

T.C.

AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METİL, METOKSİETİL VE TRİFLOROETİL
FOSFATLARIN LİTYUM-İYON PİLLERİNDE
ELEKTROLİT İÇERİSİNDE KULLANIMI**

Burak GÜNDÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2017

T.C.

AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METİL, METOKSİETİL VE TRİFLOROETİL
FOSFATLARIN LİTYUM-İYON PİLLERİNDE
ELEKTROLİT İÇERİSİNDE KULLANIMI**

Burak GÜNDÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Doç. Dr. Yunus KARATAŞ

KIRŞEHİR 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan(İmza)

Doç. Dr. Mehmet DOĞAN

Üye.....(İmza)

Doç. Dr. Yunus KARATAŞ

Üye.....(İmza)

Yrd. Doç. Dr. Betül KARATAŞ

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2017

Prof. Dr. Levent KULA
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Burak GÜNDÜZ



METİL, METOKSİETİL VE TRİFLOROETİL FOSFATLARIN LİTYUM-İYON PİLLERİNDE ELEKTROLİT İÇERİSİNDE KULLANIMI

(Yüksek Lisans Tezi)

Burak GÜNDÜZ

Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

ŞUBAT 2017

ÖZET

Metil (TMP), metoksietil (TMEP) ve trifloroetil (TFEP) fosfatların lityum iyon pillerinde elektrolit çözücüsü, çözücü bileşeni ve katkı maddesi olarak kullanılmak üzere 1 M LiPF₆ tuzu içeren elektrolit çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu elektrolitler ile lityum anot ve LiFePO₄ katot kullanılarak coin cell piller birleştirildi. Birleştirilen pillerin siklik voltametri deneyleri, empedans ölçümleri ve farklı C oranlarında şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri yapıldı. İncelenen fosfatların çözücü ve çözücü bileşeni olarak pil performansına sağladıkları katkı yeterli olmasa da katkı maddesi olarak pil performansını iyileştirdiği bulunmuştur. Referans çözeltisi 100 döngü sonunda %20 performans kaybına uğrayıp 121 mAhg⁻¹deşarj kapasitesi değerine düşerken referans çözelti üzerine %1 TFEP katkı olarak ilavesi ile çok daha az performans düşüşü (%7 - 140 mAhg⁻¹deşarj kapasite değeri) bulunmuştur. Katkı oranı %2'ye çıkarıldığında ise %4 oranında performans düşüşü ile 145 mAhg⁻¹deşarj kapasitesi değeri ölçülmüştür. TMEP %1 ve %2 oranında katkı maddesi olarak eklendiğinde ise sırasıyla %10 performans düşüşü ile 134 mAhg⁻¹değeri ve %6 performans düşüşü ile 125 mAhg⁻¹değerleri bulundu. TMP ise referans çözeltiye %1 oranında ilave edildiğinde %13 performans düşüşü ile 130 mAhg⁻¹deşarj kapasitesi değeri ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre en iyi performans değeri %2 TFEP katkı maddesi içeren elektrolit çözeltisi ile elde edilmiştir.

Bilim Kodu: Fosfat bazlı elektrolitler, lityum iyon pil, katkı maddesi.

Sayfa Adedi: 70

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Yunus KARATAŞ

THE USE OF METHYL, METHOXY ETHYL AND TRIFLOURO ETHYL
PHOSPHATES IN LITHIUM-ION BATTERY ELECTROLYTES

(Master's Thesis)

Burak GÜNDÜZ

Ahi Evran University, Institute of Science

FEBRUARY 2017

ABSTRACT

1 M LiPF₆ salt containing electrolytes were prepared using methyl (TMP), methoxy ethyl (TMEP) and trifluoro ethyl (TFEP) phosphates as solvent, solvent component and additives to be used in Lithium-ion batteries. Using these electrolytes, coin cell batteries with lithium as anode and LiFePO₄ as cathode were assembled. Cyclic voltammetry experiments, impedance measurements and charge-discharge-efficiency measurements at different C rates were performed. Although the contribution of phosphates as solvent and solvent component to the battery performance was not enough, they improved the battery performance as additives. At the end of 100 cycles, the reference solution underwent a 20% performance loss and dropped to a value of 121 mAhg⁻¹ discharge capacity while a much lower performance drop (7-140 mAhg⁻¹ discharge capacity) was found by adding 1% TFEP as additive onto the reference solution. When the additive ratio is increased to 2%, a discharge capacity of 145 mAhg⁻¹ is measured with a performance drop of 4%. When TMEP was added as additive in 1% and 2% ratios, the values were 134 mAhg⁻¹ with 10% performance drop and 125 mAhg⁻¹ with 6% performance drop respectively. TMP was added 1% as additive, 130 mAhg⁻¹ discharge capacity with a 13% performance drop was measured. According to these results, the best performance value was obtained with an electrolyte solution containing 2% TFEP as an additive.

Science Code: Phosphate based electrolytes, lithium-ion battery, additive.

Number of Pages: 70

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Yunus KARATAŞ

TEŞEKKÜR

Sadece yüksek lisans ve tez çalışmam süresince değil lisans dönemimde de karşılaştığım zorlukların çözümlenmesinde yakın ilgisini esirgemeyen fikirlerinden, tecrübelerinden ve bilimsel alanda kendimi geliştirmemi sağlayan saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Yunus KARATAŞ'a içten teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim sırasında desteğini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Betül KARATAŞ hocama ve bu çalışmada kullandığım fosfatların sentezlerini gerçekleştiren Abdullah ÜNSAL'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında bana destek olan ekip arkadaşlarım Aysel DEMİRCİ, Sümeyye KÖYBAŞI ve Mevlüt BİLİR'e teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda bulunan gerek maddi gerek manevi açıdan her ne olursa olsun arkamda duran aileme sonsuz teşekkür ederim...

Burak GÜNDÜZ

Gerektiğinde vatan için bir tek fert gibi yekpare azim ve karar ile çalışmasını bilen bir millet elbette büyük bir geleceğe layık ve aday olan bir millettir.

Mustafa Kemal ATATÜRK

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| TEZ BİLDİRİMİ..... | ii |
| ÖZET..... | iii |
| ABSTRACT | iv |
| TEŞEKKÜR..... | v |
| İÇİNDEKİLER..... | vii |
| TABLoların LİSTESİ | xi |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ | xii |
| EKLERİN LİSTESİ..... | xvii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR..... | xix |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. LİTYUM-İYON PİLLER | 2 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI | 6 |
| 2.1. ÇÖZÜCÜLÜ ELEKTROLİTLER | 6 |
| 2.1.1. Lityum-iyon Pillerinde Kullanılan Çözücüler..... | 7 |
| 2.2. ELEKTROLİTLERDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ..... | 12 |
| 2.3. FOSFAT TÜREVLERİNİN ELEKTROLİT İÇİNDE KULLANIMI | 13 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.1. Lityum-iyon Pillerinde Fosfat Bazlı Çözücülerin Kullanımı..... | 13 |
| 2.3.2. Lityum-iyon Pillerinde Fosfat Bazlı Çözücülerin Katkı Maddesi Olarak Kullanımı..... | 14 |
| 2.2. GENEL FOSFAT SENTEZ YÖNTEMLERİ..... | 17 |
| 2.2.1. Fosfor Triklorür ile Fosfat Sentez Yöntemi | 17 |
| 2.2.2. Fosforik Asit ile Fosfat Sentez Yöntemi | 18 |
| 2.2.3. Lityumheksafluoro Fosfat ile Fosfat Sentez Yöntemi | 18 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 19 |
| 3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR | 19 |
| 3.2. SENTEZLENEN MALZEMELER..... | 24 |
| 3.2.1. Trimetil Fosfat Sentezi | 25 |
| 3.2.2. Tris(2-metoksietil) Fosfat Sentezi | 25 |
| 3.2.3. Tris(2,2,2-trifloroetil) Fosfat Sentezi | 26 |
| 3.3. KATOT HAZIRLAMA | 27 |
| 3.4. ÇÖZÜCÜ HAZIRLAMA | 29 |
| 3.5. PİL BİRLEŞTİRME..... | 29 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 31 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1. TRİS (2-2-2) TRİFLOROETİL FOSFAT ÇÖZÜCÜSÜNÜN Lİ-İYON PİLLERİNDE KULLANIMI..... | 33 |
| 4.1.1. Saf Çözücü Olarak | 33 |
| 4.1.2. Çözücü Bileşeni Olarak..... | 37 |
| 4.1.3. Katkı Maddesi Olarak | 40 |
| 4.2. TRİS 2-METOKSİ ETİL FOSFAT ÇÖZÜCÜSÜNÜN Lİ-İYON PİLLERİNDE KULLANIMI..... | 46 |
| 4.2.1. Saf Çözücü Olarak | 46 |
| 4.2.2. Çözücü Bileşeni Olarak..... | 49 |
| 4.2.3. Katkı Maddesi Olarak | 50 |
| 4.3. TRİMETİL FOSFAT ÇÖZÜCÜSÜNÜN LİTYUM İYON PİLLERİNDE KULLANIMI..... | 53 |
| 4.3.1. Saf Çözücü Olarak | 53 |
| 4.3.2. Çözücü Bileşeni Olarak..... | 55 |
| 4.3.3. Katkı Maddesi Olarak | 56 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 60 |
| KAYNAKLAR..... | 62 |
| EKLER:..... | 65 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 70 |

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 1.1. Bazı şarj edilebilir piller ve özellikleri 1

Tablo 1.2. Katot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri. 4

Tablo 2.1. Lityum-iyon pillerinde öne çıkan bazı elektrolit çözücüleri. 8



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Örnek bir lityum-iyon pilinin deşarj olma şeması. | 2 |
| Şekil 2.1. (♦) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF ₆ içeren etil metil karbonat'ın (EMC) iletkenliği. ¹⁹ | 11 |
| Şekil 2.2. (♦) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF ₆ içeren etilen karbonat – etil metil karbonat'ın (EC – EMC) iletkenliği. ¹⁹ | 11 |
| Şekil 2.3. (♦) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF ₆ içeren propilen karbonat – etilen karbonat – etil metil karbonat'ın (PC – EC – EMC) iletkenliği. ¹⁹ | 12 |
| Şekil 2.4. (a) Floroetilen karbonat ve (b) trietil fosfat yapıları. | 14 |
| Şekil 2.5. Trimetil fosfat yapısı..... | 14 |
| Şekil 2.6. Tris(trifloroetil) fosfat yapısı. | 15 |
| Şekil 2.7. Triallil fosfat yapısı..... | 16 |
| Şekil 2.8. Tris(trimetilsilil) fosfat yapısı..... | 16 |
| Şekil 2.9. Trifenil fosfat yapısı..... | 17 |
| Şekil 2.10. Tris(2-kloroetil) fosfat yapısı..... | 17 |
| Şekil 2.11. Fosforil triklorür ile fosfat sentez şeması. ³⁰ | 17 |
| Şekil 2.12. Fosforik asit ile fosfat sentez şeması. ³⁰ | 18 |
| Şekil 2.13. Lityum hekzafloro fosfat ile fosfat sentez şeması. ³⁰ | 18 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.1. Glove box cihazı. | 20 |
| Şekil 3.2. Pil ölçüm cihazı. | 20 |
| Şekil 3.3. Empedans ölçüm düzeneği. | 21 |
| Şekil 3.4. Katot kesme cihazı. | 22 |
| Şekil 3.5. Vakum pompalı sıcaklık ayarlı kurutma fırını. | 23 |
| Şekil 3.6. Hidrolik pres makinesi. | 24 |
| Şekil 3.7. Trimetil fosfat sentezi. | 25 |
| Şekil 3.8. Tris(2-metoksietil) Fosfat sentezi. | 26 |
| Şekil 3.9. Tris(2,2,2-trifloroetil) Fosfat sentezi. | 26 |
| Şekil 3.10. Katot süspansiyon çözeltisi. | 27 |
| Şekil 3.11. (a) Katot Serme cihazı (b) Katot Serilmesi. | 28 |
| Şekil 3.12. (a) Katot kesme (b) Katot Kurutma. | 28 |
| Şekil 3.13. Coincell pil bileşenleri. | 30 |
| Şekil 4.1. 1M LiPF ₆ tuzu içeren EC: DEC (1:1) referans çözeltisi ile oluşturulmuş coincell pilin C/10 hızında şarj-deşarj verimlilik ölçüm grafiği. | 32 |
| Şekil 4.2. 1M LiPF ₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coincell pilin farklı C değerlerindekideşarj kapasite grafiği. | 32 |
| Şekil 4.3. Trifloroetil fosfat elektrolit çözeltileri (a) 1 M ve (b) 0,5 M. | 34 |

| | |
|---|----|
| Şekil 4.4. 0.5 M LiPF ₆ tuzu içeren trifloroetil fosfat çözeltisinin -0,5 – 6V arası siklik voltamogram grafiği. | 36 |
| Şekil 4.5. 0.5 M LiPF ₆ tuzu içeren TFEP çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği..... | 37 |
| Şekil 4.6. 1 M LiPF ₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği. | 38 |
| Şekil 4.7. 1 M LiPF ₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10, C/5, C/2 ve C oranlarındadeşarj kapasitesi ölçüm grafiği. | 39 |
| Şekil 4.8. %1 TFEP içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği..... | 40 |
| Şekil 4.9. %1 TFEP içeren 1 M LiPF ₆ EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10, C/5, C/2 ve C oranlarındakideşarj kapasitesi ölçüm grafiği. | 41 |
| Şekil 4.10. %2 TFEP içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği..... | 42 |
| Şekil 4.11. %2 TFEP içeren 1 M LiPF ₆ -EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10, C/5, C/2 ve C oranlarındakideşarj kapasite ölçüm grafiği. | 43 |
| Şekil 4.12. %1 ve %2 TFEP içeren çözeltilerin 1 M LiPF ₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile karşılaştırılması. | 44 |

- Şekil 4.13.** %1 ve %2 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltileri ile oluşturulan coince cell pillerin 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coince cell pil ile karşılaştırılması 45
- Şekil 4.14.** 1 M LiPF₆ tuzu içeren trimetoksietil fosfat çözeltisinin -0,5 – 6V arası siklik voltamogram grafiği. 47
- Şekil 4.15.** 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMEP çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği..... 48
- Şekil 4.16.** 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği. 49
- Şekil 4.17.** %1 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği. 50
- Şekil 4.18.** %2 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği. 51
- Şekil 4.19.** %1 ve %2 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile hazırlanan pillerin 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) referans çözeltisi ile hazırlanan pil ile karşılaştırılması..... 52
- Şekil 4.20.** 1 M LiPF₆ tuzu içeren trimetill fosfat çözeltisinin -0,5 – 6V arası siklik voltamogram grafiği. 53
- Şekil 4.21.** 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMP çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği..... 54

Şekil 4.22. 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coincell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

..... 55

Şekil 4.23. %1 TMP içeren 1 M LiPF₆ EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coincell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

..... 56

Şekil 4.24. %2 TMP içeren 1 M LiPF₆ EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coincell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği..... 57

Şekil 4.25. %1-%2 TMP içeren EC:DEC (1:1) çözeltileri ile oluşturulmuş coincell pillerin referans çözeltisi ile oluşturulmuş coincell pil ile karşılaştırma grafiği..... 58

EKLERİN LİSTESİ

- Ek 1.** 0.5M LiPF₆ tuzu içeren TFEP çözeltisinin empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.5)..... 65
- Ek 2.** 1M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) Çözeltisinin empedans grafiği (Şekil 4.6). 66
- EK 3.** 1M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisinin farklı C oranlarındaki deşarj kapasitesi empedans grafiği (Şekil 4.7)..... 66
- EK 4.** %1 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisinin empedans grafiği (Şekil 4.8). 67
- EK 5.** %1 TFEP içeren 1M LiPF₆ EC:DEC (1:1) çözeltisinin farklı C değerlerindeki empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.9). 67
- EK 6.** %2 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.10). 67
- EK 7.** %2 TFEP içeren 1M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisinin farklı C değerlerinde empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.11). 68
- EK 8.** 1M LiPF₆ tuzu içeren TMEP çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.15)..... 68
- EK 9.** 1M LiPF₆ tuzu içeren TMEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.16). 69
- EK 10.** %1 TMEP içeren 1M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.17). 69
- EK 11.** %2 TMEP içeren 1M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.18). 69



SİMGELER VE KISALTMALAR

| <u>Simgeler</u> | <u>Açıklama</u> |
|------------------------------------|--|
| 0,5 M LiPF ₆ -TFEF | 0,5 M LiPF ₆ tuzu içeren Trifloroetil fosfat çözeltisi |
| 1 M LiPF ₆ -EC:DEC | 1 M LiPF ₆ tuzu içeren etilenkarbonat dietilkarbonat çözeltisi |
| 1 M LiPF ₆ -TMP | 1 M LiPF ₆ tuzu içeren Trimetil fosfat çözeltisi |
| 1 M LiPF ₆ -TMEP | 1 M LiPF ₆ tuzu içeren Trimetoksietil fosfat çözeltisi |
| 1 M LiPF ₆ -TFEP:EC:DEC | 1 M LiPF ₆ tuzu içeren trifloroetil fosfat etilen karbonat dietilkarbonat çözeltisi |
| 1 M LiPF ₆ -TMP:EC:DEC | 1 M LiPF ₆ tuzu içeren trimetil fosfat etilen karbonat dietilkarbonat çözeltisi |
| 1 M LiPF ₆ -TMEP:EC:DEC | 1 M LiPF ₆ tuzu içeren trimetoksietil fosfat etilen karbonat dietilkarbonat çözeltisi |
| DCM | Dikloro Metan |
| DMC | Dimetil Karbonat |
| EMC | Etil metil karbonat |
| EC | Etilen karbonat |
| FEC | Floro etilen karbonat |
| KPE | Katı polimer elektrolit |

| | |
|---|-------------------------------------|
| Li^+ | Lityum metali |
| Li-iyon | Lityum iyon |
| LiBrO_4 | Lityum borat |
| LiFePO_4 | Lityum demir fosfat |
| LiPF_6 | Lityum hekza floro fosfat |
| LiClO_4 | Lityum perklorat |
| LiCoO_2 | Lityum kobalt oksit |
| LiMn_2O_4 | Lityum mangan oksit |
| $\text{LiNi}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_2$ | Lityum nikel kobalt oksit |
| $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ | Lityum nikel kobalt alüminyum oksit |
| $\text{LiNi}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ | Lityum nikel mangan oksit |
| mA | Miliamper |
| mAhg ₋₁ | Miliamper saat/gram |
| mL | Mililitre |
| MCF | Mezokarbon lif |
| MCMB | Mezokarbon mikro boncuk |
| NMP | N-metil-2-prolidon |
| PC | Propilen karbonat |

| | |
|-------------------|----------------------------|
| PF ₅ | Fosfor pentaflorür |
| POCl ₃ | Fosforiltri klorür |
| PVDF | Poliviniliden florür |
| SEI | Katı elektrolit ara yüzeyi |
| Super P | Karbon |
| TCEP | Tris 2-kloroetil fosfat |
| TEP | Trietil fosfat |
| TFEP | Trifloro etil fosfat |
| TFEAP | Trifloroetilallil fosfat |
| TMP | Trimetil fosfat |
| TMEP | Trimetoksietil fosfat |
| TMSP | Trimetoksisilil fosfat |
| TPP | Trifenil fosfat |
| OCV | Açık devre voltajı |
| VC | Vinilen karbonat |

1. GİRİŞ

Piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek bünyesinde depolayan cihazlardır. Bu dönüşüm tek yönlü gerçekleşiyor ise yani elektrik enerjisi tekrar kimyasal enerjiye dönüştürülemezse bu tür piller birincil yapıda veya başka bir ifadeyle kullan at piller olarak adlandırılırlar. Birincil pillere; alkalın pil, cıva pil, çinko-karbon pil, gümüş-oksit pil ve lityum pilleri örnek olarak verilebilir. Dönüşüm iki yönlü gerçekleşebiliyor ise pil içerisinde depolanmış enerji kullanıldıktan sonra yeniden elektrik enerjisi uygulanarak tekrar pil içerisinde kimyasal enerjiye dönüşerek depolanabilir. Bu şekilde döngünün defalarca tekrarlanabildiği bu tür pillere ikincil pil veya şarj edilebilir pil denir.

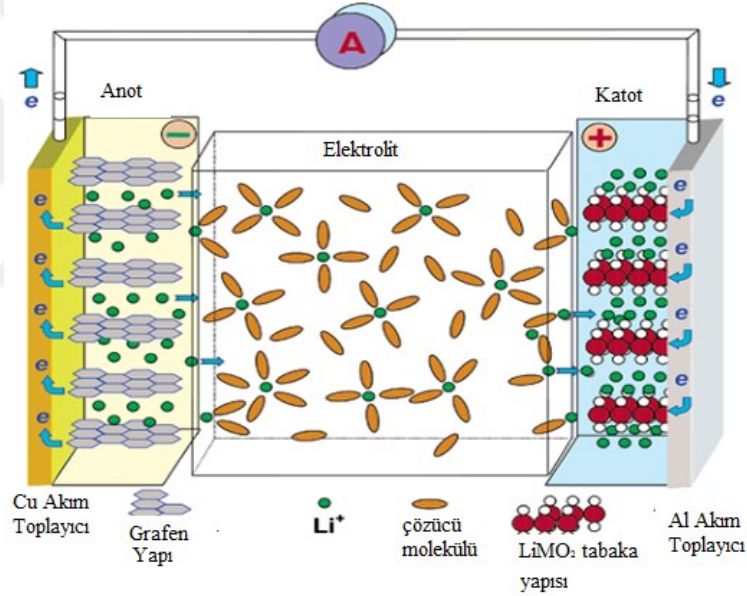
Tablo 1.1. Bazı şarj edilebilir piller ve özellikleri.

| | Kurşun-Asit | Li-iyon | Ni-Cd | Ni-MH |
|--|-------------------------------------|---|---------------------------------------|-------------|
| Çalışma Voltajı (V) | 2 | 3,6 | 1,25 | 1,25 |
| Enerji Yoğunluğu, (Wh kg ⁻¹) | 30-50 | 110-160 | 45-82 | 60-120 |
| Çevrim Ömrü* (şarj-deşarj sayısı) | 200-300 | 500-1000 | 1500 | 300-500 |
| Çalışma Sıcaklık Aralığı (°C) | (-20)-(+60) | (-20)-(+60) | (-40)-(+60) | (-20)-(+60) |
| Ticari Kullanıma Başlama Tarihi | 1970 | 1991 | 1950 | 1990 |
| Uygulama Alanları | Araçlar, endüstriyel güç kaynakları | Radyo, teyp, cep telefonları, cihazları, hesap makineleri, tıbbi cihazlar | Araçlar, acil güç kaynakları, saatler | Araçlar, |

* başlangıç deşarj kapasitesi %20 azalınca kadar

1.1. LİTYUM-İYON PİLLER

Tekrar şarj edilebilen piller ikincil pil olarak adlandırılır. Günümüzde taşınabilir cihazların artması (cep telefonu, dizüstü bilgisayar, tablet vs.) ve elektrikli arabaların önem kazanması ile enerji depolama sistemleri üzerine çalışmalar önem kazanmıştır. Lityum-iyon pilleri yüksek enerji depolayabilme, hafıza etkisi göstermeme, kullanım halinde değil iken şarj kayıplarının düşük olması, bakım istememesi ve yüksek açık devre voltajına sahip olmalarından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Bunun yanında maliyetlerinin yüksek olması, yüksek sıcaklıklarda bozulması, koruyucu devre ihtiyacının oluşu gibi birkaç dezavantajı bulunmaktadır. Aşağıda bir lityum-iyon pilinin genel çalışma şeması verilmiştir.

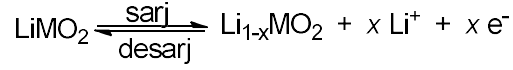


Şekil 1.1. Örnek bir lityum-iyon pilinin deşarj olma şeması.

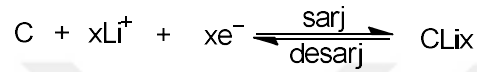
Pilin çalışma mekanizması lityum iyonunun anot ve katot arasındaki transferine dayanmaktadır. Bu mekanizmaya göre Şekil 1.1’de de görüldüğü gibi deşarj esnasında lityum iyonları anottaki katmanlı grafen plakaları terk ederek elektrolit boyunca hareket edip katot içerisine yerleşmektedir. Bu esnada anotta açığa çıkan elektronlar bir akım taşıyıcı sayesinde katot yönünde devreyi tamamlayarak deşarj işleminin tamamlanmasını sağlamaktadır. Şarj esnasında ise yukarıdaki

açıklanan işlemleri ters yönde hareket etmektedirler. Elektrotlarda meydana gelen genel elektrokimyasal tepkimeler aşağıda verilmiştir;

Katot reaksiyonu:



Anot reaksiyonu:



Li-iyon pillerin geliştirilmesine yönelik anot, katot ve elektrolit üzerinde birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar her bir kısım için ayrı ayrı yapıldığı gibi tüm sistemi ele alan geliştirme çalışmaları da mevcuttur.

Pil içerisindeki lityum kaynağı olan pozitif elektrot şarj esnasında lityum iyonu vermeye, deşarj esnasında ise almaya uygun yapıya ve özelliklere sahip olmalıdır. İkincil lityum-iyon pillerinde katot aktif maddesi olarak genelde LiMO_2 (M= Metal Co, Ni, Mn, Fe vb.) yapısındaki maddeler kullanılmaktadır.

