

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

**LİTYUM HAVA PİLLERİ İÇİN Ag/Mg KATKILI ANOT  
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hasan ALGÜL**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZ. MÜH.**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP**

**Ocak 2015**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

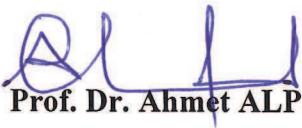
LİTYUM HAVA PİLLERİ İÇİN Ag/Mg KATKILI ANOT  
MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

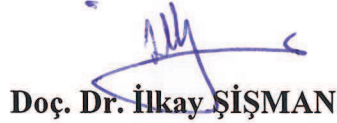
Hasan ALGÜL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZ. MÜH.

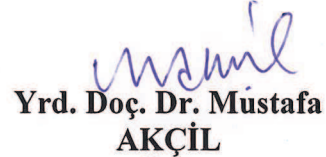
Bu tez 05/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Ahmet ALP

Jüri Başkanı

  
Doç. Dr. İlkay ŞİŞMAN

Üye

  
Yrd. Doç. Dr. Mustafa  
AKÇİL

Üye

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgisinden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleriyle örnek edindiğim, birlikte çalışmaktan onur ve şeref duyduğum ve ayrıca katkılarını, desteğini ve tecrübesini asla esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet ALP'a sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Yapmış olduğum çalışmalarında bana olan her türlü desteği esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmama olan manevi katkılarından dolayı değerli hocalarım çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Mustafa AKÇİL'e, Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e, Araş. Gör. Mahmud TOKUR'a, Araş. Gör. Mehmet UYSAL'a, Uzman Tuğrul ÇETİNKAYA'ya, Öğretim Gör. Harun GÜL'e, Araş. Gör. Muhammet KARTAL'a, Araş. Gör. Özgür CEVHER'e, Araş. Gör. Ubeyd TOÇOĞLU'na, Uzman Fuat KAYIŞ'a, Şeyma ÖZCAN'a, Aslıhan ERDAŞ'a, Deniz NALCI'ya, Murat KAZANCI'ya ve tüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

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

Her zaman sevgi, hoşgörü ve güvenlerini göstererek desteklerini esirgemeyen annem Nesibe ALGÜL'e, babam Hüseyin ALGÜL'e, kardeşim Esra ZEYBEK'e, çok kıymetli dostlarım Yiğit AKYÜZ ve Tufan TEKER'e teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ .....	xi
ÖZET .....	xii
SUMMARY .....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ .....	3
BÖLÜM 3.	
LİTYUM HAVA PİLLERİ .....	11
3.1. Lityum Hava Pillerinin Tarihsel Gelişim .....	11
3.2. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi .....	12
3.3. Lityum Hava Pillerinde Katot .....	13
3.4. Lityum Hava Pillerinde Elektrolit .....	15
3.5. Lityum Hava Pillerinde Anot .....	16
BÖLÜM 4.	
ANOT ÜZERİNDE DENDRİT OLUŞUMU VE ÖNLEMESİ .....	
4.1. Giriş .....	17
4.2. Lityum Dendrit Karakterizasyonu .....	18
4.2.1. Yüzey morfolojisinin karakterizasyonu .....	19

4.2.2. Yüzey film analizi .....	24
4.3. Lityum Dendrit Korunumu .....	27
4.3.1. Kararlı SEI oluşturarak lityum dendrit korunumu .....	27
4.3.1.1. Organik çözücülerin etkisi .....	28
4.3.1.2. Lityum tuzlarının etkisi .....	31
4.2.1.3. İşlevsel katkı malzemelerinin etkisi .....	32
4.2.2. Yüzey kaplaması ile lityum dendrit oluşumunun engellenmesi .....	35
4.2.3. Mekanik engellemeye lityum dendrit korunumu .....	37
4.2.3.1. Polimer elektrolitler .....	37
4.2.3.2. İnorganik iletken katı Li-iyon elektrolitler .....	38
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>41</b>
5.1. Nano Gümüş Partikül Sentezi Çalışmaları .....	41
5.2. Lityum-Gümüş ve Lityum-Magnezyum Kompozitlerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile Üretilmesi .....	41
5.3. Mekanik Olarak Alaşımlandırılmış Tozların Karakterizasyon Çalışmaları .....	42
5.3.1. Taramalı elektron mikroskopu .....	43
5.3.2. X-ışını kırınım (XRD) analizi çalışmaları .....	43
5.4. Elektrokimyasal Test Çalışmaları .....	45
5.4.1. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması .....	45
5.4.2. Galvanostatik şarj/deşarj analizler çalışmaları .....	46
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>47</b>
6.1. Lityum Anoda Gümüş İlavesinin Lityum Hava Pillerindeki Etkisi	47
6.1.1. Gümüş nano partiküllerinin üretimi .....	47
6.1.2. Lityum-gümüş alaşımlarının üretilmesi .....	49
6.1.3. Lityum gümüş alaşımlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri .....	51

6.2. Lityum Anota Magnezyum İlavesinin Lityum Hava Pillerindeki Etkisi .....	53
6.2.1. İlave edilen magnezyum tozlarının karakterizasyonu .....	53
6.2.2. Lityum magnezyum alaşımlarının üretilmesi .....	54
6.2.3. Lityum magnezyum alaşımlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri .....	55
BÖLÜM 7.	
ÖNERİLER .....	58
7.1. Sonuçlar .....	58
7.2. Öneriler .....	59
KAYNAKLAR .....	60
ÖZGEÇMİŞ .....	75

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$\lambda$	: Dalga Boyu
$\theta$	: Bragg açısı
$2\theta$	: Saçılım açısı
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
$\eta$	: Kristalizasyon aşırı potansiyeli
BDG	: Butil diglim
d	: Düzlemler arası mesafe
DMA	: N,N-dimetilasetamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EMITFSI	: 1-etil-3-metil imidazolyum-bis(triflorometilsülfonil)imid
EV	: Elektrikli araç
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
GDL	: Gaz difüzyon tabakası
i	: Akım
LiTFSI	: Lityum triflorometilsülfonilimid
m	: Kütle
mA	: Miliamper
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
NMP	: N-metil-2-pirolidon
OCV	: Açık devre potansiyeli
OER	: Oksijen yükseltgenme reaksiyonu
ORR	: Oksijen indirgenme reaksiyonu
PEO	: Polietilen oksit
Q	: İş çevrimi
SEI	: Katı-elektrolit arayüzü

SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
TEGDME	: Tetra etilen glikol dimetil eter
TPFPB	: Trispentaflorofenilboran
V	: Voltaj
Wh	: Watt.saat
Wh/kg	: Watt.saat/kilogram
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışınları difraksiyonu



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Geliştirilmiş pillerin durumu ve hedefi .....	2
Şekil 2.1.	Lityum iyon pillerin şematik gösterimi .....	5
Şekil 3.1.	Lityum hava pillerinin şematik gösterimi .....	13
Şekil 4.1.	Li-iyon pillerin şematik görünümü, (b) lityum metal pillerin şematik görünümü, (c) lityum dendritlerin tipik morfolojisi ve dendrit oluşumuna bağlı olarak oluşan problemler ve Kulombik verim .....	18
Şekil 4.2.	1C hızında bir kere şarj olmuş lityum pilin kesit görüntüsü, (b) 1C hızında bir kere şarj olmuş lityum pildeki lityum anodun yüzeyi, (c) 1C hızında bir kere şarj olduktan sonra lityum anot yüzeyinde birikmiş lityum .....	20
Şekil 4.3.	(a) 0,5 M LiAsF <sub>6</sub> /propilen karbonat (PC) çözeltileri lityum elektrodun (a)lityum biriktirme sonrası AFM görüntüsü (1x1 µm), (b) lityum sökülmesi sonrası AFM görüntüsü (1x1 µm) .....	21
Şekil 4.4.	Li birikimi ve çözünmesi sırasında Li elektrotlar morfolojisi ve hata mekanizması açıklaması .....	22
Şekil 4.5.	Siyah oklar iyonik sıvıyla çevrili bağımsız bir silikon nanorod göstermektedir, (b) Oklar nanorod Li adaların oluşumunu göstermektedir, (c) lityum fiberlerin büyümesini göstermektedir, (d) lityum fiberlerin büyüme ve kıvrılma oluşumu siyah oklarla işaretlenmiştir.....	23
Şekil 4.6.	(a) Bir simetrik lityum hücrenin şematik yapısı, (b) saf ve şarj edilmiş durumdaki lityumun tek boyutlu Li NMR spektrasıyla karşılaştırılması .....	24

Şekil 4.7.	(a) Saf, (b) şarjdan sonra lityum anodun Li 2D MRI x-y görüntüleri, (c) saf, (d) şarjdan sonra MRI analizleri ile bağıntılı SEM görüntüleri .....	25
Şekil 4.8.	Alkil karbonatlar ve DOL çözücülerin içindeki lityum elektrotun üstünde oluşan yüzey filminin şematik görünümü .....	30
Şekil 4.9.	Tadiran LiMnO <sub>2</sub> /Li AA hücrenin tipik çevrim ömrü davranışı ...	31
Şekil 4.10.	TEOS ile işlem görmüş lityum elektrodun kesit görüntüsü. (a) işlem görmemiş lityum, (b) kaplanmış lityumun yüksek büyütmede görüntüsü, (c) TEOS ile işlem görmüş lityumun 1000 s çözülme olduktan sonraki görüntüsü, (d) TEOS ile işlem görmüş lityumun 1000 s çözülme olduktan sonra 1000 s birikme olmuş görüntüsü .....	36
Şekil 4.11.	(a) Bir ara tabaka ile lityumu korumak için bir suya karşı kararlı bir katı elektrolit kullanımı (LMP= lityum metal fosfat), (b) PLE teknoloji ile bir lityum hava pilinin şematik gösterimi .....	39
Şekil 5.1.	Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskopu .....	43
Şekil 5.2.	Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi .....	44
Şekil 5.3.	Lityum hava pil hücresinin şematik gösterimi .....	45
Şekil 5.4.	Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan MTI-BST8 elektrokimyasal analiz cihazı .....	46
Şekil 6.1.	Farklı büyütme oranlarında gümüş nanopartiküllerin taramalı elektron mikroskop görüntüleri; (a)20.000, (b)30.000 büyütmede .....	47
Şekil 6.2.	Gümüş nano partiküllerinin XRD eğrisi. ....	48
Şekil 6.3.	Gümüş nanopartiküllerin farklı yönelmelerinin Scherrer formülasyonunun hesaplanmış ortalama tane boyutları .....	49
Şekil 6.4.	Farklı oranlarda gümüş ile alaşımlandırılmış lityum anot yüzeyinden alınmış SEM görüntüleri ve SEM görüntülerine ait Ag EDS haritalamaları; (a,d) Ag <sub>3</sub> , (b,e) Ag <sub>5</sub> , (c,f) Ag <sub>8</sub> .....	49
Şekil 6.5.	Farklı oranlarda gümüş içeren lityum gümüş alaşımlarının ve saf lityumun XRD paterni .....	50
Şekil 6.6.	Farklı oranlarda gümüş içeren lityum anotların elektrokimyasal şarj/deşarj davranışları; (a) saf, (b) Ag <sub>3</sub> , (c) Ag <sub>5</sub> , (d) Ag <sub>8</sub> .....	51
Şekil 6.7.	Ag <sub>3</sub> , Ag <sub>5</sub> ve Ag <sub>8</sub> kodlu anotlara ait pil çevrim performansları .....	52

Şekil 6.8.	Farklı büyütmelelerde magnezyum tozunun taramalı elektron mikroskop görüntüleri (a) 1000, (b) 2000, büyümede.....	53
Şekil 6.9.	Magnezyum tozuna ait XRD paterni .....	54
Şekil 6.10.	Farklı oranlarda gümüş ile alaşımlandırılmış lityum anot yüzeyinden alınmış SEM görüntüleri ve SEM görüntülerine ait Mg EDS haritlamaları; (a,d) Mg3, (b,e) Mg5, (c,f) Mg8 .....	54
Şekil 6.11.	Farklı oranlarda gümüş içeren lityum magnezyum alaşımlarının ve saf lityumun XRD paterni .....	55
Şekil 6.12.	Farklı oranlarda gümüş içeren lityum anotların elektrokimyasal şarj/deşarj davranışları; (a) saf, (b) Mg3, (c) Mg5, (d) Mg8 .....	56
Şekil 6.13.	Mg3, Mg5 ve Mg8 kodlu anotlara ait pil çevrim performansları ...	57

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Çeşitli pil sistemlerinin enerji yoğunlukları .....	8
Tablo 5.1.	Gümüş nano partikül sentezi için kullanılan çözeltiler ve içerikleri .....	41
Tablo 5.2.	Kompozitlerin kompozisyonu ve kodları .....	42

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum-Hava Pili, Anot Malzemeler, Mekanik Alaşım.

Benzinle kıyaslanabilir bir spesifik enerji yoğunluğu olan, oksijen kütlesi hariç  $11,5 \text{ kWhkg}^{-1}$  teorik spesifik enerjiye sahip lityum-hava pilleri büyük ilgi çekmektedir. Bu değerde yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip piller, gelişmiş elektrikli araçlar için güç kaynağı olma potansiyeline sahiptirler. Ancak lityum anot yüzeyinde dendrit oluşması nedeniyle çevrim verimliliğinin az olması gibi birçok zorlukla karşılaşmaktadır. Bu tezde lityum-hava pillerinde kullanılan lityumun gümüş ve magnezyum ile alaşımlandırılarak dendrit oluşumunu önlemek ve çevrim ömrünü ve kararlılığını artırmak amaçlanmıştır.

Lityum hava pillerinde kullanılan lityum anoda eklenen gümüş ve magnezyum miktarlarının elektrokimyasal davranışa etkisi özellikle incelenmiştir. Başlangıç malzemesi olarak ultra ince Li tozları ile gümüş ve magnezyum metalleri kullanılmıştır. Mekanik alaşımla yöntemi kullanılarak Li-Ag ve Li-Mg alaşımları üretilmiştir. Yüksek enerjili bilyalı öğütme oda sıcaklığında ve argon atmosferi altında yapılmıştır. Üretilen numunelerin fiziksel özellikleri X-ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Lityumun ve lityum alaşımlarının elektrokimyasal analizleri de Swagelok tipi hücrede elektrolit olarak TEGDME içerisinde  $1 \text{ M LiPF}_6$  tuzu, katot olarak GDL (gaz difüzyon tabakası) ve anot olarak üretilmiş olan Li-Ag ve Li-Mg tozları kullanılmıştır.

# DEVELOPMENT OF INCREASED CORROSION RESISTANCE ANODE MATERIALS FOR LITHIUM AIR BATTERIES

## SUMMARY

Keywords: Lithium-Air Battery, Anode Materials, Mechanical Alloying

Lithium-air batteries have attracted great interest due to theoretical specific energy of Li-air excluding oxygen is  $11.5 \text{ kWhkg}^{-1}$ , the value of which is comparable with that of gasoline/air device. This kind of battery which has as high as this energy density has the potential to be the power source for the advanced electric vehicles. However there are a lot of challenges, one of which is low cycleability of lithium-air batteries because of dendrite formation on top of the lithium anode. The aim of this thesis is to alloy lithium with silver and magnesium powders mechanically for suppressing dendrite formation and enhancing the cycleability and stability of lithium air batteries.

The effect amount of adding the silver and magnesium into the lithium anode especially on the electrochemical behavior of lithium anode for lithium-air batteries is investigated. Ultra-fine powders of the Li and silver or magnesium metals were used as starting materials. Li-Ag or Li-Mg alloys were synthesized as an anode material using mechanical alloying process. The high energy ball milling was performed under an argon atmosphere at room temperature. The physical characterizations of the produced anodes were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) methods. Electrochemical analysis of the lithium and lithium alloys were carried out by using a Swagelok-type cell with 1 M  $\text{LiPF}_6$  in TEGDME as electrolyte and GDL (gas diffusion layer) as cathode and produced Li-Ag and Li-Mg powders as anode.

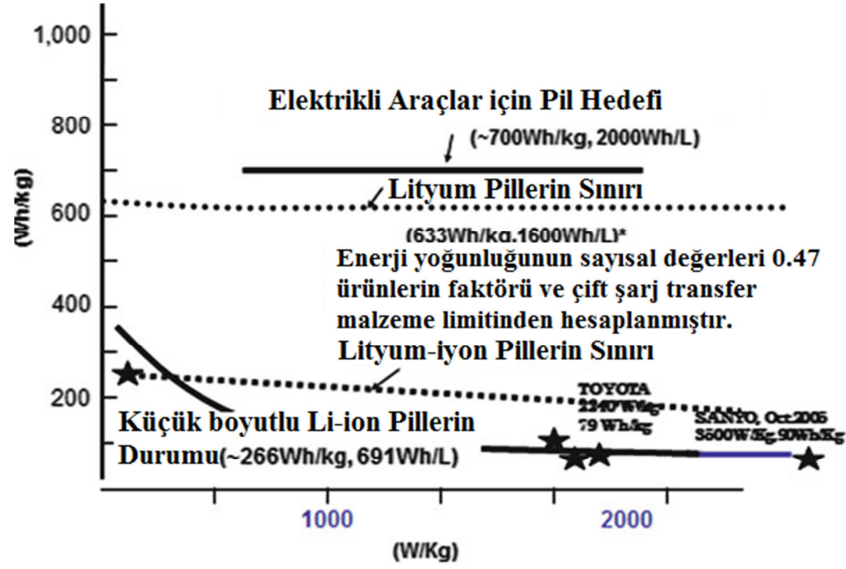
## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Küresel ısınma, sınırlı fosil yakıt kaynakları ve artan çevre kirlenmesi gibi sebeplerden ötürü, petrol ürünlerinin yerini alacak rüzgar, güneş enerjisi gibi temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları önceye nazaran daha fazla önem kazanmıştır. CO<sub>2</sub> emisyonu ve bunun sonucu olarak oluşan hava kirliliği; içten yanmalı motorlu araçların yerine, sıfır emüsyonlu elektrikli araçlar (EV) kullanılarak azaltılabilir. Bundan dolayı enerji depolama düşüncesi ve uygulaması son zamanlarda dünya çapında büyük bir önem taşımaktadır.

Piller çok çeşitli taşınabilir elektronik uygulamalar için, taşınabilirlikleri ve uygunlukları sayesinde enerji depolama aygıtları olarak ilgi görmektedirler. Lityum iyon pillerin telefon, diz üstü bilgisayar gibi çeşitli cihazlarda kullanımı başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Lityum iyon piller etkili bir şekilde ticarileşmiş olsalar da; düşük enerji depolama kabiliyetleri ve tamamen elektrikle kullanılan elektrikli araçlar gibi çok fazla enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyan uygulamalar için pahalı olmaları bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

Herhangi bir pilin gravimetrik enerji yoğunluğu (aktif malzeme ağırlığının kilogramı başına düşen Wh) anodik ve katodik yarı reaksiyonları arasındaki potansiyel farkı (volt olarak) ve malzemenin birim ağırlık başına depolanan şarj miktarı (ya da kapasite, mAh) baz alınarak hesaplanabilmektedir. Şekil 1.1 reaksiyon potansiyelleri ve seçilmiş pil yarı reaksiyonların gravimetrik kapasiteleriyle ilişkisini gösterilmektedir [1]. Her bir konfigürasyonun gravimetrik enerji yoğunlukları gravimetrik kapasitesinin ve tüm hücre reaksiyon potansiyellerinin ürünlerine eşittir. Buna katodik ve anodik redoks seviyeleri arasındaki potansiyel farkı örnek verilebilir. Son olarak geliştirilmiş LiCoO<sub>2</sub> ve LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> gibi lityum iyon katotları 500-600 Wh kg<sup>-1</sup> gibi bir teorik enerji yoğunluğuna sahiptirler; ancak, pratik enerji yoğunlukları, elektrolit, separatör, bağlayıcı gibi pilin diğer

bileşenlerinin ağırlıkları da hesaba katıldığında, bu değer %30-40'ı kadar bir enerji yoğunluğu değerlerine düşmektedir. Tüm bileşenlerin ağırlığı hesaba katıldığından en az  $500 \text{ Wh kg}^{-1}$  gibi bir enerji yoğunluğuna ihtiyaç duyan elektrikli araç uygulamaları için malesef bu değer de uygun değildir [2,3].



Şekil 1.1. Geliştirilmiş pillerin durumu ve hedefi [1]

Lityum hava pillerinde (Li-hava ya da  $\text{Li-O}_2$ )  $1500\text{-}2000 \text{ Wh/kg}_{\text{kato}}$ 'lık bir depolama öngörülmektedir ve böylece otomotiv uygulamaları için gelecek enerji depolama araçlarından biri olarak artan bir ilgiyle dikkat çekmeye başlamıştır.

Bu tezde özellikle elektrokimyasal tekniklerle lityum hava pillerini anlamak ve anlatmak, lityum hava pillerinin enerji depolama kapasitesine ve kararlılığına pratik olarak katkı vermeye çalışmak ve teorik olarak yapılabilir gözükse de henüz pratik olarak uygulaması söz konusu olmayan, dünyanın da üzerinde yeni yeni çalıştığı böyle bir pil uygulamasını gerçekleştirmek ve geliştirilmesine katkıda bulunmak amaçlanmaktadır.

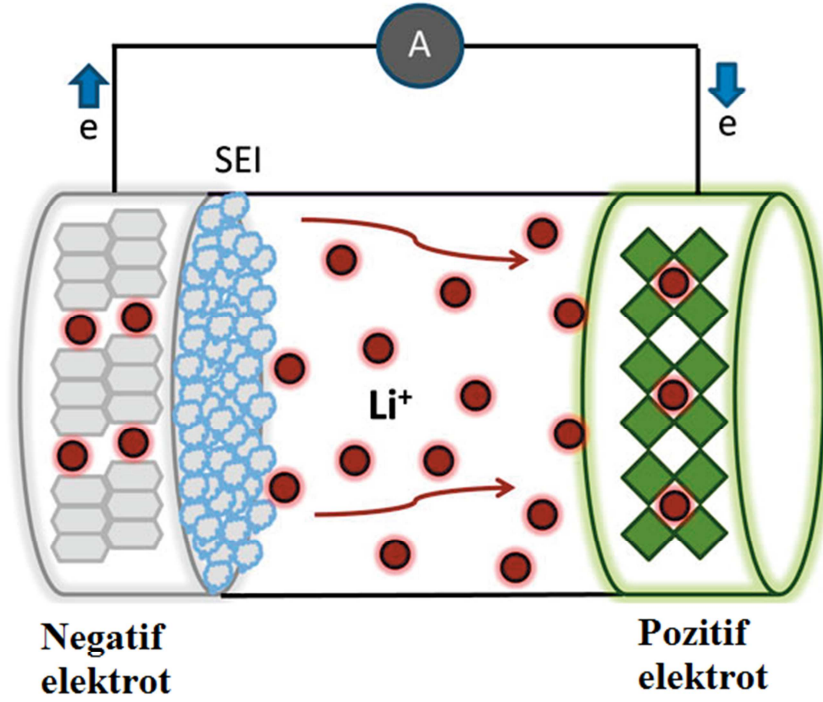


## BÖLÜM 2. ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Plante tarafından 1859'da pratik olarak kullanılabilen kurşun asit pillerinin keşfedilmesi [4], bir çok tipteki pil sistemlerinin de geliştirilmesine öncü olmuştur. Kurşun asit pillerinin enerji yoğunluğu, açık gerilim potansiyeli (OCV: 2,05 V) ve aktif malzeme kütesinden  $171 \text{ Wh kg}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. İlk pratik olarak kullanılan yenilenebilir pillerin hücre performansı son yüzyılda büyük ölçüde geliştirilmiş ama taşınabilir elektrikli cihaz ve araçlar (EV'ler) için tamamen yeterli olamamıştır. Kurşun asit pilli bir EV'nin sürüş mesafesinin tamamen şarjlı olmasına rağmen 100 km den daha az olduğu ölçülmüştür.

Nikel metal hibrid yenilebilir piller 1989'da ticari olmaya başlamıştır. Bu piller bir hidrojen emici metal alaşım anot, bir nikel oksihidroksit katot ve bir potasyum hidroksit elektrolit içerirler. 1 kWh'lık modülün enerji yoğunluğu  $60 \text{ Wh kg}^{-1}$  ( $150 \text{ Wh L}^{-1}$ ) civarındadır. Volumetrik enerji yoğunlukları kurşun asit pillerden daha yüksektir ve bu sistem mükemmel bir çevrim ömrü göstermiştir. Aynı zamanda bu sistem Toyota Motors tarafından EV için kullanılmıştır. Tamamen şarj edilmiş nikel metal hibrid yenilebilir pil ile saatte 72 km hızla 178,5 km'lik bir sürüş yapılabilmektedir. Ama pilin toplam ağırlığı 451 kg'lara kadar ulaşmış olup bu da aracın toplam ağırlığının %30'u civarındadır. Nikel metal hibrid piller hali hazırda dünya çapında kullanılmaktadır. 1991'de Sony firması lityum iyon pilleri ilk olarak ticarileştirmiştir. Bu tip piller lityum interkalasyon bileşenlerinin hem pozitif hem de negatif elektrot malzemesi olarak kullanılması nedeni ile benzersizdir. Pozitif elektrot malzemesi tipik olarak  $\text{LiCoO}_2$  gibi katmanlı yapıdaki metal oksitler, negatif elektrot malzemesi ise tipik olarak grafitik karbondur. Küçük boyuttaki hücreler için ilk lityum iyon pillerin spesifik enerji yoğunlukları  $100 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'den daha azken, son zamanlarda  $200 \text{ Wh kg}^{-1}$  civarına kadar ulaşmıştır. 1992'de Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya EV uygulamaları için yüksek enerji yoğunluğuna sahip pilleri geliştirmek için bir proje başlattılar. A.B.D. projesinin (USBAC Projesi) ilk etabında,

nikel metal hibrid, lityum sülfür, lityum demir sülfid, lityum iyon ve lityum polimer piller gibi bir çok tipteki piller yüksek enerji yoğunluğuna sahip pil için aday olarak incelenmiş ve daha sonra lityum polimer pillere odaklanılmıştır. USBAC projesinin uzun dönem amacı 1/3 C hızında 200 Wh kg<sup>-1</sup> ve 300 Wh kg<sup>-1</sup> spesifik enerji yoğunluğuna ve 400 Wh kg<sup>-1</sup> güç yoğunluğuna sahip pilleri başarılı bir şekilde üretmekti. Lityum polimer pillerin enerji yoğunlukları bu projeyle bir 2,2 kWh modülü için 155 Wh kg<sup>-1</sup>'lara kadar geliştirilmiştir [5]. Bu polimer pil bir lityum metal anot, bir vanadyum oksit katot ve polietilen oksit (PEO) bazlı bir polimer elektrolit içermektedir. Japonya'da, lityum iyon piller New Sunshine Programı ile EV ler için ana odak noktası oldu. 3 kW kg<sup>-1</sup> spesifik enerji yoğunluğu hedefi 150 Wh kg<sup>-1</sup> ve 300 Wh L<sup>-1</sup> ve güç yoğunluğu hedefi de 400 Wh kg<sup>-1</sup> idi. 10 yılı aşkın geliştirme çalışmaları sonucunda hedeften daha küçük bir değer olan 252 WhL<sup>-1</sup>'lik bir spesifik volumetrik enerji yoğunluğuyla spesifik kütle enerji yoğunluğu hedefi başarıyla sonuçlandırıldı. EV piller için pil malzemeleri ticari lityum iyon piller için hemen hemen hepsinde aynıdır. EV'ler için pillerin geliştirilmesinin üçüncü aşamasında, aşılması zor olan 700 Wh kg<sup>-1</sup> ve 2000 Wh kg<sup>-1</sup>lık bir hedef New Energy ve Industrial Technology Development Organization of Japan (NEDO) tarafından 2006 yılında önerilmiştir. Bu enerji yoğunluğu dâhili dönüştürme motorlarıyla karşılaştırıldığında, sürüş mesafesi gibi özellikleri tamamen şarj edilmiş bir pille aynıdır. Ancak birincil piller dahil, yüksek enerji yoğunluklu piller istenen özelliklerde henüz geliştirilememiştir.



