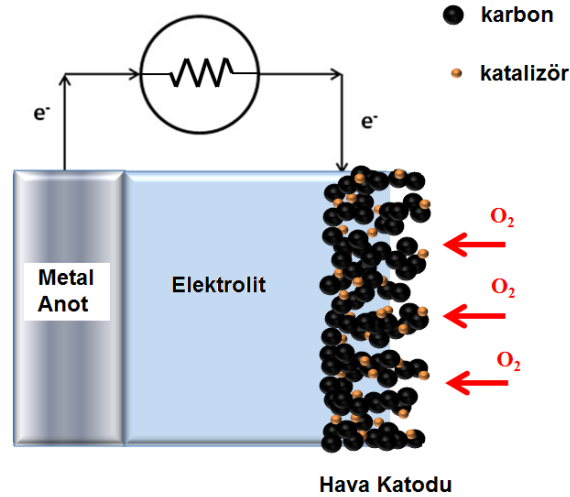
Pil Çeşitleri	Anot	Katot	Elektrolit
Kurşun – Asit	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄ (sıvı çözelti)
Nikel – Kadmiyum	Cd	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Nikel – Demir	Fe	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Nikel – Çinko	Zn	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Gümüş – Çinko	Zn	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Gümüş – Kadmiyum	Cd	AgO	KOH (sıvı çözelti)
Nikel – Hidrojen	H ₂	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Nikel – Metal Hidrür	Metal Hidrür	NiOOH	KOH (sıvı çözelti)
Zn/MnO ₂	Zn	MnO ₂	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Lityum İyon	C	LiM _x O _y	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Metal Hava (geliştirilmekte)	Li, Na, Mg vb.	C	Susuz Çözücü (Tuz Çözeltisi)

Gelecek nesil yüksek enerji yoğunluklu şarj edilebilir pil elde edebilme uğraşı metal-hava pilleri üzerinde büyük ilgi uyandırmıştır. Katot reaksiyonu oksijenin indirgenmesiyle olan metal-hava pilleri, katot aktif malzemesi pilde depolanmadığı ve hava atmosferinden sağlandığı için yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bir pil için

lityum metali, yüksek özgül kapasitesinden dolayı (Li için 3842 mAhg^{-1} , Zn için 815 mAhg^{-1}) cazip bir anot malzemesidir [10].

2.2. Metal Hava Pilleri

Son zamanlarda metal hava pilinin keşfi, bu alana çok ilgi uyanmasına sebep oldu. Metal hava pilleri metal anot ile aktif katot malzemesi olan oksijenin arasında gerçekleşen kimyasal indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarıyla elektrik enerjisini elde eder. Aktif katot malzemesi oksijenin pilde depolanması gerektiği için pilin kütlesi azalırken yüksek enerji yoğunluğu elde edebilmektedir.



Şekil 2.1. Lityum metal hava pili için örnek hücre yapılandırması [11]

Çinko (Zn), Alüminyum (Al), Magnezyum (Mg) ve Lityum (Li) gibi alkali ya da toprak alkali metaller metal hava pillerinde anot olarak kullanılmaktadır. Birincil çinko hava pilleri başarılı bir şekilde geliştirilmiş ve buton tipli birincil piller olarak işitme cihazlarında ticari olarak kullanım alanları bulmuşlardır. İkincil çinko hava pili (çinko hava yakıt hücresi) ise bunları ilgi çekici yapan yaklaşık 1090 Whkg^{-1} civarında spesifik enerji yoğunluğuna sahiptir. Alüminyum ve magnezyum hava pilleri de aynı zamanda sulu tuz çözeltisi sisteminde askeri uygulamalar için geliştirilmektedir. Günümüzde çinko, alüminyum ve magnezyum hava pillerinin elektriksel olarak tekrar şarj edilebilir sistemler olarak kullanımları ile ilgili araştırma-geliştirme çalışmaları

sürdürülmektedir. Ancak deşarj edilen anot ve harcanan elektrolit nedeni ile taze metal elektrot ve elektrolitle değiştirilmesi bu sistemleri “yakıt eklemeli” yapmaktadır [11].

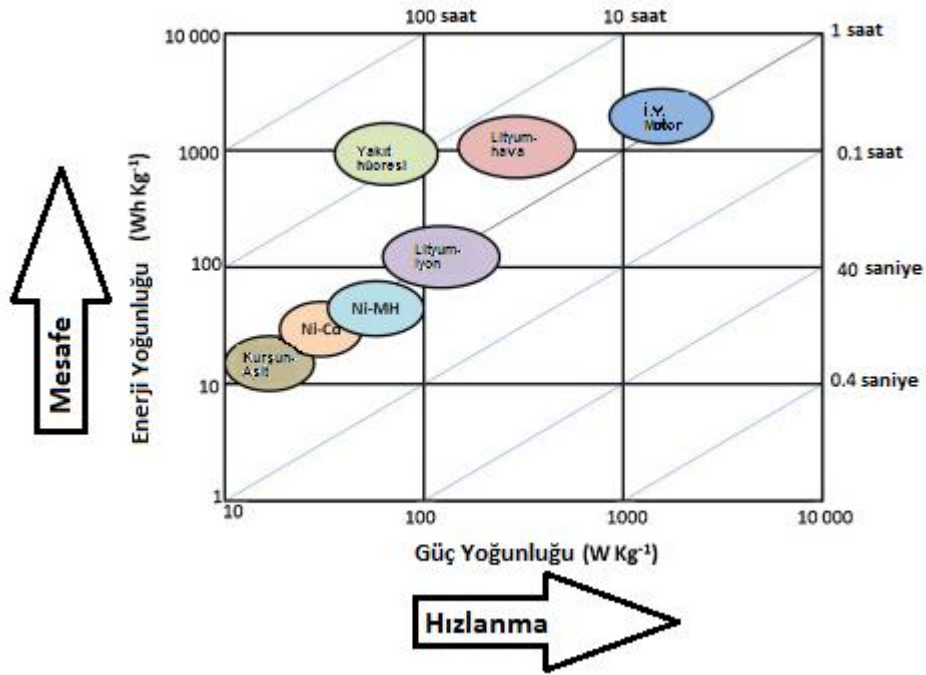
Tablo 2.3. Metal hava pillerine ait özellikler [14]

Metal Hava Pilleri	Teorik Açık Devre Potansiyeli (V)	Teorik Spesifik Enerji (Wh/kg)	
		Oksijen Dahil	Oksijen Hariç
Li/O ₂	2.91	5200	11140
Na/O ₂	1.94	1677	2260
Ca/O ₂	3.12	2990	4180
Mg/O ₂	2.93	2789	6462
Zn/O ₂	1.65	1090	1350

Bu gelecek vaadeden metal hava pil adayları arasında en ilgi çekicisi olanı lityum hava pildir. Çünkü lityum hava pili 2.91 V gibi yüksek açık devre potansiyeline (OCV), 5200 Whkg⁻¹ gibi metal hava pilleri arasında en yüksek ve sıradan bir lityum iyon piline oranla ise 9.8 kat daha fazla spesifik enerjiye sahiptir. Oksijen havadan gelen sınırsız bir kaynak olarak düşünülebilir ve bu durumda pil kapasitesinin teorik olarak sınırlandırılması sadece lityum anot tarafından olmaktadır [11].

2.3. Lityum Hava Pilleri

İlk lityum-hava sistemi 1976 yılında bildirilmesine rağmen [12], ancak 90’lı yılların sonlarında susuz bir lityum-hava hücresinin çalışma prensibi ispat edilmiştir [13] ve enerji depolama cihazları için bu umut vaadeden sistemi geliştirmeye olan ilgi artmıştır. İlk zamanlar sulu bir alkali çözelti lityum hava pili için elektrolit olarak uygulandı. Fakat daha sonra lityum ile suyun yüksek reaktif özellik göstermesinden olayı gerçekleştiren bazı parazitik reaksiyonların ortaya çıktığı gözlemlendi. Bu parazitik reaksiyonlar yalnızca lityum hava pilinin etkisini azaltmakla kalmayıp ciddi güvenlik problemlerine yol açmakta olduğu görüldü. Lityum hava pillerindeki problemlere rağmen artan ilgi ve araştırmalarda halen lityum oksijen (lityum hava yerine) pillerinin altında yatan temel bilimsel prensiplere odaklanılmaktadır.



Şekil 2.2. Çeşitli enerji uygulamaları için Ragone haritası [14]

Ragone haritası (Şekil 2.2) lityum hava pilinin yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Oksijen katodu aktif materyal pilde depo edilmeyip ortamdan alındığından pilin toplam hacminde dikkat çekici bir azalma sağlanmaktadır. Li/O₂ redoks çifti diğer bilinen uygulanabilir redoks çiftleri arasındaki en yüksek enerji yoğunluğuna ve pratik pillerin enerji yoğunluğunu önemli ölçüde artırma potansiyeline sahiptir. Tam geliştirilmiş ve optimal seviyede paketlenmiş Li-hava pilleri 2000 Wh/kg değerindeki spesifik enerji miktarını aşabilirse, Tablo 2.4 deki benzinin daha yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahip olabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte sadece %20 verimle pratik enerji yoğunluğu Li-hava pillerine kıyasla sönük kalmaktadır [14]. Metal hava pilleri için spesifik enerjiler Gibbs'in enerji formülü kullanılarak şu şekilde hesaplanmıştır;

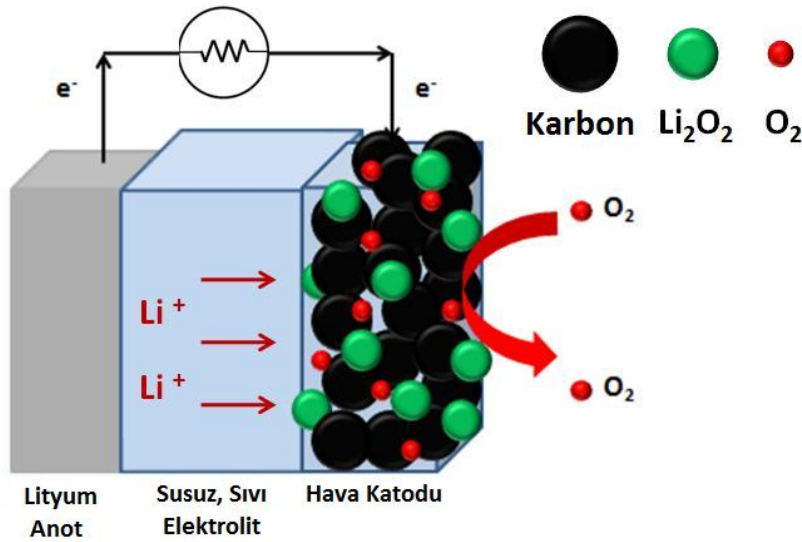
$$\Delta G^0_{reaksiyon} = \sum \Delta G^0_f(\text{ürünler}) - \sum \Delta G^0_f(\text{tepkimeye girenler}) \quad (2.1)$$

Tablo 2.4. Bazı sistemlerin pratik ve teorik enerji kapasiteleri [11]

Sistem	OCV (V)	Spesifik Kapasite Wh/kg	
		Teorik	Pratik
Lityum iyon	4.1	500-1000	250-350
Kurşun asit	1.6	252	35
Ni – Cd	1.35	244	45
Na – S	2.1	791	80
Ni – MH	1.35	278	90
Benzin	-	12000	2400

2.4. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi

Pratikte oksijen pil içerisinde depo edilmez ki bu durum pil boşaltıldıkça ağırlığı artsada, pilin teorik spesik kapasitesini 11,140 Wh/kg'a çıkarır. Lityum hava pilleri temel olarak katot, anot, elektrolit ve separatörden meydana gelir. Şekil 2.3 Li-hava pilinin şematik bir örneği olarak yer almaktadır.

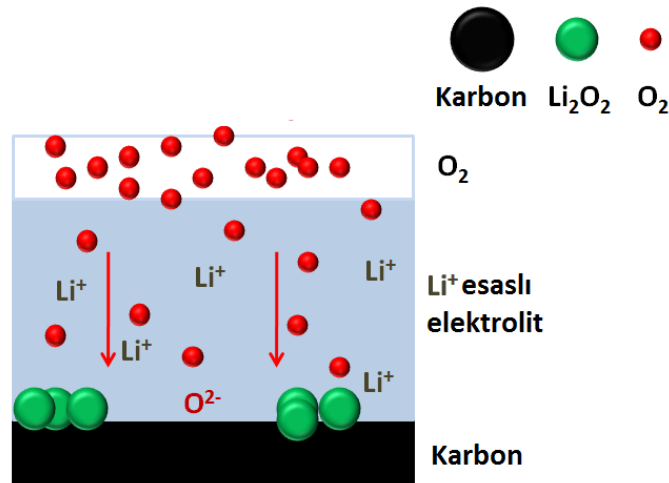


Şekil 2.3. Lityum hava pilinin deşarj işlemi [11]

Lityum metali anotta katoda doğru göç eden Li^+ iyonlarını oluşturmak için okside edilir. Anottaki oksidasyon reaksiyonunda oluşmuş elektronlar, yükteki işi gerçekleştirebilmek için bir dış çevrenin içinden geçerler ve anottan göç etmiş Li^+ iyonlarının elektrokimyasal reaksiyonunu tamamlamak için katoda geri dönerler. Oksijen var olan elektronları alarak indirgenirken, aynı zamanda Li^+ iyonlarının LiO_2 , Li_2O_2 , Li_2O ürünlerinden herhangi birinin oluşmasına kaynaklık eder [11].

Geleneksel bir lityum hava pilindeki katot, pilin deşarj ve şarj işlemleri sırasında Li 'un interkalasyonu ve ayrışması için boş alanlar da sağlamaktadır. Lityum hava pili için katot aktif malzemesi katotta depolanmayan, hava atmosferinden elde edilen oksijendir. Lityum esaslı susuz elektrolit sistemde oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) şu adımlardan oluşmaktadır (Şekil 2.4.):

1. Katalizör/elektrot yüzeyine dış atmosferden oksijen difüzyonu.
2. Katalizör yüzeyinde oksijen adsorpsiyonu.
3. Oksijen moleküllerine anottan elektron transferi.
4. Oksijen bağının zayıflaması ve kopması.
5. Katı ürün olan LiO_2 veya Li_2O_2 oluşumu.



Şekil 2.4. Susuz elektrolitli bir lityum hava hücresinde oksijen indirgenme reaksiyonu [11]

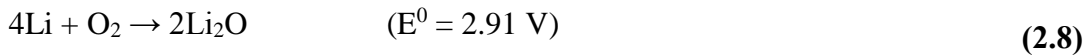
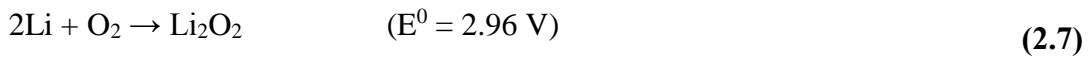
Susuz bir lityum hava hücresindeki oksijen indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanabilir:



Raman spektroskopisi Li^+ esaslı susuz elektrolitin bulunması durumunda daha sonra Li^+ katyonu ile bağ yaparak elektrot yüzeyinde LiO_2 şeklinde birikecek O_2^- süper oksitinin ilk olarak oluştuğuna doğrudan kanıt sağlamıştır. Oluşan lityum süper oksit (LiO_2) kararsız olup daha sonra Li_2O_2 'ye dönüşmektedir. Yapılan çalışmalar bu dönüşümü doğrulamaktadır:



Bu durumda susuz elektrolite sahip bir lityum hava pili için tam denklem şu şekilde olacaktır:



Deşarj ürünü olan Li_2O_2 susuz elektrolit içerisinde çözünmez. Li_2O_2 katılarının gözenekli hava katodu üzerinde çökmesi gözenekliliği düşürecek ve hava katodunu tıkayacaktır. Ayrıca çözünmez deşarj ürünlerinin birikmesi katalizör yüzeyini bloke edebilir ve elektrokimyasal olarak pilin pasifleşmesine neden olabilir [14].

Katalizörlere ve elektrolit çözücüsüne bağlı olarak lityum hava pilinde çeşitli ürünler oluşabilir. Bugüne kadar yapılan çalışmalar sadece Li_2O_2 'nin deşarj sırasındaki dekompozisyonu pilin tekrar şarj edilebilirliğini gösterdiği bulunmuştur. Diğer bir deyişle Li_2O_2 pratik bir tekrar şarj edilebilir hava pilinin ön koşuludur [11]. Güncel olarak yapılan yüzey arttırılmış Raman spektroskopisi (SERS) ve diferansiyel

elektrokimyasal kütle spektroskopisi, Li_2O_2 'nin oksijen ürünü oluşturacak şekilde oksidasyonunun dekompozisyon yoluyla oluştuğunu göstermiştir (reaksiyon 2.9).



2.5. Lityum Hava Pilinin Bileşenleri

Anot elemanı elektrokimyasal reaksiyonlar (deşarj) sırasında elektron kaybederek yükseltgenir. Katottaki aktif malzeme (oksijen) ise anodun kaybettiği elektronları kabul ederek indirgenir. Elektrolit iki elektrotun arasında bağlantı görevi görerek şarj transferini sağlamaktadır [1]. Hücre elektrotları gözenekli zar tarafından birbirinden ayrılmaktadır. Separatör adı verilen bu zar her iki elektrota şarj geçişine izin vermekte aynı zamanda anot ve katodun temasını keserek hücrenin kısa devre yapmasına engel olmaktadır. Elektronların meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda hücrenin bir tarafından diğerine hareket etmesi ile elektrik üretilmiş olur [15].

Olası elektrot malzemelerinin birçok özelliği bünyesinde bulundurmaları gerekmektedir. Bu özellikler elektrot malzemelerinin seçimi ve geliştirilmesinde rehberlik görevi görmektedir [16, 17]. Yüksek kapasiteyi mümkün kılabilmek için malzemelerin mümkün olan en yüksek sayıda lityum iyonu ile etkileşime girmeleri gerekmektedir. Ayrıca uzun çevrim ömrü, yüksek kulombik verimlilik ve yüksek enerji verimliliği için lityum atomlarının giriş çıkışı sırasında az miktarda yapısal değişime uğraması gerekmektedir. Yüksek hücre voltajının ve yüksek enerji yoğunluğunun sağlanabilmesi için lityum değişim reaksiyonlarının lityuma kıyasla yüksek potansiyelde meydana gelmesi gerekmektedir. Bir hücre şarj veyadeşarj olduğunda bir elektron, pozitif elektrottan ayrılır ya da pozitif elektrota geri döner. Bu işlemin yüksek hızda gerçekleşebilmesi için malzemenin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olabilmesi ve yüksek Li^+ hareketliliğine izin vermesi gerekmektedir. Aynı zamanda malzemenin hücrenin diğer elemanları ile uyumlu olması, özellikle elektrolit içerisinde çözünmemesi gereklidir [9, 10].

2.5.1. Anot

Lityum metali geçerli anot malzemesi olarak lityum hava pilleri için kullanılmaktadır. Anotta elektrokimyasal potansiyel her oksidasyon için lityumu elektron vermeye zorlamaktadır. Lityum diğer metal hava pil anotlarına kıyasla en yüksek spesifik kapasiteye sahiptir. Birkaç sorun bu tip pilleri etkilemektedir. Aprotik hücrelerde şarj/deşarj sırasında lityum tuzları anot üzerine çökelir ve sonrasında bu tuzlar yüzeyde kaplanarak lityum ve elektrolit arasında bir bariyer oluşturur. Bu bariyerin korozyonu önlemesi bir avantaj olsa da anot ile elektrolit arasındaki reaksiyon kinetiklerini engellemesi ise istenmeyen bir durumdur. Katı-elektrolit arayüzündeki (SEI) kimyasal değişim, akımın bir noktadan diğer noktaya değişmesine yol açabilmesi nedeni ile yüzey boyunca değişen bir fiziksel sonuç da doğurabilmektedir. Dengesiz akım dağılımı dal şeklinde dendritik büyümeye sebep olabilmekte ve tipik olarak anot ve katot arasındaki mesafenin azalmasına, ileri düzeydeki bu tür oluşum ise kısa devrelere yol açabilmektedir.

Genel olarak tüm susuz elektrolitler lityum ile reaksiyona girerler ve anot yüzeyinde bir film tabakası oluştururlar. Burada önemli olan nokta elektrolitlerin elektrot yüzeyinde sonradan gerçekleşecek reaksiyonları önleyici pasifleştirici bir tabaka oluşturmasıdır ve bu tabakanın yeterli esneklikte ve anoda tümleşik olarak lityum anodunu koruması gerekmektedir. Uygun anot tabakası aynı zamanda dendritler oluşturmadan düzgün lityum kaplanmasını sağlayacak yeterli Li^+ iletkenliğine sahip olmalıdır. Lityum metalin polar bir aprotik çözücü ile teması lityum metalinin korozyonunu yavaşlatan organik çözücülerin indirgeyici ayrışma reaksiyonları tarafından anlık SEI (katı-elektrolit arayüzü) tabakası oluşumuna sebep olur. Bazı susuz elektrolitler lityum metal çevrimine izin verir fakat lityum ayrışması sıklıkla dendrit oluşumuyla (son olarak anot katot arasında kısa devreyle sonuçlanan) ilişkilendirilir [18].

Elektrolit-lityum arayüzeyinde azot, karbon dioksit, su ve oksijenin bulunması beklenebilir; bu maddeler hava katodu boyunca hücre içerisine nüfuz edebilir ve elektrolit üzerinden anoda doğru geçebilir. Bu ise yukarıda göz önüne alınan tüm olaylara ek olarak, lityum anodun bu kirleticilerle reaksiyona girebileceği [19], ve

ayrıca oksijen ve suyun anotta elektrolitle reaksiyona katılabileceği anlamına gelmektedir. Bu reaksiyonlar üzerine yapılan tek detaylı çalışma lityum anodundaki oksijenin yüzeyindeki elektrolit içindeki eter ve glim ile reaksiyonlarının söz konusu olabileceğini göstermektedir [20]. Diğer susuz elektrolitlerin de lityumun yapısındaki oksijen ile bu şekilde bir etkileşime yatkın olduğu varsayımı çıkarılabilir. Bu bağlamda, CSE (seramik katı elektrolit) ve SPE (katı polimer elektrolit) oksijen, azot ve karbon dioksitin lityum anoda doğru yönelmesini engelleyeceği için cazip gözükmemektedir. Ayrıca seramik katı elektrolitin çoğu su geçişine izin vermeyecektir. Bu özellik sulu elektrolitli lityum hava hücrelerinin bulunması durumu göz önüne alındığında çok önemlidir. Ayrıca seramik katı elektrolitler dendrit oluşumunu önlemede mekanik olarak polimer elektrolitlerden daha dayanımlıdır [21, 22].

2.5.2. Katot

Katotta lityum iyonların oksijen ile yeniden birleşmesiyle indirgenme gerçekleşir. Mezoporoz karbon katot malzemesi olarak metal katalizörlerle birlikte kullanılmıştır. Metal katalizörler karbon elektrot içerisine katılarak oksijen indirgenme kinetiklerini arttırmakta ve katodun spesifik kapasitesinde bir artış gözlemlenmektedir [23]. Mangan (Mn), kobalt (Co), rutenyum (Ru), platin (Pt), gümüş (Ag) ya da kobalt ve manganın bir karışımı metal katalizörler olarak düşünülmektedir. Bazı şartlar altında mangan katalizörlü katotlar 3137 mAh/g spesifik kapasite ile en iyi performans sergilenmiş ve kobalt katalizörlü katotlar ile 2414 mAh/g lik en iyi ikinci performans elde edilmiştir [17].

Lityum hava hücre performansı katotta gerçekleşen reaksiyonların etkisiyle kısıtlanmakta, çoğu hücre potansiyelinin düşüşüne neden olmaktadır [19]. Katottaki en büyük engel çok yavaş ilerleyen oksijen indirgenmesi, yavaş oksijen difüzyonu ve elektrolitteki düşük oksijen çözünürlüğü gibi ağır gerçekleşen katot kinetikleridir. Diğer bir büyük problem ise susuz elektrolit içerisinde oksijen indirgenmesi gerçekleşirken LiO_2 ve/veya Li_2O_2 redoks ürünlerinin oluşmasıyla katot gözeneklerini tıkamasıdır. Çökelmeler menfezlerin gözeneklerini tıkamasıyla büyük orandaki gözenek hacmi hala yüklenilebilecekken deşarjın sona ermesine neden olmaktadır [24]. Katalizör olması durumunda Li_2O_2 'nin oksitleneceği ve uygulanan yüksek tekrar

şarj etme potansiyellerinde oksijen yükseltgenme reaksiyonuna uğrayacağı yönünde bazı kanıtlar elde edilmiştir.

2.5.3. Seperatör

Lityum hava pillerde kullanılan separatörlerin temel fonksiyonu anot ve katodun birbirlerine temasını engellemek ve iyon geçirgenliğini sağlamaktır. Anot katot temasının engellenmesi, hücrenin kısa devre olmasını engellemek ve aynı zamanda akımın pilden geçişi sırasında devreyi tamamlayan iyonik yük taşıyıcılarının hızlı olarak iletimini sağlamak için gereklidir [10].

Separatör seçimini etkileyen önemli özellikler şu şekilde özetlenebilir [9]:

- a. Elektriksel olarak yalıtkan olmalıdırlar.
- b. Elektrolit direnci (iyonik) minimum olmalıdır.
- c. Mekanik ve boyutsal kararlılık arz etmelidir.
- d. İki elektrolit arasındaki partiküllerin ve koloidal türlerin yer değiştirmesine karşı etkin bariyer oluşturmalarıdır.
- e. Elektrolitle, elektrot malzemeleri ile hücre içerisindeki diğer bileşenler ile kimyasal reaksiyona girmemelidir.
- f. Separatör elektrolit tarafından kolayca ıslatılmalıdır.
- g. Kalınlık ve diğer özellikleri homojen olmalıdır.

2.5.4. Elektrolit

Lityum-hava sistemi için üçü sıvı elektrolit olan; susuz (aprotik organik çözücüler, iyonik sıvılar), aprotik-sulu sistem karışımı ve bileşik (mühendislik yapımı) elektrolitler ve dördüncüsü tamamen katı elektrolitler olmak üzere 4 muhtemel düzenleme öne sürülmüştür [25]. Tüm tasarımlar metalik lityum anot, iyonik iletken bir ara yapı (elektrolit) ve genel olarak katalizör kaplı karbon partikülleri ile geniş yüzey alanına sahip olan gözenekli hava katodundan oluşmaktadır.

Susuz elektrolit çözücülerinin uygunluğu oldukça geniş olmasına rağmen, lityum tuzlarının seçimi oldukça sınırlıdır. Düşük şarj yoğunluklu iyonlar genellikle büyük

kütleli anyonlar ve/veya katyonlar ile eşleştirildiğinde iyi şarj çözünürlüğüne ve ayrıştırmaya neden olurlar. Lityum çoğunlukla I^- , Br^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , RCO_2^- gibi büyük kütleli anyonlarla eşleştirilir. Çoğu lityum tuzları lityum iyonunun küçük iyonik yarıçapına bağlı olarak oldukça zor çözünmektedir. Uygun adaylar genellikle şarjı iyon boyunca dağıtmasıyla, temelde PF_5 tarafından kararlı hale getirilen F^- 'in yer aldığı PF_6^- gibi geniş anyonlara dayanmaktadır. $LiPF_6$ dielektrik çözücülerde genellikle daha iyi ayrıştırır ve çözünür. Çözücünün çözme gücü özellikle elektrokimyada karmaşıktır. Dielektrik sabiti polariteyi ölçmenin birincil yolu olsa da asitlik, bazlık ve yapı da çok önemli olabilmektedir [14].

