
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN BOR İÇERİKLİ ELEKTROLİT KATKI MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

Zahid SARIGÖL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Zahid SARIGÖL

30/09/2021

LİTYUM İYON PİLLER İÇİN BOR İÇERİKLİ ELEKTROLİT KATKI MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Zahid SARIGÖL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2021

ÖZET

Taşınabilir elektrikli cihaz kullanımının artması ile birlikte, enerjinin düşük hacimde ve ağırlıkta depolanması çalışmaları hız kazanmaktadır. Bu konuda lityum iyon piller, yüksek enerji depolama kapasitesi, yüksek enerji yoğunluğu (kWh/kg), uzun kullanım ömrü, yüksek şarj-deşarj verimi ve giderek düşen maliyeti ile diğer alternatiflerin önüne geçmektedir. Sıvı elektrolitlerin iyonik iletkenliği ve elektrotların yüzeyinde oluşan katı elektrolit yüzey (KEY) tabakası lityum iyon pillerin performansına etki eden en önemli faktörlerdendir. Elektrolit katkı malzemeleri, üretim maliyetini önemli ölçüde artırmadan ve üretim sürecini değiştirmeden elektrolitin iyonik iletkenliğini artırma, KEY tabakasını oluşturma gibi katkılar sağlar. Bu çalışmada, elektrolit katkı malzemesi olarak Li/$LiCoO_2$ pilinde kullanılmak üzere literatüre uygun olarak trifenilfosfin bor triflorür (BF_3.PPh_3) sentezlenmiştir. Sentezlenen maddenin yapısının ve bileşiminin belirlenmesi amacıyla FTIR, XPS, XRD ve NMR analiz teknikleri kullanılmıştır. BF_3.PPh_3, belli oranlarda 1 M $LiPF_6$- EC/DMC/DEC (hacimce 1:1:1) elektrolitine katkılanarak pil performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Laboratuvarda hazırlanan elektrotlar ve elektrolitlerle CR2032 düğme tipi piller üretilmiştir. Döngülü voltametri ve şarj-deşarj testi ile pilin elektrokimyasal analizi yapılmıştır. Elektrolite kütlece %0,5 ve %1 BF_3.PPh_3 katkılanması, pilin iyonik iletkenliğini ve kapasite tutma oranını artırmıştır. Sonuçlar BF_3.PPh_3 maddesinin lityum iyon pillerde potansiyel uygulama alanı olduğunu göstermiştir.

Bilim Kodu : 91206
Anahtar Kelimeler : Lityum iyon pil, elektrolit, katkı, bor
Sayfa Adedi : 67
Danışman : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

DEVELOPMENT OF BORON CONTAINING ELECTROLYTE ADDITIVE FOR LITHIUM ION BATTERIES

(M. Sc. Thesis)

Zahid SARIGÖL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2021

ABSTRACT

With the increase in the use of portable electrical devices, efforts to store energy in low volume and mass are gaining momentum. In this regard, lithium-ion batteries stand out from other alternatives with their high energy storage capacity, high energy density (kWh/kg), long service life, high charge-discharge rate and gradually decreasing cost. The ionic conductivity of the liquid electrolytes and solid electrolyte interphase (SEI) layer formed on the electrode's surface are some of the most important factors controlling the performance of the lithium ion batteries. Electrolyte additives provide contributions such as increasing the ionic conductivity of the electrolyte and forming the SEI layer without significantly increasing the production cost and changing the production process. In this work, triphenylphosphine boron trifluoride (BF_3.PPh_3) was synthesized in accordance with the literature to be used as an electrolyte additive in Li/$LiCoO_2$ half-cells. FTIR, XPS, XRD and NMR analysis techniques were used to determine the structure and composition of the synthesized substance. The battery performance was investigated by adding certain amounts of BF_3.PPh_3 in 1 M $LiPF_6$- EC/DMC/DEC (1:1:1 by volume) electrolyte. CR2032 coin cells were assembled with the electrodes and electrolytes prepared in the laboratory. The electrochemical behaviors of the battery were investigated via cyclic voltammetry and charge-discharge test. The addition of 0,5% wt and 1% wt BF_3.PPh_3 into the electrolyte improved the ionic conductivity and the capacity retention of the lithium ion battery. The results show that BF_3.PPh_3 has potential applications in lithium ion batteries.

Science Code : 91206
Key Words : Lithium ion, electrolyte, additive, boron
Page Number : 67
Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımda, iki yıl boyunca değerli bilgileriyle beni yönlendiren, yardımını ve desteği esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Göksel ÖZKAN' a şükran ve minnetlerimi sunarım. Tez çalışmalarımdaki katkılarından dolayı Öğr. Gör. Dr. Hatice Begüm MURATHAN' a teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarıma sağladığı eşsiz katkılardan dolayı Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN hocama çok teşekkür ederim. Tez çalışmalarımda laboratuvarlarını kullandığım Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'ne ve Ragıp KIZILTAŞ' a teşekkür ederim. Desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xi

RESİMLERİN LİSTESİ xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR xiv

1. GİRİŞ 1

2. LİTYUM İYON PİLLER 3

2.1. Pil Çalışmalarında Tarihsel Süreç 3

2.2. Pillerin Yapısı ve Çalışma Prensibi 3

2.3. Pil Türleri 4

2.3.1. Birincil piller 4

2.3.2. İkincil piller 5

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 15

3.1. Borlu Bileşiklerin Katkı Malzemesi Olarak Kullanılmasına Yönelik Kaynak Araştırması 15

3.2. BF_3 Fonksiyonel Grubunun Katkı Malzemesi Olarak Kullanılmasına Yönelik Kaynak Araştırması 17

3.3. Trifenilfosfin Fonksiyonel Grubunun Katkı Malzemesi Olarak Kullanılmasına Yönelik Kaynak Araştırması 18

4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ 21

4.1. Katkı Maddesinin Karakterizasyon Yöntemleri 21

Sayfa

4.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) 21
4.1.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) 22
4.1.3. X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) 22
4.1.4. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) 23
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri 23
4.2.1. Elektrolit çözeltilerinin iletkenliği 23
4.2.2. Galvanostatik şarj-deşarj testi 24
4.2.3. Döngülü voltametri (CV) testi 26
5. MATERYAL VE YÖNTEM 29
5.1. Kimyasallar ve Cihazlar 29
5.2. Deneysel Tasarım 30
5.3. Deneysel Çalışmalar 31
5.3.1. Trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) sentezi 31
5.3.2. Elektrolit hazırlama 34
5.3.3. Elektrotların hazırlanması 34
5.3.4. Düğme pillerin birleştirilmesi 36
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 39
6.1. Katkı Maddesinin Karakterizasyon Sonuçları 39
6.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) sonuçları 39
6.1.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonuçları 42
6.1.3. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları 43
6.1.4. Nükleer manyetik rezonans (NMR) sonuçları 45
6.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları 47
6.2.1. Elektrolit çözeltilerinin iletkenlik sonuçları 47

Sayfa

6.2.2. Galvanostatik şarj-deşarj testi sonuçları 48

6.2.3. Döngülü voltametri (CV) testi sonuçları 57

7. SONUÇ 59

KAYNAKLAR 61

EKLER 65

EK- 1. Trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) sentezi için ilk iki deney FTIR sonuçları 66

ÖZGEÇMİŞ 67

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Bazı birincil pillere ait özellikler 5

Çizelge 2.2. Bazı ikincil pillere ait özellikler 5

Çizelge 2.3. Tekrar şarj edilebilir lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları 6

Çizelge 2.4. Katot aktif maddeleri ve özellikleri 8

Çizelge 2.5. Lityum-iyon pil elektrolitlerinde kullanılan tuzlar 9

Çizelge 2.6. Kullanılan bazı elektrolit katkı maddeleri 10

Çizelge 4.1. Teorik kapasite hesabı 25

Çizelge 4.2. Akım değerleri 25

Çizelge 6.1. Numunelerin dalga sayıları ve titreşim türleri 41

Çizelge 6.2. Sentezlenen maddenin benzerlik gösterdiği referans yapılar 44

Çizelge 6.3. Elektrolit çözeltilerinin değişik sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri 47

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Voltaik pil yapısı 4

Şekil 2.2. Lityum iyon pillerin şarj-deşarj mekanizması 7

Şekil 2.3. HMDS katkılı ve katkısız Li/LiMn2O4 pillerin 50°C'de, 4,2 V ila 3,5 V arasında çevrimlerindeki deşarj spesifik kapasite (mAh/g) grafiği 12

Şekil 2.4. Bazı ikincil pillerin enerji yoğunluğu ve spesifik enerjileri 12

Şekil 3.1. Borlu katkı maddesi anyonlarının kimyasal yapıları 15

Şekil 3.2. 1 M $LiPF_6$/EC:DMC (kütlece 1:1) elektrolitine 0,1 M katkılanmış lityum boratların 0,1 mV s-1 tarama hızında CV eğrileri 16

Şekil 3.3. Farklı sıcaklıklarda dört elektrolitin iyonik iletkenlik değerleri 18

Şekil 3.4. Grafit/NMC811 hücrelerinin şarj- deşarj testinde kütlece %0,5 TPPO katkılanmasının etkisi a) Deşarj kapasitesi b) Kulombik verim (BL 1= 1 M $LiPF_6$ EC/EMC (kütlece 3:7)) 19

Şekil 3.5. a) Katkılanmamış (STD), kütlece %0,5 ve %1 TPFPP katkılanmış Li/$LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ hücrelerin çevrim performansları b) Kütlece %0,5 katkılı ve katkısız elektrolitin döngülü voltamogramları 20

Şekil 4.1. FTIR çalışma prensibi 21

Şekil 4.2. Çeşitli çözücü karışımları ile hazırlanmış 1M LiPF6 elektrolitlerinin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri (mS/cm) 24

Şekil 4.3. a) E1- E2 potansiyelleri arasında gerçekleşen tarama b) Döngülü voltamogram 27

Şekil 5.1. Deney planı 31

Şekil 5.2. $BF_3.PPh_3$ sentezi 33

Şekil 5.3. Elektrotlar ve pilin hazırlanması 36

Şekil 6.1. $BF_3.PPh_3$ ve referans maddelerinin FTIR spektrumları 39

Şekil 6.2. P-Phenyl bağı pikleri 40

Şekil 6.3. B-F pikleri 40

Şekil 6.4. $BF_3.PPh_3$ maddesinin XPS spektrumu 42

Şekil **Sayfa**

Şekil 6.5. C 1s için XPS spektrumu 42

Şekil 6.6. F 1s için XPS spektrumu 43

Şekil 6.7. $BF_3.PPh_3$ maddesinin XRD grafiği 43

Şekil 6.8. Referans modellerle karşılaştırma grafiği 44

Şekil 6.9. 11B NMR spektrum aralıkları 45

Şekil 6.10. $BF_3.PPh_3$ maddesinin 11B NMR spektrumu 46

Şekil 6.11. $BF_3.PPh_3$ 46

Şekil 6.12. Elektrolit çözeltilerinin iletkenlik grafiği 47

Şekil 6.13. Kütlece %5 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pilin şarj- deşarj testi 48

Şekil 6.14. Pillerin potansiyel- zaman grafikleri (1250 – 10750 saniyeleri arası) 49

Şekil 6.15. Pillerin spesifik deşarj kapasiteleri 50

Şekil 6.16. %1 katkılı pilin spesifik deşarj kapasiteleri 51

Şekil 6.17. Pillerin 20. ve 50. çevrim potansiyel- deşarj spesifik kapasite grafikleri 51

Şekil 6.18. %0,5 katkılı pilin potansiyel- spesifik kapasite grafiği 52

Şekil 6.19. Pillerin çevrim sayısına göre kulombik verimleri 53

Şekil 6.20. Pillerin çevrim sayısına göre voltaik verimleri 54

Şekil 6.21. Pillerin 50. çevrim sonucu diferansiyel kapasite grafikleri 55

Şekil 6.22. Pillerin 50. çevrim sonucu potansiyel- spesifik deşarj kapasite grafikleri ... 55

Şekil 6.23. Pillerin farklı çevrimlerde diferansiyel kapasite grafikleri a) Katkısız b) %0,5 $BF_3.PPh_3$ katkılı c) %1 $BF_3.PPh_3$ katkılı 56

Şekil 6.24. Katkısız, kütlece %0,5 ve %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan elektrolit CV ölçümleri 57

Şekil 6.25. Kütlece %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan elektrolitin 1. ve 2. CV döngüleri 58

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 4.1. a) Hazırlanan piller b) Test edilen pil c) Test düzeneği 26

Resim 4.2. a) Döngülü voltametri test düzeneği b) Test hücresi..... 27

Resim 5.1. Disk kesici ve düğme pil sıkıştırıcı..... 29

Resim 5.2. Kullanılan glove box..... 30

Resim 5.3. a) Trifenilfosfin bor triflorür sentezlemek için ikinci deney b) pH ölçümü 32

Resim 5.4. a) Trifenilfosfin bor triflorür sentezlemek için üçüncü deney b) Deney sonucu 33

Resim 5.5. Anot ve katot çözeltileri..... 35

Resim 5.6. a) Doctor blade b) Serilen ve kurutulan elektrotlar 36

Resim 5.7. a) Elektrotların kesilmesi b) Kesilen elektrotlar..... 37

Resim 5.8. a) Lityum metali b) CR2032 düğme tipi pil birleştirme sırası..... 37

Resim 5.9. a) Pilin birleştirilmesi b) Pillerin sıkıştırılması..... 38

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
k	Kuvvet Sabiti
hν	X-Işını Enerjisi
φ	Spektrometre Çalışma Fonksiyonu
BF_3	Bor Triflorür
$LiPF_6$	Lityum Hekzaflorofosfat
EC	Etilen Karbonat
DMC	Dimetil Karbonat
LiF	Lityum Florür
VC	Vinilen Karbonat
DMS	Dimetil Sülfür
H_2SO_4	Sülfürik Asit
Pb	Kurşun
PbO_2	Kurşun Dioksit
NaS	Sodyum-Sülfür
$LiBF_4$	Lityum Tetrafloroborat
HMDS	Heksametildisilazan
LiBOB	Lityum Bis(oksalat)borat
LiDFP	Lityum Diflorofosfat
LiODFB	Lityum Difloro(oksalato)borat
TPPO	Trifenilfosfin Oksit
DEC	Dietil Karbonat
PVDF	Poliviniliden Florür
NMP	N-Metil Pirolidon
$BF_3.Et_2O$	Bor Triflorür Dietil Eterat
$LiCoO_2$	Lityum Kobalt Oksit
HF	Hidroflorik Asit

Kısaltmalar	Açıklamalar
CV	Döngülü Voltametri
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
KEY	Katı Elektrolit Yüzey
NMC	Nikel, Mangan, Kobalt
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
RIR	Referans Yoğunluk Oranı
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Enerjinin depolanabilmesi modern dünyanın en önemli ihtiyaçlarından biridir. Taşınabilir elektronik cihazlar, taşımacılık ve yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli kullanılması gibi pek çok alanda yüksek kapasiteli ve hafif enerji depolama sistemlerine ihtiyaç vardır. Şarj edilebilir piller, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, sonra tekrar kimyasal enerjiye dönüştüğü enerji depolama sistemleridir. Yapılan araştırmalar, lityum içeren katot kullanılan pillerin yani lityum iyon pillerin, lityumun doğadaki en hafif metal olması (0,534 g/cm^3), yüksek spesifik kapasitesi (3860 mAh/g) ve yüksek indirgenme potansiyeline (E0 = -3,04 V) sahip olması sebebiyle en uygun şarj edilebilir pillerden biri olduğunu ortaya koymuştur.

1991 yılında Sony şirketinin ticari lityum iyon pilleri piyasaya sürmesinden bugüne kadar video kameralar, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, elektrikli ve hibrit araçlar gibi birçok ürün lityum iyon bataryalar sayesinde hayatlarımıza girmiştir. Lityum iyon pilin hafif olması ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, ikincil pil pazarında lider bir rol oynamasını sağlamıştır [1].

Yenilenebilir enerji kaynakları, özellikle güneş enerjisi ve rüzgar enerji santrallerinde üretilen enerjinin kullanılmasındaki en büyük sorunlardan biri enerji üretiminin sürekli olmamasıdır. Güneş enerjisi üretiminin en yüksek olduğu saatlerde enerji tüketimi en düşük seviyedeyken, güneş enerjisinin üretilemediği saatlerde enerji tüketimi zirve yapmaktadır. Bu sorunu aşabilmek için elektrik enerjisi depolama sistemlerinin kullanımı konusunda çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Lityum iyon piller, hızla düşen fiyatı, düşük bakım maliyeti ve kolay kurulumu sayesinde yenilenebilir enerjinin depolanmasında rol almaya en önemli adaylardandır [2].

Lityum iyon piller, nispeten yakın zamanda ortaya çıkmış olmalarına rağmen birçok araştırmaya konu olmuşlardır. Elektrot ve elektrolit malzemelerin özellikleri lityum iyon pilin elektrokimyasal performansını belirler ve bu nedenle bu konularda geniş çapta araştırmalar yapılmaktadır. Üretim sürecini önemli ölçüde değiştirmeden yapılacak performans iyileştirmeleri sanayide tercih edilmektedir. Bu sebeple mevcut pillerin verimini yükseltmek için çeşitli elektrolit katkı malzemeleri geliştirilmiştir. Tez

çalışmasında, lityum iyon piller için yeni bir elektrolit katkı malzemesi geliştirilerek pil veriminin ve döngü performansının artırılması amaçlanmıştır. Lityum iyon pil elektrolitine katkılanacak madde belirlenmiş, uygun sentez prosedürü literatürden tespit edilmiş ve madde sentezlenmiştir. Sentezlenen maddenin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve katkılanan elektrolitlerle üretilen düğme pillerin elektrokimyasal testleri yapılmıştır.

2. LİTYUM İYON PİLLER

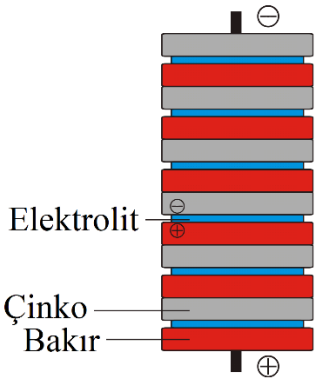
2.1. Pil Çalışmalarında Tarihsel Süreç

Tarihte kayda geçmiş ilk elektrokimyasal enerji depolama sistemi Alessandro Volta tarafından 1790'da geliştirilmiştir. Volta, elektrot olarak bakır ve çinko metallerini, elektrolit ve ilkel bir seperatör olarak da tuzlu suya batırılmış karton kullanmıştır. 1836 yılında John Frederic Daniell, voltaik pil üzerine yaptığı geliştirmelerle pilden daha yüksek bir potansiyel elde etmiştir. 1859'da Gaston Planté ilk şarj edilebilir pili icat etti. Bugün hala kullanılan kurşun asit akülerin temel çalışma prensibi bu pille aynıdır. 1899'da Waldemar Jungner şarj edilebilir nikel-kadmiyum (NiCd) pilleri geliştirilmiştir. Jungner aynı zamanda nikel-demir ve şarj edilebilir gümüş-kadmiyum pillerinin de mucididir. 1949 yılında Lewis Urry, Eveready Battery şirketi çatısı altında hem günümüzde hala kullanılan alkalin-manganez pili hem de lityum pili icat etmiştir [3].