Şekil 2.1. Lityum iyon pillerin şematik gösterimi [6]

Pillerin enerji yoğunlukları elektrot malzemeleri tarafından domine edilirler. Lityum iyon piller için birçok elektrot ikilisi mevcuttur. Yüksek bir enerji yoğunluğu düşük potansiyelli yüksek kapasiteli anot ve yüksek potansiyelli yüksek bir kapasiteli bir katot tarafından sağlanır. Yüksek kapasiteli anot malzemeleri için birçok seçenek mevcutken; yüksek kapasiteli katot malzemesi bulmak zordur. Bundan dolayı, lityum iyon pillerinin kapasiteleri katot malzemeleri tarafından kısıtlanmaktadır ve lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu sınırı  $250 \text{ Wh kg}^{-1}$  civarında kabul edilmektedir. Yüksek enerji yoğunluklu lityum iyon pilleri elde etmek için Li-M-O sistemin de çok değerlikli M türleriyle yeni tip katot malzemelerini araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır.  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  malzemelerindeki M türünün valansı  $\text{M}^{+1}$ 'den  $\text{M}^{+2}$ 'ye değiştiğinde, yüksek kapasiteli bir anot ile eşleştirildiğinde  $600 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'lık bir enerji yoğunluğu elde edilebilir. Örnek olarak  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_8$ 'deki  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ 'e indirgendiği zaman  $\text{LiCoO}_2$  kapasitesinden 3 kat daha yüksek olan  $400 \text{ mAh g}^{-1}$ 'lik bir kapasite elde edilir, ancak  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_8$ 'in dezavantajı çevre dostu bir malzeme olmamasıdır [7]. Günümüzde mobil telefonlar için kütle bazlı olarak üretilmiş küçük boyutlu lityum iyon pillerdeki en yüksek enerji yoğunluğu  $266 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'dir. Bu lityum iyon pillerin aktif malzeme külesine göre hesaplanmış spesifik enerjileri ise  $400 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'dir.

Spesifik enerji yoğunluğu genellikle spesifik güç yoğunluğuna bağlıdır. Şekil 1.1 ticarileştirilmiş lityum iyon pillerin spesifik enerji yoğunluğu spesifik güç yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Spesifik enerji yoğunluğu güç yoğunluğunun artmasıyla birlikte büyük bir ölçüde düşmektedir ve EV'lerde kullanılmak için üretilen büyük boyuttaki lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu yaklaşık olarak  $100 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'dir. Nissan Motors tamamen şarj edildiğinde 200 km'lik bir sürüş mesafesi alabilen bir lityum iyon pil üretmiş, fakat klima kullanıldığı zaman bu mesafe düşmektedir. Pil kapasitesi 24 kWh ve pilin ağırlığı toplam aracın ağırlığının yaklaşık olarak %15'i kadardır. Bu sürüş mesafesi içten yanmalı motorlu araçlarla kıyaslandığı zaman çok kısadır. Bir pilin enerji yoğunluğunun içten yanmalı motorlarla karşılaştırılabilmesi için yaklaşık olarak  $700 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'lik bir değerde olması gerekmektedir. Ancak, ticari olan lityum iyon pillerin enerji yoğunluk aralığı ve hedefi çok daha yüksektir. Bu nedenle, EV uygulamaları için bu lityum iyon pillerin ötesinde daha yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip piller geliştirilmelidir.

Yüksek enerji yoğunluklu piller, aralarında yüksek potansiyel fark bulunan yüksek kapasiteli anot ve katot malzemelerinin bir kombinasyonu kullanılarak elde edilebilir. Hesaplanmış en yüksek spesifik enerji yoğunluğu olan  $6,347 \text{ Wh kg}^{-1}$  flor-lityum çiftiyle elde edilmiştir. Ancak, bu çift flor gazını kontrol etmenin zor olmasından dolayı çalışılmamıştır. Yaklaşık olarak  $360 \text{ Wh L}^{-1}$ 'lik enerji yoğunluğuna sahip olan bir lityum karbon flor birincil pilin ticari olarak satılması 1971 yılında Panasonic tarafından gerçekleştirilmiştir. Ancak bu sisteme sahip yenilenebilir bir pil henüz geliştirilememiştir. Hesaplanmış en yüksek ikinci enerji yoğunluğuna sahip pil lityum hava ikilisine aittir. Reaksiyon 2.1'e göre 2,96 V açık gerilim potansiyelinden (OCV) deşarj durumu için hesaplanmış spesifik enerji yoğunluğu  $3458 \text{ Wh kg}^{-1}$  ve  $4170 \text{ Wh L}^{-1}$ 'dir.



Diğer ihtimal yüksek spesifik enerji yoğunluğuna sahip çift lityum sülfür çiftidir. 2,2 V'luk bir hücre voltajında, reaksiyon 1.2'ye göre hesaplanmış spesifik enerji yoğunluğu  $2566 \text{ Wh kg}^{-1}$  ve  $4260 \text{ Wh L}^{-1}$ 'dir.



Tablo 2.1’de şimdiye kadar geliştirilmiş yada hala geliştirilme aşamasında olan çeşitli yenilenebilir pillerin teorik ve ölçülmüş (uygulamalı olarak) spesifik enerji yoğunlukları gösterilmektedir. Lityum sülfür piller 40 yıldan uzun süredir yaygın olarak araştırılmaktadır [7, 8]. Sion Power 350 Wh kg<sup>-1</sup> değerinden yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir pili bildirmiştir [9]. Lityum sülfür piller için hesaplanmış pratik enerji yoğunluğu dönüştürme verimi 0,13 iken, bu değer 0,26 ila 0,63’lük verime sahip olan lityum iyon pillerle karşılaştırıldığında düşüktür. Lityum sülfür pillerin düşük dönüşüm verimliliği sülfürün yüksek direnci ve katodun içerisine ilave edilen yüksek orandan iletken ilaveler yüzünden Li<sub>2</sub>S reaksiyon ürününden ötürü meydana gelmiş olabilir. Ancak, lityum sülfür piller enerji yoğunluğu bakış açısından dolayı oldukça ilgi çeken piller olmasına rağmen, ticari olarak kullanılabilmesi için çözülmeyi bekleyen kendi kendine yüksek oranda deşarj olması ve zayıf çevrim performansı gibi birçok problemi vardır. Ayrıca, çinko hava pilleri hesaplanmış yüksek spesifik enerji yoğunluğu ve özellikle yüksek spesifik volumetrik enerji yoğunluğu göstermektedirler. Bu tip piller EV’ler için bir enerji kaynağı olarak Japonya’da yaygın olarak çalışılmıştır. Çinko hava pillerinin enerji yoğunluğu, 10 Wh kg<sup>-1</sup>’den 180 Wh kg<sup>-1</sup> a geliştirilmiştir [10]. Dönüşüm verimi 0,16 kadar düşüktür, bundan dolayı daha yüksek enerji yoğunluklu piller daha detaylı çalışmalarla geliştirilebilirler. Ancak, bu piller şarj ve deşarj işlemleri sırasında yüksek aşırı gerilim ve %50’den daha az bir enerji verimi göstermektedirler. Bu enerji kaybı EV uygulamaları için çok uygun olmadığından dolayı geliştirilmelidir.

En yüksek spesifik enerji yoğunluğuna sahip piller lityum hava pillerinden beklenmektedir. Çünkü uygun anot ve katot çifti aralarından hesaplanmış en yüksek spesifik enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum hava yenilenebilir pil konsepti 1996 yılında Abraham ve Jang tarafından geliştirilmiştir [11]. Ticari olarak kullanılmak üzere lityum hava pilleri henüz geliştirilememiş, bu yüzden uygulamalı spesifik enerji yoğunlukları hesaplanamamıştır. Ancak, hücre voltajı ve aktif malzemenin ağırlığı ve hacmi kullanılarak gerçekleştirilebilir lityum hava pillerinin hesaplanmış enerji yoğunluğunu öngörmek önemlidir. Hesaplanmış enerji yoğunluğundan, uygulanabilir enerji yoğunluğu lityum sülfür ve çinko hava pillerinden elde edilen

0,13 değerindeki dönüşüm veriminden daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Lityum hava pilinin spesifik enerji yoğunluğu şarj aşamasındaki lityum atomlarının kütlesi baz alınarak hesaplandığında  $11430 \text{ Wh kg}^{-1}$ 'lik bir spesifik enerji yoğunluğu verir. Ancak pil deşarj olurken kullandığı oksijeni atmosferden tedarik eder. Atmosferden tedarik edilen oksijenin de ağırlığı katıldığı zaman, toplam kütlede bir artış söz konusu olur. Bundan dolayı oksijen kütlesi spesifik enerjiyi hesaplariken toplam kütleyle dahil edilmelidir.

Tablo 2.1 Çeşitli pil sistemlerinin enerji yoğunlukları [1]

Sistem	Spesifik kütle enerji yoğunluğu (Wh/kg)			Spesifik hacim enerji yoğunluğu (Wh/L)	
	Hesaplanmış	Pratik	Dönüşüm verimliliği <sup>a</sup>	Hesaplanmış	Pratik
Li/O <sub>2</sub>	3,458	?		6,170	?
Li/S	2,566	350 <sup>1</sup>	0.128	4,260	350 <sup>1</sup>
Zn/air	1,086	180 <sup>2</sup>	0.166	6,091	208 <sup>2</sup>
C/LiCoO <sub>2</sub>	387	100 <sup>3</sup>	0.258	1,015	150 <sup>3</sup>
		245 <sup>4</sup>	0.633		585 <sup>4</sup>
M-H/NiOOH	180	63 <sup>5</sup>	0.35		142 <sup>5</sup>
		58 <sup>6</sup>	0.32		84 <sup>6</sup>
Pb/PbO <sub>2</sub>	171	60.6	0.35	370	108

<sup>a</sup> Pratik/hesaplanmış enerji yoğunluğu yak. 5 Wh, <sup>2</sup>120 Wh, <sup>3</sup>375 Wh, <sup>4</sup>12 Wh, <sup>5</sup>1.14 Wh, <sup>6</sup>336 Wh

Sulu ve susuz olmak üzere iki tip lityum hava pili geliştirilmiştir. Susuz lityum hava pil sisteminde, iki hücre reaksiyonu oluşmaktadır; bunlar sırasıyla Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Li<sub>2</sub>O ürünlerini veren Reaksiyon 2.1 ve 2.3'teki reaksiyonlardır.



Reaksiyonların standart tersinir hücre potansiyeli Reaksiyon 2.1 ve 2.3 için sırasıyla 2,96 V ve 2,91 V'tur [12]. Reaksiyon 2.3'ten hesaplanmış enerji yoğunluğu Reaksiyon 1.1'den daha yüksektir; ancak susuz lityum hava pilleri için enerji yoğunluğu Reaksiyon 2.1 den hesaplanmaktadır. Sulu lityum hava sistemlerinde, hava katodunda su molekülleri redoks reaksiyonuna katılırlar.



Hücre voltajı çözelti içerisindeki  $\text{OH}^-$  konsantrasyonuna bağlıdır ve doğal çözelti içerisinde 3.86 V'tur. Ancak,  $\text{OH}^-$  konsantrasyonu deşarj ile artmaktadır. LiOH doyurması (saturation), yaklaşık olarak %5 deşarj derinliğine tekabül eden 5,3 M  $\text{L}^{-1}$ 'e ulaşır. Reaksiyon ürünü elektrolit içerisinde ve katot üzerinde birikir. Doğal bir çözelti ile sulu lityum hava pillerinde oluşan açık gerilim potansiyeli (OCV), hesaplanmış OCV ile benzer olan 3,75 V'tur ve LiCl ve LiOH ile doyurulmuş bir çözeltinin OCV'i LiOH reaksiyonu önlemek için LiCl'ün doyurulduğu 3,0 V civarındadır [13]. Sulu sistemler için spesifik enerji yoğunluğunun hesaplanması 3,0 V açık gerilim potansiyeli ve LiOH'in kristalin su ile çökmesinden dolayı LiOH.H<sub>2</sub>O oluşumu baz alınarak yapılmalıdır. 3,75 V açık gerilim potansiyelden (LiOH/doğal sulu çözelti/hava) ve LiOH reaksiyon ürününden hesaplanan spesifik enerji yoğunluğu; susuz elektrolitten hesaplanandan daha yüksek bir değer olan 4200 Wh  $\text{kg}^{-1}$ 'dir. Susuz sistemlerin kütle ve hacim spesifik enerji yoğunlukları, karbon anot kullanılan ticari lityum iyon pillerinden 8 kat, LiCoO<sub>2</sub> anot kullanılan ticari lityum iyon pillerinden 2-3 kat daha yüksektir. Sulu sistemlerin spesifik kütle enerji yoğunlukları ticari lityum iyon pillerinden neredeyse 5 kat daha yüksektir. Sulu sistem aynı zamanda spesifik kütle enerji yoğunluğu göz önüne alındığında lityum iyon piller üzerinde bir avantaja sahiptir. Fakat spesifik hacim enerji yoğunluğu lityum iyon pillerin sadece iki katıdır. Spesifik hacim enerji yoğunluğu 275 mAh  $\text{g}^{-1}$  olan Li/MO<sub>2</sub> hücrelerden daha düşüktür. Bazı yazarlar bu durumu lityumun çevrimsel veriminin %100'den daha düşük olması, lityum anodun normalden 3 kat daha fazla şarj edilmesi gerektiğinden dolayı olduklarını savunmaktadırlar [14]. Hesaplanmış enerji yoğunluğu ve özellikle hacim başına düşen enerji yoğunluğu, fazla lityum şarjıyla düşmektedir. Yüksek enerji yoğunluklu pillerde en çok ilgi çeken uygulamalar volumetrik enerji yoğunluğunun önemli olduğu EV'lerdir. 3 kat daha fazla lityum anotlu susuz ve sulu lityum hava pillerinin volumetrik enerji yoğunlukları lityum iyon pillerle kıyaslanabilir. Böylelikle, lityum elektrodun ya da onun yerine geçebilen herhangi bir alternatif bir elektrodun çevrim veriminin geliştirilmesi lityum hava pillerinin spesifik enerji yoğunluklarını maksimuma çıkarmakta anahtar bir rol oynamaktadır [15]. Metalik lityum yüksek teorik spesifik kapasitesi (3860 mAh  $\text{g}^{-1}$ ) ve yüksek negatif potansiyelinden (-3,05 V) dolayı lityum hava pilleri için önemli bir anot adaydır. Buna rağmen, metal lityum anodun kullanımı, lityum birikme prosesinde dendrit büyümenin meydana gelmesinden

dolayı sınırlıdır [16]. Lityum anoda tek alternatif 2012 mAh g<sup>-1</sup>'lik yüksek spesifik kapasiteye sahip olan Li<sub>4,4</sub>Si'dir [17]. Lityum hava pillerinin hesaplanmış volumetrik enerji yoğunlukları silisyum anot kullanılarak geliştirilmiştir. Susuz sistemde anot malzemesi olarak kullanılan silisyumun volumetrik enerji yoğunluğu lityum iyon pillerinkinden 3 kat daha yüksekken, sulu sistemlerde bu enerji yoğunluğu lityum iyon pillerinin sadece 2,5 katıdır. Lityum hava pillerinin bu yüksek spesifik kütle ve hacim enerji yoğunlukları araştırma faaliyetleri için teşvik edici bir unsurdur.



## BÖLÜM 3. LİTYUM HAVA PİLLERİ

Tüm pil türlerinde kullanılan çeşitli metallerin elektrokimyasal eşdeğerlikleri (ki bu elektrik enerjisinin miktarının göstergesidir)  $Li > Al > Fe > Zn$  sıralaması şeklindedir. Lityum hava pilleri artmış spesifik kapasite bakımından metal/hava kombinasyonları arasında en çok ilgi çeken pil türü olmaktadır.

### 3.1. Lityum Hava Pillerinin Tarihsel Gelişimi

Lityum hava pili konsepti ilk olarak Lockheed tarafından sulu alkalin bir elektrolit kullanılarak ortaya çıkmıştır [18]. Bu piller, lityumun su ile hızlı bir reaksiyon verdiği içi büyük bir güvenlik kaygısı göstermiş ve bu konsept 1980'lerin sonuna kadar terk edilmiştir [10,19]. Alternatif bir metot Abraham ve Jiang tarafından susuz bir elektrolit kullanılarak önerildi [11]. Bu metotta deşarj ürünleri olan  $Li_2O_2$  ve  $Li_2O$  elektrolitte çözülemez ve katodun boşlukları içerisinde birikip tabaka oluştururlar. Bu durum katotta bulunan boşlukların deşarj reaksiyonu ürünleri tarafından tıkanmasıyla sonuçlanır [20]. Kowalck ve arkadaşları katot kısmında sulu elektrolit ve anot kısmında susuz elektrolit kullanılan ikili elektrolitin kullanıldığı bir sistem önerdiler [21]. Bu uygulama uzun çevrim ömrü açısından büyük bir avantaja sahip olmasına rağmen, sulu elektrolitlerle karşılaştırıldığında elektrolit tüketimi ve düşük kapasitenin elde edilmesi sorunlarıyla karşı karşıyadır [22]. Bu durum sulu elektrolit pil sistemlerinde, elektrolitin oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarında yer alması (çalışmasının yapısal bir yönü) ve böylece pilin deşarj prosesi sırasında tüketilmesinden dolayı olmaktadır. Susuz elektrolit ile çalışan pillerle kıyaslandığında, (elektrolit ağırlığının artmasından dolayı) oldukça daha fazla miktarda elektrolite gereksinim duyulur. Bu durum da sulu elektrolit ile çalışan lityum hava pillerinin spesifik kapasitesinin düşmesine yol açar [23]. Ancak, susuz elektrolit sistemlerinde, deşarj ürünü ve elektrolit arasında meydana gelen bazı arzu

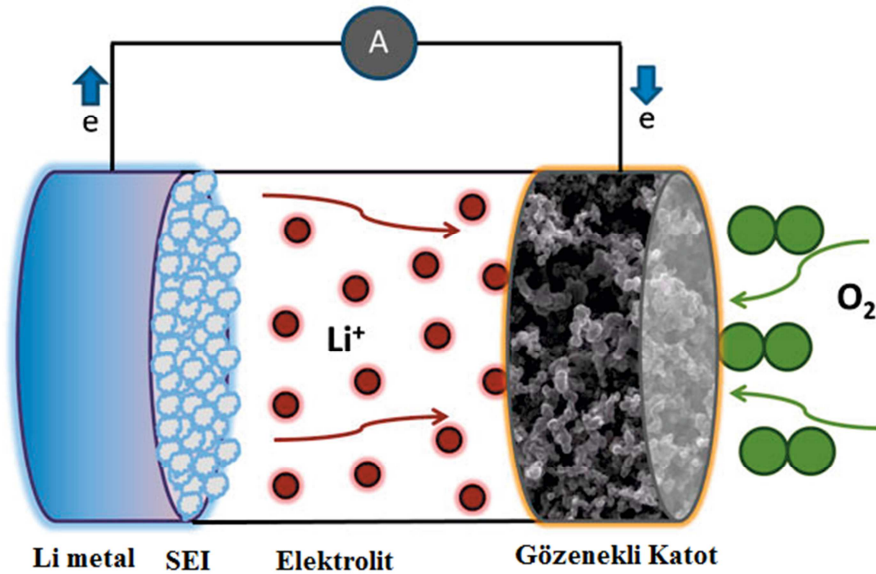
edilmeyen yan ürün reaksiyonların olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak bu reaksiyonların sulu elektrolit sistemlerinden daha az olması muhtemeldir [24,25].

Aksine susuz lityum hava pillerinin reaksiyon mekanizmasının yapısal bir yönü olmasından ziyade, bu yan reaksiyonlar pilin çalışması sırasında şarj transfer kinetiğinin uygun bir düzeyde tutulması yeteneğine bağlıdır [26]. Susuz lityum hava pilleri hala sulu elektrolit bazlı pillere tercih edilen bir alternatif olarak büyük bir ilgi görmektedir.

### 3.2. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi

Lityum hava pilleri hava yerine sadece saf oksijen kullanıldığı zaman lityum oksijen ( $\text{Li}/\text{O}_2$ ) pilleri olarak da adlandırılırlar. Çalışma mantıkları aynıdır ve bazen lityum hava yada lityum oksijen birbirinin yerine geçmektedir. Lityum hava pillerinin tek farkı, nem ve  $\text{CO}_2$  girişini önleyen bir membran kullanılmasıdır. Aksi takdirde, bu membran kullanılmaz ise, lityum ve suyun tehlikeli reaksiyonu (hidroksit oluşumu) ve  $\text{CO}_2$ 'in elektrolit ile reaksiyonu ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  oluşması) vuku bularak, pilin elektrokimyasal performansı zarar görür [27]. Çoğu araştırmacı bu pillerin elektrokimyasal performansını geliştirmek adına  $\text{Li}/\text{O}_2$  pilleri üzerinde uğraşmışlardır [20,26,28,29].

Lityum hava pilleri bir lityum anot, karbon bir hava katot ve susuz elektrolit ile ıslatılmış cam mikrofiber bir seperatörden oluşur. Aktif katot malzemesi atmosferden elde edilen  $\text{O}_2$ 'dir ve karbon sadece  $\text{O}_2$ 'nin katalitik indirgenmesi ve deşarj ürünlerinin birikmesi için bir alan olarak hareket eder. Deşarj prosesinde,  $\text{Li}^+$  iyonları dış devreden gelen elektronlarla ve havadan gelen  $\text{O}_2$  ile birleşerek poroz  $\text{O}_2$  elektrodunda  $\text{Li}_2\text{O}_2$  oluştururlar [29]. Şarj sırasında ise, deşarj sırasında oluşan bu  $\text{Li}_2\text{O}_2$  bileşeni  $\text{Li}$  ve  $\text{O}_2$  olarak ayırır.



Şekil 3.1. Lityum hava pillerinin şematik gösterimi [5]

Deşarj sonunda, poroz yapıdaki  $O_2$  katodunda deşarj ürünleri oluşur [30]. Bu sebepten dolayı, hem elektrolit difüzyonu hem de deşarj ürünlerinin birikmesine izin veren uygun gözenek boyutlu ve hacimli yüksek mezaporoz katot malzemesi yüksek deşarj kapasitesi elde etmek için gereklidir [31]. Poroz karbon, uygun olarak poroz karakterini düzenleme yeteneğinden dolayı seçilmektedir [29]. Ancak, katot malzemeleri genellikle karbon kadar bağlayıcı ve katalistin de kullanıldığı kompozit bir malzemedir [28-32]. Bağlayıcı, karbon, katalist, separatör ve elektrolitin seçimi ve özellikler lityum hava pillerinin elektrokimyasal performansını belirlemede hayati bir rol oynamaktadır [28,32-34].

### 3.3. Lityum Hava Pillerinde Katot

Lityum hava pillerinde katot deşarj reaksiyon ürünlerinin depolandığı gözenekli yapıda olan elektrotlardır. Susuz elektrolit sistemlerde, deşarj reaksiyonun kinetikleri olan oksijen çözünürlüğünün ve difüzyon katsayısının küçük olmasından dolayı, düşük deşarj hızında, oluşan  $Li_2O_2$  miktarı ve dolayısıyla hücrenin deşarj kapasitesi; katot malzemesinin yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı gibi porozite özellikleri tarafından belirlenir.

Lityum hava pillerinde şimdiye kadar en çok kullanılan katot malzemeleri karbon, bağlayıcı ve muhtemel katalizörlerden oluşmaktadır. Bir katot üretilmesi için pratik yollar göz önüne alındığında, en çok kullanılan teknik aktif malzeme ile bağlayıcıyı bir çözelti içerisinde karıştırıp çamur haline getirmek ve hazırlanan çamuru bir köpük ya da meş üzerine sıvamaktır [28,30,33,35]. Ancak, bağlayıcısız katot [36,37] ve sıcak haddelenmiş (çözücüsüz) [38] katotlar gibi diğer dizaynlar da kullanılmaktadır.

Lityum hava pillerinin deşarj kapasitesini artırmak için bir çok çalışmada karbon katodun porozite özelliklerini optimize etmek için çalışılmıştır. Bu çalışmalar yüksek miktarlarda  $\text{Li}_2\text{O}_2$  depolamak için daha fazla yer sağlamak amacıyla katot formülasyonunu geliştirmeyi amaçlamaktadır. İlâveten katot yüzey alanındaki artış  $\text{O}_2$  gazı, elektrolit ve katot arayüzeyleri arasındaki üçlü bağı geliştirmeyi arzulamaktadır. Bu ise oksijen indirgeme kinetiğini ve dolayısıyla indirgenmiş oksijen iyonları ve  $\text{Li}^+$  arasındaki reaksiyon kinetiklerini hızlandırır. Ancak yüzey alanı pil performansını etkileyen tek faktör değildir. Çalışmalar, katodun gözenek boyut dağılımı (GBD) ve gözenek hacmi, porozite ve karbonun kendi kimyası, elektrot kalınlığı, karbon miktarı, katot formülasyonu gibi diğer parametrelerin de deşarj kapasitesini ve lityum hava pilinin performansını etkilediğini göstermiştir [20,29,39-43].

Katalizörlerin oksijen redüksiyonunu (ORR) ve oksijen oluşum reaksiyonunu (OOR) iyileştirdiğine inanıldığı için poroz katodun bir bileşeni olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Katalizörler ayrıca şarj aşırı gerilimini de düşürdüklerinden dolayı kullanılmaktadır. Metal oksitleri (örn.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), kıymetli metalleri (örn. Au ve Pt) ve kıymetli olmayan metalleri (örn. CuFe) içeren farklı katalistlerin lityum hava pillerinin performansı üzerindeki etkisi çalışılmıştır [44-46].

Verimli katalizör üretimini, reaksiyon kinetiklerini ve deşarj kapasitesini artırmak için katot yapısını geliştirmek amacıyla yapılan ayrıntılı lityum hava pil çalışmaları, mevcut olan elektrolitlerin zayıflıklarından dolayı sekteye uğramaktadır. Bundan dolayı, tersinir  $\text{Li}_2\text{O}_2$  dönüşümünün ve oksidasyonun oluşması, katot yapısı çalışmak ve geliştirmek için zor bir ön koşuldur. Kararlı bir elektrolitin geliştirilmesi,

gelecekte katot mimarisi üzerindeki geliştirmelerin hızlandırılmasına ön ayak olacaktır.