1997'ye kadar en yaygın olarak kullanılan katot LiCoO_2 'dir.¹ Kolay hazırlanması, yüksek çalışma voltajı, deşarj sırasında çalışma voltajında fazla değişim göstermemesi, yüksek kapasitesi, yüksek verimi, uzun çevrim ömrü ve kimyasal kararlılık özelliklerinden dolayı diğer maddelere göre daha yaygındır. Günümüzde hala pratik pil uygulamalarında görebileceğimiz bu katot malzemesi maliyetinin yüksek olması, toksik olması ve çevreye zararlı olmasından dolayı yerini yavaş yavaş LiFePO_4 'a bırakmaktadır.¹

LiFePO_4 düşük maliyet, toksik olmaması, yüksek termal kararlılık ve 170 mAhg^{-1} gibi yüksek spesifik kapasiteye sahip olmasından dolayı şu anda en çok kullanılan katot malzemeleri arasında yerini almıştır. LiMn_2O_4 ise çok daha düşük

bir kapasite ve düşük döngü kararlılığına sahip olmasından dolayı geri planda kalmıştır.

Aşağıdaki tabloda katot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.2. Katot malzemelerinin elektrokimyasal özellikleri.

| Katot | LiFePO ₄ | LiFePO ₄ +5% C | LiMn ₂ O ₄ | LiCoO ₂ | LiNi _{0,8} Co _{0,2} O ₂ |
|--|---------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|--|
| Öz kütle /g cm ³ | 3,60 | 3,48 | 4,31 | 5,10 | 4,85 |
| Potansiyel / V | 3,50 | 3,50 | 4,05 | 3,90 | 3,6 |
| Spesifik kapasite / mAhg ⁻¹ | 169 | 159 | 148 | 274 | 274 |
| Spesifik enerji / Whg ⁻¹ | 0,59 | 0,56 | 0,56 | 0,98 | 0,98 |

Anot malzemelerinin tarihsel gelişimine bakıldığında ilk olarak 1970'li yıllarda lityum metalinin kullanıldığı görülmektedir. Lityum metali enerji yoğunluğu yüksek olmasına karşın su ile ani ve yanıcı bir reaksiyon veren alkali bir metal olduğu ve pilin kullanımı sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucunda ani ısınması nedeniyle kullanıcı güvenilirliğini kaybetmiştir.

Daha sonra karbon, anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Fakat karbonun düşük kapasitesi bilim dünyasını alternatif anot malzemesi bulabilmek için araştırma yapmaya zorlamıştır. Araştırmalar sırasında göz önünde tutulan parametreler sırasıyla kapasitesi seçilecek olan malzemenin yeryüzünde

bulunabilirliği, pilin ömrü suresince güvenilirliği, pilin çevreye olan etkisi (zehirli etkisinin olup olmadığı, geri dönüşüm prosesine uygunluğunu), hücre üretim maliyeti ve değişik yöntemlerle üretilebilir olması olarak sıralanabilir.

En yaygın kullanıma sahip anot aktif maddesi 372 mAhg^{-1} teorik kapasiteye sahip grafitir. İkincil lityum pillerde kullanılan bazı grafit çeşitleri; Doğal grafit, Mezokarbon mikro boncuk (mesocarbon microbeads, MCMB), Mezokarbon lif (mesocarbon fiber, MCF) sayılabilir.

Doğal grafit, sınırlı yüzey alanından dolayı şarj ve deşarj esnasında lityum transferine karşı direnç göstermektedir. Diğer taraftan MCMB ve MCF geniş yüzey alanına sahiptirler. Ayrıca MCF %10'a kadar olan hacim genişlemelerine karşı dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı çevrim ömrünün daha uzun olduğu bilinmektedir.²

İkincil lityum pillerde elektrolit olarak LiPF_6 , LiClO_4 , LiBrO_4 içeren çözeltiler kullanılmaktadır. En çok kullanılan çözücüler ise karbonatlar propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC), etil karbonat (EC), esterler ve alkollerdir. Sıvı elektrolitlerin kullanımı zaman zaman sızıntı sorununa neden olabilmektedir. Katot ve anot kısmının yanında pillerin diğer bir ana bileşeni olan elektrolit kısmı da geniş bir araştırma potansiyeline sahiptir. Yapılan çalışmalar lityum-iyon pillerinde kullanılmak amacıyla hazırlanan yeni elektrolit sistemler üzerinde olduğu için bu konu kaynak araştırması bölümünde çok daha detaylı olarak açıklanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde lityum pillerinde yaygın olarak kullanılan çözücü sistemleri özetlenmiştir. Lityum pillerinde kullanılan çözücüler genel olarak üç ana başlık altında toplanmıştır.¹

Çözücülü elektrolitler: Anot ve katot arasında inert, gözenekli bir ayırıcı içerisinde sıvı organik çözücüler (eter, doğrusal veya halkalı karbonat türevleri) ve lityum tuzundan oluşur.

Jel elektrolitler: Polimer elektrolit içerisinde çok miktarda çözücü barındırır. Jel elektrolitlerde polimer matris organik çözücülerin büyük bir kısmını tutucu ve aynı zamanda ayırıcı olarak görev yapmaktadır. İletkenliğe ayrıca katkı sağlayan polimer matrisler de bulunmaktadır.

Katı polimer elektrolitler (KPE'ler): Herhangi bir sıvı çözücü içermeyen polimer bazlı elektrolitlerdir. Polimer membran içerisinde çözünen lityum tuzu için hem çözücü hem de anot ve katot arasında ayırıcı olarak çalışmaktadır. Pil performansları ve kararlılıkları iyi olsa da iyon iletkenliği değerleri çözücülü elektrolit sistemlerine göre oldukça düşüktür.

Bu çalışmada çözücülü elektrolit olarak bazı fosfat bazlı bileşiklerin lityum-iyon pillerinde kullanılması hedeflenmiştir. Bu nedenle aşağıdaki bölümde ilk olarak lityum pillerinde yaygın olarak kullanılan çözücüler ve ardından fosfat bazlı elektrolitlerin lityum pillerinde kullanıldığı çalışmalar özetlenecektir.

2.1. ÇÖZÜCÜLÜ ELEKTROLİTLER

Günümüzde çok farklı elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan lityum-iyon pillerinde pratikte birkaç çeşit çözücü (siklik ve doğrusal karbonatlar, eterler) ve bunların farklı oranlarda bileşimleri elektrolit yapımında kullanılmaktadır. Bu elektrolit çözücülerini birçok açıdan ideal elektrolit çözücüsü gereksinimlerini karşılıyor olsalar da bütün gereksinimleri karşılayan bir elektrolit çözücüsü veya

çözücü kombinasyonu bulunmamaktadır. Bu problemde en önde geleni elektrolit çözücü bileşenlerinin oldukça yükseltgeyici katot ve indirgeyici anot elektrot yüzeyleriyle kimyasal etkileşimi sonucu bozulmasıdır. Bunun sonucu olarak elektrolit performansı olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu etkileşimler sonucunda yüzeyde bir film oluşabilmekte ve bu film zamanla kalınlaşarak pil performansını zamanla düşürmekte ve hatta pili çalışamaz hale getirebilmektedir. İdeal bir pil çözücüsünde olması gerek özellikler ise şu şekilde sıralanabilir.³

- Kullanılan lityum tuzunu yeterli oranda çözmeli (yani yüksek dielektrik sabitine sahip olmalı),
- Çalışma şartlarında sıvı olmalı (düşük viskozite), böylece iyon transferi rahat gerçekleşmeli,
- Bütün pil bileşenlerine karşı inert olmalı,
- Geniş sıcaklık aralığında sıvı olmalı (yani erime noktası düşük, kaynama noktası yüksek),
- Güvenilir (tercihen yanmaz veya parlama noktası yüksek) ve ekonomik olmasının yanında toksik olmamalıdır.

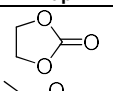
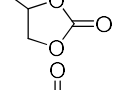
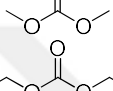
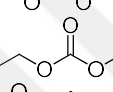
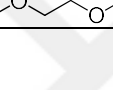

İdeal bir elektrolit çözücüsünün yukarıdaki temel şartların yanında, içerisindeki lityum tuzunu mümkün olduğunca fazla ve etkili (iyon çifti olarak değil ayrıştırılmış iyonlar olarak) çözmesi beklenmektedir. Bu nedenle elektrolit çözücü sistemlerinde yüksek dielektrik sabitli birçok farklı çözücü çalışılmıştır. Bunlardan öne çıkanlar ana başlıklar altında aşağıda özetlenmiştir (bu çözücülerin genel kimyasal özellikleri için Tablo 2.1.'e bakınız).

2.1.1. Lityum-iyon Pillerinde Kullanılan Çözücüler

Protik Çözücüler: Protik çözücüler her ne kadar lityum tuzlarını diğer tür çözücülerden çok daha iyi çözebilecek olsalar da, bu çözücülerin aktif protonları kuvvetli indirgeyici anot (lityum metali veya lityum içeren karbon) ve kuvvetli yükseltgeyici katot (geçiş metali bazlı oksitler) karşısında kimyasal olarak inert kalamamakta, lityuma karşı yaklaşık 2,0-4,0 V aralığında protonlar indirgenmekte ve anyonlar yükseltgenmektedir (mevcut pil teknolojisinde, şarj ve deşarj sırasında anot

potansiyelinin ortalama 0-0,2 V ve katot potansiyelinin de 3,0-4,5 V olduğunu dikkat ediniz).⁴ Protik çözücüler pillerde kullanılmadığından, araştırmalar aprotik polar çözücülere ve özellikle organik ester ve eterlere yönelmiştir. Öne çıkan bazı çözücüler tabloda verilmiştir.

Tablo 2.1. Lityum-iyon pillerinde öne çıkan bazı elektrolit çözücülere.

| Çözücü | Yapı | Mol Kütlesi (g/mol) | Eriye noktası (°C) | Kaynama noktası (°C) | Viskozite (cP 25°C) | Dielektrik sabiti (25 °C) | Dipol moment (debye) | Parlama sıcaklığı (°C) | Yoğunluk (g/cm ³ 25°C) |
|--------|---|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------|---------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| EC |  | 88 | 36,4 | 248 | 1,90 (40 °C) | 89,78 | 4,61 | 160 | 1,321 |
| PC |  | 102 | -48,8 | 242 | 2,53 | 64,92 | 4,81 | 132 | 1,200 |
| DMC |  | 90 | 4,6 | 91 | 0,59 (20 °C) | 3,107 | 0,76 | 18 | 1,063 |
| DEC |  | 118 | -74,3 | 126 | 0,75 | 2,805 | 0,96 | 31 | 0,969 |
| EMC |  | 104 | -53 | 110 | 0,65 | 2,958 | 0,89 | - | 1,006 |
| DME |  | 90 | -58 | 84 | 0,46 | 7,2 | 1,15 | 0 | 0,86 |

Propilen karbonat (PC): Ester türevleri arasında halkalı bir diester olan propilen karbonat, dielektrik sabitinin yüksek olması ve bu sayede çok farklı lityum tuzlarını çözebilmesi ve sıvı aralığının yüksek olması (Tablo 2.1) nedeniyle üzerinde çok çalışılmıştır. 1958 yılında, LiClO₄-PC çözeltilisinden lityum metalinin elektrokimyasal olarak ayrıştırılabilmesi, bu çözücüye olan ilgiyi arttırmıştır. Buna ilaveten karbonlu anot üzerinde oluşturduğu Katı Elektrolit Ara yüzeyi (Solid Electrolyte Interface – SEI) nedeniyle de büyük ilgi çekmiştir. (SEI elektrotlarla elektrolit arasında, genelde elektrolit malzemesinin çok karmaşık bir mekanizmayla düzensiz bir şekilde bozularak polimerleşmesiyle oluşmaktadır. Bu, termodinamik açıdan imkânsız olan lityum-iyon pillerinin kinetik olarak çalışmasına imkân sağlayan bir unsurdur. Bütün elektrolit çözücülere bu geniş potansiyel aralığında kimyasal olarak etkileşmektedir. Bu nedenle SEI kaçınılmaz olup, oluşan bu ara yüzeyin mümkün olduğunca ince olması ve zamanla büyümemesi önemlidir. Günümüzde Lityum-iyon pillerinin zamanla kapasitelerinin azalması – halk arasında pilin ölmesi- denen olay da bundan kaynaklanmaktadır). Hatta Sony tarafından, LiCoO₂ katot, karbon anot kullanılarak piyasaya sürülen ilk ticari Lityum-iyon pilinde de çözücü olarak PC kullanılmıştır.⁵ Fakat bu sistemde kullanılan PC'nin

statik ortamdaki dayanıklılığı, dinamik ortamda (yani gerçek bir pil içerisinde şarj-deşarj döngüleri içerisinde zamanla) beklentileri tam anlamıyla karşılayamamış ve yeni çözücü arayışlarına devam edilmiştir.⁶

Eterler: PC'nin şarj-deşarj döngüsündeki zayıf özelliklerinden dolayı, 1980'li yıllarda daha düşük viskoziteye ve yüksek iyon iletkenliğine sahip eterlere yönelim artmıştır. Eterlerin şarj-deşarj çevriminde PC'ye oranla daha verimli olmaları bu ilgiyi daha da arttırmıştır.⁷ Fakat yine de uzun şarj-deşarj döngülerinde pil kapasitesinin düşmesi aynı zamanda katot yüzeyinde PC'ye göre (5V) eterlerin kararlılıklarının çok daha düşük olmaları (4V) bu çözücülere olan ilginin de bitmesiyle sonuçlanmıştır.⁸

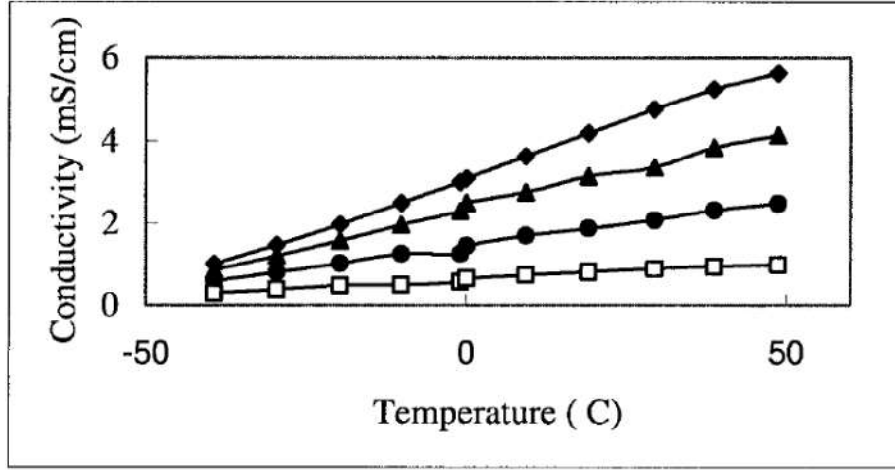
Etilen karbonat (EC): 1980'li yıllarda anot olarak kullanılan lityum metalinin yerini lityum lanmış grafitin alması ve PC'nin mevcut yükseltgeyici katot yüzeyinde 5,0 V'a kadar olan dayanımı ilginin yeniden halkalı karbonatlarda toplanmasına neden olmuştur. EC'nin erime noktası biraz yüksek olsa da (36°C) diğer bütün özelliklerinin PC'ye benzer olması bu çözücüye olan ilgiyi arttırmıştır (Tablo 2.1). Bu çözücünün dielektrik sabiti bilinen en genel çözücü olan suyun dielektrik sabitinden ($\epsilon \sim 79$) daha yüksektir. İlk olarak 1964 yılında elektrolit çözücüsü olarak çalışılmış olsa da hazırlanan elektrolitlerin erime noktalarının oda sıcaklığının üzerinde olması nedeniyle fazla ilgi görmemiştir.⁹ Daha sonraları içerisine az miktarda (%9) PC eklendiğinde hazırlanan polimer elektrolitlerin erime noktalarının düşürülebildiği rapor edildikten sonra, bu çözücüye ilgi çok fazla artmıştır.¹⁰ 1990 yılında, EC'nin katot üzerinde oluşturduğu SEI'nin PC'den çok daha kararlı olduğu, bu oluşan filmin sonraki şarj-deşarj döngülerinde elektrolitin daha fazla parçalanmasını engellediği ve dolayısıyla kapasitenin uzun süre korunduğu ortaya çıktıktan sonra, EC günümüz teknolojisinde vazgeçilmez bir elektrolit çözücüsü olarak yerini almıştır.¹¹

Doğrusal Karbonatlar: Sony'nin ilk lityum-iyon pilini piyasaya sürmesinden⁵ ve EC'nin üstün özelliklerinin keşfedilmesinden sonra, EC bazlı elektrolitlerin erime noktalarını aşağıya çekmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.³ Yapılan bu çalışmalarda, kullanılan PC'nin katot yüzeyinde neden olduğu SEI

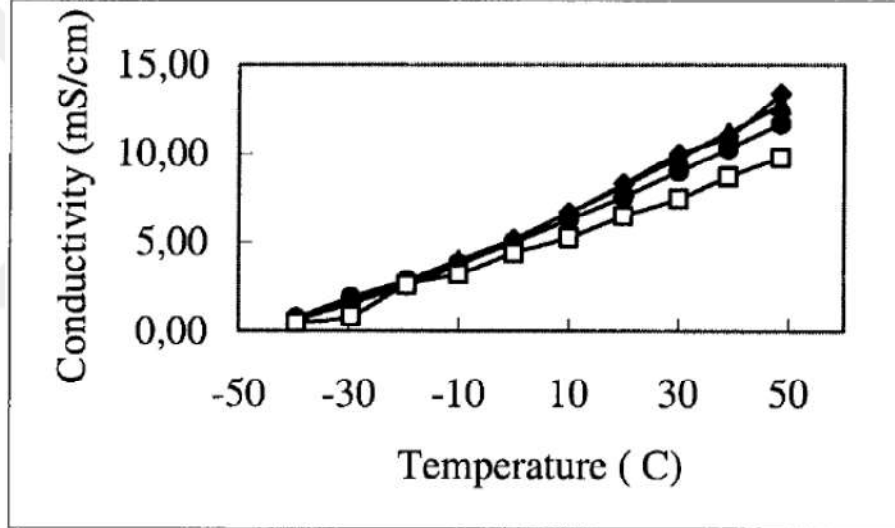
oluşumu ve eterlerin katot yüzeyinde nispeten düşük potansiyelerde parçalanmaları (4 V) nedeniyle bu tür çözücü sistemlerinde başarı yakalanamamıştır.¹² 1994 yılında doğrusal bir karbonatın (dimetil karbonat, DMC) EC'ye eklenmesiyle, istenilen özelliklerde bir elektrolit çözücüsüne ulaşılmıştır.¹³ Tek başlarına katot yüzeyinde 4,0 V civarında oksitlenen doğrusal karbonatların, EC varlığında 5,0 V'a kadar dayanmaları da hala anlaşılamayan fakat bu çözücü sistemlerin günümüz teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmalarını sağlayan bir nedendir.¹⁴

Yukarıda literatür özetinde açıklanan hiçbir çözücü tek başına ideal bir çözücü özelliğine sahip olmadığından, bu gereksinimleri karşılaması adına ikili veya üçlü çözücü kombinasyonları kullanılmaktadır. Bu günümüz teknolojisinde pratikte kullandığımız lityum-iyon pillerinde de bu şekildedir.¹⁵ Mevcut çözücü sistemleri arasında en uygun değer sonuçlar halkalı ve doğrusal karbonatların farklı oranlarda karıştırılmalarıyla elde edilmiştir.¹⁶ Bu yaklaşımla EC'nin doğrusal karbonatlarla olan farklı kombinasyonları¹⁷ ve ayrıca bazı yeni tür karbonat bileşikleri yoğun bir şekilde çalışılmıştır.¹⁸

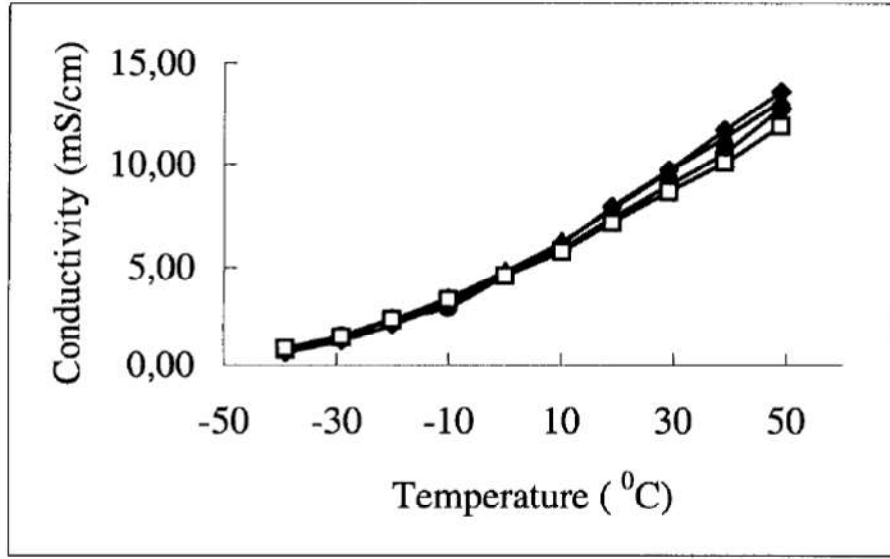
En az iki çeşit elektrolit çözücüsü kullanılarak hazırlanan elektrolit sistemler, pil içerisinde anot ve katot yüzeylerindeki kararlı SEI oluşumu, çalışma voltajı arasında elektrokimyasal dayanıklılık ve üstün pil şarj-deşarj döngülerinin yanında farklı tür çözücülerle hazırlanan bu tür kombinasyonlarda iyon iletkenliğinin tuz miktarına bağlı olarak çok değişmediği bilinmektedir.¹⁹ Şekil 2.1'de verilen tekli, 2.2'de ikili ve 2.3'de üçlü çözücü sistemlerinin sıcaklığa bağlı ölçülen iyon iletkenliği ölçümlerinde bu durum açıkça görülmektedir.



Şekil 2.1. (◆) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF₆ içeren etil metil karbonat'ın (EMC) iletkenliği.¹⁹



Şekil 2.2. (◆) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF₆ içeren etilen karbonat – etil metil karbonat'ın (EC – EMC) iletkenliği.¹⁹



Şekil 2.3. (◆) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF₆ içeren propilen karbonat – etilen karbonat – etil metil karbonat'ın (PC – EC – EMC) iletkenliği.¹⁹

Sonuç olarak, elektrolit çözelti karışımlarında EC'nin mutlaka kullanıldığına dikkat edilmelidir. Her üreticinin kendi gizli elektrolit çözücülerini olsa da, günümüzde her yıl üretilen bir milyardan fazla lityum-iyon pillerindeki çözücü sistemlerinin EC'nin bir veya daha fazla doğrusal karbonatlarla karışımlarından oluştuğu bilinmektedir.^{3,20}

2.2. ELEKTROLİTLERDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ

Elektrolit katkısı kullanmak lityum iyon pillerinin performansını arttırmak için en ekonomik ve etkili yöntemlerden biridir. Daha iyi pil performansı sağlaması açısından katkıların aşağıdaki özellikleri göstermeleri beklenmektedir.³

1. Elektrot yüzeyinde Katı Elektrolit Ara yüzeyini oluşturması,
2. Katı Elektrolit Ara yüzeyi sayesinde tersinmez kapasite ve gaz oluşumunu düşürmesi,
3. LiPF₆'nın organik elektrolit çözücülere karşı termal kararlılığını arttırması,

4. Katot malzemesini çözünmeye ve aşırı yüklemeye karşı koruması,
5. İyon iletkenliği, viskozite ve ıslatma gibi elektrolitin fiziksel özelliklerini iyileştirmesi.

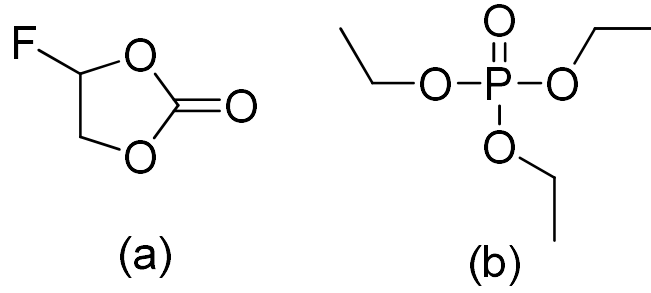
Karbondioksit, kükürt dioksit, bazı taç eterler, katekol karbonat, vinilen karbonat (VC), etilen sülfid, fosforlu bileşikler kullanılan katkı maddelerine örnek olarak verilebilir. Oldukça pahalı olmasına ve kararsız yapısına rağmen, bu katkı maddelerinden en başarılısı ve ticari pillerde de en fazla kullanılan vinilen karbonattır. Genelde bir elektrolit çözeltisinde hacim veya kütle olarak %1-%5 arası katkı kullanılmaktadır. Katkı oranı toplamda %5'ten fazla olmamasına rağmen onun varlığı elektrolitin döngü performansını ve dolayısıyla pilin ömrünü önemli ölçüde arttırmaktadır.²¹

2.3. FOSFAT TÜREVLERİNİN ELEKTROLİT İÇİNDE KULLANIMI

2.3.1. Lityum-iyon Pillerinde Fosfat Bazlı Çözücülerin Kullanımı

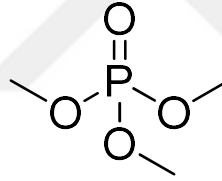
Fosfatların çözücü olarak kullanılmaları konusunda literatürde fazla örnek bulunmamaktadır.