Lityum tuz kriterleri:

- Lityum tuzlar susuz çözücüde tamamen çözülmeli ve ayrışmalıdır.
- Anyon katot potansiyeline inert ve kararlı olmalıdır.
- Anyon ve katyonlar elektrot malzemesi ve seperatörler gibi hücre bileşenlerine karşı inert olmalıdır.
- Termal olarak kararlı kalmalıdır.

Sulu elektrolitin ayrışması, önemli oranda yüksek lityum korozyonuna ve lityumun su ile olan reaksiyonundan kaynaklanan H_2 oluşumuna bağlı ciddi güvenlik endişelerine sebep olmaktadır. Anot parazit reaksiyonlardan korunana kadar sulu lityum-hava pillerinin araştırılması ve geliştirilmesi engellenmiştir. Bu yolla ilişkili bir sistemde lityumun metal anot olduğu (aprotik elektrolitle temas halinde olan) ve gözenekli katodun (sulu elektrolitle temas halinde olan) ve aralarında lityum iyonik iletken bir seramik ayracın birlikte oluşturduğu karma bir elektrolit sistem geliştirilmiştir [18].

Son yirmi yılda susuz elektrolitler geniş çaplı araştırılmaktadır. Lityum-hava pilleri için susuz elektrolitlerdeki geçmiş çalışmalarda organik karbonatlar üzerinde yoğunlaşmış fakat daha sonra oksijen indirgeme ürünleri tarafından nükleofilik saldırıya duyarlı olduğundan uygun olmadığı görülmüştür [26-30]. Uzun süreli çalışan pilleri desteklemek için geniş elektrokimyasal pencerede düşük yanıcılık ve düşük buhar basıncı özelliklerine sahip iyonik sıvılar gibi elektrolitler gerekmektedir. Buna rağmen iyonik sıvılar, düşük Li^+ transfer sayısı, lityum tuzu çözünürlüğü ve nem duyarlılığı gibi özelliklere sahip olduğundan, uzun kullanımlı şarj edilebilir lityum

hava pillerinin pratik olarak geniş çaplı kullanılması yönünde hala bazı eksikliklere sahiptir. Sıvı elektrolitlere bir alternatif olarak, camsı seramiklerden veya polimerlerden katı halde elektrolitler üretilmiştir ve uçucu aynı zamanda yanıcı organik çözücülere göre iyi bir alternatif oldukları düşünülmüştür. Ancak düşük iyonik iletkenlikleri problem oluşturmaktadır. Alkil karbonatlardan daha kararlı olduğu kanıtlanan eterler özel ilgi görmüşlerdir. Yine de çevrim sonrası deşarj ürünleri ve karbon yüzeyi, organik elektrolit, oksijen indirgeme ürünleri arasındaki parazit reaksiyonlar sebebiyle elektrolitin kararsızlığından kaynaklanan kapasite kayıpları gözlenmiştir [28, 31-33].

Sulu çinko hava hücresinin hava katodundaki ortalama reaksiyon aşağıdaki 2.10' nolu reaksiyondaki gibi gösterilebilir. Oysa oksijen indirgenmesi (ORR) karmaşık çoklu aşamada gerçekleşen bir prosestir ve ORR reaksiyonunun en son elektrolit bileşenleri ürettiğinin altının çizilmesi gerekmektedir.

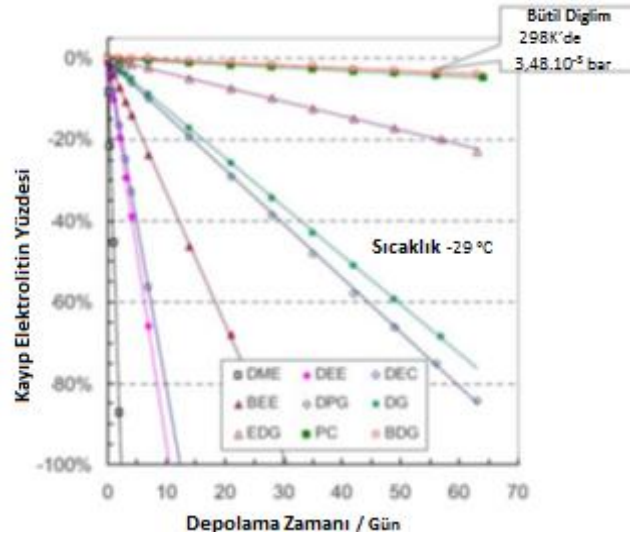


Susuz elektrolitlerde ise sonuç farklıdır. Lityum iyon pilleri için kullanılan temel elektrolit çözücülerinin, katot oksijen indirgeme reaksiyonunun arasında ve aprotik çözücülerde güçlü bir nükleofil olan süper oksit anyon O_2^- ile reaksiyonu ile ayrışma gösterdiği ispatlanmıştır [34, 35].

Güçlü bir baz olan O_2^- , asidik (zayıf) çözücülerin oto-oksidasyonunu da kolaylaştırır. Daha yüksek asit ayrışma sabiti (pK_a) değerlerine sahip daha az asidik aprotik çözücüler daha kararlı olduklarından önerilmektedirler. Elektrolitler aynı zamanda oksijen ve lityum oksitlerle reaksiyon gösterebilirler. Bu reaksiyonların tümü (beklentiler dahilinde) geri dönüşümsüzdür.

Metal hava pilinin katodu atmosfer ortamına açıktır ve bu yüzden elektrolitlerin düşük buharlaşma hızına sahip olması lityum hava hücreleri için elektrolit seçimini belirleyen önemli bir parametredir. Lityum iyon hücrelerinde temel olarak kullanılan elektrolitlerin birçoğu önemli derecede yüksek çözücü buhar basıncına ve dolayısıyla yüksek çözücü buharlaşma hızına sahiptir. Şekil 2.5'te buton tipi lityum hava

hücrelerine ait çeşitli elektrolitlerin buharlaşmayla ilişkili elektrolit kayıpları görülmektedir.



Şekil 2.5. EC - etilen karbonat, PC-propilen karbonat; DEC - dietil karbonat, DME - 1,2-dimetoksi etan, DG - dietilen glikol dimetil eter (diglim), EDG - dietilen glikol dietil eter (diglim etil), BDG - dietilen glikol dibutil eter (diglim butil), DPG - dipropilen glikol dimetil eter (diproglim), DEE-1,2 - dietoksietan, BEE-1-tert-butoksi-2-etoksi etan [36]

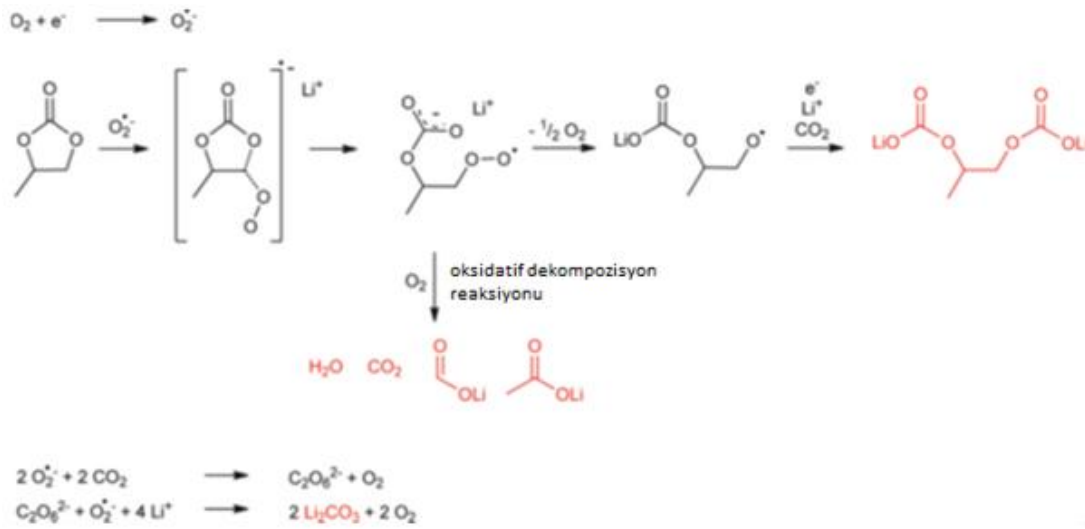
Veriler en az buharlaşma yoluyla kaçak oluşturan temel organik çözücü butil diglim (BDG) içeren hücrenin elektrolitinin bir yılda %22'sini kaybettiğini göstermektedir [36]. Elektrolit kaybı fazla çözücü ilavesiyle telafi edilebilir, fakat bu durumda hacim ve kütledeki artıştan kaynaklı maliyet çok yüksek olabilir. Jel tipli ve iyonik sıvı bazlı elektrolitlerin uygulamaları yararlı olabilmektedir. Çünkü bu elektrolitlere sahip lityum hava hücreleri organik elektrolitlere sahip hücrelere göre büyük ölçüde daha uzun muhafaza olurlar.

2.6. Lityum Hava Hücrelerinde Uygulanan Geçerli Elektrolitler

2.6.1. Alkil karbonat esaslılar

Yeterli düşük buhar basıncına sahip olmamalarına rağmen, organik karbonatlar başlamak için cazip olmuşlardır çünkü lityum metal anotlar üzerine yapılan çoğu çalışma bu tür elektrolitler kullanılarak yapılmıştır. Farklı taç eterler karbonat esaslı elektrolitlerle birlikte ortalama elektrolit viskozitesini düşürmek, iyon taşınımı

direncini azaltmak ve deşarj performansını arttırmak amacıyla ortak çözücü olarak kullanılmışlardır [37]. Dendrit oluşumunu azaltan ve katı elektrolit arayüzey katmanını (SEI) lityum metali ile elektrolit reaksiyonunu önleyen çeşitli ilaveler geliştirilmiştir [38-41]. Fakat lityum iyon pillerden farklı olarak, lityum hava pilindeki oksijence zengin ortam, karbonat esaslı elektrolitlerin pratik bir şekilde kullanımlarını engelleyen kararlılığını önemli ölçüde etkilemektedir. Organik karbonatların süper oksit kökü tarafından nükleofilik saldırıya yatkın oldukları anlaşılmıştır.



Şekil 2.6. Li propil dikarbonat, Li format, Li asetat, Li_2CO_3 , CO_2 ve H_2O oluşumlarını açıklayan karbonat esaslı elektrolitler ile deşarjdaki öngörülen reaksiyon şeması [26]

Organik çözücüler, süper oksit anyon kökünün orantısızlığının, oksijen ve hidroperoksit anyonunun içerisine hidrojen abstraksiyonu mekanizmasıyla bastırmasını aprotik olmalarına borçlu olduklarından [42], süper oksit kökü daha düşük bir düzeyde yüksek reaktif bir nükleofili olduğu için bileşik oluşturulmaktadır. Bir oksijen molekülünün bir süper oksit anyon kökü (O_2^-) oluşturmak için indirgendiğine inanılmaktadır. Süper oksit anyon kökü onu çevreleyen çözücü molekül ile bileşik oluşturmaktadır. Bileşik oluşturan anyon kökünün LiO_2 oluşturmak ve/veya Şekil 2.6'da gösterildiği gibi nükleofilik mekanizma ile çözücü bir moleküle saldırı için Li^+ iyonu ile koordine olabilmektedir [26].

2.6.2. Amid esaslilar

N,N-dimetilasetamid (DMA) gibi düz zincirli alkil amidler, O₂ elektrotunda oldukça reaktif oksijen reaksiyon ürünlerine dayanabilen polar, aprotik çözücülerin birkaç sınıfından birileridir. N,N-dialkil amidler ise organik karbonatlara ve eterlere/glimlere nazaran oksijen indirgeme ürünlerine karşı daha kararlıdır [43-50]. DMA içerisindeki 1 M LiTFSI yaklaşık 4.2 V'a kadar geniş bir elektrokimyasal potansiyele sahiptir [54]. Fakat yine de tipik bir amidin buhar basıncının düşük olmadığı göz önüne alınmalıdır. Örnek olarak, n-metil trifloro asetamid 25°C 'de 3.8×10^{-3} bar [50] ve 40°C'de n-metil asetamid 0.5×10^{-3} bar [51] buhar basıncına sahiptir. Dimetilformamid (DMF) Li-O₂ pili için temel bir elektrolit olması yönünde araştırılmıştır. DMF'in deşarj sırasında Li₂O₂ oluşturmasında ve şarj sırasında bunun tekrar ayrışmasında yeteneği olmasına karşın çevrim sayısının artmasıyla birlikte yan reaksiyonların derecesinin artmasıyla katotta Li₂CO₃, HCO₂Li ve CH₃CO₂Li birikmesi ortaya çıkmıştır. Li₂CO₃ şarj sırasında tamamen oksitlenemez ve çevrim sırasında birikerek katot boşluklarını tıkar ve böylece kapasite kaybına neden olur [49]. Farklı lityum tuzların ve katot olarak kullanılan Super P karbonun nano gözenekli altının değiştirilmesine rağmen elektrolitin doğasında bulunan ayrışmada bir farklılık gözlenmemiştir. Benzer sonuçlar DMA ve N-metil-2-pirolidon (NMP) için de söz konusudur [49]. Anotta kararlı bir SEI tabakası şarj edilebilir bir Li-O₂ hücresinde Li elektrotun çalışmasında önemlidir. Ancak N,N-dialkil amidlerin lityum esaslı negatif elektrotlara karşı yüksek reaktivitesi, hızlı bir çözücü ayrışmasıyla sonuçlanan anot üzerinde kararsız bir SEI oluşumuna neden olur [18]. Elektrolit ve lityum metali elektrotu arasındaki şiddetli reaksiyon, şarj sırasında katot yüzeyinde oksitlenen, çözünebilir ayrışma ürünlerinin oluşumuyla sonuçlanır. Yukarıda bahsedilen nedenler bu türde umut vadeden çözücülerin Li-O₂ pillerinde kullanılmasını engellemektedir. Düz zincirli alkil amidlerin lityum anotları ile ara yüzey kararlılığını arttırmak için çeşitli yaklaşımlar ele alınmıştır. Lityum nitratın (LiNO₃) DMA içerisinde elektrolit olarak kullanımı lityum metali üzerindeki SEI tabakasını kararlı hale getirmiş ve gerilim profilinde küçük bir sürüklenme ile LiNO₃/DMA elektrolitindeki lityumun kaplanması ve sıyrılması için düşük bir aşırı gerilim (yaklaşık 10 mV) sergilemiştir. Ayrıca 0.1 mA/cm² akım yoğunluğunda 2000 saatin üzerinde (>80 çevrim) dönüşümlü çevrim sağlamış ve kapasitesini %95'in üzerinde muhafaza etmiştir [49]. 1 M

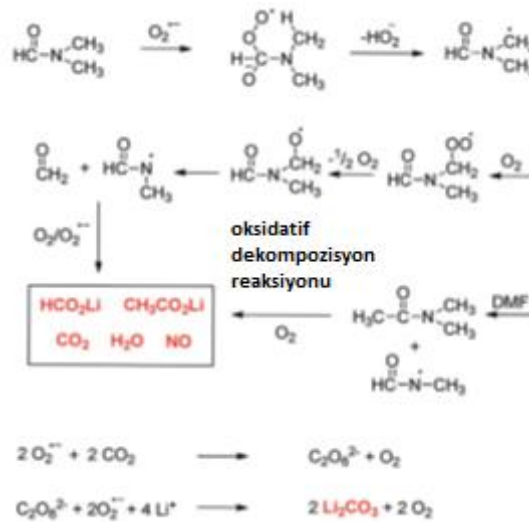
LiNO₃/DMA elektrolitindeki deşarj ürünleri XRD ile yapılan karakterizasyon sonucu Li₂O₂ olarak tanımlanmıştır.

Florlu amid ilavesi, SEI stabilizasyonu amacıyla korunmasız Li anodun kararlılığını arttırmak için umut verici bir yöntem olarak bulunmuştur [52]. Lityum/elektrolit ara yüzünü geliştirmek için florlu çözücülerin farklı türleri araştırılmıştır. Kısmen florlu organik çözücüler, bu çözeltiler içerisinde Li metali üzerinde homojen ve üniform oldukları saptanan yüzey filmi oluşturduğundan lityum pillerde daha yüksek çevrim verimleri göstermişlerdir [53]. Bu konu üzerindeki güncel çalışma [46], 0.5 M LiTFSI %98 DMA ve %2 florlu amid ilavesinin, örneğin N,N-dimetilfloroasetamid (DMTFA) gibi, statik (depolama) ve dinamik (birikme/çözünme) altında düşük ara yüzey direncine ve iyi Li çevrim özelliklerine sahip bir SEI tabakasının oluşumunu desteklemektedir. Ancak oldukça kararlı DMA'nın aksine, DMTFA O₂ elektrotunun yüksek oksitleyici çevresinde kararsız olduğu bulunmuştur [18]. Kuantum kimyasal hesaplaması α -florlu amidlerin başlangıç ayrışmasının küçük ya da hiç aktivasyon enerjisi bulunmayan LiF oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. Bundan dolayı uzun süreli çevrim için temel elektrolit bileşeni olarak kullanılamayacağı düşünülebilir. Ayrıca %2 DMTFA eklenmesi durumunda deşarj ve şarj sırasında oluşan H₂'den dolayı daha fazla Li korozyonu görülmektedir [52].

2.6.3. Nitril esaslilar

0.1 M n-Bu₄NClO₄ bulunması durumunda süper oksit iyonuna difüzyon ile sınırlı dönüşümlü tek-elektron indirgemesi ve ayrıca oldukça kararsız peroksit türüne karşı indirgemeyi gösteren asetonitrildeki oksijen indirgemesi yıllarca çalışılmıştır [44-50]. Buna rağmen asetonitril 20°C'de 9.7x10⁻² bar değerinde nispeten yüksek bir buhar basıncına sahiptir ve CH₃CN lityum hava pillerinde elektrolit olarak kabul görmüştür. Altın üzerinde yapılan in situ spektroskopik SERS analizi, Li⁺ iyonlarının bulunma durumunda O₂'nin indirgenerek ilk olarak O₂⁻ oluşturduğu daha sonra Li₂O₂ ve O₂ orantısızlığına yol açan kararsız LiO₂ ürettiğine kanıt sağlamıştır. Oksidasyon üzerine, SERS ve DEMS kullanılarak, Li₂O₂'nin direkt olarak tek adımlı bir prosesle lityum katyonu ve oksijene ayrıştığı ve LiO₂ formuna geçmediği görülmüştür [48]. Bazı çalışmalar CH₃ deki karbondaki nükleofilik yer değiştirmenin, oda sıcaklığında CN

karbon atomuna nükleofilik eklenmeden dahi daha az olasılıkla gerçekleştiğini göstermiştir [54]. Siyano grupla ilgili olarak elektron verici “orto” ve “para” gruplarını yerleştirmek nükleofilik kararlılığı artırma açısından önerilmektedir. Asetonitrilin oksijen indirgeme ürünlerine karşı yeterli kararlılığı göstermesine rağmen, yüksek uçuculuğu, daha yüksek moleküler ağırlıklı alifatik nitriller, di-nitriller ve fonksiyonelleştirilmiş eter gruplu nitriller gibi alternatif nitriller için arayışa neden olmuştur ve hesaplamalı, deneysel tekniklerle araştırılmıştır. Trimetilasetonitril (TMA), alifatik nitril esaslı çözücüler arasında nispeten kararlı elektrolit olarak tanımlanmışlardır [18]. Söylemek gerekir ki asetonitrilden farklı diğer nitril esaslı çözeltilerde oksijen indirgeme araştırması hala temel aşamalarda ve bu tür bileşiklerin süper oksit iyonunun bulunma durumundaki uzun süreli kararlılıkları henüz kanıtlanmamıştır.



Şekil 2.7. Amid esaslı elektrolit kullanılarak yapılan Li-hava pilinde deşarj sırasında gerçekleşen reaksiyonlar için öngörülen mekanizma [49]

2.6.4. DMSO esaslılar

Son yıllarda birçok grup elektrolitlerin makul kararlılığını sergileyen DMSO esaslı elektrolitler üzerine sonuçlar sunmuşlardır [55-58]. Altın elektrot ile yapılan EQCM ölçümünde, DMSO içerisinde OER ve ORR için dönüşümlü bir davranış sergilemesine rağmen, karbon katotlar kullanıldığında çevrimle birlikte katot yüzeyi üzerinde farklı yan ürünler (DMSO₂, Li₂SO₃ ve Li₂SO₄) birikmektedir [18]. DMSO ayrışması küçük boyuttadır fakat ihmal edilebilir değildir. Özellikle artan çevrimlerle

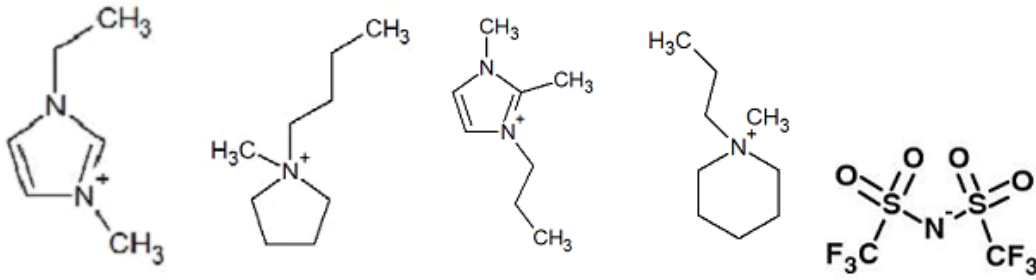
bu davranış kötü hücre performansına yol açmaktadır. DMSO esaslı elektrolitlerin indirgenmiş oksijen ürünleri saldırısına karşı makul kararlılık sergilediği, bu elektrolitlerin lityum metali ile etkileşime girdiği ve yüksek lityum çevrim verimliliği göstermediği göz önüne alınmalıdır [59-60]. Aynı zamanda DMSO buhar basıncı 0.56×10^{-3} bar olup uzun süre pil çalışmasını koruyacak derecede düşük değildir. Bu durumda DMSO şarj edilebilir bir lityum hava hücresi için pek de uygun bir çözücü olarak görülmemektedir [18].

2.6.5. Sülfon esashılar

Kuantum kimyasal hesaplamaları sülfonların O_2^- saldırılarına karşı kararlı olduklarını ve böylece Li-hava hücreleri için gelecek vaadeden elektrolitler oldukları önerilmektedir [54]. Sülfonlar üzerine olan güncel deneysel çalışmalar bu öneriyi doğrulamaktadır [61]. Fakat sülfon kullanımındaki engel sülfonun oldukça düşük buhar basıncının olduğu noktada erime noktasında 1.24×10^{-5} bar [62] ve bu sıcaklığın da yaklaşık $27^\circ C$ olması, oda sıcaklığında katı halde bulunmasıdır. Sülfon esaslı elektrolitler daha düşük erime noktalarına sahip olabilmelerine rağmen, bu sebeple Li-hava uygulamaları için uygun değildir. Gelecek araştırmalarda etilmetoksietil sülfon ve etilmetoksietoksietil sülfon (sırasıyla erime noktaları $2^\circ C$ ve $0^\circ C$) gibi düşük erime noktalarına sahip elektrolitler üzerine odaklanılmasının faydalı olabileceği ifade edilmektedir [18].

2.6.6. İyonik sıvı esashılar

Hidrofobik iyonik sıvı (IL) esaslı Li-hava pili ilk olarak sunulduğunda geleneksel susuz elektrolitlere oranla birçok avantaj vaadeden ve yeni elektrolit sınıflarının yolunu açan elektrolit olarak tanımlanmıştır [63]. Göz ardı edilebilir buhar basıncı, düşük yanıcılık, yüksek iyonik iletkenlik ve üstün hidrofobik özellikleri dışında; N atomuna bağlanan alkil grupların oldukça az olması, geri kalan grupların onları O_2^- saldırısına (Şekil 2.8) daha az yatkın yapmasından dolayı iyonik sıvılar geniş elektrokimyasal özellikleri ile bilinmektedirler.



Şekil 2.8. Li-hava pil araştırmasında kullanılan yaygın iyonik sıvı kationları (EMI, PYR, PMM, PP13) ve anyonu (TFSI) [18]

İyonik sıvıların cazip özellikleri olmasına rağmen, yaygın olarak kullanılan EMITFSI çözücüsünde olduğu gibi düşük Li^+ çözünürlüğüne ve nispeten düşük iletkenliğe sahiptirler [64]. İyonik sıvılarda lityum tuzu çözünürlüğü lityum metali üzerinde kararlı bir SEI oluşumu için son derece önemli olduğundan, aksi durumlarda iyonik sıvıların elektrokimyasal penceresi daralacak ve ayrışmaya yatkın olacaklardır [63]. Yaygın iyonik sıvılar lityum tuzları içinde çözündüğünde neme karşı duyarlıdırlar ve bu özellik onların uzun Li-hava pil uygulamasında kullanılmalarını ortadan kaldırmaktadır [18].

İyonik sıvıların Li-hava pillerinde elektrolit olarak kullanılmaları hala başlangıç aşamasındadır. Fakat oksijen/süper oksit iyon çiftinin oda sıcaklığındaki elektrokimyasal davranışı on yıldan uzun bir süredir çalışılmaktadır [64-66]. Bu çalışmalar empüritelere mevcut olmadığında farklı iyonik sıvıların kararlı bir süper oksit iyonunun elektrokimyasal jenerasyonunu destekleme yeteneği olduğunu bildirmiştir. Günümüzde iyonik sıvılarda Li^+ iyonunun varlığında oksijen indirgeme reaksiyonları konusunda daha derin bilgiler kazanılmıştır. Bir çalışmada 1-etil-3 metil imidazolyum bis-(triflorometilsülfonil)imid (EMITFSI) ve 1-metil-1 bütill-pirrolidinyum bis(triflorometansulfonil)imid (PYR₁₄TF SI) olmak üzere iki farklı iyonik sıvıda oksijen indirgeme reaksiyon mekanizması araştırılmıştır. Çevrimsel voltametri ile belirlenen reaksiyon mekanizması, LiO_2 'nin elektrokimyasal indirgenmesinden değil kimyasal ayrışma reaksiyonundan oluştuğunu göstermiştir [18]. Bu mekanizma sert-yumuşak asit baz (HSAB) teorisi (Lewis) ile açıklanabilir [67]. İyonik sıvılarda O_2^- ve O_2^{2-} yumuşak ve sert birer Lewis bazı iken, Li^+ sert bir

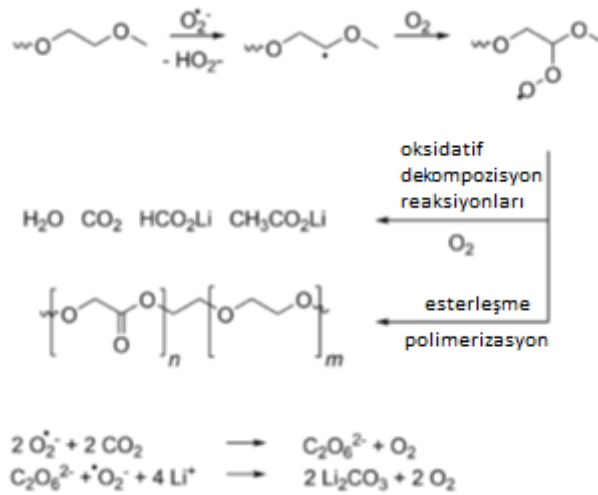
Lewis asitidir. Bu şekilde, kararsız LiO_2 'nin kimyasal ayrışmasıyla Li_2O_2 oluşturması, sert (Li^+)-sert (O_2^{2-}) faydalıdır [18].