### 3.4. Lityum Hava Pillerinde Elektrolit

Lityum hava pillerinin ara ve final deşarj reaksiyon ürünü olarak  $\text{Li}_2\text{O}$  ve  $\text{Li}_2\text{O}_2$  kimyasal olarak çok reaktiflerdir. Bu gerçeğin sonucu olarak lityum hava pillerinde en çok bilinen elektrolitler kararsızdır. 2006-2008 yılları arasında lityum hava pillerini geliştirmek üzere yapılan ön çalışmalarda, çoğunlukla lityum hekzaflorofosfat ( $\text{LiPF}_6$ ) çözücüsünün içinde çözülmüş poli karbonat (PC) gibi karbon bazlı elektrolitler kullanılmıştır [28,30,33]. Ancak daha sonraki çalışmalarda bu elektrolitlerin pil çevrimi sırasında bozuldukları belirtilmiştir [47-49]. PC gibi karbonat bazlı elektrolitlerin bozulmaları birçok mekanizma ile açıklanmaya çalışılmıştır. PC içerisindeki karbonil gruplarındaki C ile nükleofilik ikame ile oluşmuş süper oksit radikalinin ( $\text{O}_2^-$ ) reaksiyona girdiği belirtilmiştir [50,51]. Ayrıca süper oksit radikali PC'nin eterik karbonuna saldırığı ve güçlü bir oksitleyici madde olan  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 'nin PC'yi bozduğu da gösterilmiştir [47,53,53]. Ancak tüm bu önerilen mekanizmalar  $\text{O}_2^-$  ve/veya  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 'nin nükleofilik atakların, proton/hidrojen sökölmesi ya da elektron transferi yoluyla ile PC bazlı elektroliti ve büyük ihtimalle tüm karbonat bazlı elektrolitleri de bozduğu anlaşılmıştır [50-55].

Karbonat bazlı elektrolitlerin kolay bozulması nedeni ile yerine hangi elektrolitin kullanılması gerektiği üzerine çalışmalar hız kazanmıştır [56,57]. Birçok araştırma, eter bazlı elektrolitler kullanıldığında  $\text{Li}_2\text{O}_2$ 'nin deşarj ürünü olarak oluştuğunu kanıtlamıştır [37,56-59]. Ancak eter bazlı elektrolitler, karbonat bazlılardan daha kararlı olmasına rağmen, birçok çalışmada belli bir çevrimden sonra eter bazlı elektrolitlerin de bozulduğu belirtilmektedir [61-63].

Elektrolit çözücülerinin kararlığı yanında, lityum tuzlarının bozulması da ana sorunlardan biridir [63-65].  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiB}(\text{CN})_4$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiTSl}$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  ve  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  gibi birçok lityum tuzu lityum hava pillerinde kullanılması amacıyla araştırılmaktadır. Ancak bu tuzların çoğu, pil çevrimi sırasında ara ürünler ve  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ile reaksiyona girmesinden dolayı bozulmaktadır.

Lityum hava pillerinde aprotik organik elektrolitler, polimer elektrolitler, iyonik sıvılar gibi çeşitli tipte elektrolitlerin araştırılması ve kullanılmasına rağmen, elektrolit çözücülerin ve tuzların bozunması hala en önemli sorunlardan biridir.

### **3.5. Lityum Hava Pillerinde Anot**

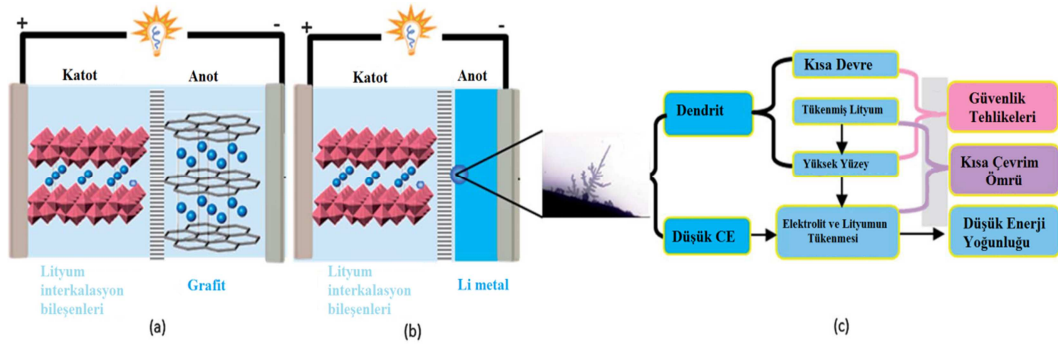
Lityum hava pillerinde anot olarak lityum metalinin kullanılması durumunda lityum metali üzerinde dendritlerin oluşması ve büyümesi en büyük sorunu teşkil etmektedir. Ayrıca lityum çok yüksek bir negatif indirgenme elektrot potansiyeline sahip olduğundan en güçlü indirgeyici maddelerden biridir. Bunun anlamı lityum ile herhangi bir aprotik elektrolitin arasındaki temas durumunda, lityum üzerinde elektrolitin kısmen bozulması ve katı elektrolit ara yüzey (SEI) olarak adlandırılan bir yüzey katmanının oluşması söz konusu olmaktadır [66]. Katı elektrolit arayüzey, (SEI) elektrolitin negatif elektrodu daha sonraki bozulmalara karşı korumaktadır. Dendrit oluşumu ve elektrolit bozulması, çeşitli katkı maddelerinin ve katı elektrolitlerin kullanılmasıyla bastırılmaya çalışılmaktadır [67-69]. Herşeye rağmen lityum metalinin anot olarak kullanılması söz konusu olduğunda fazladan bir dikkat gerekmektedir. Çünkü bu durum elektrolit çözeltisi içerisinde  $O_2$  veya  $O_2$  iyonlarının varlığından dolayı oluşacak muhtemel sorunlardan daha fazlasına sebep olabilmektedir. Lityumun üzerinde dendrit oluşumu, oluşum mekanizması ve önlenmesi için izlenen metotlar Bölüm 4.'de geniş olarak açıklanmıştır.

## BÖLÜM 4. ANOT ÜZERİNDE DENDRİT OLUŞUMU VE ÖNLENMESİ

### 4.1. Giriş

Lityum metali çok yüksek teorik spesifik kapasiteye (3860 mAh/g), düşük yoğunluğa (0,53 g/cm<sup>3</sup>) ve en negatif elektrokimyasal redüksiyon potansiyeline (-3,040 V) sahip olduğundan dolayı şarj edilebilir lityum metapillerde son 40 yıl boyunca kapsamlı olarak incelenmiştir [70]. Yapılan çalışmalar lityum metal pillerinin geliştirilmesinin önünde iki ana engel bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bunlardan biri tekrar eden şarj/deşarj işlemi süresince lityum dendritlerinin büyümesi, diğeri ise bu hadisenin düşük kolombik verime (CE) neden olmasıdır. Bu iki engel lityum anot için iki kritik problem oluşturmaktadır. Birincisi dahili kısa devrelere sebep olması ve çok büyük yüzey alanı yüzünden güvenlik riski, ikincisi de kısa çevrim ömrüdür. Düşük kolombik verim fazla miktarda lityum kullanılmasıyla kısmen telafi edilebilir. Örneğin %300 daha fazla lityum, ilk lityum metal pillerinin geliştirilmesinde kullanılmıştır. Ancak dendritik büyümeye bağlı pil arızaları, Li-iyon pillerin kullanımını kısıtlamaktadır.

Şekil 4.1(a) ve (b) sırasıyla tipik bir Li-iyon ve bir lityum metal pilini şematik olarak göstermektedir. Li-iyon pillerinde, lityum iyonları grafitin katmanlaşmış yapısı içerisine girdiğinden dolayı grafit, anot malzemesi olarak geniş ölçüde kullanılmaktadır. Böylece lityumun dendritik büyümesi engellenebilmektedir. Lityum metal pillerinde, Şekil 4.1(b) de gösterildiği gibi katot sülfür ile (Li-S pilleri için) ya da hava elektrodu ile (Li-hava pilleri için) değiştirilebilir. Şekil 4.1(c) lityum dendritlerin tipik morfolojisi ve dendrit nedenli problemler ve lityum birikme/çözünme işleminin düşük Kulombik verimini göstermektedir.



Şekil 4.1. (a) Li-iyon pillerin şematik görünümü, (b) lityum metal pillerin şematik görünümü, (c) lityum dendritlerin tipik morfolojisi ve dendrit oluşumuna bağlı olarak oluşan problemler ve Kulombik verim [71]

Li-S ve lityum hava pilleri gibi yeni nesil şarj edilebilir piller için acil ihtiyaç olan lityum metal anotların kullanımı son yıllarda büyük bir ilgi görmektedir [24,31]. Son 40 yılda, lityum dendrit oluşumu geniş bir ölçüde incelenmiş ve simüle edilmiştir. Dendrit oluşumunun engellenmesi için pek çok yaklaşımda bulunulmuştur [72,73,75]. Elektrolit bileşenlerinin eklenmesi ve SEI oluşturan katkıların optimize edilmesiyle lityum yüzeyi üzerindeki katı-elektrolit arayüzeyinin (SEI) düzgünlüğünün ve kararlılığının geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır [76]. Ancak lityumun organik solventlerde termodinamik olarak kararlı olmadığı ve sıvı çözeltilerde lityum elektrodu üzerinde elverişli bir pasivasyon katmanının başarılmasının oldukça zor olduğu Aurbach ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir [72]. Alternatif olarak, hem polimer katman kaplaması hem de yüksek kayma modüllü katı durum bloklama katmanı gibi dendrit oluşumunu engelleyen çeşitli mekanik bariyerler önerilmiştir [77-79]. Bu yaklaşımlar SEI filmin ya da separatorün lityum dendrit oluşumunu engellediği için güçlü bir mekanik bariyer olduğuna inanılmaktadır. Fakat temel olarak dendritik büyüme kendiliğinden tamamlanmaktadır. Öneme binaen dendrit oluşma mekanizmaları ve engelleme metotları aşağıda ayrıca irdelenmiştir.

## 4.2. Lityum Dendrit Karakterizasyonu

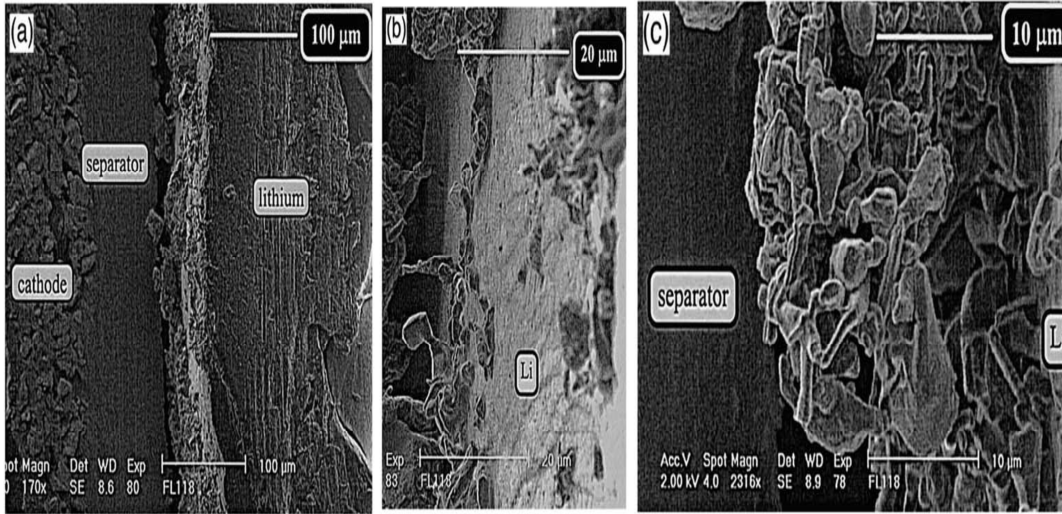
Pil şarj prosesi sırasında meydana gelen lityum birikmesi sırasında oluşan dendrit büyümesi pil güvenliği için kritik bir sorundur. Dendrit büyüme mekanizmasını ortaya çıkarmak adına uzun zamandır lityum dendritlerin çekirdeklenmesi, oluşması



ve büyümesinin karakterizasyonu hususunda geniş çaplı çalışmalar yapılmıştır. Li dendrit çalışmalarında kullanılan teknikler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik mikroskop, atomik güç mikroskobu (AFM), nükleer manyetik rözenans (NMR), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), X-ray fotoelektron spektroskopisidir (XPS). Bütün bu çalışmalar ile lityum yüzeyinin kimyasal kompozisyonu ve morfolojisi kategorize edilebilmektedir.

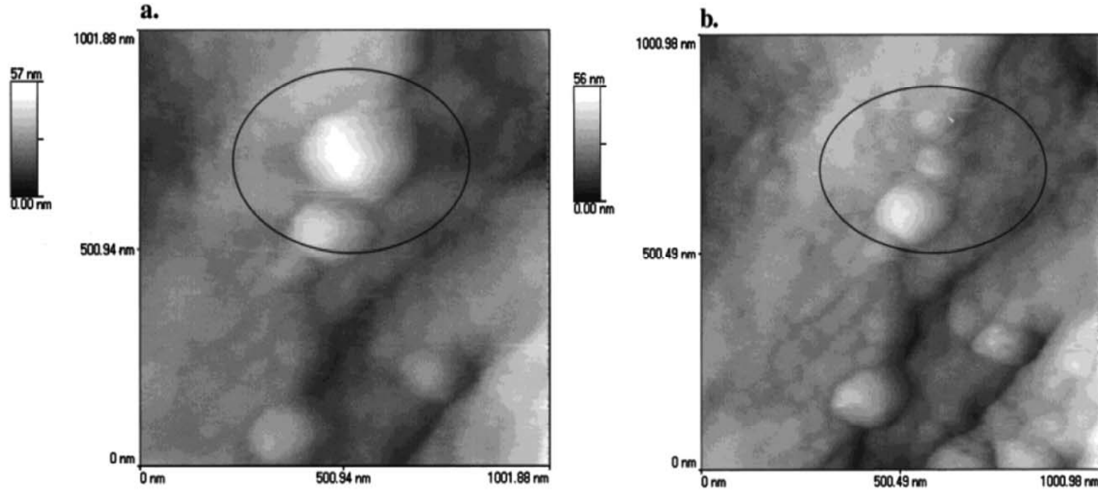
#### 4.2.1. Yüzey morfolojisinin karakterizasyonu

Morfoloji çalışmaları lityum yüzeyi ve lityum dendrit oluşumu varyasyonları üzerinde odaklanmıştır. Çeşitli karakterizasyon metotları arasında, SEM doğrudan Li dendrit oluşumunu yüksek çözünürlüklü ayrıntıları ile ortaya çıkarabilen en yararlı tekniktir. Bu nedenle, şarj ve deşarj prosesi sırasında lityum metal morfolojisindeki değişimleri analiz etmek için yaygın olarak kullanılır. Çözücülerin, tuzların, katkıların ve diğer işlemlerin etkileri SEM görüntülerinden doğrudan ortaya konmuştur [84-89]. SEM kullanılarak Li elektrotların yüzey kimyası ve morfolojileri arasında bağıntı kurulmuş ve çevrim sırasında lityum metal anotta morfoloji geçişleri açıkça tespit edilmiştir [86]. Lityum dendrit büyümesi üstüne yapılan birçok SEM incelenmesinde, şarj edilmiş numuneler elektrokimyasal hücrelerden çıkarılıp, olabildiğince en az havaya maruz bırakılarak SEM cihazında lityum dendrit büyümesi incelenmiştir [90,91]. Bu çalışmalarda ticari pillerden farklı olarak sıvı elektrolitler yerine polimer elektrolitler (PE) kullanılmıştır. Bu yaklaşım, hücrelerin kesit görüntüsü incelenmesine ve sıvı elektrolitlerin SEM üzerindeki etkisini en aza indirmesine olanak sağlamaktadır. Orsini çalışmalarında Li/PE arayüzeyi, ara yüzeyin hızlı bozunması ve hızlı kapasite kaybına neden olan lityum dendritik büyümesi ve saçaklı morfolojide lityum birikmesini incelenmişlerdir [90,91]. 1990'ların sonlarında yapılan çalışmalarda hücrenin çalışması sırasında inceleme yerine, çevrim sonrasında hücrenin bıçak yardımıyla kesilmesi suretiyle incelenmesi tercih edilmiş ve daha yararlı olduğu gözlenmiştir. Son yıllarda geliştirilen in situ (yerinde) metodu, operando spektroskopilerinden farklı bir metottur. Ayrıca, SEM testlerinde çok yüksek vakum şartları gerektiğinden, pratik uygulamalarda ilgi çeken geleneksel sıvı elektrolit kullanan hücrelerdeki lityum dendrit oluşumu ve büyümesinin in situ olarak gözlenmesi oldukça zordur.



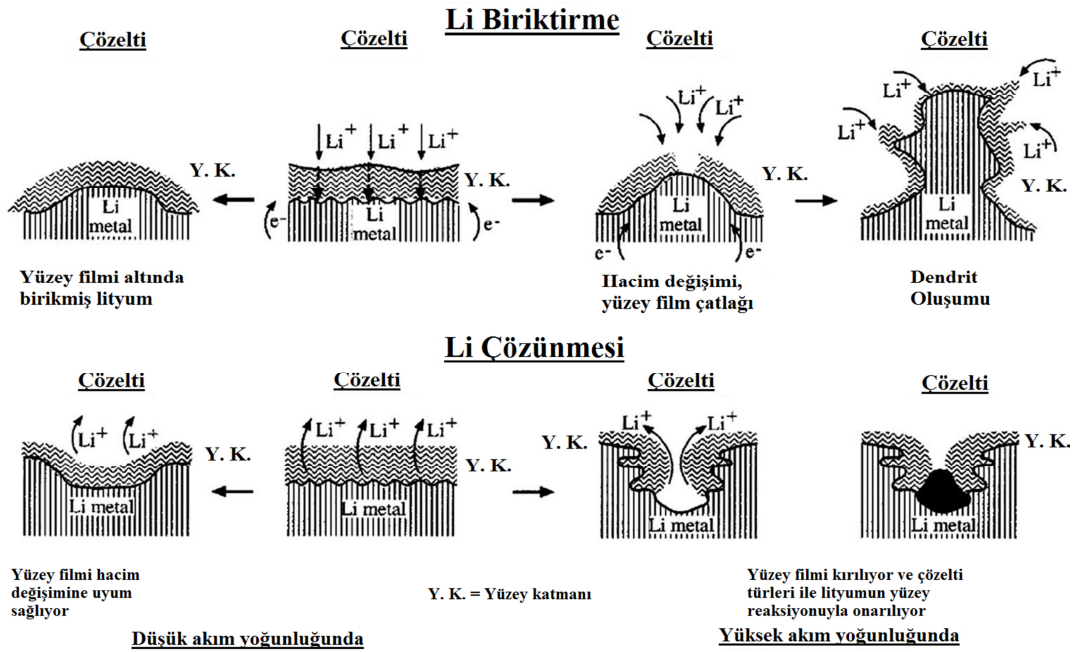
Şekil 4.2. (a) 1C hızında bir kere şarj olmuş lityum pilin kesit görüntüsü, (b) 1C hızında bir kere şarj olmuş lityum pildeki lityum anodun yüzeyi, (c) 1C hızında bir kere şarj olduktan sonra lityum anot yüzeyinde birikmiş lityum [90]

Optik mikroskop, lityum dendrit büyüme prosesini in situ olarak kayıt altına alma ve gözleme için kullanılabilen diğer bir yöntemdir. Optik mikroskopların çözünürlüğü SEM kadar yüksek olmasa da, optik mikroskop ile hala kolayca ve anında yüzey değişikliği ve dendrit oluşumu tanımlanmaktadır. Bu yöntem, lityum elektrotlar üzerinde sezgisel gözlemler ve sürekli dendrit büyüme hadisesini anlayabilmek adına yardımcı bir metottur. Dijital kayıt etme cihazlarıyla, dendrit oluşum prosesi video şeklinde kayıt edilebilir. Bundan dolayı, optik mikroskop tekniği in situ olarak lityum elektrotların analizinde geniş çaplı olarak kullanılmaktadır. Brissot ve arkadaşları lityum dendrit büyümesini in situ olarak optik incelemelerin yapılabilmesi için özel bir optik hücre dizayn etmişlerdir [81]. Bu optik hücre hava geçirmez bir elektrokimyasal hücre olarak çalışmakta ve aynı zamanda lityum elektrot yüzeyini optik olarak inceleyebilmektedir. Dendrit büyüme prosesini in situ gözlemede, lityum yüzeyine paralel yönde bir inceleme yapılmaktadır [16,81,92]. Bu kurulum aynı zamanda lityum yüzeyinin ex situ olarak incelenmesinde de kullanılmaktadır. Lityum dendrit büyüme üzerinde farklı elektrolitlerin ve katkıların etkisi bu yaklaşım kullanılarak incelenmektedir [93]. Ancak, optik mikroskopların düşük çözünürlükleri, başlangıç çekirdeklenme ve lityum yüzeyindeki küçük lityum dendritlerin gelişimi olaylarının incelemesini zorlaştırmaktadır.



Şekil 4.3. (a) 0,5 M LiAsF<sub>6</sub>/propilen karbonat (PC) çözeltileri lityum elektrodun (a)lityum biriktirme sonrası AFM görüntüsü (1x1 µm), (b) lityum sökülmesi sonrası AFM görüntüsü (1x1 µm) [96]

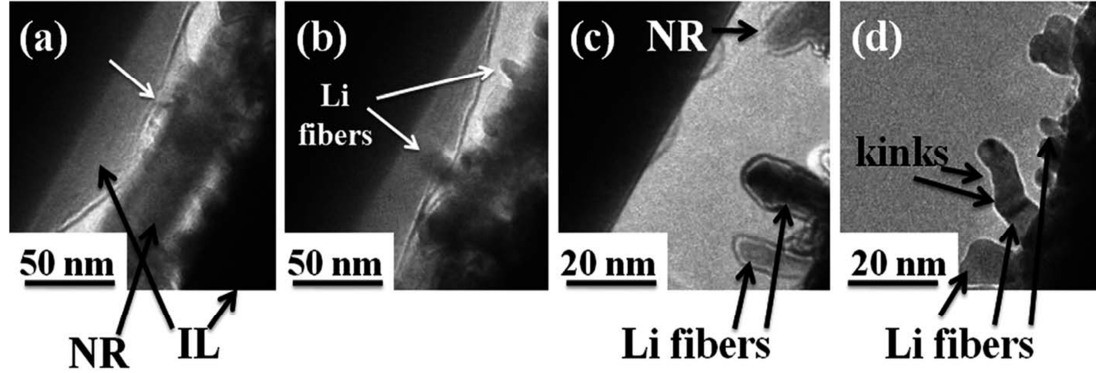
AFM lityum elektrodun morfolojisini incelemek için bir başka kullanışlı yöntemdir [94-97]. AFM'nin çözünürlüğü optik mikroskopunkinden daha iyidir. Aynı zamanda AFM optik mikroskop ve SEM ile yapılması mümkün olmayan üç boyutlu (3D) morfoloji görüntüsü verebilmektedir. 1996'da Aurbach ve Cohen susuz elektrolit sistemlerde ilk kez AFM yöntemiyle lityum elektrotun karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, AFM'de kullanılan basit elektrokimyasal hücre, son derece hassas elektrotlar ve elektrolit çözeltileri tutmak ve atmosferik kirleticilerden izole etmek için modifiye edilmiştir. AFM tarayıcısının tahrip edici olmadığı ve yüzey morfolojisini değiştirmedeği görülmüştür. AFM'den elde edilen 3D morfoloji görüntüleri ile şarj ve deşarj prosesleri sırasında lityum yüzeyinde birikme ve büyüme hadisesi keşfedilmiştir. Lityum birikmesinden sonra bir şişkinlik, lityum çözülmesi sonrasında büzülmenin açıkça gözlemlendiği lityum yüzey filmin AFM görüntüleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir [97]. Ayrıca tane sınırları, sırt çizgileri ve tamamen düz alanlarda oluşan lityum yüzeyinin yapısı SEM ve optik mikroskop gibi diğer metotlarla ortaya çıkarılması zor iken AFM ile incelenebilmesi daha kolaydır [94]. Aurbach ve arkadaşları şarj ve deşarj sırasında lityum yüzeyinde oluşan SEI filminin kırıldığı ve yeniden yapılandığını Şekil 4.4'teki AFM bulgularına dayanarak ileri sürmüşlerdir [96].



Şekil 4.4. Li birikimi ve çözünmesi sırasında Li elektrotlar morfolojisi ve hata mekanizması açıklaması [96]

Son zamanlarda nano ölçekli lityum iyon pillerdeki anotlarda oluşan lityum dendritleri ya da lityum fiberleri gözlemek için in situ geçirimli elektron mikroskop (TEM) tekniği kullanılmıştır [98,99]. Huang ve arkadaşları TEM içerisinde bulunan nano ölçekli lityum iyon pillerin şarj prosesi sırasında farklı nano tel anotların (silisyum ve kalay oksit gibi) üzerinde lityum fiber büyümesini doğrudan gözlemişlerdir. 35 mikrometre uzunluğundaki lityum fiberler, iyonik sıvı bazlı elektrolit içinde nanotel uçlar boyunca büyümüşlerdir [98]. Yassar ve arkadaşları lityum dendrit büyümesini TEM teknolojisini kullanarak incelemişlerdir [99]. Anot/elektrolit ara yüzünde lityum iyonlarının çekirdeklenmesi açık bir şekilde görülmüş ve nano ölçekli Li-iyon pilin anot yüzeyinde lityum fiberlerin veya lityum dendritlerin büyümesi raporlanmıştır. Devamlı şarj ve deşarj prosesleri sırasında lityum dendritlerin oluşumu ve büyümesinin incelenmesi adına TEM çok kullanabilir bir metot olmasına rağmen, pratik olarak kullanılan elektrolitlerin yüksek buhar basınçları TEM cihazına zarar verdiğinden dolayı lityum metal ya da lityum iyon pillerinin TEM çalışmalarında iyonik sıvı veya katı elektrolit kullanılmaktadır. Bu durumda lityum dendritler ve pratik olarak kullanılan sıvı elektrolitler arasındaki etkileşim bu çalışmalarla tespit edilememektedir. Bu yüzden, sıvı bir elektrolit ile elektrokimyasal hücrelerin yapılabileceği in situ bir TEM tekniğini geliştirmek, yani

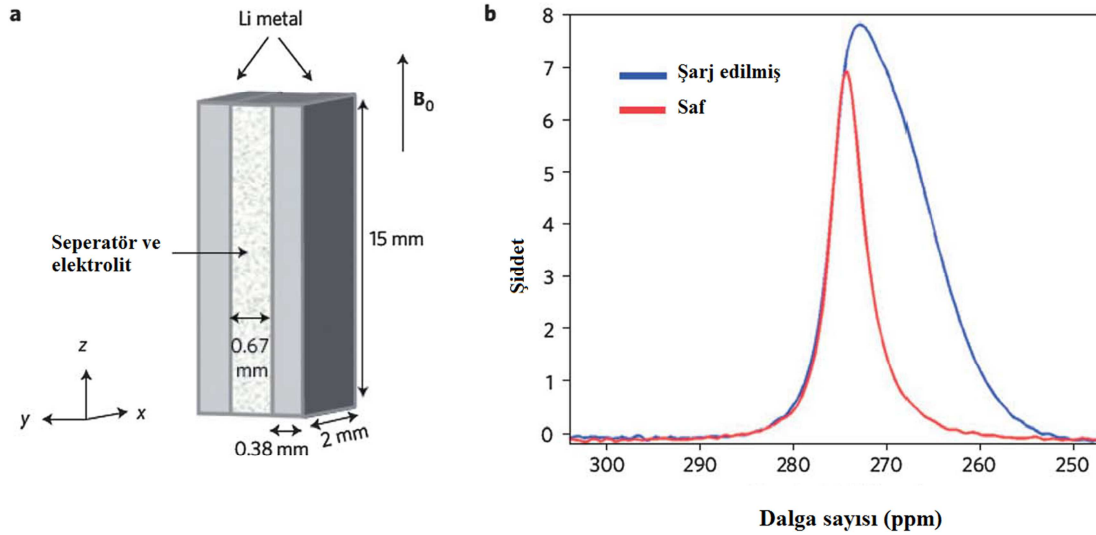
lityum dendrit büyümesi üzerine doğru operasyonel bir TEM incelemesi yapmak acil bir ihtiyaç olarak gözükmektedir.