Matsumoto ve arkadaşları trietil fosfat (TEP) ve floroetilen karbonat (FEC) çözücü karışımını elektrolit çözücüsü olarak çalışmıştır (Şekil 2.4). Silikon oksit anoda karşı $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ 'nin katot olarak kullanıldığı pil hücresi içinde ölçümler yapılmış ve 250 döngü sonunda depolama kapasitesini %78 olarak ölçülmüştür (EC:DEC için bu değer aynı şartlarda %79 olarak verilmiştir). Buna ek olarak çalışılan elektrolitin pile yanmazlık özelliği kattığı bulunmuştur.²²



Şekil 2.4. (a) Floroetilen karbonat ve (b) trietil fosfat yapıları.

Matsumoto ve arkadaşlarının başka bir çalışmasında ise trimetil fosfat'ın 1M'lık çözeltisi (TMP/1M LiPF₆) hazırlanıp LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ katot kullanılarak pil hücresi içinde ölçümler yapılmış ve 50 döngü sonunda 1M TMP çözücüsünün kapasitesini %96 oranında EC:DEC/1M LiPF₆ çözücüsünün ise %92 oranında koruduğu bulunmuştur. Bu sonuca göre TMP'nin karbonatlı yanıcı çözücülerini değiştirmek için iyi bir aday olduğu belirtilmiştir.²³



Şekil 2.5. Trimetil fosfat yapısı.

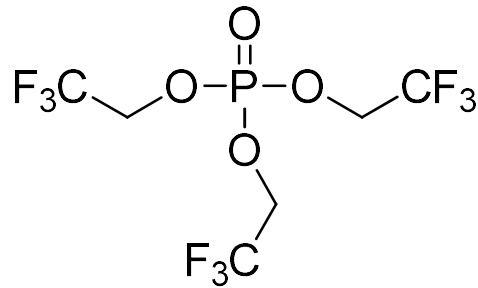
2.3.2. Lityum-iyon Pillerinde Fosfat Bazlı Çözücülerin Katkı Maddesi Olarak Kullanımı

Lityum-iyon pillerinde elektrolit özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla katkı malzemelerinin kullanımı daha yaygındır. Bunlar arasında fosfor bileşiklerinin pil performansını korumalarının yanında özellikle pil güvenliğini de arttırmaları açısından ayrı bir yere sahiptirler. Daha iyi pil güvenliği için katkıların organik elektrolitlerin tutuşabilirliğini azaltması, aşırı yüklemeye karşı koruma sağlaması veya aşırı yükleme toleransını artırması ve kötü koşullarda pilin çalışmasını durdurması gerekir. Bilindiği gibi kötü kullanım koşullarında lityum iyon pilleri yanabilir hatta patlayabilir. Bu nedenle sistemin tutuşabilirliğinin azaltılması oldukça

önemlidir. Bu nedenlerle çözücü olarak kullanılmalarının yanında fosfor bileşikleri ve özellikle fosfatlar katkı maddesi olarak da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Doghty tarafından 2005 yılında yapılan bir çalışmada, tris(trifloroetil) fosfat'ı (Şekil 2.6) alev geciktirici özelliği nedeniyle Lityum-iyon pillerinde ısıl kararlılığı arttırmak amacıyla kullanmışlardır. $\text{LiCo}_{0,15}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ katodu ve 1,2 M LiPF_6 tuzu içeren etilen karbonat:etil metil karbonat (EC:EMC = 3:7 (w/w)) çözeltisi de elektrolit olarak kullanılmıştır. Ticari pillerde en yaygın kullanılan vinilen karbonat (VC) katkı maddesinin yanında elektrolit içerisine tris(trifloroetil) fosfat eklenerek sadece yanmazlık özellikleri incelenmiştir. Bu katkı sayesinde yanmazlık özelliklerinin geliştiği belirtilen çalışmada pil performansı üzerine detaylı bir çalışma rapor edilmemiştir.²⁴

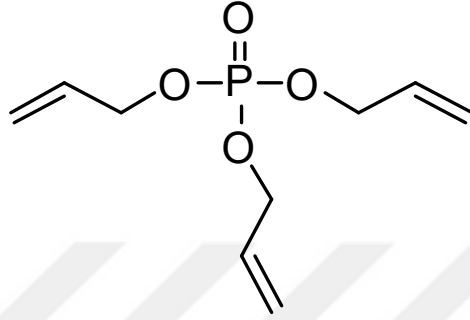
Guo ve arkadaşları Li-iyon pillerinde kullanılan organik çözücülerin yanıcı özelliğini gidermek için (yüksek kapasiteli uzun döngülü ve yanıcı olmayan) tris(trifloroetil) fosfat sentezleyerek lityum-iyon pillerinde katkı maddesi olarak LiCoO_2 katot'a karşı çalışma yapmışlar ve sonuç olarak %20 den fazla kullanıldığında yanmazlık özelliği kazandığını ve boşalma kapasitesinin yavaş bir şekilde indiği sonucu bulunmuştur.²⁵



Şekil 2.6. Tris(trifloroetil) fosfat yapısı.

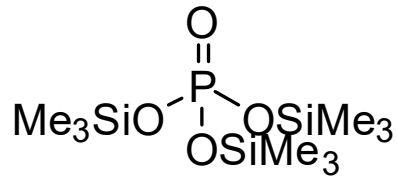
Yakın bir zamanda Xia tarafından, triallil fosfat elektrolit katkı maddesi Lityum-iyon pillerinde incelenmiştir. $\text{Li}(\text{Ni}_{0,42}\text{Mn}_{0,42}\text{Co}_{0,16})\text{O}_2$ katot, grafit anot ve 1,0 M LiPF_6 tuzu içeren etilen karbonat etil metil karbonat (EC:EMC = 3:7 (w/w))

çözeltisi de elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrolit içerisine, triallil fosfat farklı oranlarda eklenerek hazırlanan piller farklı saklama süreleri, sıcaklıklar ve şarj-deşarj döngülerinde incelenmişlerdir. Düşük oranlarda triallil fosfatın (< %3) pil performansını arttırdığı fakat daha yüksek oranlarda (> %3) elektrot yüzeyinde kalın bir film oluşturarak pil performansını düşürdüğü rapor edilmiştir²⁶



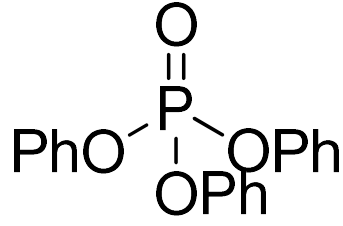
Şekil 2.7. Triallil fosfat yapısı.

Rong ve arkadaşları tris(trimetilsilil) fosfat (TMSP) maddesini karbonatlı çözücülerde katkı olarak kullanmıştır. Çalışmalarında anot olarak metalik Li, katot olarak ise $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ kullanılmıştır. Yapılan bütün çalışmalarda pil kapasitesi iyileştirmiş olduğu ve pil direncinin 4,9V ve 55C° sıcaklığa kadar dayandığı sonucu bulunmuştur.²⁷



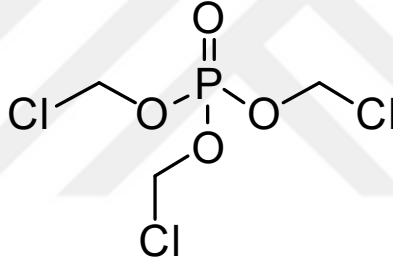
Şekil 2.8. Tris(trimetilsilil) fosfat yapısı.

Högström ve arkadaşları ise standart lityum-iyon pillerinde kullanılan grafit anot ve LiFePO_4 katot, katkı maddesi olarak trifenil fosfat (TPP) maddesini kullanmıştır. Sonuç olarak TPP yanmazlık özelliği için küçük bir düşüş göstermiş yüksek viskoziteye sahip olması nedeniyle iletkenliği azaltarak pil performansını düşürmüştür.²⁸



Şekil 2.9. Trifenil fosfat yapısı.

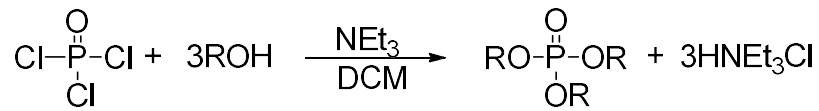
Shim ve arkadaşları potansiyel bir alev geciktirici katkı maddesi olarak tris(2 kloroetil) fosfat (TCEP) maddesini incelemişler çalışmalarında katot olarak LiCoO₂ ve anot olarak ise mezo karbon kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışma aralığı (Li/Li⁺) 5.1V olarak ölçülmüş ve katkı kullanılan pillerde daha fazla deşarj kapasitesi ve saklama kapasitesi elde edilerek pil performansını iyileştirdiği bulunmuştur.²⁹



Şekil 2.10. Tris(2-kloroetil) fosfat yapısı.

2.2. GENEL FOSFAT SENTEZ YÖNTEMLERİ

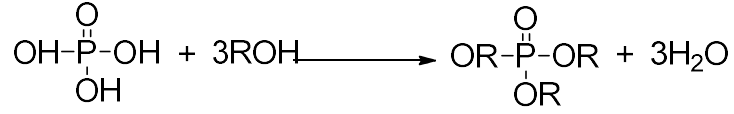
2.2.1. Fosfor Triklorür ile Fosfat Sentez Yöntemi



Şekil 2.11. Fosforil triklorür ile fosfat sentez şeması.³⁰

Bu sentez yönteminde, 1 eş değer mol fosforil triklorür ile 3 eş değer mol herhangi bir alkolün diklorometan ve trietilamin varlığında 0 °C'de azot ortamında tepkimesi sonucunda 1 eş değer mol fosfat türevi ve 3 eşdeğer mol trietil amonyum klorür tuzu oluşmaktadır.

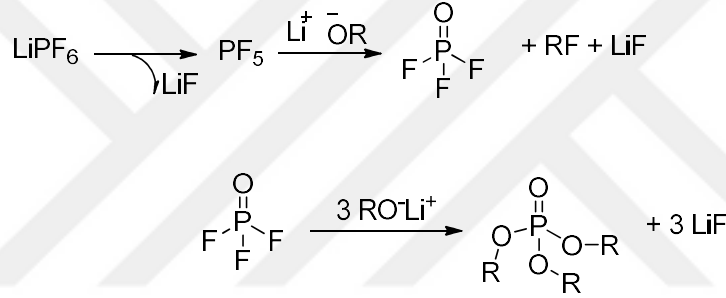
2.2.2. Fosforik Asit ile Fosfat Sentez Yöntemi



Şekil 2.12. Fosforik asit ile fosfat sentez şeması.³⁰

Bu sentez yönteminde ise 1 eş değer mol fosforik asit ile 3 eş değer mol herhangi bir alkolün tepkimesi sonucu 1 eş değer mol fosfat türevi ve 3 eş değer mol su açığa çıkmıştır.

2.2.3. Lityumhekszofloro Fosfat ile Fosfat Sentez Yöntemi



Şekil 2.13. Lityum hekzafloro fosfat ile fosfat sentez şeması.³⁰

Lityumhekszofloro fosfat ile sentez yönteminde LiPF_6 tuzunun ilk olarak LiF ve PF_5 'e ayrışması sağlandıktan sonra PF_5 ile istenilen alkolün lityum tuzu tepkimeye sokularak fosforil florür elde edilir. Fosforil florürün 3 eş değer mol alkolün lityum tuzuyla yeniden tepkimeye sokulmasıyla fosfat sentezi gerçekleştirilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR VE CİHAZLAR

Ticari olarak satın alınan kimyasallar saflaştırılmadan kullanılmıştır. Fosfat sentezlerinde, fosforil klorür (POCl_3 , Aldrich, %99), trietilamin (NEt_3 , Aldrich, $\geq\%99$), metanol (CH_3OH , Aldrich, %99,9) ve diklorometan (DCM, Aldrich, $\geq\%99,8$), 2-metoksietanol (Aldrich, $\geq\%99,5$) 2,2,2-trifloroetanol ve silikon yüksek vakum gres yağı (Merck) kullanılmıştır. Katot yapımı için kullanılan malzemeler hazır olarak MTI şirketinden (NMP hariç) alınarak kullanılmıştır. Lityum demir fosfat (LiFePO_4 , 15 C döngü kapasiteli), Süper P (Carbon-Kömür siyahı), poliviniliden florür (PVDF), Alüminyum folyo (MTI, $\geq\%99,3$, 15 μm) ve N-metil-2-pirolidon (NMP-Alfa Aeser $\geq\%99$) kullanılarak hazırlanmıştır. Katot hazırlanış detayları sonraki bölümde verilmiştir. Pil ölçümlerinde 1M LiPF_6 tuzu içeren EC:DEC (1:1) (Aldrich 1,25 g/mL) çözeltisi referans çözelti olarak kullanılacaktır.

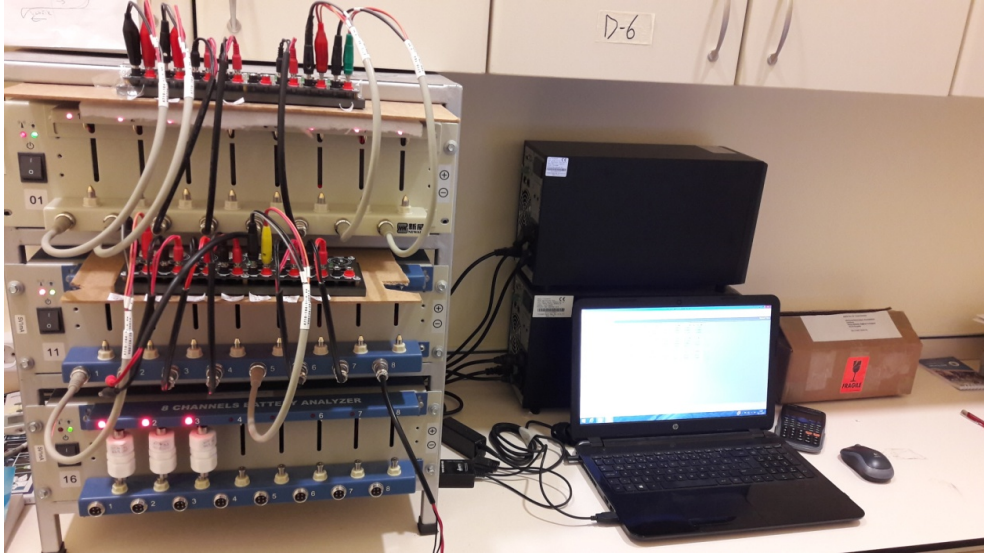
Fosfat sentezleri literatüre³⁰ göre Yrd. Doç. Dr. Betül Karataş'ın araştırma grubunda yüksek lisans öğrencisi Abdullah ÜNSAL tarafından sentezlenip karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sentez detayları aşağıdaki bölümde verilmiştir.

Pil birleştirme işlemleri INNOVATIVE TECHNOLOGY IL-2GB Inert Lab Two Glove Box'da, %99,9 inert kuru argon gazı ortamında 1 ppm in altında O_2 ve nem seviyesinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Glove box cihazı.

Pil ölçümleri MTI CORPORATION 0,005-1 mA kapasite aralığında ve 5V'a kadar şarj edebilen 8 kanallı pil ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.2. Pil ölçüm cihazı.

Pil ölçümleri esnasında ilk olarak pil potansiyeli 4V'a ulaşana kadar sabit akımda şarj işlemi ve ardından yine 2,4 V'a düşene kadar sabit akımda deşarj ölçümleri yapılmıştır. Bu şekilde yapılan bir defa şarj ve deşarj işlemi bir döngü olarak tanımlanır ve aksi belirtilmedikçe şarj-deşarj ölçümleri en az 100 döngü gerçekleştirilerek sonuçlar elde edilmiştir. Farklı C oranlarında (C/10, C/5, C/2 ve C)

ölçümler yapılmıştır. Burada C harfi pilin teorik kapasitesini ifade etmekte olup C hızında şarj veya deşarj yapmak o pilin teorik kapasitesi kadar enerjiyi 1 saat içerisinde vermek başka bir ifadeyle 1 saat içerisinde şarj veya deşarj olmasını sağlayacak akım uygulamak anlamına gelmektedir. Benzer bir şekilde herhangi bir pili C/10 hızında şarj veya deşarj yapmak o pilin teorik kapasitesi kadar enerjiyi 10 kat daha yavaş vermek veya 10 saat içerisinde şarj veya deşarj olmasını sağlayacak akım vermek anlamındadır.

Her bir pilin ölçüm başlangıcında ve sonunda empedans ölçümleri alınmıştır. Ölçümler GAMRY Referans 3000 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazı ile 10 μ Hz-1MHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Empedans ölçüm düzeneği.

Alüminyum folyo üzerine serilen süspansiyon katot karışımının ön kurutma ve laboratuvar cam malzemelerinin genel kurutma işlemlerinde NÜVE marka FN500 model 0 °C ile 300 °C çalışma aralığına sahip etüv kullanılmıştır.

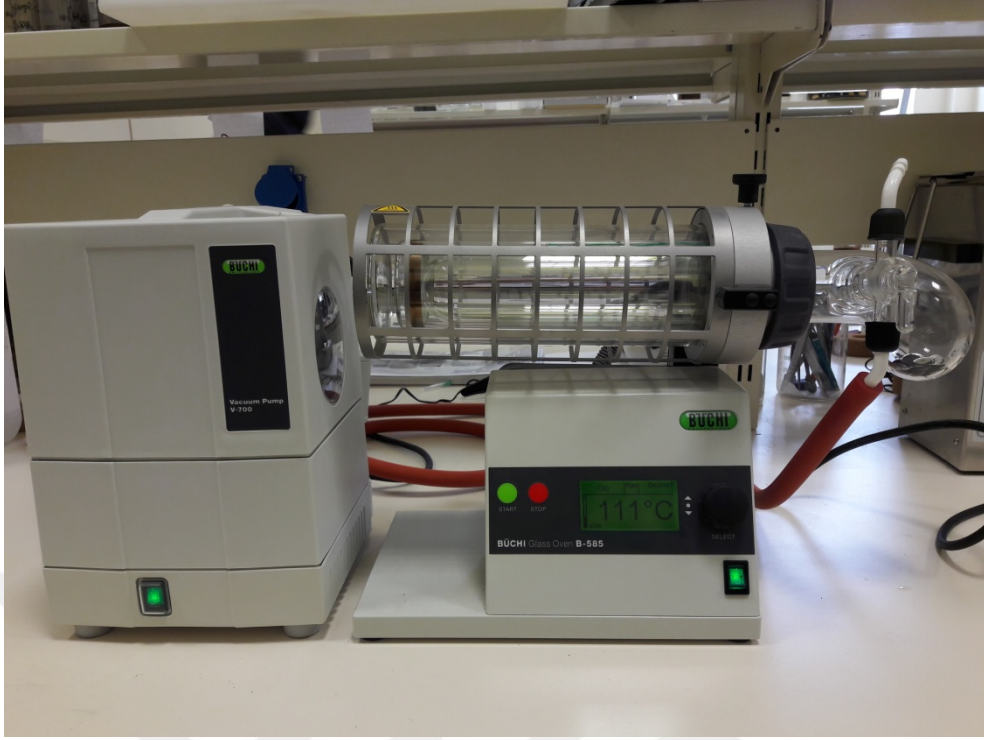
Vakum manifoldunda sentez işlemlerinde cam düzeneklerin kurutulması, sentez aşamaları vb. işlemlerde EDWARDS RV8 marka yağlı vakum pompası kullanılmıştır.

Kurutulan katotlar MTI marka MSK-T10 Model (Şekil 3.4) hassas disk kesme makinesi ile istenilen ebatlarda (16mm çapında) kesilmiştir.



Şekil 3.4. Katot kesme cihazı.

Uygun ebatlarda kesimi yapılan katotlar BÜCHI marka Glass oven B-585/Vacuum Pump V-700 model vakum pompalı sıcaklık ayarlı kurutma cihazı ile 110 °C'ta 24 saat kurutulduktan sonra vakum altında glove box içerisine aktarılmıştır.



Şekil 3.5. Vakum pompalı sıcaklık ayarlı kurutma fırını.

Glove box içine aktarılan katotlar DENVER INSTRUMENT marka 210 gram kapasiteli ve 0,1 mg aralığında hassas ölçüm yapabilen terazi ile tartılmıştır.

Cam düzeneklerin vakum manifoldundaki genel ısıtma işlemleri SKILL 1800 Watt 3 kademeli ısı tabancası (50-60Hz) ile yapılmıştır.

Glove box içerisinde birleştirilen coinnell piller MTI marka MSK-110 model hidrolik pres makinesi ile preslenip kapatılmıştır.



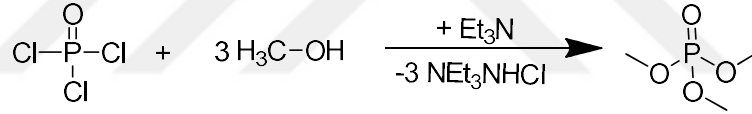
Şekil 3.6. Hidrolik pres makinesi.

3.2. SENTEZLENEN MALZEMELER

Fosfatların sentezleri Şekil 2.11’de açıklanan fosfat sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir fosfatın sentez detayları aşağıda açıklanmıştır. Bütün sentez işlemleri inert kuru azot altında gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemlerinde kullanılan cam düzenekler sıcak birleştirilip vakum manifolduna bağlanmıştır. Vakum altında ısı tabancasıyla ısıtılıp soğumaya bırakılmış ve sonrasında içerisine azot verilmiştir. Bu şekilde işlemler üç defa tekrar edilerek cam düzenekler hazırlanmıştır.

3.2.1. Trimetil Fosfat Sentezi

Buz banyosu içerisinde bulunan 250 mL'lik 3 boyunlu balon içerisine taze damıtılmış 130 mL diklorometan (DCM) eklendi. Damlatma hunisi yardımı ile 55,4 mL (0,4 mol) trietilamin ortama eklendikten sonra 16,2 mL (0,4 mol) metil alkol yavaş damlalar halinde eklenerek karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 30 mL DCM içerisine 9,3 mL (0,1 mol) fosforil triklorür eklenerek hazırlanan çözelti yine damlatma hunisi yardımıyla yavaş damlalar şeklinde ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan amonyum tuzu vakum altında cam frit üzerinden süzüldü. 25 mL %5 hidroklorik asit çözeltisi ile 3 kez ekstrakte edildikten sonra su fazı 3mL DCM ile 2 kez daha ekstrakte edildi. Kurutucu ajan ($MgSO_4$) yardımı ile ortamdaki su uzaklaştırıldı. Fitre kâğıdından süzüldükten sonra uçucu çözücüler rotavapta çekirildi. Geriye kalan sıvı, vakum damıtma düzeneği ile 59–62 °C sıcaklıkta damıtılarak trimetil fosfat çözücüsü izole edildi (6,59 g, %47, renksiz sıvı).

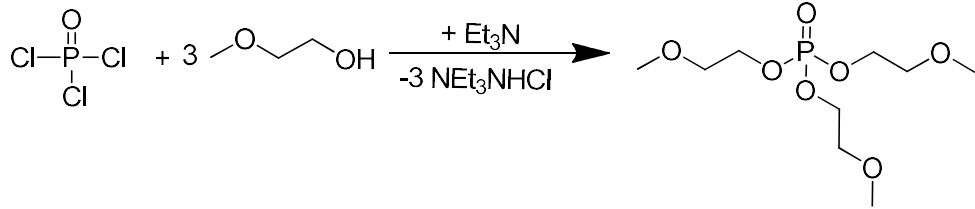


Şekil 3.7. Trimetil fosfat sentezi.

3.2.2. Tris(2-metoksietil) Fosfat Sentezi

Buz banyosu içerisinde bulunan 250 mL'lik 3 boyunlu balon içerisine taze damıtılmış 65 mL diklorometan (DCM) eklendi. Damlatma hunisi yardımı ile 28 mL (0,2 mol) trietilamin ortama eklendikten sonra 15,8 mL (0,2 mol) 2-metoksi etanol yavaş damlalar halinde eklenerek karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 30 mL DCM içerisine 4,66 mL (0,05 mol) fosforil triklorür eklenerek hazırlanan çözelti yine damlatma hunisi yardımıyla yavaş damlalar şeklinde ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan amonyum tuzu vakum altında cam frit üzerinden süzüldü. 25 mL %5 hidroklorik asit çözeltisi ile 3 kez ekstrakte edildikten sonra su fazı 3mL DCM ile 2 kez daha ekstrakte edildi. Kurutucu ajan ($MgSO_4$) yardımı ile ortamdaki su uzaklaştırıldı. Fitre kâğıdından

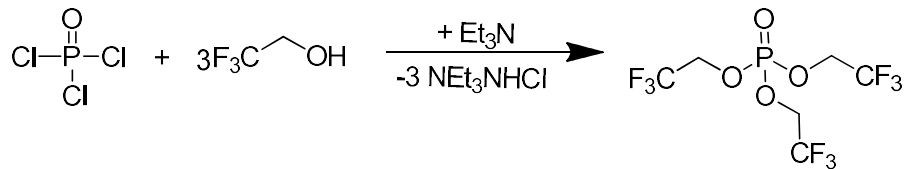
süzüldükten sonra uçucu çözücüler rotavapta çektilirdi. Geriye kalan sıvı, vakum damıtma düzeneği ile 100 °C sıcaklıkta damıtılarak tris 2-(metoksietil) fosfat çözücüsü izole edildi (11,73 g, %82, renksiz sıvı).