Ancak imidazolyum esaslı iyonik sıvıların hava katodunda yeterince kararlı olmadığı göz önüne alınmalıdır [68]. Pirolidinyum ve piperidinyum iyonik sıvı aileleri peroksit kökü saldırılarına karşı oldukça karardır [58, 69-71]. Ayrıca pirolidinyum ve piperidinyum ailesi iyonik sıvılar mükemmel Li-metal çevrimi göstermektedir [18]. İmidazolyum esaslı iyonik sıvılar lityum birikme gerilimlerindeki indirgemeye karşı kararlı değildir ve bu sebeple Li anodu ile kullanılamazlar [72]. Yukarıdaki cazip özelliklere sahip olması iyonik sıvı elektrolitlerin bazı dezavantajlarını ele almayı gerektirmektedir. Yani iyonik sıvıların birçoğu düşük Li^+ transfer numarasına (<0.12) ve çoğu iyonik sıvılar düşük Li-tuz çözünürlüğüne ve düşük iletkenliğe (daha sonra akım hızlarını kısıtlayan) sahiptir [18].

2.6.7. Eter esaslılar

Eterler ve glimler oldukça düşük buhar basıncına sahip oldukları için susuz Li- O_2 pil hücresi için uygun çözücü adayları olarak görülürler. Lityum hava pilleri için oldukça tercih edilen bir çözücü tetra etilen glikol dimetil eter (TEGDME) oda sıcaklığında yaklaşık 10^{-5} bar basıncına sahiptir [73]. Bu bileşikler aynı zamanda süper oksit anyon kökü tarafından nükleofilik yer değiştirmeye daha az duyarlı [54] ve oksidasyon potansiyelleri 4.5 V'a kadar kararlı olduğundan (fakat Li_2O_2 bulunması durumunda daha düşük potansiyel) karbonatlardan büyük ölçüde daha yüksek kararlılığa sahiplerdir [28, 31, 74].

Eterlerin nükleofilik saldırıya karşı nispeten kararlı elektrolitler olarak tanımlanmalarına rağmen, kararsız peroksit türlerine dönüştürülmüş (Şekil 2.9) oksijenli kökler altında oto-oksidasyona yatkın olduklarından uzun süreli kararlılık bu elektrolitlerin zaafıdır [18].



Şekil 2.9. Li-hava hücresinin deşarj boyunca eter esaslı elektrolit ile ortaya çıkan reaksiyonları için öngörülen mekanizma [31]

Ayrıca atmosfer ortamı altında lityum hava pil çevrim ömründen ödün veren [32, 74], düşük oranda oto-oksidasyona yatkınlardır [75]. Teorik hesaplamalarla belirtilmiş olduğu gibi C-H bağının O_2 ile bölünmesini bastırmak için β -karbonunda eterlerin florinasyona olan oto-oksidasyon kararlılığını geliştirmek dikkate değerdir [75-77].

2.6.8. Bileşik/mühendislik tasarımlar

Şimdiye kadar, yukarıdaki elektrolitler yine yukarıda bahsedilen bütün gereklilikleri sağlayamamaktadır [18]. Karbonat ve eter esaslı elektrolitler yeterli Li^+ taşınımı özellikleri, iyi derecede Li-tuzları çözücülüğü ve Li-anot uyumluluğu sağlayabilmekteyken hava katodu proseslerine karşı yeterli kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip değildir ve yeterince fiziksel kararlılık göstermemektedir. İyonik ve sülfon esaslı elektrolitler süper oksit türleri saldırılarına makul bir kararlılığa ve iyi derecede fiziksel kararlılık göstermelerine karşın Li-anot ile her zaman uyumlu değildir ve çoğunlukla da yeterli Li^+ iletkenliği göstermemektedirler. Ayrıca oda sıcaklığında çoğunlukla katı halde bulunmaktadır. Tüm bu elektrolitler pratikte belirgin bir Li-oksit çözücülüğüne ve tatmin edici yüksek oksijen ve süper oksit taşınımı özelliklerine sahip değildir [76]. Bu şartlar ilginin bileşik elektrolit (mühendislik tasarımı elektrolitler, karma elektrolitler, ilaveli elektrolitler vs.) uygulamalarına yönelmesine yol açmıştır. Bu yaklaşım metodolojik olarak Li-iyon hücre elektrolitlerinin gelişimine dayanır.

2.6.9. Katı elektrolitler

Tüm katı elektrolitli piller güvenli, düşük maliyetli, dayanıklı, esnek ve ince profilli oluşu gibi özellikler sundukları ve geniş uygulama sıcaklıklarına, lityum dendrit oluşumunu önleme yeteneğine ve muhtemel daha uzun çevrim ömürlü pillere sahip oldukları için sıvı elektrolitlere rakip alternatiflerdir [18]. Li-hava pillerinde katı elektrolit olarak kullanılan malzemelerin iki genel sınıfı vardır: Li^+ iyonu ileten inorganik seramikler ve organik polimerler. Katı yapılandırması sadece elektrolitin elektrokimyasal kararlılığı değil aynı zamanda uçuculuk problemleri olmayarak daha güvenli olan ancak Li-hava pillerinde yüksek akım hızlarına dayanması yönünden oldukça önemli olan faz reaksiyon bölgesini sürdürebilen yapıya sahip olmasına sebep olmaktadır [77]. Li-hava hücresi bakımından katı elektrolitin kullanımının bir diğer ek avantajı ortam gazlarının ve Li-anoda karşı nemin difüzyonuna engel olacak önemli bir bariyer oluşturmasıdır. Bu cazip özellikler katı elektrolitlere sahip Li-hava hücrelerinin gelişmesinin arkasında büyük itici gücü oluşturmaktadır [78]. Genel olarak katı elektrolitlerin nispeten düşük iletkenliği Li-iyon hücreler için en önemli dezavantajı oluşturmaktadır [79, 80]. Li-hava katotları için katı elektrolitlerin uygulanması aynı zamanda indirgenmiş oksijen ürünleri saldırısı [81], oksijen taşınımı ve ürün (lityum oksit) birikmesi gibi ek sorunlarla karşılaşılmasına neden olacaktır.

Pil performansı ve eşitlikleri:

Bir pilin elektrokimyasal performansı, voltaj (volt, V), kapasite (amper-saat, Ah), spesifik enerji (watt-saat/kilogram, Wh/kg), spesifik güç (watt/kilogram, W/kg) ve çevrim ömrü gibi terimlerle ifade edilmektedir.

Spesifik enerji ya da enerji yoğunluğu terimi (Wh/L ya da Wh/kg) bir pilin ne kadar enerji depolayabileceği veya bu enerjiyi kaç farklı sisteme dağıtabileceğini belirlemek için kullanılan terimdir. Spesifik enerji hücre potansiyelinin (V) ve spesifik kapasitenin (Ah/kg) fonksiyonudur. Hücre potansiyeli, her iki elektrottaki aktif malzemelerin kimyasal potansiyelleri arasındaki fark ile belirlenmektedir. Kapasite ise hücredeki elektrokimyasal reaksiyona katılan elektron sayısıdır ve birimi coulomb

(C) ya da amper-saat (Ah) olarak gösterilmektedir. Eşitlik 2.11'de bir hücrenin teorik spesifik kapasitesinin hesaplanması gösterilmiştir [10];

$$C_{th} = \frac{96500 \times \Delta x}{3.6 \times MA} (mAhg^{-1}) \quad (2.12)$$

Eşitlikteki Δx terimi şarj/deşarj esnasında üretilen elektron sayısını (değerliği), MA aktif malzemenin moleküler ağırlığını (atom ağırlığını) temsil etmektedir. Çeşitli elektriksel ve mekanik özellikler ile pil performansı değerlendirilmektedir. Bu parametrelerin anlaşılması, şarj edilebilir pillerin performanslarının değerlendirilmesi için çok önemlidir.

Bir pil katot ve anot olmak üzere iki birincil reaksiyon bölgesinden meydana gelmektedir. Bu ara bölgelerde oluşan reaksiyonların toplamı bir hücrenin ortaya çıkarabileceği maksimum elektrik enerjisini belirler. Termodinamik olarak, elektrokimyasal çiftin serbest enerjisindeki değişim (ΔG^0), hücreyi elektrik enerjisi üretmeye/depolamaya zorlamaktadır. Bu durum aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.13)$$

Eşitlikte F Faraday sabitini, E^0 standart potansiyeli ve n elektron sayısını göstermektedir. Bununla birlikte bu eşitlik sadece standart basınç ve sıcaklık şartlarında geçerlidir. Diğer koşullarda hücre voltajının belirlenmesi (E) için Nerst eşitliği kullanılmaktadır:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.14)$$

Burada R evrensel gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı ve a ise giren ve çıkan maddelerin aktivitesini temsil etmektedir. Elektrot potansiyelinin mutlak değerini ölçmek mümkün değildir [82]. Bu yüzden H_2/H^+ sıfır potansiyel olarak kabul edilir ve tüm diğer yarı-hücre reaksiyon potansiyelleri hidrojen elektrotu ile kıyaslanarak ölçülür [10].

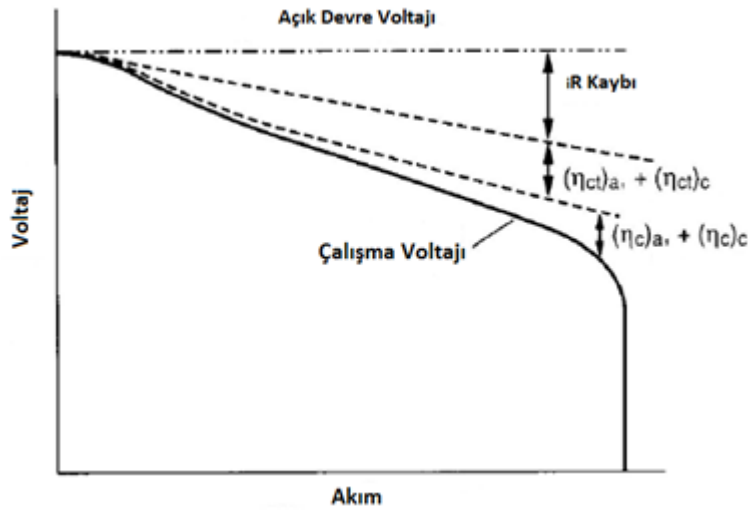
Teorik olarak mevcut elektriksel enerji, doğrudan doğruya elektrotlarda depolanan kimyasal enerjinin miktarı ile orantılıdır. Buna rağmen hücreye bir akım uygulandığı zaman, elektrokimyasal reaksiyona iki çeşit polarizasyon eşlik eder [83];

1. Aktivasyon polarizasyonu: Elektrokimyasal reaksiyonun tetiklenmesi için ihtiyaç duyulan maksimum itici güç.
2. Konsantrasyon polarizasyonu: Başlangıçta reaktifler ve ürünler farklı konsantrasyonlarda oldukları için, kütle transfer sınırları yüzünden bir derişim gradyenti ortaya çıkar. Bu etkiye konsantrasyon polarizasyonu denmektedir.

Bahsedilen iki polarizasyona ek olarak ohmik polarizasyon olarak adlandırılan bir tür daha vardır. Bu polarizasyona aynı zamanda iR düşüşü adı verilmektedir ve hücreyi oluşturan elemanların toplam elektriksel direncinin sonucu olan iç direncin sonucudur. Bu direnç elektrolit, separatör, akım toplayıcıları ve elektrolitin kendi dirençlerinden kaynaklanmaktadır. Bu tür polarizasyonun etkisi Ohm kuralına uyan bir eşitlikle ifade edilebilir. Bir dış yükün (R) varlığında hücre voltajı (V) aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir;

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})a + (\eta_{ct})c] - [(\eta_c)a + (\eta_c)c] - iR_i = iR \quad (2.15)$$

Burada E_0 hücrenin elektromotor kuvveti, R_i , η aktivasyon ya da konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanan aşırı potansiyeli ve i hücreye uygulanan akımı ifade etmektedir. $(\eta_{ct})a$ ve $(\eta_{ct})c$ anot ve katottaki aktivasyon polarizasyonları, $(\eta_c)a$ ve $(\eta_c)c$ anot ve katottaki konsantrasyon polarizasyonlarıdır. Bu eşitlik aşağıdaki Şekil 2.10' da gösterildiği gibi de ifade edilebilmektedir.



Şekil 2.10. Teorik voltaj ve çalışma voltajı arasındaki farkı gösteren grafik [83]

Hücre voltajı (E) sıfır yükleme koşullarında elektrolitler arasındaki potansiyel fark olarak tanımlanabilir. Diğer bir deyişle hücrenin kimyasal enerjisi elektrik enerjisine çevirme kabiliyetini temsil etmektedir. Bununla birlikte pratikte, polarizasyon etkilerinden dolayı enerji kaybı önemli miktardadır. Yukarıda gösterilen eğriler polarizasyon eğrileri olarak bilinmektedir ve hücrenin, akımın fonksiyonu olarak sağlayabileceği maksimum voltajdaki düşüşü açıklamaktadır. Pratikte arzulanan hücrenin minimum enerji kaybına sahip olması ve çalışma voltajının büyüklük olarak açık devre voltajına yakın olmasıdır.

Pilin performansının değerlendirilmesinde kullanılan diğer parametreler kapasite, enerji ve güçtür. Teorik spesifik kapasite anot ve katot aktif malzemeleri arasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyon sonucu üretilen elektrik olarak tanımlanmaktadır. Pratik kabuller için kullanılan asıl spesifik kapasite değeri katot, anot ve hücrenin parçaları olan aktif olmayan malzemelerin (elektrolit, separatör ve akım toplayıcılar) toplamıdır. Kapasite için kullanılan birim Ah/kg dir. Bu değer hücredeki aktif malzemenin kilogram başına depolayabileceği ve sağlayabileceği amper-saat cinsinden büyüklüğü vermektedir. Kapasitesi 1000 mAh olan bir pil tamamen deşarj olmadan önce bir saat boyunca 1000 mA akım üretebilir. Wh/kg ile ifade edilen spesifik enerji değeri hücrenin birim ağırlığı başına depolayabileceği toplam enerji miktarını göstermektedir. Spesifik güç terimi ise enerjinin ne kadar hızlı üretileceğini ifade eder ve birimi W/kg dir.

Pilin kapasitesi saklama süresi, sıcaklık, çalışma koşulları, deşarj akımı ve hücre dizaynı gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Deşarj hızı, pil kapasitesi üzerinde kayda değer şekilde etkilidir. Yüksek deşarj hızı kapasiteyi yüksek miktarda düşürebilir.

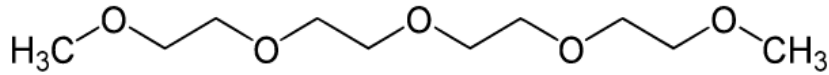
Pilin hangi hız ile şarj ya da deşarj edildiği “C-oranı” adı verilen terimle simgelenmektedir. Örneğin C/5 hızı bir hücrenin beş saat sürede şarj ya da deşarj olabileceğini anlatmaktadır. İki yada daha fazla pil performansı kıyaslanırken eşit C oranları kullanılmalıdır.

Hücre performansının anlaşılması lityum hava pil teknolojisinin önemini anlaşılması konusunda çok önemlidir. Farklı ikincil pillerde kullanılan çeşitli malzemeler pil performanslarını belirlemektedir. Lityum esaslı piller diğer ikincil piller arasında en yüksek spesifik enerjiye sahiptir. Lityum, düşük ağırlığı ile yüksek voltaj ve üstün performans sağlamaktadır. Bununla birlikte günlük kullanımlar için yapılan pil tasarımlarında güvenlik çok önemli bir konudur. Bu pillerde kullanılan elektrolitler sızıntı, korozyon ve bazen patlama tehlikesi arz etmektedirler. Hücreye zarar verebilecek başka bir durum ise hücrenin şarj edilme hızıdır. Yüksek hızlarda gerçekleştirilen şarj işlemleri, pilin tamamen şarj olamamasına ve düşük kapasite değerlerinin elde edilmesine yol açar. Pilin doğru voltaja şarj edilmesi önemlidir. Hücrenin aşırı voltajı, elektrolitin bozulmasına, hücre içerisinde basınç oluşmasına ya da karbon üzerinde lityum bileşiğinin birikmesine yol açabilir [10, 83].

BÖLÜM 3. LİTYUM HAVA PİLLERİNDE KULLANILAN TEGDME ESASLI ELEKTROLİTLER

3.1. Giriş

n=1'den n=4'e kadar tüm glimler gibi, tetraglim (n=4) genellikle indirgeme ve alkalileme reaksiyonlarında, lityum, sodyum ve potasyum gibi alkali metalleri içeren organo metalik reaksiyonlarda kullanılmıştır.



Şekil 3.1. TEGDME molekülünün zincir yapısı [84]

Tetra etilen glükol dimetil eter (TEGDME) polar bir aprotik çözücü olarak pil teknolojisinde kullanılmaktadır. Olağanüstü kimyasal ve termal kararlılığına sahip bir çözücü olmasının yanında yüksek kaynama noktası ve kararlılığı, ayırıştırma prosesleri ve yüksek sıcaklık reaksiyonlarında kullanılması, bu çözücüye ideal aday durumuna getirmektedir. Bu sebeple triflorometanol ile birlikte organik absorpsiyon sıcaklık pompasında çalışan çift olarak kullanılmaktadır.

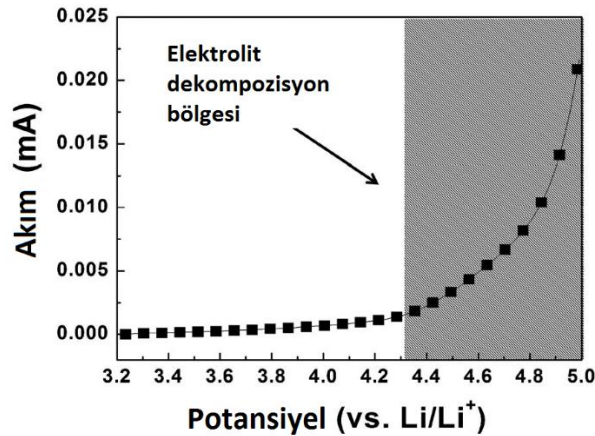
Tablo 3.1. TEGDME çözücüsünün özellikleri [84]

Özellik	Değer
Molekül Formülü	C ₁₀ H ₂₂ O ₅
Molar Kütle	228.28 g/mol
Yoğunluk	1.009 g/mL
Erime Noktası	-30 °C
Kaynama Noktası	275 °C

TEGDME aynı zamanda pil teknolojilerinde de kendine geniş yer bulmaktadır. Geçmişte lityum iyon pilleri için de tercih edilmiş olan TEGDME, lityum hava pilleri için oldukça tercih edilen bir çözücü halini almıştır.

3.2. Elektrolit Çözücüsü Olarak TEGDME

Oda sıcaklığında yaklaşık 10^{-5} bar basıncına sahip olması düşük uçuculuk gösterdiğine bir kanıttır [73]. Bu bileşikler aynı zamanda süper oksit anyon kökü tarafından nükleofilik yer değiştirmeye daha az duyarlı [54] ve oksidasyon potansiyelleri 4.5 V'a (fakat Li_2O_2 bulunması durumunda daha düşük potansiyellere) kadar kararlıdır ve bu sebeple karbonatlar göz önüne alındığında büyük ölçüde daha yüksek kararlılığa sahiplerdir [28, 31, 74].

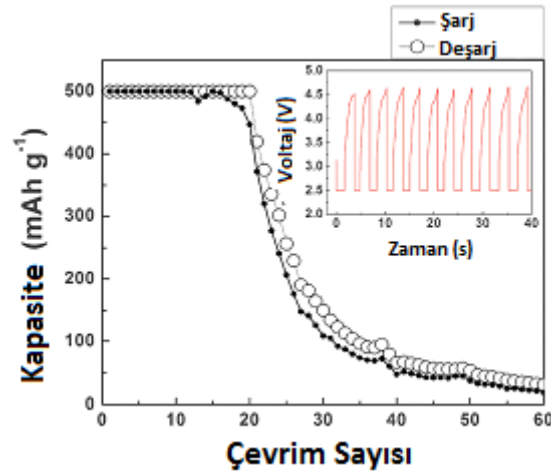


Şekil 3.2. Li/TEGDME/Ni köpük (karbonsuz) elemanlarından oluşan lityum hava hücrelerine ait 1mVs^{-1} hızında oksijen atmosferinde gerçekleştirilen çevrimsel voltametri testi (Gölgeli bölge elektrolit dekompozisyonunu ifade etmektedir) [43]

Tetraglim daha düşük moleküler ağırlığa sahip lineer zincirli eterlere karşı düşük uçuculuğa sahip olduğundan çevrim testlerinde tercih edilebilir bir seçenektir ve bu polar çözücü yüksek lityum tuzu çözebilirliği yanında oldukça geniş elektrokimyasal pencere sergiler [18].

Bu tür eter esaslı çözücülerde ilk deşarjda ana ürün Li_2O_2 olmakla birlikte ihmal edilebilir miktarlarda Li_2CO_3 olduğu bilinmekte, fakat Li_2O_2 oranı çevrimle birlikte azalırken eter ayrışma ürünleri artmaktadır [20, 28, 31]. Literatürde var olan bir toz ile ilgili yapılan çalışmada, XRD analizi D_2O ile yıkanmış deşarj edilmiş katot

çözeltilisinin H^1 NMR spektroskopisi, kütle spektroskopisi (MS) ve FTIR ile tanımlanan Li_2CO_3 , HCO_2Li , CH_3CO_2Li , poli eterler/esterler, CO_2 ve H_2O ürünlerini ihtiva ettiği görülmüştür. DEMS ve XPS analizleri ilk deşarjda ana ürünün Li_2O_2 olduğunu kanıtlamıştır ve elektrokimyasal birikmenin yaklaşık %5'inin Li_2O_2 'nin eter elektrolitle ve karbon katot ile Li_2O_2 arasındaki kimyasal reaksiyonun bir sonucu olarak katot ara yüzeyinde oluşan karbonatlı bileşikler olduğu şeklinde tanımlanmıştır. Bu tek katmanlı karbonat tabaka yüksek ara yüzey direncine, şarj potansiyelinin 4V değerinin yukarısına taşınmasına ve böylece elektrolitin ayrışmasına sebep olmaktadır. Dolayısıyla uygulanabilir, şarj edilebilir bir lityum hava pili için problem oluşturmaktadır.



Şekil 3.3. Sabit 2.5 V voltaj değerinde deşarj ve sabit 0.2 mAcm⁻² akım yoğunluğunda 4.7 V değerinde şarj (Kapasiteler 500 mAhg⁻¹ değerine kadar kullanılmıştır ve ilk 10 çevrim için deşarj/şarj profillerini göstermektedir) [43]

Li-O₂ hücresinin şarj ve deşarj protokolü kontrol edilerek bu meselenin üstesinden gelinebilir. 0.13 mA/cm² akım yoğunluğunda ve %10 seviyesinde deşarj edildiğinde, lityum hava hücresi 20 çevrim için kulombik verimin %100'ünü koruyan bir davranış sergilemektedir (Şekil 3.3) [22, 43]. Protokolde hücreler sabit bir modda 4.7 V değerinde şarj edilmiş, 2.5 V değerine 500 mAh/g deşarj kapasite limitiyle deşarj edilmiştir.

3.3. TEGDME Çözücüsünün Kullanımını Kısıtlayan Faktörler

Lityum hava pilinde TEGDME çözücüsünün en büyük problemi dekompozisyona uğramasıdır. Eterler diğer susuz çözeltilere kıyasla çok düşük buhar basınçlarına sahip olmalarına rağmen, yapıda O_2^- süper oksitinin bulunması durumunda dekompozisyona uğramaktadır. Her ne kadar ilk deşarjlarında yapıdaki ana ürünün Li_2O_2 olmasına rağmen sonraki çevrimlerde dekompozisyon sonucu karbonatlı ürünlerle birlikte lityumla reaksiyona giren çeşitli deşarj ürünleri olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca ilk çevrimde ana ürün olan Li_2O_2 katot yüzeyinde birikerek, çözündürülemede ve bu da katot hava kanallarını tıkayarak reaksiyonu engellemekte, bununla birlikte biriken dekompozisyon ürünleri katot arayüzünde yer alarak tek katmanlı bir yapı oluşturmakta ve pilin çevrim ömrünü azaltmaktadır.

3.4. Karışımli Elektrolitler

Genel olarak iki farklı çözücünün karıştırılmasıyla, ikisinin de ortak özelliklerinin kullanılması amaçlanarak üretilen elektrolitlerdir. Örneğin çoğu iyonik sıvının mükemmel süper oksit kararlılığına fakat yetersiz iletkenliğe, Li^+ transferi sayısına ve çok düşük Li^+ -tuzları çözünürlüğüne; aynı zamanda çoğu yaygın Li-iyon hücre organik elektrolitlerin iyi derecede iletkenliğe ve Li^+ transferi sayısına fakat süper oksit saldırısına karşı kararsız olduğuna (bu özellik çoğunlukla karbonatlar için geçerli) yukarıda vurgu yapılmıştır ve bu şartlar ilginin iyonik sıvı ve yaygın organik elektrolitlerin her iki yapının elverişli özelliklerinin kombinasyonunu içeren karışımli elektrolit uygulamalarına (mühendislik tasarımıli elektrolitler, karma elektrolitler, ilaveli elektrolitler vs.) yönelinmesine neden olmuştur.

Lityum piller için çok sayıda polimer sistemi ortaya sunulmuş olmasına rağmen, katı polimer esaslı polietilen oksit (PEO) ve herhangi bir lityum barındıran tuz (LiX) en çok araştırılanların başında gelmektedir. Aprotik çözücülerin sınırlı elektrokimyasal kararlılık ve lityum birikmesi sırasındaki dendrit büyümesinden sorun yaşamaktayken polimerlerin taşınım ve difüzyon seçiciliğinin yokluğuna bağlı olarak yavaş tepkimeye girmesi ve böylece enerjik olarak cazip metalik lityum söz konusu olduğunda riski azaltması beklenmektedir [18]. Polimer-tuz kompleksi lityum kaplanma ve sıyrılma

testlerinin lityum oksidasyon ve birikmesi üzerinde mükemmel arayüzey uyumluluğu gösteren lityum metalinin kullanımına izin vermiştir [85]. Ancak oda sıcaklığındaki yüksek iç direnci, polimerin iyonik iletkenliğini, lityum transfer sayısını ve elektrokimyasal kararlılığı artırıcı ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 gibi inorganik dolgu malzemesi ve/veya anyon tutucu ilave edilmediğinde polimerlerin geniş pratik kullanımlarını önlemektedir [86].

Elverişli elektrolit özelliklerinin iyonik sıvı ve karbonatların karışımıyla kombine etme çabası meyvelerini vermiştir. N-propil-N-metilpirolidinyum bis(triflorometansülfonil)imid ($PYR_{13}TFSI$) iyonik sıvısı ve propilen karbonat (PC) 1:1 oranında karıştırılarak hazırlanmış ve iletkenliğinde (saf iyonik sıvı ile karşılaştırıldığında) ve aynı zamanda PC ayrışması oranında neredeyse 3 kat azalma görülmüştür. Bu şekilde test edilen Li-hava hücresi iyi bir çevrim ömrü fakat düşük bir şarj performansı sergilemiştir [87].