Exxon şirketi 1970'te katot malzemesi olarak $LiTiS_2$ kullandığı lityum iyon pili geliştirmiştir [4]. 1980'de John Bannister Goodenough katot malzemesi olarak lityum kobalt oksiti ($LiCoO_2$) ilk kez kullanmıştır [5]. Sony şirketi anot olarak karbon, katot olarak $LiCoO_2$ kullandığı ilk ticari lityum iyon pilleri 1991 yılında piyasaya sürmüştür. Bu elektrot yapısına sahip lityum iyon piller halen kullanılmaktadır.

2.2. Pillerin Yapısı ve Çalışma Prensibi

Piller, kimyasal enerjiyi depolayıp elektriksel enerjiye dönüştüren elektrokimyasal hücrelerdir. Bir hücre temel olarak iki elektrot (bir anot ve bir katot) ve sıvı, katı veya jel halindeki elektrolitten oluşur [2]. Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü tek yönlü ise pil birincil (primer) yapıda yani tek kullanımlık sistemdir. Dönüşüm her iki yönde olabiliyorsa, yani elektrik enerjisi tekrar kimyasal enerjiye çevrilebiliyorsa pil ikincil (sekonder) yapıdadır. Şekil 1.1'de tarihteki ilk pil olan voltaik pilin yapısı verilmiştir.



Şekil 2.1. Voltaik pil yapısı

Eş. 2.1, Eş. 2.2 ve Eş. 2.3'te voltaik pillerde hücre reaksiyonları verilmiştir.

Anot: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^{-}$ (2.1)

Katot: $Cu^{2+} + 2\ e^{-} \rightarrow Cu$ (2.2)

Toplam: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ (2.3)

2.3. Pil Türleri

2.3.1. Birincil piller

Birincil pillerde tepkime tersinmezdir. Tek kullanımlık fakat uzun ömürlü pillerdir. Pil içerisindeki elektrokimyasal reaksiyon tamamlandığında enerji üretimi durur. En yaygın kullanılan türü kuru pillerdir (Leclanché hücresi). Bu piller en fazla 1,5 V potansiyel üretebilirler. Elektrolit olarak amonyum klorür, anot olarak çinko ve katot olarak grafit kullanılır. Günümüzde birincil pil olan alkalin piller yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkalin piller elektrolit olarak amonyum klorür yerine potasyum hidroksit kullanılmaktadır.

Çizelge 2.1'de yaygın olarak kullanılan bazı birincil pil sistemleri verilmiştir. Bu tür sistemler, tek kullanımlık olduklarından çevre dostu değillerdir.

Çizelge 2.1. Bazı birincil pillere ait özellikler [6]

Pil sistemi	Hücre reaksiyonu	Potansiyel (V)
Leclanché	$Zn + 2MnO_2+2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + Mn_2O_3 + H_2O$	1,5
Mangan alkalin	$Zn + 2MnO_2+ 2H_2O \rightarrow ZnO + Mn_2O_3$	1,5
Gümüş oksit-çinko	$Zn + Ag_2O + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2Ag$	1,6
Çinko-hava (alkalin)	$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$	1,45
Lityum/mangan dioksit	$Li + MnO_2 \rightarrow LiMnO_2$	3,5
Tiyonil klorür	$4Li + 2SOCl_2 \rightarrow 4LiCl + S + SO_2$	3,9

2.3.2. İkincil piller

Taşınabilir elektronik ürünlerin uzun süreli ve etkin kullanılabilmeleri için enerji yoğunluğu yüksek, uzun ömürlü, güvenli, bakımı kolay ve kısa sürede şarj edilebilen bir enerji kaynağına sahip olmalıdırlar. Tekrar şarj edilebilir piller ikincil piller olarak bilinirler. Bu pillerde elektrot reaksiyonları tersinirdir. İkincil piller deşarj olduktan sonra tekrar şarj edilerek kullanılabilirler. Günümüzde ikincil piller, taşınabilir elektrikli eşyalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

İkincil pillere örnek olarak kurşun asit, lityum iyon, gümüş-çinko, sodyum sülfür, nikel-çinko, nikel-hidrojen, nikel-kadmiyum verilebilir. Sahip oldukları üstün özellikler sebebiyle en yaygın kullanılan ikincil pil lityum iyon pillerdir [7]. Çizelge 2.2'de yaygın olarak kullanılan bazı ikincil pillere ait özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı ikincil pillere ait özellikler [2]

	Kurşun Asit	Lityum İyon	Sodyum-Sülfür
Ömür (Yıl)	5 – 15	5 – 15	10 – 15
Çevrim Ömrü	500 – 1000	1000- 10000	2500
Kulombik Verim %	70 – 80	90- 98	75- 90
Enerji Yoğunluğu (Wh/L)	50 – 80	200- 500	150- 250

Lityum iyon piller

Lityum metalinin enerji uygulamalarında kullanımının avantajları 1970'te fark edilmesiyle 1972 yılında Exxon şirket, ilk defa katot olarak titanyum disülfür, anot olarak lityum metali kullanarak lityum pilini üretmiştir. 1980 yılında sülfür içeren katot malzemesinin uzun çevrimler süresince kararlı kalmadığı anlaşılmıştır. Goodenough, katot aktif maddesi olarak metal oksitlerin kullanılmasını önermiştir. Sony katot olarak metal oksit kullanılması görüşünü geliştirerek 1991 yılında ilk ticari lityum iyon pili üretmiştir. Bu pilde katot olarak $LiCoO_2$, anot olarak karbon kullanılmış ve pil potansiyeli 4,2 V olarak ölçülmüştür.

Günümüzde kullanılan şarj edilebilir lityum iyon pillerin temelini de bu pil hücresi yapısı oluşturmaktadır. İlerleyen yıllarda lityum iyon pil teknolojisinde rekabetin artmasıyla, pillerin spesifik kapasiteleri, çevrim ömürleri, hacimsel enerji yoğunlukları ve güvenlikleri üzerinde yapılan araştırmalar hız kazanmıştır [8].

Lityum iyon pillerin diğer ikincil pillere (gümüş-çinko, nikel-çinko, nikel-hidrojen, nikel-kadmiyum) göre avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.3'te sıralanmıştır.

Çizelge 2.3. Tekrar şarj edilebilir lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları [9]

Avantajlar	Dezavantajlar
Kapalı hücre olması ve bakım gerektirmemesi	Fiyatı (Talebin artmasıyla fiyat azalmaktadır)
Uzun ömürlü olması (300 – 500 çevrim)	Yüksek sıcaklıklarda bozunması
Geniş çalışma sıcaklık aralığı (-20 ila 60°C arası)	Koruyucu devre ihtiyacının oluşu
Uzun raf ömrü (2 – 3 yıl)	Aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı veya termal bozunma
Çabuk şarj olabilme kabiliyeti	
Yüksek deşarj kapasitesi	
Yüksek enerji verimi (%98)	
Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğu	
Hafıza etkisinin olmayışı	

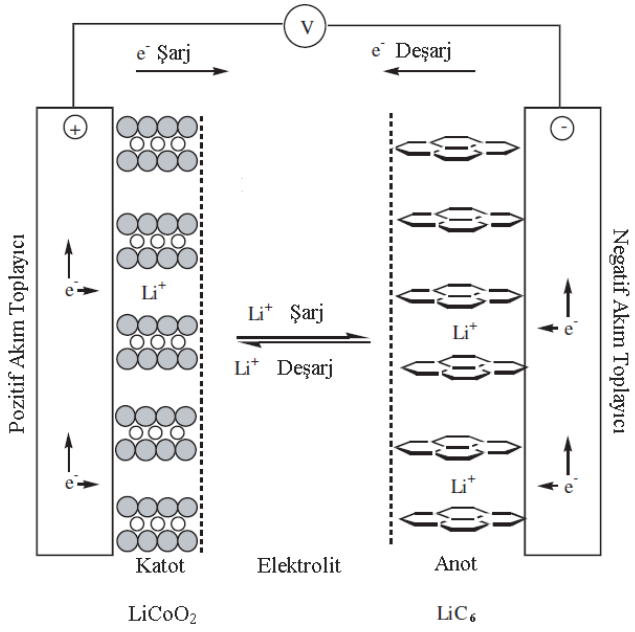
Lityum iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemlerinde olduğu gibi üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar anot, katot ve elektrolittir [10]. Negatif elektrot olarak anot, pozitif elektrot olarak katot görev alır. Pozitif elektrotlar tabakalı yapıya sahip metal oksitlerden (LiMOx) oluşur. Negatif elektrot malzemeler de tabakalı yapılara sahiplerdir. Tabakalı yapılar sayesinde lityum iyonları pozitif ve negatif elektrotlar arasında yer değiştirerek pilin şarj ve deşarj olmasını sağlar [8]. Bu durum yer değiştirme reaksiyonu olarak tanımlanır.

Reaksiyonda anot ve katot aktif malzemeleri lityum için ev sahipliği görevi görürler. Şarj deşarj sırasında elektrotlar arasında yer değiştiren lityum ise misafir olarak düşünülebilir. Şekil 2.2'de şematik olarak lityum iyon pili şarj deşarj mekanizması verilmiştir. Eş. 2.4, Eş. 2.5 ve Eş. 2.6'da lityum iyon pillerde hücre reaksiyonları verilmiştir [10].

Katot: $CoO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiCoO_2$ (2.4)

Anot: $LiC_6 \rightarrow C_6 + Li^+ + e^-$ (2.5)

Toplam: $CoO_2 + LiC_6 \rightleftharpoons LiCoO_2 + C_6$ (2.6)



Şekil 2.2. Lityum iyon pillerin şarj-deşarj mekanizması [9]

Hücre reaksiyonlarının oluşması için elektrot malzemelerinin elektrik iletkenliği sağlanmalıdır. Elektrot malzemeleri yüksek elektriksel iletkenliğe sahip metal folyolar üzerine serilir. Elektrotlar arası kısa devreyi engellemek için mikro gözenekli seperatörler

kullanılır. Lityum iyon iletkenliğini sağlamak için elektrolitler kullanılır. Lityum iyon pillerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar ile ilgili birçok patent alınmış olup sadece US patent ofisinde lityum iyon pillerle alakalı 20000'e yakın patent mevcuttur [11].

Anot

Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak 1970'li yıllarda lityum metalinin kullanılmaktaydı. Lityum metali, enerji yoğunluğu yüksek olmakla birlikte su ile çok kısa sürede ekzotermik bir reaksiyona girmesi nedeniyle anot olarak kullanım güvenilirliğini kaybetmiştir [12]. Sonraki yıllarda anot malzemesi olarak karbon kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde en yaygın kullanılan anot maddesi olan grafitin teorik spesifik kapasitesi 372 $mAhg^{-1}$'dır. Karbonun ucuzluğu ve kullanım güvenliği avantajlarına rağmen nispeten düşük kapasiteye sahip olması bilim dünyasını alternatif anot malzemeleri aramaya yöneltmiştir [13].

Katot

Pilin şarj olması sırasında, katot aktif malzemesinin kristal yapısında bulunan Li^+ iyonları elektrolit üzerinden, serbest elektronlar ise dış bir iletken üzerinden anot malzemesine taşınır. Pilin deşarjı sırasında ise bu işlem ters yönde gerçekleşir. Katot malzemesi olarak kullanılan metal oksitlerin spesifik kapasite ve potansiyel değerleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Katot aktif maddeleri ve özellikleri [9]

Katot Maddesi	Spesifik Kapasite (mAh/g)	Potansiyel (V)	Yorumlar
$LiCoO_2$	155	3,88	Ticari olarak en yaygın, kobalt pahalıdır
$LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$	190	3,7	$LiCoO_2$'e göre ucuz
$LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$	205	3,73	$LiCoO_2$'e göre ucuz
$LiNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$	220	3,76	En yüksek spesifik kapasite
$LiNiO_2$	200	3,55	En ekzotermik ayrışma
$LiMn_2O_4$	120	4,00	Düşük toksisite, en az ekzotermik ayrışma

Elektrolit

Lityum iyon pilde gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonları ile ortaya çıkan lityum iyonlarının katot ve anot arasındaki hareketini sağlayan bileşen elektrolittir. Elektrotlar arası iyon taşınmasında görev alan elektrolitler, elektron taşınmasına izin vermezler. Dört çeşit elektrolit türü bulunmaktadır. Bunlar sıvı, jel, polimer ve seramik elektrolitlerdir. En yaygın olarak kullanılan sıvı elektrolitler organik çözücüler ve lityum tuzları ile oluşturulmaktadır [9]. Lityum iyon pillerde ticari olarak en yaygın kullanılan lityum tuzu $LiPF_6$'tır. Çözücü olarak etilen karbonat, dimetil karbonat ve dietil karbonat değişik oranlarda ve kombinasyonlarda kullanılmaktadır.

Sıvı elektrolitlerde hücre direncini düşük tutmak ve buna bağlı olarak pilin ısınmasını önlemek için iyonik iletkenlik yüksek, viskozite düşük tutulmaya çalışılır. Elektrolit, anot ve katot ile tepkimeye girip bozulmaması için yüksek kimyasal ve elektrokimyasal dengeye sahip olmalıdır. Pilin soğuk alanlarda kullanılabilmesi için erime noktası düşük olmalıdır. Sıvı elektrolitlerde kullanılan lityum tuzları Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Lityum-iyon pil elektrolitlerinde kullanılan tuzlar [9]

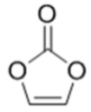
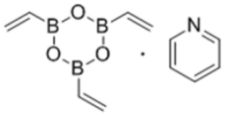
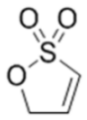
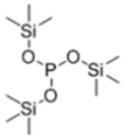
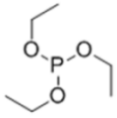
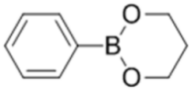
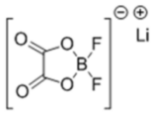
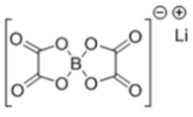
Elektrolit Tuzları	Molar Kütle (g /mol)	Yorumlar
$LiPF_6$	151,90	En yaygın kullanılan
$LiBF_4$	93,74	Suya karşı $LiPF_6$'a göre kararlı
$LiClO_4$	106,39	Kuruyken alternatiflerine göre daha az kararlı
$LiAsF_6$	195,85	Arsenik içerir
$LiSO_3CF_3$	156,01	Suya karşı kararlı
$LiN(SO_2C_2F_5)_2$	387	Suya karşı kararlı

Elektrolit katkı malzemeleri

Pil performansını daha da artırmak için elektrolit katkı maddeleri geliştirilmiştir. Elektrolit katkı malzemeleri, Li-iyon pillerin ömrünü uzatmada, enerji yoğunluğunu ve güvenliğini artırmada büyük rol oynar. Katkı malzemelerinin pil döngü ömrünü iyileştirme şekli, dünyanın dört bir yanındaki araştırmacıların yüzlerce makale yayınlamalarına rağmen hala

ayrıntılı olarak anlaşılamamıştır [14]. Li-iyon pillerde elektrot bozulması ve bunun sonucu oluşabilen ısıl sürüklenme (thermal runaway), kullanılan organik elektrolit çözeltilerin yanıcılığı nedeniyle potansiyel tehdit olmaya devam etmektedir. Bu nedenle, pil verimini koruyan veya artıran elektrolitler ve elektrolit katkı maddeleri geliştirmek, pil araştırmalarında önemli bir çalışma alanıdır. Katkı maddelerinin çoğu, elektrot yüzeylerinde koruyucu bir film oluşturarak çözücü indirgenmesi veya yükseltgenmesini önlemek amacıyla tasarlanmıştır. Ticari olarak kullanılan bazı elektrolit katkı maddeleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

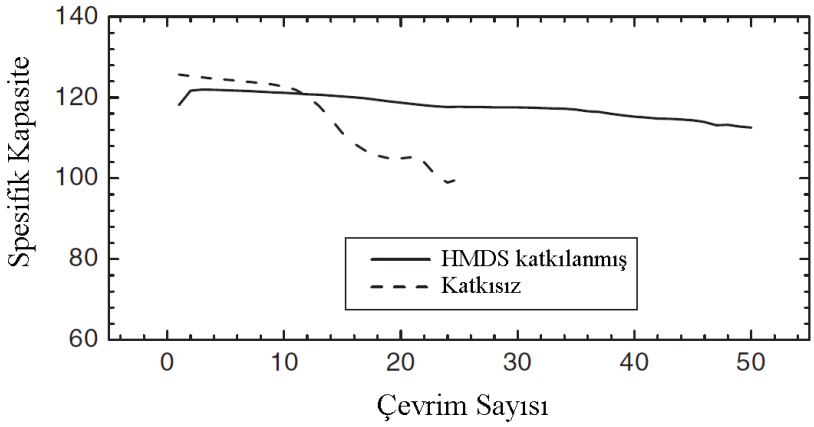
Çizelge 2.6. Kullanılan bazı elektrolit katkı maddeleri [9]

Katkı	**Kimyasal Yapı**
Vinilen karbonat **(VC)**	
2,4,6-Trivinylcyclotriboroxane **(tVCBO)**	
Prop-1-ene-1,3-sultone **(PES)**	
Tris(trimethylsilyl) phosphite **(TMSPi)**	
Triethyl phosphite **(TEPi)**	
Phenyl boronic acid ethylene glycol ester **(PBE)**	
Lithium difluoro(oxalato)borate **(LiDFOB)**	
Lithium bisoxalatoborate **(LiBOB)**	

Elektrolitte kullanılan çözücüler, anodik ve katodik olarak stabil olmalıdır, ancak çalışma potansiyeli aralığında çözücüler lityum ve $LixC_6$ ile termodinamik olarak kararsız olduklarından bu pratik değildir. Bu nedenle, lityum iyon pilin ilk şarjı sırasında elektrot yüzeyindeki elektrolitin indirgenmesi ile katı elektrolit yüzey (KEY) (solid electrolyte interphase SEI) olarak adlandırılan bir pasivasyon filmi oluşur. İyi bir KEY tabakası, döngü sırasında lityum iyonlarının içinden geçmesine izin verirken elektron taşınmasını bloke ederek daha fazla elektrolit bozulmasını önler. Katkı maddeleri, bu tabakanın oluşumunda rol oynar. Katkı maddeleri genellikle elektropolimerize olarak veya okside olarak elektrot yüzeylerinde birikir. Katkı maddesi, elektrolit çözücüsünden daha yüksek bir indirgeme potansiyeline sahipse, KEY tabakası oluşumuna katkı sağlar. Bu, katkı maddesinin çözücü yerine indirgenmesi ve elektrotun çözünmeyen katı bir tabaka ile pasivasyonu ile sonuçlanır. KEY tabakası, elektrot materyallerinin katalitik aktivitesini engelleyerek çözücü ile reaksiyonunu önler [15].