Şekil 4.5. (a) Siyah oklar iyonik sıvıyla çevrili bağımsız bir silikon nanorod göstermektedir, (b) Oklar nanorod Li adaların oluşumunu göstermektedir, (c) lityum fiberlerin büyümesini göstermektedir, (d) lityum fiberlerin büyüme ve kıvrılma oluşumu siyah oklarla işaretlenmiştir [99]

NMR kimyasal bağları ve atomik çevreyi saptamak için güçlü bir araçtır. Son zamanlarda, Bhattachartta ve Grey lityum dendrit büyümesini tespit etmek için bulk ve poroz lityum arasındaki farklı NMR sinyallerini kullanmayı önermişlerdir [82]. Farklı elektrolitlerde lityum dendritlerin oluşumunu kantitatif olarak gözlemek için in situ bir araç olarak bu metodu başarılı bir şekilde kullanmışlardır. Chandrashekar ve arkadaşları, simetrik bir lityum metal hücrenin şarj ve deşarj prosesi sırasında lityum elektrolitlerin morfoloji çeşitliliğini in situ olarak tespit etmek için bir lityum manyetik rönzans görüntüleme (MRI) tekniğini kullandıklarını bildirmişlerdir [74]. Şematik hücre dizaynı ve NMR spektrometresinin statik manyetik alan açısından oryantasyonu Şekil 4.6(a)'da gösterilmiştir. Akım uygulanmadan (şarj edilmeden) önce (saf) ve sonra lityum metal rezonansın Li NMR spektrasi şekil 4.6(b)'de gösterilmiştir. Şekil 4.6(b) şarj edilmiş durundaki spekturumun alanının saf haldekinden 2,3 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir. Bu artışın şarj sırasında metalik lityumun dendrit, saçaklı morfoloji ve diğer mikroyapısal oluşumlardan dolayı olabileceği ifade edilmiştir. Şekil 4.6'da z yönü boyunca öngörölmüş kümülatif sinyallerin olduğu, şarj öncesi ve sonrası 2D Li MRI görüntüleri yoluyla, Şekil 4.7(a) ve (b)'de gösterilmiştir [74]. Şarj edilmiş pilin MRI görüntüleri, negatif elektrottan neredeyse iki kat fazla olan bir sinyal artışı gösterirken, şarj edilmiş pozitif elektrodun %23'lük bir sinyal düşüşü gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Lityum morfolojisinin mikroyapısının konumu ve değişikliği, Şekil 4.8(c) ve (d)'de

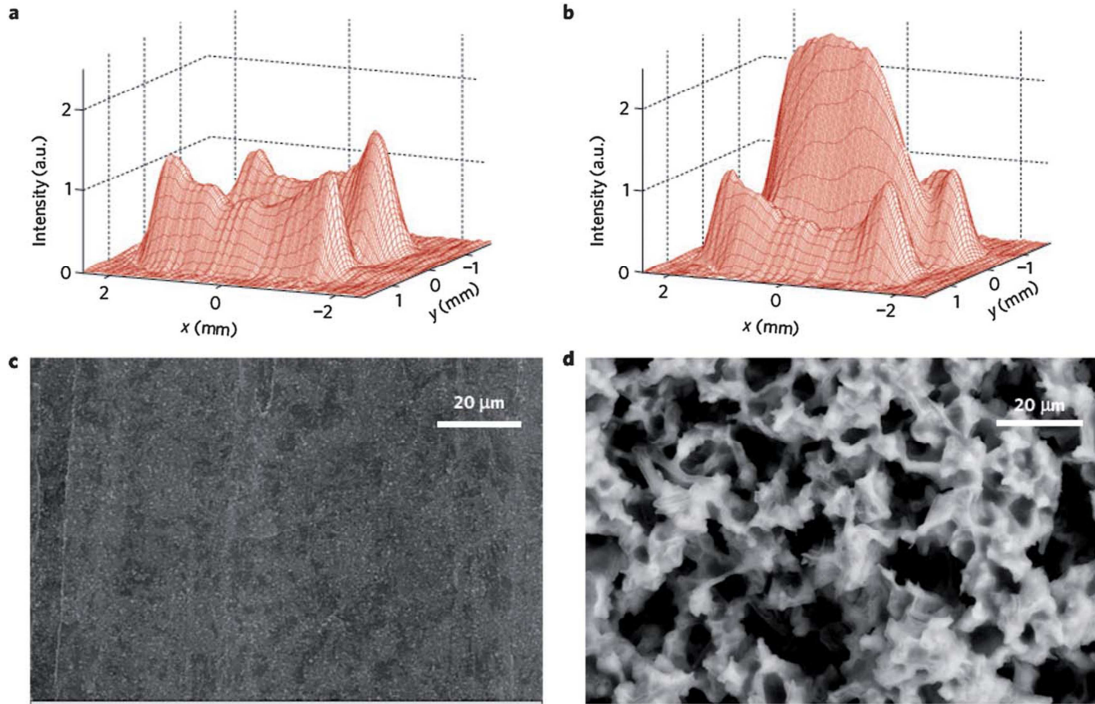
gösterilen SEM görüntüleriyle tutarlılık göstermektedir. Bu da MRI'nın lityum dendrit morfolojisi hakkında bazı yararlı bilgiler verebildiğini göstermektedir.



Şekil 4.6. (a) Bir simetrik lityum hücrenin şematik yapısı, (b) saf ve şarj edilmiş durumdaki lityumun tek boyutlu Li NMR spektrasiyla karşılaştırılması [74]

#### 4.2.2. Yüzey film analizi

Lityum elektrotların morfolojisinin yanında, lityum anotların bir başka önemli çalışma konusu yüzey filminin kimyasal kompozisyonunu analiz etmektir. Daha önce de bahsedildiği gibi, lityum metali organik çözücüler içerisinde termodinamik olarak kararsızdır. Lityum ve çözeltilinin birbiriyle doğrudan temasını önleyen, elektriksel olarak yalıtkan ve iyonik olarak iletken olan bir ara yüzeyin devamlı olarak oluşmasından dolayı lityum dinamik olarak bazı organik çözeltiler içerisinde daha kararlı olabilir. Bu ara yüzey ilk olarak 1979 yılında Peled tarafından katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) olarak adlandırıldı [100]. SEI tabakasının kimyasal kompozisyonu, tuz, çözücü ve katkıları içeren elektrolit kompozisyonuyla bağıntılıdır ve lityum pilin çevrim performansını ve lityum morfolojisini oldukça etkilemektedir. Lityum yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar SEI katmanının kimyasal kompozisyonundan anlaşılabilir. Lityum yüzey kimyasını analiz etmek için yapılan bu tür çalışmalar için FTIR ve XPS çok önemli teknolojilerdir. FTIR organik bileşenleri belirlemek için daha uygunken, XPS inorganik bileşenler hakkında daha fazla bilgi vermektedir.



Şekil 4.7. (a) Saf, (b) şarjdan sonra lityum anodun Li 2D MRI x-y görüntüleri, (c) saf, (d) şarjdan sonra MRI analizleri ile bağlantılı SEM görüntüleri [74]

FTIR spektrumlarında piklerin yerleri ve şiddetlerinden, lityum elektrot yüzeyindeki farklı kimyasal bağlar yada bileşenler belirlenmektedir. 1980'lerden beri FTIR lityum yüzeyini analiz etmek için geniş ölçüde kullanılan tahribatsız bir metottur [68,101]. Başlangıçta, FTIR ex situ olarak kullanılan bir teknikken, daha sonra elektrokimyasal proses sırasında lityum yüzey filmi in situ olarak da FTIR ile analiz edilmeye başlanmıştır [97]. Elektrolit çözücülerinin, tuzlarının, katkılarının ve diğer bileşenlerinin lityum yüzey kimyası üstündeki etkisi FTIR yardımıyla sistematik olarak incelenmeye başlanmıştır. Aurbach ve arkadaşları lityum yüzeyi üzerinde FTIR pikleri tespit ettiler ve lityum yüzeyi üzerinde olası bileşenleri ortaya çıkardılar [68]. Bu bileşen dataları baz alınarak Aurbach ve arkadaşları elektrolit ile lityum metal arasında bazı olası reaksiyonlar da ileri sürdüler [101].

FTIR tekniği yüzey bileşenlerini belirlemek için oldukça kullanışlı bir yöntem olmasına rağmen, sadece kızılötesi aktif malzemeleri belirlediği ve lityum birikme morfolojisi ve pil performansını etkileyen bütün yüzey bileşenleri ve kompozisyonlar hakkında kapsamlı bilgi veremediğinden dolayı, teknikleri lityum anot yüzeyinde daha detaylı yüzey kimyası datası alabilmek için diğer yüzey karakterizasyon

metotları da gereklidir. Yukarıda da bahsedildiği gibi, özellikle düşük kızılötesi aktiviteye sahip ya da kızılötesi aktiviteye sahip olmayan bileşenlerden dolayı FTIR tarafından tespit edilemeyen elementel yada inorganik bileşenler hakkında kapsamlı bilgi verdiğinden, XPS lityum elektrodun yüzey kimyasını analiz etmek için başka bir kullanışlı araçtır. XPS ve FTIR verilerinden hareketle Aurbach ve arkadaşları  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Li alkali karbonat ( $\text{RCOOLi}$ ) ve hidrokarbonlar içeren lityum yüzeyinin önemli türlerini bulmuşlardır Bu teknikler aynı zamanda lityum yüzey kimyası üzerinde farklı elektrolit çözücülerin, lityum tuzlarının ve katkıların etkilerini tespit etmek için kullanılmıştır [84,85]. Bu verilerden hareketle sadece bileşenlerle ilgili bilgiler değil aynı zamanda SEI filminin yapısal kompozisyonu ve oluşumu da açıklanmaktadır [84].

Yukarıda tartışılan teknolojilere ek olarak, Raman spektroskopisi [102], Auger elektron spektroskopisi ve NMR'da lityum yüzey kimyasını analiz etmek için kullanılan yöntemlerdir [83,94]. Li/elektrolit ara yüzeyindeki filmleri tanımlamak için Raman spektroskopisi kullanımında çok başarılı olunamamıştır [103,104]. Irish ve çalışma arkadaşları,  $\text{LiAsF}_6$ , tetrahidrofuran (THF) ve 2-metiltetrahidrofurandan (2Me-THF) oluşan elektrolit ile temas halinde bulunan lityum üzerinde oluşan yüzey filmini in situ ve ex situ bir Raman mikroprobu kullanarak incelemişlerdir. Reaksiyon ürünleri çoğunluk olarak politetrahidrofuran, biraz arsenolit ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) ve arsenikli oksiflorürler şeklinde tespit etmişlerdir. Raman teknolojisi, FTIR spektrumuyla elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermesine rağmen, FTIR teknolojisinin kullanımından çok daha fazla karmaşıktır. Ayrıca, Naudin ve arkadaşlarının bahsettiği gibi, lazer ışınması altında numunenin yerel olarak ısınması Raman testlerinde kaçınılmazdır [104]. Lityum yüzeyindeki karbonat türleri yaklaşık olarak  $1845 \text{ cm}^{-1}$  de  $\text{C}\equiv\text{C}$  titreşim tipi veren lityum asetillere ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ) dönüşebilir, böylece sonuçlarda bir hata doğurur ve yanlış yorumlanmasına sebep olabilir. Bundan dolayı, lityum yüzeyinde Raman lazer ışınının yıkıcı etkisi lityum yüzey filminin analizinde kullanılabilirliğini sınırlamaktadır.

Lityum yüzey kimyası için NMR kullanımı çok yaygın değildir. Ota ve arkadaşları, DMSO içersinde bekletilen lityumun üzerinde biriken bileşenleri analiz etmek için NMR teknolojisini kullanmışlardır. Lityum metal üzerinde oluşan lityum ethoksit,



lityum etilen dikarbonat ve lityum etilenden oluşan organik yüzey katmanı NMR sayesinde incelenmiştir. Ancak, NMR, sadece çözülebilen organik türlere odaklandığından ve lityum yüzeyinde oluşan çözülme inorganik bileşenleri analiz edemediğinden dolayı lityum yüzeyini incelemek için dolaylı bir metottur.

Yukarıda tartışıldığı gibi, farklı analitik teknikler lityum anodun yüzey bileşenleri ve morfolojileri hakkında farklı bilgiler sağlamaktadır, fakat bu tekniklerin hiçbiri arayüzey reaksiyon ürünleri ve SEI kimyası gibi lityum yüzeyi hakkında kapsamlı bilgi vermemektedir. SEM ayarlanabilir büyütme ile kalitatif bilgi sağmakta, kantitatif ve üç boyutlu bilgi ise NMR ve MRI sayesinde elde edilmektedir. Analiz ve karakterizasyon tekniklerinin kombinasyonu lityum yüzey filminin morfolojisini ve kompozisyonunu iyice anlayabilmek için gereklidir. Bu tekniklerin arasında, lityum film özellikleri hakkında temel bilgiler sağlayan teknikler SEM, FTIR ve XPS'tir. Operando TEM yardımıyla küçük minyatür sıvı hücreler gibi yeni teknikler, sıvı elektrolitler içerisindeki lityum üzerinde oluşan film katmanını gözlemek için daha uygun metotlardır.

### **4.3. Lityum Dendrit Korunumu**

#### **4.3.1. Kararlı SEI oluşturarak lityum dendrit korunumu**

Elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki SEI, susuz pillerde alkali ve alkalın metaller anot olarak kullanılmaya başlandıktan sonra 1979 yılında ilke defa Peled tarafından dile getirildi [100]. Bu katman (15-25 Å kalınlığında), metal elektrolite temas ettiği zaman metal yüzeyi üzerinde anında oluşur. Metal ve elektrolit reaksiyonlarından meydana gelen bazı çözülme ürünlerinden oluşur ve katı elektrolit gibi iyonik olarak iletken, elektriksel olarak yalıtkan davranırlar.

SEI film lityum metalin susuz elektrolitle ıslatılmasıyla veya susuz bir elektrolitle elektro-birikmeyle, lityum yüzeyinde hemen oluşur [100]. Şarj edilebilir pildeki anot için, lityum şarj ve deşarj prosesleri esnasında sırasıyla birikir ve çözünür. Şarj prosesi sırasında, lityum dendrit oluşumu ve büyümesi, anodun yüzey alanından önemli bir artışa sebep olur ve yüksek miktarda lityum metali organik elektrolite

maruz kalır. Yüksek metal-çözelti potansiyeline,  $\text{Li}/\text{Li}^+$  çiftinde daha yüksek potansiyele sahip olan çözücüler, tuzlar ve genel atmosferik bileşenlerin reaksiyonlarını içeren birçok indirgeme reaksiyonları sebep olmaktadır [107]. Bu proses anlık olarak lityum anodun kararlı hale geçtiği SEI'nın kendi kendine giderilmesi olarak adlandırılır. Ancak, tekrar eden SEI oluşumunda hem lityum hem de elektrolitin tükenmesine yol açar. Bu durum anot olarak kullanılan lityum kaybına ve elektrolitin kurumasına sebep olmaktadır. Ayrıca bu olay, pilin Kulomb verimliliği düşürür ve hücre direncini sürekli olarak artırır. En kötü durum ise; alev alma veya patlama gibi güvenlik tehlikelerine yol açan yüzey alanında yüksek bir artış yaşanmasıdır. Bundan dolayı, SEI filmin kalitesi şarj edilebilir pillerde kullanılan lityumun kullanılabilirliği için kritik bir durumdur. İdeal bir SEI yüksek lityum iyonik iletkenliğine, yoğun filme, az bir kalınlığa ve lityum dendritlerin mekanik olarak büyümesini engelleyecek yüksek elastik dayanıma sahip olmalıdır. SEI'nın bileşenleri ve yapısı genellikle elektrolitte kullanılan lityum tuzunun ve eklentilerin içeriğiyle incelenebilir.

#### 4.3.1.1. Organik çözücülerin etkisi

Çözücüler lityum yüzeyinde oluşan organik SEI filminin ana kaynağıdır. Aurbach ve arkadaşları lityum üzerinde oluşan ana yüzey türlerini, EC'de  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ , PC'de  $\text{CH}_3\text{CH}-(\text{OCO}_2\text{Li})\text{CH}_2\text{OCO}_2$ , DMC'de  $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ , metil formatta (MF)  $\text{HCOOLi}$ , dietil karbonatta  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$  ve  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$ ,  $\gamma$ -butirilakton'da  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOLi}$ , DME'de  $\text{ROLi}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OLi})$ , 1,3-dioksalan (DOL)'da  $\text{HCOLi}$  ve  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OLi}$  olarak bulmuşlardır. EC-PC ve EC-DEC karışımlarında oluşan SEI filmini EC domine etmektedir [108]. Nemin olması durumundan  $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 'e dönüşmektedir [68]. SEI filmleri oluşturan organik tuzlar esas olarak elektrolitte kullanılan tuzlar tarafından belirlenmektedir [74]. Örnek olarak,  $\text{LiAsF}_6$  tuz olarak kullanıldığı zaman SEI filmde  $\text{LiF}$  ve  $\text{Li}_x\text{ASF}_x$  oluşurken;  $\text{LiClO}_4$  kullanıldığında  $\text{LiClO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiPF}_6$  kullanıldığında  $\text{LiF}$  ve  $\text{Li}_x\text{PF}_x$  oluşur [100].

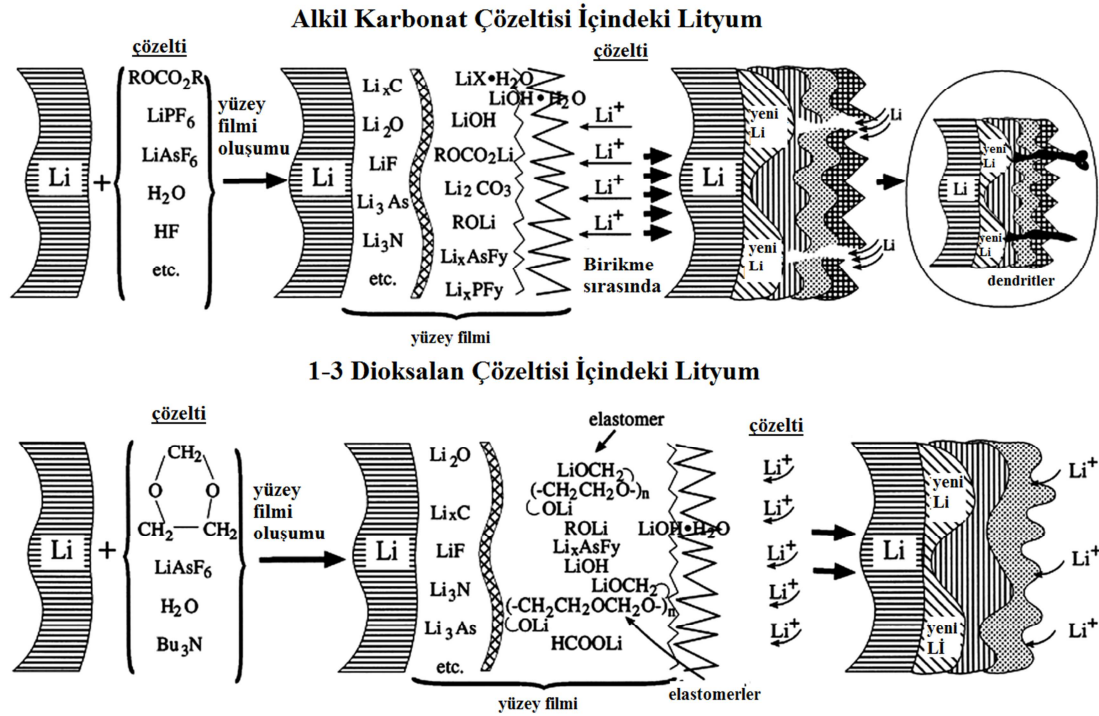
SEI tabakasının kusurlu yapısı (düzensiz yapısı) iyonik iletkenliği sağlarken; SEI tabakasının direnci, kalınlığın artmasıyla artar ve çözelti türlerinin indirgenmesiyle

daha seçici hale gelir [100]. Ayrıca, SEI tabakasının çözeltiye yakın kısmındaki film-çözelti ara yüzeyi boyunca çözelti türleri indirgenemediğinden gözenekli ve düzensizdir. Bundan dolayı, filmin kimyasal kompozisyonu ve fiziksel yapısı, Li/SEI ara yüzeyinden SEI/çözelti arayüzeyine doğru kademeli olarak değişir [107]. Filmin büyümesi belli bir kalınlığa geldiğinde ve elektron geçişini engellediğinde durur. SEI filminin minimum kalınlığı SEI'daki elektronların tünel aralığı ve SEI'nın dielektrik bozulma mekanizmasıyla belirlenmiştir ve yaklaşık olarak bir kaç angstromdur [74]. Lityum yüzeyine yakın kısımdaki film yüzeyi daha çok LiO, LiN, lityum halojenürler ve lityumlandırılmış karbonlar gibi düşük oksidasyon türlerinden oluşur. Yüzey filminin dış kısmı  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{ROLi}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_x\text{MF}_x$  ( $\text{M}=\text{AS}, \text{B}, \text{P}$  vb.)  $\text{RCOO}_2\text{Li}$  vb. gibi daha yüksek oksidasyon türlerinden oluşur.

Bir çok organik çözücüler, düzensiz lityum birikmesi yol açan ve böylece Şekil 4.8'de gösterildiği gibi dendrit oluşmasına yol açan heterojen bir kimyasal yapıya sahiptir [74]. Bu dendrit oluşumu, şarj edilebilir pillerde lityum anot olarak kullanıldığı zaman, büyük hata mekanizması oluşturur. Lityum birikmesi ve sökülmesi sırasında yüzey filminin bozulmasından dolayı, metalik lityum yüzeyi bozunur ve çözeltinin tüketilmesine neden olan elektrolit çözeltisiyle yeniden reaksiyona girerek yeni bir SEI filmi oluşturur. Böylece pilin çevrim veriminin düşerek kısa bir çevrim ömrüne yol açar [109]. Dendrit ayrıca pile kısa devre yaptırabilir ve birçok güvenlik sorununa da neden olabilir.

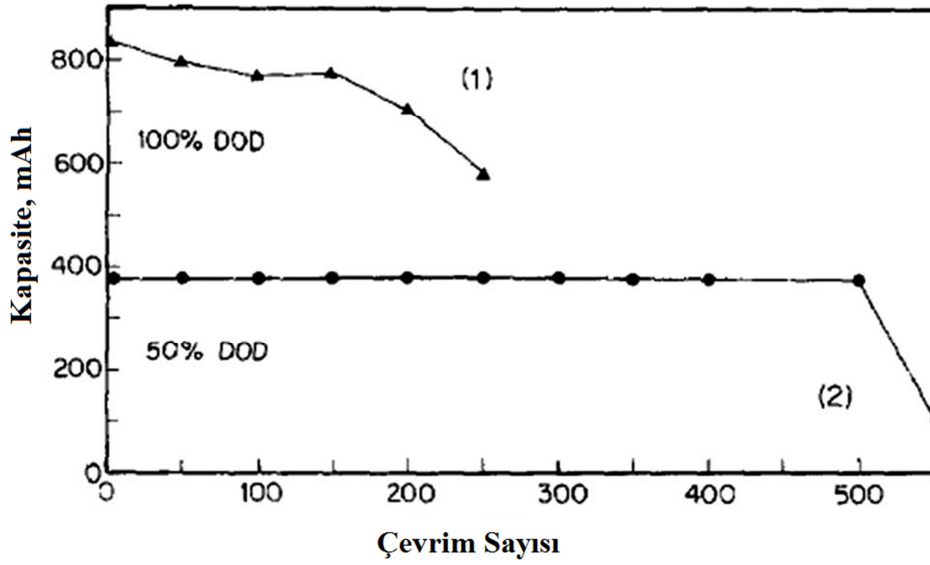
Birçok organik çözücü-lityum metal anot bazlı pillerde Kulomb verimliliğini artırma adına çalışılmıştır. Bir lityum metal anodun çevrim verimliliği PC'de %85'ten, THF'de %88'den, 2MeTHF'de %96'dan, polimetoksi eter ve dimetoksipropanda %97'den, dietil eterde %98'den, DME ya da etil glime'de %85, DOL'da %96 ve iyonik sıvılarda %80'den daha azdır [110-115]. Ancak, lityum hücrelerde kullanılan DOL hariç yukarıdaki solventler zayıf kapasite korunumu ve dendrit oluşumdan dolayı kısa devre göstermektedir [74]. Yalnızca  $\text{LiAsF}_6$ 'nın tuz ve DOL'ün çözelti olarak kullanıldığı elektrolit uzun süreli çevrim kararlılığı gösterir. Bu, DOL'un indirgenmesiyle oligomer ve polidioksalan oluşmasından dolayıdır. Polidioksalan oligomerler çözünmezdirler ve iç alkoksi (OLi) uç grupları lityumun yüzeyine yapışır [109]. Bu elastomerlerin (polidioksalan oligomerler) oluşturduğu SEI diğer

elektrolitlerde oluşan SEI filminden daha esnektir. Bu esnek SEI filmi çevrim sırasında lityum metalinin morfoloji/hacim değişimine uyum sağlar ve böylece dendritik oluşumu engelleyerek lityum metal anotlu şarj edilebilir pil için iyi bir çevrim ömrü sağlar.



Şekil 4.8. Alkil karbonatlar ve DOL çözücülerin içindeki lityum elektrotun üstünde oluşan yüzey filminin şematik görünümü [109]

Şekil 4.9'da Tadiran tarafından geliştirilmiş  $\text{Li}|\text{LiMnO}_2$  şarj edilebilir AA hücre tipik çevrim ömrü davranışı gösterilmektedir [112]. Hücre %100 ve %50 deşarj derinliğinde (DOD) ( $I_{\text{deşarj}}=330 \text{ mA}$ ,  $I_{\text{şarj}}=60 \text{ mA}$ ) test edilmişlerdir ve %50 DOD'de 500 çevrim gibi yüksek bir çevrim ömrü göstermiştir [111,112]. DOL elektrolite EC ve PC'nin eklenmesi SEI'nın ve lityum birikme sökölme prosesinin düzenliliğini artırmaktadır. Ayrıca prosesin Koulomb verimliliğini de yükseltmektedir. Ancak, bu uzun çevrim ömrü düşük şarj hızı (yaklaşık C/13) ve şarj/deşarjın yarım derinliğinde elde edilmiştir. Hızlı şarj ve derin çevrim hala lityum dendrit büyümesine ve hücrenin kısa devre yapmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.9. Tadiran LiMnO<sub>2</sub>/Li AA hücrenin tipik çevrim ömrü davranışı [112]

#### 4.3.1.2. Lityum tuzlarının etkisi

Çözücülerin etkisinin yanında susuz elektrolitlerdeki lityum tuzları, lityum metal anodun yüzey kimyasının tuz anyonlarının indirgenmesinden oldukça etkilenmesinden dolayı çevrim verimi üzerinde önemli bir role sahiptir. Yukarıda ele alındığı gibi, lityum metal yüzeyine yakın olan SEI filminin iç katmanı herhangi bir katkı ya da bileşenin olmadığı, tuz anyonlarının indirgenme ürünleri tarafından yön verilen, temel olarak inorganik tuzlardan oluşur. Eğer bir tuz, lityum metali ile reaksiyona girip, ince, kompakt ve uniform bir SEI filmi oluşturuyor ise, dendritik büyüme bastırılabilir ve böylece uygun bir çözücü ile eşleştirilmiş ise, lityum metal anodun yüksek çevrim verimliliği sağlanabilir. Şarj edilebilir lityum-metal pil için elektrolitte kullanılan tuzlar; (1) yüksek kimyasal kararlılık, lityum anot ile katot arasındaki yüksek uyum, (2) geniş bir elektrokimyasal özellik, (3) yüksek güvenlik ve düşük toksiklik, (4) çözelti içerisinde iyi iyonik iletkenlik, göstermelidir [74].