Benzer şekilde eter olarak TEGDME ve iyonik sıvı olarak $PYR_{14}TFSI$ tatmin edici bir iletkenlik ve gelişmiş elektrolit kararlılığı sergilemiştir [88].

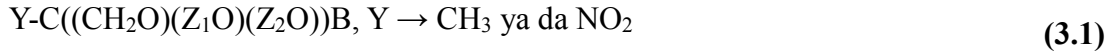
3.5. Lityum Oksitlerin Çözünmesini Sağlayan Elektrolitler

Çözünmeyen lityum oksitler hava katodunun gözeneklerinde birikirler. Bir taraftan oksitler katot gözenek menfezlerini tıkarlar ve böylece hava katodu içerisine oksijen ve Li^+ taşınımını engellerken diğer yandan reaksiyon merkezleri üzerinde birikerek elektron transferini önleyip ORR oluşumunu engellerler [89, 90]. Çünkü lityum oksit yalıtkandır.

Lityum hava hücresi şarj reaksiyonu (OER) bu tür çözünmez çökeltileri içerdikleri için sadece iletken katot malzemesinin, elektrolitin ve lityum oksitlerin arasındaki ara yüzeyinde yer alabilir. Bu olay sırasıyla yüksek bir OER aşırı gerilimi ve yüksek şarj direnci ile sonuçlanan yüksek bir bölgesel şarj akım yoğunluğuna sebep olur [91]. Lityum oksitlerin çözünmesine izin veren (en azından kısmen) elektrolitlerin uygulamaları şarj akım oranını arttırabilir ve böylece şarj aşırı gerilimini düşürebilir.

Ayrıca, bu tür elektrolitler gözenekli katot sisteminin tıkanmasını ve katot/elektrolit ara yüzeyinin pasifleşmesini azaltabilir.

Li_2O_2 ve/veya LiO_2 gibi ürünleri çözmek için elektrolit hazırlama konusunda birçok girişim yer almaktadır. Genel formülleri;



şeklinde olan bor esterlerden trispentaflorofenilboran (TPFPB) gibi bazı bor bileşikleri ve türevleri test edilmiştir [92, 93]. Bu bileşiklerin susuz elektrolitler içerisinde Li-oksitlerin çözünme yeteneği kazanmasına neden olduğu bilgisi elde edilmiştir [31]. Li-hava hücrelerinde bu tür bileşiklerin davranışlarına ilişkin fazla bilgi bulunmamaktadır. TPFPB ilavesinin Li-oksit çözünürlüğünü arttırdığı fakat aynı zamanda oksijen için hava katodu erişilebilirliğini azalttığı ve viskoziteyi arttırdığı anlaşılmıştır [18]. Güncel olarak TPFPB ilavesinin ORR ve OER üzerine olumlu etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. Li_2O_2 çözünürlüğünü mümkün kıldığı için esasen Li-hava hücresinin şarj voltajını düşürmektedir. Şarj sırasında TPFPB içeren elektrolitlerde oksijenin etkili bir biçimde oluştuğu ve deşarjda tekrar Li_2O_2 'nin ortaya çıktığı bulunmuştur. Deneyler genellikle hava katodu şartları altında kararlı olmayan karbonat elektrolitler kullanılarak sürdürülmüştür. Ayrıca sürpriz bir şekilde TPFPB'nin uygulanmasıyla süper oksit saldırısı altında karbonat elektrolitlerin ayrışmasında azalmayla karşılaşılmıştır [94]. Ek olarak iyonik sıvı esaslı elektrolite TPFPB ilavesiyle ORR kinetiklerinin arttığı saptanmıştır [95].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Giriş

Lityum hava pillerinde kullanılan elektrolitler ile ilgili birçok düzenlemeyle karşılaşılmaktadır. Bu düzenlemeler çoğunlukla pilin diğer bileşenleriyle birlikte düşünülmesi gereken uygulamalardır. Anot reaksiyonları için SEI optimizasyonunu sağlamak bunlardan biridir. Aprotik çözücülerin lityum birikmesi sırasındaki dendrit büyümesinden kaynaklı sorun yaşanmaktayken polimerlerin taşınım ve difüzyon seçiciliğinin yokluğuna bağlı olarak yavaş tepkimeye girmesi ve böylece enerjik olarak cazip metalik lityumun söz konusu olarak riski azaltması beklenmektedir [18]. Ayrıca polimer-tuz kompleksi lityum kaplanma ve sıyırılma testlerinin lityum oksidasyon ve birikmesi üzerinde mükemmel arayüzey uyumluluğu gösteren lityum metalinin kullanımına izin vermiştir [96]. Ancak oda sıcaklığındaki yüksek iç direnci, polimerin iyonik iletkenliğini, lityum transfer sayısını ve elektrokimyasal kararlılığı arttırıcı ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 gibi inorganik dolgu malzemesi ve/veya anyon tutucu ilave edilmediğinde polimerlerin tek başına pratik kullanımlarını önlemektedir [97-99].

Katotta ise yüzeyde biriken deşarj ürünlerinin hava katodunun gözeneklerinde birikmesi ve öteki taraftan biriken oksit ürünlerin katot gözenek menfezlerini tıkaması ve böylece hava katodu içerisine oksijen ve Li^+ taşınımının engellenirken diğer yandan reaksiyon merkezleri üzerinde birikerek elektron transferini önleyip ORR oluşumunu engellemesi lityum hava pillerinin kararlılığını kısıtlayan faktörlerden biridir [41, 42]. Çünkü lityum oksitler yalıtkanlardır. Ayrıca Li_2O_2 'nin eter elektrolitle reaksiyonunun ve karbon katot ile Li_2O_2 arasındaki kimyasal reaksiyonunun bir sonucu olarak katot ara yüzeyinde oluşan karbonatlı bileşiklerin varlığı ispatlanarak bu tek katmanlı karbonat tabakanın yüksek ara yüzey direncine, şarj potansiyelinin 4V değerinin yukarısına taşınmasına ve bu olay ise elektrolitin ayrışmasına sebep olmaktadır.

Lityum hava hücresi şarj reaksiyonu (OER) bu tür çözünmez çökeltileri içerdikleri için sadece iletken katot malzemesinin, elektrolitin ve lityum oksitlerin arasındaki arayüzeyde yer alabilir. Bu olay sırasıyla yüksek bir OER aşırı gerilimi ve yüksek şarj direnci ile sonuçlanan yüksek bir bölgesel şarj akım yoğunluğuna sebep olur [43]. Dolayısıyla bu da uygulanabilir, şarj edilebilir bir lityum hava pili için problem oluşturmaktadır.

Bu çalışmada eter esaslı TEGDME ve polimer esaslı PEO karışım çözeltisi kullanılmış ve Al_2O_3 ilavesiyle elektrokimyasal kararlılığın artırılması amaçlanmış ve ayrıca Al_2O_3 ile SiO_2 takviyesi tek başlarına kullanılarak eter esaslı elektrolitteki bu tür dolgu malzemelerinin lityum hava pili için fonksiyonu incelenmiştir.

Lityum oksit tuzlarını katottan tekrar çözelti içerisine aktaracak TPFPB ilavesi gerçekleştirilmiş ve sınırlandırılmış şarj ve deşarj uygulamalarıyla hücreler test edilmiştir. Böylece yapılan katkıların katot gözeneklerini tıkamaması, elektrolitik stabiliteyi artırması gibi avantajlar elde edilerek çevrim ömrünün geliştirilmesi amaçlanmıştır.

4.2. Elektrolit Hazırlama

Nemin lityum hava pillerinde hidroksilleri oluşturarak buna bağlı dönüşümsüz ürünler oluşturması ve pil ömrünü azaltmasını önlemek amaçlı işlemlere başlamadan önce sırasıyla 50 nm ve 100 nm boyutlarında olan Al_2O_3 , SiO_2 ve PEO (>%99, Alfa Aesar) $LiPF_6$ (>%98, Alfa Aesar) tuzları 120 °C sıcaklıkta nem uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Elektrolit 1 M $LiPF_6$ tuzunun TEGDME çözücüsü içerisinde argon atmosferinde ve 25 °C sıcaklıkta manyetik karıştırıcı yardımıyla yeterince karıştırarak çözündürülmesiyle oluşmuştur.

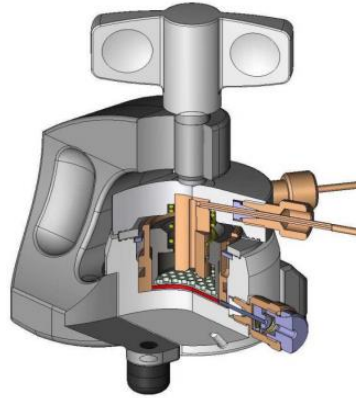
Nano dolgu malzemelerinin polimer katkısı yapılmadan tek başlarına katılmasıyla, aynı zamanda PEO ile oluşturulan elektrolitlerden elde edilen akışkanlığı düşük jelsi yapılarla mukayesesi de elde edilmiştir. Tablo 4.1 oluşturulan elektrolitlerin içeriğini göstermektedir.

Tablo 4.1. Hazırlanan elektrolitlerin içerikleri

No	Elektrolit	Takviye 1	Takviye 2	Takviye 3
1	1M LiPF ₆ /TEGDME	-	-	-
2	1M LiPF ₆ /TEGDME	-	%0.1 Al ₂ O ₃	-
3	1M LiPF ₆ /TEGDME	-	-	%1 SiO ₂
4	1M LiPF ₆ /TEGDME	%1 PEO	-	-
5	1M LiPF ₆ /TEGDME	%1 PEO	%0.1 Al ₂ O ₃	-
6	1M LiPF ₆ /TEGDME	0.1 M TFPFB	-	-

4.3. Pil Hücresinin Hazırlanması

Pil performansının belirlenmesi için kullanılacak olan pil hücresi (EL-Cell GmbH) Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



ECC Air (El Cell GmbH)

Şekil 4.1. Lityum hava pil testi hücresi

Hücreler argon gazı ile doldurulmuş MBraun marka glove box içerisinde birleştirilmiştir. Pillerde kullanılan referans elektrodu olan lityum metali hava ve nem ile çok çabuk bir şekilde reaksiyon verebildiğinden bu şekilde bir sistem kullanılması gereklidir. Çalışma sırasında oksijen ve nem konsantrasyonunun 0.5 ppm oranının altında tutulmasına dikkat edilmiştir. Test hücrelerinde referans anot malzemesi olarak saf lityum folyo kullanılırken, katot olarak da 2.54 cm² çapında olan karbon esaslı gaz difüzyon tabakası (GDL) (SIGRACET 24BC, SGL Carbon Inc.) kullanılmıştır.

Elektrotların temasını önleyen ve iyonik iletkenliğe izin veren cam seramik (18×0.65 mm, ECC1-01-0012-A/L) separatör kullanılmıştır. Separatör kullanılmadan önce vakumda nemden arındırılmış ve elektrolit içerisine daldırılarak bekletilmiştir. Yine pil testine başlamadan önce yapıyı oksijence zenginleştirmek ve elektrolitin hücre içerisinde tam dağılımını sağlamak amacıyla 24 saat saf oksijene maruz bırakılmıştır.

4.4. İyonik İletkenlik Testleri

Oluşturulan elektrolitlerin iyonik iletkenliklerini belirlemek amacıyla Eutech PCD 650 Multiparameter cihazı (Şekil 4.2) kullanılarak iyonik iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. Eutech PCD 650 çoklu ölçüm cihazı

Bir elektrolit için önemli özelliklerden biri olan iyonik iletkenlik değeri, karışımı ve takviyeli elektrolitler için elde edilmiştir. Aprotik çözücülerden biri olan TEGDME çözücüsü uygun bir tuzla kullanılması durumunda geçerli bir iyonik iletkenliğe sahipken bu durum PEO için geçerli değildir. İnorganik dolgu malzemelerinin katılmaması durumunda PEO çözücülü elektrolit kullanımı neredeyse imkansızdır [97-99]. İletkenliğinin çok yüksek olması, çok iyi bir elektrolitin üretildiği anlamına gelmez, çünkü bununla birlikte pil hücresinin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılıkları da çok önemlidir. İletkenlik tek başına çok büyük anlam ifade etmemekle birlikte diğer davranışlarla birlikte yorumlanması gerekmektedir.

4.5. Viskozite Testleri

Viskozite ya da akmazlık, akışkanlığa karşı direnç olarak tanımlanır. Viskozite, bir akışkanın, yüzey gerilimi altında deforme olmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsüdür. Akışkanın akmaya karşı gösterdiği iç direnç olarak da tanımlanabilir.

Viskoziteyi ihtiva eden problemlerin çoğu, atalet kuvvetlerinin viskoz kuvvetlerine göre durumu, başka bir deyişle akışkanların hızlanmasına neden olan kuvvetler ile ilgilidir. Viskoz kuvvetler μ viskozitesine, atalet kuvvetleri ρ yoğunluğuna bağımlı olduğundan, μ/ρ oranı yazılır ve akışkanın bir özelliği olarak düşünülür. Viskozitenin yoğunluğa oranı “kinematik viskozite“ olarak bilinir ve ν sembolü ile gösterilir. O halde kinematik viskozite:

$$\nu = \mu/\rho \quad (4.1)$$

Newton, bir akışkanın dümdüz ve paralel hareketinde “iki yakın katman arasındaki teğetsel gerilme katmanlara dik yöndeki bir hız gradyanı ile orantılıdır” şeklinde bir öneri yapmış ve aşağıdaki formülü kullanmıştır.

$$\tau = \mu \frac{\delta u}{\delta y} \quad (4.2)$$

Burada, μ belirli sıcaklıktaki bir akışkan için bir sabittir. Bu katsayı “viskozite katsayısı” veya daha basitçe “akışkanın viskozitesi” olarak bilinir. Aynı zamanda bu μ katsayısı “mutlak” veya kuvveti bulundurduğundan “dinamik” viskozite diye adlandırılır ve böylece “kinematik viskozite” den ayırt edilir. Sıvı ve gazların çoğu genellikle bu akış yasasına uymaktadır.

Çözücü içerisine katı partikül halde olan PEO, TPFPB, SiO₂ ve Al₂O₃ eklenmesinin viskoziteyi arttıracığı bilinmektedir fakat bu akmazlığın boyutunun bilinmesi elektrolitin katot gözenekleri içerisine nüfuzu ve pil bileşenlerini ıslatması ve sorunsuz bir köprü oluşturması açısından önem ihtiva etmektedir.



Şekil 4.3. AND SV-10 model viskozimetre

Elektrolitlerin viskozite testleri dinamik viskozite yönteminden yararlanarak ölçüm yapan Şekil 4.3'te gösterilen AND SV-10 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Testler her ölçümden önce kalibre edilmiş ve yaklaşık 10 ml civarında numune kullanılarak hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

4.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termogravimetrik (TG) Analizler

Termogravimetrik analizler programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur.

Diferansiyel tarama kalorimetrisinde ise örnek ve referans maddesine aynı sıcaklık uygulanırken, örnekte meydana gelecek bir değişiklik anında örneğe veya referansa

elektrik devre yardımı ile dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Sonuçta elde edilen termogram eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafiğidir.

Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Termoçift bir sıcaklık farkı gösterdiğinde soğuk olan tarafa sıcaklık eşitleninceye kadar ısı eklenir. Sıcaklıkları eşit tutabilmek için uygulanan ısıtma hızı, örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. Termogramın y eksenini milivat/sn veya milikalori/sn birimleri ile verilir.

Elektrolitler için DSC ve TG termal analizleri (NETZCH STA 449 F1) yapılmış ve cihaz Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. NETZCH STA 449 F1 termal analiz cihazı

Elektrolitlerin termal kararlılıklarını anlamak, yine bu bağlamda dönüşümlerini incelemek amacıyla termal analiz testleri uygulanmıştır. Aynı zamanda kullanılan tuzların ve elektrolit çözücüsünün termal davranışları incelenmiştir. Yapıya ilave edilen elemanların bu davranışlarda etkili olup olmadığı gözlemlenmiştir. Testler oda

sıcaklığından başlatılarak 10 °C/dak ısıtma hızında, azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

4.7. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektrometresi (EDS) Analizleri

Hazırlanan elektrolitlerin doğrudan olmasa da özellikle çevrim sonrası nasıl bir karakterde oldukları katot yüzeyinin çevrim sonrası morfolojisine bağlıdır. Burada elektrolitin bozunma eğiliminde olup olmadığı, oluşan deşarj ürünlerine karşı nasıl bir davranış sergilediği görülebilmektedir. Bu nedenlerden dolayı elektrolit karakterizasyonunu destekleyen en önemli yöntemlerden bir tanesi taramalı elektron mikroskobudur. Deşarj ürünlerinin dağılımı, katot yüzey topografyası ve mikro çatlaklar gibi özellikler kolaylıkla incelenebilmektedir.

EDS tekniği ile karbon esaslı katot yüzeyinde reaksiyonlar sonrasında biriken ürünlerin elemental analizi yapılarak ürün kimliğini karakterize etmek de destekleyici olmaktadır. Ayrıca EDS haritalama analiziyle birlikte bu oluşumların dağılımı konusunda bilgi edinilmiştir.



Şekil 4.5. Jeol JSM-6060 LV elektron mikroskobu

Özellikle elektrolit ile temas eden yüzeyde gerek deşarj ürünü, gerekse parazitik ürünler birikmiş katot malzemeleri, saf katot yüzeyiyle bu yöntemle kıyaslanarak karakterize edilmiştir. Bu çalışmada SEM analizleri için Jeol JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu (Şekil 4.5) kullanılarak, üretilen kompozit elektrolitlerin ve saf elektrolitlerin katot üzerindeki etkileri mikroyapısal olarak incelenmiştir.

4.8. X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri

XRD analizleri deşarj sırasında oluşan ve katotta biriken ürünlerin incelenmesinde önemli tekniklerden birini oluşturmaktadır. Her ne kadar artan çevrimle birlikte deşarj ürünlerinin yapılarının kompleks hale gelmesine ve karakterizasyonlarının zorlaşmasına rağmen XRD analizleri lityum hava pillerinde kullanılan çevrim sonrası katot yüzeyi analizlerinde en çok başvurulan yöntemlerden olmuştur.

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.

4.9. Çevrimsel Voltametri (CV) Analizleri

CV yöntemi kullanılarak elektrokimyasal reaksiyonlar ile ilgili bilgi edinilebilmektedir. Bu yöntemle redoks potansiyelleri belirlenmekte ve redoks reaksiyonları hakkında fikir yürütülebilmektedir.

Bu teknikle elektrotlarda meydana gelen reaksiyonların doğası hakkında bilgiler edinilebilmektedir. CV yöntemi iki sabit voltaj değeri arasında belirli tarama hızlarında uygulanmaktadır ve sistemden alınan akımı ölçer. Belirli bir voltaj değerinde meydana gelen ani akım artışı, o voltaj değerine has bir elektrokimyasal reaksiyonu işaret eder. CV yöntemi sonucu elde edilen grafik sayesinde lityumun hangi voltaj değerlerinde alışımalar yaptığını anlamak mümkündür, çünkü her reaksiyonun gerçekleştiği voltaj değeri farklıdır. Bu durum oluşturulan elektrolitlerin hangi voltaj aralıklarında çalıştığını öğrenmek açısından önemlidir.



Şekil 4.6. Gamry Reference 3000 model potansiyostat

Çevrimsel voltametri testi için Gamry Reference 3000 (Şekil 4.6) cihazı kullanılmıştır ve 2.15-4.65 V aralıklarında, 0.5 mV/sn tarama hızlarında testler gerçekleştirilmiştir.

4.10. Galvanostatik Şarj/Deşarj Testleri

Pillerin şarj deşarj performansları MTI-BST8 (Şekil 4.8) cihazı kullanılarak test edilmiştir. Seçilen voltaj aralıkları 2.15-4.35 V olup, akım yoğunluğu 0.1 mA h^{-1} değerinde sabitlenmiştir ve hücre yüksek saflıkta (%99.99) oksijen gazıyla 10 ml/dak akış hızıyla beslenmiştir. Testler oda sıcaklığında ve 2 mAh şarj/deşarj kapasitesiyle sınırlandırılmış hücreler 50 çevrim, diğer hücreler ise 10'ar çevrim yapılarak incelenmiştir.

Her ne kadar belirli voltaj sabitlerinde reaksiyon gerçekleşse de deşarj sonrası şarj olma potansiyeli artabilmektedir. Bu sebeple şarj esnasında daha yüksek yükseltgenme potansiyelleri gerekebilir. Testin daha yüksek voltajlarda gerçekleştirilmesi elektrolitin bozulmasına yol açacaktır. Daha önceki çalışmalar TEGDME esaslı elektrolitlerin 4.3 V yukarısında bozulmaya başladığını ve bu sebeple de aşırı voltajdan olabildiğince kaçınılması gerektiğini belirtmişlerdir [43].

Bu çalışmada kullanılan ticari katot malzemesi GDL kompozit bir yapıda üretildiği için aktif karbon miktarı bilinmemektedir. Bu sebeple elde edilen şarj/deşarj eğrileri

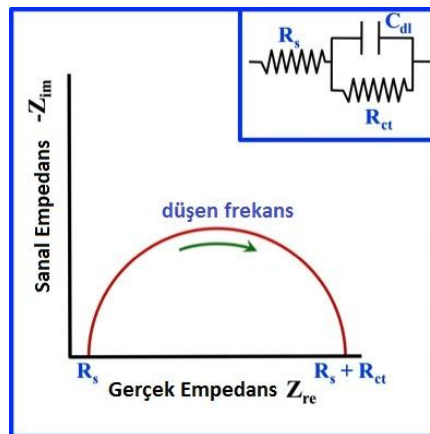
spesifik kapasite elde edilmesi için aktif madde miktarına bölünmeden kapasite olarak sunulmuştur.



Şekil 4.8. Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan MTI-BST8 elektrokimyasal analiz cihazı

4.11. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Testleri

Bu yöntemle elektrot ve çözeltili arayüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal dönüşümler, deneysel bir empedans spektrumu kullanarak buna karşılık gelen eşdeğer devre elemanları kullanıp modellenenmektedir.



Şekil 4.8. Örnek bir Nyquist eğrisi

Empedans değeri, ohm kanununun uygulanması ile türetilmiştir ve Z' gerçek değeri ile Z'' sanal değerden oluşmaktadır. Empedans spektroskopisi metodunda

elektrokimyasal hücreye düşük genlikli sinüzoidal voltaj sinyali uygulanarak akım tepkisi ölçülür. Daha sonra veriler, sanal değerlerin gerçek değerlere bağlı olduğu Nyquist eğrileri olarak sunulur. Bu eğriler arayüzeyler ve elektron transfer reaksiyonları hakkında detaylı bilgi içerirler. Nyquist eğrileri genellikle eksen üzerinde duran yarı bir yarı daire ve onu takip eden düz bir çizgiden oluşmaktadır.

Burada R_s elektrolit direncini ifade eder. Elektrolit çözeltisinin ohmik direncidir. Çözelti direnci elektrokimyasal hücrenin empedansında önemli bir faktördür. İyonik bir çözeltinin direnci iyonik bileşime, iyon tipine, sıcaklığa ve akım taşıyan geometrik alana bağlı olarak değişmektedir. C_{dl} ise çift tabaka direnci olmaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitansı, elektrot ile onu çevreleyen elektrolit arayüzünde oluşmaktadır. Bu çift tabaka kapasitesi çözeltiden elektrot yüzeyine doğru oluşmaktadır. Çift tabakadaki elektrottan angstrom düzeyindeki uzaklıkta iyonların yükü elektrotun sahip olduğu yükün tersidir. R_{ct} elektron transfer direnci anlamına gelmektedir. Eğer bir elektrotun potansiyel değeri açık devre potansiyelinden farklı bir değere gelmeye zorlanırsa elektrot polarize olmaktadır. Bir elektrot polarize olduğunda akım elektrot yüzeyinde akar. Bir hücre içinde elektrot açık devre potansiyelinde korozyona uğruyorsa potansiyel iki elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonu arasındaki denge ile kontrol edilmektedir. Bunlardan biri anodik diğeri ise katodik akımdır. Açık devre potansiyeli anodik ve katodik akımların eşitlendiği yerde sonlanmaktadır. Her bir reaksiyon için akım değeri korozyon akımı olarak bilinmekte ve yeni bir parametre olan polarizasyon direnci (R_{ct}) ortaya çıkmaktadır. Difüzyon, Warburg empedansı (Z_w) olarak bilinen empedansı meydana getirmektedir. Yüksek frekanslarda Warburg empedansı küçüktür çünkü difüzyon reaktanları çok uzağa doğru hareket edemezler. Düşük frekanslarda ise reaktanlar daha uzağa difüze olduklarından dolayı Warburg empedansları artmaktadır [10].

Yapılan çalışmalarda hazırlanan elektrolit sistemler için çevrim öncesi ve sonrası empedans analizlerinde 1 MHz başlangıç frekansı ve 0.1 Hz son frekans değeri kullanılmıştır. Empedans analizleri sabit voltaj değerinde ve aynı zamanda CV analizleri için kullanılan Gamry Reference 3000 ile gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. İyonik İletkenlik Testleri

İyonik iletkenlik testi farklı elektrolitler için ilave edilen katkıların iletkenlik üzerine etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.1’de hazırlanan elektrolitler ve her birine ait iletkenlikler verilmiştir.

Tablo 5.1. Elektrolitlere ait iletkenlik değerleri

No	Elektrolit	Takviye 1	Takviye 2	Takviye 3	İletkenlik (mS/cm)
1	1M LiPF ₆ /TEGDME	-	-	-	2.386
2	1M LiPF ₆ /TEGDME	-	%0.1 Al ₂ O ₃	-	2.378
3	1M LiPF ₆ /TEGDME	-	-	%1 SiO ₂	2.370
4	1M LiPF ₆ /TEGDME	%1 PEO	-	-	1.974
5	1M LiPF ₆ /TEGDME	%1 PEO	%0.1 Al ₂ O ₃	-	1.984
6	1M LiPF ₆ /TEGDME	0.1 M TPFPB	-	-	2.151

Tablo 5.1’e bakıldığında iletkenliğin genel itibariyle ilave edilen takviyeyle birlikte azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni polimerin karakteristik yapısından kaynaklıdır. Al₂O₃ ve SiO₂ dolgu malzemelerinin iletkenliği artırıcı bir etkisi gözlenmezken, polimer içeren yapıya katılmasıyla iletkenliği kısmi artırıcı etkisi olmaktadır. Yapıya polimerle birlikte ilave edilmesi daha önce de birçok çalışmada belirtildiği gibi elektrolitin iletkenliğinde artış göstermesine sebep olmuştur [100, 101]. TPFPB kullanımı ile de elektrolit iletkenliğinde azalma görülmüştür. Bu yönde gerek jel polimerlerde gerekse karbonat esaslı yapılan çalışmalarda aynı sonuca rastlamak mümkündür [102, 103]. Bunun nedeni literatürde TPFPB ile elektrolit içerisinde kullanılan tuzun anyonunun Lewis asit-baz etkileşimiyle açıklanmıştır [102, 103]. Bu

şekilde oluşan kompleks TPFPB-anyon oluşumunun şarj taşıyıcıların konsantrasyonunu düşürdüğü ve bu nedenle de iletkenlikte azalma meydana getirdiği anlaşılmıştır.

5.2. Viskozite Testleri

Takviyelerle zenginleştirilmiş lityum-hekzaflorofosfat tuzu ile TEGDME çözeltisinden oluşan elektrolitlerin dinamik viskoziteleri ölçülmüş ve Tablo 5.2'de sunulmuştur.