Bir ya da birden fazla katkı maddesi, çeşitli amaçlar için elektrolite katkılanabilir. Bor, flor, fosfor ve sülfür içeren fonksiyonel gruplar elektrolitlerin elektrokimyasal performanslarını artırmak için katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Flor içeren katkı maddeleri, C-F bağının yüksek elektron çekme eğilimi nedeniyle depolama kapasitesini ve deşarj kapasitesini artırırken, fosfor veya bor içeren fonksiyonel grupların katılması elektrolite alev geciktirici etkiler ekler [9].

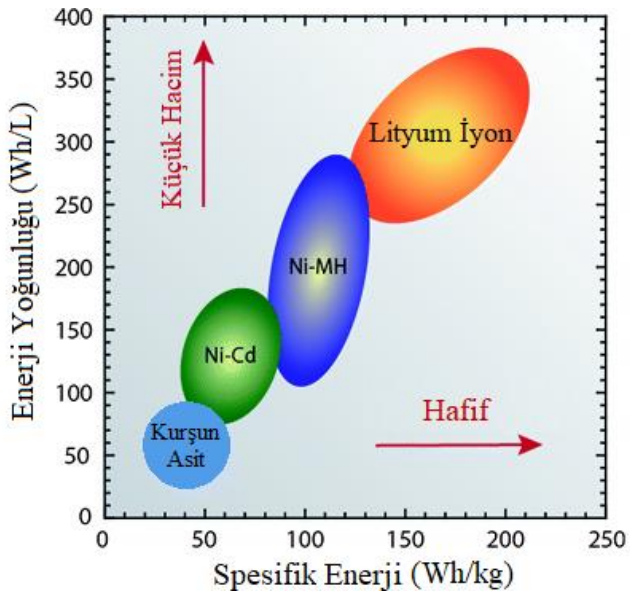
Elektrolit katkı maddelerine örnek olarak heksametildisilazan (HMDS) verilebilir. HMDS ara yüzey direncini azaltmak ve ortamda bulunabilecek su ile reaksiyona girerek suya hassas maddeleri korumak için kullanılmaktadır. Şekil 2.3.'te HMDS katkılanmış ve katkısız elektrolit kullanılan $Li/LiMn_2O_4$ pillerinin çevrim sayısına karşı spesifik kapasiteleri gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, katkı maddesi elektrot malzemelerinin bozulmasına neden olan su ve HF safsızlıklarını ortadan kaldırdığı için, HMDS katkılı hücre daha düşük kapasite kaybına uğramıştır [9].



Şekil 2.3. HMDS katkılı ve katkısız Li/$LiMn_2O_4$ pillerin 50°C'de, 4,2 V ila 3,5 V arasında çevrimlerindeki deşarj spesifik kapasite (mAh/g) grafiği [9]

Kurşun asit piller

Kurşun-asit piller, en yaygın olarak kullanılan şarj edilebilir pillerdendir [16]. Kurşun-asit piller taşımacılıkta, bilgisayar ve telekomünikasyon sistemleri için yedek güç kaynağı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu pillerde katot olarak kurşun dioksit (PbO_2), anot olarak kurşun (Pb) ve elektrolit olarak sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmaktadır. Kurşun-asit pillerin günlük kendi kendine deşarj oranları düşüktür (<%0,3). Nispeten yüksek çevrim verimliliğine (%63-90), 50- 90 Wh/L enerji yoğunluğuna ve 25- 50 Wh/kg spesifik enerjiye sahip bu piller düşük maliyetlidirler. Şekil 2.4'te kurşun asit pillerin enerji yoğunluğu ve spesifik enerjileri diğer bazı ikincil pillerle karşılaştırılmaktadır.



Şekil 2.4. Bazı ikincil pillerin enerji yoğunluğu ve spesifik enerjileri [17]

Kurşun asit pil performansı sıcaklığa bağlıdır. Bu nedenle, optimum performans için, bu pillerin kullanılacağı sisteme ait bir termal yönetim sistemi gereklidir. Bu durum kurşun asit pillerin geniş kapasiteli enerji depolama sistemi uygulamalarında kullanılmasını yüksek maliyetli hale getirmektedir [17].

Sodyum-sülfür (NaS) piller

Sodyum-sülfür (NaS) piller, erimiş sodyum ve erimiş kükürt elektrotları ve "beta alümina" olarak adlandırılan katı elektrolit kullanır. Yüksek reaktivite için NaS pil elektrotları erimiş halde kalmalıdır ve bunu sağlamak için 574- 624°K sıcaklık gereklidir. Sodyum-sülfür pillerin avantajları arasında nispeten yüksek enerji yoğunlukları (150-300Wh/L) ve günlük kendi kendine deşarj oranlarının çok düşük olması yer alır. NaS piller, %99 geri dönüştürülebilirlik sağlayan ucuz, zehirli olmayan malzemeler kullanır. Bu piller çok yüksek yıllık işletme maliyetine sahip olduğu için küçük ölçekte ticari olarak kullanıma uygun değildir. NaS piller, büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için en umut verici adaylardan biri olarak kabul edilir [18].

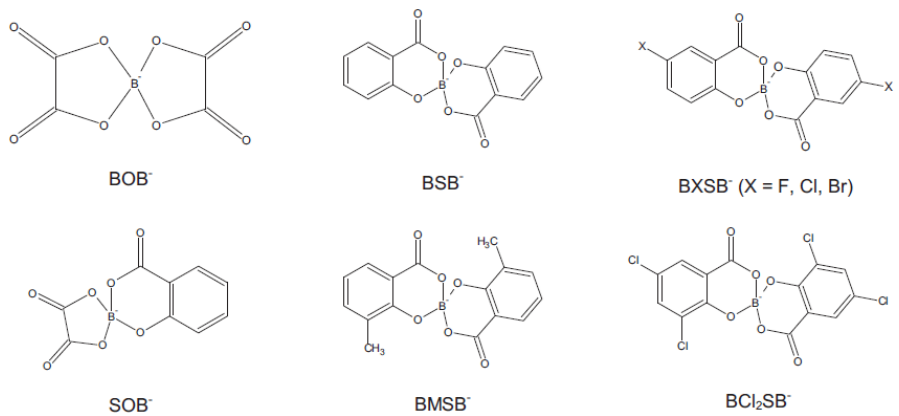
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu çalışmada, trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) sentezlenerek, lityum iyon pili elektrolit performansını yükseltebilecek iki ana fonksiyonel grup olan trifenilfosfin ve bor triflorür birleştirilmektedir. Bu fonksiyonel grupların ve borlu bileşiklerin elektrolit katkı malzemesi olarak kullanımına yönelik çalışmalar bu bölümde ele alınmıştır.

3.1. Borlu Bileşiklerin Katkı Malzemesi Olarak Kullanılmasına Yönelik Kaynak Araştırması

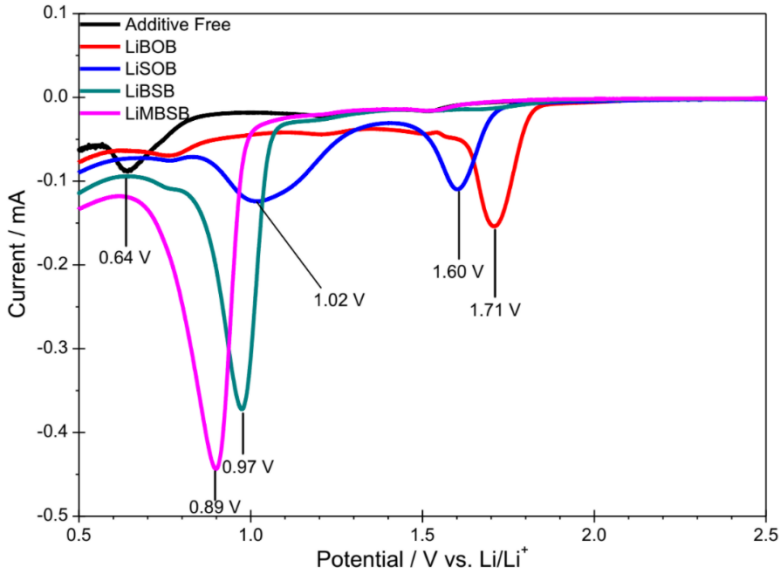
Borlu bileşikler elektrolit tuzu ve elektrolit katkı malzemesi olarak birçok araştırmaya konu olmuştur. BF_3 ve BF_3 içeren kompleksler, elektrot materyallerinin yüzeyini pasifleştirmek ve böylece bozulma eğilimlerini azaltarak pilin kapasite kaybını azaltmak için kullanılmaktadır. Lityum iyon pillerin çevrim ömrünü iyileştirmek için elektrolit katkı maddesi olarak bor triflorür kullanımı deneyleri Moli Energy şirketi tarafından yapılmış ve sürecin patenti alınmıştır [19].

Kaymaksız ve arkadaşları lityum bis(oxalato)borat (LiBOB), lityum salicylatooxalatoborat (LiSOB), lityum bis(salicylato)borat (LiBSB), lityum bis(3-methylsalicylato)borat, lityum bis(5-fluorosalicylato)borat, lityum bis(5-chlorosalicylato) borat, lityum bis(5-bromosalicylato)borat ve lityum bis(3,5-dichlorosalicylato)borat maddelerini elektrolit katkı maddesi olarak kullanmış, incelenen boratlar arasında LiBOB'un en iyi kararlılığı ve performansı gösterdiği bildirilmiştir [20]. Şekil 3.1'de bu çalışmada kullanılan bor içerikli katkı malzemelerine ait anyonlar verilmiştir.



Şekil 3.1. Borlu katkı maddesi anyonlarının kimyasal yapıları [20]

Çalışmada gerçekleştirilen döngülü voltametri testleri ile katkılanan maddelerin indirgenme potansiyellerinin katkılanmamış elektrolit indirgenme potansiyelinden daha yüksek olduğu gösterilmiştir. Bu durum, katkı maddelerinin indirgenerek KEY tabakası oluşumuna katkı sağladıkları ve böylece pil performansını iyileştirdikleri şeklinde yorumlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. 1 M $LiPF_6$/EC:DMC (kütlece 1:1) elektrolitine 0,1 M katkılanmış lityum boratların 0,1 mV s^{-1} tarama hızında CV eğrileri [20]

Zuo ve arkadaşları, kütlece %1- 2 $LiBF_4$ katkılanmış $LiPF_6$ bazlı elektrolit içeren grafit / $LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O_2$ hücrelerinin 3- 4,5 V aralığındaki çevrimlerinde, kapasite tutma ve ara yüz empedansı değerlerinde önemli iyileşmeler olduğunu bildirmektedir [21].

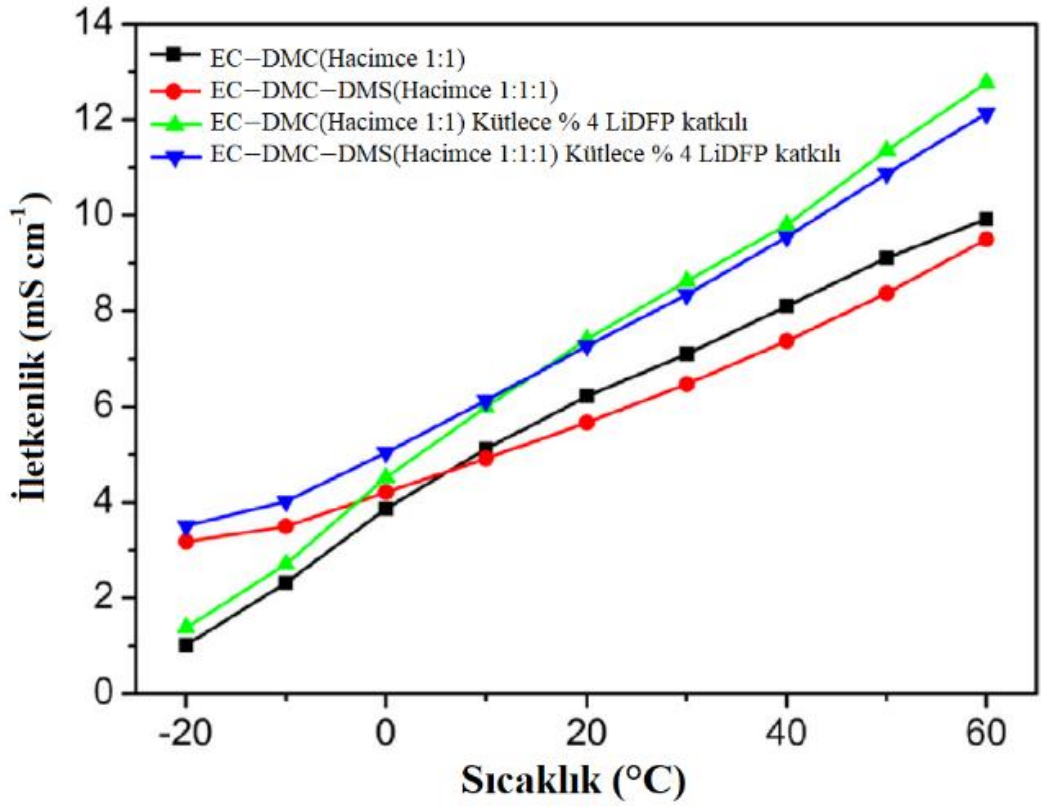
Ticari birçok lityum tuzu arasından gerekli şartları en iyi sağlayan tuzlar lityum heksaflorofosfat ($LiPF_6$), lityum tetrafloroborat ($LiBF_4$) ve lityum bis(oksalat)borat (LiBOB) tır. Tüm bu tuzlar ya fosfor ya da bor içermektedirler. Geniş kapsamlı analizler, lityum iyon pili anot yüzeyindeki KEY tabakasının fosfor, halojen ve bor parçaları içerdiğini ortaya çıkarmıştır. Böylece, bor ve fosfor içeren elektrolitlerin KEY tabakası oluşumuna katkı sağladığı anlaşılmıştır. Bu analizler sonucu, tuzların diğer olumlu özelliklerinin fosfor ve bor varlığı ile ilişkili olduğu çıkarımı yapılmıştır [22].

3.2. BF_3 Fonksiyonel Grubunun Katkı Malzemesi Olarak Kullanılmasına Yönelik Kaynak Araştırması

Zuo ve arkadaşları $LiBF_4$ maddesini katkı maddesi olarak kullandıkları çalışmalarının sonuç bölümünde: "$LiPF_6$ içeren elektrolitlerde $LiBF_4$ katkılanması sonucu BF_3 açığa çıkmaktadır. Yüksek voltajda çalışma sırasında BF_3, katot üzerinde bir pasivasyon filminin oluşumunda rol oynamaktadır." yorumunu yapmışlardır. Bor triflorür tipik bir Lewis asididir. $LiPF_6$'ın hidrolizi sonucu açığa çıkan ürünlerinden biri olan LiF'ü çözmeye yardımcı olmak için bir anyon reseptörü işlevi görmektedir. Bu, ara yüz empedansını düşürür ve böylece lityum iyon pilin döngü performansını iyileştirir [21].

Dahn ve arkadaşları piridin-bor triflorür katkı maddelerinin, NMC/grafit hücrelerinde kullanılan tüm katkı maddeleriyle rekabet edebilecek özelliklere sahip olduğunu bildirmektedir. Düşük maliyetleri ve kolay sentezleri ile bu yeni katkı maddelerinin yüksek voltaj ve yüksek sıcaklık gerektiren lityum iyon pil uygulamalarında yararlı olacağı gösterilmiştir. VC katkılanmış hücrelerin aksine, yüksek voltaj çevrimleri sırasında mükemmel kapasite tutma ve düşük empedans değerleri bildirilmiştir [23].

Chen ve arkadaşları lityum diflorofosfat (LiDFP) maddesini 1 M LiODFB EC−DMC ve 1 M LiODFB EC-DMC-DMS elektrolitine kütlece %4 oranında katkılayarak elektrolit çözeltisinin iletkenliği artırdıklarını bildirmiştir. Çalışmada, elektrolit iletkenliğinin lityum iyon pillerin iç direncini ve kapasitesini etkileyen önemli bir faktör olduğu belirtilmiştir. Şekil 3.3'te çalışmada hazırlanan dört elektrolitin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri verilmiştir. Elektrolitlere LiDFP katkılanmasıyla -20 ila 60°C sıcaklık aralığında iyonik iletkenliğin arttığı bildirilmiştir [24].



Şekil 3.3. Farklı sıcaklıklarda dört elektrolitin iyonik iletkenlik değerleri [24]

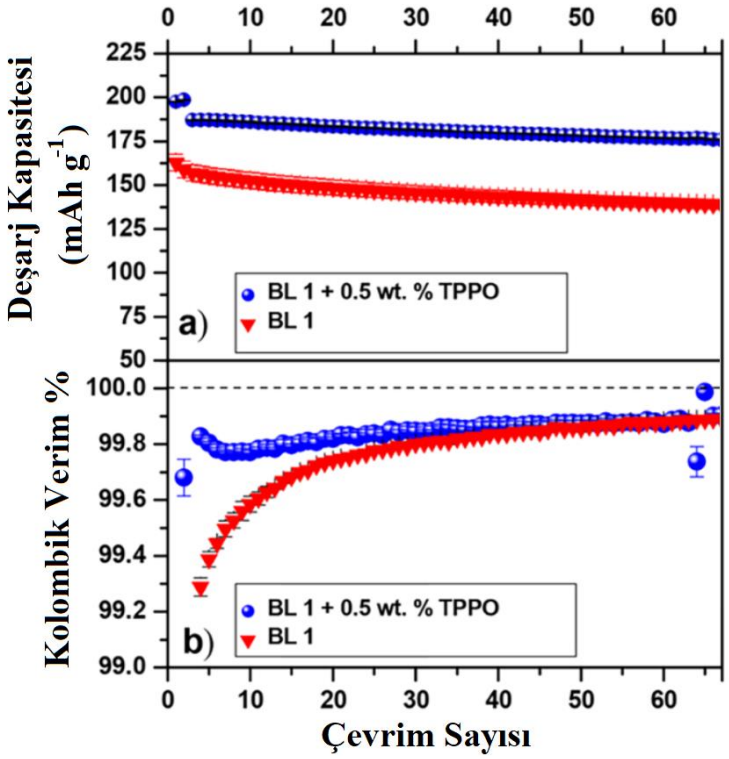
3.3. Trifenilfosfin Fonksiyonel Grubunun Katkı Malzemesi Olarak Kullanılmasına Yönelik Kaynak Araştırması

Tan ve arkadaşları florlu fosfat esterin, elektrolit katkı maddesi olarak kullanıldığında katot yüzeyinde bir KEY tabakası oluşturarak pil performansında iyileştirmeler sağladığını bildirmiştir [25].