Çözücülerin çeşitliliği karşılaştırıldığında, uygun lityum tuzları sınırlıdır. Dahn ve çalışma arkadaşları 150'yi aşkın elektrolit çözelti kompozisyonunu incelemişler, sadece 5 lityum tuzunu şarj edilebilir lityum pilleri için uygun bulmuşlardır [74]. Aurbach ve arkadaşları lityum halejonürler, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ve LiTFSI gibi lityum tuzlarının, THF ve PC çözeltilerindeki lityum elektrotların davranışları üzerine etkisini çalışmışlardır. LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ve LiTFSI'nın lityum ile

LiClO<sub>4</sub> ve LiAsF<sub>6</sub>'dan daha fazla reaktif (lityum çevrim verimliliğini etkileyen) olduğunu bulmuşlardır. LiBr, LiClO<sub>4</sub> ve LiAsF<sub>6</sub> gibi reaktif olmayan tuzlar, lityum yüzeyinde ince ve kararlı bir SEI oluştururken, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> ve LiTFSI gibi reaktif tuzlar kalın bir ara yüzey filmi oluştururlar ve bu filmlerin bir çoğu depolama sırasında büyürler ve direnci artırırılar [116].

Naoi ve çalışma arkadaşları; esas olarak LiF bileşenleri içeren ve EC/DME çözücüsünün içinde LiPF<sub>6</sub>, LiTFSI ve LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>'ten biraz daha fazla çevrim verimliliği veren ve çok kararlı, ince, düzenli ve kompakt bir yüzey filmi oluşturan lityum bis (perfloroetilsülfonilimid (LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiBETI) tuzunu raporlamışlardır [74]. Tuzun konsantrasyonu lityum anodun çevrim verimliliğini etkileyen bir diğer kriterdir. Kum modeli ile gösterildiği gibi, "Kum zamanı" Li<sup>+</sup> ile orantılıdır. Bunun anlamı, yüksek Li<sup>+</sup> konsantrasyonu lityum dendrit oluşumu için başlangıç zamanını geciktirebilir. Eğer PC içindeki LiAsF<sub>6</sub> konsantrasyonu 0,5 M'dan 1,5 M'a çıkarılırsa, çevrim verimi %72'den %85'e çıkmaktadır. Benzer bir durum LiBETI/PC elektrolitlerde Ogumi ve arkadaşları tarafından gözlenmiştir [117]. Daha önce de tartışıldığı gibi, lityum dendritlerin oluşması ve büyümesi negatif elektrot civarındaki Li<sup>+</sup> sıkıntısından dolayı oluşmaktadır [16]. Yüksek tuz konsantrasyonu şarj prosesi sırasında daha fazla Li<sup>+</sup> kaynağı sağlamaktadır. Yani lityum dendrit büyümesi yüksek tuz konsantrasyonlu elektrolitler kullanılarak önemli ölçüde engellenebilir. Li-S pillerinde 7 M'ın üstünde oldukça yüksek tuz konsantrasyonu kullanıldığında, lityum dendrit oluşumu önemli ölçüde engellenmektedir. Çözücü içinde çok fazla lityum tuzu kullanma mantığı, pil çevrim ömrünü oldukça geliştirmekte, ama bu durum maliyetin artmasına sebep olmaktadır. Pratik uygulamalarda tuz konsantrasyonun optimize edilmesi gerekir.

#### 4.3.1.3. İşlevsel katkı malzemelerinin etkisi

CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub>: Lityum tuz sayısının sınır olması ve olabildiğince kararlı olabilmesi gerektiğinden çözücü ve tuzlardan daha yüksek indirgeme reaksiyonları ile elektrolit katkıları lityum yüzeyinde oluşan SEI'yı geliştirmek için kullanılmaktadır. Bu katkılar lityum anot ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Organik çözücüler ve lityum, tuzlardan oluşandan daha kararlı yoğun bir ara faz oluştururlar. Böylece lityum

ve elektrolit arasında oluşacak daha sonraki reaksiyonları en aza indirger. Katkıların ve bazen bileşenlerin ppm mertebesinde dahi varlığı çözelti içindeki lityumun yüzey kimyasını değiştirebilir ve böylece lityum çevrim verimini oldukça etkiler.

CO<sub>2</sub>'in varlığı lityum çevrim verimliliğini bir hayli artırmaktadır [118-120]. CO<sub>2</sub>'in varlığından dolayı oluşan karbonatlar Raman spektrasından 1082 cm<sup>-1</sup> bandında ve FTIR spektrasında ise 1500-1450 ve 880-870 cm<sup>-1</sup> arasında gözükür [118,119]. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> diğer bütün olası yüzey türlerinden daha az nem tutucu olduğundan dolayı etkili bir pasifleştirici maddedir ve şarj edilebilir lityum pillerde kullanılan bir çok susuz çözücü içerisindeki lityumun üzerinde oluşan Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> film oldukça kararlı ve koruyucudur [68]. CO<sub>2</sub> içeren çözelti içerisindeki lityum elektrodun ara yüzey empedansı CO<sub>2</sub> içermeyenden daha yüksektir ve depolama süresince sabit kalır. CO<sub>2</sub> içeren çözelti içinde lityum depolanması oldukça yüksek dendritik bir doğaya sahip olmasına rağmen, bu dendritler Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tarafından etkili bir şekilde pasifleştirilirler ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katmanının korunmasından dolayı metalik lityum ile temas halinde kalır [68]. SO<sub>2</sub> lityum elektrolar için bir katkı olarak denenmiştir [121]. CO<sub>2</sub>'e benzer şekilde SO<sub>2</sub> lityum ile reaksiyona girerek, elektrot üstünde bir yüzey filmi oluşturur. SO<sub>2</sub>'nin en büyük etkisi çevrim verimi üzerinedir. Ancak, pasivasyon filmi SO<sub>2</sub> ve lityum arasındaki reaksiyondan oluşur. Ayrıca, SO<sub>2</sub>'nin toksik özellikleri pratik pil uygulamaları için geniş çaplı uygulamaları kısıtlamaktadır.

Hidrojen Florür (HF): HF içeren elektrolitten depolanan lityum partikülleri pürüzsüz yarım küre şekline sahiptir [74]. Pürüzsüz lityum yüzeyi karbonat elektrolitlerden bağımsız olan LiF/Li<sub>2</sub>O iki katmanlı bir yapıya sahip, ince, kompakt bir yüzey filmiyle çevrilidir [122,123]. Lityumun çevrimsel kararlılığı, elektrolit içinde çok ufak miktarda HF'nin bulunmasıyla yüzlerce çevrime varacak şekilde önemli ölçüde uzatılmıştır. Ancak, bu yüzey filmi, çevrim sırasında birikmeyle oluşan lityum partiküllerin morfolojisinden etkilenmektedir. Biriken kalın film lityum yüzeyine doğru HF ulaşmasını engeller ve dendritik oluşmasına sebep olur. Böylece, HF'nin işlevselliği çevrim ile azalır [123].

Vinilen Karbonat (VC) ve Floroetilen Karbonat (FEC): VC doymamış çevrimsel bir yapıya sahip bir başka önemli katkıdır. Deşarj prosesinde, yükseltilmiş sıcaklıklarda

yada elektrokimyasal indirgemede, halka açıklığı polimerizasyonu ile lityum metal yüzeyinde kararlı bir yüzey oluşturur [93]. Düşük sıcaklıklarda (0 °C) lityum çevrim verimliliği EC/EMC (1:1) elektrolit içerisinde, kalın bir yüzey filmi ve birikmiş lityum dendritik morfolojisinin sebep olduğu zayıf Li<sup>+</sup> iyon migrasyonundan dolayı düşük çevrim verimliliği göstermektedir [93]. Ayrıca Mogi ve arkadaşları VC'nin lityum metalin anot olarak kullanıldığı LiClO<sub>4</sub>/PC elektrolitte çok iyi çalışmadığını raporlamışlardır. FEC lityum anodun Kulomb verimini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermişlerdir. Mogi ve arkadaşları LiClO<sub>4</sub>/PC elektrolite %5 FEC ilavesinin lityumun Kulomb verimini büyük ölçüde geliştirdiğini raporlamıştır [74]. FEC katkısının elektrolit bozunma oranı, dendrit oluşumunu baskılamak için yararlı olan düzenli yapıda bir yüzey filminin üretilmesini hızlandırdığına inanılmaktadır. FEC içeren elektrolitte oluşan yüzey filminin, katkısız olanıkinden daha düşük olduğunu da gözlemişlerdir. Yüzey filminin yüksek direnci, dendrit oluşumunu hızlandıran düzensiz akım yoğunluğuna sebep olduğu için, düşük direnç lityum metal üzerinde etkili bir yüzey filmi meydana getirmek için gerekli olan önemli özelliklerden bir tanesidir.

İnert Katkılar: VC benzeri organik katkılar haricinde, bir diğer katkı tipi lityum metaline karşı inert ve bozulma/polimerizasyondan ziyade lityum anot üzerinde emilme yoluyla kararlı bir yüzey katmanı oluşturan katkılardır. Bu katkılar n-alkil grup, benzen, tolüenli amonyum klorürleri (örneğin, setiltrimetilamonyum klorür) içerirler [126]. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinde bu katkıların birikimi, lityum yüzeyinde rezistif pasivasyon katmanının büyümesini etkili bir şekilde önleyen ince bir katman oluşturur ve böylece ara yüzey direncini düşürür [126].

Metal İyonları: Matsuda ve arkadaşları lityum elektrodun Kulomb verimliliğinin, lityumdan daha yüksek redüksiyon potansiyeline sahip Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> ve Bi<sup>3+</sup> içeren elektrolit çözeltilerinde daha fazla geliştirilebildiğini bulmuşlardır [106]. İnorganik katyonlar lityum yüzeyi üzerinden kimyasal ya da elektrokimyasal olarak birikerek ince bir lityum alaşım katmanı oluştururlar. Birikme ve alaşımlama, yüzey düzenliliğini artıran lityum anot yüzeyinin aktif noktalarda/alanlarda tercihen gerçekleşir. Bundan dolayı, dendrit oluşumu büyük oranda engellenir ve şarj/deşarj çevrimlerinde Kulomb verimi de iyileştirilir. Ancak, düşük dirençli sadece bu alaşım

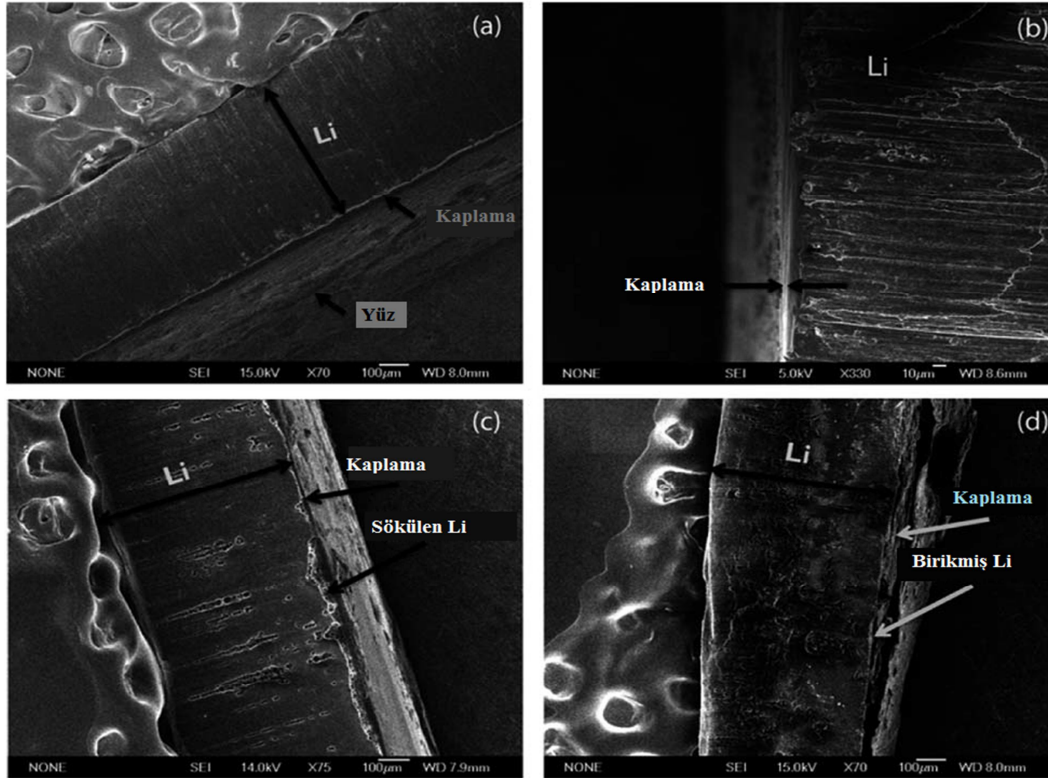


katmanları lityum anodun Kulomb verimliliğini geliştirir. Örneğin,  $AlI_3$  katkısı Kulomb verimliliğini iyileştirirken,  $SnI_2$  katkısı Li-Sn alaşım katmanının yüksek dirence sahip olmasından iyileştirilememektedir [106].  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  ve  $Na^+$  gibi alkali ve toprak alkali metal iyonları birikmiş lityum filminin morfolojisini iyileştirdiği de kabul edilmiştir [88]. Bu iyonlar lityumun birikmesinden önce indirgenirler. Lityum atomları ile biriktirilen metallerin arasından boyut uyumsuzluğundan dolayı, az miktardaki birikmiş Mg, K ya da Na lityum dendrit büyümesini engelleyebilir. Diğer olasılık ise lityum bu metal iyonlarla reaksiyona girerek, dendritik olmayan pürüzsüz bir katman oluşturabilir [88].

Tuz katkıları: Lityum bis(oksalat)borat (LiBOB), lityum difloro(oksalat)borat (LiDFOB) ve lityum tetrafloro oksalafosfat (LiTFOP) lityum iyon pillerde, elektrot yüzeyinde yoğun bir SEI katmanı oluşturduklarından kararlılığı ve çevrim verimini iyileştirmektedir [127]. Bu tuz katkıları grafit anotlardaki SEI film özelliklerini iyileştirerek lityum dendritin engellenmesinde pozitif bir etkisi vardır. Bu tuz katkıların lityum metal anot üzerinde kararlı bir SEI film oluşturabildikleri ve çevrim verimliliğini iyileştirdikleri ifade edilebilir.

#### 4.2.2. Yüzey kaplaması ile lityum dendrit oluşumunun engellenmesi

In situ olarak oluşturulan SEI ya da elektrolit içerisindeki çözücüler, tuzlar ve katkıları ile lityum metal arasındaki reaksiyonlarla oluşturulan alaşım katmanlarının yanında; dendrit oluşumunu engelleyen bir diğer yaklaşım, lityum metalinin seçilen bir kimyasal (ya da yapay SEI) koruyucu katmanla kaplanmasıdır. Örnek olarak, lityumu tetraetoksisilan (TEOS) ile işleme tabi tutarak, lityum metali üzerinde silika film oluşturmaktır. Şekil 4.10'da lityum birikme/sökülmesinin farklı aşamalarındaki TEOS korumalı lityum filminin kesit görüntüleri gösterilmektedir [128]. Birikme prosesinde, lityum boş bir bölgeye geri kaplanarak koruyucu katmanın altında oluşurlar. Böylece, dendritik büyüme engellenebilir. Yüzeyin empedansı 100 çevrim sonrasında temel olarak değişmemektedir.



Şekil 4.10. TEOS ile işlem görmüş lityum elektrodun kesit görüntüsü. (a) işlem görmemiş lityum, (b) kaplanmış lityumun yüksek büyütmede görüntüsü, (c) TEOS ile işlem görmüş lityumun 1000 s çözülme olduktan sonraki görüntüsü, (d) TEOS ile işlem görmüş lityumun 1000 s çözülme olduktan sonra 1000 s birikme olmuş görüntüsü [128]

TEOS ile işlem görmüş lityum filme ek olarak, klorosilan türevleri gibi diğer kaplamalar da incelenmiştir [89,129]. Choi ve arkadaşları çapraz bağlanmış jel elektrolit ile lityum metal elektrodu kaplamışlardır [130-132]. Belov ve arkadaşları polimerizasyon vasıtasıyla poliasetilen ile lityum yüzeyini korumuşlardır [133]. Wu ve arkadaşları lityum elektrodu nitrojene maruz bırakarak bir  $\text{Li}_3\text{N}$  katmanı oluşturmuşlardır [134]. Bu oluşturulan koruyucu katmanlar iyi yapışma, lityum yüzeyi ile düzenli fiziksel temas ve kabul edilebilir iyonik iletkenlik göstermektedirler. Lityum metal ile susuz elektrolit arasındaki reaksiyonları etkili bir şekilde engellemektedir. Böylece çevrim sırasında kararlı bir ara yüzey empedansının olduğu kararlı bir SEI katmanı oluşur. Pilin çalışması esnasında oluşturulan SEI filmleriyle karşılaştırıldığında, kaplama yoluyla oluşturulan bu katmanlar (özellikle  $\text{Li}_3\text{N}$  gibi seramik katmanlar) çok daha fazla hataya, kırılabilirliğe ve kendi kendine giderilmesi gibi sorunlara sahiptir. Bu yapay SEI katmanları başlangıçta lityumu çok iyi bir şekilde korumalarına rağmen, çevrim sürecinde çok büyük miktarda zarar görürler ve lityum metali elektrolite maruz kalır. Bozulan SEI katmanı lityum birikme prosesi sırasında önemli ölçüde düzensizliğe yol açabilir ve

dendrit oluşumu büyümesini hızlandırabilir. Belki de bu, şarj edilebilir lityum metal pillerinin ani kapasite kaybının ana nedenlerinden biridir.

### 4.2.3. Mekanik engellemeye lityum dendrit korunumu

Yukarıda tartışıldı gibi sıvı elektrolitlerde lityum dendrit büyümesi, lityum anot üzerinde SEI katmanı oluşturulsa bile önlenemeyebilir. Bunun sebebi lityumun düşük moleküler ağırlıklı organik çözücüler ve sıvı elektrolitte oluşan düşük mukavemetli SEI katmanlarına karşı termodinamik olarak kararsız olmasıdır. Modelleme sonuçlarına göre, dendrit oluşumunun engellenmesi, elektrolitin kayma modülünün lityum anodunun kayma modülünün yaklaşık olarak iki katı ( $\approx 10^9$  Pa) olduğunda başarılabilir. Sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında, polimer elektrolitler daha yüksek mekanik mukavemete sahiptirler.

#### 4.2.3.1. Polimer elektrolitler

Herhangi bir elektrolit makromoleküler yapıda polimer içeriyorsa polimer elektrolit (PE) olarak adlandırılırlar. Bundan dolayı, bu terim klasik polimer elektrolit ve hibrid inorganik-organik polimer elektrolit olarak ayrılan çok sayıda elektrolit sistemlerini ifade etmektedir. Klasik polimer elektrolitler, arketipik polimer elektrolitler, plastikleştirilmiş polimer elektrolitler, jel polimer elektrolitler ve iyonik iletken polielektrolitleri (ya da tek iyonik iletken polimerleri) içerirler.

Zaghib ve arkadaşları PEO gibi yüksek moleküler ağırlığa sahip bazı polimerlerin lityum ile 100 °C'nin üstündeki yüksek sıcaklıklarda bile termodinamik olarak kararlı olduklarını bulmuşlardır [74]. Lityum metal ve PEO arasında neredeyse hiçbir reaksiyon olmamaktadır. Bundan dolayı, yüksek kesme modüllü ve lityum metalle mükemmel kararlı polimer elektrolitler, lityum metal anot ile bağıntılı problemlerin üstesinden gelebilirler ve şarj edilebilir lityum pillerin pratik uygulamalarında kullanılmasını sağlayabilirler. Bu da son otuz yılda  $Li^+$  iletken polimer elektrolitlerin geliştirilmesine artan ilginin ana sebebidir [135-138].

Armand ve arkadaşları lityum metal pillerindeki polimer elektrolitlerde en çok kullanılan PEO ve PEO ile benzer kimyasal yapısına sahip polietilen glikol (PEG) üzerine çalışmışlardır [74]. PEO 50-100 °C'lerde amorf yapısında iyonik iletkenliğe neden olan (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) eter gruplarının oksijen atomları sayesinde oluşan kompleks sayesinde lityum tuzlarını çok iyi bir şekilde çözmektedir [140]. Katı PEO bazlı elektrolitler 1980'lerden beri lityum metal pil uygulamaları için araştırılmaktadır [74]. Scrosati ve bir çok grup 80 °C gibi bir çalışma sıcaklığında PEO'nun mekanik mukavemetinin önemli ölçüde azaldığından PEO nun kendi başına dendrit büyümesini engelleyemediği ifade edilmektedir [141-143]. Diğer yandan, lityum metal pillerinin çevrim performansı üstünde polimer elektrolitlerin pozitif etkisi, bir lityum metal anot ile temas ettiğinde mükemmel kimyasal kararlılığı olduğu belirtilmiştir.

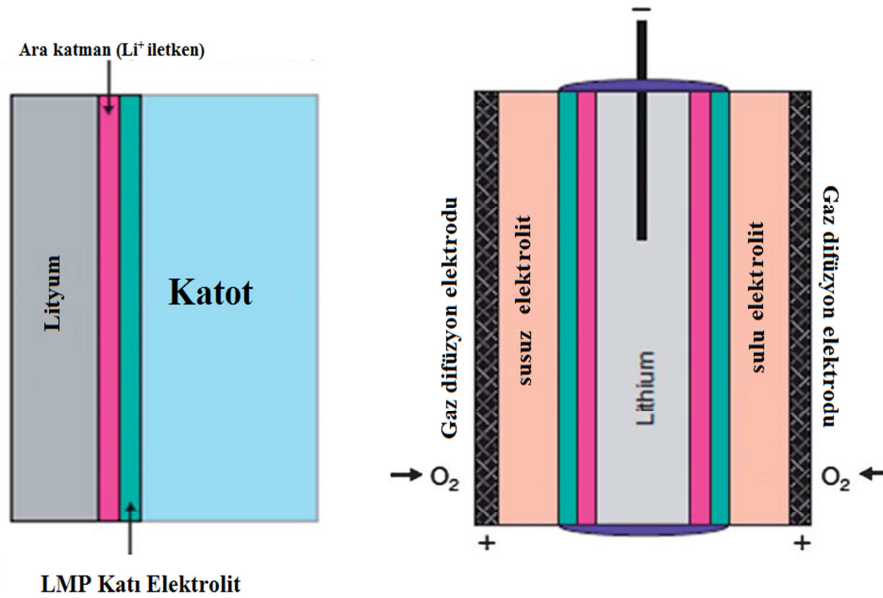
Polar çözücüler ve iyonik sıvılar, polimer elektrolitleri plastise etmek ve dendrit oluşumunu engelleme özelliğini geliştirmek için kullanılırlar. Matsui ve arkadaşları farklı oranlarda poli (etilen oksit-propilen oksit) (PEO-PPO) kopolimer serisinin, EC-PC/LiClO<sub>4</sub> elektrolit içersindeki etkisini incelemişlerdir [141]. Bu sistematik araştırmada PEO/PPO oranının 5'ten küçük olduğunda, elastik polimer elektrolit katmanının, elektrolit içersinden ağırlıkça %50-70'ler olduğunda bile iyi bir sıvı tutma özelliği gösterdiği bulunmuştur.

#### 4.2.3.2. İnorganik iletken katı Li-iyon elektrolitler

İnorganik katı lityum iyon iletkenler, yüksek mukavemete sahip olmasından dolayı dendrit oluşumuna karşı lityumu korumak için ideal bir malzemedir. Hem ince film hem de bulk formundaki katı durum lityum iyon iletkenler lityum dendrit büyümesini etkili bir şekilde engellemesi için geliştirilmektedir [144]. Bugüne kadar, geniş çaplı olarak kullanılan ince film iyon iletkenler Bates ve Dudney tarafından geliştirilen nitrojen doplanmış (LiPON) lityum iyon fosfat filmlerdir [145]. LiPON oda sıcaklığından  $2 \times 10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>'lik bir iletkenlik ve lityum metal ile temas ettiğinde uzun süreli kararlılık gösterirler. Bates ve Dudney ince film pillerde LiPON'u lityum iyon iletken elektrolitce lityum metal koruma katmanı olarak ilk kullanan isimlerdir [146]. Daha sonra, Herbert ve Dudney ve arkadaşları lityumun kayma modülünde 7,3 kat

daha yüksek olan yaklaşık olarak 77 GPa kayma modülüne sahip LiPON'u raporlamışlardır [147]. Kayma modülünün yüksek olması, lityum dendritlerini önlemek için gereklidir. Dendriti önlemek için kayma modülü lityumunkinden en az iki kat fazla olmalıdır. Bu sonuç altlık tipine, film kalınlığına ve sinterlemeye bağlıdır. Bundan dolayı LiPON, Li/LiPON ara yüzeyinde dendrit oluşumunu mekanik olarak engellemektedir.

Birçok farklı bulk yapıdaki seramik cam ( $\approx 50\text{-}200\ \mu\text{m}$  kalınlığında) lityum iyon iletkenler geliştirilmiştir ve lityum dendrit büyümesini etkili bir şekilde engellemektedir. Bu cam elektrolitlerin tipik örnekleri, Fu ve arkadaşları tarafından geliştirilen LiSICON-tip  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) ve Thangadurai ve Weppner tarafından geliştirilen granat benzeri oksit camlardır ( $\text{Li}_6\text{AlLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  [A= Sr, Ba]) [148-150]. Geçenlerde, Wang ve arkadaşları sulu elektrolit kullanılan Li|LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pilde lityum anodun LATP cam tarafından korunduğunu raporlamışlardır. Bu pil mükemmel kararlılık ve iyi elektrokimyasal performans göstermiştir [151]. Bir diğer süper iyonik iletken, oda sıcaklığında  $10^{-2}\ \text{S cm}^{-1}$ 'in üstünde iletkenlik gösteren  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 'tir [152]. Ancak, bu iletkenler neme karşı son derece duyarlıdır ve lityum metale temas ettiğinde kararsızdır. Bu yüzden lityum anot ile doğrudan kullanılamazdır.