Şekil 3.8. Tris(2-metoksietil) Fosfat sentezi.

3.2.3. Tris(2,2,2-trifloroetil) Fosfat Sentezi

Buz banyosu içerisinde bulunan 250 mL'lik 3 boyunlu balon içerisinde taze damıtılmış 65 mL diklorometan (DCM) eklendi. Damlatma hunisi yardımı ile 28 mL (0,2 mol) trietilamin ortama eklendikten sonra 14,4 mL (0,2 mol) 2,2,2-trifloroetanol yavaş damlalar halinde eklenerek karıştırıldı. Bu çözelti üzerine 30 mL DCM içerisinde 4,6 mL (0,05 mol) fosforil triklorür eklenerek hazırlanan çözelti yine damlatma hunisi yardımıyla yavaş damlalar şeklinde ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan amonyum tuzu vakum altında cam frit üzerinden süzöldü. 25 mL %5 hidroklorik asit çözeltisi ile 3 kez ekstrakte edildikten sonra su fazı 3mL DCM ile 2 kez daha ekstrakte edildi. Kurutucu ajan (MgSO₄) yardımı ile ortamdaki su uzaklaştırıldı. Fitre kâğıdından süzöldükten sonra uçucu çözücüler rotavapta çektilirdi. Geriye kalan sıvı, vakum damıtma düzeneği ile 94-134 °C sıcaklıkta damıtılarak tris (2,2,2-trifloroetil) fosfat çözücüsü izole edildi (15,5 g, %90, renksiz sıvı).



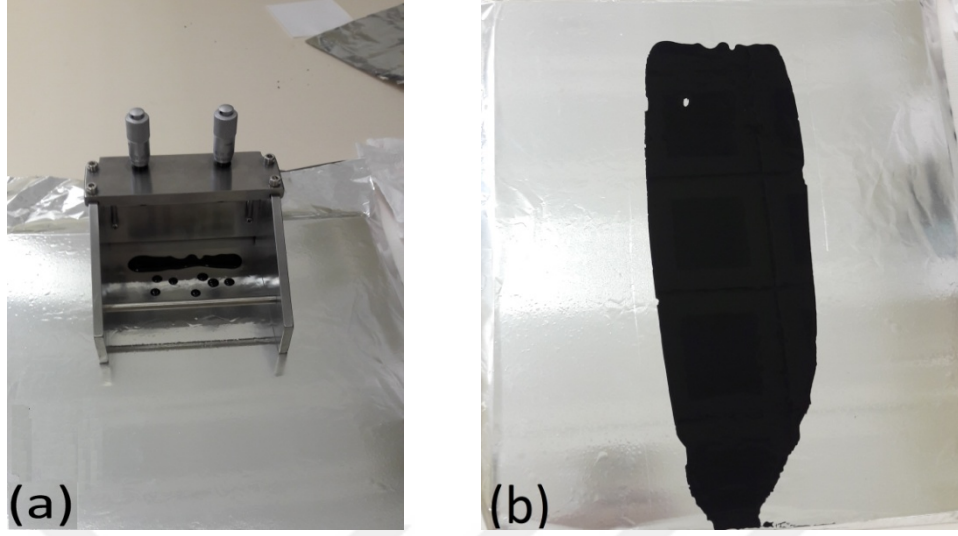
Şekil 3.9. Tris(2,2,2-trifloroetil) Fosfat sentezi.

3.3. KATOT HAZIRLAMA

5 mL kapaklı bir şişe içerisine ktlce %8 PVDF (polivinilidenflorr) (0,08 gram), %8 Süper P (Karbon) (0,08 gram) ve %84 LiFePO₄ (0,84 gram) hassas terazide tartılarak eklendi. Manyetik karıştırıcıda 1 cm teflon balık yardımıyla 250 rpm'de iki dakika karıştırıldıktan sonra üzerine 3 mL NMP (n-metil pirolidon) eklendi. 1 gün boyunca oda sıcaklığında (25 °C'de) ve 1000 rpm'de karıştırılarak Şekil 3.10'da görüldüğü gibi bir süspansiyon zltisi hazırlandı.

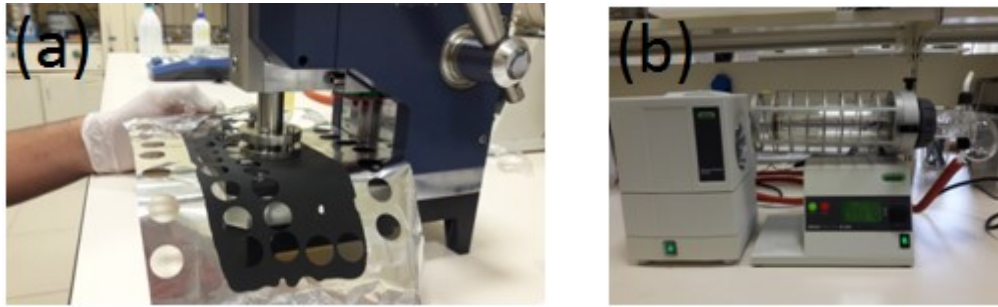


Şekil 3.10. Katot süspansiyon zltisi.



Şekil 3.11. (a) Katot Serme cihazı (b) Katot Serilmesi.

Akım toplayıcı olarak hizmet vermek üzere 30x20 cm boyutlarında alüminyum folyo kesilip 1M potasyum hidroksit çözeltisi ile yüzeyi temizlenip aynı boyutlarda cam üzerine NMP yardımıyla yapıştırıldı. Katot çekme cihazı (Şekil 3.11 (a)) kullanılarak hazırlanan katot süspansiyonu alüminyum folyo üzerine istenilen kalınlıkta kontrollü bir şekilde serildi (Şekil 3.11(b)) ve oda sıcaklığında yaklaşık 40 dakika beklendikten sonra 70 °C’de etüv içerisinde kurutuldu.



Şekil 3.12. (a) Katot kesme (b) Katot Kurutma.

Çözücü uzaklaştıktan sonra elde edilen katot filminden katot kesme aparatı kullanılarak uygun ebatlarda elektrotlar kesildi (Şekil 3.12(a)) ve vakum altında 110 °C’de en az 1 gün boyunca sabit tartıma gelene kadar kurutuldu (Şekil 3.12(b)). Kurutulan elektrotlar vakum altında glove box içerisine aktarıldı ve hassas terazide

tartım yapılarak her birisinin üzerindeki aktif malzeme oranları belirlendi. Bu şekilde katotlar pil ölçümlerinde kullanılmak üzere glove box içerisinde depolandı.

3.4. ÇÖZÜCÜ HAZIRLAMA

Sentezi yapılan fosfat bileşikler glove box içerisine transfer edildi. Bu çözücülerden her birisi saf çözücü, çözücü bileşeni ve pil katkısı olarak kullanılmak üzere Glove-box içerisinde elektrolit sistemleri hazırlandı:

Saf çözücü olarak fosfatların kullanıldığı elektrolitler hazırlanırken uygun miktarda tartılan LiPF_6 tuzu sadece sentezlenen fosfatlardan birisinin çözücü olarak kullanıldığı 1 M derişimde elektrolitler hazırlandı. Bu amaçla genelde 0,151 gram (1 mmol) LiPF_6 tuzu kapaklı cam şişe içerisinde tartılıp üzerine gerekli hacimde fosfat çözücüsü eklenerek çözelti 1 mL'ye seyreltildi ve 1 gün boyunca karıştırıldı.

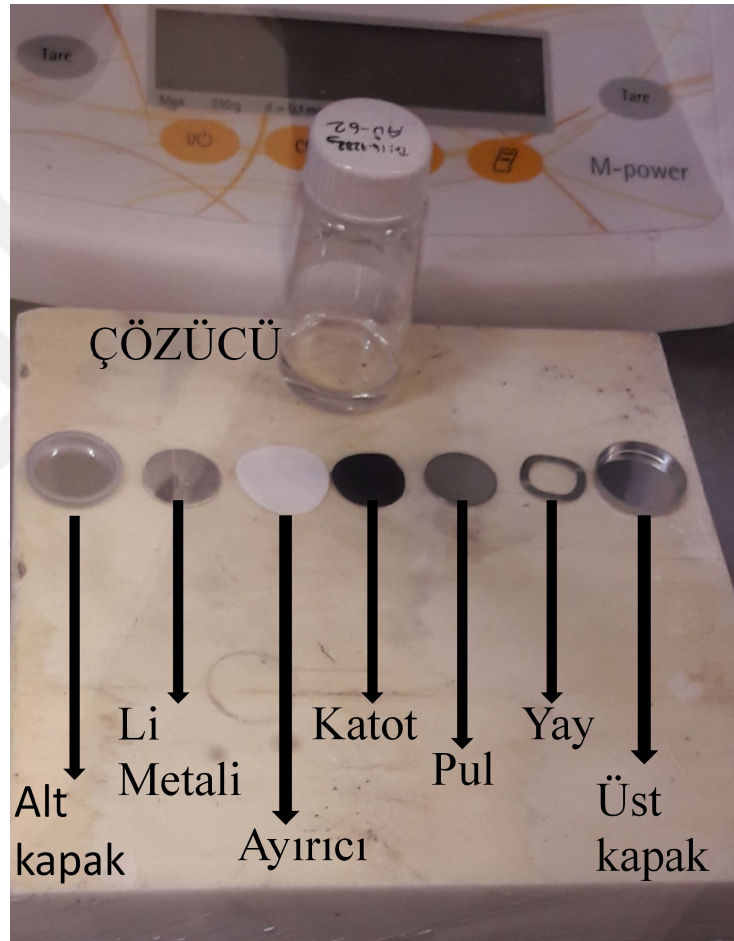
Çözücü bileşeninde ise hacim baz alındı. 1 M LiPF_6 -Fosfat:EC:DEC (1:1:1) elektrolit çözeltisi hazırlamak için hacimce 1/3 oranında 1 M LiPF_6 -fosfat elektroliti ile yine hacimce 2/3 oranında 1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1) hazır elektroliti karıştırılarak elde edildi. Her bir fosfat için bu şekilde elektrolit sistemleri hazırlandı.

Fosfat bileşiklerinin hazır pil çözücüsü içerisinde (1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1)) katkı olarak kullanıldığı elektrolit çözücü sistemlerinin hazırlanmasında ağırlıkça %1,2 oranlarında fosfat bileşikleri kullanıldı. Bu amaçla, %1 veya %2 fosfat katkılı çözücüler hazırlanırken kütle baz alınarak oranlama yapıldı ve hazır pil çözücüsünden gerekli miktarda (%99 veya %98) eklenerek tamamlandı.

3.5. PİL BİRLEŞTİRME

Pil birleştirme işlemleri glove box içerisinde O_2 ve nemden arındırılmış inert kuru argon gazı ortamında (en fazla 1 ppm O_2 ve nem seviyesinde) coince cell hücreler kullanılarak birleştirilmiştir. Pil birleştirilirken Şekil 3.13'te görüldüğü gibi ilk önce alt kapak konuldu üzerine lityum metali 16 mm çapında kesilip bastırılarak yapıştırıldı. Daha sonra üzerine çözücünden 5 damla damlatıldı ayırıcı (celgard)

konuldu 5 damla daha çözücü eklenip katot düzgün bir şekilde yerleştirildi. Pul, yay ve üst kapak ile kapatılarak pres makinesinde (Şekil 3.6) yaklaşık 50 bar basınç altında 30 saniye bekletilerek pil birleştirme işlemi tamamlandı. Fosfat bileşiklerinin saf çözücü, çözücü bileşeni, katkı maddesi olarak kullanıldığı her bir elektrolit çözeltisi için en az 3 adet coincell pil birleştirilmiştir. Hazırlanan pillerden en az 50 döngü (genelde 100 döngü) şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri gerçekleştirilmiştir (yinelenebilir 3 adet).



Şekil 3.13. Coincell pil bileşenleri.

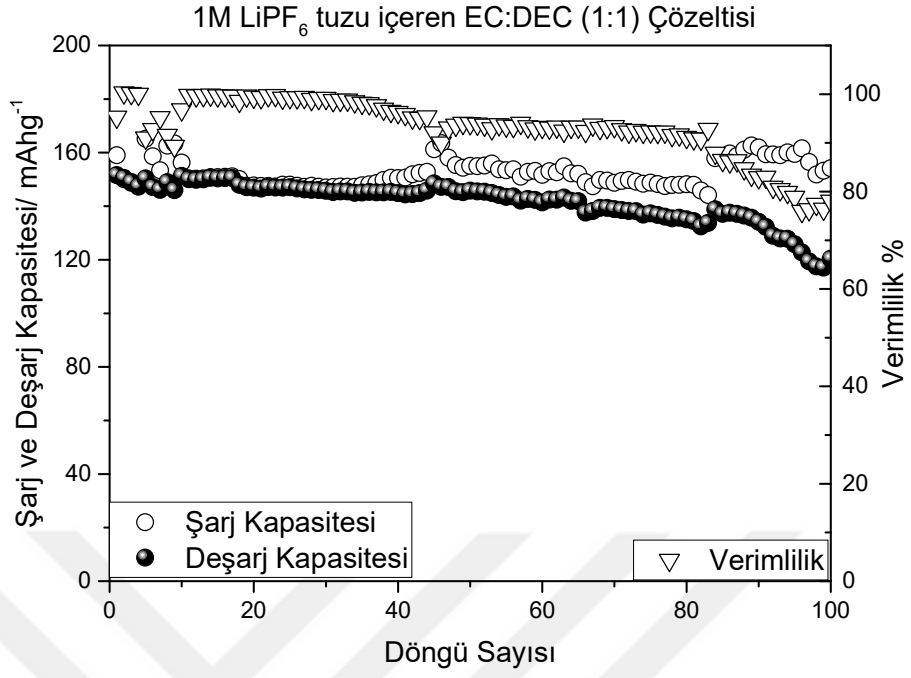
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezleri gerçekleştirilmiş olan fosfat bileşikleri kullanılarak elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Her fosfat bileşiğinden saf çözücü, çözücü bileşeni ve katkı maddesi olarak çeşitli elektrolitler hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolitler LiFePO_4 katot ve lityum metal anot elektrotlar arasında coin cell hücreler birleştirilmiştir. Hazırlanan bu hücrelerin temel elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerin değerlendirilmelerinde, Aldrich firmasından hazır olarak alınan ve içerisinde katkı maddesi barındırmayan 1M LiPF_6 tuzu içeren EC:DEC (1:1) elektrolit çözeltisi kullanılmıştır.

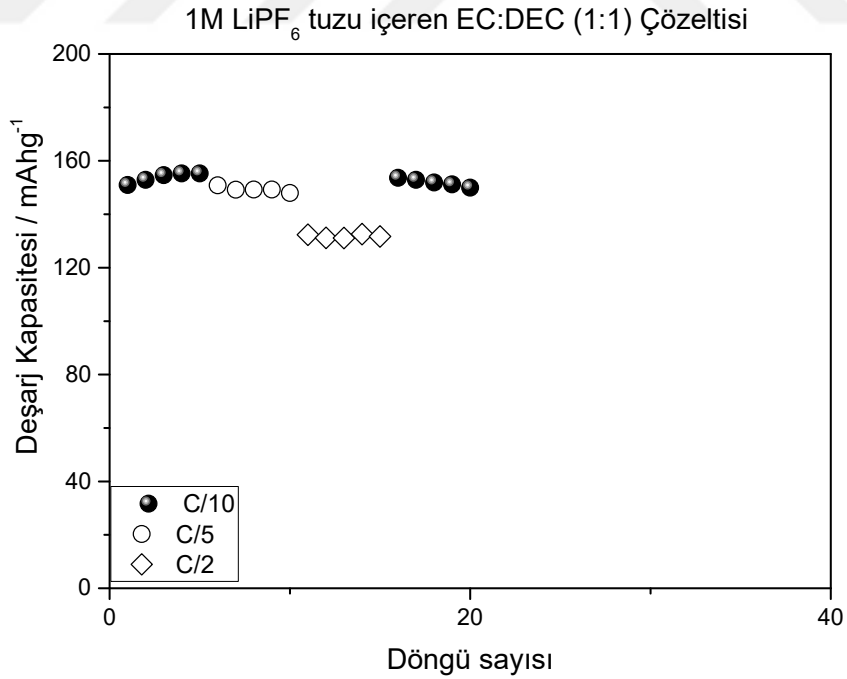
İlk olarak, referans elektrolit çözeltisi ile hazırlanan coin cell hücrelerden C/10 hızında şarj-deşarj ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.1). Bu grafikte x skalası döngü sayısını (1 döngü = 1 kez şarj ve ardındandeşarj işlemi) ifade etmekte ve grafiğin sol tarafındaki y skalası ise şarj-deşarj kapasitesinin miliamper x saat / gram (mAhg^{-1}) cinsinden ifade edilmiş halidir.

LiFePO_4 'ın teorik kapasitesi 170 mAhg^{-1} 'dir Şekil 4.1 incelendiğinde başlangıçdeşarj kapasitesinin 151 mAhg^{-1} 'den başlayıp 80. döngüde 132 mAhg^{-1} 'e düştüğü sonraki 20 döngüde ise daha hızlı bir şekilde düşerek 100 döngü sonunda 120 mAhg^{-1} 'e düştüğü görülmektedir. Bu tarz şarj-deşarj döngü ölçümlerinde genelde ilk birkaç döngüde şarj vedeşarj kapasite değerleri biraz yükseldikten sonra belirli bir seviyede dengeye ulaşarak devam eder. Döngü sayısı arttıkça beklendiği üzere pil kapasitesinde düşüş görülmektedir. Bu aşamada döngü sayısı arttıkçadeşarj kapasite değerindeki bu düşüş ne kadar az olursa (teorik olarak bu değer hiç düşmemesi hedeflenmektedir) pilin performansının o ölçüde iyi olduğu sonucu çıkarılır. Bir pilin performansını incelerken çoğunlukladeşarj kapasitelerine bakılır çünkü pilin şarj edilmesinden ziyade kullanım halindekideşarj performansı (pilden ne kadar enerji aldığımız) daha önemlidir. Bu nedenle karşılaştırma yapılırkendeşarj kapasiteleri üzerinden karşılaştırma yapılır.

Verimlilik isedeşarj kapasitesinin şarj kapasitesine oranının yüzde ifade edilmiş halidir. Deşarj kapasitesi ile şarj kapasitesi birbirine ne kadar yakın ise



Şekil 4.1. 1M LiPF₆ tuzu içeren EC: DEC (1:1) referans çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj verimlilik ölçüm grafiği.



Şekil 4.2. 1M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin farklı C değerlerindeki deşarj kapasite grafiği.

verimlilik de 100'e o kadar yaklaşıp. %verimlilik, Şekil 4.1'de grafiğin sağ tarafındaki y skalası ile ifade edilmiştir. Grafik incelendiğinde verimlilik değerlerinin genelde 100'e yakın seyrettiği fakat deşarj kapasiteleri ile şarj kapasiteleri arasındaki farkın arttığı bölgelerde ise 80'lere kadar düştüğü de gözlemlenmiştir.

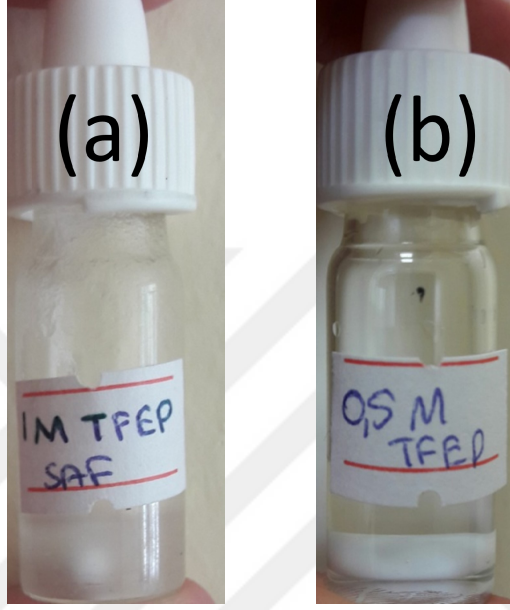
Şekil 4.2'deki grafikte 1 M LiPF_6 tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile hazırlanmış başka bir pil ile gerçekleştirilen farklı C oranlarında (C/10, C/5 ve C/2) şarj deşarj ölçümlerinin sonucu ifade edilmiştir. Bu tarz sıralı ölçümler bir pilin daha yüksek şarj-deşarj oranlarındaki pil performansı hakkında fikir sahibi olmak adına önemlidir. Her bir farklı C hızında beşer adet şarj deşarj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Grafikte sadece deşarj kapasite değerlerinin döngü sayısına göre değişimleri ifade edilmiştir. İlk olarak C/10 hızında başlatılan ölçümlerde beklendiği üzere ortalama 155 mAhg^{-1} deşarj kapasitesi değerleri ölçülmüştür. C/5 oranına çıkıldığında ise bu değer 149 mAhg^{-1} değerlerine düşmüş ve C/2 oranında ise 131 mAhg^{-1} değeri ölçülmüştür. Son olarak deşarj oranı yeniden C/10 oranına düşürüldüğünde pilin başlangıç deşarj kapasitesi değerlerine yükselmesi de pil performansı açısından önemlidir. Burada C/10 oranında kapasite değeri yeniden 154 mAhg^{-1} değerine yükselmiştir. Aşağıdaki bölümlerde fosfat bileşikleriyle hazırlanmış farklı elektrolit çözeltilerinin pil ölçüm sonuçları bu referans ölçümler ile karşılaştırılmalı olarak açıklanacaktır.

4.1. TRİS (2-2-2) TRİFLOROETİL FOSFAT ÇÖZÜCÜSÜNÜN Lİ-İYON PİLLERİNDE KULLANIMI

4.1.1. Saf Çözücü Olarak

Trifloroetil fosfat'ın saf çözücü olarak incelenmesi amacıyla ilk olarak 0,5 M derişimde elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Normal şartlarda (aşağıdaki diğer fosfat çözücülerinde olduğu gibi) referans elektrolit çözeltisiyle karşılaştırmak amacıyla ilk olarak 1 M'lık çözelti hazırlanmış olsa da çözeltinin oda şartlarında jelimsi viskoz özellik sergilemiştir (Şekil 4.3. (a)). Bu formdaki bir çözeltinin pratik uygulamalarda oda sıcaklığında kullanılma imkanı olmadığından tuz derişimi 0,5 M'a düşürülerek homojen bir elektrolit çözeltisi elde edilmiştir (Şekil 4.3. (b)). Diğer fosfat

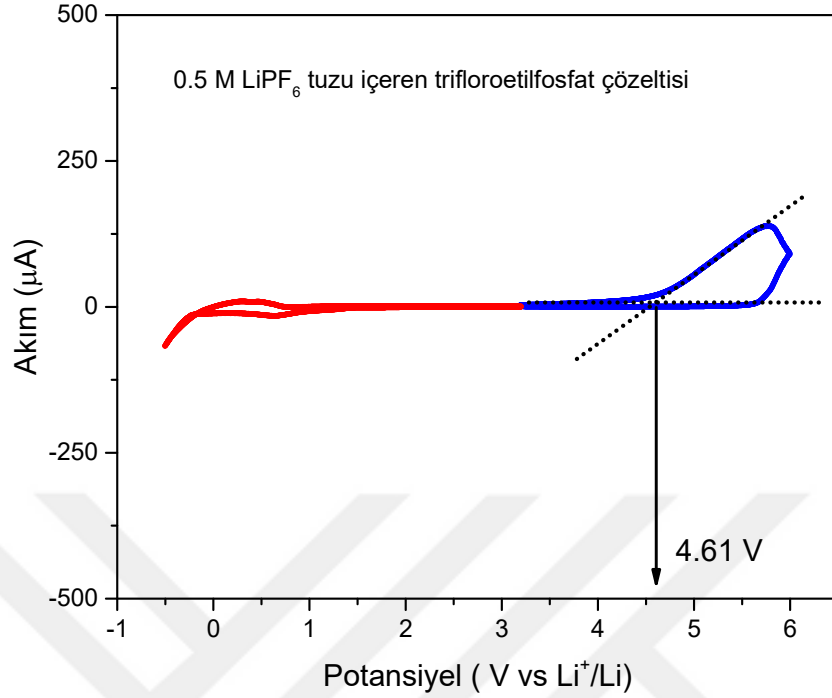
çözücülerden farklı olarak trifloroetil fosfatın saf çözücü olarak incelenmesi bu derişimde gerçekleştirilmiştir. Burada ve bu çalışmadaki diğer fosfat çözücülerinde LiPF_6 tuzu kullanılmıştır. Bu tuz karşılaştırma yapacağımız referans çözeltide kullanıldığı gibi birçok ticari lityum-iyon pillerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 4.3. Trifloroetil fosfat elektrolit çözeltileri (a) 1 M ve (b) 0,5 M.