Beltrop ve arkadaşları 1 M $LiPF_6$ EC/EMC (kütlece 3:7) elektrolitine trifenilfosfin oksit (TPPO) maddesi katkılanmasıyla grafit/NMC811 hücrelerinin deşarj kapasitelerinin ve kulombik verimlerinin dikkate değer bir oranda arttığını bildirmiştir (Şekil 3.4) [26].

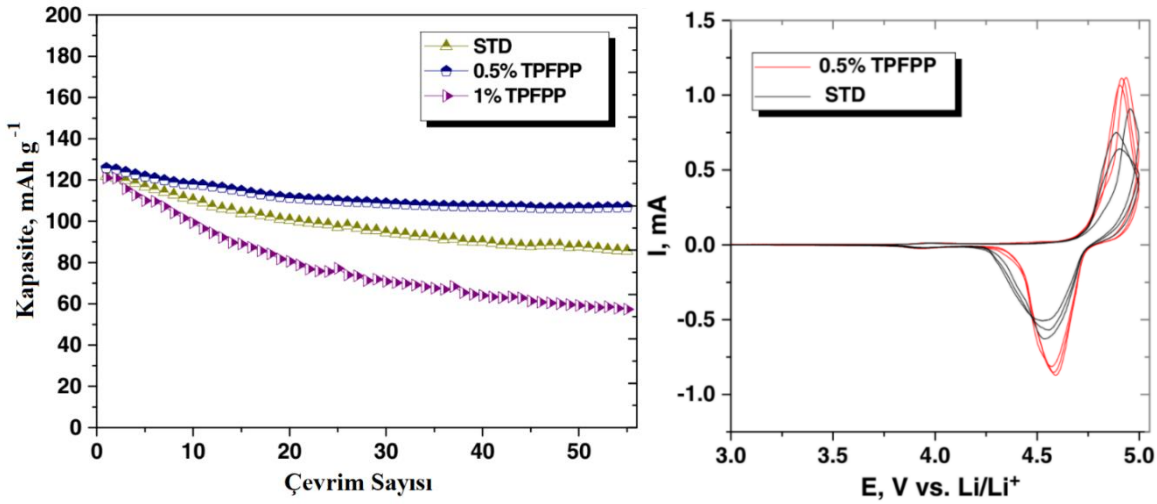
Xu ve arkadaşları trifenilfosfinin, katot üzerinde stabil bir KEY tabakası oluşumuna katkı sağladığını bildirmiştir. Çalışmada trifenilfosfinin, elektrolit çözücüsünün okside olduğu voltaj değerinden önce, 3,68 V civarında okside olduğu ve katot yüzeyinde birkaç nanometre kalınlığında bir KEY filmi oluşturduğu belirtilmiştir. Elektrokimyasal olarak stabil olan bu KEY tabakası katot yüzeyinde oluşabilecek korozyonu önlemiştir. Bu

sayede, trifenilfosfinin katkı maddesi olarak kullanımıyla, hücrenin yüksek voltajdaki çevrim performansının iyileştiği bildirilmiştir [27].



Şekil 3.4. Grafit/NMC811 hücrelerinin şarj- deşarj testinde kütlece %0,5 TPPO katkılanmasının etkisi a) Deşarj kapasitesi b) Kulombik verim (BL 1= 1 M $LiPF_6$ EC/EMC (kütlece 3:7)) [26]

Xu ve arkadaşları tris(pentaflorofenil)fosfin (TPFPP) maddesini 1M $LiPF_6$ EC/DMC/DEC (hacimce 1:1:1) elektrolitine katkılayarak, $Li/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ hücresinde şarj- deşarj ve döngülü voltametri testleri gerçekleştirmiştir. Şarj- deşarj testlerinde 55 döngü sonunda katkı maddesi bulunmayan hücrenin kapasitesi 121,9 mAh g^{-1}'dan 85,7 mAh g^{-1}'a düşerken, kütlece %0,5 TPFPP katkılanan hücrenin kapasitesi 125,8 mAh g^{-1}'dan 106,9 mAh g^{-1}'a düşmüştür. Katkılanan hücre çevrimler sonucu ilk kapasitesinin %85'ini korurken, katkılanmayan hücre kapasitesinin %70,3'ünü koruyabilmiştir (Şekil 3.5.a). Çalışmada kütlece %1 TPFPP katkılanan hücrenin, kütlece %0,5 TPFPP katkılanan hücreden daha zayıf bir çevrim performansı gösterdiğine dikkat çekilmiş, bu durum TPFPP'in bir katkı maddesi olarak yalnızca küçük konsantrasyonda kullanılabileceğini şeklinde yorumlanmıştır. TPFPP'in katot üzerinde okside olarak koruyucu bir film olan KEY tabakası oluşturduğu, böylece lityum iyon pilin döngü performansını iyileştirdiği bildirilmiştir (Şekil 3.5.b) [28].



a b

Şekil 3.5. a) Katkılanmamış (STD), kütlece %0,5 ve %1 TPFPP katkılanmış $Li/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ hücrelerin çevrim performansları b) Kütlece %0,5 katkılı ve katkısız elektrolitin döngülü voltamogramları [28]

Tasaki ve arkadaşları $LiPF_6$'ın sulu çözeltilerde çok yavaş hidrolize olurken, organik çözeltiler içerisinde çözündüğünde ortamda bulunabilecek su ile daha hızlı hidrolize olduğu bildirilmiştir (Eş. 3.1). Elektrolitte kullanılan tuzun ($LiPF_6$) hidrolizi büyük ölçüde çözücüye bağlıdır.

$$LiPF_6 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2\ HF + LiF \qquad (3.1)$$

Elektrolitin bozulmasının diğer nedeni ise yüksek sıcaklık ve voltajda Li-iyon hücrelerindeki elektrokimyasal reaksiyonlardır (indirgeme ve yükseltgenme). Bozulma sonucu gaz açığa çıkar, empedans artar ve aktif lityum tükenebilir. Çalışmada lewis bazlarının, organik karbonat çözücüler ve $LiPF_6$'dan oluşan elektrolitleri 85°C'ye kadar yüksek sıcaklıklarda bozunmaya karşı stabilize ettiği belirtilmiştir. Trifenilfosfin bir Lewis bazıdır. Lewis bazlarının, elektrolit ($LiPF_6$ ve organik karbonatlar) bozulması ile açığa çıkan PF_5, HF ve CO_2 gibi asidik gazları nötralize ederek çevrim sırasında oluşan gazları azaltabildiği bildirilmiştir [29].

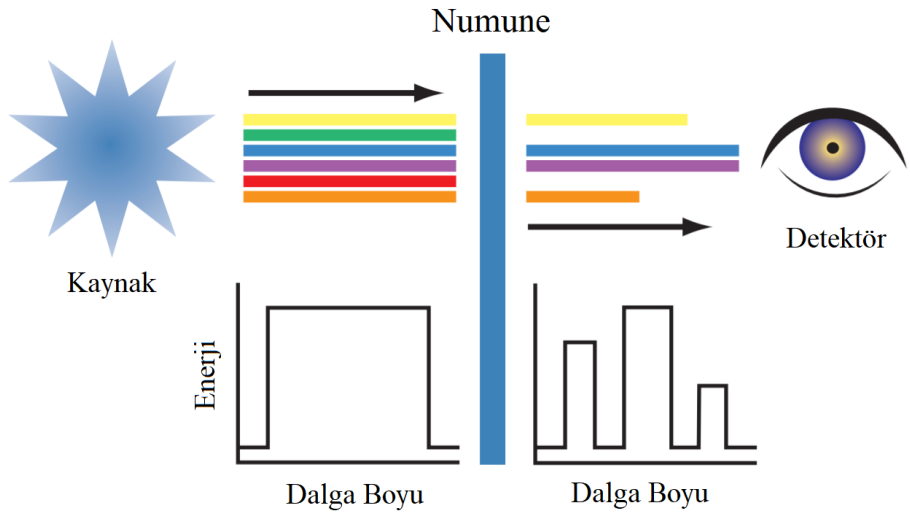
4. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

4.1. Katkı Maddesinin Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen $BF_3.PPh_3$'ün yapısal özelliklerinin belirlenmesi için çeşitli karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), X-Işını Kırınımı (XRD) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) yöntemlerinden yararlanılmıştır.

4.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), en yaygın kullanılan kızılötesi spektroskopi yöntemlerindendir. Kızılötesi radyasyonu bir numuneden geçirildiğinde, radyasyonun bir kısmı numune tarafından emilir ve bir kısmı da numunenin içinden geçer. Kızılötesi dedektörünün yakaladığı sinyal, numunenin moleküler "parmak izini" temsil eden bir spektrumdur. Farklı kimyasal yapıların (moleküller) farklı spektral parmak izleri üretmesi sayesinde kızılötesi spektroskopisi ile bu yapılar tanımlanmaktadır. Numune içerisindeki fonksiyonel gruplar ve bunların madde içerisindeki yüzdeleri FTIR analizi ile belirlenebilir. FTIR, gaz, sıvı ve katı numunelerin analizi için kullanılabilir. Şekil 4.1'de FTIR analiz cihazının çalışma prensibi verilmiştir [30].



Şekil 4.1. FTIR çalışma prensibi

Bu çalışmada sentezlenen maddeler ve referans maddelerin içerisindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR kullanılmıştır. 400-4000 nm dalga boyu aralığındaki taramalar, Jasco FT-IR 480+ marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS, bir numunenin x-ışınları ile bombardıman edilmesiyle yayılan elektronların enerjilerinin analiz edildiği analitik bir tekniktir. XPS analizi ile numune içerisindeki element bileşimi ölçülebilir. X-ışınları, numune yüzeyine birkaç mikrometre derinliğe kadar nüfuz eder. Yalnızca yüzeye yakın elektronlar enerjilerini kaybetmeden yayılabilir. Bu şekilde elektronların kinetik enerjisi (KE) ölçülür ve bağlanma enerjisi (binding energy- BE) Eş. 4.1 ile belirlenir.

$$h\nu = KE + BE + \varphi \quad (4.1)$$

Burada hν x-ışını enerjisidir ve φ spektrometre çalışma fonksiyonudur. Enerji spektrumu her element için farklıdır ve numunenin üst 1-2 nm'lik kısmında bulunan atomların elementel olarak tanımlanmasına izin verir. XPS, daha yüksek atom numaralı elementler için daha hassas sonuçlar verir. Analiz sonucu çizilen grafikte, her bir bağa ait tepe noktasının altındaki alan, o bağın madde içerisindeki yüzdesini temsil eder. Bu teknik, çok geniş bir malzeme yelpazesini analiz etmek için kullanılmaktadır [31].

Sentezlenen maddenin kimyasal bileşimi ve madde içerisindeki yüzdelerinin belirlenmesi için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Analizin gerçekleştirildiği Thermo Scientific K-Alpha XPS spektrometresi, 25 W monokromatik Al K-α X-ışını kaynağı ve 200 µm spot boyutuna sahiptir.

4.1.3. X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD)

X-ışını kırınım analizi (XRD), bir malzemenin kristal yapısını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. XRD analizinde numune üzerine X-ışınları gönderilir ve ardından malzemeyi terk eden X-ışınlarının yoğunlukları ve saçılma açıları ölçülür. Numune ve dedektör döndürülerek yansıyan X-ışınları kaydedilir. Kaydedilen X-ışını sinyalleri işlenerek

numuneye ait bir grafik oluşturulur. XRD analizi, malzemelerin kırınım modellerine göre tanımlanması amacıyla kullanılır [32].

Bu çalışmada XRD, malzemede bulunan kristal fazları tanımlamak ve böylece maddenin kimyasal bileşimi ile ilgili bilgiyi pekiştirmek için kullanılmıştır. Analiz için PANalytical/ Empyrean X-ısınları toz difraktometresi cihazı kullanılmıştır. Ölçümler bakır (Cu) tüpte, 5º- 90º arasında, 40 kV ve 45 mA şiddetinde gerçekleştirilmiştir.

4.1.4. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, bir numunenin moleküler yapısını ve saflığını belirlemek için kullanılan bir analiz tekniğidir. Moleküller güçlü bir manyetik alana yerleştirildiğinde, bazı atomların çekirdekleri küçük mıknatıslar gibi davranır. Bu durumda çekirdekler kendilerine özel frekanslarda titreşir. Çekirdeklerin rezonans frekansları ölçülür ve tüm frekanslar bir NMR spektrum grafiğinde pikler olarak çizilir. Pik yükseklikleri, belirli frekansta titreşen çekirdek sayısını temsil eder. Bu, sinyalin yoğunluğu olarak bilinir. Titreşen çekirdekler ne kadar fazlaysa, yoğunluk o kadar yüksek olur. ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P ve ^{11}B NMR analizleri araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada da kullanılan ^{11}B NMR spektroskopisi, bor içeren bileşiklerin yapısal analizi ve reaksiyon kinetiğinin izlenmesi açısından yararlı bir araçtır [33].

NMR, sentezlenen maddenin moleküler yapısını belirlemek için kullanılmıştır. 11B NMR analizi ile sentezlenen madde içerisindeki bor yapısının tahmin edilmesi amaçlanmıştır. 11B NMR analizi, Agilent 600MHz NMR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak Dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır.

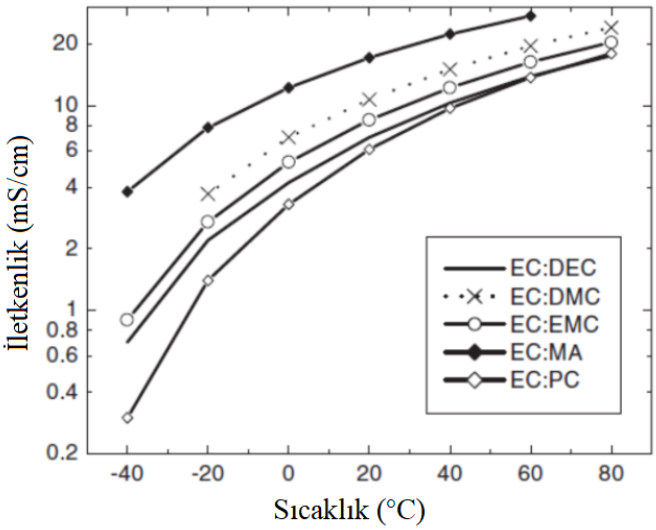
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri

4.2.1. Elektrolit çözeltilerinin iletkenliği

Sıvı elektrolitlerin iletkenliği, enerji depolama sistemlerinin performansını etkileyen önemli faktörlerden biridir [34]. İletkenlik ölçer, elektrolite alternatif akım uygulayarak çözeltideki iletkenliği ölçer. Bu akım çözeltiye uygulandığında, katyonlar (+ yüklü iyonlar) negatif elektrota, anyonlar (- yüklü iyonlar) pozitif elektrota hareket eder. Sıcaklık ve iyon

konsantrasyonu iletkenlik ölçümünü etkileyen faktörlerdir. Yüksek iyon konsantrasyonuna sahip çözeltiler yüksek iletkenliğe sahiptir [35]. Şekil 4.2'de farklı sıcaklıklarda çeşitli lityum iyon pil elektrolitlerinin iletkenlikleri verilmiştir.

Bu çalışmada elektrolit iletkenliği ölçümleri GOnDO Electronic PL-700AL ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. Çeşitli çözücü karışımları ile hazırlanmış 1M $LiPF_6$ elektrolitlerinin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri (mS/cm) [9]

4.2.2. Galvanostatik şarj-deşarj testi

Üretilen pillerin şarj- deşarj testleri Solartron SI-1287 potansiyostatında gerçekleştirilmiştir. Şarj- deşarj testi öncesi her pilin teorik kapasitesi hesaplanmıştır. Bunun için hazırlanan her pilin aktif madde oranları belirlenmiştir. Aktif maddenin teorik spesifik kapasitesi ile aktif madde miktarı çarpılarak pillerin teorik kapasiteleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.1).