Şekil 4.11. (a) Bir ara tabaka ile lityumu korumak için bir suya karşı kararlı bir katı elektrolit kullanımı (LMP=lityum metal fosfat), (b) PLE teknoloji bir lityum hava pilinin şematik gösterimi [74]

Bu bulk tip seramik cam malzemeleri arasında, Ohara Inc. (Japonya) tarafından geliştirilen LATP cam, lityum metalini korumak adına yaygın olarak kullanılmaktadır diğer enerji depolama sistemlerine nazaran Li hava ve Li-S pillerinde uygulanmaktadır. LATP cam ve granat tip camlar zayıf asit ve alkalın elektrolitlerde kararlıdır. LTAP camın dezavantajlarından biri lityum metal ile temas ettiğinde kararsız olmasıdır. Visco ve arkadaşları lityum metal ve Ohara cam arasından ( $\text{Cu}_3\text{N}$ , LiPON gibi katı katmanlar ya da susuz elektolit gibi) yapay bir ara yüzey oluşturarak bu problemi çözmüşlerdir. Böylece korunmuş bir lityum elektrot oluşturur (PLE) [74]. Şekil 4.11'de Visco ve arkadaşlarının önerdiği, lityum elektrodun yapay bir katman ve lityum metal fosfat camın bulunduğu şematik bir PLE gösterilmektedir. Şekil 4.11(b)'de bir lityum hava pilinde çift taraflı bir PLE gösterilmektedir. Lityum hava pillerinde kullanılan bu PLE hem sulu hem de susuz elektrolit bir arada kullanmasını sağlamaktadır [153-156]. Ancak büyük ölçekli uygulamalarda bu inorganik katı durum seramik lityum iletkenler yüksek maliyetleri, zayıf mekanik kararlılıkları ve sınırlı iyonik iletkenliklerinden dolayı engellenmektedir.

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Nano Gümüş Partikül Sentezi Çalışmaları

Nano boyutta gümüşler kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bunun için iki farklı çözelti hazırlanmıştır. Çözeltilerin kimyasal içerikleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Gümüş nanopartikül sentezi için öncelikle Çözelti A saf su içerisinde çözüldükten sonra 60 °C’ye ısıtılmıştır. Aynı zamanda Çözelti B’yi oluşturan saf su içerisinde çözdürülmüş gümüş nitrattı çözelti oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı vasıtasıyla oluşturulmuştur. Daha sonra Çözelti B, Çözelti A’nın içerisine damla damla eklenmiştir. Çözelti B tamamen diğer çözeltilere eklendikten sonra, yeni çözeltinin karıştırılmasına 10 dakika boyunca devam edilmiştir. Daha sonra çözelti süzölmüş ve çözelti içerisinde herhangi bir NO<sub>3</sub><sup>-</sup> kalmayınca kadar yıkanmıştır. Partiküller daha sonra vakum altında 50 °C’de kurutulmuşlardır.

Tablo 5.1. Gümüş nano partikül sentezi için kullanılan çözeltiler ve içerikleri

Çözelti A		Çözelti B	
Kimyasal İsmi	Miktarı	Kimyasal İsmi	Miktarı
Polivinil propilen (PVP)	15 g/L	Gümüş Nitrat (AgNO <sub>3</sub> )	30 g/L
Sodyum Hidroksit(NaOH)	7,8 g/L		
Glikoz (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> )	60 g/L		

### 5.2. Lityum Gümüş ve Lityum Magnezyum Kompozitlerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile Üretilmesi

Galvanik çöktürmeyle kimyasal olarak elde edilen nano gümüş ve satın alınan alüminyum tozlarının lityum granülleriyle mekanik alaşımlandırma yöntemiyle kompozitler üretilmiştir. Kullanılan magnezyum tozlarının ortalama boyutu 10-20

µm'dir. Kompozit üretiminde kullanılan % ağırlıkça gümüş ve magnezyum oranları ile lityum oranları Tablo 5.2.'de verilmiş ve farklı içerikli kompozitler kodlanmıştır.

Tablo 5.2. Kompozitlerin kompozisyonu ve kodları

Kodlar	İlave Edilen	İlave Edilen	İlave Edilen %
	% Li	% Ag	Mg
Ag3	97	3	-
Ag5	95	5	-
Ag8	92	8	-
Mg3	97	-	3
Mg5	95	-	5
Mg8	92	-	8

Lityum granüller ile Ag veya Mg tozları, içerisinde argon gazı bulunan ve nem miktarının 0,5 ppm'den daha az olduğu MBraun marka glove box içerisinde, zirkonyum bilyeler ile birlikte zirkonyum bir havanın içine yerleştirilmiştir. Bu zirkonyum havanlar, hava geçirmez bir kap olduklarından dolayı, kapağı kapatıldıktan sonra içerisinde hiç bir şekilde nem ve atmosferik hava içermemektedir. Daha sonra havanlar, Millstone marka bir gezegensel değirmene yerleştirir ve mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulur. Mekanik alaşımlama işlemi argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Toplam toz miktarı 5 g ve bilya toz oranı 10:1 şeklinde seçilmiştir. Bilya olarak 5 mm çapına sahip zirkonyum bilyalar seçilmiştir. Değirmenin çalışma hızı 250 rpm olarak saptanmıştır. Mekanik alaşımlama süresi olarak 10 saat seçilmiş ve işlem sırasında değirmen her 15 dakika çalışma sonrasında 5 dakika dinlendirilmiştir.

### 5.3. Mekanik Olarak Alaşımlandırılmış Tozların Karakterizasyon Çalışmaları

Üretilmiş gümüş ve tedarik edilmiş magnezyum tozların ve mekanik olarak alaşımlandırılmış tozların yüzey karakteristiklerini anlamak, tozların fiziksel özelliklerini belirlemek, içeriklerindeki elementler ve fazlar hakkında daha fazla bilgi sahibi olabilmek adına X-ışını kırınım (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edilmiştir.



### 5.3.1. Taramalı elektron mikroskobu

Modern teknikler ve araçlar arasında en geniş çapta kullanılan tekniklerden biri de taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizidir. SEM cihazı ile mikrometre mertebesinde ya da mikronaltı mertebede partiküller gözlemlenebilmektedir.

Üretilmiş gümüş partiküllerinin, tedarik edilmiş magnezyum tozları ve bunların lityum ile mekanik olarak alaşımlandırılmasından sonra oluşan yapıların mikroyapısal karakterizasyonu, morfolojileri ve partikül boyutları Şekil 5.1'de gösterilen Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.



Şekil 5.1. Jeol JSM-6060 LV marka taramalı elektron mikroskobu [159]

### 5.3.2. X-ışın kırınımı (XRD) analizi çalışmaları

X-ışını difraktometresinin çalışma prensibi, bir kristale farklı açılarda yollanan X-ışını dalgalarının kristal kafesindeki tarama açısına bağlı olarak kırınarak yansıyan X-ray ışınlarının alınması, sayımı ve istatistiğine dayanır. Daha basit bir şekilde anlatma gerekirse, bir faz tanımlama analizidir. Her bir kristalin malzeme kendine özel bir difraksiyon paterni ortaya çıkarır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan X-ışınları toz veri dosya katalogundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilir.

Malzemelerden elde edilen X-ışınları paternleri kullanılarak yapılacak en önemli analizlerden bir tanesi de ortalama tane boyutu hesaplamasıdır. Ortalama tane boyutunun ( $D$ ) hesaplanmasında en genel olarak kullanılan Scherrer denklemidir [157];

$$D = \frac{0,9 \lambda}{w \cos\theta} \quad (5.1)$$

Yukarıdaki ifadede;  $D$  Ortalama tane boyutunu;  $\lambda$  kullanılan X-ışınının dalga boyunu;  $w$  kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM, rad cinsinden);  $\theta$  ise Bragg difraksiyon açısını ifade etmektedir.

Yapılan tez çalışmasında üretilmiş gümüş partiküllerinin ve tedarik edilmiş magnezyum tozlarının tanımlanması ve ortalama tane boyutunun hesaplanmasında, aynı zamanda mekanik alaşımlama ile üretilmiş tozların analizinde Şekil 5.2'de gösterilen Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. X-ışınları kaynağı olarak bakır tüp ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları taraması  $10^\circ$  ile  $90^\circ$  arasında  $2^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir.

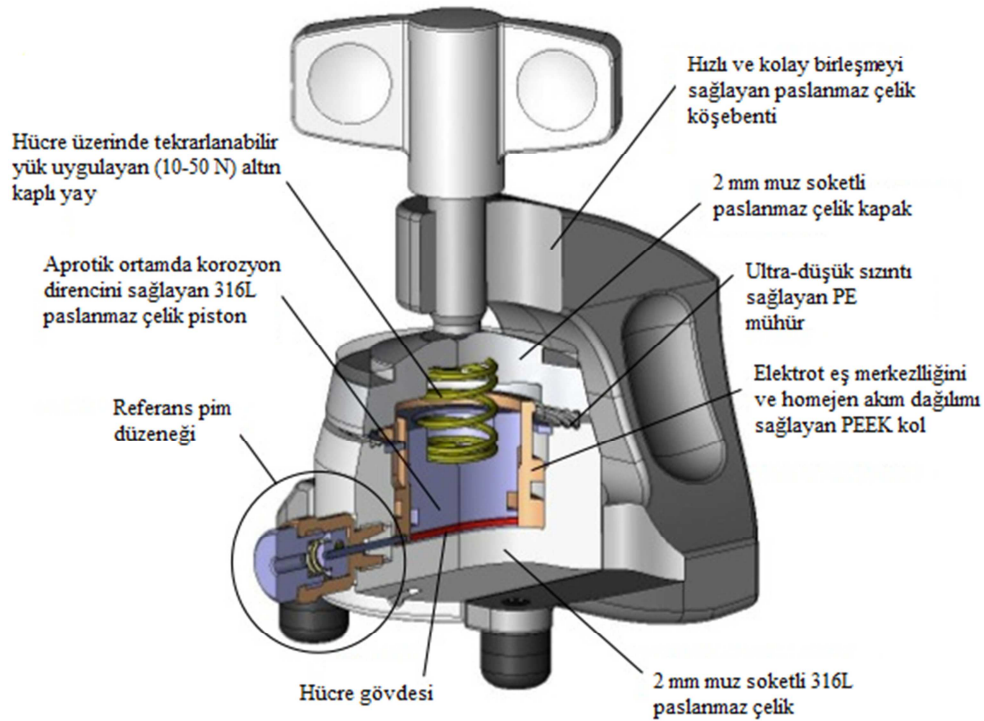


Şekil 5.2. Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi [159]

## 5.4. Elektrokimyasal Test Çalışmaları

### 5.4.1. Elektrokimyasal hücrenin hazırlanması

Elektrokimyasal testler Şekil 5.3'de şematik olarak gösterilen El Cell marka ECC Air model pil hücresinde gerçekleştirilmiştir. Pil hücreleri argon gazı ile doldurulmuş MBraun marka glove box içerisinde birleştirilmişlerdir. Negatif elektrotlar (anot), mekanik olarak alaşımlandırılmış tozların 16 mm çapında bir keramit kalıp içerisinde soğuk presleme yöntemiyle preslenerek elde edilmiştir. Pozitif elektrot (katot) olarak ise oksijen geçişine olanak sağlayabilen 16 mm çapında karbon esaslı gaz difüzyon tabakası (GDL) (SIGRACET 24BC, SGL Carbon Inc.) kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise 1 M LiPF<sub>6</sub> tuzunun TEGDME çözücü içerisinde argon atmosferinde ve oda sıcaklığında karıştırılmasıyla oluşturulan çözelti kullanılmıştır. Negatif ve pozitif elektrotların temasını ve böylece kısa devre yapmasını önleyen ve iyonik iletkenliğe izin veren cam seramik (18 × 0,65 mm, ECC1-01-0012-A/L) separatör kullanılmıştır.



Şekil 5.3. Lityum hava pil hücresinin şematik gösterimi [159]

#### 5.4.2. Galvanostatik şarj/deşarj analiz çalışmaları

Bölüm 5.4’de belirtilen usulle elde edilen hava hücre pilleri öncelikle açık devre voltajından başlayarakdeşarj edildikten sonra sabit akım değerinde, belirli voltaj değerleri arasında şarj vedeşarj edilir. Bu voltaj aralığı pil hücresinin verdiği reaksiyonlar ve kullanılan elektrolitin bozunması göz önünde alınarak belirlenir. Yöntemde, şarj vedeşarj sayıları arzulanan sayıda gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda bu test sonucunda voltaj-zaman, voltaj-kapasite, kapasite-çevrim sayısı gibi verilerin grafikleri elde edilmektedir. Bu çalışmada galvanostatik şarj/deşarj testleri için MTI BST8-MA tipi elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. MTI BST8-MA tipi elektrokimyasal analiz cihazı Şekil 5.4’de gösterilmiştir. Çalışmada bu teknikle test edilen elektrotların tümü 2,15-4,35 V potansiyel aralığında ve 0,1 A/cm<sup>2</sup>’lik bir sabit akımda teste tabi tutulmuştur. Galvanostatik şarj/deşarj testleri sırasında 2,5 ml/dk bir debiyle %99,9 saflıkta oksijen, pil hücresine verilerek redüksiyon için gerekli atmosfer de sağlanmıştır. Tüm galvanostatik şarj vedeşarj testleri 0,1 C hızında, 10 saat olarak sınırlandırılmış bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



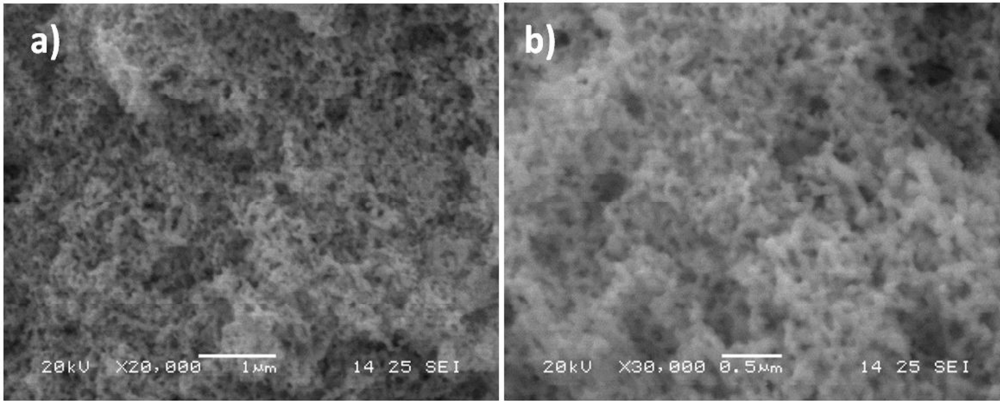
Şekil 5.4. Galvanostatik şarj/deşarj testleri için kullanılan MTI-BST8 elektrokimyasal analiz cihazı [159]

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1. Lityum Anoda Gümüş İlavesinin Lityum Hava Pillerindeki Etkisi

#### 6.1.1. Gümüş nano partiküllerinin üretimi

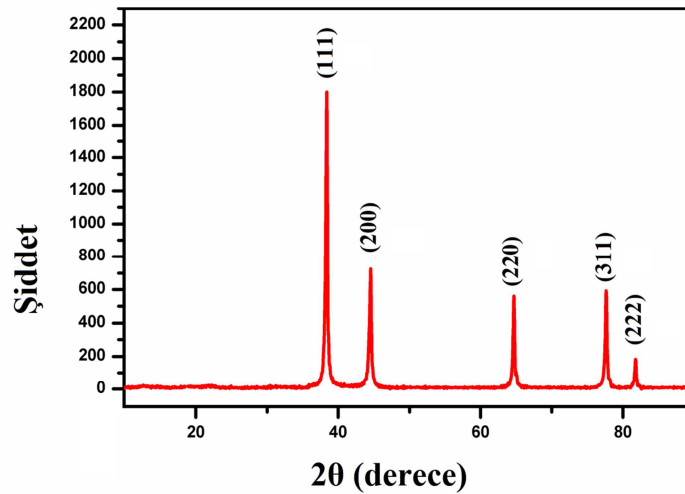
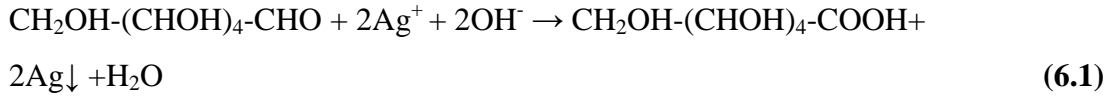
Şekil 6.13 Mg3, Mg5 ve Mg8 kodlu anotlara ait pil çevrim performanslarıGümüş nano partiküllerinin üretimi Bölüm 5.1'de verilen prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Bu prosedüre göre elde edilmiş nano boyuttaki gümüş partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 6.1'de verilmektedir.



Şekil 6.1. Farklı büyütmelede gümüş nanopartiküllerin taramalı elektron mikroskop görüntüleri; (a)20.000, (b)30.000 büyütmede

Şekil 6.1'de farklı büyütmelede üretilen gümüş nano partiküllerin SEM görüntüleri verilmiştir. Gümüş nano partiküllerinin gümüş nitrat çözeltisinden indirgenmesini sağlayan asıl indirgeyici madde glikozdur, sodyum hidroksit ise uygun pH'ı ve gerekli hidroksil iyon konsantrasyonunu sağlamaktadır. Glikoz ve gümüş iyonları arasında gerçekleşen hadise Reaksiyon 1'de gösterilmiştir.  $\text{OH}^-$  iyonunun reaksiyonda bulunmasına ihtiyaç vardır ve  $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$  ın parçalanmasıyla  $\text{H}^+$  iyonları oluşur.  $\text{OH}^-$  iyonunun tüketilmesiyle, reaksiyon yavaşlar ve durur. Akabinde PVP,  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{H}^+$  ile koordine edilir.  $\text{Ag}(\text{PVP})^+$  ve  $\text{H}(\text{PVP})^+$  oluşur,  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{H}^+$  stabilize edilir.  $\text{Ag}^+$ 'ün stabilizasyonu, reaksiyonu yavaşlatır, fakat

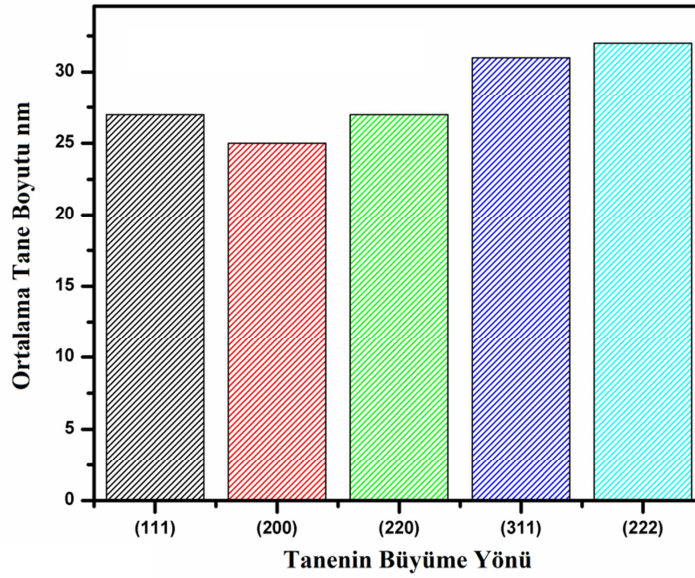
$H^+$  stabilizasyonu hızlandırır. İkinci etkinin birinciden daha yüksek olması olasıdır ve reaksiyon hızlanır. Böylece  $Ag^+$  iyonları  $Ag^0$ 'a indirgenerek gümüş elde edilir [158]. Çözelti sıcaklığı, karıştırma, indirgeyici konsantrasyonu ve indirgeyicinin verilmiş şekli vb. olmak üzere gümüşün kristal boyutu birçok faktöre bağlıdır.



Şekil 6.2. Gümüş nano partiküllerinin XRD paterni

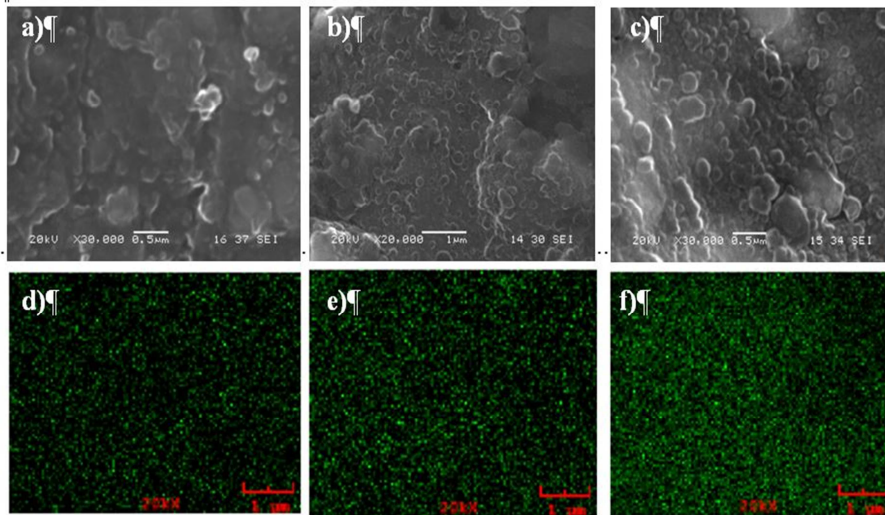
Şekil 6.2'de sentezlenen gümüş partiküllerinin XRD sonucu gösterilmiştir. XRD sonuçlarından da anlaşılacağı üzere gümüş (111), (200), (220), (311) ve (222) yönlerinde büyümüş ve herhangi bir empürite fazı içermemektedir. Scherrer formülasyonuna göre farklı yönlerdeki hesaplanmış ortalama tane boyutları Şekil 6.3'te verilmiştir. Scherrer formülasyonundan çıkan sonuçlara göre gümüş nanopartiküllerinin ortalama tane boyutu 30 nm olarak tespit edilmiştir. Nano mertebesinde gümüş partiküllerin üretilmesi, gümüş iyonlarının PVP'de bağlı bulunan N ve/veya O ile koordine olması ve partikül yüzeyinde bir katmanın

oluşması sayesinde olmaktadır. Bu katman partiküllerin büyümesini ve aglomere olmasını engelleyebilmektedir.



Şekil 6.3. Gümüş nanopartiküllerinin farklı yönelmelerinin Scherrer formülasyonundan hesaplanmış ortalama tane boyutları

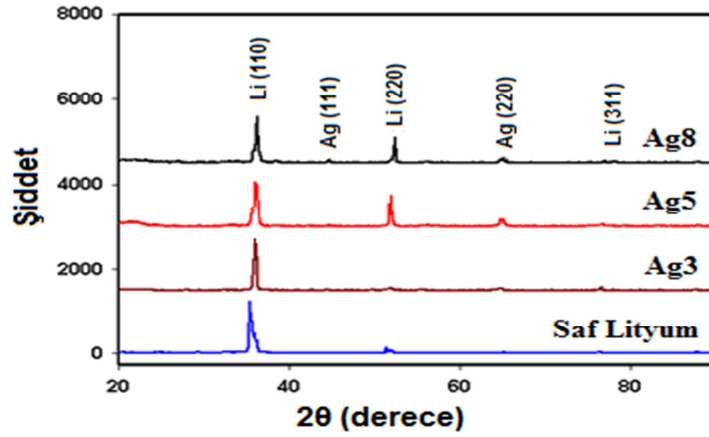
### 6.1.2. Lityum-gümüş alaşımlarının üretilmesi



Şekil 6.4. Farklı oranlarda gümüş ile alaşımlandırılmış lityum anot yüzeyinden alınmış SEM görüntüleri ve SEM görüntülerine ait Ag EDS haritalamaları; (a,d) Ag3, (b,e) Ag5, (c,f) Ag8

Şekil 6.4'te lityum gümüş alaşımların yüzeyinden alınan EDS haritalaması görülmektedir. Lityum elementinin atom ağırlığı düşük olduğu için EDS metodunda lityum elementi görülmemekte ve sadece gümüş elementine ait dağılım

görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi gümüş partikülleri lityum matris içerisine homojen bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca lityum matris içerisine ilave edilen gümüş miktarı arttıkça matris içerisine giren gümüş partikül oranı artmakta ve yoğun bir şekilde dağılım göstermektedir.

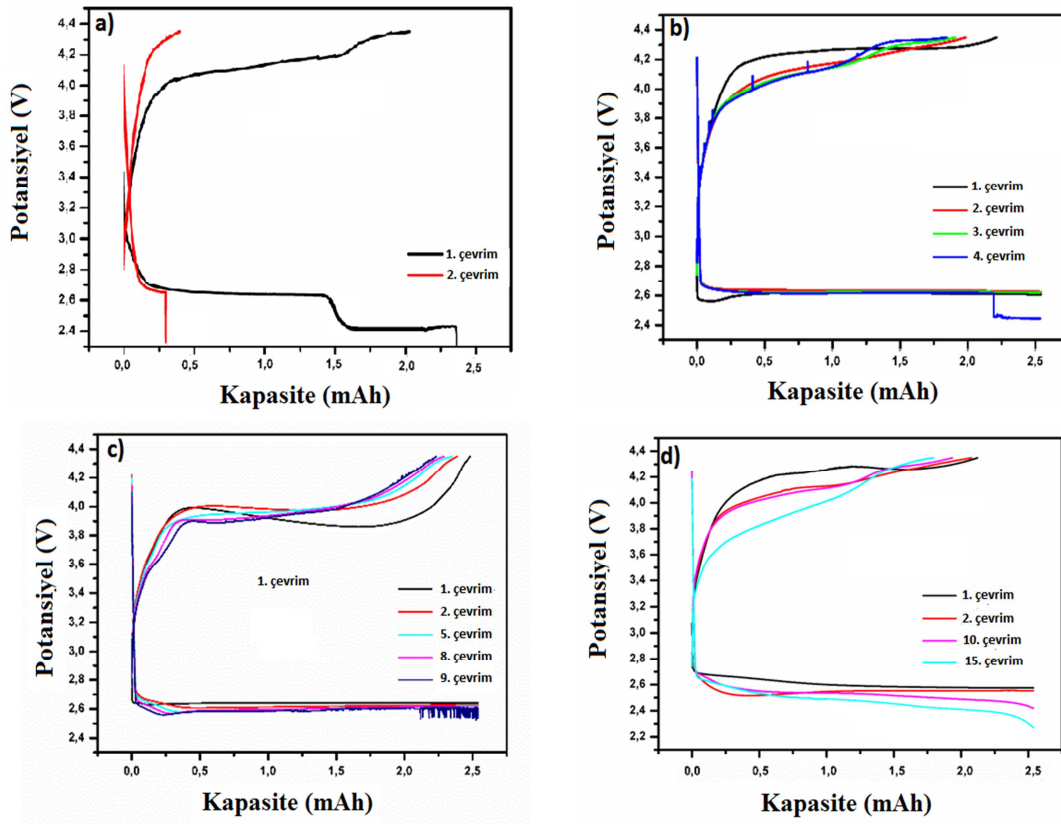


Şekil 6.5. Farklı oranlarda gümüş içeren lityum gümüş alaşımlarının ve saf lityumun XRD paterni

Lityum gümüş alaşımlarına ait XRD paternleri Şekil 6.5'de verilmiştir. İlave edilen gümüş miktarı arttıkça (111) ve (220) düzlemlerindeki gümüş piklerinin şiddeti artmaktadır. Ayrıca (110) düzlemine ait lityum piki düşüş gösterirken, (220) düzlemindeki lityum metaline ait pik artmaktadır. XRD analizlerinden açıkça görüldüğü gibi, lityum matrisi içerisine giren gümüş saf lityumun (110) düzleminin açısında çok küçük bir değişim meydana getirmesi yanında daha çok büyüme yönlenmesini değiştirmektedir. Özellikle Li'un (220) yönünde büyümeyi tetiklediği anlaşılmaktadır.