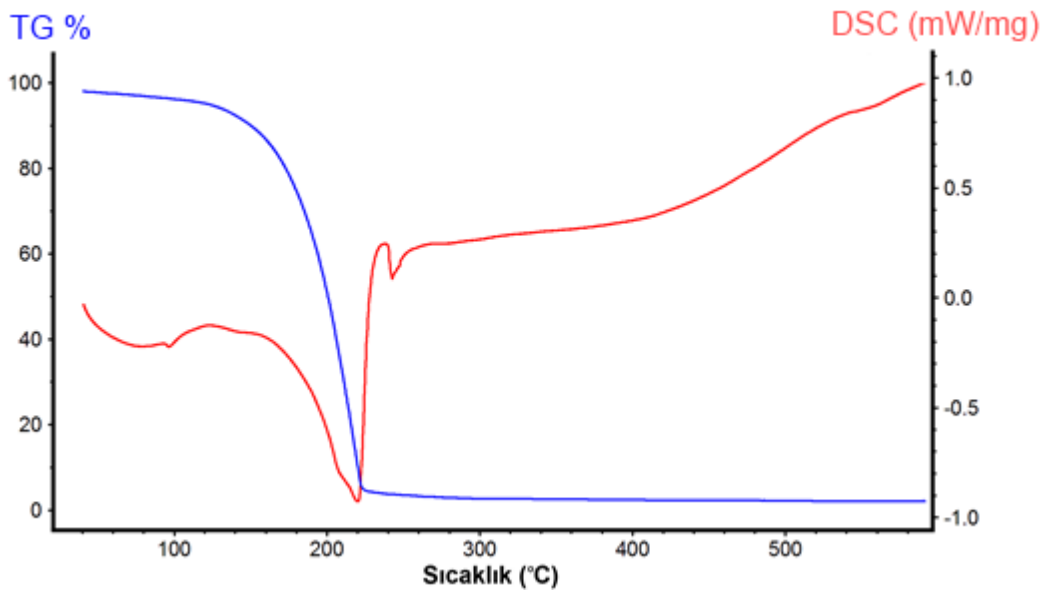
Tablo 5.2. Elektrolitlere ait viskozite değerleri

No	Elektrolit	Takviye 1	Takviye 2	Takviye 3	Viskozite (mPa.s)
1	1M LiPF ₆ /TEGDME	-	-	-	14.65
2	1M LiPF ₆ /TEGDME	-	%0.1 Al ₂ O ₃	-	14.78
3	1M LiPF ₆ /TEGDME	-	-	%1 SiO ₂	16.20
4	1M LiPF ₆ /TEGDME	%1 PEO	-	-	24.52
5	1M LiPF ₆ /TEGDME	%1 PEO	%0.1 Al ₂ O ₃	-	25.10
6	1M LiPF ₆ /TEGDME	0.1 M TPFPB	-	-	15.68

Verilere bakılacak olursa, PEO esaslı polimer elektrolitin eklenmiş olduğu elektrolitin temel elektrolite oranla viskozite değerinin en yüksek olduğu görülmüştür. Bunun seviyesi polimer yapıda olan PEO'nun yapıda çözündürülmesiyle birlikte yapının jel haline gelmesi olarak açıklanabilir. Ayrıca polimer ilavesiyle birlikte alumina partiküllerinin eklenmesi az da olsa bir viskozite artışına sebep olmuştur. Öte yandan iletkenliktekine benzer bir davranışla tek başına yapıya eklenen alumina ve silika nano dolguları viskozite üzerinde önemli bir değişikliğe sebep olmamışlardır. TPFPB ilavesinde ise viskozitede kısmi bir artış gözlenmektedir. Bunun nedeni büyük ve ağır bir moleküler yapıda olan TPFPB'nin iletkenliği etkilediği (Lewis etkileşimi), yani tuzların anyonik kısımlarıyla etkileşim gösterip kompleks yapı oluşturarak akma özelliğinin oluştuğu ifade edilebilir [103].

5.3. Termal Analiz Testleri

Temel elektrolit için DSC ve TG testleri uygulanmış ve ayrıca diğer elektrolitler için de TG testleri uygulanarak kullanılan temel elektrolitin termal yapısal davranışı incelenmiş ve ayrıca oluşturulan elektrolitlerin termal kararlılıkları incelenmiştir. 1M LiPF₆ tuzunun TEGDME içerisinde çözündürülmesiyle hazırlanan elektrolite ait DSC ve TG eğrileri Şekil 5.1’de gösterilmektedir.



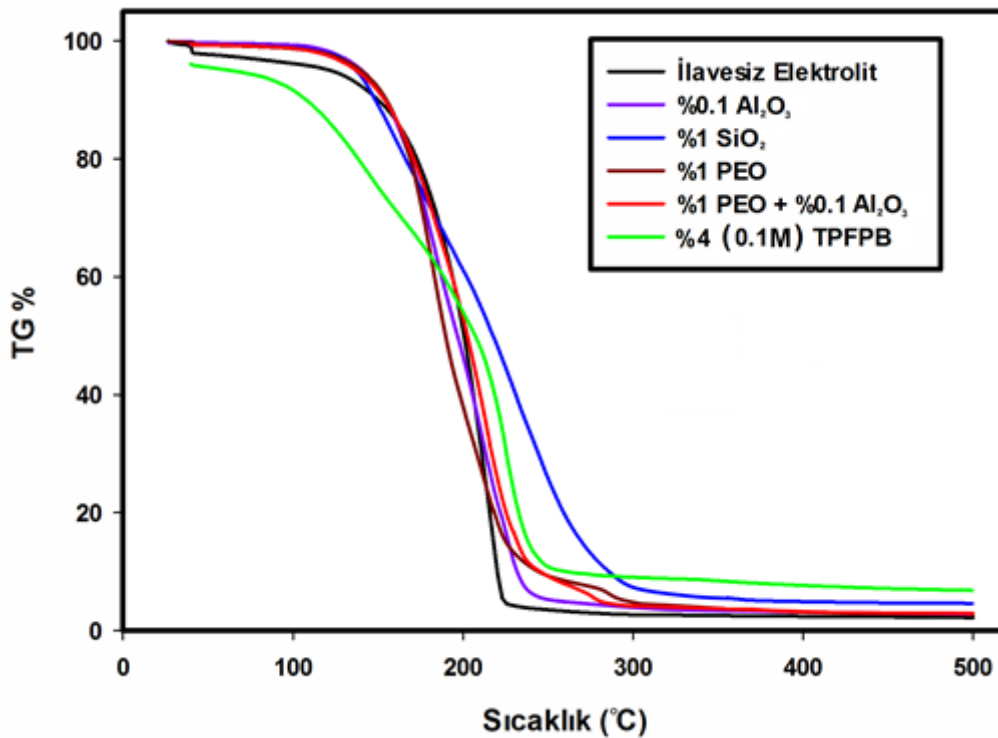
Şekil 5.1. TEGDME içerisinde 1 M LiPF₆ tuzunun çözülmesiyle oluşturulmuş elektrolitin TG ve DSC eğrileri

Şekil 5.1’in TG eğrisinde görüldüğü gibi TEGDME çözücüsünün buharlaşması yaklaşık 160 °C’de başlamış ve 221 °C’de son bulmuştur. Burada yapıda son bulunan ürünün literatürdeki incelemelerde LiPF₆ tuzundan kalan LiF bileşiği olduğu belirlenmiştir [104].

DSC eğrisi incelendiğinde ise yaklaşık 97 °C, 221 °C ve 242 °C sıcaklıklarında endotermik pikler görülmektedir. Burada 97 °C civarındaki pik LiPF₆ tuzlarında karakteristik olarak 63 °C - 78 °C sıcaklıklarında ortaya çıkan ötelenmiş dekompozisyon piki olarak ifade edilebilirken 221 °C’de LiPF₆ ve TEGDME çözücüsünün buhar fazına geçtiği pik gözükmemektedir [104, 105]. 242 °C sıcaklığında ise görülen küçük endotermik pik Li tuzlarının (LiF) erimesini göstermektedir [106].

İlaveten yapılan çalışmalarda saf çözücüye göre LiPF_6 ilaveli elektrolitin termal kararlılığında az bir oranda düşüş gözlenmiştir.

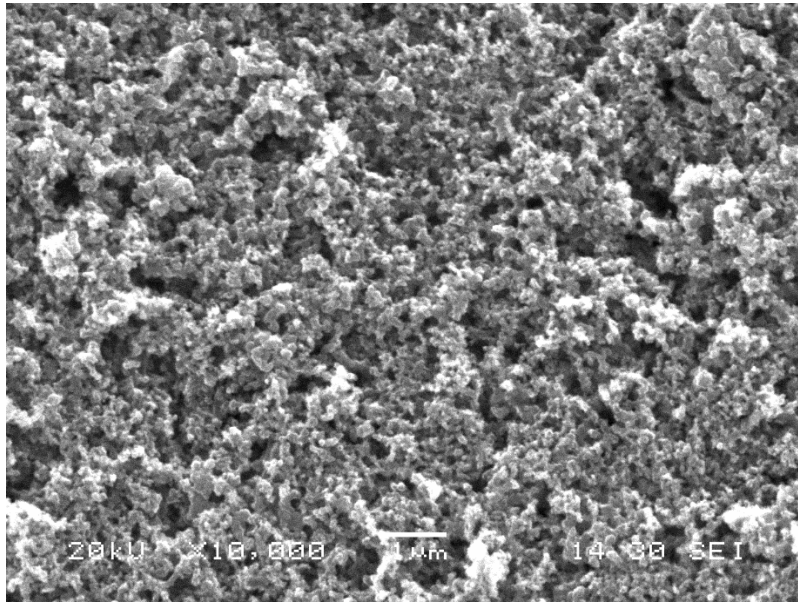
Şekil 5.2’de oluşturulan ilaveli ve ilavesiz elektrolitlerin termal kararlılıklarını araştırmak üzere TG eğrileri görülmektedir. Yapılan ilavelerin genel anlamda ağırlık kaybının yaşandığı sıcaklıkların aralıklarını arttırdığı görülürken, elektrolitlerin termal kararlılığına büyük ölçüde etki etmediği görülmektedir. 0.1 M TPFPB ilavesinin elektrolitin nispeten daha düşük sıcaklıklarda ağırlık kaybına sebebiyet verdiği gözlemlenmiştir. İlavesiz elektrolite göre yapılan her katkının elektrolitin kararlılığını artırdığı, en yüksek sıcaklığa kadar ağırlık kaybının sürdüğü elektrolit ise % 1 SiO_2 ilaveli elektrolitte gerçekleştiği görülmüştür. Yaklaşık 221 °C’de katkısız elektrolitte ağırlık değişimi biterken, inorganik katıların olduğu diğer tüm elektrolitlerde ise bu sıcaklık değerleri artmış olup, %1 SiO_2 ilaveli elektrolitte bu sıcaklık yaklaşık 300 °C sıcaklığına ötelenmiştir.



Şekil 5.2. İlavesiz ve ilaveli elektrolitlerin TG eğrileri

5.4. SEM ve EDS Analizleri

Çevrim sonrası taramalı elektron spektroskopisi ile katot yüzeylerinden elde edilen görüntüler ile yüzey karakterizasyonu yapılmış ve pil performansı ile ilgili bilgiler edinilmiştir. Şekil 5.3'te çevrim öncesi referans olarak kullanılan saf GDL katoduna ait 10000 büyütmede SEM görüntüsü sunulmuştur. SEM görüntüsü göz önüne alındığında gözeneklerin ortalama boyutunun 100 nm'den düşük olduğu ve dağılımlarının homojen olmadığı söylenebilir. Gözeneklerinin çaplarının düşük olması yüzey alanını arttırmakta ve bu sayede reaksiyonun gerçekleşeceği bölgeleri çoğaltmaktadır. Bu da pilin kapasitesi açısından önemli bir özelliktir.

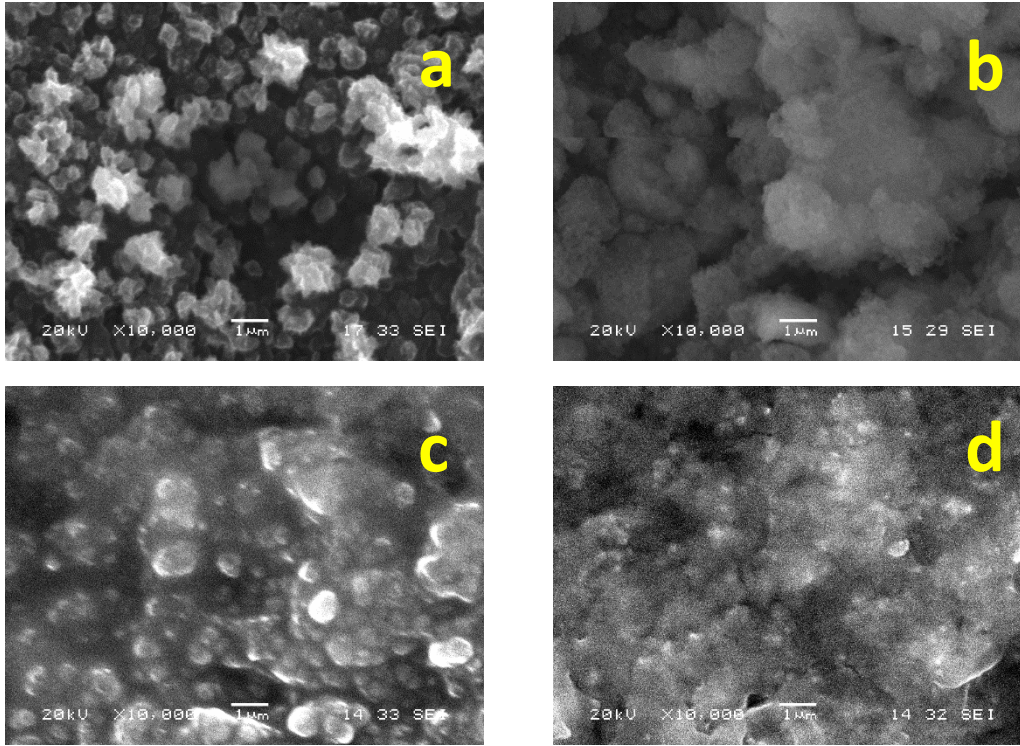


Şekil 5.3. Çevrim öncesi GDL katodunun yüzeyi

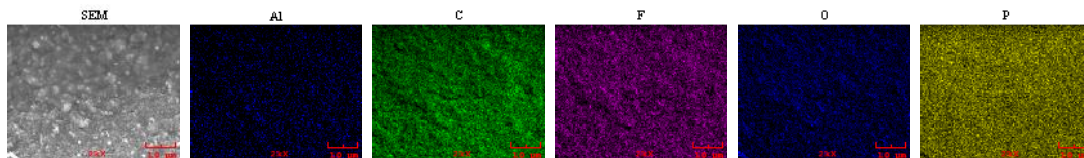
Şekil 5.4'te karışım, inorganik dolgu ilaveli elektrolitlere ait katotların 10 çevrim sonucunda elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. Tek başına çok düşük oranda inorganik dolgu ilavesi kullanılmasında dahi katot gözeneklerinin tıkanmış (Şekil 5.4.a, 5.4.b) gözlemlenmiştir. Kullanılan tozların miktarının artmasıyla tıkanma oranı artmaktadır (Şekil 5.4.b). Tıkanmanın artması pil performansını olumsuz etkilemektedir [107]. Şekil 5.4.b-c'de ise karışım elektrolitlere ait katodun yüzey görüntüsü yer almaktadır. Görüldüğü üzere yüzeyde pasifleştirici bir tabaka oluşmuş, yapı daha az gözeneksiz ve geçirgensiz bir hale gelmiştir. Bu tabaka içerisinde muhtemelen deşarj ürünleri de yer almıştır. Al₂O₃ nano tozlarının ilavesi ile yüzeyde

biriken deşarj ürünlerinin aglomerasyonu azalmış fakat bu durumda ise serbest Al_2O_3 partikülleri katot gözeneklerinde ayrıca tıkanıklığa yol açmışlardır.

Şekil 5.5’de EDS haritalama yöntemini kullanarak %1 PEO + %0.1 Al_2O_3 elektrolitine ait katot yüzeyindeki elemental dağılımına ilişkin bilgi edinilmiştir. Böylece, alümina tozu ile birlikte lityum tuzundan gelen flor ve fosfor, katottan ve aynı zamanda elektrolit bozunmasıyla açığa çıkan karbon, ayrıca bu elementlerle oksitli bileşikler halinde bulunan oksijenin dağılımı görülmektedir. Bu görüntülere dayanarak inorganik dolgu ilavesinin pil performansını olumsuz etkileyeceği tahmin edilebilmektedir.

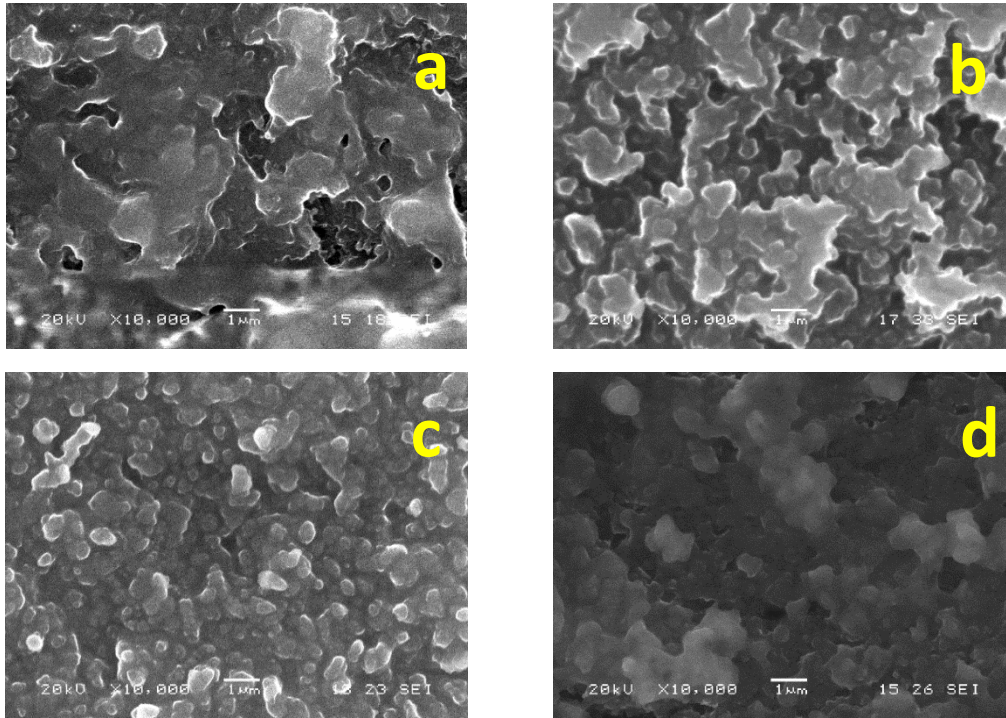


Şekil 5.4. 10 çevrim sonrası: a) %0.1 Al_2O_3 ilaveli, b) %1 SiO_2 ilaveli, c) %1 PEO ilaveli, d) %1 PEO + %0.1 Al_2O_3 ilaveli katot yüzeylerinin SEM görüntüleri



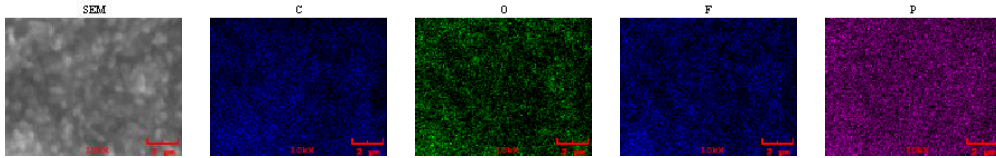
Şekil 5.5. %1 PEO + %0.1 Al_2O_3 ilaveli elektrolite ait katodun 10 çevrim sonrası EDS haritalaması

Şekil 5.6.a,c'de ilavesiz elektrolite ve TPFPB ilaveli elektrolitlere ait pillerin 10 çevrim sonrası ve Şekil 5.6.b,d'de ise yine aynı elektrolitlerin kapasitelerinin 2 mAh ile sınırlandırılmasıyla elde edilen 50 çevrim sonrası katot yüzeyi görüntüleri gösterilmektedir. Kapasitenin sınırlandırılmasıyla ilk çevrimde elde edilen ve deşarj ürünlerinden meydana gelen pasifleştirici tabakanın önüne geçmek planlanmıştır. SEM görüntülerinde geniş yüzey alanına sahip ve katot yüzeyine yayılmış olan bu tabakanın bu şekilde düşük şarj/deşarj kapasitelerinde çevrimler gerçekleştirilerek parçalandığı ve daha küçük tane boyutlarında dağıldığı aynı zamanda reaksiyon ürünleri nedeni ile oluşmuş geçirgen olmayan yapının da azaldığı görülmektedir. TPFPB ilavesinin kullanımında ise katot yüzeyindeki tanelerin incelendiğini ve sınırlandırılmış kapasite ile 50 çevrim sonrasında dahi şarj/deşarj işleminin uygulanmasıyla yüzeydeki birikmenin tane boyutu bakımından 10 çevrime göre çok değişmemesine rağmen reaksiyon ürünlerinden kaynaklı birikmenin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.6. Çevrim sonrası katot yüzeyi SEM görüntüleri: a) 10 çevrim sonrası saf elektrolit, b) Şarj/deşarj miktarı 2 mAh ile sınırlandırılmış 50 çevrim sonrası saf elektrolit, c) 10 çevrim sonrası 0.1 M TPFPB ilaveli elektrolit, d) Şarj/deşarj miktarı 2 mAh ile sınırlandırılmış 50 çevrim sonrası 0.1 M TPFPB ilaveli elektrolit

Şekil 5.7’de TPFPB ilaveli elektrolite ait pilin katot yüzeyinden alınan EDS haritalaması görülmektedir. Açıkça görüldüğü gibi fosfor, oksijen, karbon, flor gibi elementler yoğun bir biçimde katot yüzeyinde yer almaktadır. Bu görüntü TPFPB ilavesinin yüzeydeki lityum oksit haricindeki deşarj ürünlerinin birikmesine dair önemli ölçüde bir etki göstermediği bilgisini vermektedir.

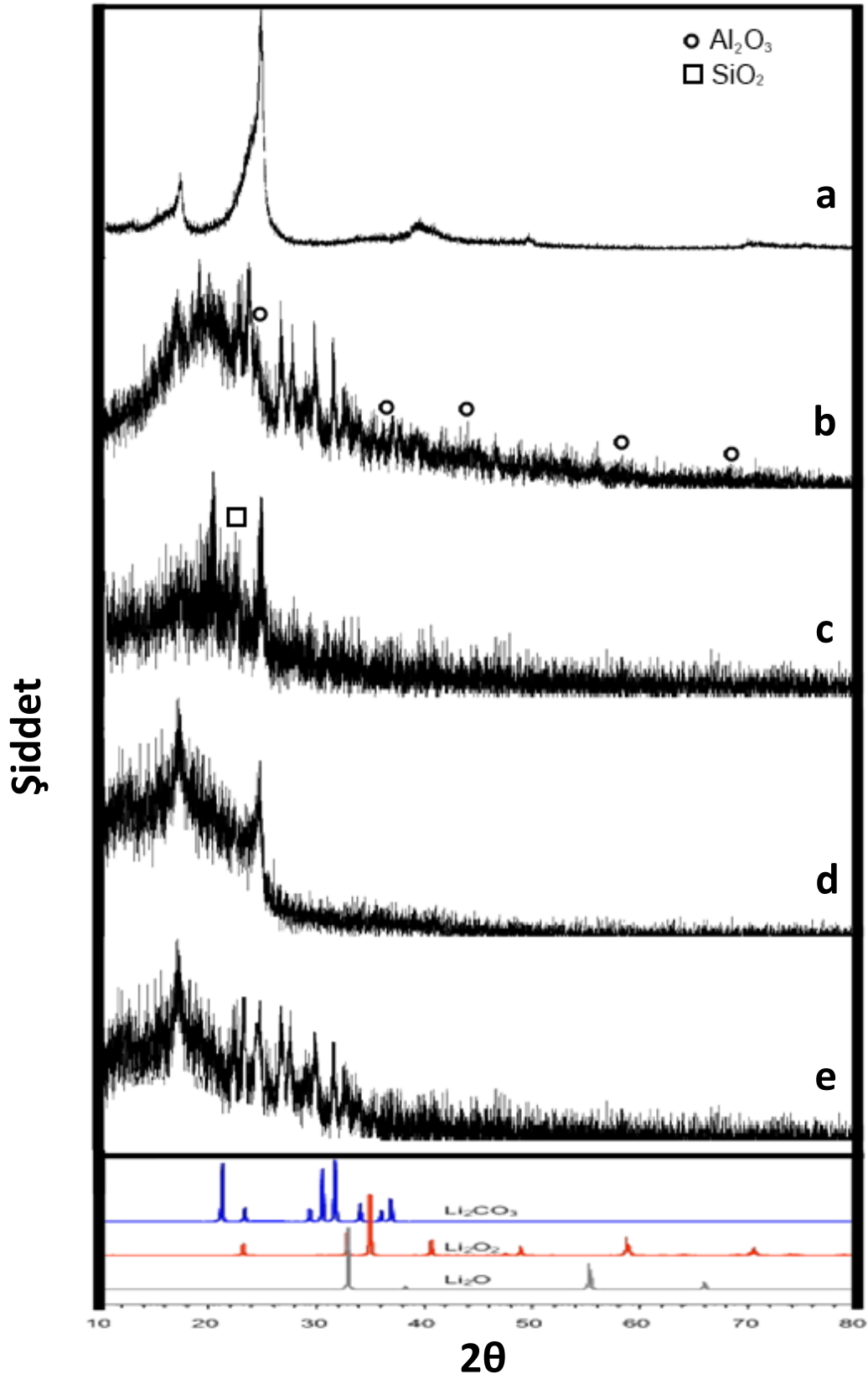


Şekil 5.7. %0.1 M TPFPB ilaveli elektrolite ait katodun 10 çevrim sonrası EDS haritalaması

5.5. X-Işını Kırınım (XRD) Analizleri

İnorganik ilaveler ve polimer ilaveleriyle hazırlanan elektrolitlere ait katotların çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizleri sonuçları Şekil 5.8’de görülmektedir. Şekil 5.8.a çevrim işlemi gerçekleştirilmemiş saf GDL katoduna ait XRD sonucunu ifade etmektedir. XRD sonuçlarından görüldüğü üzere bu derecede gürültülü piklerin varlığı katot yüzeyinde amorf yapıda oluşumlar meydana geldiği şeklinde yorumlanabilir [108]. Deşarj ürünlerinin katot yüzeyindeki varlığı karbon esaslı katodun 2θ değerindeki 26.3 derecede bulunan ana pik şiddetinin azalmasına ve sola doğru kaymasına sebep olmuştur. Referans Li_2O_2 , LiO_2 ve Li_2CO_3 pikleri ile kıyaslandığında 10 çevrim sonunda yapıdaki ürünün esas olarak Li_2CO_3 olduğu söylenebilir. Bu durum literatürle paralellik göstermektedir [109]. Literatürde yapılan çalışmalarda özellikle karbonat oluşumundaki karbonun kaynağı olarak elektrolit ayrışması veya katot olasılıkları araştırılmış ve bu dönüşümsüz deşarj ürününün neredeyse tamamının elektrolitin ayrışmasından kaynaklı olduğu anlaşılmıştır [110]. Özellikle Al_2O_3 ilavesinin yapıdaki Li_2CO_3 ürününün daha belirgin faz olarak ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Lityum karbonat ayrışmasıyla birlikte elektrolit içerisindeki lityum tuzundan da kaynaklanan flor, fosfor, hidroksil, karbonat ve oksit içerikli kompleks bileşiklerin oluşması muhtemeldir. Elde edilen EDS analizlerindeki veriler bu yapının oluşumunu desteklemektedir.