0,5 M'lık Trifloroetil fosfat çözeltisinin (0,5 M LiPF_6 -TFEF) siklik voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. Siklik voltametri deneyi genelde bu tür çalışmalarda hazırlanan elektrolit çözeltisinin çalışma potansiyel aralığını (elektrokimyasal pencere) belirlemek adına yapılır. Şekil 4.3'te 0,5 M LiPF_6 -TFEF çözeltisinin referans lityum metali ile paslanmaz çelik çalışma elektrotu arasında birleştirilen pilin 25 °C'de 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiş siklik voltamogramı görülmektedir. Her bir siklik voltamogram birleştirilmiş iki yeni bir pilin ayrı ayrı hem anodik yönde hem de katodik yönde taranmaya başlayarak elde edilmiştir. Anodik tarama ölçümü yeni birleştirilmiş pilin açık devre voltajından (OCV'den) başlayarak 1 mV/s tarama hızında 6,0 V'a kadar anodik taranmasının ardından aynı hızda -0,5 V'a kadar katodik taranması ve son olarak yeniden OCV'ye kadar anodik tarama yapılarak bir döngü tamamlanmıştır. Bu ölçümün $\text{OCV} \rightarrow +6,0 \text{ V} \rightarrow \text{OCV}$

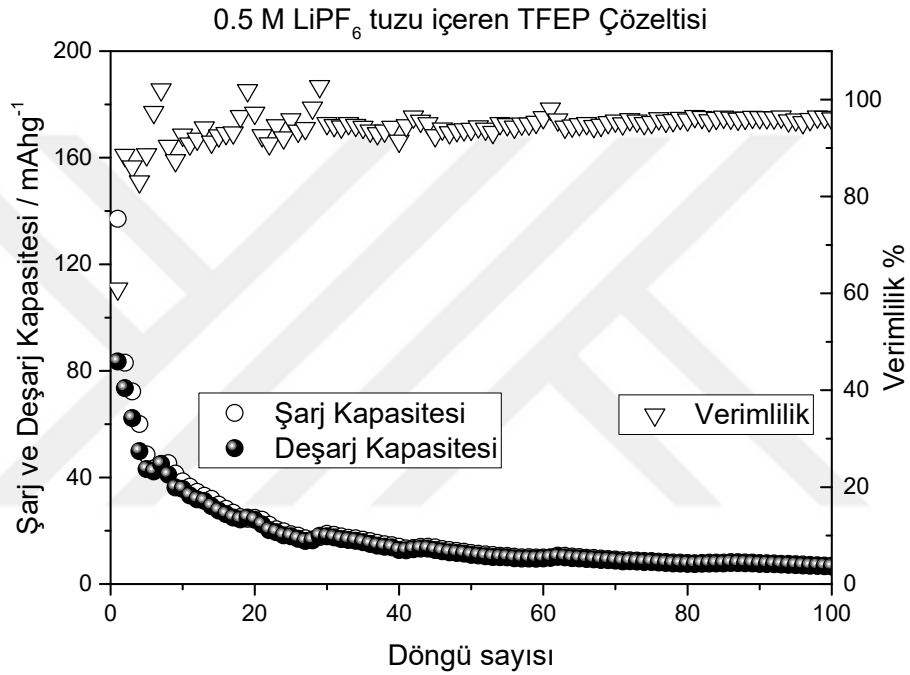
aralığı Şekil 4.3'te grafiğe eklenmiştir (mavi eğri). Başka bir pilin yine OCV'den başlayıp -0,5 V'a sonrasında +6,0 V'a ve son olarak yeniden OCV değerine kadar 1 mV/s hızında taranmasıyla da ters yönde başka bir siklik voltamogram eğrisi elde edilmiştir. Bu eğrinin OCV → -0,5 V – OCV aralığı aynı grafikte gösterilmiştir (kırmızı eğri). Grafik incelendiğinde, düşük potansiyel bölgesinde 0 Volt aşağısında artan ve sonrasında anodik tarama yönünde yeniden azalan bir akım değeri gözlenmektedir. Bu durum katodik yönde elektrolit içerisindeki lityum iyonlarının çalışma elektrotu yüzeyinde ilk olarak indirgenmesinden ve tarama yönü değiştiğinde yükseltgenerek elektrolit yüzeyini terk etmesinden kaynaklanan genel bir durumdur. Yüksek potansiyel bölgesi ise geri dönüşümsüz yükseltgenmenin gözlemlendiği elektrolit sistem bileşenlerinin bozulmalarından kaynaklanmaktadır. Bu değer bizim elektrolitimizin aynı zamanda çalışma üst sınırını da ifade etmektedir. Grafik incelendiğinde yüksek potansiyel değerlerine doğru tarama devam ettikçe yaklaşık 4,6 V'tan sonra yükselen bir akım ölçülmektedir. Bu ölçüm değerlerine göre incelenen elektrolit çözeltisinin teorik olarak +4,6 V'a kadar dayanıklı olduğunu ve pratik olarak bu potansiyel üst limitine kadar herhangi bir pil içerisinde kullanılabileceği hakkında bir ön fikir vermektedir. Ticari Lityum-iyon pillerinin çalışma potansiyelinin 3,6 V olduğu ve şarj esnasında en yüksek 4,0-4,2 V civarında bir potansiyele maruz kaldığı düşünülürse bu çalışma aralığı pratik uygulamalar için yeterli bir değer olarak düşünülebilir.



Şekil 4.4. 0.5 M LiPF₆ tuzu içeren trifloroetil fosfat çözeltisinin -0,5 – 6V arası siklik voltamogram grafiği.

Siklik voltamogram ölçümlerinin ardından 0,5 M LiPF₆-TFEF çözeltisi ile coin cell piller oluşturulmuştur (Li | 0,5 M LiPF₆-TFEF | LiFePO₄). Hazırlanan pillerden en az 50 döngü ve genelde 100 döngü şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerden en az 3 adet yinelenbilir sonuçlardan bir tanesi grafiksel olarak gösterilmiş ve tartışılmıştır. Şekil 4.5'te örnek bir pil ölçümü gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde başlangıç kapasitesinin 84 mAhg⁻¹'den başladığı ve hızlı bir şekilde azalarak 100 döngü sonunda 10 mAhg⁻¹'e düştüğü görülmektedir. Her ne kadar verimlilik oranları %100'e yakın seyrediyor olsa da başlangıç deşarj kapasitesinin oldukça düşük olması ve döngü sayısı ile hızla düşmesi pil performansı açısından değerlendirildiğinde olumsuz bir sonuçtur. Elde edilen sonuçlar elektrolit çözeltisinin viskozitesinin yüksek olmasına bağlanabileceği gibi elektrot yüzeylerinde oluşabilecek kalın katı elektrolit ara yüzeyinden (SEI) de kaynaklanabilir. Ölçümü gerçekleştirilen pilin başlangıçtaki ve şarj deşarj döngüleri sonundaki empedans ölçümleri oluşan SEI hakkında fikir vermektedir. Genellikle şarj-deşarj döngüleri sonunda elektrot yüzeyinde oluşan SEI tabakasının kalınlığı ile

doğru orantılı olarak orta yüksek frekans aralığında daha yüksek bir ohmik direnç değeri ölçülmektedir. Şekil 4.5'te 0,5 M LiPF₆-TFEP elektrolit çözeltisi ile hazırlanan pilin başlangıç ve 100 döngü sonundaki empedans ölçümleri Ek 1'de verilmiş ve daha detaylı olarak tartışılmıştır. Bu sonuçlar Şekil 4.1'deki referans elektrolit çözeltisi ile karşılaştırıldığında çok daha düşük performans gösterdiğinden TFEP'nin saf çözücü olarak pratik uygulamalarda kullanılması uygun görülmemektedir.

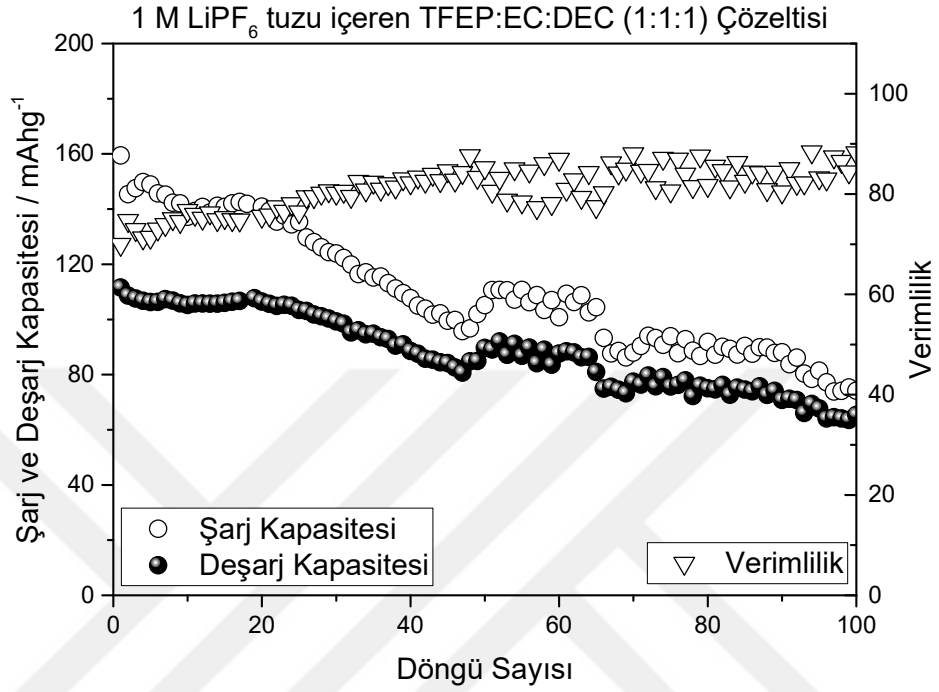


Şekil 4.5. 0.5 M LiPF₆ tuzu içeren TFEP çözeltisi ile oluşturulmuş coin cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

4.1.2. Çözücü Bileşeni Olarak

Trifloroetil fosfat'ın çözücü bileşeni olarak incelenmesi amacıyla 1 M LiPF₆ tuzu içerecek şekilde trifloroetil fosfat çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltinin üzerine gerekli miktarda 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) referans çözelti ilave edilerek 1 M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi (1 M LiPF₆-TFEP:EC:DEC (1:1:1)) hazırlanmış ve bu çözelti ile coin cell piller oluşturulmuştur (Li | 1 M LiPF₆-TFEP:EC:DEC | LiFePO₄). Hazırlanan pillerden 100 döngü şarj-

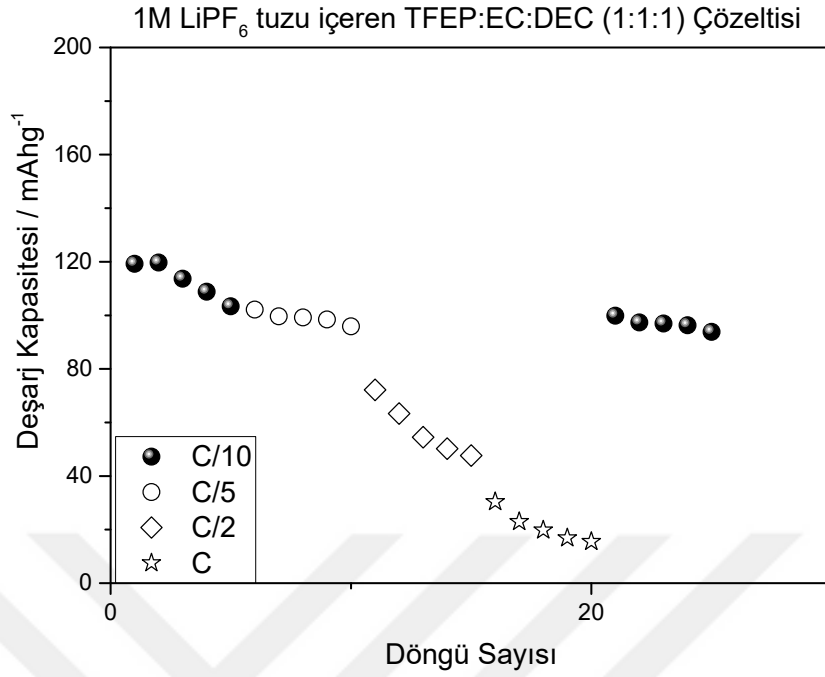
deşarj-verimlilik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. PİL ölçüm sonuçları Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. 1 M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coin cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Grafik incelendiğinde başlangıçdeşarj kapasitesinin 111 mA hg⁻¹ ve 100 döngü sonundaki bitişdeşarj kapasitesinin 63 mA hg⁻¹ olduğu görülmektedir. Şarj vedeşarj kapasiteleri arasındaki farktan dolayı verimin inişli-çıkışlı değiştiği ve 100’e ulaşmadığı görülmektedir. Deşarj kapasitesinin referans çözelti ile hazırlanan pilindeşarj kapasitesine (156 mA hg⁻¹) göre daha düşüktür ve döngü sayısı arttıkça referans pile oranla daha hızlı düştüğü görülmektedir. Şekil 4.1’deki sonuçlar ile karşılaştırıldığında çok daha düşük performans gösterdiğinden 1 M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisinin pratik uygulamalarda kullanılma potansiyeli düşüktür.

1 M LiPF₆-TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile hazırlanan pillerin farklı C oranlarında pil ölçümleri gerçekleştirilmiş vedeşarj ölçüm değerleri aşağıdaki grafikte verilmiştir.



Şekil 4.7. 1 M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coinnell pilin C/10, C/5, C/2 ve C oranlarında deşarj kapasitesi ölçüm grafiği.

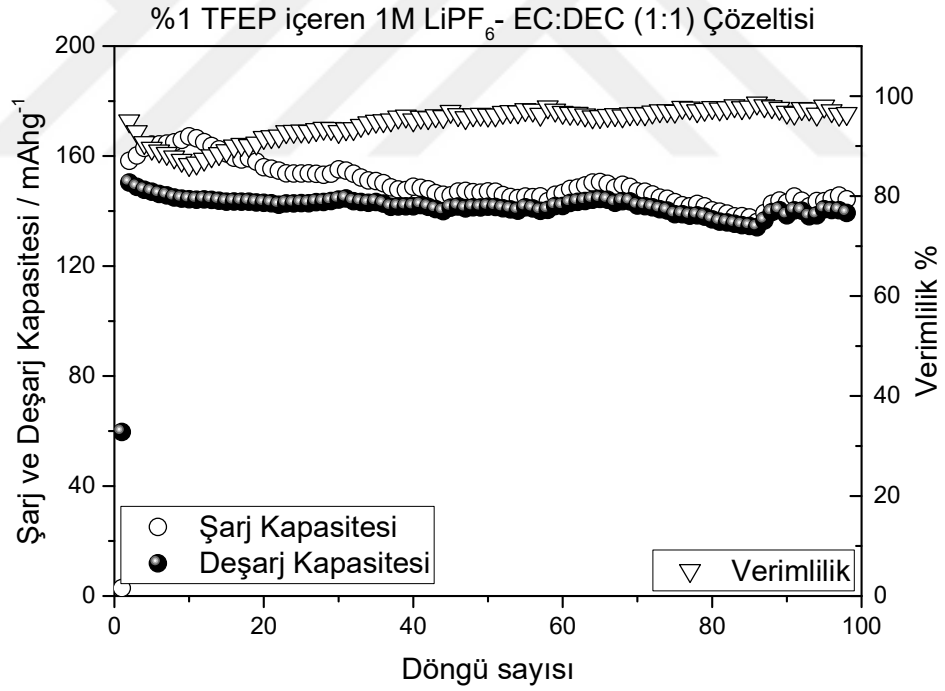
Her bir farklı C hızında beşer adet şarj deşarj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Grafikte sadece deşarj kapasite değerlerinin döngü sayısına göre değişimleri ifade edilmiştir. İlk olarak C/10 hızında başlatılan ölçümlerde beklenenin altında ortalama 120 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi değerleri ölçülmüştür. C/5 oranına çıkıldığında ise bu değer 102 mAhg⁻¹ değerlerine düşmüş, C/2 oranına çıkıldığında 72 mAhg⁻¹ değerinden başlayıp 5 ölçüm sonunda 48 mAhg⁻¹ değeri ölçülmüştür. C oranına çıkıldığında ise bu değer daha da düşerek 30 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi ölçülmüştür. Farklı C oranlarında yapılan ölçümler sırasında da deşarj kapasitelerinin düşmesi elektrolit çözeltisinin yeterli performans sergileyemediğini de göstermektedir. Son olarak deşarj oranı yeniden C/10 oranına düşürüldüğünde pilin başlangıç deşarj kapasitesi değerlerine yükselmesi de pil performansı açısından önemlidir. Burada C/10 oranında kapasite değeri yeniden 100 mAhg⁻¹ değerine yükselmiş olsa da başlangıç kapasitesinin biraz altında kalmıştır. 1 M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coinnell pilin C/10, C/5, C/2 ve C hızında deşarj kapasite değerlerindeki ölçüm grafiği referans çözücüsünün

kapasite deęerleri ile karřılařtırıldıęında (řekil 4.2) daha dűřük performans sergiledięi gűrűlmektedir.

4.1.3. Katkı Maddesi Olarak

Trifloroetil fosfat (TFEP) cűzűcűsűnűn katkı maddesi olarak incelenmesi amacıyla 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) referans elektrolit cűzeltisi içerisine kűtlece %1 ve %2 oranlarında eklenerek %1 ve %2 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) cűzeltileri hazırlanmıřtır.

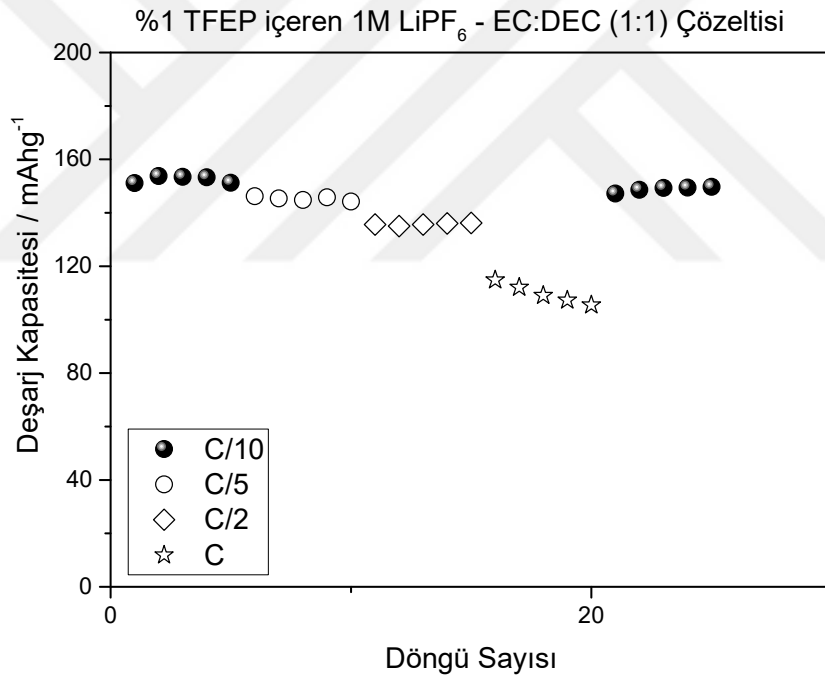
%1 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) cűzeltisi ile coincell piller oluřturulmuř (Li | %1 TFEP 1 M LiPF₆-EC:DEC | LiFePO₄) ve řarj-deřarj-verimlilik ۆlűmleri gerçekleřtirilmiřtir. Elde edilen sonuçlar řekil 4.8’de verilmiřtir.



řekil 4.8. %1 TFEP içeren EC:DEC (1:1) cűzeltisi ile oluřturulmuř coincell pilin C/10 hızında řarj-deřarj-verimlilik ۆlűm grafięi.

Grafik incelendiğinde başlangıç deşarj kapasitesinin 155 mAhg^{-1} ve 100 ölçüm sonunda ise bitiş deşarj kapasitesinin 150 mAhg^{-1} olduğu görülmektedir. Deşarj kapasitesinde %3 oranında bir düşüş görülmüştür. İlk döngülerde şarj ve deşarj kapasitesi arasındaki farktan dolayı verimlilik skalasında düşüş görülse de sonraki döngülerde bu değer 100'e yaklaşmıştır. Referans çözelti ile karşılaştırılması Şekil 4.12'de detaylı olarak açıklanmıştır.

%1 TFEP içeren 1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1) çözeltisinin farklı C oranlarında (C/10, C/5, C/2 ve C) pil performansının incelenmesi amacıyla yeni coince piller birleştirilerek şarj-deşarj ölçümleri yapılmıştır. Döngü sayısına karşı pillerin deşarj kapasite değerleri Şekil 4.9'da verilmiştir.



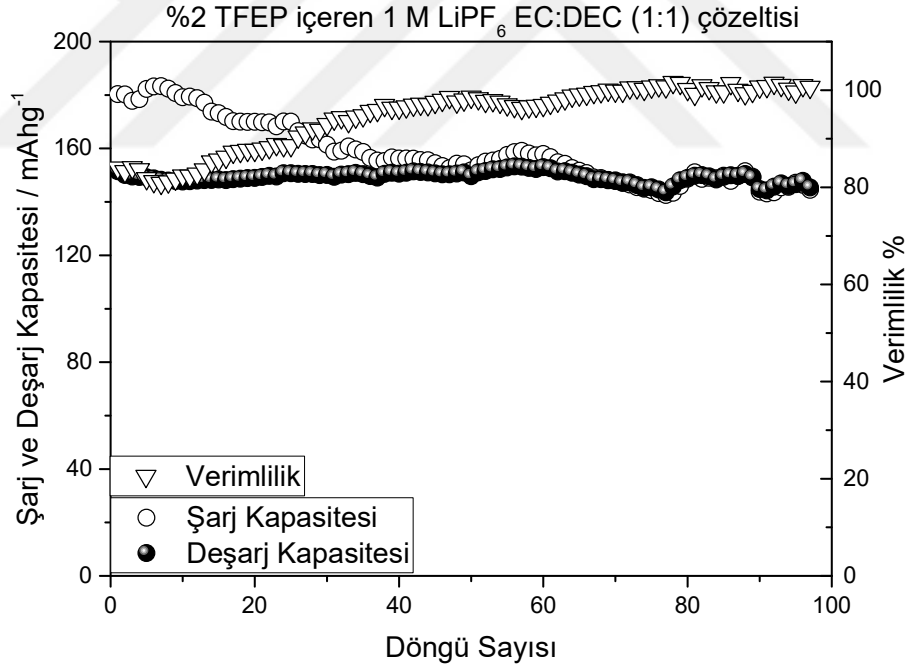
Şekil 4.9. %1 TFEP içeren 1 M LiPF_6 EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince pillin C/10, C/5, C/2 ve C oranlarındaki deşarj kapasitesi ölçüm grafiği.

Her bir farklı C hızında beşer adet şarj deşarj ölçümleri gerçekleştirilmiş ve grafikte deşarj kapasite değerlerinin döngü sayısına göre değişimleri ifade edilmiştir. İlk olarak C/10 hızında başlatılan ölçümlerde ortalama 153 mAhg^{-1} deşarj kapasitesi değerleri ölçülmüştür. C/5 oranına çıkıldığında ise bu değer 144 mAhg^{-1} değerlerine

düşmüş, C/2 oranına çıktığında 135 mAhg^{-1} değeri ölçülmüştür. C oranına çıktığında ise bu değer daha da düşerek 108 mAhg^{-1} deşarj kapasitesi ölçülmüştür. C/10 oranında kapasite değeri yeniden 149 mAhg^{-1} değerine yükselmiştir

%1 TFEP içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile hazırlanan coince cell pilin farklı C oranlarında referans elektrolit çözeltisi ile hazırlanan pil ile karşılaştırılması Şekil 4.13'de verilmiştir.

%1 M LiPF_6 tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisinin içerisine %2 oranında TFEP çözücüsü ilave edilerek %2 TFEP içeren 1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1) çözeltisi hazırlanmış olup coince cell piller oluşturularak ölçümleri yapılmıştır ölçüm sonuçları aşağıdaki grafikte verilmiştir.

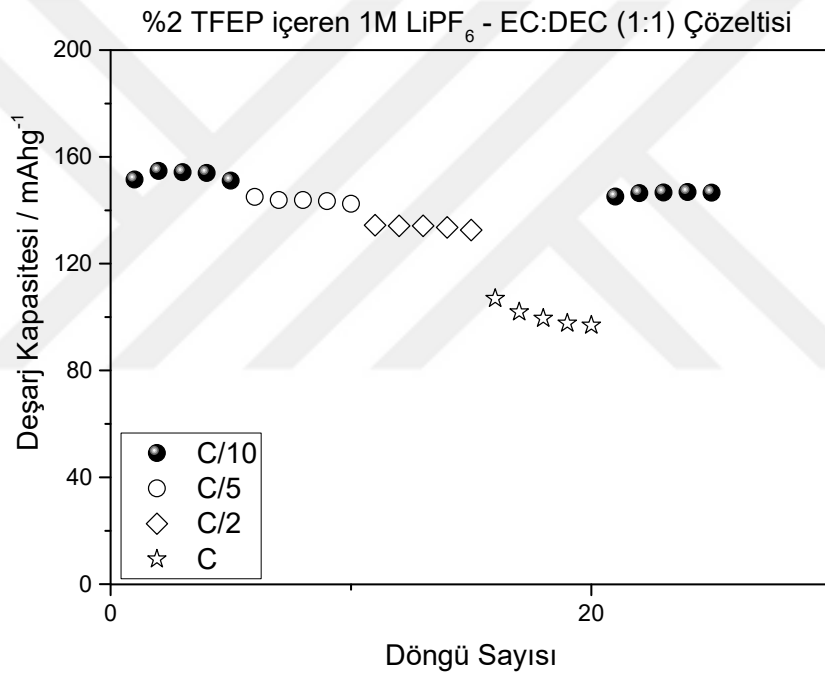


Şekil 4.10. %2 TFEP içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Grafik incelendiğinde başlangıç deşarj kapasitesinin 145 mAhg^{-1} olduğu bitiş deşarj kapasitesinin ise 141 mAhg^{-1} olduğu grafikte görülmektedir. 100 ölçüm

sonunda performansından 4 mAhg^{-1} kaybetmiştir buda yaklaşık olarak yüzde 3 performans kaybına denk gelmektedir. Verimlilik skalasında başlangıçta 80 civarında iken döngü sayısı arttıkça yüzde 100 e yaklaştığı görülmektedir bunun nedeni ise şarj kapasitesi ile deşarj kapasitesi arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Referans çözelti ile karşılaştırılması Şekil 4.12’de detaylı olarak açıklanmıştır.