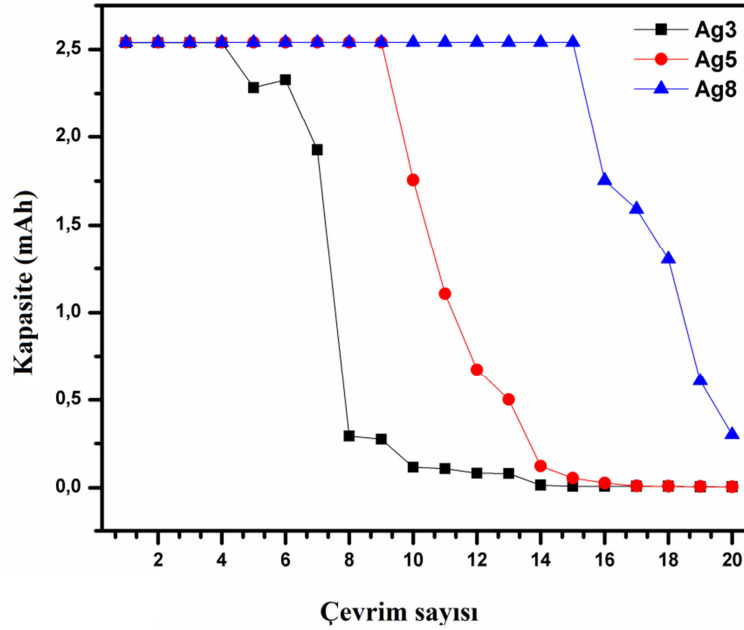
### 6.1.3. Lityum gümüş alaşımlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri



Şekil 6.6. Farklı oranlarda gümüş içeren lityum anotların elektrokimyasal şarj/deşarj davranışları; (a) saf, (b) Ag3, (c) Ag5, (d) Ag8

Lityum içerisinde farklı miktarlarda gümüş ilave edilmiş anotların ve saf lityum anotun galvanostatik şarj ve deşarj eğrileri Şekil 6.6'de gösterilmektedir. Galvanostatik şarj ve deşarj testleri 10 saat şarj ve 10 deşarj olmak üzere sınırlandırılmıştır. Bu sınırlandırma hava katodu olarak kullanılan GDL'in tam şarj ve deşarj proseslerinde tıkanması ve aynı zamanda katot yüzeyinin yalıtkan bir tabakayla kaplanmasını önlemek adına kullanılmıştır [159]. Pillerin kapasite değeri hesaplanırken genellikle katot malzemesinin ağırlığı baz alınarak hesaplanır. katot olarak kullanılan oksijenin ise dışarıdan sağlanmasından, GDL'in kapasite ile doğrudan bir ilişkisi olmamasından ve GDL üzerinde bulunan karbonun tam olarak miktarının bilinmemesinden dolayı, deşarj ve şarj kapasiteleri gerçek kapasite, mAh, olarak sunulmuştur [160]. Farklı oranlarda gümüş ihtiva eden lityum hava pillerin ortalama deşarj potansiyelleri 2,7 V'tur ve şarj platoları yaklaşık olarak 3,3 V'tan 4,25 V'a doğru sürekli olarak artmaktadır. Bu durum literatür ile

karşılaştırıldığı zaman, matris içerisinde bulunan gümüş partiküllerinin lityum hava pillerinde şarj ve deşarj reaksiyonlarına katılmadıklarını ve sadece korozyon direncini arttıran ikincil bir faz ve dendrit oluşumunu önleyen çekirdekleyici noktalar oluşturduklarını varsayabiliriz [161].



Şekil 6.7. Ag3, Ag5 ve Ag8 kodlu anotlara ait pil çevrim performansları

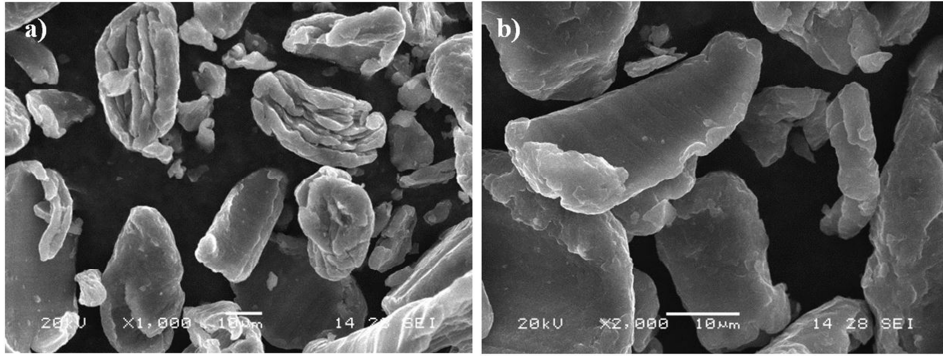
Farklı oranlarda gümüş ilavesi yapılmış anotlara ait deşarj performansı Şekil 6.7'de gösterilmektedir. Ağırlıkça %3 gümüş ilavesine sahip lityum anot sadece dört çevrim boyunca kapasitesini koruyabilmiştir. Ancak artan gümüş oranıyla birlikte lityum anotun çevrim performansında bir iyileşme gözükmemektedir. Ağırlıkça %5 gümüş ilaveli lityum anot 9 çevrim boyunca ve lityum matrisi içerisinde ağırlıkça %8 gümüş ilave edilmiş anot 15 çevrim boyunca hiç kapasite kaybı göstermemektedir. Ağırlıkça %5 gümüş içeren anot 9. çevrimden ve ağırlıkça %8 gümüş içeren anot ise 16. çevrimden sonra kapasitesini hızlı bir şekilde kaybetmektedir.. Gümüş ilavesi arttıkça lityumun büyüme yönünün (110)'dan (220)'a dönüşmesi ve yönlenmedeki değişim lityumun reaksiyon alanlarını ve aynı zamanda eğilimini arttırmaktadır. Aynı zamanda (220)'da da ciddi düzlemlerin şekillenmesi, düzlemler arası daha fazla boşluğa, bu da reaksiyona girme eğiliminin artmasına neden olmaktadır. Bunlara ek olarak gümüşün lityum matris içerisinde ikincil bir faz oluşturması ve gümüş korozyona karşı dirençli bir malzeme olması da anot malzemesinin korozyona karşı

direnç oluşturmaktadır. Bu da anotun elektrokimyasal reaksiyonlarda aktif kalmasına neden olmaktadır [162].

## 6.2. Lityum Anoda Magnezyum İlavesinin Lityum Hava Pillerindeki Etkisi

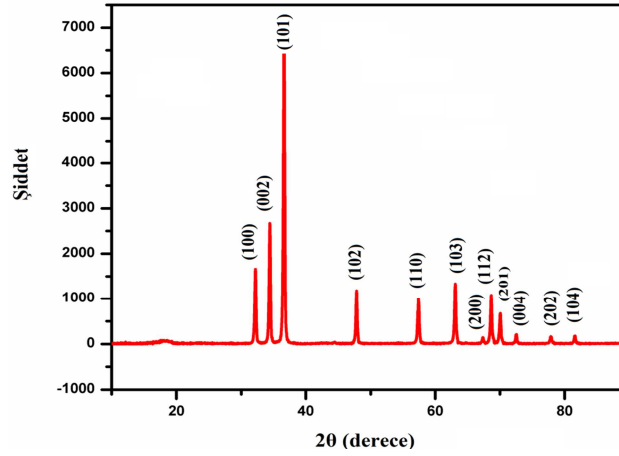
### 6.2.1. İlave edilen magnezyum tozlarının karakterizasyonu

Şekil 6.8'de tedarik edilmiş magnezyum tozlarının (Alfa Aesar) SEM görüntüleri verilmiştir. Magnezyum tozları 44 mikrometrenin altındadır ve ortalama olarak 10-20 mikrometredir.



Şekil 6.8. Farklı büyütmelerde magnezyum tozunun taramalı elektron mikroskop görüntüleri (a) 1000, (b) 2000, büyümede

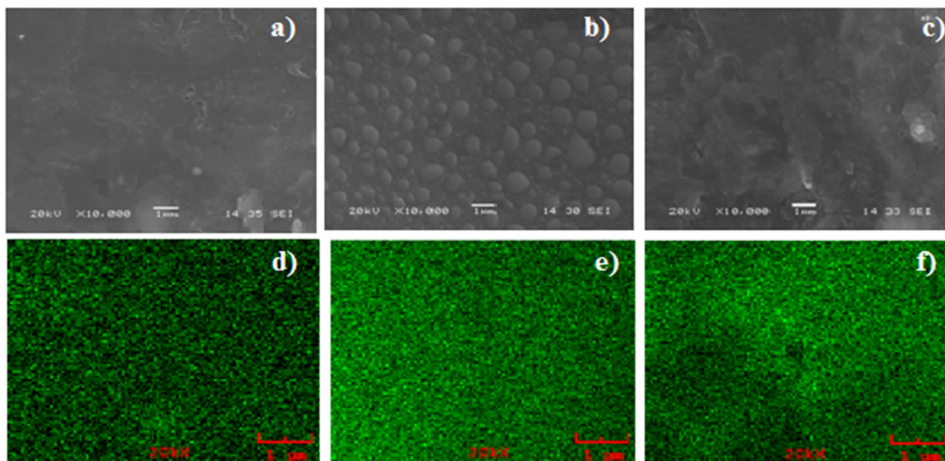
Şekil 6.9'da magnezyum tozlarına ait XRD paterneleri verilmiştir. XRD sonuçlarından da anlaşılacağı üzere magnezyum tozları hiç bir empürite fazı içermemektedir.



Şekil 6.9. Magnezyum tozuna ait XRD paterni

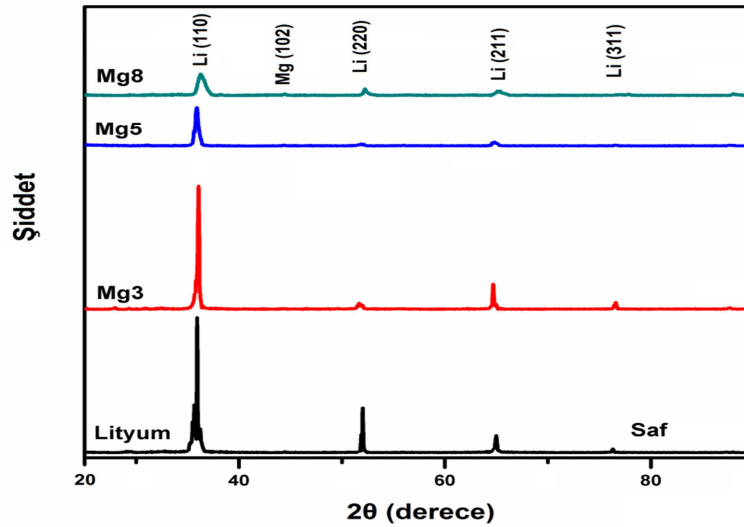
### 6.2.2. Lityum magnezyum alaşımlarının üretilmesi

Şekil 6.10(a), (b) ve (c)'de lityum magnezyum alaşımlarının yüzeyinden alınmış SEM görüntüleri ve Şekil 6.10(d), (e) ve (f)'de ise bu malzemelere ait EDS haritalama analizi ile yapı içerisinde bulunan magnezyum elementinin dağılımı görülmektedir. EDS haritalama analizi ile lityum elementinin yapıdaki dağılımı atom ağırlığının düşük olmasından dolayı analiz edilememektedir. Şekil 6.10 incelendiğinde lityum matris içerisine ilave edilen magnezyum oranı arttıkça, magnezyum elementinin yapı içerisindeki homojen dağılımının değişmediği ve aynı zamanda yapı içerisindeki magnezyum miktarında da artış olduğu görülmektedir.



Şekil 6.10. Farklı oranlarda gümüş ile alaşımlandırılmış lityum anot yüzeyinden alınmış SEM görüntüleri ve SEM görüntülerine ait Mg EDS haritalamaları; (a,d) Mg3, (b,e) Mg5, (c,f) Mg8

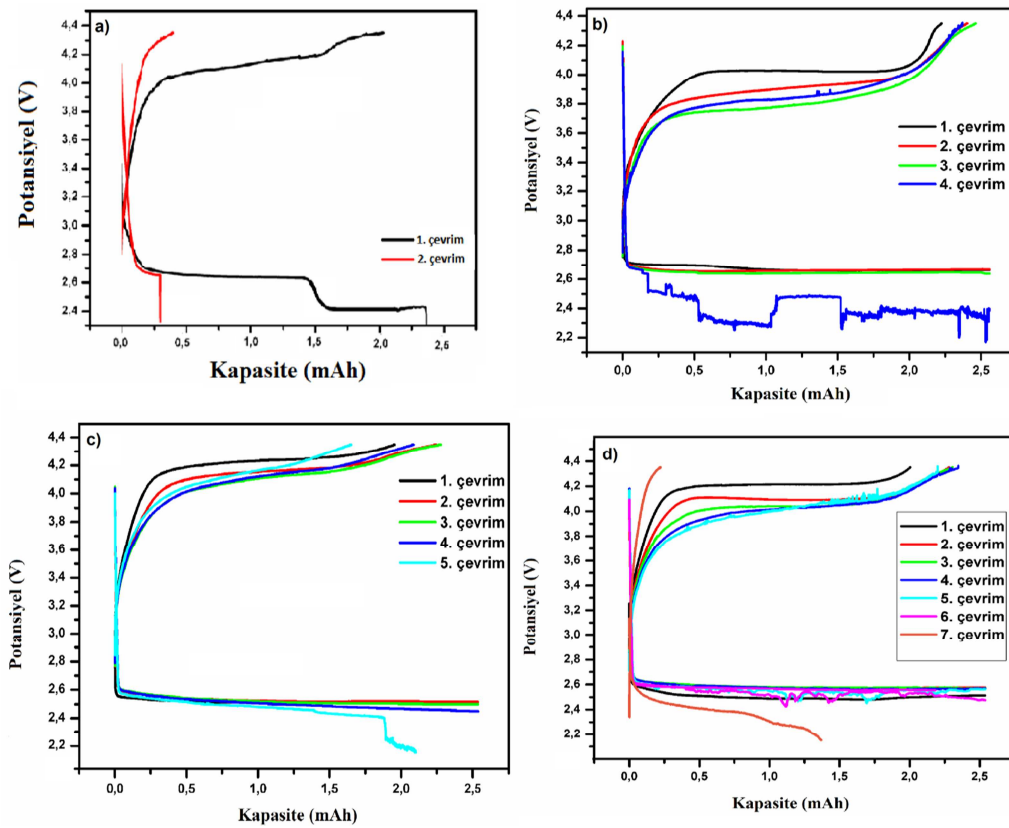
Lityum-magnezyum alaşımlarına ait XRD paternleri Şekil 6.11'de verilmiştir. İlave edilen gümüş miktarı arttıkça (102) düzlemine ait magnezyum pikinin şiddeti artmaktadır. Ayrıca magnezyum miktarı arttıkça lityuma ait olan XRD piklerinde düşüşler gözükmemektedir. XRD analizlerinden açıkça görüldüğü gibi, gümüşün ilavesiyle lityum matrisi içerisine giren gümüş, lityum matrisi çok büyük ölçüde değiştirmemesine rağmen, lityumun büyüme yönlenmesini cüzi olarak değiştirmektedir.



Şekil 6.11. Farklı oranlarda gümüş içeren lityum magnezyum alaşımlarının ve saf lityumun XRD paterni

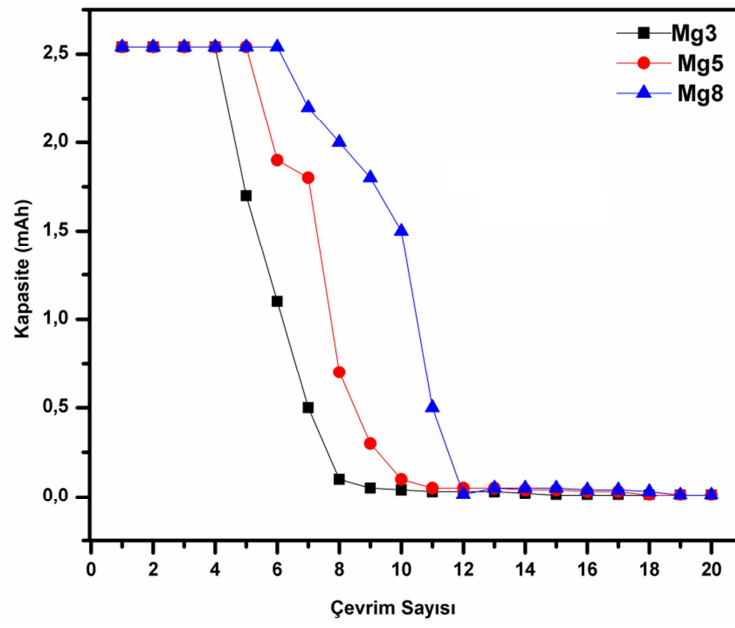
### 6.2.3. Lityum magnezyum alaşımlarının galvanostatik şarj/deşarj testleri

Şekil 6.12'de ağırlıkça %3, %5 ve %8 magnezyum içeren lityum anotların ve saf lityum anotun,  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ lik bir akım yoğunluğunda, 10 saat şarj vedeşarj koşullarında yapılmış galvanostatik şarj vedeşarj testleri gösterilmektedir. Bölüm 6.1.3'te de bahsedildiği gibi GDL katotun kapasite ile doğrudan bir ilişkisi olmamasından ve GDL üzerinde bulunan karbonun miktarının tam olarak bilinmemesinden dolayı,deşarj ve şarj kapasiteleri gerçek kapasite (mAh) olarak sunulmuştur. Farklı oranlarda gümüş ihtiva eden lityum hava pillerinin ortalamadeşarj potansiyelleri  $2,5 \text{ V}$ 'tur ve şarj platoları yaklaşık olarak  $3,6 \text{ V}$ 'tan  $4,25 \text{ V}$ 'a doğru sürekli olarak artmaktadır.



Şekil 6.12. Farklı oranlarda magnezyum içeren lityum anotların elektrokimyasal şarj/deşarj davranışları; (a) saf, (b) Mg3, (c) Mg5, (d) Mg8

Farklı oranlarda magnezyum ilavesi yapılmış anotlara aitdeşarj performansı Şekil 6.13'de gösterilmektedir. Ağırlıkça %3 magnezyum ilavesine sahip lityum anot sadece dört çevrim boyunca kapasitesini koruyabilmiştir. Ancak artan magnezyum oranıyla birlikte lityum anotun çevrim performansında nispeten bir iyileşme gözükmemektedir. Ağırlıkça %5 magnezyum ilaveli lityum anot sadece 8 çevrim boyunca, %8 magnezyum ilave edilmiş anot ise 6 çevrim boyunca hiç kapasite kaybı göstermeden bir pil performansı göstermişlerdir. Ancak sonrasında tüm pillerde hızlı bir kapasite kaybı meydana gelmiştir. Magnezyum her ne kadar ikincil faz olarak lityumun korozyonunu nisbi ölçüde engellemiş olsa da, magnezyum hava pillerinin de en büyük sorunu olan, magnezyumun tersinir reaksiyonlar göstermemesi sonucunda pil performansında çok fazla pozitif bir etki gösterememiştir [163].



Şekil 6.13. Mg3, Mg5 ve Mg8 kodlu anotlara ait pil çevrim performansları

## **BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

### **7.1. Sonuçlar**

Li-hava pillerinin anodunu üretip pil verimliliğini artırmak için lityum ile farklı oranlarda gümüş ve magnezyum partikülleri ilave edilmiş, gezegensel değirmende mekanik alaşımlandırma işlemi yapılmıştır.

Farklı miktarlarda gümüş ve magnezyum içeren lityum anotların yüzey morfolojileri ve ayrıca lityum matrisi içerisinde gümüş ve magnezyumun elementel dağılımları SEM ve EDS ile analiz edilmiştir. Gerçekleştirilen XRD karakterizasyonlarıyla gümüş ve magnezyum tozlarının lityum ile herhangi bir intermetalik yapmadığı anlaşılmıştır.

Üretilen Mg ve Ag katkılı Li anotlu piller, performanslarının tespiti için, TEGDME içerisinde çözülmüş  $\text{LiPF}_6$  tuzu içeren elektrolit içerisinde 10 saat şarj ve 10 saat deşarj şeklinde sınırlandırılmış galvanostatik pil testlerine tabi tutulmuştur.

Magnezyum ihtiva eden anotlar arasında en iyi çevrim performansını gösteren anot, ağırlıkça %8 magnezyum içeren anottur ve sabit olarak 2,540 mAh'lik performansı sadece 6 çevrim boyunca gösterebilmiştir.



## 7.2. Öneriler

Lityum hava pillerinde anot korunumu %8 gümüş ilavesiyle önemli ölçüde sağlanmıştır. Ayrıca sınırlandırılmış şarj/deşarj uygulaması ile de tam şarj/deşarj uygulamasının oluşturduğu yalıtkan tabakanın engellenmesi yolunda önemli derecede iyileştirme sağlanmış ve pil hücresinin performansına nispeten olumlu etki etmiştir. Bu bağlamda daha yüksek miktarlarda gümüş ilavesi ve şarj/deşarj sürelerinin optimizasyonu çalışılabilir. Ancak gümüşün lityuma karşı elektrokimyasal olarak inaktif bir malzeme olmasından dolayı, lityum matris içerisinde gümüş miktarının artması pil kapasitesini olumsuz şekilde etkileyecektir. Bundan dolayı hem korozyona karşı direnci yüksek hem de lityum ile elektrokimyasal olarak aktif bir malzemenin lityuma ilavesi de incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] IMANISHI N, LUNTZ A.C., BRUCE P., The lithium air battery:fundamentals, Springer, New York, 2014.
- [2] WAGNER F.T., LAKSHMANAN B, MATHIS M.F., Electrochemistry and the future of the automobile. J. Phys. Chem. Lett., 1, 2204–2219, 2010.
- [3] THOTIYL O., M. M., FREUNBRGER S.A.; PENG Z.; BRUCE P. G., The carbon electrode in nonaqueous Li–O<sub>2</sub> cells. Journal of the American Chemical Society, 135, 494-500, 2013.
- [4] PAVLOV D., Lead Acid Batteries: Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [5] KALHAMMER F.R., Batteries for electric and hybrid vehicles recent development progress. Report for State of California Air Resources Board, Sacramento, California, 1999.
- [6] YOUNESİ R., Characterization of Reaction Products in the Li-O<sub>2</sub> Battery Using Photoelectron Spectroscopy Doktora Tezi, Uppsala University, 2012.
- [7] ALPEN U.V., NİJHAWAN S.C., LAUCK H, HELMUT L., An Advanced Li/CrO<sub>x</sub> Battery An Ideal System for Electronic Applications. IEEE 6, 349-352, 1985.
- [8] JI X., NAZAR L.F., Advances in Li–S batteries. J. Mater. Chem., 20, 9821–9826, 2010.
- [9] [http:// www.sionpower.com](http://www.sionpower.com), Erişim Tarihi: 24.11.2014.
- [10] LINDEN D., REDDY T.B., Handbook of batteries, 3. Baskı, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [11] ABRAHAM K.M., JANG Z., A polymer electrolyte based rechargeable lithium oxygen battery. J Electrochem Soc., 143,1–5, 1996.

- [12] LU Y.C., GASTEIGER H. A., PARENT M.C., CHILOYAN V., HORN S.Y., The Influence of catalysts on discharge and charge voltages of rechargeable Li–oxygen batteries. *Electrochem Solid-State Lett.*, 13, A69–A72, 2010.
- [13] IMANISHI N., YAMAMOTO O., Rechargeable lithium–air batteries: characteristics and prospects. *Materials Today*, 17, 24-30, 2014.
- [14] DAHN J., Scalable energy storage: beyond Li-ion, Report of Almaden Institute, San Jose, California, 2009.
- [15] BRUCE P.G., FREUNBERGER S.A., HARDWICK L.J., TARASCON, J.M., Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage. *Nat Mater.*, 11, 19–29, 2012.
- [16] BRISSOT C., ROSSO M., CHAZALVIEL, J.N., LASCAUD S., Dendritic growth mechanisms in lithium polymer cells. *Journal of Power Sources*, 81–82, 925–929, 1999.
- [17] CHOI N.S., YAO Y., COI Y., CHO, J., One dimensional Si/Sn-based nanowires and nanotubes for lithium-ion energy storage materials. *J Mater Chem.*, 21, 9825–9840, 2011.
- [18] LITTAUER, E.L., TSAI K.C., Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium–air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 123, 771–776, 1976.
- [19] PADBURY R., ZHANG X., Lithium–oxygen batteries—Limiting factors that affect performance. *J. Power Sources*, 196, 4436 – 4444, 2011.
- [20] READ J., Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery. *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1190 – A1195, 2002.
- [21] KOWALCZK I., READ J., SALOMON M., Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities. *Pure Appl. Chem.*, 79, 851–860, 2007.
- [22] JUN L., KHALIL A., Recent research progress on non-aqueous lithium-air batteries from argonne national laboratory. *Energies*, 6, 6016-6044, 2013.

- [23] BRUCE, P.G., HARDWICK L.J., ABRAHAM K.M., Lithium-air and lithium-sulfur batteries. *MRS BULLETIN*, 36, 506-512, 2011.
- [24] GIRISHKUMAR G., MCCLOSKEY B., LUNTZ A.C., SWANSON S., WILCKE W., Lithium-air battery: promise and challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2193 – 2203, 2010.
- [25] THAPA, A.K., KAZUKI S., MATSUMOTO H., ISHIHARA T., Lithium-air rechargeable batteries using MnO<sub>2</sub>-carbon based air electrode. 216th ECS Meeting, Vienna, Austria, Abstract 687, 2009.
- [26] MIRZAEIAN M., HALL P.J., Characterizing capacity loss of lithium oxygen batteries by impedance spectroscopy. *Journal of Power sources*, 195, 6817 –6824, 2010.
- [27] TAKECHI K., SHIGA T., ASAOKA T., A Li–O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> battery. *Chem. Commun.*, 47, 3463–3465, 2011.
- [28] OGASAWARA T., DEBART A., HOLZAPFEL M., NOVAK P., BRUCE P.G., Rechargeable Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electrode for lithium batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1390 – 1393, 2006.
- [29] MIRZAEIAN M., HALL P.J., Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries. *Electrochim. Acta*, 54, 7444 – 7451, 2009.
- [30] DEBART A., PATERSON A.J., BAO J., BRUCE, P. G., a-MnO<sub>2</sub> nanowires: A catalyst for the O<sub>2</sub> electrode in Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 4521 – 4524, 2008.
- [31] LEE J.S., KIM S.T., CAO R., CHOI N.S., LIU M., LEE K.T., CHO J., Metal–air batteries with high energy density: Li–air versus Zn–air. *Adv. Energy Mater.*, 1, 34–50, 2011.
- [32] REN X., ZHANG S.S., TRAN D.T., READ J., Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance. *J. Mater. Chem.*, 21, 10118- 10125, 2011.
- [33] DEBART A., BAO J., AEMSTRONG G., BRUCE P.G., An O<sub>2</sub> cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst *J. Power Sources*, 174, 1177 – 1182, 2007.
- [34] ARORA P., ZHANG Z.J., Battery separators. *Chem. Rev.*, 104, 4419–4462, 2004.