Ekseriya yapılan çalışmalarda alümina ve silikanın %3, %5 ve %10 gibi yüksek oranları da çalışılmıştır. Fakat yüksek miktarda katot gözeneklerinin tıkanması sonucu yapılan çalışmalarda daha düşük oranlarda inorganik ilavelerin eklenmesine doğru kaymıştır. Fakat bu çalışmalar da göstermiştir ki inorganik dolgu malzemelerinin varlığı çok düşük olmasına rağmen katotta birikmektedir ve bunun sonucu XRD analizinde görölmektedir. Özellikle %1 oranında ilave edilen silikanın 22 derecedeki amorf piki karbona ait pikin şiddetini azaltmıştır. Aynı şekilde elektrolit içersinde %0.1 gibi daha düşük miktarlarda Al₂O₃ inorganik dolgu malzemesi kullanılmasına rağmen katodun karakterizasyonunda 36, 42 ve 58 derecelerde alüminaya ait ana pikler ortaya çıkmıştır. Buradan inorganik dolgu malzemelerinin kullanılması ve hatta elektrolitik hücre içerisinde çok düşük oranda bile bulunsa kontaminant etkisi göreceği ve katotta birikeceği sonucu çıkarılabilir.



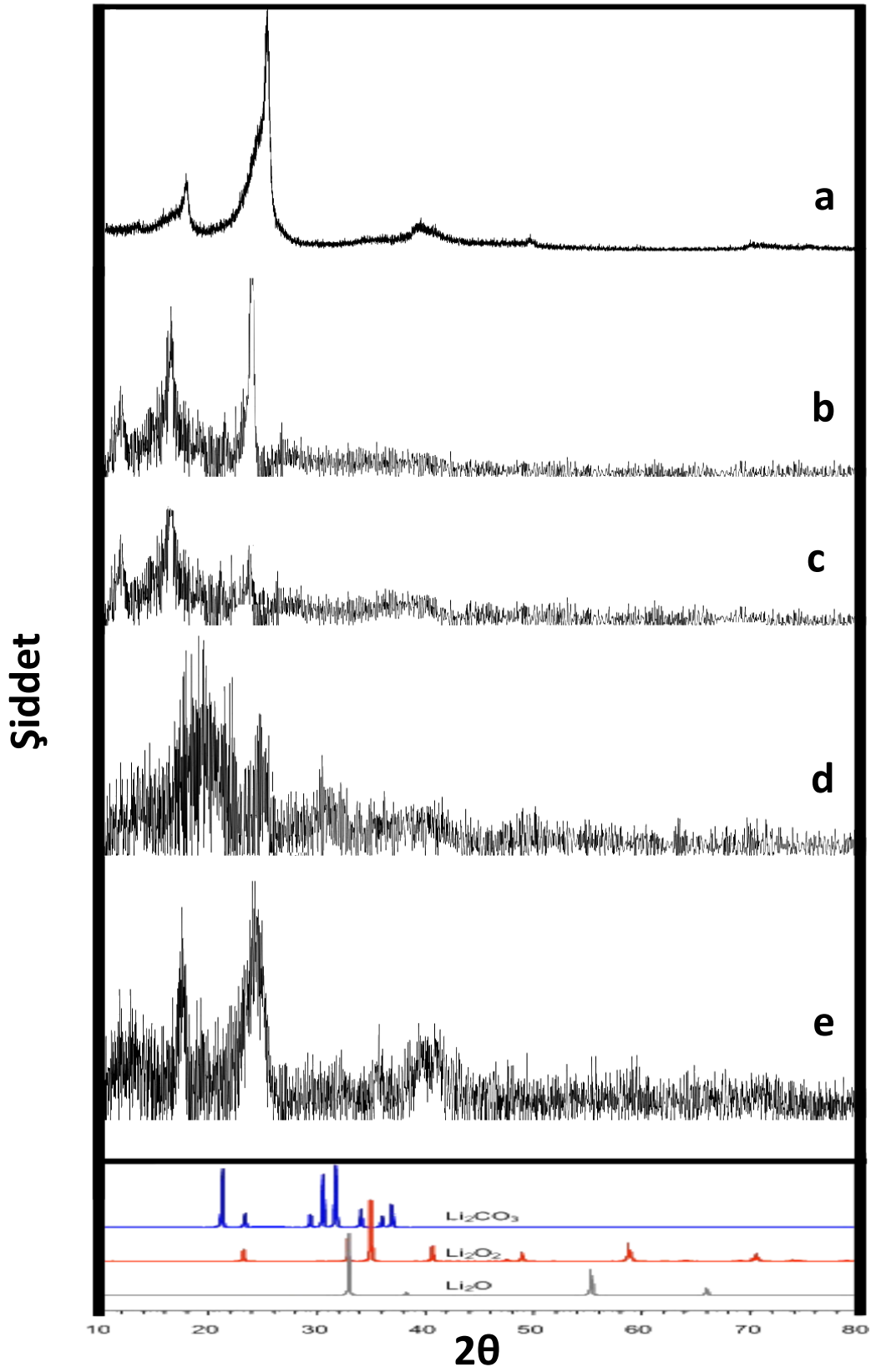
Şekil 5.8. a) Çevrim öncesi saf GDL, ve çevrim sonrası b) %0.1 Al_2O_3 , c) %1 SiO_2 , d) PEO, e) PEO + %0.1 Al_2O_3 ilaveleri içeren pillerin katot yüzeylerinden edinilen XRD sonuçları

Polimer ilavesinin eter esaslı elektrolitlerde kullanılmasıyla XRD bazal çizgisinin yukarı kaydığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak polimerin yüzeyde bir film tabakası oluşturması düşünülebilir. Ayrıca polimer ilavesinin %0.1 alümina tozu ile birlikte kullanılmasıyla hücrenin lityum karbonat oluşturma eğiliminin arttığı gözlenmiştir. Bu şekilde katot yüzeyinde oluşan amorflaşma miktarı artmış ve deşarj ürünleri katot yüzeyine polimer filmi ile birlikte kaplanmıştır.

İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait çevrim öncesi ve tam şarj/deşarj ile 2 mAh ile sınırlandırılmış çevrimleri sonrası katot yüzeylerinden alınan XRD analizleri Şekil 5.9'da gösterildiği gibidir. XRD paternlerinin çevrim sonrası değişimleri inorganik dolgular ve polimer ilavelerine göre deşarj ürünleri yönünden farklılık göstermektedir. TEGDME düşük oranda oto oksidasyona yatkındır ve solventinin bozunmasıyla ortaya çıkan ürünler geri dönüşümsüzdür [31, 111]. Bu reaksiyonların sonucu katot yüzeyinde amorf yapıların oluştuğu düşünülebilir.

Şekil 5.9d-e'de görüldüğü gibi TPFPB ilavesiyle birlikte çevrim sonrası yapılan analizlerde 26.3 derecede bulunan GDL karbon katodunun (200) düzlemindeki ana pikinin şiddetinde bir azalma gerçekleşirken 43 derecedeki pikin şiddetinde bir artış söz konusu olmuştur. Bu düzlemsel yönelim ilavesiz elektrolitin kullanıldığı hücreye göre temel farklılığı oluşturmaktadır. Bununla birlikte XRD bazal çizgisindeki şiddetin yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Bu durum ilave olarak katılan TPFPB anyon tutucusunun bir kısmının çözünerek deşarj ürünlerine karışmasına bağlanabilir [94].

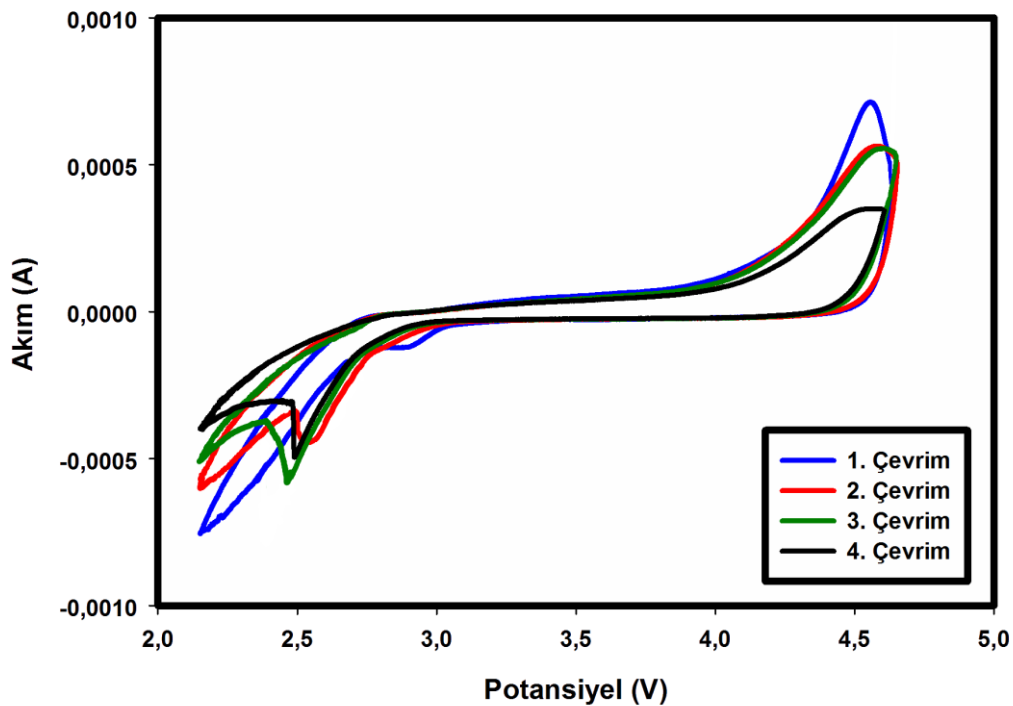
Uygulanan kısmi şarj/deşarj işlemi sonrası ilavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler ile oluşturulan hücrelerin katotları yüzeyinden alınan XRD analizleri Şekil 5.9.c,e'de görülmektedir. Her iki durumda da ana karbon pikinin şiddeti bastırılmıştır ve daha fazla sola kayma olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak 50 çevrim sonrası katot yüzeyinde bozunan ve tersinir olmayan elektrolit ürünlerinin varlığı şeklinde düşünülebilir ve pil verimliliği hakkında olumsuz bir etkiye sahip olacağı görülebilir.



Şekil 5.9. a) Çevrim öncesi saf GDL ve b) tam şarj/deşarj sonrası ilavesiz elektrolit, c) tam şarj/deşarj sonrası TFPFB ilaveli, d) 2 mAh ile sınırlandırılmış şarjdeşarj sonrası ilavesiz elektrolit, e) 2 mAh ile sınırlandırılmış şarjdeşarj sonrası TFPFB ilaveli pillerin katot yüzeylerinden edinilen XRD sonuçları

5.6. Çevrimsel Voltametri (CV) Analizleri

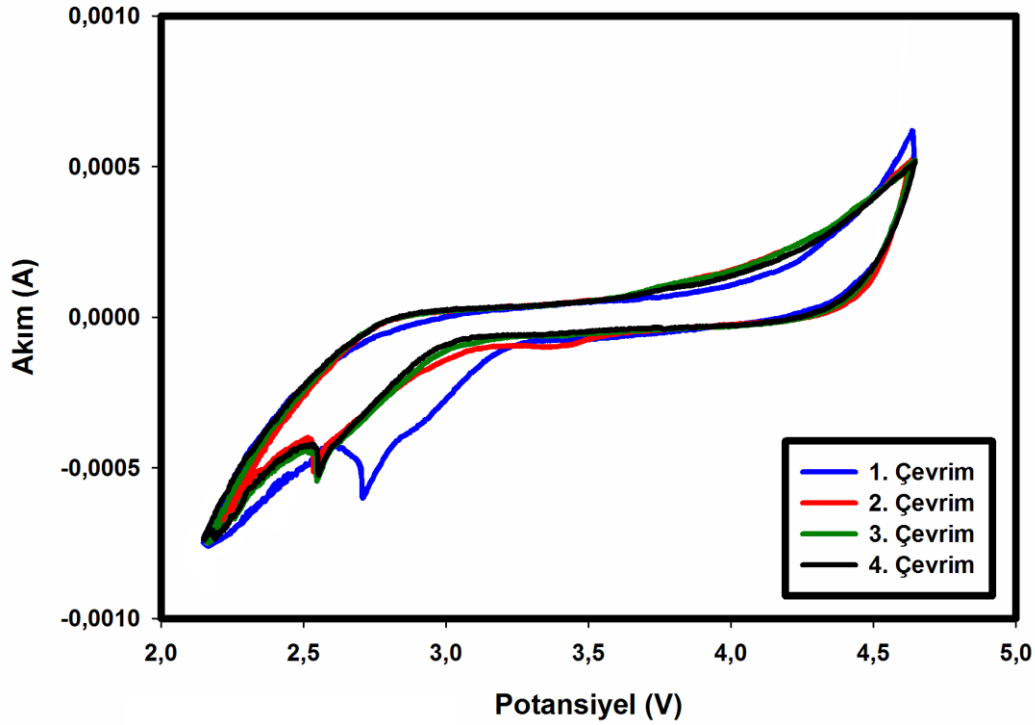
İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitlere ait çevrimsel voltametri analizi sonuçları aşağıdaki şekillerde sunulmuştur. Uygulanan çevrimsel voltametri tekniği ile lityumun oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının hangi voltaj değerlerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de ilavesiz elektrolite ve TPFPB ilaveli elektrolite ait voltametri sonuçları yer almaktadır.



Şekil 5.10. 1 M LiPF₆ tuzu ve TEGDME solventinden oluşan ilavesiz elektrolite ait CV eğrileri

Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’deki yaklaşık 3 V seviyelerinde açığa çıkan küçük pikler ve 2.5 V civarında yer alan katodik indirgeme pikleri süper oksit oluşumlarını göstermektedir [112, 113]. Bu değer TPFPB ilaveli elektrolite ait CV eğrisinde ilk çevrimde yaklaşık 2.7 V iken ilavesiz elektrolite ait eğride bu pik yerine tek aşamalı oksijen indirgemesi olarak açığa çıkmıştır [114]. Diğer bir indirgeme piki ise yaklaşık 2.2 V değerinde yer almaktadır ve hem ilavesiz hem de TPFPB ilaveli elektrolitlerde gözlenmektedir. Bu pikler ise peroksitlerin ve oksitlerin oluşumlarıyla ilişkilendirilebilir [112, 115]. Anodik bir reaksiyon olan peroksit komplekslerin oksitlenmesi ilavesiz elektrolite ait CV eğrisinde yaklaşık 4.1 V değerinde başlarken

TPFPB ilaveli elektrolite ait CV eğrisinde yaklaşık 3.8 V değerinde başlamaktadır. Bu olay TPFPB ilaveli elektrolit ile oluşturulan pilin ilavesiz elektrolite göre peroksit komplekslerin reoksidasyonu için aşırı gerilimin daha az olduğunu göstermektedir ve TPFPB ilaveli elektrolitin daha düşük gerilimlerde tekrar şarj edilebileceği anlamına gelmektedir [116].

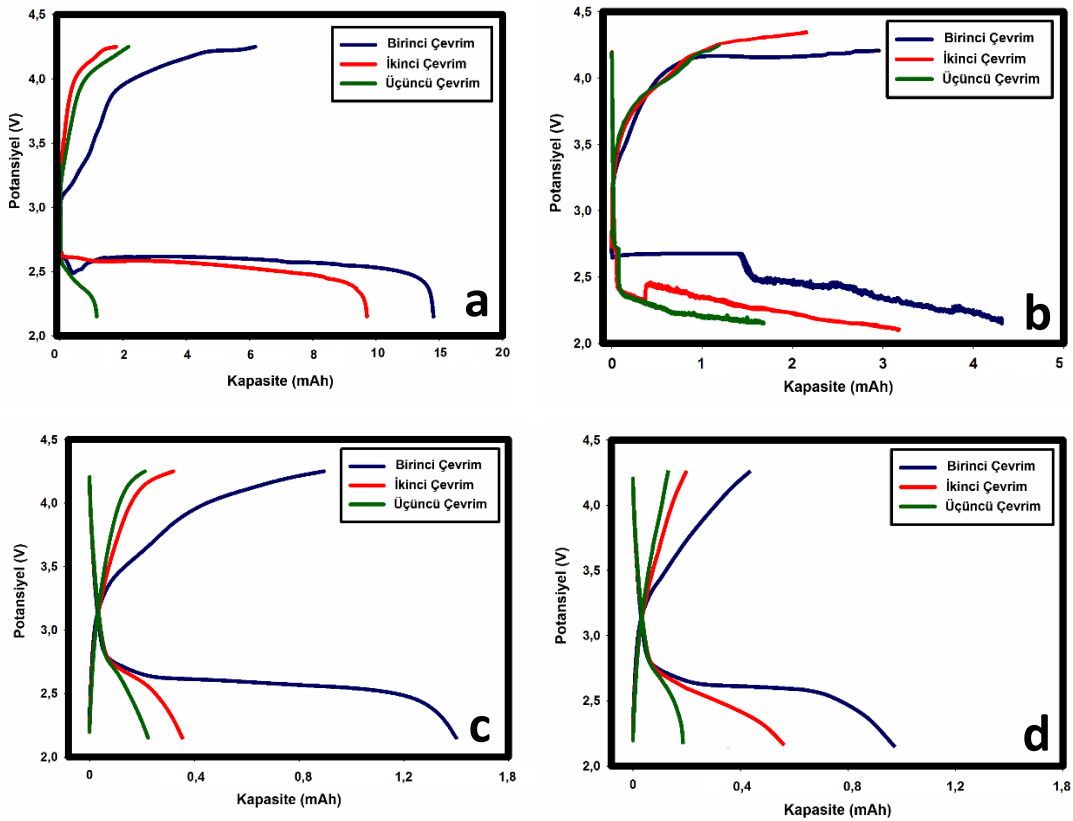


Şekil 5.11. 1 M LiPF₆ tuzu ve TEGDME solventinden oluşan 0.1 M TPFPB ilaveli elektrolite ait CV eğrileri

5.7. Galvonostatik Şarj/Deşarj Testleri

Farklı miktarda ve türde inorganik ve polimer ilavesiyle hazırlanan elektrolitlerin oluşturduğu pillere ait ilk üç şarj/deşarj performansları Şekil 5.12'de görülmektedir. %0.1 Al₂O₃ elektrolit ilavesiyle oluşturulan pilin (Şekil 11.a) ilk iki çevriminde 14.92 mAh ve 9.87 mAh gibi nispeten yüksek şarj/deşarj kapasiteleri elde edilmiş fakat üçüncü çevrimde bu performans oldukça düşmüştür. Farklı olarak yapıya %1 oranında inorganik SiO₂ dolgu malzemesi katıldığında ise ilk iki çevrim için %0.1 Al₂O₃ ilavesine göre yaklaşık 3 kat daha düşükdeşarj kapasiteleri elde edilmiştir. Şekil 5.12.c-d ise yapıya tek başına polimer ve polimer ile birlikte inorganik dolgu malzemesinin katılması durumunda ilk üç şarj/deşarj performansını göstermektedir.

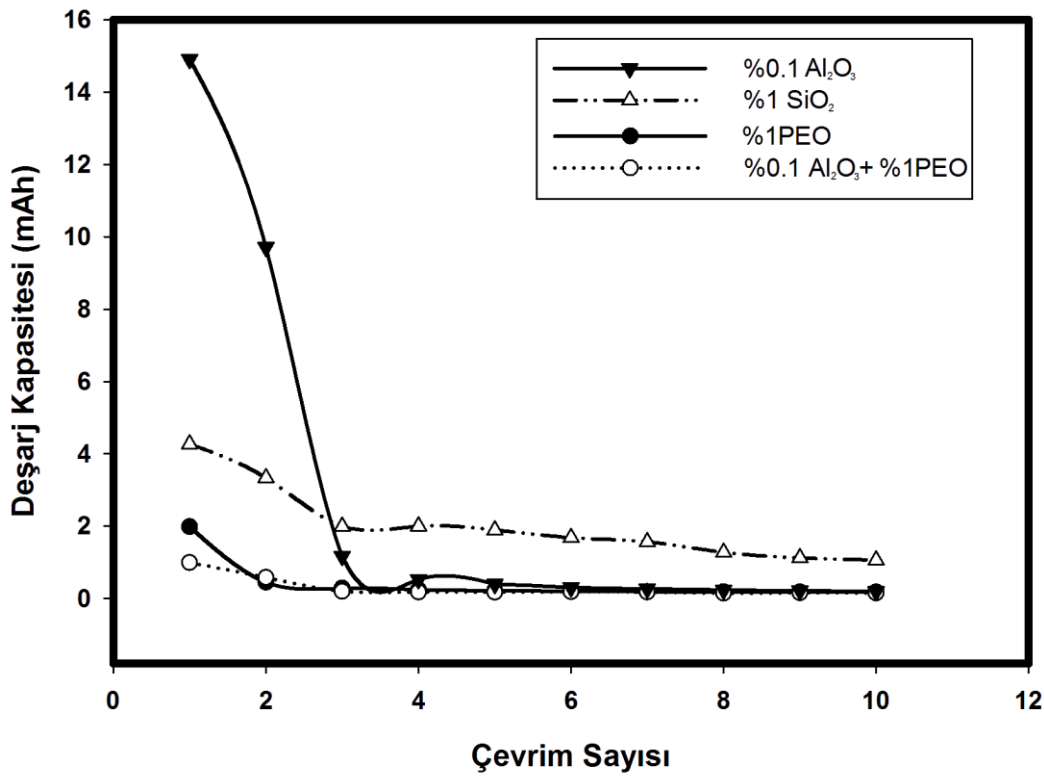
Yapıya polimer katılması durumunda deşarj kapasiteleri oldukça düşmüştür. Bununla birlikte polimer bağlarınının amorflaştırılarak iletkenlik artışının sağlanması için yapıya ilave edilen inorganik dolgu malzemesi, ilk üç şarj/deşarj performansını tek başına polimer kullanılması durumundan daha olumsuz bir şekilde etkilemiştir. Bu veriler literatürde iyonik sıvı ve polimerlerin birlikte kullanılarak üretildiği karışım elektrolitlerin performansının aksi yönünde bir sonuca işaret etmektedir [118].



Şekil 5.12. Farklı ilaveler ile oluşturulan elektrolitler kullanılarak hazırlanan pillere ait şarj/deşarj eğrileri a) %0.1 Al_2O_3 ilaveli, b) %1 SiO_2 ilaveli, c) %1 PEO ilaveli, d) %1 PEO + %0.1 Al_2O_3 ilaveli

İnorganik ve polimer ilavelerle hazırlanan elektrolitlerle oluşturulmuş pillerin ilk on çevrimlerine ait deşarj performansları Şekil 5.13'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi en yüksek deşarj kapasitesine %0.1 Al_2O_3 ilaveli elektrolitten oluşan pil hücresi ulaşmıştır. Fakat ikinci çevrimden sonra dikkate alınmayacak derecede düşük deşarj kapasiteleriyle sonuçlanmıştır. Polimer ilavesinin ise eter esaslı elektrolitlerde performansı negatif etkilediği gözlemlenmiştir. Buna sebep olarak polimerin katot yüzeyinde yalıtkan bir tabaka oluşturması gösterilebilir [116]. Ayrıca birlikte ilave edilen nano dolgu malzemesi olan Al_2O_3 çok düşük oranda iletkenlik artışı sağlasa da,

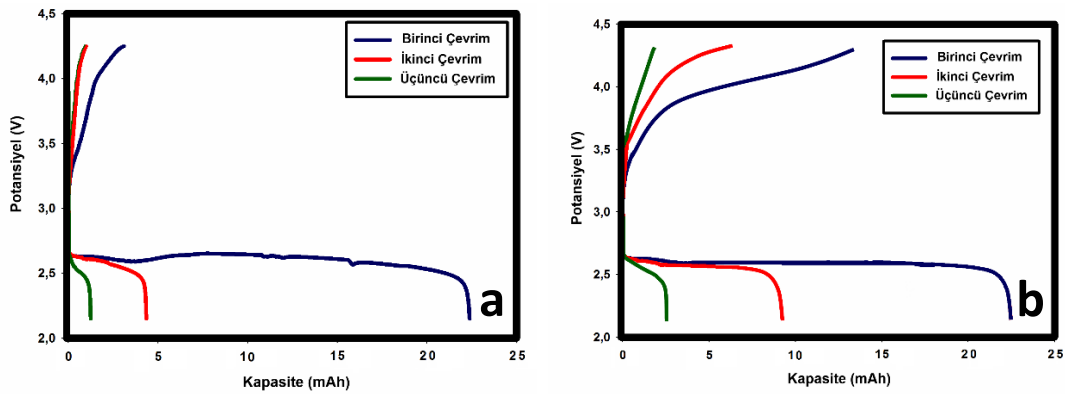
polimer esaslı PEO'nun iletkenliği dūřürmesi ve viskoziteyi arttırmasına yol ağmıştır ve dahası bu tozların bir kısmı katot yüzeyindeki gözeneklerin tıkanmasına sebebiyet vermiştir. %1 SiO₂ dolgu malzemesinin tek başına eklenmesiyle ilk çevrimlerden itibaren düşük deşarj kapasiteleri elde edilmesine rağmen diğer piller ile kıyaslandığında on çevrimin sonunda en yüksek deşarj kapasitesine sahip olan ilaveli elektrolit olmuştur. %0.1 Al₂O₃ ilaveli elektrolit ile kıyaslandığında bu farkın sebebi partikül boyutu olarak düşünülebilir. 50 nm olan Al₂O₃ % 0.1 miktarında ilave edilmesine rağmen (Al₂O₃ e göre 10 kat daha az) gözenekleri daha kolay tıkamış, 100 nm boyutunda olan SiO₂ ise gözeneklere alumina tozu kadar iyi nüfuz edemediğinden gözenekleri tıkama hadisesi daha az gerçekteşerek, katotta oksijen gazı geçişine daha fazla olanak tanıdıştır.