%2 TFEP içeren 1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1) çözeltisinin farklı C oranlarındaki deşarj kapasite değerlerinin incelenmesi amacıyla coince cell piller oluşturulup pil ölçümleri yapılmıştır. Aşağıdaki grafikte ölçüm sonuçları verilmiştir.



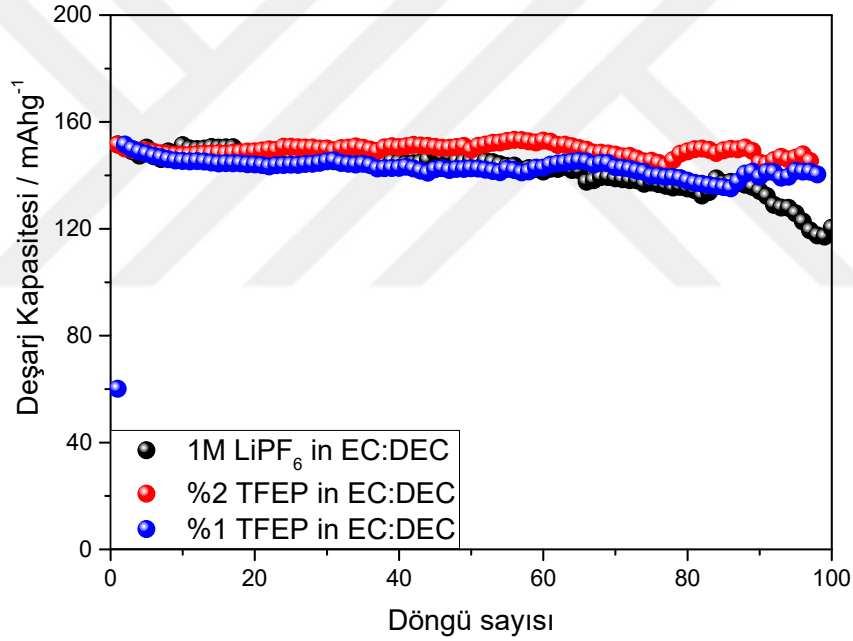
Şekil 4.11. %2 TFEP içeren 1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10, C/5, C/2 ve C oranlarındaki deşarj kapasite ölçüm grafiği.

Her bir farklı C hızında beşer adet şarj deşarj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Grafikte sadece deşarj kapasite değerlerinin döngü sayısına göre değişimleri ifade edilmiştir. İlk olarak C/10 hızında başlatılan ölçümlerde ortalama 154 mAhg^{-1} deşarj kapasitesi değeri ölçülmüştür. C/5 oranına çıkıldığında ise bu değer 143 mAhg^{-1} değerlerine düşmüştür, C/2 oranına çıkıldığında 134 mAhg^{-1} değeri ölçülmüştür. C oranına çıkıldığında ise bu değer daha da düşerek 99 mAhg^{-1} deşarj kapasitesi değerine düşmüştür.

ölçülmüştür. C/10 oranında kapasite değeri yeniden 146 mAhg^{-1} değerine yükselmiştir döngü sayısı arttıkça düşme beklendiği için bu değer gayet normaldir.

%2 TFEP içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile hazırlanan coince cell pilin farklı C oranlarında referans elektrolit çözeltisi ile hazırlanan pil ile karşılaştırılması Şekil 4.13'de verilmiştir.

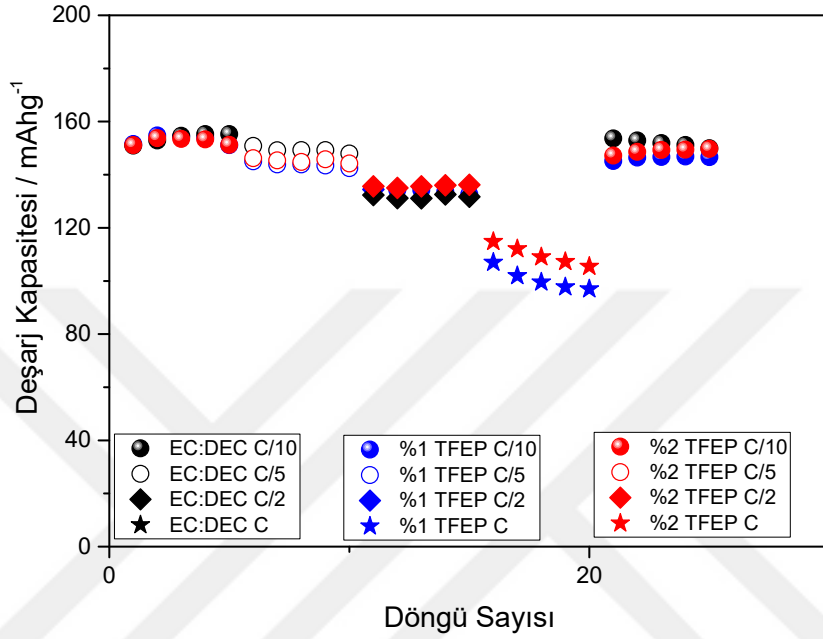
Aşağıdaki grafikte %1 ve %2 katkı maddesi içeren 1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1) çözeltileri ile oluşturulmuş coince cell pillerin referans çözelti ile oluşturulan coince cell pil ile karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 4.12. %1 ve %2 TFEP içeren çözeltilerin 1 M LiPF_6 tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile karşılaştırılması.

Şekil 4.12.'deki grafik incelendiğinde %1 ve %2 katkı maddesi içeren 1 M LiPF_6 -EC:DEC çözeltileri ile oluşturulan coince cell pillerin performansında 100 döngü sonunda %3'lük bir performans kaybı yaşanırken 1 M LiPF_6 -tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisinde bu kayıp %20 civarındadır. 1 M LiPF_6 tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisinin artan döngü sayısı ile kapasitesinde düşüş görülürken kullanılan katkı

maddeleri ile bu düşünün iyileştirildiği bulunmuştur. Sonuç olarak %1-%2 oranlarında trifloroetil fosfat elektrolitinin referans çözücüye ilavesinin pil performansını iyileştirdiği bulunmuştur.



Şekil 4.13. %1 ve %2 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltileri ile oluşturulan coin cell pillerin 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coin cell pil ile karşılaştırılması

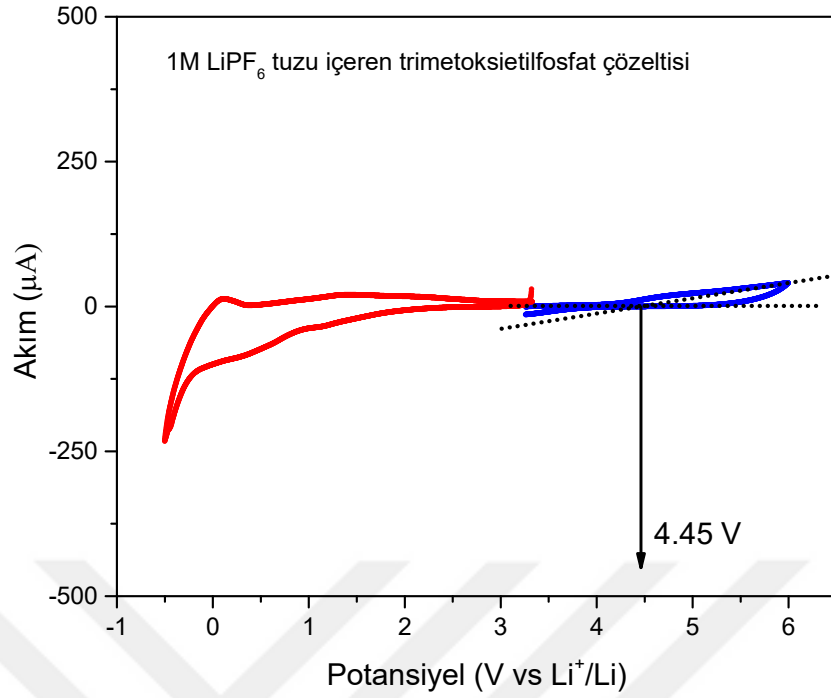
Şekil 4.13'deki grafik incelendiğinde %1 ve %2 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltileri ile oluşturulmuş coin cell pillerin farklı C oranlarındaki deşarj kapasitesi ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar aynı grafikte referans çözelti ile oluşturulmuş coin cell pil ile karşılaştırılmıştır. C/10 hızına bakıldığında her 3 çözeltinin birbirine yakın deşarj kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. C/5 oranına çıkıldığında ise referans çözelti ile hazırlanan coin cell pilin performansı 149 mA h g⁻¹'e düşerken %1 ve %2 TFEP içeren coin cell pillerin performansı 143 mA h g⁻¹'e düştüğü görülmektedir. C/2 oranına çıkıldığında ise referans çözelti ile hazırlanan coin cell pilin performansı 131 mA h g⁻¹'e düşerken %1 ve %2 TFEP içeren coin cell pillerin performansı 134 mA h g⁻¹ olarak ölçülmüştür. C oranında ise beklenildiği üzere daha da düşerek %1 ve %2 TFEP içeren coin cell piller için sırasıyla 99 mA h g⁻¹

ve 109 mAhg^{-1} kapasite değerleri belirlenmiştir. Bu C oranında referans elektrolit çözeltilisinin ölçüm değeri bulunmadığı için grafiğe eklenmemiştir. Tekrardan C/10 oranına düşüldüğünde ise bütün piller yeniden başlangıç deşarj kapasitelerine yakın değerlere yükselmeleri pil performansı açısından olumlu bir sonuçtur. Sonuçlar incelendiğinde C/2 oranında %1 ve %2 TFEP içeren coince cell pillerin performansı referans çözeltili ile hazırlanan coince cell pil performansının üstünde çıkmış diğer C oranlarında ise performanslar neredeyse birbirine yakın çıkmıştır. Bu sonuçlar bize %1 ve özellikle %2 TFEP içeren elektrolit çözeltili pillerin referans pile göre yüksek şarj oranlarında çok daha iyi performans sergilediğini göstermektedir.

4.2. TRİS 2-METOKSİ ETİL FOSFAT ÇÖZÜCÜSÜNÜN Lİ-İYON PİLLERİNDE KULLANIMI

4.2.1. Saf Çözücü Olarak

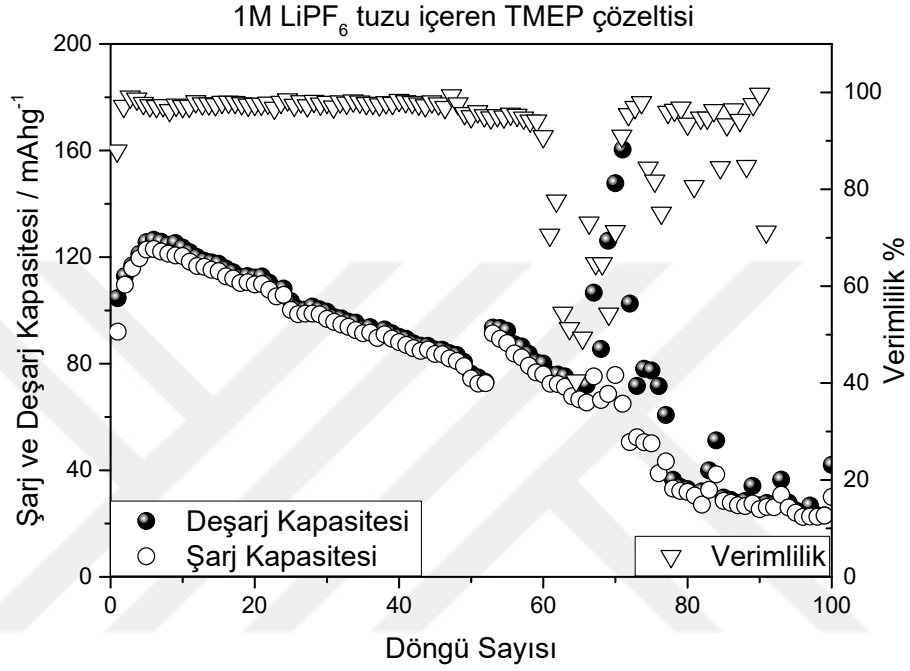
Trimetoksietil fosfat (TMEP) elektrolitinin saf çözücü olarak kullanılması amacıyla 1 M'lık LiPF_6 elektrolit çözeltilisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltili ile referans lityum metali ve paslanmaz çelik çalışma elektrotu arasında pil birleştirilmiş ve 25°C 'de 1 mV/s tarama hızında ölçümleri yapılarak elektrokimyasal çalışma aralığı belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları aşağıdaki grafikte verilmiştir.



Şekil 4.14. 1 M LiPF₆ tuzu içeren trimetoksietil fosfat çözeltisinin -0,5 – 6V arası siklik voltamogram grafiği.

Grafik incelendiğinde, düşük potansiyel bölgesinde 0 Volt aşağısında artan ve sonrasında anodik tarama yönünde yeniden azalan bir akım değeri gözlenmektedir. Bu durum katodik yönde elektrolit içerisindeki lityum iyonlarının çalışma elektrotu yüzeyinde ilk olarak indirgenmesinden ve tarama yönü değiştiğinde yükseltgenerek elektrolit yüzeyini terk etmesinden kaynaklanan genel bir durumdur. Yüksek potansiyel bölgesi ise geri dönüşümsüz yükseltgenmenin gözlemlendiği elektrolit sistem bileşenlerinin bozulmalarından kaynaklanmaktadır. Bu değer bizim elektrolitimizin aynı zamanda çalışma üst sınırını da ifade etmektedir. Grafik incelendiğinde yüksek potansiyel değerlerine doğru tarama devam ettikçe yaklaşık 4,45 V'tan sonra yükselen bir akım ölçülmektedir. Bu ölçüm değerlerine göre incelenen elektrolit çözeltisinin teorik olarak +4,45 V'a kadar dayanıklı olduğunu ve pratik olarak bu potansiyel üst limitine kadar herhangi bir pil içerisinde kullanılabileceği hakkında bir ön fikir vermektedir. Ticari Lityum-iyon pillerinin çalışma potansiyelinin 3,6 V olduğu ve şarj esnasında en yüksek 4,0-4,2 V civarında bir potansiyele maruz kaldığı düşünülürse bu çalışma aralığı pratik uygulamalar için yeterli bir değer olarak düşünülebilir.

TMEP çözücüsü kullanılarak 1 M'lık LiPF₆ tuzu içeren elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 1 gün boyunca karıştırılmış ve coince piller oluşturularak pil ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları aşağıdaki grafikte verilmiştir.

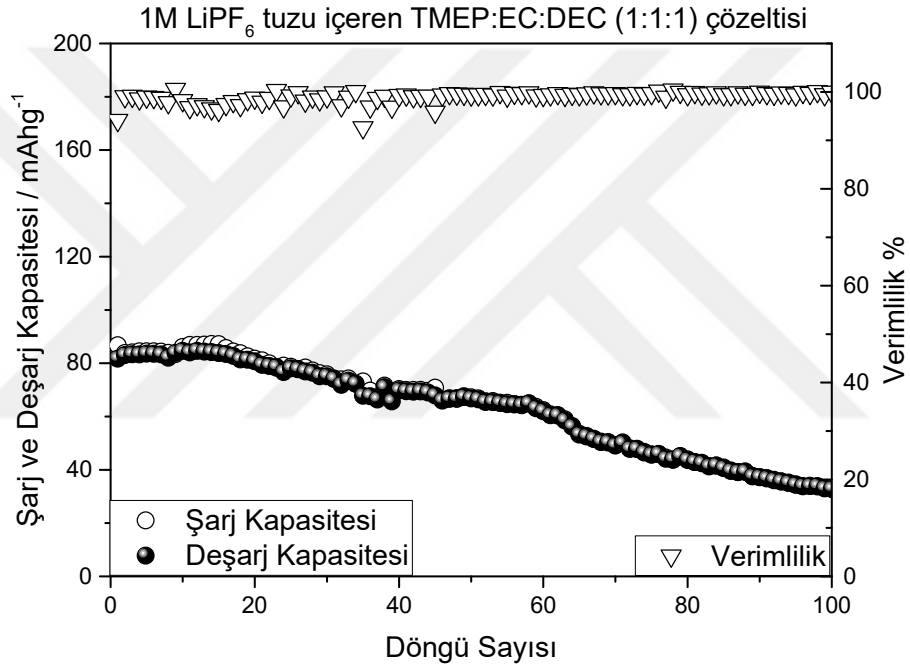


Şekil 4.15. 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMEP çözeltisi ile oluşturulmuş coince pillin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Grafik incelendiğinde başlangıç deşarj kapasitesinin 100 mA hg⁻¹'den başlayıp ilk 10 ölçümde 120 mA hg⁻¹'e çıktığı ve hızlı bir şekilde düşmeye başladığı görülmektedir. Şarj ve deşarj kapasiteleri 60. ölçüme kadar birbirine çok yakın iken 70. ölçümde bozulma görülmektedir bu da verimliliği düşürmüştür. Referans çözeltisi ile karşılaştırma yapılacak olursa (Şekil 4.1) 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMEP çözeltisinin referans çözeltiliye göre çok daha düşük performans göstermiştir bu nedenle tek başına lityum-iyon pillerinde kullanımı uygun değildir.

4.2.2. Çözücü Bileşeni Olarak

Trimetoksietil fosfat'ın çözücü bileşeni olarak incelenmesi amacıyla ilk olarak 1 M LiPF₆ tuzu içerecek şekilde trimetoksietil fosfat çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti referans çözelti ile uygun oranda karıştırılarak 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi hazırlandı. 1 M LiPF₆-TMEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile coince piller oluşturulmuştur (Li | 1 M LiPF₆-TMEP:EC:DEC | LiFePO₄).



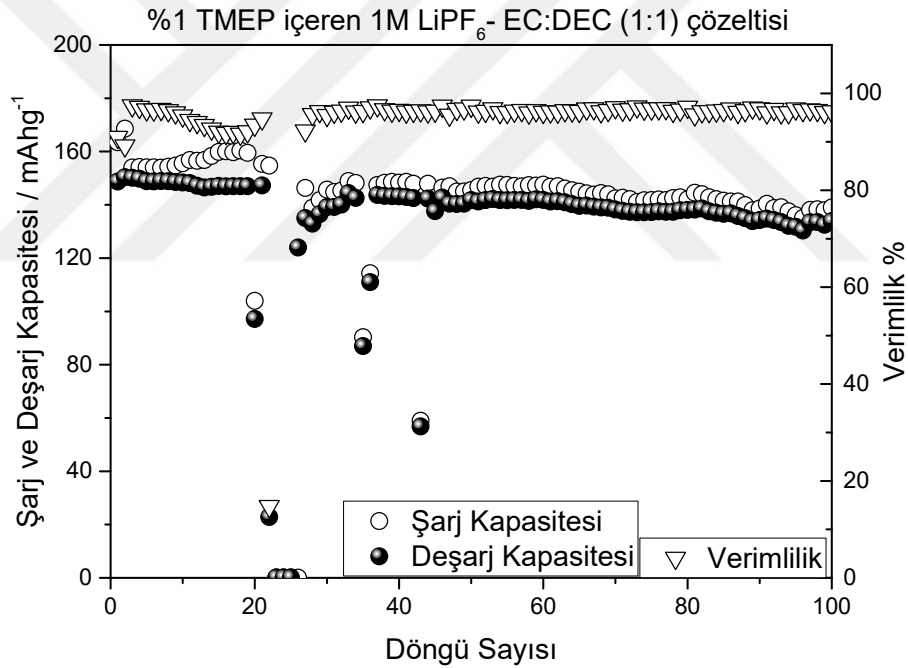
Şekil 4.16. 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince pillin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Şekil 4.16'daki grafik incelenecek olursa ilk döngüdeki deşarj kapasitesinin 80 mA hg⁻¹ olduğu ve 100 döngü sonunda deşarj kapasitesinin 40 mA hg⁻¹'de bittiği görülmektedir. Şarj ve deşarj kapasitesi arasında fark olmadığı için verimlilik her ne kadar 100'e yakın çıksa da referans çözeltinin (Şekil 4.1) performansına göre çok daha düşük performans göstermesinden dolayı tek başına lityum iyon pillerinde kullanımı uygun değildir.

4.2.3. Katkı Maddesi Olarak

TMEP çözücüsünün katkı maddesi olarak incelenmesi amacıyla 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) referans elektrolit çözeltisi içerisine kütlece %1 ve %2 oranlarında eklenerek %1 ve %2 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltileri hazırlanmıştır.

%1 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile coince cell piller oluşturulmuştur (Li | %1 TMEP 1 M LiPF₆-EC:DEC | LiFePO₄). Aşağıdaki grafikte %1 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile hazırlanan coince cell pillerden birinin ölçüm sonuçları verilmiştir.

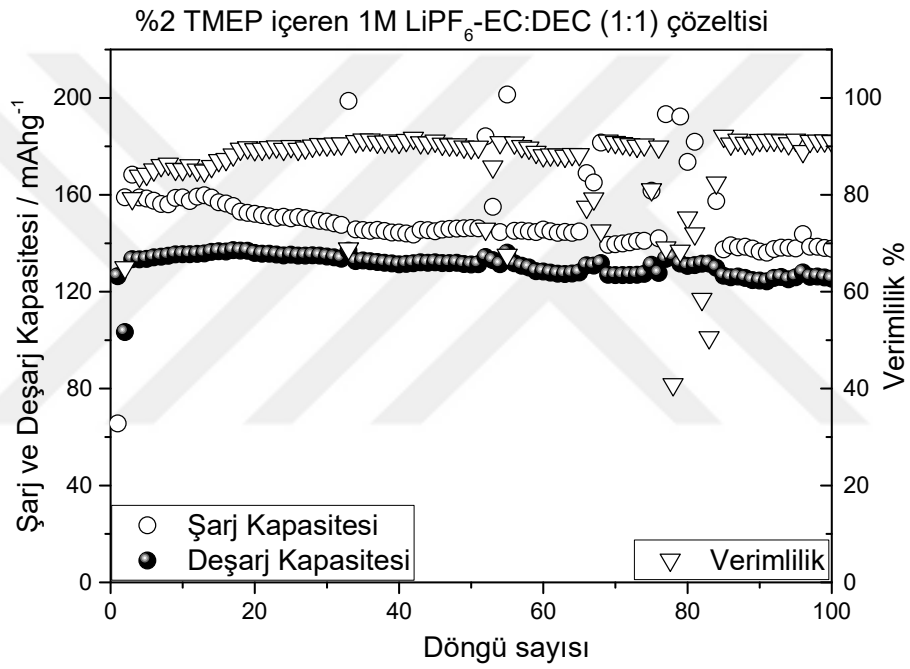


Şekil 4.17. %1 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Grafik incelendiğinde başlangıç deşarj kapasitesinin 150 mAhg⁻¹'den başladığı ve 100 döngü sonunda deşarj kapasitesinin 133 mAhg⁻¹'de bittiği görülmektedir. Başlangıç deşarj kapasitesi ile bitiş deşarj kapasitesi arasında 17 mAhg⁻¹'lik bir fark bulunmaktadır bu da yaklaşık %12'lik performans kaybına denk

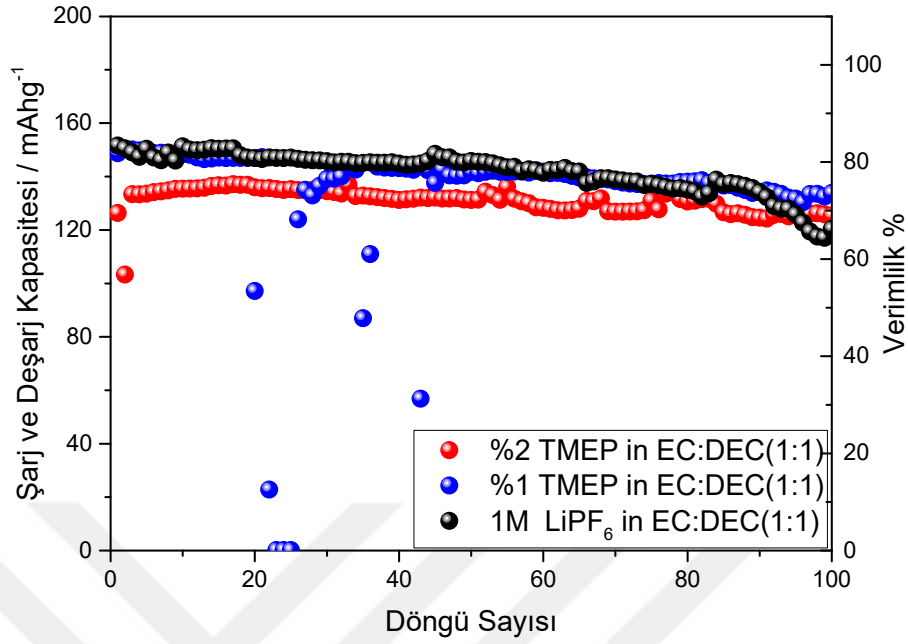
gelmektedir. Şarj ve deşarj kapasiteleri birbirine yakın olmasından dolayı verim 100'e yakın çıkmıştır. Referans çözelti ile karşılaştırılması (Şekil 4.18) aşağıda verilmiştir.