W_{ED}: Akım toplayıcı dahil elektrot (Katot) diski kütlesi (Alüminyum- 15 mm çapında)
W_{CC}: Aynı çaptaki kaplanmamış alüminyum akım toplayıcı diski kütlesi
W_{EM}: Diske kaplanan madde kütlesi
W_{AM}: Kaplanan maddedeki aktif madde kütlesi
C_{SP}: Aktif maddenin teorik spesifik kapasitesi ($LiCoO_2$)
C_{ED}: Elektrot diskinde teorik kapasite

Elektrot Bileşimi (Katot): Kütlece %85 $LiCoO_2$
Anot: Lityum metali (12 mm çapında)

Diske kaplanan maddenin kütlesi (W_{EM}), bu madde içerisindeki aktif madde miktarı (W_{AM}) ve elektrot diskindeki teorik kapasite (C_{ED}) Eş. 4.2 ile hesaplanmıştır.

$$W_{EM} = W_{ED} - W_{CC}$$
$$W_{AM} = W_{EM} \times 0{,}85 \quad (4.2)$$
$$C_{ED} = W_{AM} \times C_{SP}$$

Çizelge 4.1. Teorik kapasite hesabı

	Katkı	W_{ED} (g)	W_{CC} (g)	W_{EM} (g)	W_{AM} (g)	C_{SP} (mAh/g)	C_{ED} (mAh)
1	Katkısız	0,0199	0,0045	0,0154	0,01309	274 (İlk çevrim sonrası 140 mAh/g'a düşer [9])	3,58666
2	%0,5 $BF_3.PPh_3$	0,02		0,0155	0,01318		3,60995
3	%1 $BF_3.PPh_3$	0,0194		0,0149	0,01267		3,47021
4	%5 $BF_3.PPh_3$	0,0195		0,015	0,01275		3,4935

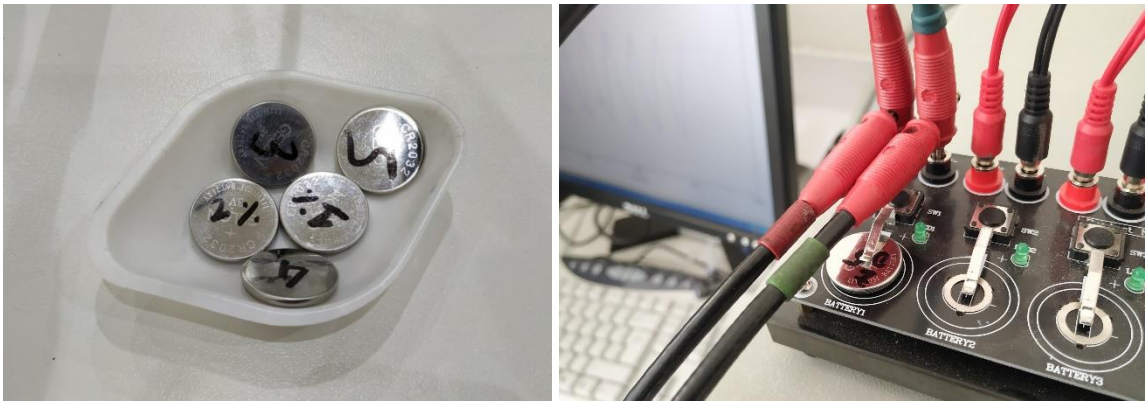
Pillerin teorik kapasitelerinin belirlenmesi ile 0,82 A/g akım yoğunluğunda (3C) şarj-deşarj ölçümleri için akım değerleri Eş. 4.3 ile hesaplanmıştır (Çizelge 4.2).

$$3C \text{ için Akım} = C_{ED} \times 3 \quad (4.3)$$

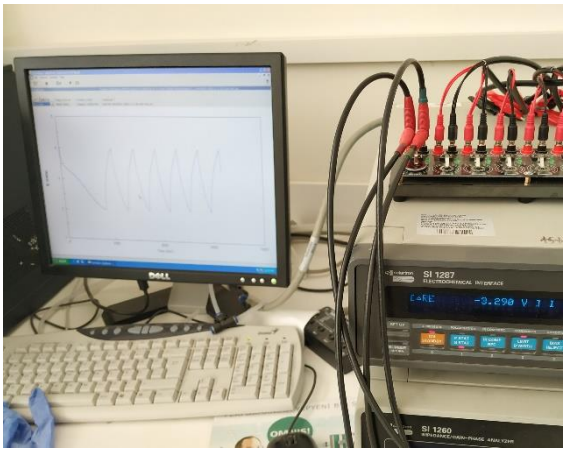
Çizelge 4.2. Akım değerleri

	Katkı	3C için Akım (mA)
1	Katkısız	10,76
2	%0,5 $BF_3.PPh_3$	10,83
3	%1 $BF_3.PPh_3$	10,41
4	%5 $BF_3.PPh_3$	10,48

Pillerin şarj- deşarj testleri oda sıcaklığında belirlenen akım değerleri ve 2- 4 V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir (Resim 4.1).



a b



c

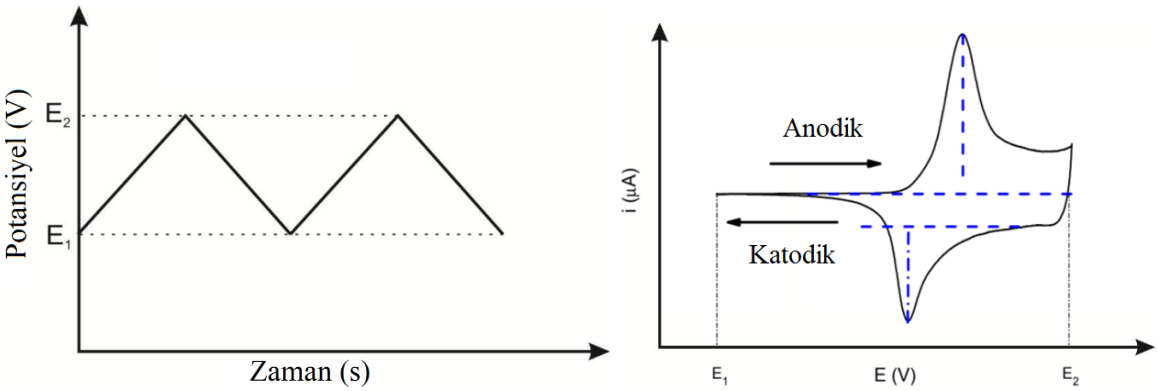
Resim 4.1. a) Hazırlanan piller b) Test edilen pil c) Test düzeneği

Şarj deşarj testi verileri, OriginPro grafik programı ile işlenerek gerekli hesaplamalar yapıldı. Galvanostatik şarj-deşarj testi sonucu elde edilen veriler ile kulombik verim, voltaik verim, enerji verimi, enerji yoğunluğu, dQ/dV- voltaj grafikleri, kapasite- çevrim grafikleri, kapasite- voltaj grafikleri çizildi. Grafikler birbirleri ile karşılaştırılarak yorumlandı.

4.2.3. Döngülü voltametri (CV) testi

En yaygın kullanılan elektrokimyasal karakterizasyon işlemlerinden biri döngülü voltametridir. Döngülü voltametri testinde, bir çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistem kullanılır. Elektrolit çözeltisi ve üç elektrot bir

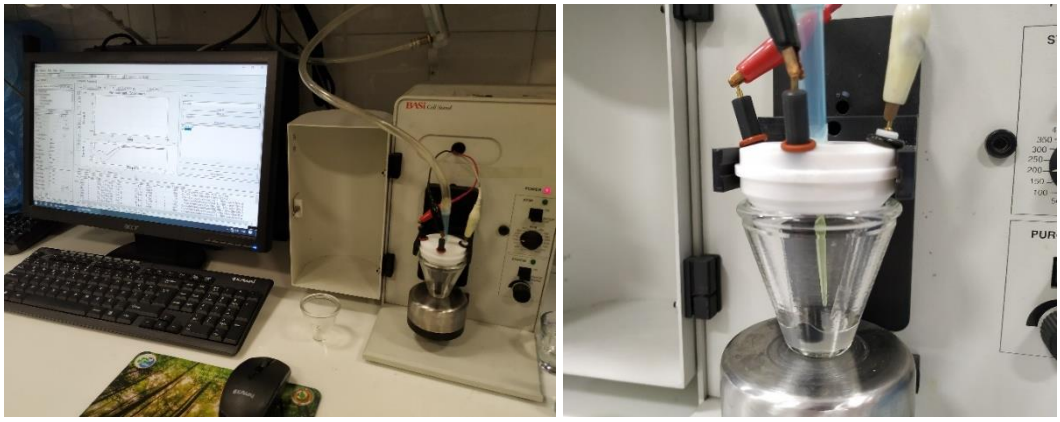
elektrokimyasal hücreye alınır. Daha sonra, çalışma ve referans elektrotları arasında, önceden ayarlanmış bir voltaj aralığında bir potansiyostat kullanılarak tarama yapılır (Şekil 4.3.a). Zamanla değişen voltaj değeri ile çalışma ve karşıt elektrotlar arasında değişen akım değeri potansiyostat tarafından ölçülür. Değişen voltaja göre ölçülen akım değerleri ile çizilen grafik, gerçekleşen indirgenme yükseltgenme reaksiyonu hakkında bilgi verir (Şekil 4.3.b) [36].



a b

Şekil 4.3. a) E1- E2 potansiyelleri arasında gerçekleşen tarama b) Döngülü voltamogram

$BF_3.PPh_3$'ün indirgenme ve yükseltgenme değerlerinin incelenmesi için döngülü voltametri (CV) testleri gerçekleştirilmiştir (Resim 4.2). Döngülü voltametri testleri için IviumStat.h potansiyostat- galvanostatı kullanılmıştır.



a b

Resim 4.2. a) Döngülü voltametri test düzeneği b) Test hücresi

Katkılanmamış 1 M $LiPF_6$ – EC: DMC: DEC elektroliti ve katkılanmış elektrolitlerin elektrokimyasal davranışları üç elektrotlu döngülü voltametri düzeneği ile incelenmiştir.

Çalışma elektrotu olarak Glassy Carbon, karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Testler susuz Ag/Ag^{+} referans elektrotu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CV testleri argon gazı ortamında, 25°C'de 50 mV/s tarama hızıyla ve -2V ila 1,9V voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir.

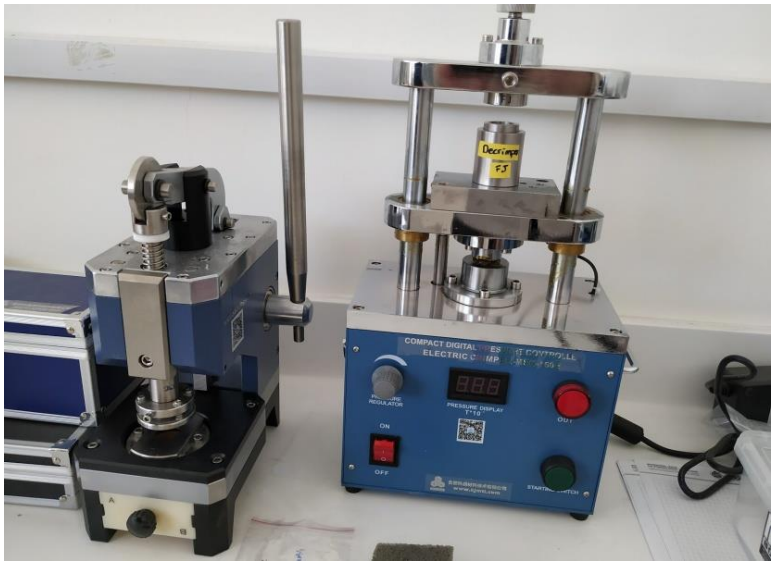
5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Kimyasallar ve Cihazlar

Trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) sentezinde, trifenilfosfin ($(C_6H_5)_3P$, Sigma-Aldrich, %99), Bor Triflorür Dietil Eterat ($BF_3.Et_2O$, Sigma-Aldrich) ve Hekzan (Sigma-Aldrich, ≥95%) kullanılmıştır. Elektrolit üretiminde $LiPF_6$ (Lityum Hekzaflorofosfat, Acros Organics, %98), Dimetil Karbonat (Acros Organics, %99), Dietil Karbonat (Sigma-Aldrich, %≥99) ve Etilen Karbonat (Acros Organics, %99+) kullanılmıştır. Elektrotların üretiminde $LiCoO_2$ (Sigma-Aldrich, %99,8), Grafit (AMG, 4-5,5 µm), Carbon Black (AMG, 4µm), PVDF (Sigma-Aldrich, pellet) ve N-Metil Pirolidon (Sigma-Aldrich, ≥ %99,5) kullanılmıştır. Pil birleştirme işlemlerinde Celgard marka seperatörler kullanıldı.

Elektrot film serme işlemleri Sheen Instruments Doctor Blade, iletkenlik ölçümleri GOnDO Electronic PL-700AL, tartım işlemleri Radwag AS 220.R2 cihazlarında gerçekleştirilmiştir.

Pil sıkıştırma işleminde MTI MSK-160E, elektrot ve seperatör kesme işlemlerinde MTI MSK-T-10 cihazları kullanılmıştır (Resim 5.1).



Resim 5.1. Disk kesici ve düğme pil sıkıştırıcı

Pil galvanostatik şarj-deşarj testleri için Solartron SI-1287 potansiyostatı, döngülü voltametri (CV) testleri için IviumStat.h potansiyostat- galvanostatı kullanıldı. Piller MBRAUN LABstar (O_2 ve H_2O <1ppm) glove box içerisinde birleştirilmiştir (Resim 5.2).

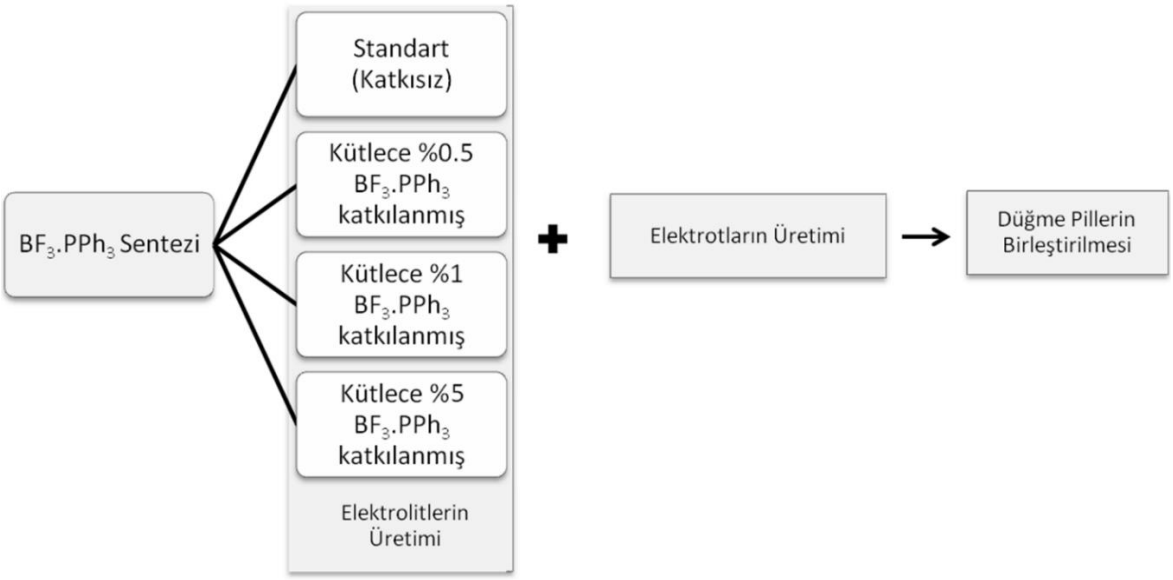


Resim 5.2. Kullanılan glove box

5.2. Deneysel Tasarım

Lityum iyon pil elektroliti katkılama deneylerinde öncelikle katkı malzemesi olarak seçilen trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) sentezlenmiştir. Sentezlenen madde üç farklı oranda 1 M $LiPF_6$- EC/DMC/DEC (hacimce 1:1:1) elektrolitine katkılanmıştır.

Katkı malzemesi performansının test edileceği düğme pillerin elektrotları literatüre uygun olarak üretilmiştir [37]. Farklı oranlarda katkılanan elektrolitler ve üretilen elektrotlarla düğme tipi piller birleştirilmiştir (Şekil 5.1). Üretilen katkılı ve katkılanmamış düğme tipi pillerin elektrokimyasal testleri yapılmıştır.



Şekil 5.1. Deney planı

5.3. Deneysel Çalışmalar

5.3.1. Trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) sentezi

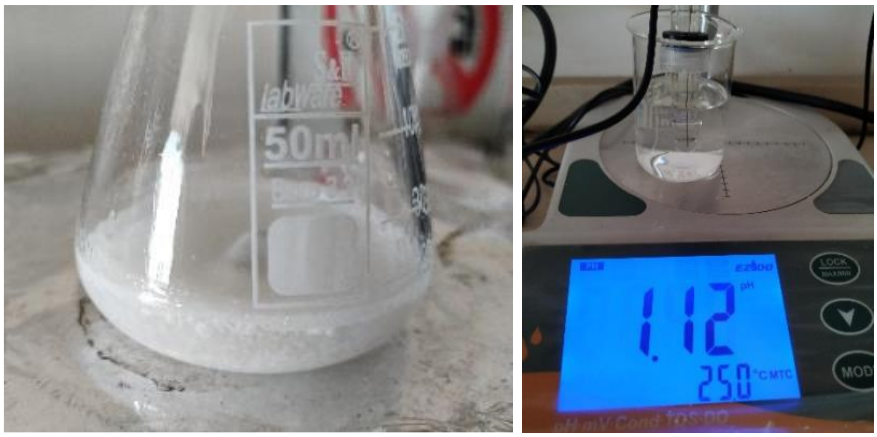
Trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) maddesinin sentezlenmesi için dört farklı sentez prosedürü gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon analizleri sonucu, özgün yöntemler ile gerçekleştirilen ilk üç deney prosedürü ile istenilen maddenin sentezlenemediği anlaşılmıştır. Literatüre göre gerçekleştirilen son prosedür ile istenilen maddenin sentezlendiği belirlenmiştir [38]. Bazı kaynaklarda trifenilfosfin (PPh_3) üzerinden bor triflorür (BF_3) gazı geçirilerek trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) sentezlenmiştir [39]. Ancak bu prosedür, BF_3 gazının zehirli ve neme çok duyarlı olması nedeniyle bu çalışmada tercih edilmemiştir.

İlk deneyde, 0,5 g (1,8 mmol) $(C_6H_5)_3P{\cdot}BH_3$ 100 ml'lik erlene alındı. 0,109 g (5,4 mmol) %1 hidroflorik asit (HF) pipet ile $(C_6H_5)_3P{\cdot}BH_3$ üzerine damla damla eklendi. Olması beklenen reaksiyon Eş. 5.1'deki gibidir.

$$(C_6H_5)_3P{\cdot}BH_3 + 3HF \rightarrow (C_6H_5)_3P{\cdot}BF_3 + 3H_2 \quad (5.1)$$

Erlen parafilm ile kaplandı ve manyetik karıştırıcı ile 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözelti süzgeç kağıdı ile süzüldü, ayrılan katı 80- 90°C'de kurutuldu. 0,51 g katı elde edildi. Yapılan FTIR analizi sonucu elde edilen maddenin çoğunlukla reaksiyona giren $(C_6H_5)_3P{\cdot}BH_3$ maddesi olduğu anlaşıldı (EK- 1).

İkinci deneyde, 0,512 g $(C_6H_5)_3P$ ve 0,26 g $NaBF_4$ erlene alındı. 8,25 g %8 HF erlene pipet ile damla damla eklendi. Erlen parafilm ile kaplandı ve çözelti manyetik karıştırıcı ile 40 dakika, 60°C sıcaklıkta karıştırıldı. Çözelti süzgeç kağıdı ile süzüldü, yıkandı, ayrılan katı 80- 90°C'de kurutuldu. 0,735g katı elde edildi. Yıkama suyunun pH değeri ölçüldü (1,12 pH) (Resim 5.3). pH değerinin çok düşük olması HF'in büyük kısmının reaksiyona girmediği şeklinde yorumlandı. FTIR sonucu istenilen maddenin sentezlenemediği anlaşıldı (EK- 1).



a b

Resim 5.3. a) Trifenilfosfin bor triflorür sentezlemek için ikinci deney b) pH ölçümü

Üçüncü deneyde, 0,505 g $(C_6H_5)_3P{\cdot}BH_3$ ve 0,257 g $NaBF_4$ 50ml'lik balona alındı. 5 ml diklorometan ve 8 g %8 HF balona pipet ile damla damla eklendi. Balon geri soğutucuya bağlandı. Çözelti manyetik karıştırıcı ile 45 dakika, 35°C sıcaklıkta karıştırıldı (Resim 5.4).

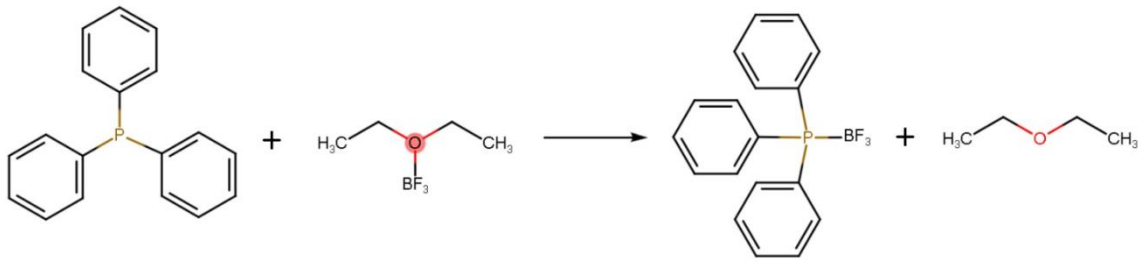


a b

Resim 5.4. a) Trifenilfosfin bor triflorür sentezlemek için üçüncü deney b) Deney sonucu

Deney sonucu çökelti oluşmadı. $(C_6H_5)_3P{\cdot}BH_3$, diklorometan içerisinde çözünürken, $NaBF_4$ HF çözeltisi içerisindeki suda çözündü. İki sıvı birbiriyle karışmayarak emülsiyon oluşturdu.