şekil 5.13. Farklı ilaveler ile oluşturulan elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait çevrim performansları

İnorganik ve/veya polimer takviyesinin saf elektrolite göre performans olarak olumlu bir etkisi olmadığı görülmüştür. Her iki türden malzemenin de elektrolit ilavesi olarak kullanıldığında iletkenliği dūřürücü, viskoziteyi arttırıcı ve bununla birlikte katot yüzeyinde yalıtkan bir katman oluşturucu etkileri bulunmaktadır. Esasında katot

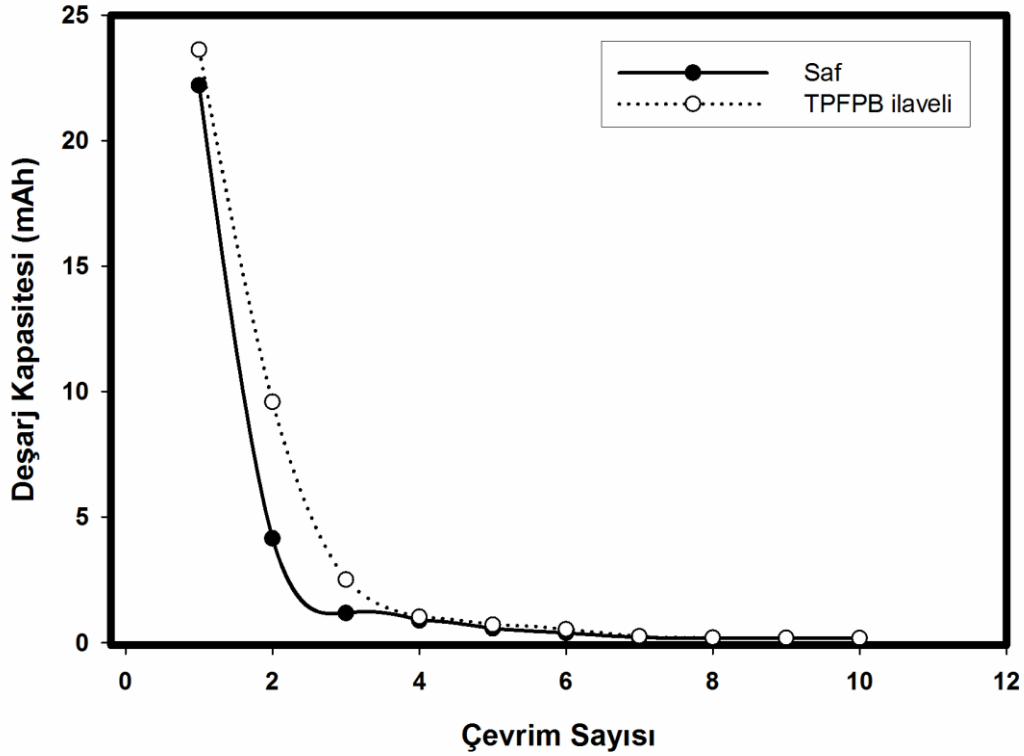
yüzeyinde yalıtkan tabaka oluşturan farklı etkenler de vardır. Bunlar deşarj sırasında katot yüzeyine biriken lityum oksit ve lityum karbonat ürünleridir [109]. Lityum karbonatlar dönüşümsüz ürünlerdir fakat Li_2O_2 ve Li_2O gibi ürünler geri dönüşümlüdür. Ancak bu geri dönüşümlü ürünler çözünmez oldukları için katot yüzeyinde yer almakta ve diğer deşarj ürünleriyle birlikte katman oluşturmaktadırlar. Bu sebeple anyon tutucu bor esaslı TPFPPB ilavesi elektrolite eklenerek pil performansı test edilmiştir. Şekil 5.14'te ilavesiz ve TPFPPB ilaveli elektrolitlere ait ilk üç şarj/deşarj performansı yer almaktadır. Şekilde görüldüğü üzere elektrolite ilave edilen 0.1 M TPFPPB ilk üç şarj/deşarj verimini olumlu etkilemiş ve daha yüksek şarj ve deşarj değerleri elde edilmesini sağlamıştır. Literatürde TPFPPB ilavesi ile yapılan çalışmalarla paralellik gösteren bu durum aynı zamanda şarj aşırı voltajını düşürmesiyle de ortak bir davranış sergilemiştir [117]. Bu sayede ilk üç çevrimde ilavesiz elektrolite göre daha yüksek kapasiteler elde edilmiş fakat hızlı kapasite kaybına engel olunamamıştır.



Şekil 5.14. a) İlavesiz, b) TPFPPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait şarj/deşarj eğrileri

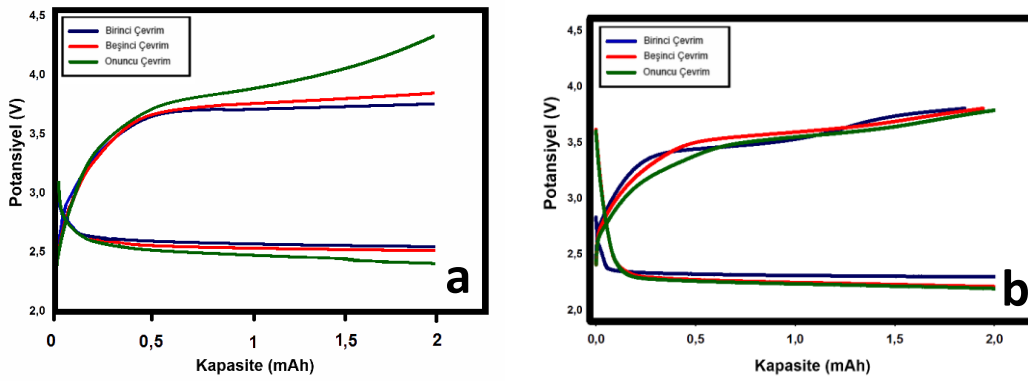
Şekil 5.15'te ilavesiz ve TPFPPB ilaveli elektrolitlere ait pillerin ilk on çevrimdeki performansları yer almaktadır. Açıkça görüldüğü üzere her ne kadar TPFPPB ilavesi ilk üç çevrimde etkili olsa da dördüncü çevrimden itibaren deşarj kapasitesi son derece minimize olarak eşitlenmekte, on çevrim sonunda dikkate alınmayacak kadar küçük değerlerde olup pil ömrünü tamamlamaktadır. TPFPPB ilavesinin ilk üç çevrimde etkili olmasının nedeni TEGDME esaslı elektrolitler kullanıldığında oluşan ilk ürünlerde Li_2O_2 'nin etkili olması şeklinde düşünülebilir [109]. Katot yüzeyinde oluşan Li_2O_2 ürünlerinin çözünmesiyle ilk çevrimlerde performans artırılmış fakat daha sonra

oluşan etkin deşarj ürününün Li_2CO_3 ve beraberinde diğer deşarj ürünlerinin açığa çıkarak gözenekleri tıkaması ve yüzeyde yalıtkan bir katman oluşturmasıyla bu olumlu etki sınırlandırılmıştır.



Şekil 5.15. İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait çevrim performansları

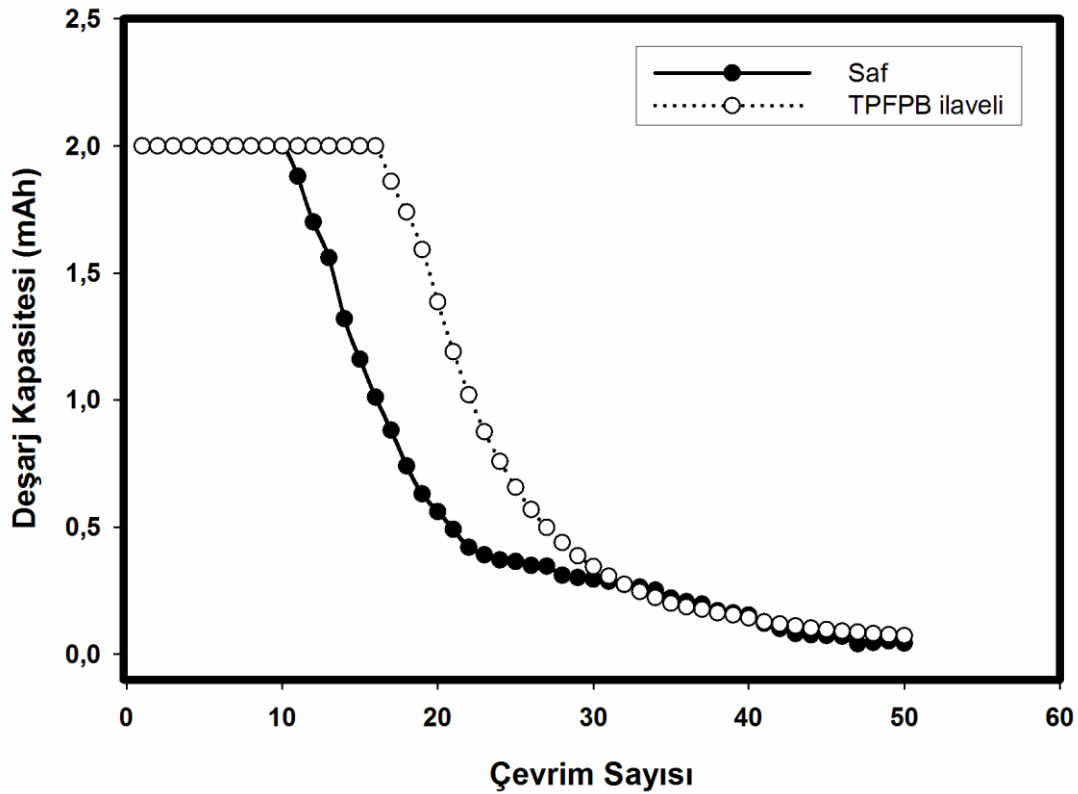
Yüzeydeki gözenekleri tıkayan ve katot yüzeyini yalıtkan hale getiren duruma önlem olarak sınırlandırılmış bir sürede veya kapasitede şarj/deşarj uygulamak umut verici olarak görülmüştür [110]. Bu şekilde yüzeyde yalıtkan bir tabaka oluşmadan pil tekrar şarj edilerek performansında artış sağlanması amaçlanmıştır. Şekil 5.16'da 2 mAh şarj/deşarj değeriyle sınırlandırılarak ilk on uygulama görülmektedir. Kapasite aralığıyla sınırlandırılmış galvonastatik pil testi uygulamasında da tam şarj/deşarj uygulamasındakine benzer bir şekilde TPFPB ilavesinin ilavesiz elektrolite göre şarj potansiyeli değerini düşürdüğü gözlenmektedir. Bunun da nedeni TPFPB'nin Li-oksitlerin çözünme eğilimini artırmasıdır. TPFPB ilaveli elektrolitlerde bu değer ilk on çevrim için yaklaşık 3.5 V değeri civarındayken ilavesiz elektrolit için bu değer ilk beş çevrim için yaklaşık 3.75 V olup onuncu çevrimde yaklaşık 4 V potansiyeline yaklaşmıştır.



Şekil 5.16. a) İlavesiz, b) TFPFB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan 2 mAh kapasite ile sınırlandırılmış pillere ait şarj/deşarj eğrileri

Şekil 5.17’de ilavesiz ve TFPFB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan ve 2 mAh şarj/deşarj sınırlamasıyla testleri gerçekleştirilen pillere ait çevrim performansları yer almaktadır. Şekilde görüldüğü gibi ilavesiz elektrolit kullanılarak hazırlanan pilin ilk on çevriminde kapasite kaybı gözlenmemiştir. Fakat onuncu çevrimden sonradeşarj kapasitesinde hızla azalan bir grafik ortaya çıkmıştır. Yirmi birinci çevrimin sonunda sınırlandırılan şarj/deşarj kapasitelerine ulaşamayarak mevcut performansının % 20’sini koruyabilmiş ve elli çevrimin sonunda pil ömrünü tamamlamıştır. TFPFB ilaveli elektrolit kullanıldığında ise sınırlı şarj/deşarj operasyonu uygulanan pilin çevrim performansı ilavesiz elektrolite göre 10 çevrim seviyesinden 17 çevrim seviyelerine arttırılmıştır. Fakat ilavesiz elektrolit ile oluşturulan pil hücrelerinin çevrim performansındaki benzer kapasite kaybı TFPFB ilaveli elektrolit ile oluşturulan pil hücrelerinde de yaşanmıştır. Deşarj kapasitesi benzer hızla azalarak otuz çevrimde performansının %20’sine yakın bir seviyeye düşmüştür.

Buna göre kapasitesi sınırlandırılmış şekilde yapılan şarj/deşarj testlerinin pil performansı açısından önemli olduğu ve bu sayede performans artışının varlığı söz konusudur. Bu sayede pil veriminde artış görülmüştür. Ancak artan çevrimlerle birlikte kapasite kayıpları ortaya çıkmaktadır. Bunun temel nedeni olarak katot yüzeyinde birikendeşarj ürünleri gösterilebilir. Bu tabakanın önlenmesi yönünde sınırlandırılmış şarj/deşarj uygulanmasına karşın, bu işlemde kısmi olarak başarı sağlanmış ancak artan çevrimlerle birlikte bu problem tekrar açığa çıkmış ve pil ömrünü düşürmüştür.



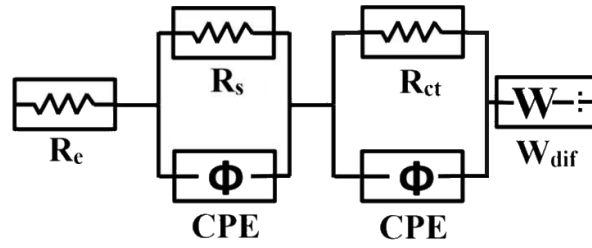
Şekil 5.17. İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan 2 mAh kapasite ile sınırlandırılmış pillere ait çevrim performansları

5.8. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri

Tipik Nyquist eğrileri bir yüksek ve orta frekans bölgelerinde bulunan yarı dairelerden ve düşük frekans bölgelerinde bulunan lineer difüzyon kısımlarından oluşmaktadır. Nyquist eğrilerinin genel olarak kabul görmüş açıklamalarında ilk yüksek frekanslı yarı daire bölgesinin seperatör, elektrotlar ve elektrolitten kaynaklanan iyonik direnç olduğu, ikinci yüksek frekanslı yarı daire bölgesinin ise katot ve akım toplayıcıdan kaynaklandığı belirtilmiştir. Orta frekanslı bölgedeki yarı daire ise gözenekli hava elektrodu yüzeyindeki kinetik reaksiyon uyumlu olan şarj transfer direncine atfedilmiştir. Düşük frekans bölgesindeki sonlu uzunluk difüzyon kontrollü bir proses olan Warburg difüzyon elemanı olarak tanımlanmıştır. [107, 118].

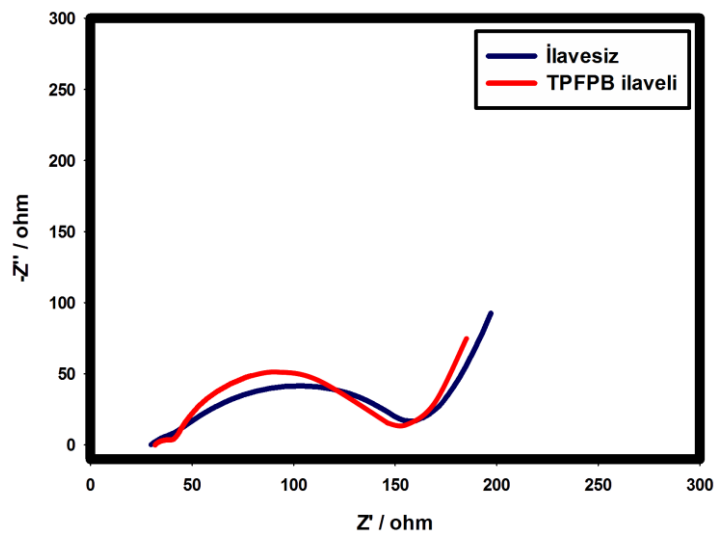
Farklı elektrolitler ve uygulamalar ile kullanılan pillere ait çevrim öncesi ve sonrası empedans spektrumlarını inceleyebilmek için Şekil 5.18'deki eşdeğer devre kullanılmıştır. Buradaki R_e ilk yüksek frekanslı yarı daire bölgesindeki seperatör,

elektrotlar ve elektrolitten kaynaklanan iyonik direnci ifade etmektedir. R_s ise ikinci yüksek frekanslı yarı daire bölgesindeki katot ve akım toplayıcıdan kaynaklanan dirence atfedilmiştir. Orta frekanslı bölgedeki yarı daire olan R_{ct} gözenekli hava elektrodu yüzeyindeki kinetik reaksiyon ile uyumlu olan şarj transfer direncine karşılık gelmektedir. Düşük frekans bölgesindeki sonlu uzunluk, W_{dif} , Warburg difüzyon elemanını tanımlamaktadır.



Şekil 5.18. Nyquist eğrileri için eşdeğer devre şeması

Şekil 5.19’da ilavesiz ve TFPFB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait çevrim öncesi Nyquist eğrileri gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi TFPFB ilavesi ile oluşturulan hücrenin toplam direncinin ilavesiz elektrolit kullanılarak oluşturulan hücreden daha düşük olduğu söz konusudur. Bunun nedeni olarak TFPFB’nin Li_2O_2 ile etkileşebilirliği, çözünübilirliği artırması ve şarj transfer direncini düşürebilmesi gösterilebilir [94].



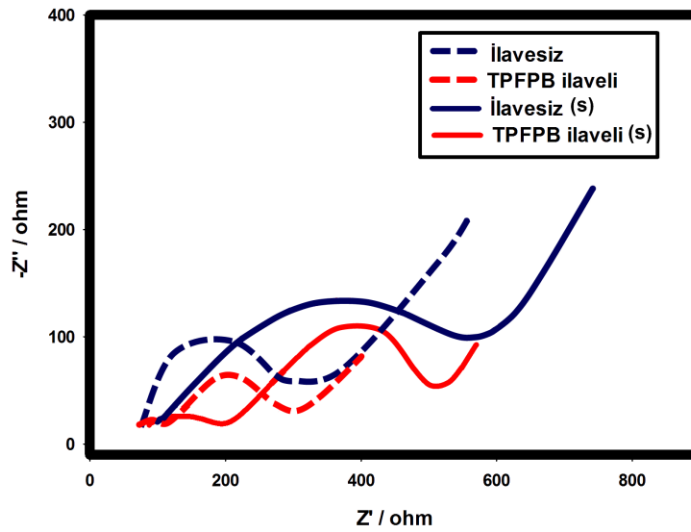
Şekil 5.19. Çevrim öncesi ilavesiz ve TFPFB ilaveli elektrolitler ile oluşturulan pillere ait Nyquist eğrileri

Tablo 5.3'te ilavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait çevrim öncesi R_e , R_s ve R_{ct} değerleri gösterilmiştir. Bu değerler göz önüne alındığında TPFPB ilaveli elektrolitli hücrenin ilavesiz elektrolitli hücreye göre R_e değerinin büyük fakat R_s değerlerinin ise küçük olduğu, R_{ct} değerinde ise göz önüne alınabilecek bir farklılık olduğu gözlenmektedir. R_e değerinin az miktardaki yüksek oluşu TPFPB'nin elektrolitin iletkenliğini azaltıcı ve viskoziteyi artırıcı etkisinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir.

Tablo 5.3. İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler ile oluşturulan pillere ait çevrim öncesi R_e , R_s , R_{ct} değerleri

Elektrolit	R_e	R_s	R_{ct}
İlavesiz	35,4	49,6	164,3
TPFPB ilaveli	37,2	47,7	153,2

Şekil 5.20'de ilavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan tam şarj/deşarj ve ayrıca 2 mAh ile sınırlandırılmış şarj/deşarj uygulanan pillere ait çevrim sonrası Nyquist eğrileri gösterilmiştir. Sınırlı şarj/deşarj işlemi uygulanan hücrelerin dirençlerinin tam şarj/deşarj uygulanan pillere göre yüksek çıkmasının sebebi olarak tam şarj/deşarj işleminin 10 çevrim uygulanmasına karşılık sınırlı şarj/deşarj işleminin 50 çevrim gerçekleştirilmiş olması ve artan çevrim sayısı ile birlikte artan elektrolit bozunmasından kaynaklanması şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 5.20. Tam kapasiteyle (düz) ve 2 mAh kapasite ile sınırlandırılmış (çizgi) çevrim sonrası ilavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler ile oluşturulan pillere ait Nyquist eğrileri

Tablo 5.3'te ilavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan tam şarj/deşarj ve ayrıca 2 mAh ile sınırlandırılmış şarj/deşarj uygulanan pillere ait çevrim sonrası R_e , R_s ve R_{ct} değerleri yer almaktadır. Çevrim öncesi hücelere göre her iki uygulamaya ve her iki elektrolite ait R_e , R_s ve R_{ct} değerlerinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. R_e 'nin artış sebebi olarak elektrokimyasal çevrim testleri sonrası yalıtkan katıdeşarj ürünlerinin oluşmasına, R_s değerinin artmasıyla ilgili olarak GDL katodu ile akım toplayıcı arasındaki direnç artışıyla birlikte aynı zamanda elektrolit ve elektrot arasındaki arayüzey direncine bağlanabilir [107]. Artan R_{ct} değerinin nedeni olarak difüzyon kanallarınındeşarj ürünleriyle tıkanmasına ve bu sebeple elektrokimyasal çevrim testi sonrası ortaya çıkan oksijen yetersizliğinin sonucu olarak gösterilebilir [118-120].

Tablo 5.4. İlavesiz ve TPFPB ilaveli elektrolitler ile oluşturulan pillere ait çevrim sonrası R_e , R_s , R_{ct} değerleri

Elektrolit	R_e	R_s	R_{ct}
İlavesiz	104,5	222,1	391,6
TPFPB ilaveli	93,5	201,5	329,3
İlavesiz (s)	91,2	132,4	218,7
TPFPB ilaveli (s)	87,3	147,6	191,3

Yüzeyler arası direncin (yüzey film direnci ve şarj transfer direncinin) ve aynı TPFPB kullanılmadan hazırlanan hücrede daha fazla artış gösterdiği Tablo 5.4'te görülmektedir. TPFPB'nin yüzeyler arası direnci ve şarj potansiyellerini düşürdüğü açıkça görülmektedir. Bunun makul açıklaması olarak TPFPB'nin Lewis asidi olarak Li_2O_2 'nin çözünmesine yardım ettiği ve böylece oksijen indirgeme reaksiyonu için daha etkili olduğu ve bu sayede şarj potansiyelini düşürdüğü söylenebilir [94, 121]. Bu sebepten dolayı TPFPB kullanılan elektrolitlere ait hücrelerin R_e , R_s ve R_{ct} dirençleri çevrim sonrası ilavesiz elektrolitler ile hazırlanan hücelere göre daha düşük değerlerde elde edilmiştir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada Li-hava pillerinde kullanılmak üzere TEGDME çözücüsü içerisinde 1 M LiPF₆ tuz ihtiva eden hücrelere pil verimliliğini arttırmak için farklı türde, boyutta ve miktarda inorganik dolgular, polimer ve bor esaslı ilaveler kullanılmış ve farklı türde elektrolitler geliştirilmiştir. Buna ek olarak umut verici olarak görülen elektrolitlere sınırlandırılmış şarj/deşarj işlemi uygulanarak çevrim performanslarının artırılması sağlanmıştır.

Hazırlanan farklı ilaveler içeren elektrolitlerin iletkenlik ve viskozite testleri gerçekleştirilerek bu elektrolitlerin çeşitli karakteristik özellikleri tespit edilmiştir. Katı partikül ve/veya polimer ilavesiyle bir miktar iletkenlik düşüşü ve viskozite artışı tespit edilmiştir.

Pil testlerinin yanı sıra olumlu performans gösteren elektrolitlerin elektrokimyasal davranışlarını daha detaylı incelemek için CV ve empedans testleri yapılmıştır. Bu testler sayesinde sebep sonuç ilişkisi oluşturularak incelenmiştir.

Gerçekleştirilen SEM, EDS ve XRD karakterizasyonları özellikle çevrim sonrası katot yüzeyinde oluşan ürünlerin karakteristik özellikleriyle ilgili önemli bilgiler sunmuştur. Yüzeyde birikme gerçekleştiren ürünlerin türleri saptanmış ve oluşturulan elektrolitlerin pil verimine etkileri açıklanmıştır.

İlave edilen farklı katkıları, miktarından ve boyutundan bağımsız olarak katotta birikmiş ve pil performansını olumsuz etkilemiştir. Polimer elektrolitlerde gösterdikleri polimer zincirlerini kırarak iletkenlik artışına ve pil performansına olumlu etkisi, eter elektrolitlerde rastlanmamıştır. Nano boyutta kullanılan tozlar

büyük ölçüde askıda kalmış ancak elektrokimyasal çevrim testlerinin uygulanmasıyla birlikte askıda kalan toz partikülleri katotta birikmiştir. Bu da pil hücrelerinin performansını olumsuz etkilemiştir. Bununla birlikte polimer ve polimer ile nano dolgu malzemeleri birlikte karışım oluşturacak bir biçimde eter esaslı elektrolit içerisinde test edilmiştir. Çok düşük oranlarda kullanılmasına rağmen polimer elektrolitin eter içerisinde kullanımında katot yüzeyini inaktif hale getirdiği anlaşılmıştır. Nano dolgu malzemesiyle birlikte ilave edilen polimer elektrolitin bu davranışı yok edilememiş, aksine serbest partiküller katot gözeneklerini polimer ilavelerle birlikte tıkamışlardır.

TPFPB, katot yüzeyinde biriken özellikle de tersinir deşarj ana ürünü olan lityum oksiti çözebilen anyon tutucu olarak elektrolit içerisine ilave edilmiştir. Katot yüzeyindeki bu ürünü çözme yeteneği sayesinde gerçekleştirilen testler sonrası saf elektrolite göre ilk üç çevrimde önemli bir artış gözlenmiştir. Ancak hızlı bir şekilde gerçekleşen kapasite kaybına engel olunamamıştır.

2 mAh kapasite ile sınırlandırılmış elektrokimyasal çevrim testleri de uygulayarak tam şarj/deşarj uygulanan elektrokimyasal çevrim testlerine göre nispeten daha iyi performanslar elde edilmiştir. İlavesiz elektrolitte 10 çevrim TPFPB ilaveli elektrolitte ise 17 çevrim boyunca 2 mAh kapasite sınırlandırılmasıyla kararlı bir çevrim söz konusu olmuştur. Ancak bu çevrimlerden sonra tekrardan hızlı bir kapasite kaybı yaşanmış ve pil hücreleri elli çevrim sonunda kapasitelerinin büyük bir kısmını koruyamamış ve ömürlerini tamamlamışlardır.

6.2. Öneriler

Tersinir lityum deşarj ürünlerinin katot yüzeyini deaktivite etmesi ve gözenekleri tıkaması probleminin önüne TPFPB kullanımı ile büyük ölçüde geçilmiştir. Ayrıca sınırlandırılmış şarj/deşarj uygulaması ile de tam şarj/deşarj uygulamasının yalıtkan tabakasının engellenmesi yolunda önemli derecede iyileştirme sağlanmış ve pil hücrelerinin performansına nispeten olumlu etki etmiştir. Bu bağlamda TPFPB miktarı ve şarj/deşarj sürelerinin optimum süreleri incelenebilir. Ancak TEGDME solventinin çözülmesi sınırlamanın temelini oluşturmaktadır. Özellikle elektrolit çözünmesi

sonucu açığa çıkan geri dönüşümsüz hidroksilli ve karbonatlı lityum bileşikleri pilin ömrünü kısıtlamaktadır. Bu sebeple bu solvante alternatif olarak eterlerden daha yüksek kararlılıkları ile bilinen iyonik sıvı solventler araştırılabilir.

Lityum hava pilleri için kullanılacak olan tüm elektrolit sistemlerin önünde karakteristik engellerinin olmasından dolayı elektrolitlerin üstün özelliklerinin kullanımıyla oluşturulacak kompozit bir elektrolit sistemi de bu problemin üstesinden gelinmesi için etkili bir yöntem olarak çalışılabilir.

Bu çalışmada katot malzemesi olarak GDL kullanılmıştır. Nano gözenekli yapıya sahip GDL katodu geniş yüzey alanına sahip olmasına karşın mikro gözenekli bir katoda göre çevrim sonrası gözeneklerinin tıkanma davranışına daha yatkındır. Bu olay da hücrenin ömrünü azaltmaktadır. Bu nedenle ağsı nikel altlıklar kullanılarak üzerlerine karbon biriktirilmesi yoluyla mikro gözenekli bir katodun kullanılması ile test edilecek elektrolitlerin pil performansını arttırmak önerilir.