- [35] LI J., ZHAO Y., ZOU M., WU C., HUANG Z, GUAN L., An effective integrated design for enhanced cathodes of Ni foam- supported Pt/carbon nanotubes for Li-O<sub>2</sub> batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 12479–12485, 2014.
- [36] CUI Y., WEN Z., LIU Y., A free-standing-type design for cathodes of rechargeable Li–O<sub>2</sub> batteries. *Energy & Environmental Science*, 4, 4727–4734, 2011.
- [37] MITCHELL R.R., GALLANT B.M., THOMPSON C.V., HORN Y.S., All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li–O<sub>2</sub> batteries. *Energy & Environmental Science*, 4, 2952–2958, 2011.
- [38] TRAN C., KAFLE J, YANG X.Q., QU D., Increased discharge capacity of a Li-air activated carbon cathode produced by preventing carbon surface passivation. *Carbon*, 49, 1266–1271, 2011.
- [39] KUBOKI T., OKUYAMA T., OHSAKI T., TAKAMI N., Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 146, 766–769, 2005.
- [40] XIAO J., MEI D., LI X., XU W., WANG D., GRAFF G.L., BENNETT D., ZI N., NIE Nie, SARAF L.V., AKSAY I.A., LIU J., ZHANG J.G., Hierarchically porous graphene as a lithium air battery electrode. *Nano Lett.*, 11, 5071–5078, 2011.
- [41] YANG X.H., HE P., XIA Y.Y., Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery. *Electrochemistry Communications*, 11, 1127– 1130, 2009.
- [42] TRAN C., YANG X.Q., QU D., Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity. *Journal of Power Sources*, 195, 2057– 2063, 2010.
- [43] YOUNESI S.R., URBONAITE S., BJOREFORS F., EDSTROM K., Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium–oxygen battery. *Journal of Power Sources*, 196, 9835–9838, 2011.
- [44] SHAO Y., PARK S., XIAO J., ZHANG J.G., WANG Y., LIU J., Electrocatalysts for nonaqueous lithium–air batteries: Status, challenges, and perspective. *ACS Catalysis*, 2, 844–857, 2012.

- [45] XIAO F., LI Y., GAO H., GE S., DUAN H., Growth of coral-like PtAu–MnO<sub>2</sub> binary nanocomposites on free-standing graphene paper for flexible nonenzymatic glucose sensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 41, 417–423, 2013.
- [46] CHENG F., CHEN J., Metal–air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chemical Society Reviews*, 41, 2172–2192, 2012.
- [47] FREUNBERGER S.A., CHEN Y., PENG Z., GRIFFIN J.M., HARDWICK L.J., BARDE F., NOVAK P., BRUCE P.G., Reactions in the Rechargeable lithium O<sub>2</sub> battery with alkyl carbonate electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 8040–8047, 2011.
- [48] MIZUNO F., NAKANISHI S., KOTANI Y., YOKOUSHI S., IBA H., Rechargeable Li–air batteries with carbonate-based liquid electrolytes. *Electrochemistry*, 78, 403–405, 2010.
- [49] YOUNESI R., URBONAITE S., EDSTROM K., HAHLIN M., The cathode surface composition of a cycled li–o<sub>2</sub> battery: a photoelectron spectroscopy study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 20673–20680, 2012.
- [50] GIBIAN M.J., SAWYER D.T., UNGERMANN T., TANGPOONPHOLVIVAT R., MORRISON M.M., Reactivity of superoxide ion with carbonyl compounds in aprotic solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 101, 640–644, 1979.
- [51] XUA W., XUB K., VISWANATHANA V.V., TOWNEA S.A., HARDYA J.S., XIAOA J., NIEA Z., HUC D., WANGA D., ZHANGA J.G., Reaction mechanisms for the limited reversibility of Li–O<sub>2</sub> chemistry in organic carbonate electrolytes. *Journal of Power Sources*, 196, 9631–9639, 2011.
- [52] BRYANTSEV V.S., BLANCO M., Computational study of the mechanisms of superoxide-induced decomposition of organic carbonate-based electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 379–383, 2011.
- [53] LAINO T., CURIONI A., A new piece in the puzzle of lithium/air batteries: computational study on the chemical stability of propylene carbonate in the presence of lithium peroxide chemistry. *A European Journal*, 18, 3510–3520, , 2012.
- [54] VALENTINE J.S., How super is superoxide? *Acc. Chem. Res.*, 14, 393–400, 1981.

- [55] VEITH G.M., DUDNEY N.J., HOWE J., NANDA J., Spectroscopic characterization of solid discharge products in Li air cells with aprotic carbonate electrolytes. *J. The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 14325–14333, 2011.
- [56] LAOIRE C.O., MUKERJEE S., ABRAHAM K.M., PLICHTA E. J., HENDRICKSON M.A., Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *J. Phys. Chem. C*, 114, 9178–9186, 2010.
- [57] MCCLOSKEY B.D., BETHUNE D.S., SHELBY R.M., GIRISHKUMAR G., LUNTZ A.C., Solvents critical role in nonaqueous lithium oxygen battery electrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 1161–1166, 2011.
- [58] ELIA G.A., PARK J. B., SUN Y.K., SCROSATI B., HASSOUN J., Role of the lithium salt in the performance of lithium– oxygen batteries: A comparative study. *Chem. Electro. Chem.*, 1, 47–50, 2014.
- [59] WANG Z.L., XU D., XU J.J., ZHANG L.L., ZHANG X.B., Graphene oxide gel-derived, free-standing, hierarchically porous carbon for high-capacity and high-rate rechargeable Li-O<sub>2</sub> batteries. *Advanced Functional Materials*, 22, 3699–3705, 2012.
- [60] LI Y., WANG J., LI X., GENG D., BANIS M.N., TANG Y., WANG D., LI R., SHAMB T.K., SUN X., Discharge product morphology and increased charge performance of lithium–oxygen batteries with graphene nanosheet electrodes: the effect of sulphur doping. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 20170–20174, 2012.
- [61] WANG H., XIE K., Investigation of oxygen reduction chemistry in ether and carbonate based electrolytes for Li–O<sub>2</sub> batteries. *Electrochimica Acta*, 64, 29–34, 2012.
- [62] FREUNBERGER S.A., CHEN Y., DREWETT N.E., HARDWICK L.J., BARD F., BRUCE P.G., The lithium–oxygen battery with ether-based electrolytes. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 8609–8613, 2011.
- [63] YOUNESI R., HAHLIN M., TRESKOW M., SCHEERS J., JOHANSSON P., EDSTROM K., Ether based electrolyte, LiB(CN)<sub>4</sub> salt and binder degradation in the Li–O<sub>2</sub> battery studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES). *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 18597–18604, 2012.
- [64] VEITH G.M., NANDA J., DELMAU L.H., DUDNEY N.J., Influence of lithium salts on the discharge chemistry of Li–air cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 1242–1247, 2012.

- [65] YOUNESI R., HAHLIN M., BJOREFORS F., JOHANSSON P., EDSTROM K., Li–O<sub>2</sub> battery degradation by lithium peroxide (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): a model study. *Chem. Mater.*, 25, 77–84, 2013.
- [66] IZUTSU K., *Electrochemistry in nonaqueous solutions*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
- [68] AURBACH D., ZABAN A., GOFER Y., ELY Y.E., WEISSMAN I., CHUSID O., ABRAMSON O., Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface Electrochemical, morphological and spectral studies of a few important systems. *Journal of Power Sources*, 54, 76–84, 1995.
- [69] ARRUDA M., KUMAR A., KALININ S.V., JESSE S., The partially reversible formation of Li-metal particles on a solid Li electrolyte: applications toward nanobatteries. *Nanotechnology*, 23, 325-402, 2012.
- [70] WHITTINGHAM M.S., History, evolution, and future status of energy storage. *IEEE Proceeding*, 100, 1518–1534, 2012.
- [71] CHIANELLI R.R., Microscopic studies of transition metal chalcogenides *J. Cryst. Growth*, 34, 239–244, 1976.
- [72] AURBACH D., ZINIGRAD E., COHEN Y., TELLER H., A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ionics*, 148, 405–416, 2002.
- [73] GIREAUD L., GRUGEON S., LARULLE S., YRIEIX B., TRASCON J.M., Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach. *Electrochemistry Communications*, 8, 1639–1649, 2006.
- [74] XU W., WANG J., DING F., CHEN X., NASYBULIN E., ZHANG Y., ZHANG J.G., Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, 7, 513-537, 2014.
- [75] YAMASAKI J.I., TOBISHIMA S.I., HAYASHI K., KEIICHI S., NEMOTO Y., ARAKAWA M., A consideration of the morphology of electrochemically deposited lithium in an organic electrolyte. *J. Power Sources*, 74, 219–227, 1998.
- [76] OTA H., SHIMA K., UE M., YAMAKI J.I., Effect of vinylene carbonate as additive to electrolyte for lithium metal anode. *Electrochim. Acta*, 49, 565–572, 2004.
- [77] LI Y., FEDKIW P.S., KHAN S.A. Khan, Lithium/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cells using silica nanoparticle-based composite electrolyte. *Electrochim. Acta*, 47, 3853–3861, 2002.



- [78] HOWELL D., Progress Report for Energy Storage Research and Development, U.S. Department of Energy Office of Vehicle Technologies 1000 Independence Avenue S.W., Washington D.C., 2008.
- [79] BALSARA N.P., SINGH M., EITOUNI H.B., GOMEZ E.D., High elastic modulus polymer electrolytes. US pat., application no. 0263725 A1, 2009.
- [80] JEONG S.K., SEO H.Y., KIM D.H., HAN H.K., KIM J.G., LEE Y.B., IRIYAMA Y., ABE T., OGUMI Z., Suppression of dendritic lithium formation by using concentrated electrolyte solutions. *Electrochemistry Communications*, 10, 635–638, 2010.
- [81] BRISSOT C., ROSSO M., CHAZALVIEL J.N., LASCAUD S. J., In situ study of dendritic growth in lithium/PEO-salt/lithium cells. *Electrochim. Acta*, 43, 1569–1574, 1998.
- [82] BHATTACHARYYA R., KEY B., CHEN H., BEST A.S., HOLLENKAMP A.F., GREY C.P., In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries. *Nat. Mater.*, 9, 504-515, 2010.
- [83] TEYSSOT A., BELHOMME C., BOUCHET R., ROSSO M., LASCAUD S., ARMAND M., Inter-electrode in situ concentration cartography in lithium/polymer electrolyte/lithium cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 584, 70–74, 2005.
- [84] KANAMURA K., TAMURA H., SHIRAISHI S., TAKEHARA Z.I., Morphology and chemical compositions of surface films of lithium deposited on a Ni substrate in nonaqueous electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, 394, 49–62, 1995.
- [85] JEONG K., INABA M, IRIYAMA Y., ABE T., OGUMI Z., Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: AFM study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions. *Electrochimica Acta*, 47, 1975-1982, 2002.
- [86] LOPEZ C.M., VAUGHEY J.T., DEES D.W., Systematic investigation of morphological transitions on lithium metal anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 156, A726–A729, 2009.
- [87] YANG L., SMITH C., PATRISSI C., SCHUMACHER C.R., LUCHT B.L., Surface reactions and performance of non-aqueous electrolytes with lithium metal anodes. *J. Power Sources*, 185, 1359–1366, 2008.
- [88] YOON S., LEE J., KIM S.O., SOHN H.J., Enhanced cyclability and surface characteristics of lithium batteries by Li–Mg co-deposition and addition of HF acid in electrolyte. *Electrochim. Acta*, 53, 2501–2506, 2008.

- [89] THOMPSON R.S., SCHROEDER D.J., LOPEZ C.M., NEUHOLD S., VAUGHEY J.T., Stabilization of lithium metal anodes using silane-based coatings. *Electrochem. Commun.*, 13, 1369–1372, 2011.
- [90] ORSINI F., PASQUOER A.D., BEAUDOIN B., TARASCON J.M., TRENTIN M., LANGENHUIZEN N., BEER E.D., NOTTEN P., In situ Scanning Electron Microscopy SEM observation of interfaces within plastic lithium batteries. *J. Power Sources*, 76, 19–29, 1998.
- [91] ORSINI F., PASQUOER A.D., BEAUDOIN B., TARASCON J.M., TRENTIN M., LANGENHUIZEN N., BEER E.D., NOTTEN P., In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells. *J. Power Sources*, 81–82, 918–921, 1999.
- [92] SANO H., SAKAEBE H., MATSUMOTO H., Observation of electrodeposited lithium by optical microscope in room temperature ionic liquid-based electrolyte. *J. Power Sources*, 196, 6663–6669, 2011.
- [93] LANE, G.H., BEST A.S., MACFARLANE D.R., FORSYTH M., HOLLENKAMP A.F., On the role of cyclic unsaturated additives on the behaviour of lithium metal electrodes in ionic liquid electrolytes. *Electrochim. Acta*, 55, 2210–2215, 2010.
- [94] MORIGAKI K.I., OHTA A., Analysis of the surface of lithium in organic electrolyte by atomic force microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning auger electron microscopy. *J. Power Sources*, 76, 159–166, 1998.
- [95] AURBACH D., MARKOVSKY B., LEVI M.D., LEVI E., SCHECHTER A., MOSHKOVICH M., COHEN Y., New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries. *J. Power Sources*, 81–82, 95–111, 1999.
- [96] COHEN Y.S., COHEN Y., AURBACH D., Micromorphological Studies of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions Using in Situ Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B*, 104, 12282–12291, 2000.
- [97] MORIGAKI K.I., Analysis of the interface between lithium and organic electrolyte solution. *J. Power Sources*, 104, 13–23, 2002.
- [98] LIU X.H., ZHONG L., ZHANG L.Q., KUSHIMA A., MAO S.X., LI J., YE Z.Z., SULLIVAN J.P., HUANG J.Y., Lithium fiber growth on the anode in a nanowire lithium ion battery during charging. *Appl. Phys. Lett.*, 98, 183107-1–183107-3, 2011.
- [99] GHASSEMI H., AU M., CHEN N., HEIDEN P.A., YASSAR R.S., Real-time observation of lithium fibers growth inside a nanoscale lithium-ion battery. *Appl. Phys. Lett.*, 99, 123113-1–123113-3, 2011.

- [100] KANG X., Electrolytes and interphasial chemistry in Li ion devices. *Energies*, 3, 135-154, 2010.
- [101] AURBACH D., ZABAN A., ELI Y.E., WEISSMAN I., CHUSID O., MARKOVSKY B., LEVI M., LEVI E., SCHECHTER A., GRANOT E., Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems. *J. Power Sources*, 68, 91-98, 1997.
- [102] REY I., LASSEGUES J.C., BAUNDRY P., MAJASTRE H., Study of a lithium battery by confocal Raman microspectrometry. *Electrochim. Acta*, 43, 1539-1544, 1998.
- [103] HOWLETT P.C., MACFARLANE D.R., HOLLENKAMP A.F., A sealed optical cell for the study of lithium-electrolyte interfaces. *J. Power Sources*, 114, 277-284, 2003.
- [104] NAUDIN C., BRUNEEL J.L., CHAMI M., DESBAT B., GRONDIN J., LASSEGUES J.C., SERVANT L., Characterization of the lithium surface by infrared and Raman spectroscopies. *J. Power Sources*, 124, 518-525, 2003.
- [105] KOMINATO A., YASUKAWA E., SATO N., IJUJIN T., ASAHINA H., MORI S. Analysis of surface films on lithium in various organic electrolytes. *J. Power Sources*, 68, 471-475, 1997.
- [106] ISHIKAWA M., MORITA M., MATSUDA Y., In situ scanning vibrating electrode technique for lithium metal anodes. *J. Power Sources*, 68, 501-505, 1997.
- [107] KIM S.P., DUIN A.C.T., SHENOY V.B., Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study. *J. Power Sources*, 196, 8590-8597, 2011.
- [108] SCHECHTER A., AURBACH D., COHEN H., X-ray photoelectron spectroscopy study of surface films formed on Li electrodes freshly prepared in alkyl carbonate solutions. *Langmuir*, 15, 3334-3342, 1999.
- [109] AURBACH D., Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *J. Power Sources*, 89, 206-218, 2000.
- [110] AURBACH D., GRANOT E., The study of electrolyte solutions based on solvents from the ccglyme family (linear polyethers) for secondary Li battery systems. *Electrochim. Acta*, 42, 697-718, 1997.

- [111] DAN P., MENGERITSKI E., GRONOV Y., AURBACH D., WEISMAN I., Performances and safety behaviour of rechargeable AA-size Li/LixMnO<sub>2</sub> cell. *J. Power Sources*, 54, 143–145, 1995.
- [112] DAN P., MENGERITSKY E., AURBACH D., WEISSMAN I., ZINIGRAD E., More details on the new LiMnO<sub>2</sub> rechargeable battery technology developed at Tadiran. *J. Power Sources*, 68, 443–447, 1997.
- [113] BYRNE N., HOWLETT P.C., MACFARLANE D.R., FORSYTH M., The zwitterion effect in ionic liquids: towards practical rechargeable lithium-metal batteries. *Adv. Mater.*, 17, 2497–2501, 2005.
- [114] XU J., YANG J., NULI Y., WANG J., ZHANG Z., Additive-containing ionic liquid electrolytes for secondary lithium battery. *J. Power Sources*, 160, 621–626, 2006.
- [115] LANE G.H., BAYLEY P.M., CLARE B.R., BEST A.S., MACFARLANE D.R., FORSYTH M., HOLLENKAMP A.F., Ionic liquid electrolyte for lithium metal batteries: physical, electrochemical, and interfacial studies of n-methyl-n-butylmorpholinium bis(fluorosulfonyl)imide. *J. Phys. Chem. C*, 114, 21775–21785, 2010.
- [116] ZABAN A., AURBACH D., Impedance spectroscopy of lithium and nickel electrodes propylene carbonate solutions of different lithium salts A comparative study. *J. Power Sources*, 54, 289–295, 1995.
- [117] KHURANA R., SXHAEFER J.L.; ARCHER L.A., COATES G.W., Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: a new approach for practical lithium-metal polymer batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7395–7402, 2014.
- [118] ELI Y.E., AURBACH D., The correlation between the cycling efficiency, surface chemistry and morphology of Li electrodes in electrolyte solutions based on methyl formate. *J. Power Sources*, 54, 281–288, 1995.
- [119] IRISH D.E., DENG Z., ODZIEMKOWSKI M., Raman spectroscopic and Electrochemical studies battery components. *J. Power Sources*, 54, 28–33, 1995.
- [120] OSAKA T., MOMMA T., MATSUMOTO Y., UCHIDA Y., Effect of carbon dioxide on lithium anode cycleability with various substrates. *J. Power Sources*, 68, 497–500, 1997.
- [121] BUTLER J.N., COGLEY D.R., SYNNOTT J.C., Effect of water on the kinetics of the solid lithium-lithium ion reaction in propylene carbonate. *J. Phys. Chem.*, 73, 4026–4027, 1969.

- [122] SHIRAISHI S., KANAMURA K., TAKEHARA Z.I., Study of the surface composition of highly smooth lithium deposited in various carbonate electrolytes containing HF. *Langmuir*, 13, 3542–3549, 1997.
- [123] TAKEHARA Z.I., Future prospects of the lithium metal anode. *J. Power Sources*, 68, 82–86, 1997.
- [124] MATSUDA Y., SEKIYA M., Effect of organic additives in electrolyte solutions on lithium electrode behavior. *J. Power Sources*, 81–82, 759–761, 1999.
- [125] SAITO K., NEMOTO Y., TOBISHIMA S., YAMAKI J., Improvement in lithium cycling efficiency by using additives in lithium metal. *J. Power Sources*, 68, 476–479, 1997.
- [126] CHOI J.W., CHERUVALLY G., KIM D.S., AHN J.H., KIM K.W., AHN H.J., Rechargeable lithium/sulfur battery with liquid electrolytes containing toluene as additive. *J. Power Sources*, 183, 441–445, 2008.
- [127] WACHTLER M., WOHLFAHRT M.M., STROBELE S., PANITZ J.C., WIETELMANN U., The behaviour of graphite, carbon black, and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> in LiBOB-based electrolytes. *J. Appl. Electrochem.*, 36, 1199–1206, 2006.
- [128] UMEDA G.A., MENKE E., RICHARD M., STAMM K.L., WUDL F., DUNN B., Protection of lithium metal surfaces using tetraethoxysilane. *J. Mater. Chem.*, 21, 1593–1599, 2011.
- [129] MARCHIONI F., STAR K., MENKE E., BUFFETEAU T., SERVANT L., DUNN B., WUDL F., Protection of lithium metal surfaces using chlorosilanes. *Langmuir*, 23, 11597–11602, 2007.
- [130] CHOI N.S., LEE Y.M., PARK J.H., PARK J.K., Interfacial enhancement between lithium electrode and polymer electrolytes. *J. Power Sources*, 119–121, 610–616, 2003.
- [131] CHOI N.S., LEE Y.M., CHO K.Y., KO D.H., PARK J.K., Protective layer with oligo(ethylene glycol) borate anion receptor for lithium metal electrode stabilization. *J. Electrochem. Commun.*, 6, 1238–1242, 2004.
- [132] CHOI N.S., LEE Y.M., SEOL W., LEE J.A., PARK J.K., Protective coating of lithium metal electrode for interfacial enhancement with gel polymer electrolyte. *Solid State Ionics*, 172, 19–24, 2004.
- [133] BELOV D.G., YARMOLENKO O.V., PENG A., EMOV O.N., Lithium surface protection by polyacetylene in situ polymerization. *Synth. Met.*, 156, 745–751, 2006.

- [134] WU M., WEN Z., LIU Y., WANG X., HUANG L., Electrochemical behaviors of a Li<sub>3</sub>N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries. *J. Power Sources*, 196, 8091–8097, 2011.
- [135] FERGUS J.W., Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 195, 4554–4569, 2010.
- [136] LI G., LI Z., ZHANG P., ZHANG H., WU Y., Research on a gel polymer electrolyte for Li-ion batteries. *Pure Appl. Chem.*, 80, 2553–2563, 2008.
- [137] QUARTARONE E., MUSTARELLI P., Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2525–2540, 2011.
- [138] BASKAKOVA Y.V., YARMOLENKO O.V., EFIMOV O.N., Polymer gel electrolytes for lithium batteries. *Russ. Chem. Rev.*, 81, 367–380, 2012.
- [139] SCHAEFER J.L., LU Y., MOGANTY S.S., AGARWAL P., JAYAPRAKASH N., ARCHER L.A., Electrolytes for high-energy lithium batteries. *Appl. Nanosci.*, 2, 91–109, 2012.
- [140] FENTON D.E., PARKER J.M., WRIGHT P.V., Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 14, 589, 1973.
- [141] MATSUI T., TAKEYAMA K., Lithium deposit morphology from polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 40, 2165–2169, 1995.
- [142] OSAKA T., HOMMA T., MOMMA T., YARIMIZU H., In situ observation of lithium deposition processes in solid polymer and gel electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, 421, 153–156, 1997.
- [143] PELED E., GOLODNITSKY D., ARDEL G., ESHKENAZY V., The SEI model-application to lithium-polymer electrolyte batteries. *Electrochim. Acta*, 40, 2197–2204, 1995.
- [144] SHAO Y., DING F., XIAO J., ZHANG J., XU W., PARK S., ZHANG J.G., WANG Y., LIU J., Making Li-air batteries rechargeable: material challenges. *Adv. Funct. Mater.*, 23, 987–1004, 2013.
- [145] ZONGQIAN H., DEZHAN L., KAI X., Influence of radio frequency power on structure and ionic conductivity of LiPON thin films. *Bull. Mater. Sci.*, 31, 681–686, 2008.
- [146] BATES J.B., Layered arrangements of lithium electrodes, US pat., 5314765, 1994.

- [147] HERBERT E.G., TENHAEFF W.E., DUDNEY N.J., PHARR G.M., Mechanical characterization of LiPON films using nanoindentation. *Thin Solid Films*, 520, 413–418, 2011.
- [148] FU J., Superior ionic conductivity of glass-ceramics in the systems Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Solid State Ionics*, 96, 195–200, 1997.
- [149] FU J., Lithium ion conductive glass ceramics, US Pat., 5702995, 1997.
- [150] THANGADURAI V., WEPPNER W., Li<sub>6</sub>AlLa<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>=12 (A= Sr, Ba): novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction. *Adv. Funct. Mater.*, 15, 107-112, 2005.
- [151] WANG X., HOU Y., ZHU Y., WU Y., HOLZE R., An aqueous rechargeable lithium battery using coated Li metal as anode. *Sci. Rep.*, 3, 1401-1-1401-5, 2013.
- [152] KAMAY N., HOMMA K., YAMAKAWA Y., HIRAYAMA M., KANNO R., YONEMURA M., KAMIYAMA T., KATO Y., HAMA S., KAWAMOTO K., MITSUI A., A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.*, 10, 682–686, 2011.
- [153] ZHANG T., IMANISHI N., SHIMONISHI Y., HIRANO A., TAKEDA Y., YAMAMOTO O., SAMMES N., A novel high energy density rechargeable lithium/air battery. *Chem. Commun.*, 46, 1661–1663, 2010.
- [154] YOO E., ZHOU H., Li-air rechargeable battery based on metal-free graphene nanosheet catalysts. *ACS Nano*, 5, 3020–3026, 2011.
- [155] LI L., ZHAO X., FU Y., MANTHIRAM A., Polyprotic acid catholyte for high capacity dual-electrolyte Li–air batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 12737–12740, 2012.
- [156] HUANG K., XING Y., LI Y., A hybrid Li-air battery with buckypaper air cathode and sulfuric acid electrolyte. *Electrochim. Acta*, 81, 20–24, 2012.
- [157] GUL H., KILIC F., UYSAL M., ASLAN S., ALP A., AKBULUT H., Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition. *Applied Surface Science*, 258, 4260–4267, 2012.
- [158] WANG H., QIAO X., CHENA J., WANG X., DING S., Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 94, 449–453, 2005.
- [159] KARTAL M. Lityum hava pilleri için yüksek kararlılıkta elektrolitlerin geliştirilmesi Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2014.

- [160] ZENG j., NAIR J.R., FRANZIA C., BODOARDO S., PENAZZI N., Aprotic Li–O<sub>2</sub> cells: Gas diffusion layer (GDL) as catalyst free cathode and tetraglyme/LiClO<sub>4</sub> as electrolyte. *Solid State Ionics*, 262, 160–164, 2014.
- [161] LAOIRE C., MUKERJEE S., PLICHTA E.J., HENDRICKSON M.A., ABRAHAM K.M., Rechargeable Lithium/TEGDME-LiPF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 158, A302-A308, 2011.
- [162] MORALES, J., SANCHEZ L., MARTIN F., BARRADO J.R., SANCHEZ M., Synthesis, characterization, and electrochemical properties of nanocrystalline silver thin films obtained by spray pyrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 151, A151-A157, 2004.
- [163] CHEN K.J., HUNG F.Y., LUI T.S., XIA R.S., Improvement of Charge-Discharge Characteristics of the Mg-Ni Powder Electrodes at 55 °C. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-6, 2013.



## ÖZGEÇMİŞ

Hasan ALGÜL 12/07/1990 yılında Bursa'da doğdu. 2008 yılında Osmangazi Gazi Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğine girmeye hak kazandı. 2012 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılından bu yana Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.