Dördüncü ve başarılı olan trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) sentezi literatüre uygun olarak Şekil 5.2'deki gibi gerçekleştirilmiştir [38, 40]. Sentez inert azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi öncesi kullanılacak cam malzemeler etüvde kurutulmuştur.



$(C_6H_5)_3P$ + $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ → $(C_6H_5)_3P.BF_3$ + $(C_2H_5)_2O$

Şekil 5.2. $BF_3.PPh_3$ sentezi

İnert ortamda bulunan 25 ml'lik erlen içerisine 0,525 g (2.00 mmol) PPh_3 eklendi. 15 ml hekzan eklenerek PPh_3 çözündü, berrak çözelti oluştu. Buzdolabında saklanan $BF_3.Et_2O$ şırınga ile çözelti üzerine damla damla 0,5 ml (4,08 mmol) eklendi, hemen beyaz bulut oluştu. Çözelti 1,5 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. İnert gaz altında ağzı kapatılan erlen buzdolabında -20 °C'de bir gece bekletildi ve $BF_3.PPh_3$ kristalize edildi.

Çözelti fitre edilerek katı ayrıldı. Katı madde toluen ile yıkandı ve kurutuldu. 0,5 g BF_3. PPh_3 elde edildi (Verim: %80, beyaz toz).

5.3.2. Elektrolit hazırlama

Sentezlenen maddenin katkılanacağı standart elektrolit olarak 1 M $LiPF_6$ EC:DMC:DEC (hacimce 1:1:1) seçildi ve literatüre uygun olarak hazırlandı [37]. Elektrolit hazırlama işlemleri inert ortamda gerçekleştirildi.

10 ml'lik kapaklı cam şişe içerisine 3,3 ml (4.36g) EC, 3,3 ml DMC ve 3,3 ml DEC alındı. 1,52 g $LiPF_6$ tuzu tartılarak cam şişeye eklendi. Çözelti 1 saat karıştırıldı. Çözelti toplam kütlesi 12,27 g olarak tartıldı. Hazırlanan çözelti daha küçük dört kapaklı cam şişeye bölündü. Şişelere kütlece %0,5 katkılama için 0,015 g, kütlece %1 katkılama için 0,03g ve %5 katkılama için 0,15 g $BF_3.PPh_3$ eklendi. Katkısız olarak test edilecek elektrolit şişesine $BF_3.PPh_3$ eklenmedi. İnert gaz altında şişelerin ağızları kapatıldı ve alüminyum folyo ile kaplanarak ışık ile temasları kesildi.

5.3.3. Elektrotların hazırlanması

Elektrotlar literatüre uygun olarak, kütlece %85 aktif madde, %7,5 Carbon Black, %7,5 PVDF olacak şekilde hazırlandı [41]. Katot aktif maddesi $LiCoO_2$ ve anot aktif maddesi olarak grafit kullanıldı. Carbon Black, aktif madde parçacıkları arasındaki boş alanı doldurarak elektrot iletkenliğini artırmak amacıyla kullanıldı. Bağlayıcı olarak kullanılan PVDF ısıl ve elektrokimyasal denge sağlarken aynı zamanda elektrot filmi ile akım toplayıcı arasında yapıştırıcı işlevi görür. Çözücü olarak N-Metil Pirolidon (NMP) kullanıldı. Katot akım toplayıcı olarak alüminyum folyo, anot akım toplayıcı olarak bakır folyo kullanıldı. Cam malzemeler, carbon black ve aktif maddeler etüvde nemden arındırıldıktan sonra kullanıldı.

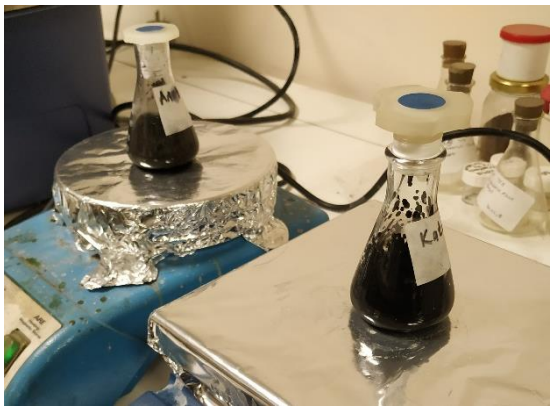
<u>Anot çözeltisi hazırlanması</u>

25 ml'lik erlen içerisine kütlece %7,5 PVDF (0,15 g) ve 1 ml NMP eklendi. Manyetik karıştırıcıda 200 rpm'de 10 dakika karıştırıldı. PVDF, NMP içerisinde çözündükten sonra üzerine kütlece %7,5 Carbon Black (0,15 g) ve %85 Grafit (1,7 g) eklendi. Erlenin ağzı

kapatıldı ve 1 gece oda sıcaklığında, 750 rpm'de karıştırılarak Resim 4.6'daki anot çözeltisi (bulamaç) hazırlandı.

Katot çözeltisi hazırlanması

25 ml'lik erlen içerisine kütlece %7,5 PVDF (0,15 g) ve 1 ml NMP eklendi. Manyetik karıştırıcıda 200 rpm'de 10 dakika karıştırıldı. Üzerine kütlece %7,5 Carbon Black (0,15 g) ve %85 $LiCoO_2$ (1,7 g) hassas terazide tartılarak eklendi. 1 gece oda sıcaklığında, 750 rpm'de karıştırılarak Resim 5.5'teki katot çözeltisi (bulamaç) hazırlandı.

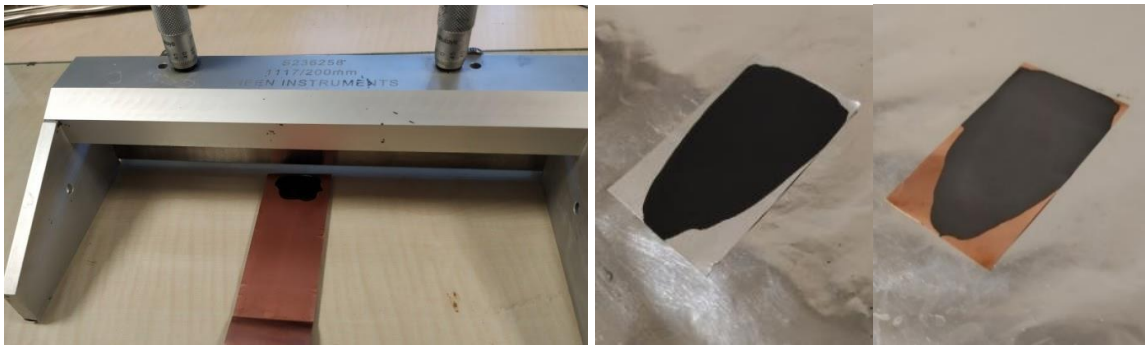


Resim 5.5. Anot ve katot çözeltileri

Hazırlanan elektrot çözeltilerinin serilecekleri akım toplayıcı alüminyum ve bakır folyoların mat yüzeyleri NMP ile temizlendi. Geniş bir cam yüzeyi üzerine folyolar NMP ile yapıştırıldı.

Anot çözeltisi bakır folyo üzerine Doctor Blade ile serildi (Resim 5.6.a). 100 °C yüzeyde 10 dakikada film içerisindeki fazla NMP kurutuldu. Sonra folyolar 120°C'de vakum fırında bir gece kurutuldu.

Katot çözeltisi alüminyum folyo üzerine Doctor Blade ile serildi ve 100 °C yüzeyde 10 dakikada film içerisindeki fazla NMP kurutuldu. Sonra folyolar 120°C'de vakum fırında bir gece kurutuldu (Resim 5.6.b).

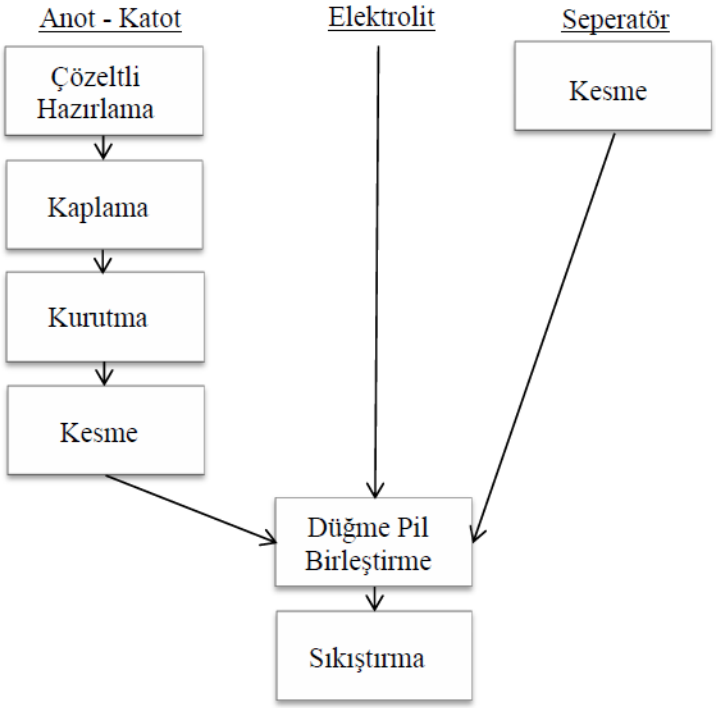


a b

Resim 5.6. a) Doctor blade b) Serilen ve kurutulan elektrotlar

5.3.4. Düğme pillerin birleştirilmesi

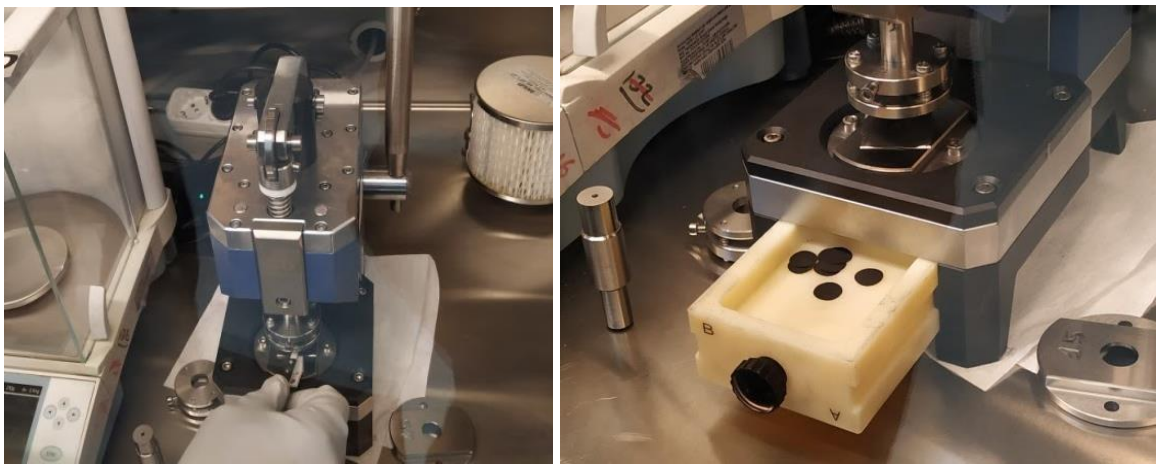
Şekil 5.3'te elektrotlar ve pilin hazırlanma planı verilmiştir.



Şekil 5.3. Elektrotlar ve pilin hazırlanması

Düğme pil elektrotları kesilme ve birleştirme işlemleri glove box içerisinde inert argon gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Elektrot kesme aleti kullanılarak uygun ebatlarda elektrotlar ve seperatörler kesildi (Resim 5.7). CR2032 düğme pili için seperatör 20 mm, laboratuvarda hazırlanan anot ve katotlar sırasıyla 19 mm ve 15 mm çaplarında kesildi. Sonraki aşamada yapılan elektrokimyasal testler sonucu laboratuvarda üretilen grafit

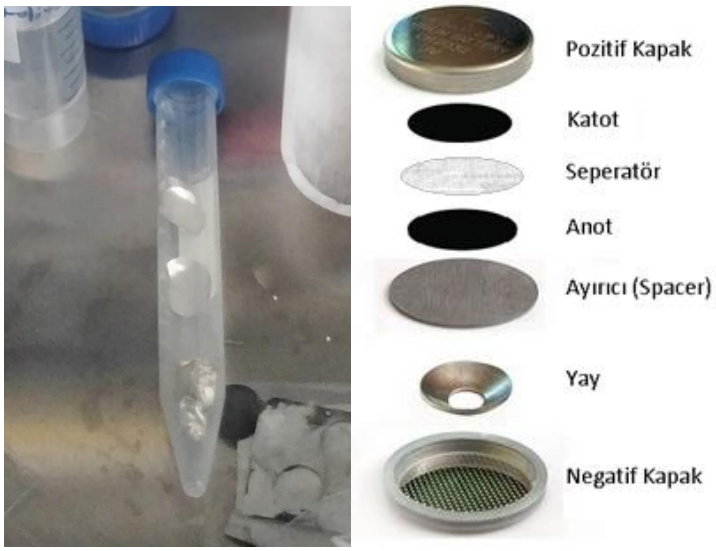
anotunun düşük verimle çalıştığı anlaşılmıştır. Bu nedenle, anot olarak kullanılmak üzere 12 mm çapında lityum metali kesilmiştir (Resim 5.8.a). Piller anot olarak lityum metali kullanılarak yeniden üretilmiş ve bütün testler bu $Li/LiCoO_2$ pilleri ile gerçekleştirilmiştir.



a b

Resim 5.7. a) Elektrotların kesilmesi b) Kesilen elektrotlar

Kesilen elektrotlar tartılarak aktif madde oranları belirlendi. Piller iletken olmayan bir yüzeyde birleştirildi. Pil birleşiminde öncelikle pozitif kapak üzerine katot, alüminyum akım toplayıcı kapağa temas edecek şekilde yerleştirildi (Resim 5.8.b).



a b

Resim 5.8. a) Lityum metali b) CR2032 düğme tipi pil birleştirme sırası

Katot üzerine, hazırlanan elektrolit 3 damla damlatıldı ve seperatör katodun üzerini tamamen kapatacak şekilde yerleştirildi. Seperatör üzerine 3 damla elektrolit damlatılıp

anot, katotla üst üste gelecek şekilde yerleştirildi. Anodun akım toplayıcı yüzeyi üzerine ayırıcı, onun üzerine yay koyuldu. Negatif kapak kapatılarak hazırlanan piller, pres aleti ile sıkıştırıldı (Resim 5.10). Farklı miktarlarda katkılanan her elektrolit için piller hazırlandı. Aynı işlemler anot olarak lityum metali kullanılarak tekrar edildi.



a b

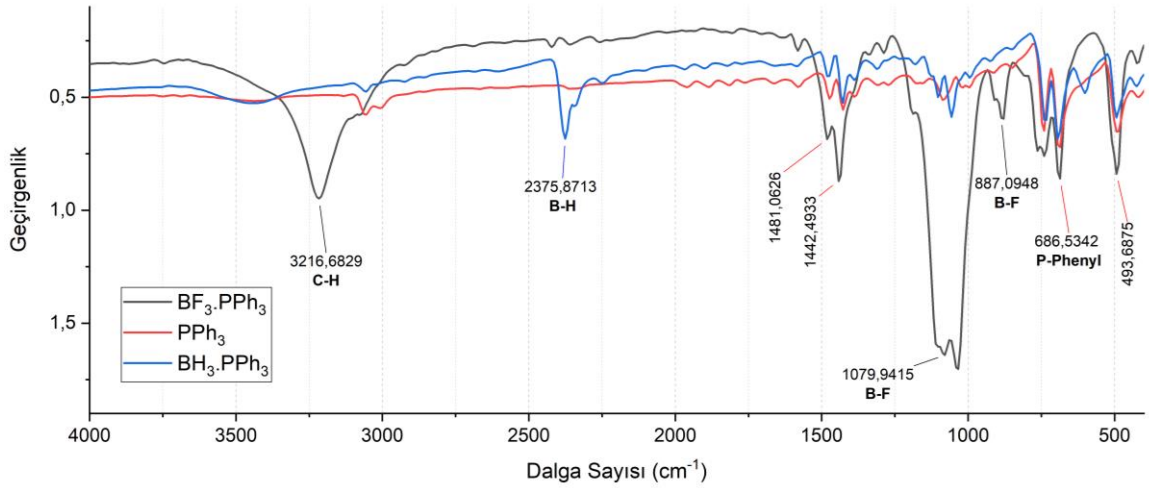
Resim 5.10. a) Pilin birleştirilmesi b) Pillerin sıkıştırılması

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Katkı Maddesinin Karakterizasyon Sonuçları

6.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) sonuçları

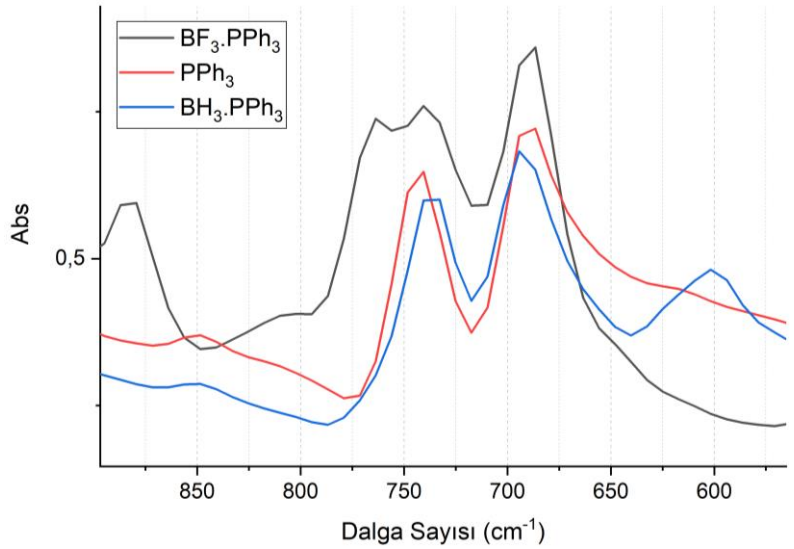
Numuneler, potasyum bromür (KBr, spektroskopi için) ile pellet haline getirilerek analiz edilmiş ve IR spektrumları elde edilmiştir. Şekil 6.1'de bu malzemelerin FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 6.1. $BF_3.PPh_3$ ve referans maddelerinin FTIR spektrumları

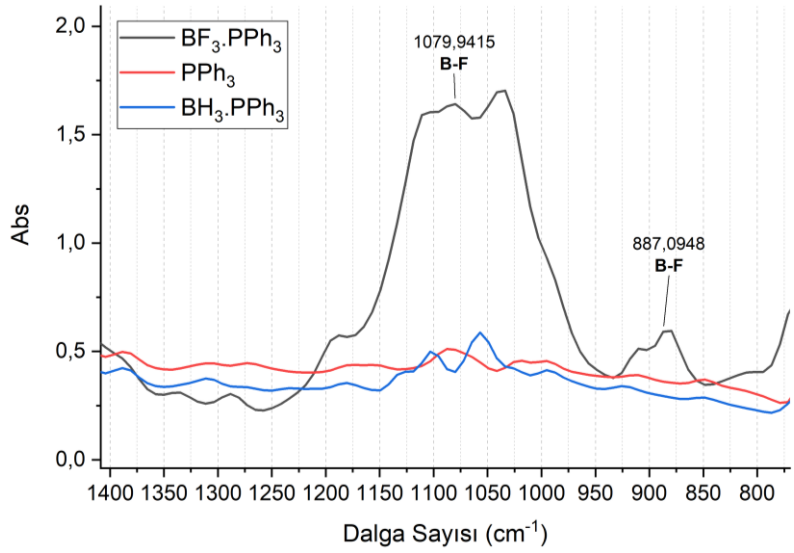
$BF_3.PPh_3$ maddesinin sentezinde de kullanılan trifenilfosfin (PPh_3), FTIR analizinde referans madde olarak kullanılmıştır. Şekil 6.1'de kırmızı ile gösterilen PPh_3, parmak izi bölgesinde $BF_3.PPh_3$ ile aynı pikleri vermiştir.