KAYNAKLAR

- [1] BESENHARD, J. O., Editor, Handbook of battery Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [2] LINDEN, D., REDDY, T. B., Handbook of Batteries, 3. Baskı, McGraw-Hill, New York, 2001.
- [3] KIM, J. S., JOHNSON, C. S., VAUGHNEY, J. T., HACKNEY, S. A., WALZ, K. A., ZELTNER, W. A., VEERSON, M. A., THACKERY, M. M., The Electrochemical Stability of Spinel Electrodes Coated with ZrO₂, Al₂O₃, and SiO₂ from Colloidal Suspensions. J. Electrochem. Soc., 151, A1755, 2004.
- [4] STROBEL, P., ANNE, M., CHABRE, Y., PALACIN, M. R., SEGUIN, L., VAUGHAN, G., AMATUCCI, G., TARASCON, J. M., Characteristics of the 4 V plateau in LiMn₂(O-xFx) studied by in situ synchrotron X-ray diffraction. J. Power. Sources, 81-82, 458, 1999.
- [5] PALACIN, M. R., CRAS, F. L., SEGUIN, L., ANNE, M., CHABRE, Y., TARASCON, J. M., AMATUCCI, G., VAUGHAN, G., STROBEL, P., In Situ Structural Study of 4V-Range Lithium Extraction/Insertion in Fluorine-Substituted LiMn₂O, J. Solid State Chem., 144, 361, 1999.
- [6] WAKIHARA, W., Recent developments in lithium ion batteries. Materials Science and Engineering, 33: 109, 2001.
- [7] SONG, M. K., PARK, S., ALAGMIR, F. M., CHO, J., LIU, M., Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. Materials Science and Engineering R, 72: 203, 2011.
- [8] ORSINI, F., PASQUIER, A. D., BEAUDOIN, B., TARASCON, J. M., TRENTIN, M., LANGENHUIZEN, N., BEER, E., NOTTEN, P., Journal of Power Sources. 81, 918-921, 1999.
- [9] DIVAKAR, V. D., Towards Efficient Models for Lithium Ion Batteries. Philosophy of Doctorate Thesis, Tennessee Technological University, USA, 2009.

- [10] TOÇOĞLU, U., PVD yöntemi ile silisyum matrisli karbon nanotüp takviyeli nano kompozit elektrotların geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2012.
- [11] LEE, S. H., Novel Composite Air Electrode for Lithium-Air Battery. Philosophy of Doctorate Thesis, State University of New York, 2013.
- [12] GALBRAITH A., Electric Vehicle Council 4th International Electric Vehicle Symposium, 1976.
- [13] ABRAHAM K. M., JIANG Z., A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1-5, 1996.
- [14] O'LAOIRE, C. M., Investigations of oxygen reactions in non-aqueous electrolytes and lithium-air battery. Philosophy of Doctorate Thesis, Northeastern University, 2010.
- [15] KANEVSKII, L. S., DUBASOVA V. S., Degradation of lithium-ion batteries and how to fight it: A review. *Russian Journal of Electrochemistry*. 41(1): 1-16, 2005.
- [16] R. W., GRAHAM, Secondary Batteries Recent Advances. Noyes Data Corporation: Park Ridge, NJ, 1978.
- [17] ABRAHAM, K. M., Status of rechargeable positive electrodes for ambient temperature Li batteries. *J. Power Sources*, 7: 1-43, 1981.
- [18] BALASH M., KRAYTSBERG A., ELI Y. A., A critical review on lithium-air battery electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013.
- [19] KRAYTSBERG A., ELI Y.A., Review on Li-air batteries—Opportunities, limitations and perspective. *J. Power Sources*, 196, 886–893, 2011.
- [20] WANG H., XIE K., Investigation of oxygen reduction chemistry in ether and carbonate based electrolytes for Li–O₂ batteries. *Electrochimica Acta*, 64, 19-34, 2012.
- [21] CHRISTIE A. M., and VINCENT C. A., *J. Appl. Elect. Chem.*, 26, 255-267, 1996.
- [22] WAKIHARA, W., Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering*, 33: 109, 2001.
- [23] JURGEN E., BESENHARD O., *Handbook of Battery Materials*, New Your, Wiley-VCH, ISBN 3-527-29469-4, 1999.
- [24] READ J., Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery. *Journal of the Electrochemical Society* 149 (9), A1190–A1196, 2002.

- [25] KUMAR B., KUMAR J, LEESE R., FELLNER J. P., RODRIGUEZ S. J., ABRAHAM K. M., A solid-state, rechargeable, long cycle life lithium-air battery. *J. Electrochem. Soc.*, 157, A50-A54, 2010.
- [26] FREUNBERGER S. A., CHEN Y., PENG Z., GRIFFIN J. M., HARDWICK L. J., BARD F., NOVAK P., BRUCE P. G., A long life, high capacity, high rate lithium-air battery using a stable glyme electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 8040–8047, 2011.
- [27] VEITH G. M., DUDNEY N. J., HOWE J., NANDA J., Spectroscopic characterization of solid discharge products in Li–air cells with aprotic carbonate electrolytes. *J. Phys. Chem. C*, 115, 14325–14333, 2011.
- [28] BETHUNE D. S., SHELBY R. M., GIRISHKUMAR G., LUNTZ A. C., MCCLOSKEY B. D., Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 1161–1166, 2011.
- [29] XIAO J., HU J., WANG D., HU D., XU W., GRAFF G. L. Graff, NIE Z. Nie, LIU J., ZHANG J.G., Investigation of the rechargability of Li–O₂ batteries in non-aqueous electrolyte. *J. Power Sources*, 196, 5674–5678, 2011.
- [30] BRYANTSEV V. S., BLANCO M., Computational study of the mechanism of superoxide-induced decomposition of organic carbonate based electrolytes. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 379–383, 2011.
- [31] FREUNBERGER S. A., CHEN Y., DREWETT N. E., HARDWICK L. J., BARDO F., BRUCE P. G., The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes. *Chem. Int. Ed.*, 50, 8609–8613, 2011.
- [32] XIE K., WANG H., *Electrochimica Acta*, 64, 19-34, 2012.
- [33] MCCLOSKEY B. D., SPEIL A., SCHEFFER R., MILLER D. C., VISWANATHAN V., J. S. HUMMELSHOJ, NORKSOV J. K., LUNTZ A. C., Electrochemistry and transport limitations of non-aqueous Li-air batteries from first-principles. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 997–1001, 2012.
- [34] ZENG, J., NAIR, J. R., FRANCIAC, C., BODOARDO, S., PENAZZI, N., Aprotic Li–O₂ cells: Gas diffusion layer (GDL) as catalyst free cathode and tetraglyme/LiClO₄ as electrolyte. *Solid State Ionics*, 262, 160–164, 2014.
- [35] SAWYER, D. T., VALENTINE, J. S., How Super is Superoxide? *Acc. Chem. Res.* 14, 393-400, 1981.
- [36] XU, W., XIAO, J., Xiao, ZHANG, J., WANG, D., ZHANG, J. G., Optimization of nonaqueous electrolytes for primary lithium/air batteries operated in ambient environment. *J. Elec .Chem. Soc.*, 156, A773-A779, 2009.

- [37] XU, W., XIAO, J., WANG, D., ZHANG, J., ZHANG, J. G., Crown ethers in nonaqueous electrolytes for lithium/air batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13, A48-A51, 2010.
- [38] EWEKA, E., OWEN, J. R., RITCHIE, A., Electrolytes and additives for high efficiency lithium cycling. *J. Power Sources*, 65, 247-251, 1997.
- [39] XU, K., Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.*, 104, 4303-4417, 2004.
- [40] LEE, J. S., KIM, S. T., CAO, R. G., CHOI, N. S., LIU, M. L., LEE, K. T., CHO, J., Metal-air batteries with high energy density: li-air versus Zn-air. *Advanced Energy Materials*, 1, 34-50, 2011.
- [41] DING, F., XU, W., GRAFF, G.L., ZHANG, J., SUSHKO, M.L., CHEN, X., SHAO, Y., ENGELHARD, M.H., NIE, Z., XIAO, J., LIU, X., SUSHKO, P.V., LIU, J., ZHANG, J.G., Dendrite-free lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 4450-4456, 2013.
- [42] FRIMER, A., ROSENTHAL, I., Chemical reactions of superoxide anion radical in aprotic solvents. *Photo Chem. Photo Bio.*, 28, 711-719, 1978.
- [43] LIM, H. D., PARK, K. Y., GWON, H., HONG, J., KIM, H., KANG, K., The potential for long-term operation of a lithium-oxygen battery using a non-carbonate-based electrolyte. *Chem. Commun.*, 48, 8374-8376, 2012.
- [44] LORENZOLA, T. A., LOPEZ, B. A., GIORDANO, M. C., Molecular Oxygen Electroreduction at Pt and Au Electrodes in Acetonitrile Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1359-1365, 1983.
- [45] WENDT, H., VASUDEVAN, D., Electroreduction of oxygen in aprotic media, *J. Elec. anal. Chem.*, 192, 69-74, 1995.
- [46] PEOVER, M.E., and WHITE, B.S., Electrolytic reduction of oxygen in aprotic solvents: The superoxide ion. *Elec. Chim. Acta.*, 11, 1061-1067, 1966.
- [47] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/271004?lang=en®ion=IL>, Erişim Tarihi: 07.07.2014.
- [48] PENG, Z., FREUNBERGER, S. A., HARDWICK, L. J., CHEN, Y., GIORDANI, V., BARDE, F., NOVAK, P., GRAHAM, D., TARASCON, J.M., BRUCE, P.G., Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li⁺ Electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 6351-6355, 2011.
- [49] CHEN, Y., FREUNBERGER, S. A., PENG, Z., BARDE, F., BRUCE, P. G., Li-O₂ battery with a dimethylformamide electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 7952-7957, 2012.

- [50] WALKER, W., GIORDANI, V., UDDIN, J., BRYANTSEV, V.S., CHASE, G.V., ADDISON, D., A rechargeable Li-O₂ battery using a lithium nitrate/N,N-dimethylacetamide electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 2076–2079, 2013.
- [51] <http://it.chemical5.com/formulas/cas-815-06-5.htm>, Erişim Tarihi: 07.07.2014.
- [52] BRYANTSEV, V.S., GIORDANI, V., WALKER, W., UDDIN, J., LEE, I., VAN DUIN, A.C.T., CHASE, G.V., ADDISON, D., Investigation of fluorinated amides for solid-electrolyte interphase stabilization in Li-O₂. *J. Phys. Chem. C*, 117, 11977–11988, 2013.
- [53] SASAKI, Y., SHIMAZAKI, G., NANBU, N., TAKEHARA, M., UE, M., Physical and electrolytic properties of partially fluorinated organic solvents and its application to secondary lithium batteries: partially fluorinated dialkoxyethanes. *ECS Transactions*, 16, 23-31, 2009.
- [54] BRYANTSEV, V.S. GIORDANI, V., WALKER, W., BLANCO, M., ZEZEVIC, S., SASAKI, K., UDDIN, J., ADDISON, D., CHASE, G.V., Predicting solvent stability in aprotic electrolyte Li–air batteries: nucleophilic substitution by the superoxide anion radical (O₂^{•-}). *J. Phys. Chem. A*, 115, 12399-12409, 2011.
- [55] LAOIRE, C.O., MUKERJEE, S., ABRAHAM, K.M., PLICHTA, E.J., HENDRICKSON, M.A., Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *J. Phys. Chem. C.*, 114, 9178–9186, 2010.
- [56] XU, D., WANG, Z.L., XU, J.J., ZHANG, L.L., ZHANG X.B., Novel DMSO-based electrolyte for high performance rechargeable Li–O₂ batteries. *Chem. Commun.*, 48, 6948–6950, 2012.
- [57] PENG, Z., FREUNBERGER, S.A., CHEN, Y., BRUCE, P.G., A reversible and higher-rate Li-O₂ battery. *Science*, 337, 563-566, 2012.
- [58] TAKECHI, K., HIGASHI, S., MIZUNO, F., NISHIKOORI, H., IBA, H., SHIGA, T., Stability of solvents against superoxide radical species for the electrolyte of lithium-air battery. *ECS Electrochemistry Letters*, 1, A27-A29, 2012.
- [59] HUGHES, M., HAMPSON, N.A., KARUNATHILAKA, S. A. G. R., A review of cells based on lithium negative electrodes (anodes). *J. Power Sources*, 12, 83 – 144, 1984.
- [60] SIRENKO, V.I., POTAPENKO, A.V., PRISIAZSHNYI, V.D., Cost-effective and ecologically safe electrolyte for lithium batteries. *J. Power Sources*, 175, 581–585, 2008.

- [61] LIANG, C., WANG, F., XU, Y., CHEN, J., LIU, D., LUO, Z., A stable electrolyte makes a nonaqueous Li–O₂ battery truly rechargeable. *New J. Chem.*, 37, 2568—2572, 2013.
- [62] FULEM, M., RUZICKA, K., RUZICKA, M., Recommended vapor pressures for thiophene, sulfolane, and dimethyl sulfoxide. *Fluid Phase Equilibria*, 303, 205-216, 2011.
- [63] KUBOKI, T., OKUYAMA, T., OHSAKI, T., TAKAMI, N., Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *J. Power Sources*, 146, 766–769, 2005.
- [64] ALNASHEF, I.M., LEONARD, M.L., KITTLE, M.C., MATTHEWS, M.A., WEIDNER, J.W., Electrochemical generation of superoxide in room-temperature ionic liquids. *Elec. chem. Sol. Lett.*, 4, D16-D18, 2001.
- [65] ZHANG, D., OKAJIMA, T., MATSUMOTO, F., OHSAKA, T., Electroreduction of dioxygen in 1-n-Alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room-temperature ionic liquids. *J. Elect. Chem. Soc.*, 151, D31-D37, 2004.
- [66] KATAYAMA, Y., SEKIGUCHI, K., YAMAGATA, M., MIURA, T., Electrochemical behavior of oxygen/superoxide ion couple in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide room-temperature molten salt. *J. Elect. Chem. Soc.*, 152, E247-E250, 2005.
- [67] PEARSON, R.G., Hard and Soft Acids and Bases *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533-3539, 1963.
- [68] HAYYAN, M., MJALLI, F.S., HASHIM, M.A., AINASHEF, I.M., An investigation of the reaction between 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and superoxide ion. *Journal of Molecular Liquids J.Mol. Liq.*, 181, 44-50, 2013.
- [69] HAYYAN, M., MJALLI, F.S., HASHIM, M.A., AINASHEF, I.M., AL-ZAHRANI, S.M., CHOOI, K.L., Long term stability of superoxide ion in piperidinium, pyrrolidinium, and phosphonium cations-based ionic liquids and its utilization in the destruction of chlorobenzenes. *J. Elec. anal. Chem.*, 664, 26-32, 2012.
- [70] SOAVI, F., MONACO, S., MASTRAGOSTINO, M., Catalyst-free porous carbon cathode and ionic liquid for high efficiency, rechargeable Li/O₂ battery. *J. Power Sources*, 224, 115-119, 2013.
- [71] CUI, Z. H., FAN, W. G., GUO, X. X., Lithium–oxygen cells with ionic-liquid-based electrolytes and vertically aligned carbon nanotube cathodes. *J. Power Sources*, 235, 251-255, 2013.

- [72] GARCIA, B., LAVALLEE, S., PERRON, G., MICHOT, C., ARMAND, M., Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte. *Elec. Chim. Acta*, 49, 4583–4588, 2004
- [73] <http://www.emdmillipore.com>, Erişim Tarihi: 07.07.2014.
- [74] MCCLOSKEY, B.D., SCHEFFLER, R., SPEIDEL, A., BETHUNE, D.S., SHELBY, R.M., LUNTZ, A.C., On the efficacy of electrocatalysis in Li-O₂ batteries *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 18038–18041, 2011.
- [75] BRYANTSEV, V. S., FAGLIONI, F., Predicting autoxidation stability of ether- and amide-based electrolyte solvents for Li-air batteries. *J. Phys. Chem. A*, 116, 7128–7138, 2012.
- [76] HERRANZ, J., GARSUCH, A., GASTEIGER, H.A., Using rotating ring disc electrode voltammetry to quantify the superoxide radical stability of aprotic Li-Air battery electrolytes. *J. Phys. Chem. C*, 116, 19084–19094, 2012.
- [77] ZHANG, S.S., FOSTER, D., READ, J., Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery. *J. Power Sources*, 195, 1235–1240, 2010.
- [78] LI, F., KITAURAA, H., ZHOU, H., The pursuit of rechargeable solid-state Li-air batteries. *Energy Environ. Sci.*, 6, 2302-2311, 2013.
- [79] AGRAWAL, R.C., PANDEY, G. P., Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 223001, 2008.
- [80] FERGUS, J.W., Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries *J. Power Sources*, 195, 4554–4569, 2010.
- [81] QUARTARONE, E., MUSTARELLI P., Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2525–2540, 2011.
- [82] BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A.K.N., *Modern Electrochemistry*, 2. Plenum: New York, 2000.
- [83] GOEL, E., A Lithium-Ion test cell for characterization of electrode materials and solid electrolyte interphase. Master of Science Thesis, Mississippi State University, USA, 2008.
- [84] <http://www.chemblink.com/products/143-24-8.htm>, Erişim Tarihi: 07.07.2014.

- [85] APPEDECCHI, G. B., SCACCIA, S., PASSERINI, S., Investigation on the Stability of the Lithium-Polymer Electrolyte Interface. *J. Elec. Chem. Soc.*, 147, 4448-4452, 2000.
- [86] MAZOR, H., GOLODNITSKY, D., ROSENBERG, Y., PELED, E., WIECZOREK, W., SCROSATI, B., Solid composite polymer electrolytes with high cation transference number. *Isr. J. Chem.*, 48, 259-268, 2008.
- [87] KIM, B.G., LEE, J.N., LEE, D.J., PARK, J.K., CHOI, J.W., Robust cycling of Li-O₂ batteries through the synergistic effect of blended electrolytes. *ChemSusChem*, 6, 443 – 448, 2013.
- [88] CECCHETTO, L., SALOMON, M., SCROSATI, B., CROCE, F., Study of a Li-air battery having an electrolyte formed by a mixture of an ether-based aprotic solvent and an ionic liquid. *J. Power Sources*, 213, 233-238, 2012.
- [89] CHRISTENSEN, J., ALBERTUS, P., SANCHEZ-CARRERA, R.S., LOHMANN, T., KOZINSKY, B., LIEDTKE, R., AHMED, J., KOJIC, A., A critical review of li/air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 159, R1-R30, 2012.
- [90] ALBERTUS, P., GIRISHKUMAR, G., MCCLOSKEY, B., SANCHEZ-CARRERA, R.S., KOZINSKY, B., CHRISTENSEN, J., LUNTZ, A.C., Identifying capacity limitations in the Li/oxygen battery using experiments and modeling. *Journal of the Electrochemical Society*, 158, A343-A351, 2011.
- [91] EIN-ELI, Y., KRAYTSBERG, A., The impact of nano-scaled materials on advanced metal-air battery systems. *Nano Energy*, 2, 468-480, 2013.
- [92] XIE, B., LEE, H.S., LI, H., YANG, X.Q., MCBREEN, J., CHEN, L.Q., New electrolytes using Li₂O or Li₂O₂ oxides and tris(pentafluorophenyl) borane as boron based anion receptor for lithium batteries. *Elec. Chem. Comm.*, 10, 1195–1197, 2008.
- [93] LI, L.F., LEE, H.S., LI, H., YANG, X.Q., HUANG, X.J., A pentafluorophenylboron oxalate additive in non-aqueous electrolytes for lithium batteries. *Elec. chem. Comm.*, 11, 2296–2299, 2009.
- [94] CHOI, N.S., JEONG, G., KOO, B., LEE, Y.W., LEE, K.T. Tris(pentafluorophenyl) borane-containing electrolytes for electrochemical reversibility of Li₂O₂-based electrodes in Li-O₂ batteries. *J. Power Sources*, 225, 95-100, 2013.
- [95] DE GIORGIO, F., SOAVI, F., MASTRAGOSTINO, M., Effect of lithium ions on oxygen reduction in ionic liquid-based electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 13, 1090-1093, 2011.

- [96] APPEDECCHI, G. B., SCACCIA, S., PASSERINI, S., Investigation on the stability of the lithium-polymer electrolyte interface. *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 12, 4448-4452, 2000.
- [97] GOLODNITSKY, D., KOVARSKY, R., MAZOR, H., ROSENBERG, Y., LAPIDES, I., PELED, E., WIECZOREK, W., PLEWA, A., SIEKIERSKI, M., KALITA, M., SETTIMI, L., SCROSATI, B., SCANLON, L. G., Host-guest interactions in single-ion lithium polymer electrolyte. *J. Elec. Chem. Soc.*, 154, A547-A553, 2007.
- [98] GOLODNITSKY, D., PELED, E., WIECZOREK, W., SCROSATI, B., A search for a single-ion-conducting polymer electrolyte: Combined effect of anion trap and inorganic filler. *J. Power Sources*, 178, 736–743, 2008.
- [99] MAZOR, H., GOLODNITSKY, D., ROSENBERG, Y., PELED, E., WIECZOREK, W., SCROSATI, B., Solid composite polymer electrolytes with high cation transference number. *Isr. J. Chem.*, 48, 259-268, 2008.
- [100] KETABI, S., LIAN, K., Effect of SiO₂ on conductivity and structural properties of PEO–EMIHSO₄ polymer electrolyte and enabled solid electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 103, 174–178, 2013.
- [101] MASOUD, E. M, EL-BELLIHI, A. A., BAYOUMY, W. A., MOUSA, M. A., Organic–inorganic composite polymer electrolyte based on PEO–LiClO₄ and nano-Al₂O₃ filler for lithium polymer batteries: Dielectric and transport properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 575, 223–228, 2013.
- [102] LEE, Y. M., SEO, J. E., CHOI, N. S., PARK, J. K., Influence of tris(pentafluorophenyl) borane as an anion receptor on ionic conductivity of LiClO₄-based electrolyte for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 50, 2843–2848, 2005.
- [103] SEO, J. E., Study on the electrochemical characteristics of the advanced electrolyte containing new silane-based additive. *Yüksek Lisans Tezi*, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 2006.
- [104] YOU, L. S., HUA, M. P., LING, C. X., DU, R. Q., QIANG, L. F., Studies on the thermal decomposition kinetics of LiPF₆ and LiBC₄O₈. *J. Chem. Sci.*, 120, 2, 289–292, 2008.
- [105] LEE, D. J., HASSOUN, J., PANERO, S., SUN, Y. K., SCROSATI, B., A tetraethylene glycol dimethylether-lithium bis(oxalate)borate (TEGDME-LiBOB) electrolyte for advanced lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 14, 43–46, 2012.

- [106] ZINIGRAD, E., ASRAF, L. L., GNANARAJ, J. S., SPRECHERA, M., AURBACH, D., On the thermal stability of LiPF_6 . *Thermochimica Acta*, 438, 1–2, 184–191, 2005.
- [107] CETINKAYA, T., OZCAN, S., UYSAL, M., GULER, M. O., AKBULUT, H., Free-standing flexible graphene oxide paper electrode for rechargeable Li-O_2 batteries. *Journal of Power Sources*, 267, 140–147, 2014.
- [108] MI, R., LIU, H., WANG, H., WONG, K. W., MEI, J., CHEN, Y., LAU, W. M., YAN, H., Effects of nitrogen-doped carbon nanotubes on the discharge performance of Li-air batteries. *Carbon*, 67, 744–752, 2014.
- [109] LAOIRE, C. O., MUKERJEE, S., PLICHTA, E. J., HENDRICKSON, M. A., ABRAHAM, K. M., Rechargeable Lithium/TEGDME- LiPF_6/O_2 Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 158, 3, A302-A308, 2011.
- [110] CAPSONI, D., BINI, M., FERRARI, S., QUARTARONE, E., MUSTARELLI, P., Recent advances in the development of Li-air batteries. *Journal of Power Sources*, 220, 253–263, 2012.
- [111] MARINARO, M., THEIL, S., JÖRISSEN, L., MEHRENS, M. W., New insights about the stability of lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide-tetraglyme as electrolyte for Li-O_2 batteries. *Electrochimica Acta*, 108, 795–800, 2013.
- [112] DE GIORGIO, F., MARINA, F. S., Effect of lithium ions on oxygen reduction in ionic liquid-based electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 13, 1090–1093, 2011.
- [113] LACEY, M. J., FRITH, J. T., OWEN, J. R., A redox shuttle to facilitate oxygen reduction in the lithium air battery. *Electrochemistry Communications*, 26, 74–76, 2013.
- [114] YU, Y., ZHANG, B., XU, Z. L., HE, Y. B., KIM, J. K., Free-standing Ni mesh with in-situ grown MnO_2 nanoparticles as cathode for Li-air batteries. *Solid State Ionics*, 262, 197–201, 2014.
- [115] WENG, W. BARILE, C. J., DU, A., ABOUIMRANE, A., ASSARY, R. J., GEWIRTH, A. A., CURTISS, L. A., AMINE, K., Polymer supported organic catalysts for O_2 reduction in Li-O_2 batteries. *Electrochimica Acta*, 119, 138–143, 2014.
- [116] ZHENG, D., LEE, H. S., YANG, X. Q., QU, D., Electrochemical oxidation of solid Li_2O_2 in non-aqueous electrolyte using peroxide complexing additives for lithium-air batteries. *Electrochemistry Communications*, 28, 17–19, 2013.
- [117] YE, H., HUANG, J., XU, J. J., KHALFAN, A., GREENBAUMB, S. G., *Journal of the Electrochemical Society*, 154, 11, A1048-A1057, 2007.

- [118] ZHANG, G. Q., HENDRICKSON, M., ZHENG, J. P., LIANG, R., PLICHTA, J., ZHANG, C., WANG, B., Lithium–Air Batteries Using SWNT/CNF Bucky papers as Air Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 157, 8, A953-A956, 2010.
- [119] ESWARAN, M., MUNICHANDRAIAH, N., SCANLON, L. G., High Capacity Li–O₂ Cell and Electrochemical Impedance. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13, 9, A121-A124, 2010.
- [120] HU, J. J., WANG, D., HU, D., XU, W., GRAFF, G. L., NIE, Z., LIU, J., ZHANG, J. G., Investigation of the rechargeability of Li–O₂ batteries in non-aqueous electrolyte. *Journal of Power Sources*, 196, 13, 5674–5678, 2011.
- [121] HAN, G. B., LEE, J. N., CHOI, J. W., PARK, J. K., Tris(pentafluorophenyl) borane as an electrolyte additive for high performance silicon thin film electrodes in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56, 24, 8997–9003, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

Muhammet Kartal, 07.06.1989 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretimini Kartal Emir Sencer İ.Ö.O.'da ve orta öğretimini Pendik Lisesi'nde (Y.D.A.) 2007 yılında tamamladı. 2007 yılında başladığı Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2011 yılında bitirdi. 2011 yılında Marmara Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başladı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi'nde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve yüksek lisans eğitimini bulunduğu üniversiteye aktardı. Bu süre içerisinde proje ve bölüm içerisindeki çalışmalarda aktif olarak rol aldı. Kendisi halen Sakarya Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.