%2 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile coince cell piller oluşturulmuş (Li | %2 TMEP 1 M LiPF₆-EC:DEC | LiFePO₄) ve bu elektrolit çözeltisiyle hazırlanan coince cell pillerden birinin ölçüm sonucu Şekil 4.18'deki grafikte verilmiştir.



Şekil 4.18. %2 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Grafik incelendiğinde başlangıç deşarj kapasitesinin daha da düşerek 130 mA hg⁻¹'dan başlayıp 100 döngü sonunda 120 mA hg⁻¹'da bittiği görülmektedir. Referans çözeltinin başlangıç kapasitesinin altında kalmasına rağmen 100 döngü sonunda yaklaşık %8'lik bir performans kaybına uğramıştır. Şarj ve deşarj kapasitesi arasındaki farktan dolayı verimin 90 civarında olduğu ve bazen de şarj kapasitesinin yüksek olmasından dolayı verimde bozulmalar görülmektedir. Referans çözeltisi (Şekil 4.18) ile karşılaştırılması aşağıdaki grafikte verilmiştir.



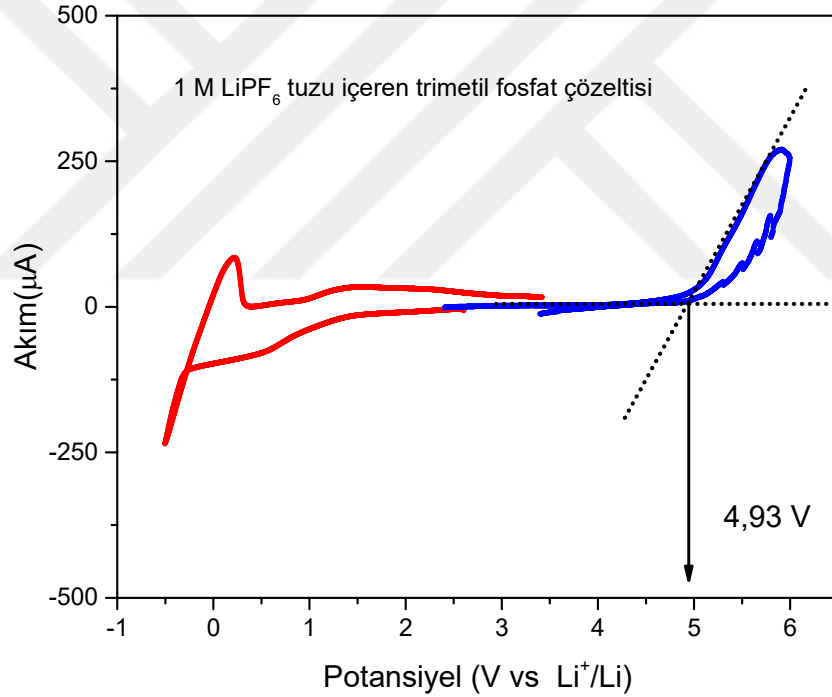
Şekil 4.19. %1 ve %2 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile hazırlanan pillerin 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) referans çözeltisi ile hazırlanan pil ile karşılaştırılması.

Yukarıdaki grafik incelendiğinde %1 trimetoksietil fosfat içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coin cell pil 100 döngü sonunda %12'lik performans kaybına uğrarken referans çözelti ile oluşturulan coin cell pil de bu oran %20 civarındadır. %2 trimetoksietil fosfat içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coin cell pil 100 döngü sonunda %8 performans kaybına uğrasa da başlangıç deşarj kapasitesinin düşük olması nedeniyle referans çözeltinin altında performans göstermiştir. Ölçüm sonuçlarına göre TMEP katkı maddesi her iki oranda da deşarj kapasite değerlerinin uzun döngüler sonunda muhafaza edilmesine katkı sağladığı sonucu çıkarılabilir. %1 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi pil performansını iyileştirmiştir. %2 TMEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) elektrolit çözeltisi ile hazırlanan pilin başlangıçta referans çözelti ile hazırlanan pile göre daha düşük deşarj kapasite değeri gösterse de performans kaybı çok daha az olduğu için 100 döngü sonunda referans pilden daha yüksek deşarj kapasitesi değerine sahip olduğu görülmektedir.

4.3. TRİMETİL FOSFAT ÇÖZÜCÜSÜNÜN LİTYUM İYON PİLLERİNDE KULLANIMI

4.3.1. Saf Çözücü Olarak

Trimetil fosfat (TMP) elektrolitinin saf çözücü olarak kullanılması amacıyla 1 M'lık LiPF_6 elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti ile referans lityum metali ve paslanmaz çelik çalışma elektrotu arasında pil birleştirilmiş ve 25°C 'de 1 mV/s tarama hızında ölçümleri yapılarak elektrokimyasal çalışma aralığı belirlenmiştir. Ölçüm sonuçları aşağıdaki grafikte verilmiştir.

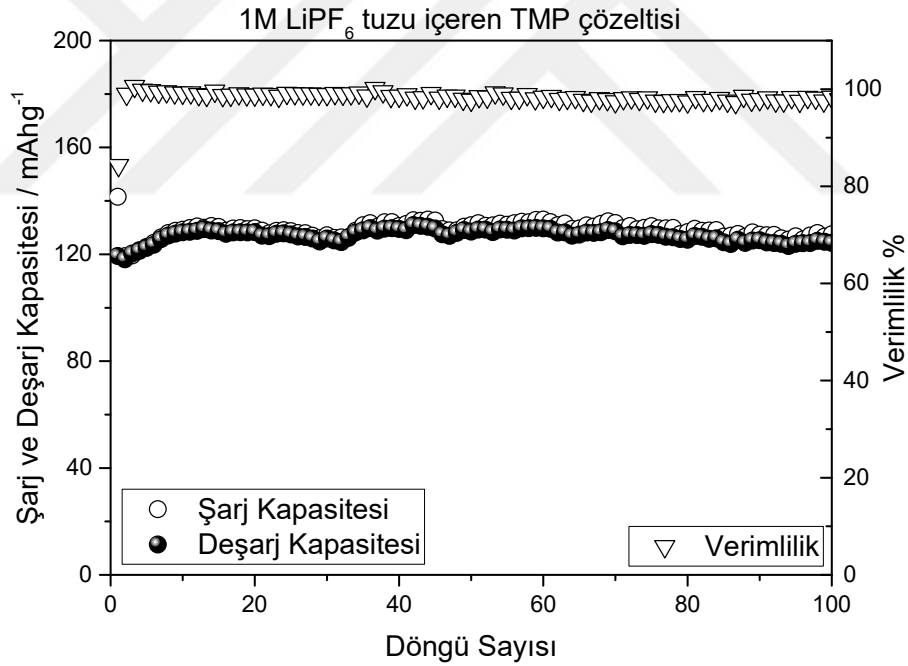


Şekil 4.20. 1 M LiPF_6 tuzu içeren trimetill fosfat çözeltisinin -0,5 – 6V arası siklik voltamogram grafiği.

Grafik incelendiğinde, düşük potansiyel bölgesinde 0 Volt aşağısında artan ve sonrasında anodik tarama yönünde yeniden azalan bir akım değeri gözlenmektedir. Bu durum daha önce açıklandığı gibi lityum iyonlarının elektrot yüzeyinde indirgenmesi ve ardından yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek

potansiyel bölgesi ise geri dönüşümsüz yükseltgenmenin gözlemlendiği, elektrolitimizin çalışma üst sınırını ifade etmektedir. Grafik incelendiğinde yüksek potansiyel değerlerine doğru tarama devam ettikçe yaklaşık 4,93 V'tan sonra yükselen bir akım ölçülmektedir. Bu ölçüm değerlerine göre incelenen elektrolit çözeltisinin teorik olarak +4,93 V'a kadar dayanıklı olduğunu ve pratik olarak bu potansiyel üst limitine kadar herhangi bir pil içerisinde kullanılabileceği hakkında bir ön fikir vermektedir.

TMP çözücüsü kullanılarak 1 M'lık LiPF₆ tuzu içeren elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti 1 gün boyunca karıştırılmış ve coin cell piller oluşturularak pil ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçları aşağıdaki grafikte verilmiştir.



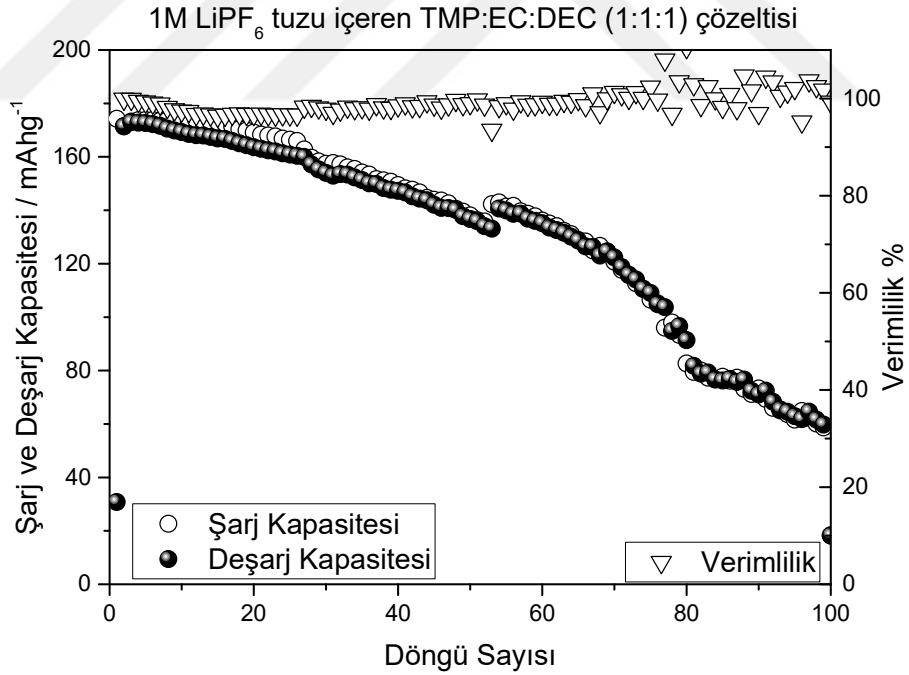
Şekil 4.21. 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMP çözeltisi ile oluşturulmuş coin cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Şekil 4.21'deki grafik incelendiğinde ilk döngüde deşarj kapasitesinin 120 mAhg⁻¹ olduğu ve 10 ölçüm sonunda 130 mAhg⁻¹'e yükseldiği sonraki 90 döngü sonunda ise bitiş deşarj kapasitesinin 127 mAhg⁻¹ olduğu görülmektedir. 90 ölçüm

sonunda performansında %2,5 (3 mAhg^{-1} 'lik bir kayıp) bir düşüş görülmektedir. Şarj ve deşarj kapasiteleri birbirine yakın olduğu için verimimiz 100'e yakın çıkmıştır. Her ne kadar güzel bir sonuç gibi görünse de başlangıç deşarj kapasitesi referans çözeltinin deşarj kapasitesinden daha düşük olması nedeniyle depolayabileceği enerji kapasitesi referans pile göre daha düşük olacaktır.

4.3.2. Çözücü Bileşeni Olarak

Trimetil fosfat'ın çözücü bileşeni olarak incelenmesi amacıyla ilk olarak 1 M LiPF_6 tuzu içerecek şekilde trimetil fosfat çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti referans çözelti ile uygun oranda karıştırılarak 1 M LiPF_6 tuzu içeren TMP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi hazırlandı. 1 M LiPF_6 -TMP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile coin cell piller oluşturulmuştur ($\text{Li} \mid 1 \text{ M } \text{LiPF}_6\text{-TMP:EC:DEC} \mid \text{LiFePO}_4$). Oluşturulan pillerden bir tanesinin ölçüm sonucu aşağıdaki grafikte verilmiştir.

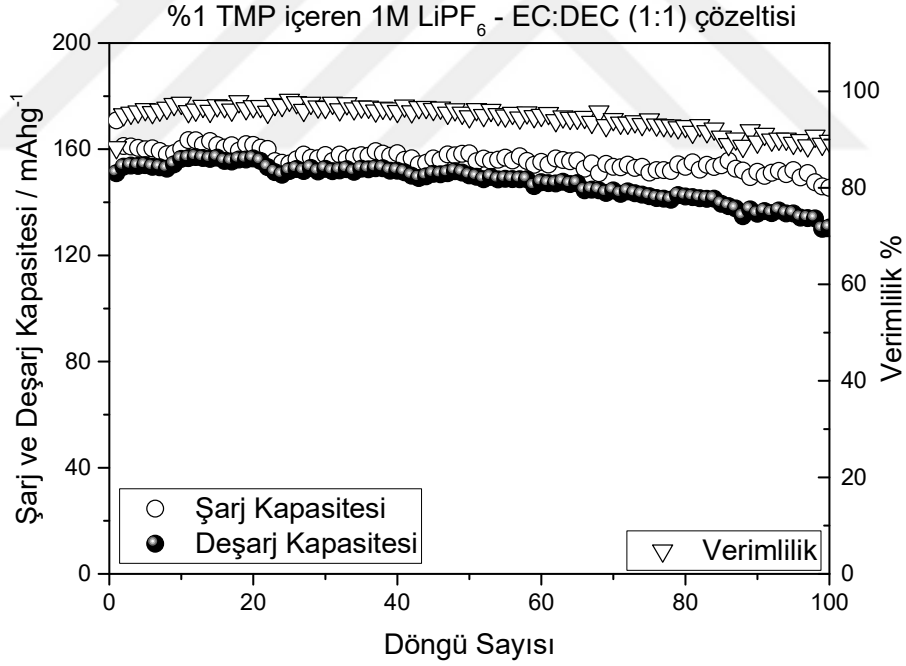


Şekil 4.22. 1 M LiPF_6 tuzu içeren TMP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coin cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Grafik incelendiğinde ilk döngüdeki deşarj kapasitesinin 170 mAhg^{-1} olduğu ve 100 ölçüm sonundaki deşarj kapasitesinin 58 mAhg^{-1} 'e düştüğü görülmektedir. Ölçüm sayısı arttıkça pilin performansının da hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Verimlilik her ne kadar 100 e yakın olsa da 1 M LiPF_6 tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pil (Şekil 4.1) ile karşılaştırma yapılacak olursa referans çözeltilerden çok daha düşük bir performans gösterdiğinden bu çözeltinin lityum iyon pillerinde kullanımı uygun olmadığı düşünülebilir.

4.3.3. Katkı Maddesi Olarak

TMP çözücüsünün katkı maddesi olarak incelenmesi amacıyla 1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1) referans elektrolit çözeltisi içerisine kütlece %1 ve %2 oranlarında eklenerek %1 ve %2 TMP içeren 1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1) çözeltileri hazırlanmıştır.

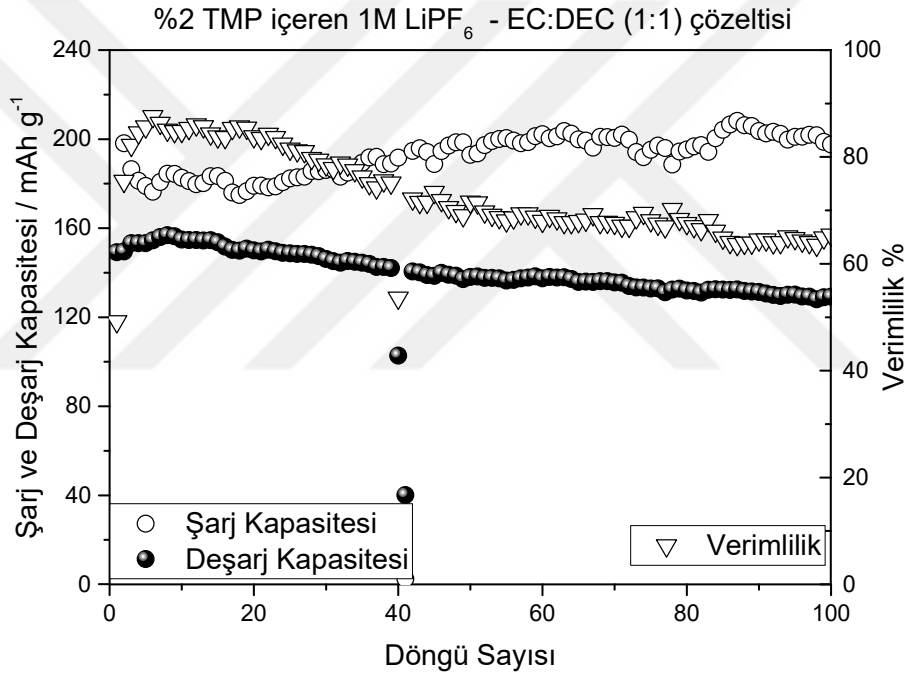


Şekil 4.23. %1 TMP içeren 1 M LiPF_6 EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

%1 TMP içeren 1 M LiPF_6 -EC:DEC (1:1) çözeltisi ile coince cell piller oluşturulmuştur ($\text{Li} \mid \%1 \text{ TMP } 1 \text{ M } \text{LiPF}_6\text{-EC:DEC} \mid \text{LiFePO}_4$). Yukarıdaki grafikte

%1 TMP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile hazırlanan coince cell pillerden birinin ölçüm sonuçları verilmiştir.

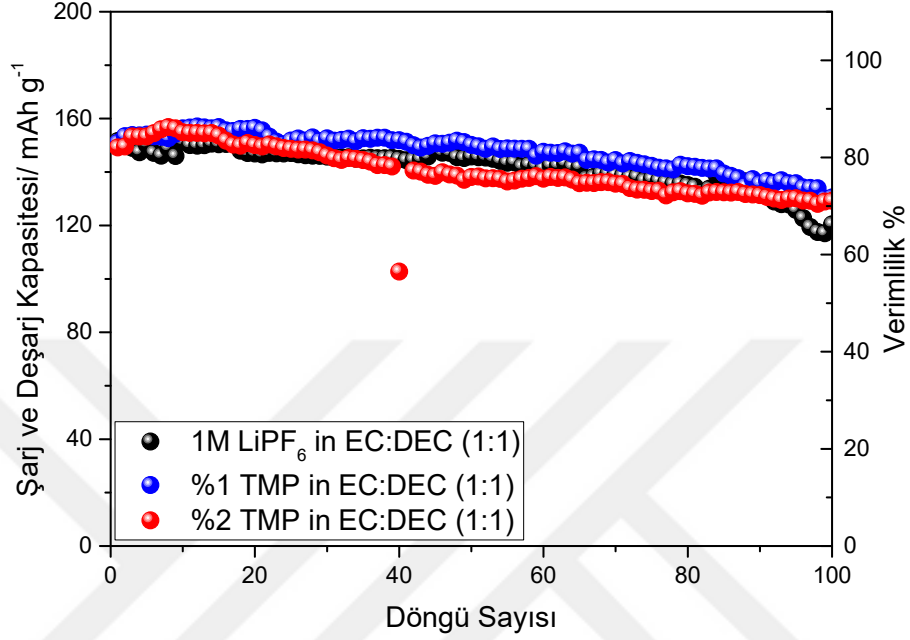
Grafik incelendiğinde ilk dönüdeki deşarj kapasitesinin 150 mAhg⁻¹'den başladığını ve 100 döngü sonunda 130 mAhg⁻¹'e düştüğü görülmektedir. Pilin performansında 100 döngü sonunda %13'e (20 mAhg⁻¹) yakın bir düşüş olmuştur. Şarj kapasitesi ve deşarj kapasitesi birbirine yakın olduğundan verim 100'e yakın çıkmıştır da referans çözelti ile hazırlanmış coince cell pil ile karşılaştırılması Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.24. %2 TMP içeren 1 M LiPF₆ EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coince cell pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Grafik incelendiğinde başlangıç deşarj kapasitesinin 153 mAhg⁻¹ ve 100 döngü sonunda bitiş deşarj kapasitesinin 129 mAhg⁻¹ civarında olduğu görülmektedir. 100 döngü sonunda pil performansında %17 oranında bir düşüş gerçekleşmiştir. Şarj kapasitesindeki bozulmalardan dolayı verimin 70 civarında çıktığı görülmektedir.

Referans çözelti ile oluşturulan coinceil pil ile karşılaştırılması Şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.25. %1-%2 TMP içeren EC:DEC (1:1) çözeltileri ile oluşturulmuş coinceil pillerin referans çözeltisi ile oluşturulmuş coinceil pil ile karşılaştırma grafiği.

Yukarıdaki grafikte %1 ve %2 TMP içeren 1 M LiPF₆ -EC:DEC (1:1) çözeltileri oluşturulan coinceil piller 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coinceil pil ile karşılaştırılmıştır. %2 TMP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coinceil pil ilk 30 döngüde referans çözelti ile oluşturulan coinceil pilden daha iyi performans gösterse de sonra ki döngülerde performansının giderek düştüğü 100 döngü sonunda ise referans çözeltinin performansından daha yüksek bir performansla bitirdiği görülmektedir. %1 TMP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coinceil pil ise başlangıç döngüsünden itibaren referans çözeltisi ile oluşturulmuş coinceil pilden daha yüksek performans göstererek 100 döngü sonunda performansında sadece %13’e yakın bir deşarj kapasitesi kaybı görülmüştür. Referans çözeltisi ile hazırlanmış coinceil pilin

100 d6ngü sonunda performans kaybı %20 civarında olup %1-%2 TMP katkısının referans çözelti ile hazırlanan pilin performansını iyileştirdiği bulunmuştur.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada lityum-iyon pillerinde kullanılmak üzere bazı fosfat türevlerinin sentezleri ve karakterizasyonları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen fosfat türevlerinin her birisi ayrı ayrı pil çözücüsü, çözücü bileşeni ve elektrolit katkı maddesi olarak incelenmiştir. Elektrolit çözeltilerinin her biri 1 M LiPF₆ derişiminde hazırlanmıştır. Fosfat bazlı elektrolitlerde tuz ile birlikte saf fosfat çözücülerini, çözücü bileşeni olarak incelendiklerinde FOSFAT:EC:DEC (1:1:1) karışımı ve katkı maddesi olarak incelendiklerinde de 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) referans çözeltilisine ağırlıkça %1-2 oranında eklenerek hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolitlerin elektrokimyasal karakterizasyon işlemleri (siklik voltametri, empedans) ve şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri başarılı bir şekilde yapılmıştır.

Tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat çözücüsünden 0,5 M LiPF₆ tuzu içeren TFEP çözeltilisi hazırlanmış, coince cell piller oluşturularak şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri yapılmıştır. TFEP çözeltilisi ile oluşturulan coince cell pillerin performansı 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltilisi ile oluşturulan coince cell pillerin performansından çok daha düşük çıkmıştır. 1 M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) elektrolit çözeltilisi hazırlanmış ve şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre 1 M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltilisi ile oluşturulan coince cell pillerin performansı referans çözeltili ile hazırlanan coince cell pillerin performansından çok daha düşük çıkmıştır. Son olarak TFEP'nin %1 ve %2 katkı maddesi olarak incelenmiş ve pil performansını iyileştirdiği bulunmuştur. %1-%2 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltileri ile oluşturulan pillerin C/10, C/5, C/2, C oranlarında şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri yapılarak referans çözeltili ile oluşturulan pilin farklı C oranları ile karşılaştırma yapılmıştır. %2 TFEP içeren elektrolit çözeltilisi ile hazırlanan pillerin yüksek C oranlarında en iyi performansı sergilediği bulunmuştur.

Tris(2-metoksietil) fosfat çözücüsünden 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMEP çözeltilisi hazırlanmış coince cell piller oluşturularak şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri yapılmıştır. TMEP çözeltilisi ile oluşturulan coince cell pillerin performansı 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltilisi ile oluşturulan coince cell pillerin performansından çok daha düşük çıkmıştır. 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMEP:EC:DEC (1:1:1) elektrolit çözeltilisi

hazırlanmış ve şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulan coince cell pillerin performansı referans çözelti ile hazırlanan coince cell pillerin performansından çok düşük çıkmıştır. TMEP çözücüsü %1 ve %2 katkı maddesi olarak incelenmiş ve her iki oranda dadeşarj kapasite değerlerinin uzun döngüler sonunda muhafaza edilmesine katkı sağladığı sonucu çıkarılmıştır.