Mavi ile gösterilen diğer referans madde trifenilfosfin boran ($BH_3.PPh_3$), 2375 cm^{-1}'de B-H gerilme piki vermiştir. Beklenildiği gibi diğer maddelerde B-H piki görülmemektedir. Üç maddede de P-Phenyl bağı pikleri görülmüştür (Şekil 6.2). PPh_3'ten farklı olarak $BH_3.PPh_3$'te 760 cm^{-1}'de görülen pik, bazı kaynaklarda floroboratlara ait olarak yorumlanmaktadır [42].



Şekil 6.2. P-Phenyl bağı pikleri

Referans maddelerde olmayan ve $BF_3.PPh_3$'te görülmesi beklenen pikler B-F pikleri 1079 cm^{-1} ve 887 cm^{-1} de görülmektedir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. B-F pikleri

Literatürde B-F pikleri çoğunlukla 1454 ve 1505 cm^{-1}'de görünmektedir [43]. Burada B-F, 1000-1150 cm^{-1} arasında geniş ve şiddetli bir absorpsiyon bölgesi olarak görünmektedir. B-F titreşimlerinin daha düşük frekansa kayması, $BF_3.PPh_3$ oluşumuna eşlik eden simetri değişikliğinden kaynaklanır ve bu durum diğer BF_3 içeren maddelerde de gözlemlenmektedir [44].

B-F geriliminin dalga sayısı Hooke yasası ile hesaplanmıştır (Eş. 6.1).

$$\tilde{\nu} = 4{,}12\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6.1)$$

Tekli bağ için kuvvet sabiti (k): = $5x10^5$ dyne/cm

B mol kütlesi = 10,811 g/mol

F mol kütlesi = 19 g/mol

μ = (10,811 x 19) / (10,811 + 19) = 6.89

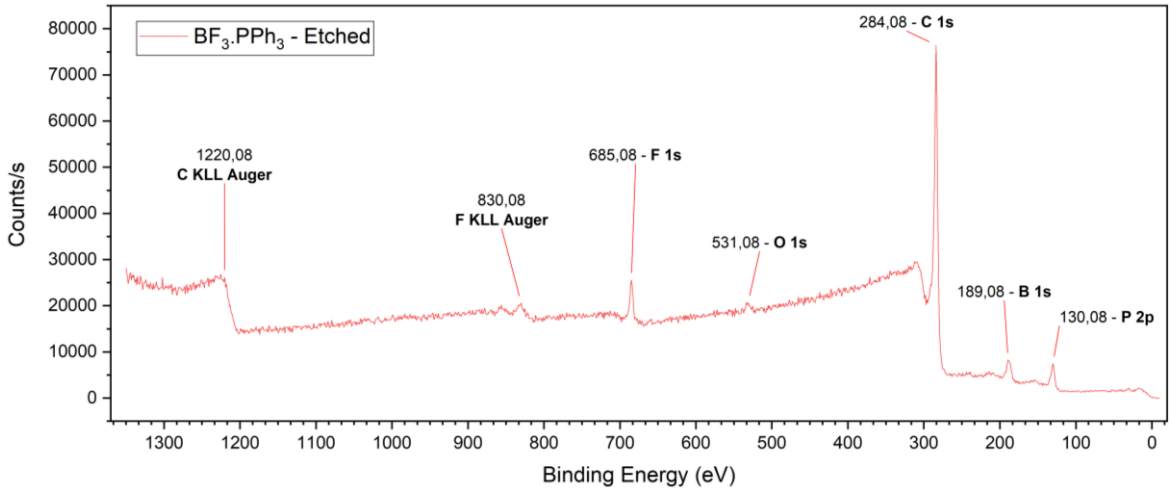
B – F gerilimi için dalga sayısı $\tilde{\nu}$ = 1110 cm^{-1} olarak hesaplanmış olup, Şekil 6.3'te belirlenen piklerin dalga sayısıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Bu değer literatürde verilen B – F gerilimi dalga sayısını doğrulamıştır [45].

Çizelge 6.1'de spektrumda görülen titreşim türleri, literatürdeki dalga sayıları ve analiz sonucu gözlemlenen dalga sayıları verilmiştir.

Çizelge 6.1. Numunelerin dalga sayıları ve titreşim türleri [45]

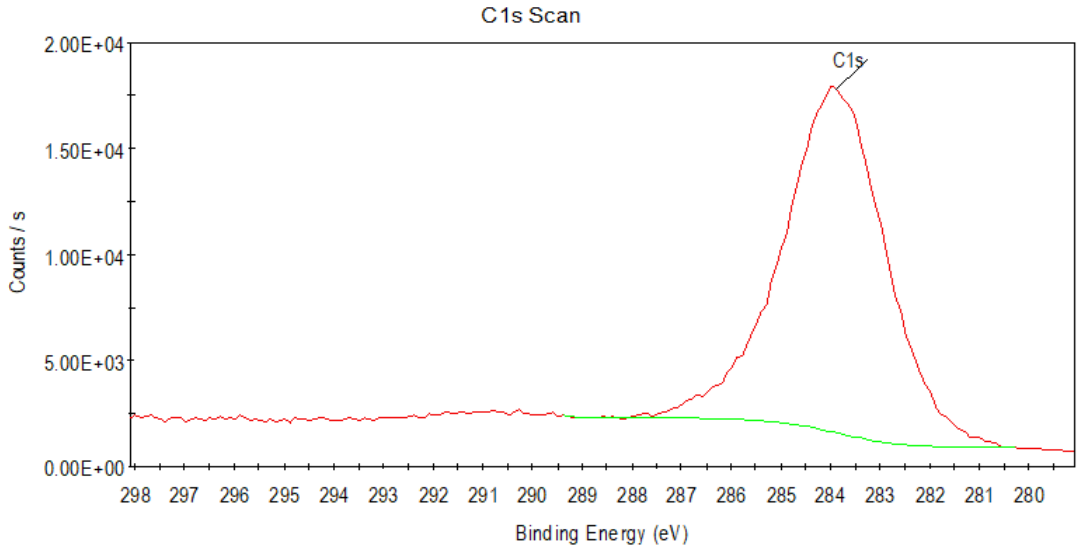
Dalga Sayısı (cm^{-1}) Literatür	Dalga Sayısı (cm^{-1}) Test	Titreşim Türü
2400	2375	B-H Gerilme
1100	1079	B-F Gerilme
888	887	B-F Gerilme
690	686	P-Phenyl
3250	3216	C-H Gerilme

6.1.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonuçları

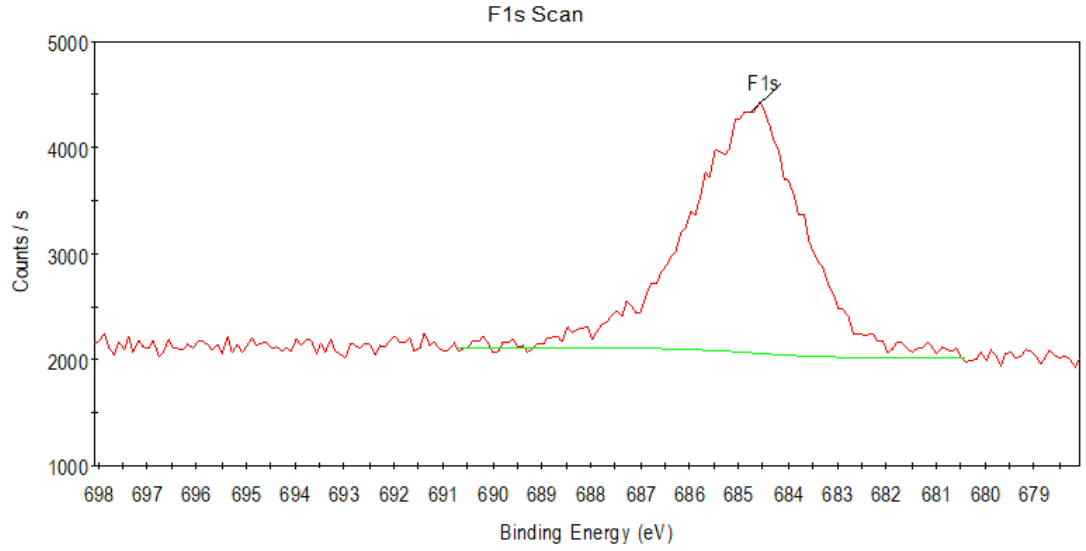


Şekil 6.4. $BF_3.PPh_3$ maddesinin XPS spektrumu

Şekil 6.4'te maddenin XPS spektrumu verilmiştir. $BF_3.PPh_3$ sentezi oksijenden arındırılmış ortamda gerçekleştirilmiştir. 531 eV'de görülen zayıf O 1s piki, analiz sırasında numunenin hava ile teması sonucu kontamine olması olarak yorumlanmıştır. $BF_3.PPh_3$ ($(C_6H_5)_3P.BF_3$) maddesi kütlece %65,65 karbon, %17,32 flor içermektedir. XPS analizi sonucunda maddede %65,56 karbon ve %13,52 flor tespit edilmiştir. Şekil 6.5'te karbona ait pik, Şekil 6.6'da flora ait pik verilmiştir.

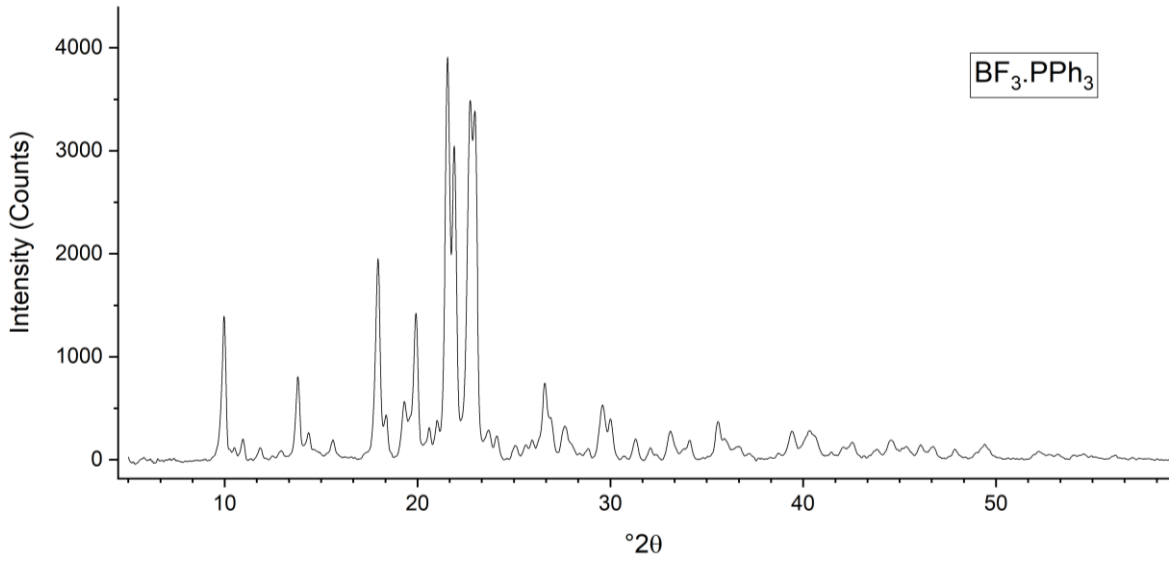


Şekil 6.5. C 1s için XPS spektrumu



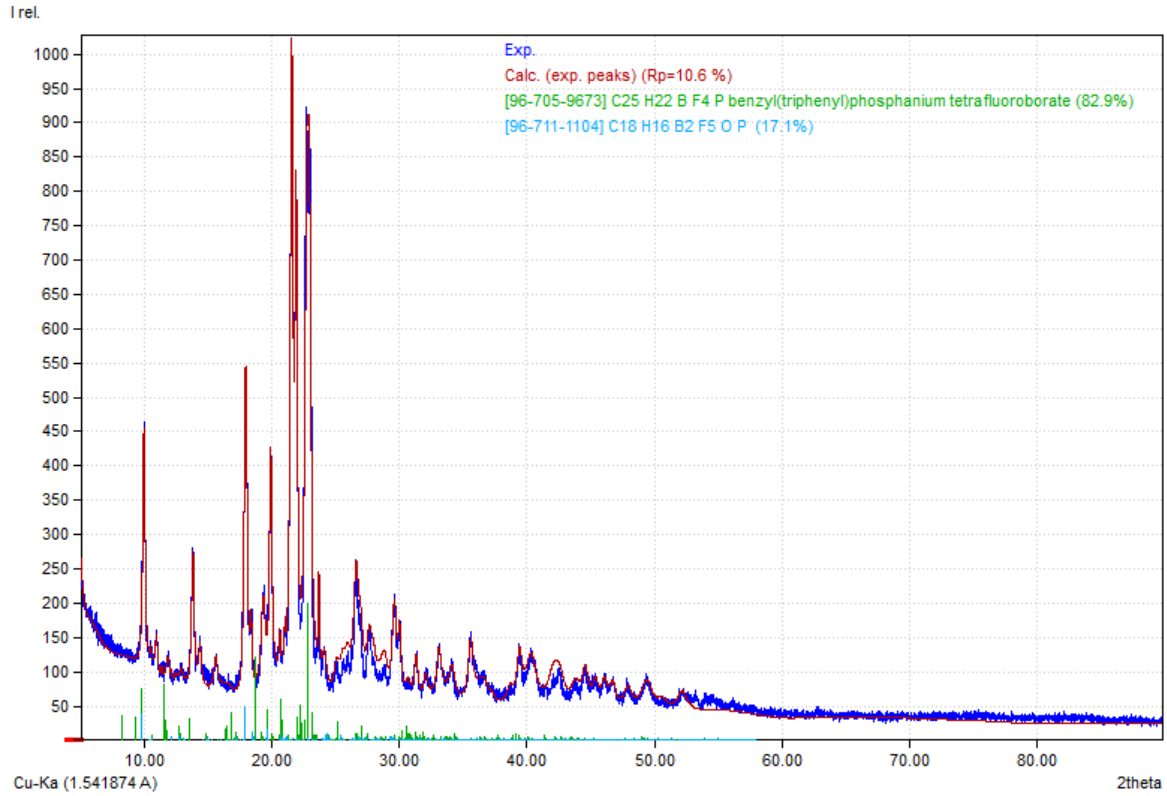
Şekil 6.6. F 1s için XPS spektrumu

6.1.3. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları



Şekil 6.7. $BF_3.PPh_3$ maddesinin XRD grafiği

Şekil 6.7'de maddenin XRD sonucu verilmiştir. Sentezlenen $BF_3.PPh_3$'ün XRD toz verileri 'Match!' programı kullanılarak incelenmiştir. Numuneye ait XRD desenleri, fazlarının tanımlanması için referans modellerini içeren bir veri tabanıyla karşılaştırılmıştır (Şekil 6.8).



Şekil 6.8. Referans modellerle karşılaştırma grafiği

Sentezlenen maddenin referans madde pikleri ile örtüşme oranları RIR (Reference Intensity Ratio- Referans Yoğunluk Oranı) ile hesaplanmış, elde edilen sonuç Çizelge 6.2'de verilmiştir. RIR, XRD sonuçlarının kantitatif analizi için kullanılan bir yöntem olup bu yöntem ile, analizi yapılan maddeye ait tüm kırınım verileri, standart referans maddelerin kırınım verileri ile kıyaslanır.

Çizelge 6.2. Sentezlenen maddenin benzerlik gösterdiği referans yapılar

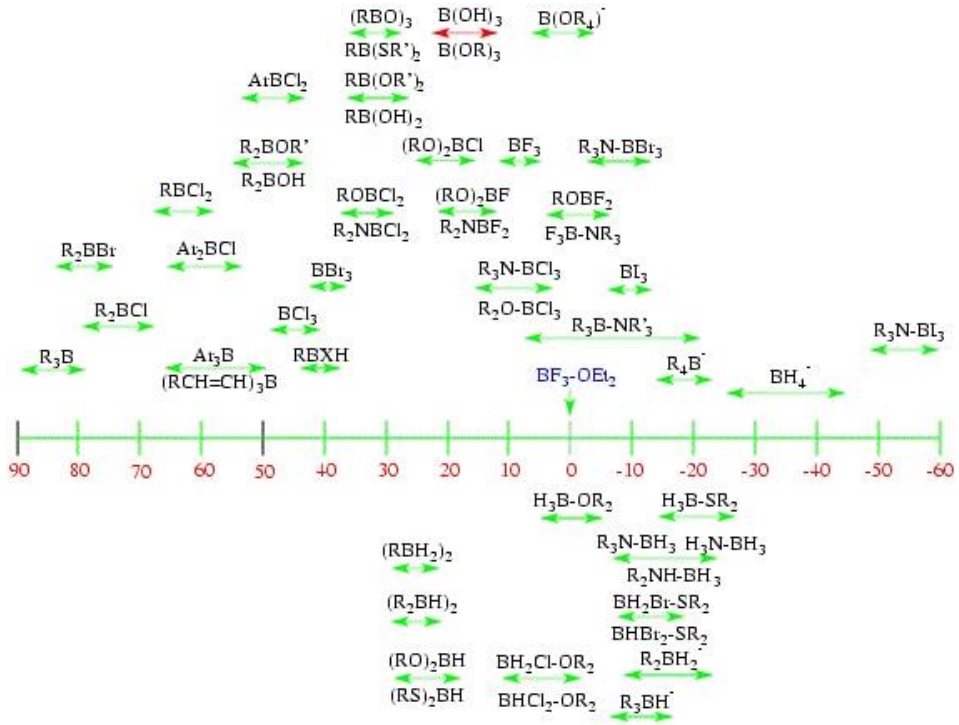
Kimyasal Formül	Benzerlik (%)
$C_{25}H_{22}BF_4P$	82,9
$C_{18}H_{16}B_2F_5OP$	17,1

Karşılaştırma sonuçları, XRD analizinde görülen piklerin $BF_3.PPh_3$ yapısına ait olduğu şeklinde yorumlanmıştır. XRD analizi sonucu $BF_3.PPh_3$ maddesinin triklinik kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. XRD analizi sonucu, sentezlenen madde içerisindeki elementlerin kütlece yüzdelerinin hesaplanması mümkün değildir. Madde içerisindeki elementler hakkında bilgi XPS analizi sonuçları ile elde edilmiştir.