Trimetil fosfat çözücüsünden 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMP çözeltisi hazırlanarak coince cell piller oluşturularak şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri yapılmıştır. Oluşturulan coince cell pillerin performansı referans çözelti ile oluşturulan coince cell pillerin performansından daha düşük performans sergilemiştir. TMP çözücüsü çözücü bileşeni olarak incelenmiş 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile coince cell piller oluşturularak şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre 1 M LiPF₆ tuzu içeren TMP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi ile oluşturulan coince cell pillerin performansı referans çözelti ile hazırlanan coince cell pillerin performansından çok daha düşük çıkmıştır. Son olarak TMP çözücüsü %1 ve %2 katkı maddesi olarak incelenmiş her iki oranda da TMP ilavesinin pilin performansını iyileştirdiği bulunmuştur.

Sonuç olarak bu çalışmada incelenen fosfat bileşiklerinin çözücü ve çözücü bileşeni olarak incelendiklerinde pil performansına yeterli katkı sağlamadıkları bulunmuştur. Katkı maddesi olarak incelendiklerinde ise genelde pil performansını iyileştirdikleri görülmüştür. Referans çözelti 100 döngü sonunda performansından %20 oranında kayıpla 121 mAhg⁻¹ değerine düşerken, katkı maddesi olarak incelenen fosfatlardan %1 TFEP çözücüsü ilavesi ile %7 oranında performans düşüşü ve 140 mAhg⁻¹ değeri ölçülmüştür. %2 TFEP çözücü ilavesi ile 100 döngü sonunda performansından %4 oranındadeşarj kapasitesi düşüşü ve 145 mAhg⁻¹ değeri ölçülmüştür. TMEP çözücüsü %1 ve %2 oranında katkı maddesi olarak eklendiğinde ise sırasıyla %10 performans düşüşü 134 mAhg⁻¹ değeri %6 performans düşüşü ve 125 mAhg⁻¹ değerleri ölçülmüştür. TMP çözücüsü ise referans çözeltiye %1 oranında ilave edildiğinde %13 performans düşüşü ve 130 mAhg⁻¹deşarj kapasitesi değeri %2 oranında TMP ilavesinde ise %17 performans düşüşü ve 129 mAhg⁻¹deşarj kapasitesi değeri ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Gray, F. *Polymer Electrolytes* **1997**.
2. Fan, Z.-J.; Yan, J.; Wei, T.; Ning, G.-Q.; Zhi, L.-J.; Liu, J.-C.; Cao, D.-X.; Wang, G.-L.; Wei, F. *ACS nano* **2011**, *5*, 2787-2794.
3. Xu, K. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2004**, *104*, 4303-4417.
4. Dampier, F.; Brummer, S. *Electrochimica Acta* **1977**, *22*, 1339-1345.
5. Nishi, Y.; Azuma, H.; Omaru, A.; Google Patents, **1990**.
6. Jasinski, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1967**, *15*, 89-91.
7. Ein-Eli, Y.; Thomas, S.; Koch, V. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, L195-L197.
8. (a) Campbell, S. A.; Bowes, C.; McMillan, R. S. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *284*, 195-204; (b) Abraham, K.; Pasquariello, D.; Martin, F. *Journal of The Electrochemical Society* **1986**, *133*, 661-666; (c) Dampier, F. W. *Journal of The Electrochemical Society* **1981**, *128*, 2501-2506.
9. Elliott, W. E.; Huff, J. R.; Google Patents, **1969**.
10. Pistoia, G.; De Rossi, M.; Scrosati, B. *Journal of The Electrochemical Society* **1970**, *117*, 500-502.
11. Fong, R.; Von Sacken, U.; Dahn, J. *Electrochem. Soc* **1990**, *137*, 2009.
12. Guyomard, D.; Tarascon, J. M. *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 222-237.
13. Tarascon, J. M.; Guyomard, D. *Electrochimica Acta* **1993**, *38*, 1221-1231.
14. Xu, K.; Ding, S. P.; Jow, T. R. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 4172-4178.
15. Huang, C.-k.; Surampudi, S.; Attia, A. I.; Halpert, G.; Google Patents, **1995**.
16. Okuno, H.; Koshina, H.; Morita, A.; Google Patents, **1996**.

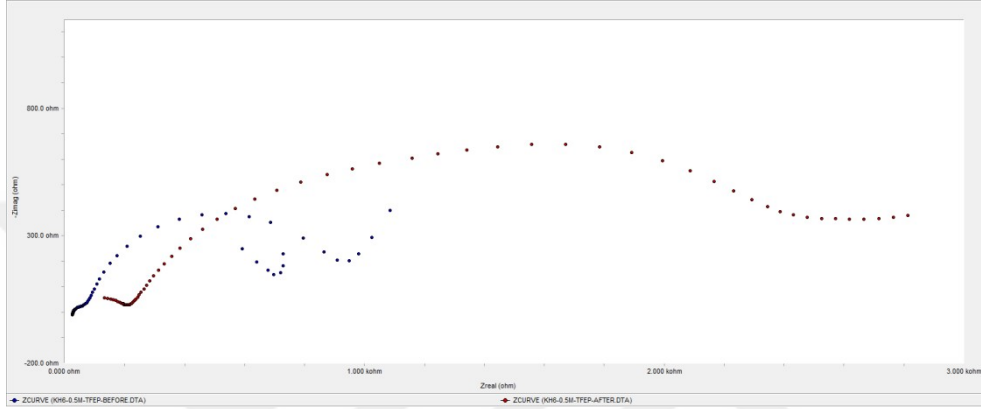
17. (a) Zheng, T.; Liu, Y.; Fuller, E.; Tseng, S.; Von Sacken, U.; Dahn, J. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 2581-2590; (b) Ein-Eli, Y.; McDevitt, S. F.; Aurbach, D.; Markovsky, B.; Schechter, A. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, L180-L184.
18. (a) Sekai, K.; Azuma, H.; Omaru, A.; Fujita, S.; Imoto, H.; Endo, T.; Yamaura, K.; Nishi, Y.; Mashiko, S.; Yokogawa, M. *Journal of power sources* **1993**, *43*, 241-244; (b) Aurbach, D.; Ein-Eli, Y.; Markovsky, B.; Zaban, A.; Luski, S.; Carmeli, Y.; Yamin, H. *Journal of The Electrochemical Society* **1995**, *142*, 2882-2890; (c) Koetschau, I.; Richard, M.; Dahn, J.; Soupart, J.; Rousche, J. *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, *142*, 2906-2910.
19. Peled, E.; Golodnitsky, D.; Menachem, C.; Bar-Tow, D. *Journal of the electrochemical Society* **1998**, *145*, 3482-3486.
20. Winter, M.; Moeller, K.; Besenhard, J.; Nazri, G.; Pistoia, G. *Nazri, G.-A* **2004**, 148.
21. Xu, K. *Chem Rev* **2004**, *104*, 4303-4417.
22. Matsumoto, K.; Inoue, K.; Utsugi, K. *Journal of Power Sources* **2015**, *273*, 954-958.
23. Matsumoto, K.; Martinez, M.; Gutel, T.; Mailley, S.; De vito, E.; Patoux, S.; Inoue, K.; Utsugi, K. *Journal of Power Sources* **2015**, *273*, 1084-1088.
24. Doughty, D. H.; Roth, E. P.; Crafts, C. C.; Nagasubramanian, G.; Henriksen, G.; Amine, K. *Journal of Power Sources* **2005**, *146*, 116-120.
25. Wang, W.; Wang, S.; He, Y.; Yang, X.; Guo, H. *Adv. Mater. Res. (Durnten-Zurich, Switz.)* **2013**, *787*, 40-45, 47 pp.
26. Xia, J.; Madec, L.; Ma, L.; Ellis, L. D.; Qiu, W.; Nelson, K. J.; Lu, Z.; Dahn, J. R. *Journal of Power Sources* **2015**, *295*, 203-211.
27. Rong, H., Xu, M., Xing, L., Li, W. . *Journal of Power Sources* **2014**, *261*, 148-155.
28. Högström, K. C., Lundgren, H. , Wilken, S. , Zavalis, T. G. , Behm, M. , Edström, K. , Jacobsson, P. , Johansson, P. , Lindbergh, G. *Journal of Power Sources* **2014**, *256*, 430-439.
29. Shim, E. G.; Park, I. J.; Nam, T. H.; Kim, J. G.; Kim, H. S.; Moon, S. I. *Met Mater Int* **2010**, *16*, 587-594.

30. Corbridge, D. E. *Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology*; CRC press, **2013**.



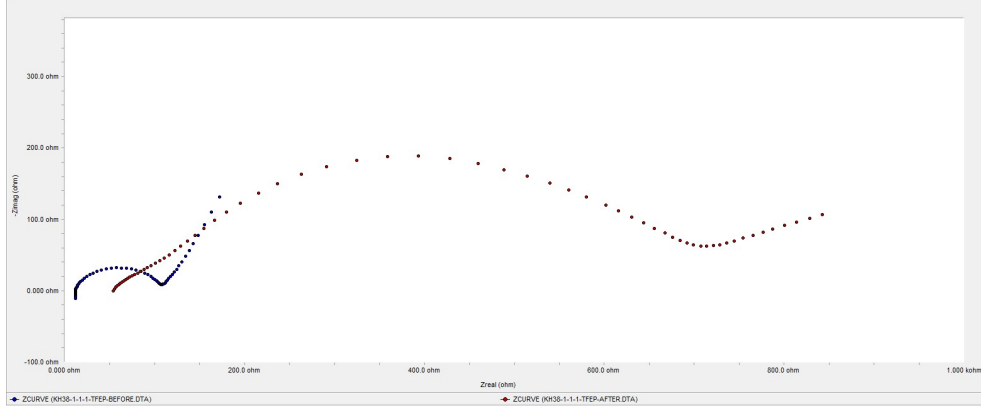
EKLER:

Bu bölümde verilen grafikler fosfat çözücülerini ile birleştirilen coin cell pillerin pil ölçüm cihazında ölçülmeden önceki ve 100 döngü (şarj-deşarj) sonunda ölçümünü gösteren empedans grafikleridir. Ek 1. için detaylı açıklama yapılmıştır diğer grafikler içinde benzer şekilde açıklama yapılabilir.



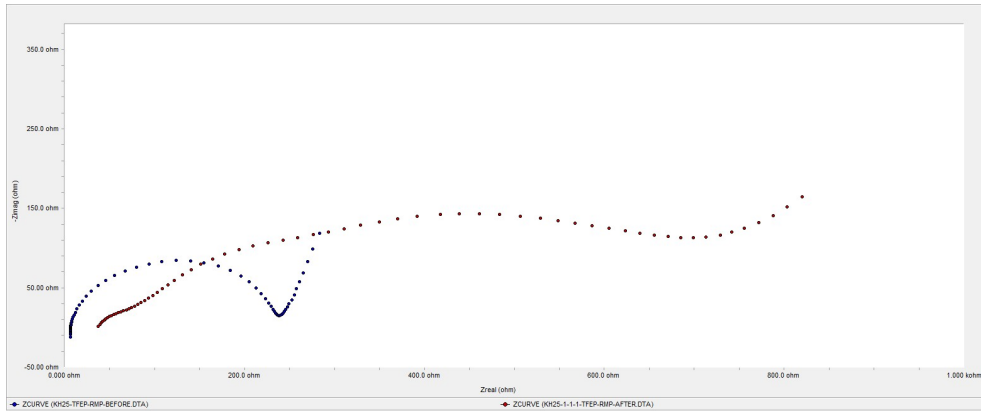
Ek 1. 0.5M LiPF₆ tuzu içeren TFEP çözeltisinin empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.5).

Yukarıdaki grafikte 0.5M LiPF₆ tuzu içeren TFEP çözeltisinin pil test cihazında ölçülmeden önceki ve ölçüldükten sonraki empedans ölçüm sonuçları verilmiştir. Grafik incelendiğinde mavi renkte olan eğri şarj vedeşarj işlemlerine uğramadan önce, kırmızı ise 100 döngü (şarj-deşarj işlemi) sonunda pilin empedans ölçüm eğrisidir. Empedans ölçüm sonuçları elektrolit çözeltisinin iletkenliği ve oluşan katı elektrot ara yüzeyinin direnci hakkında fikir vermesi açısından önemlidir. Pil test cihazında ölçülmeden önceki 26 ohm ile 60 ohm (x koordinat düzlemi) arasında bir eğri çizerken pil ölçümünden sonraki kırmızı eğri 120 ohm ve 210 ohm arasındadır. Bu sonuca göre pil ölçümlerinden sonra iletkenliğin azaldığını ve kalın bir katı elektrot ara yüzeyi tabakası oluşturduğunu söylenebilir.

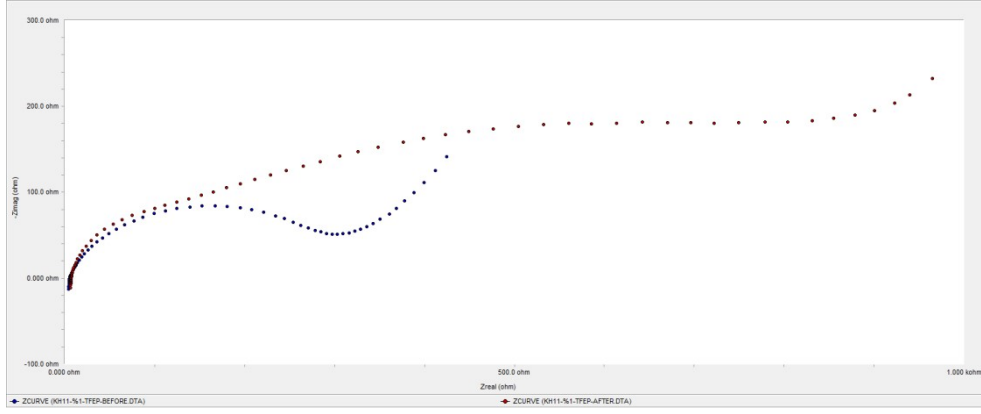


Ek 2. 1M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) Çözeltilisinin empedans grafiği (Şekil 4.6).

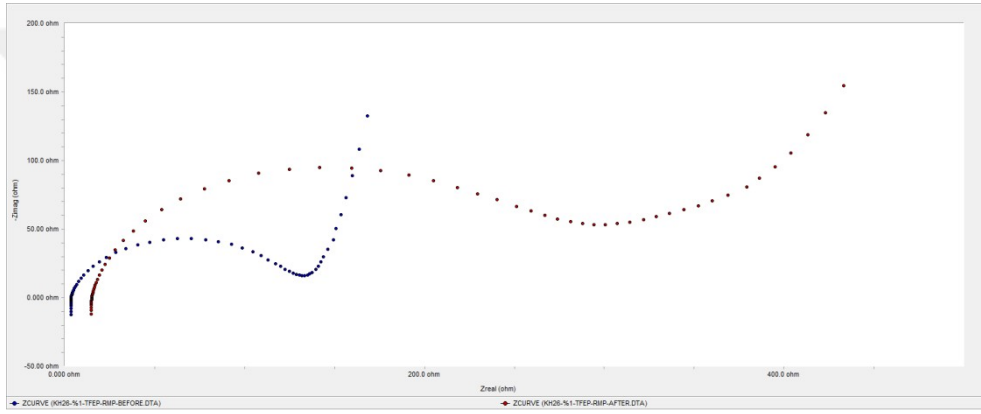
Grafik incelendiğinde mavi renkte olan eğri şarj ve deşarj işlemlerine uğramadan önce, kırmızı ise 100 döngü (şarj-deşarj işlemi) sonunda pilin empedans ölçüm eğrisidir. Burada önemli olan elektrolit çözeltisinin iletkenliği ve etkili bir katı elektrot ara yüzeyi tabakası oluşup oluşmadığı hakkında fikir sahibi olmaktır. Pil test cihazında ölçülmeden önceki 10 ohm ile 20 ohm (x koordinat düzlemi) arasında bir eğri çizerken pil ölçümünden sonraki kırmızı eğri 53 ohm ve 150 ohm arasındadır. Bu sonuca göre pil ölçümlerinden sonra iletkenliğin azaldığını ve kalın bir katı elektrot ara yüzeyi tabakası oluşturduğunu söylenebilir.



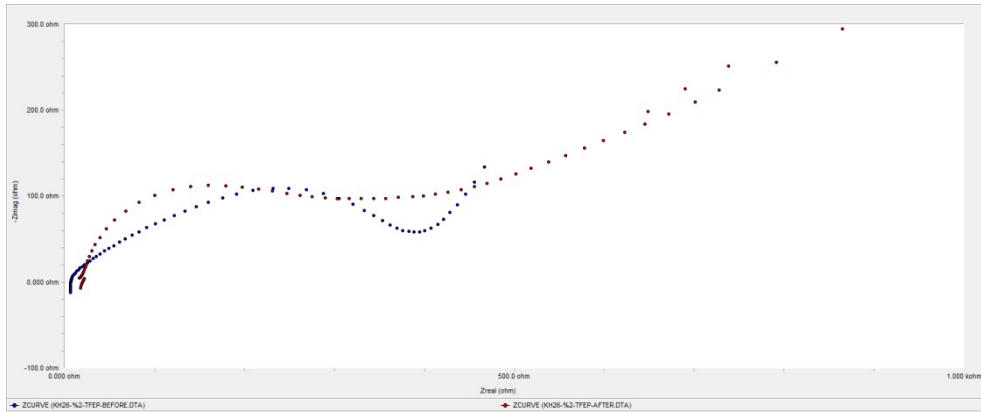
EK 3. 1M LiPF₆ tuzu içeren TFEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisinin farklı C oranlarındaki deşarj kapasitesi empedans grafiği (Şekil 4.7).



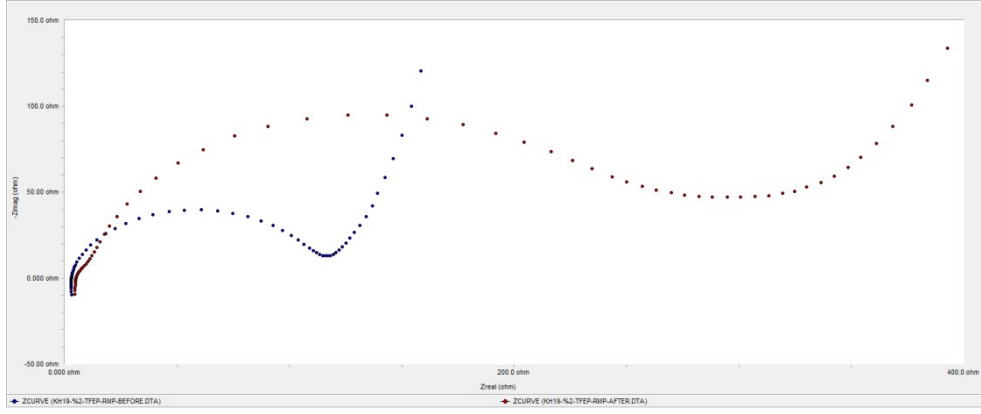
EK 4. %1 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisinin empedans grafiği (Şekil 4.8).



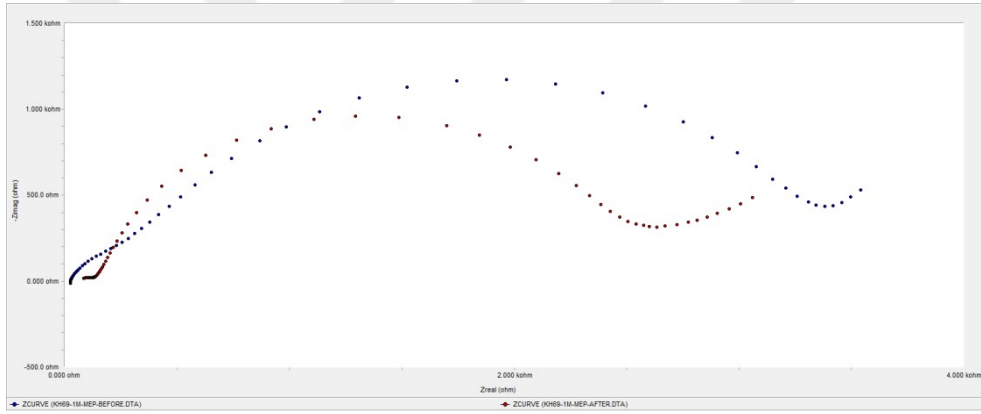
EK 5. %1 TFEP içeren 1M LiPF₆ EC:DEC (1:1) çözeltisinin farklı C değerlerindeki empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.9).



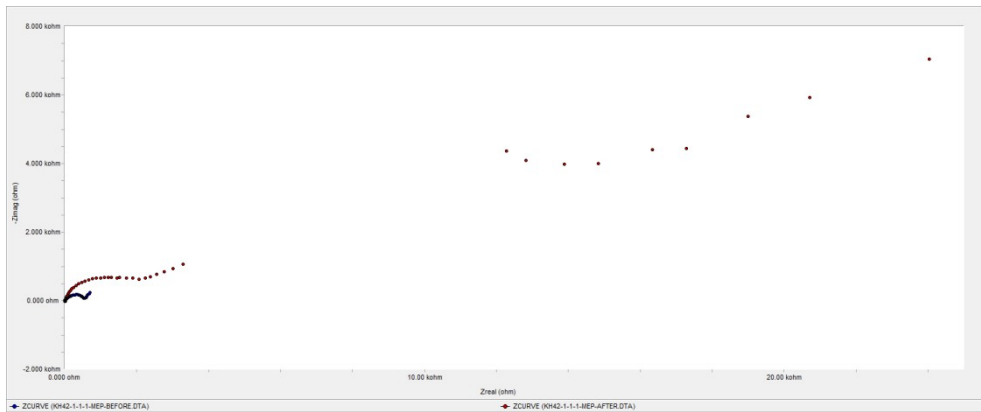
EK 6. %2 TFEP içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.10).



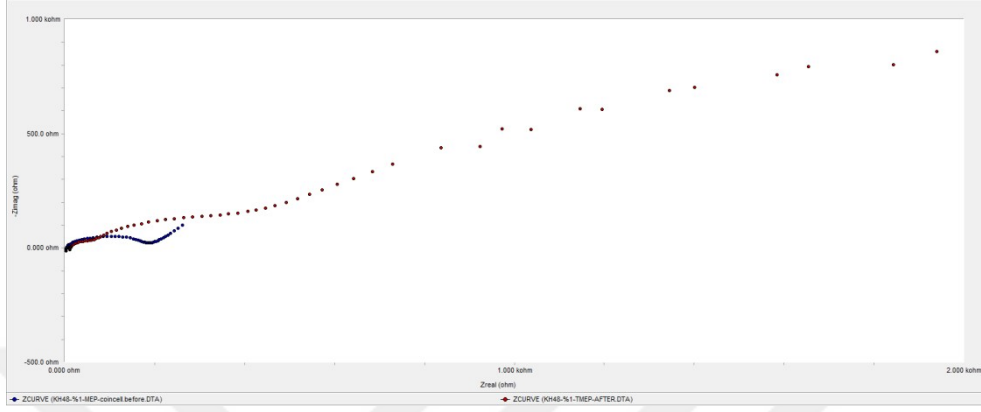
EK 7. %2 TFEP içeren 1M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisinin farklı C değerlerinde empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.11).



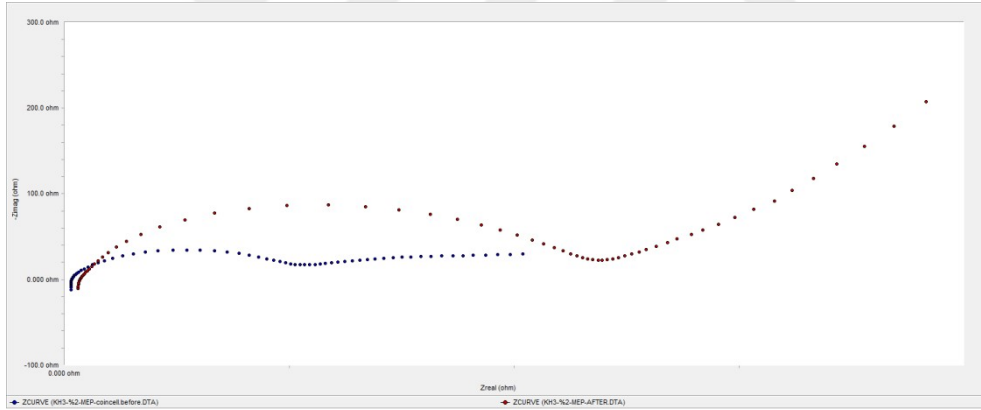
EK 8. 1M LiPF₆ tuzu içeren TMEP çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.15).



EK 9. 1M LiPF₆ tuzu içeren TMEP:EC:DEC (1:1:1) çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.16).



EK 10. %1 TMEP içeren 1M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.17).



EK 11. %2 TMEP içeren 1M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi empedans ölçüm grafiği (Şekil 4.18).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : GÜNDÜZ, Burak

Uyruğu : T.C.

Doğum Tarihi ve Yeri: 30.10.1991 ANKARA

e-mail : burak.gndz@hotmail.com

Eğitim

Lise : Mamak Lisesi

Lisans : Ahi Evran Üniversitesi

Yüksek Lisans : Ahi Evran Üniversitesi

Lisans Tezi :

Yüksek Lisans Tezi : METİL, METOKSİETİL VE TRİFLOROETİL
FOSFATLARIN LİTYUM İYON PİLLERİNDE ELEKTROLİT İÇERİSİNDE
KULLANIMI

Yabancı Dil : İngilizce