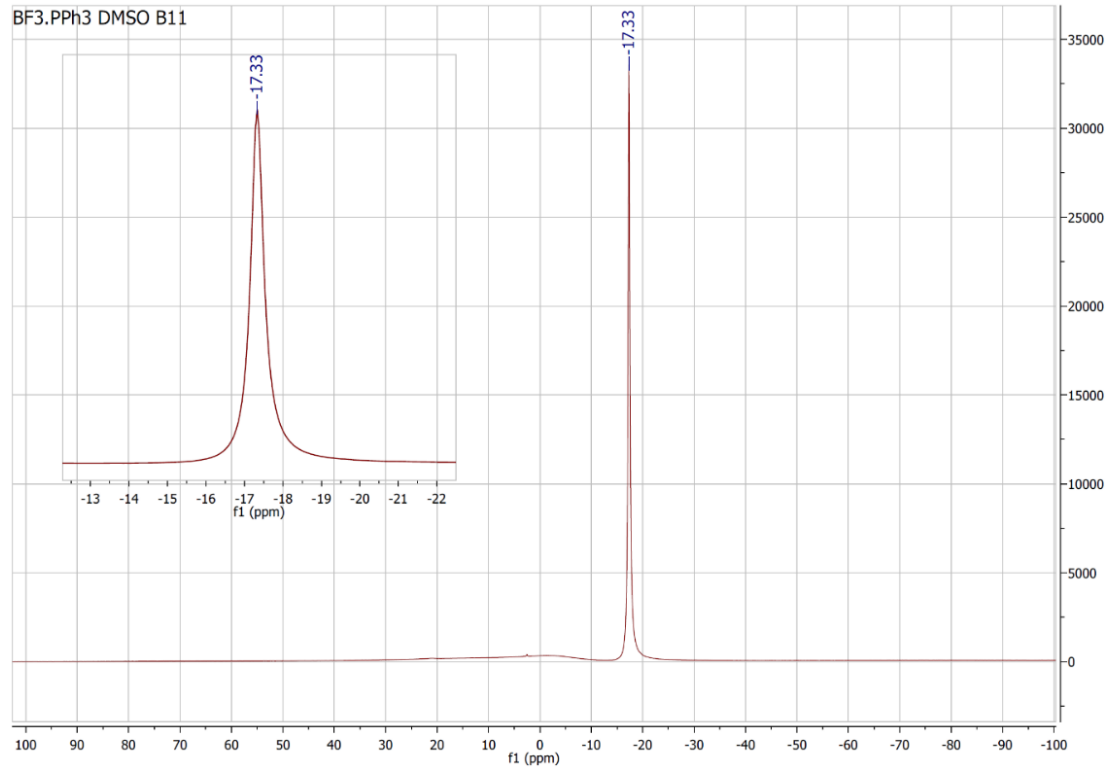
XRD analiz sonucu ile benzerlik gösteren referans maddeler içerisindeki elementlerin kütlece yüzdeleri ile $BF_3.PPh_3$ bileşiğindeki teorik kütlece yüzdelerin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür.

6.1.4. Nükleer manyetik rezonans (NMR) sonuçları

Şekil 6.10'da maddenin 11B NMR spektrumu verilmiştir. Analiz sonucu -17,33 ppm'de pik görünmüştür. $BF_3.PPh_3$ maddesi sentezinde kullanılan $BF_3.Et_2O$, 11B NMR spektrumunda 0 ppm de görünmektedir (Şekil 6.9). Tetrahedral yapıya sahip borlu bileşikler -15 ppm ila -22 ppm arasında görünmektedir [46].

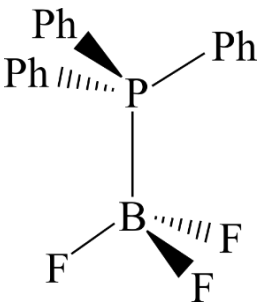


Şekil 6.9. 11B NMR spektrum aralıkları [46]



Şekil 6.10. $BF_3.PPh_3$ maddesinin 11B NMR spektrumu

Sentez sonucu oluşan $BF_3.Et_2O$ maddesinde borun tetrahedral bir yapı oluşturduğu anlaşılmıştır [47]. Şekil 6.11'de sentezlenen $BF_3.PPh_3$ maddesinde borun tetrahedral yapısı verilmiştir.



Şekil 6.11. $BF_3.PPh_3$

Sadece bir pik gözlemlenmesi ile sistemde tek bir kompleksin olduğu anlaşılmıştır. Bu da elde edilen ürünün yüksek saflıkta sentezlenmiş olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

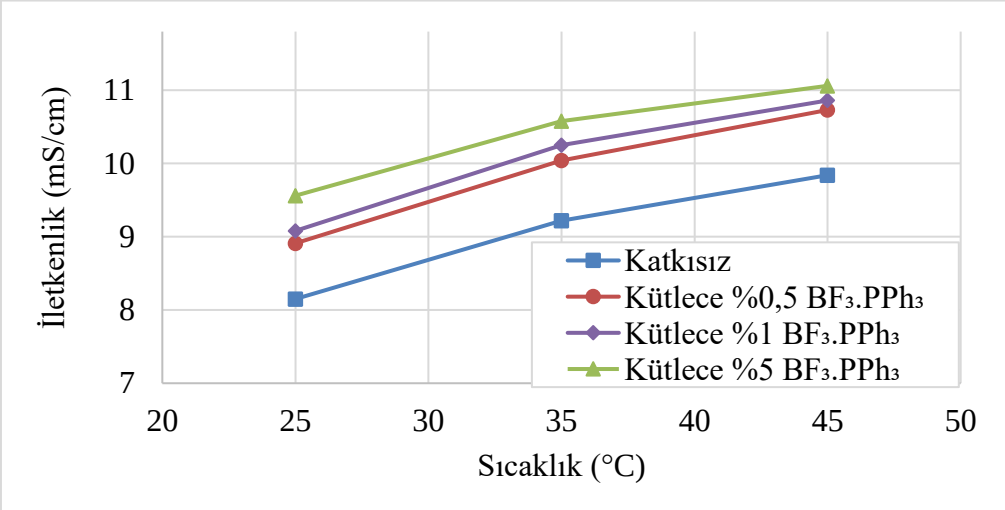
6.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Sonuçları

6.2.1. Elektrolit çözeltilerinin iletkenlik sonuçları

Hazırlanan katkılanmamış, kütlece %0,5, %1 ve %5 $BF_3.PPh_3$ katkılanmış elektrolitlerin, pillerin birleştirilmesi öncesinde değişik sıcaklıklarda iyonik iletkenlikleri ölçüldü. Katkısız elektrolitin iyonik iletkenlik değeri 25°C'de 8,15 mS'de iken, katkılanmış elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri yaklaşık %10 daha fazla ölçülmüştür (Çizelge 6.4). Sıcaklığın artması ile beklendiği üzere iletkenlik değerleri de artmıştır. Katkılama miktarının artması ile iyonik iletkenlik artmıştır (Şekil 6.12). Bu değerler literatürle uyumludur [24].

Çizelge 6.3. Elektrolit çözeltilerinin değişik sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri

	Sıcaklık (°C)		
	25	35	45
Elektrolit Katkısı	İletkenlik (mS/cm)	İletkenlik (mS/cm)	İletkenlik (mS/cm)
Katkısız	8,15	9,22	9,84
Kütlece %0,5 $BF_3.PPh_3$	8,91	10,04	10,73
Kütlece %1 $BF_3.PPh_3$	9,08	10,25	10,86
Kütlece %5 $BF_3.PPh_3$	9,56	10,58	11,06

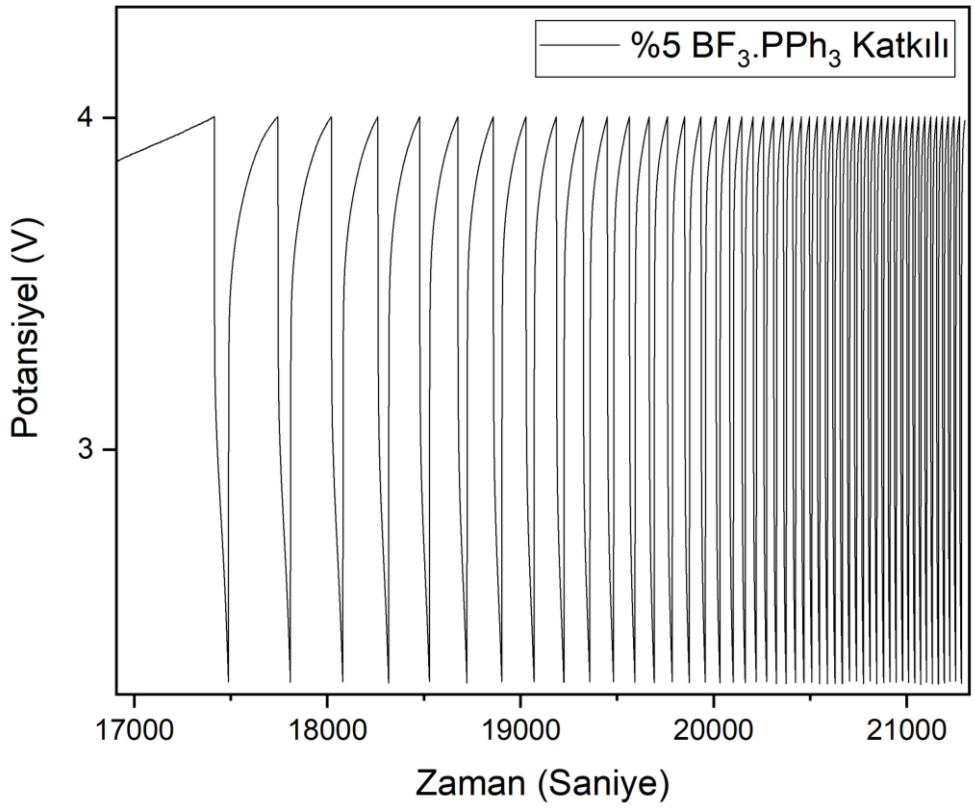


Şekil 6.12. Elektrolit çözeltilerinin iletkenlik grafiği

6.2.2. Galvanostatik şarj-deşarj testi sonuçları

Şarj deşarj testleri ilk olarak, anot aktif maddesi %85 grafit, katot aktif maddesi %85 $LiCoO_2$ olan tam hücre CR2032 düğme pilleri ile gerçekleştirilmiştir. Testler sonucu, katkılı ve katkısız tüm pillerin ilk 50 çevrimden sonra, kapasitelerinin tamamına yakınını kaybettikleri görülmüştür. Buna, laboratuvarda üretilen lityumlanmamış grafit anotunun düşük veriminin neden olduğu düşünülmüştür. Anot olarak lityum metali kullanılarak yeniden üretilen yarım hücre CR2032 düğme pillerle şarj deşarj testleri yapılmıştır.

Yapılan testler sonucu %5 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pil diğer pillerden çok daha düşük bir performans göstermiştir. Şekil 6.13'te görüldüğü gibi, uzun bir ilk şarjdan sonra, her çevrimle şarj- deşarj kapasitesini büyük oranda kaybetmiştir. Bu nedenle sonraki hesaplamalara dahil edilmemiştir. Bazı katkı maddeleri düşük yüzdelerde olumlu sonuç verirken, elektrolit içerisindeki yüzdelerinin artması ile pil performansını düşürmektedir [28].

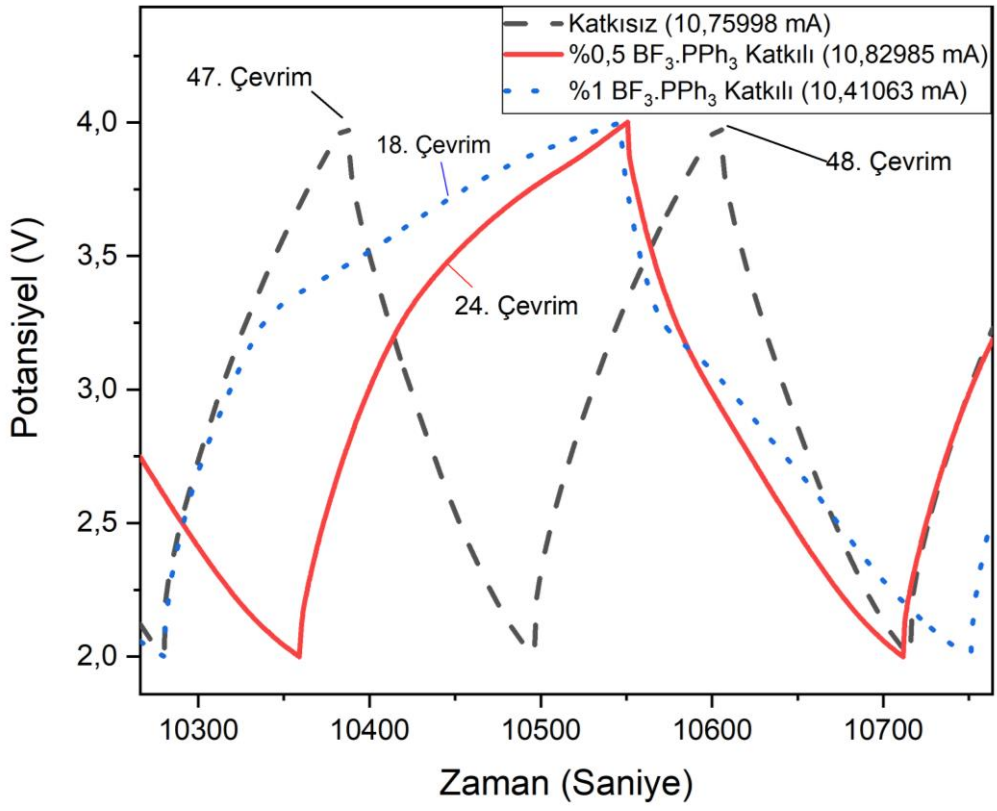


Şekil 6.13. Kütlece %5 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pilin şarj- deşarj testi

Potansiyel- zaman

Potansiyostattan alınan verilerle çizilen ilk grafik olan potansiyel- zaman grafiği pillerin genel performansı hakkında bilgi vermektedir. Uygulanan sabit akımla, voltajın 2 Volttan 4 Volta çıkması için geçen süre ile pillerin şarj kapasitesi, 4 Volttan 2 Volta düşmesi için geçen süre ile pillerin deşarj kapasitesi hesaplanmıştır. Bu verilerle piller hakkında daha detaylı bilgi sahibi olmak için diğer hesaplamalara geçilmiştir.

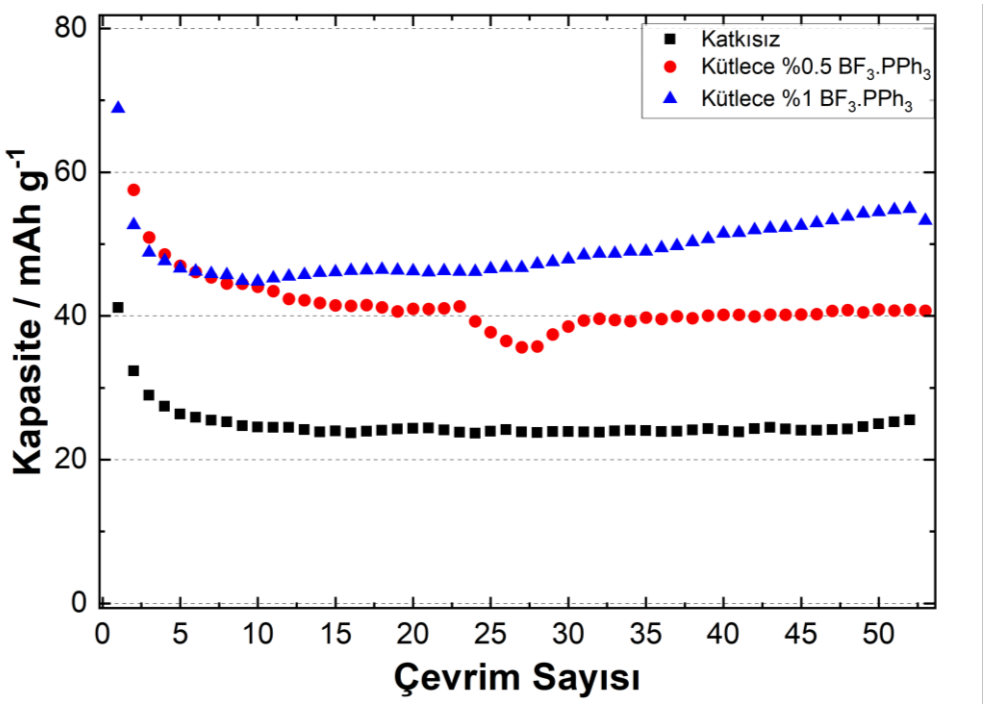
Şekil 6.14'te katkısız pilin 47. ve 48. çevrimleri görülürken, 0,5 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pilin 24. çevrimi ve %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pilin 18. çevrimi görülmektedir. Katkılamanın artması ile pillerin şarj ve deşarj olma süreleri yani şarj ve deşarj kapasiteleri artmıştır. Pil performanslarının kıyaslanabilmesi için, her pile uygulanan akım değerleri ve pillerin aktif madde kütleleri ile spesifik kapasitelerinin hesaplanması gerekir. Bu grafik, akım değerleri ve aktif madde kütleleri birbirine çok yakın olan bu piller için, katkılama oranı arttıkça pil kapasitesinin de arttığını göstermektedir. Bu yorumu destekleyen veriler sonraki hesaplamalarda gösterilmiştir.



Şekil 6.14. Pillerin potansiyel- zaman grafikleri (1250 – 10750 saniyeleri arası)

Kapasite- çevrim

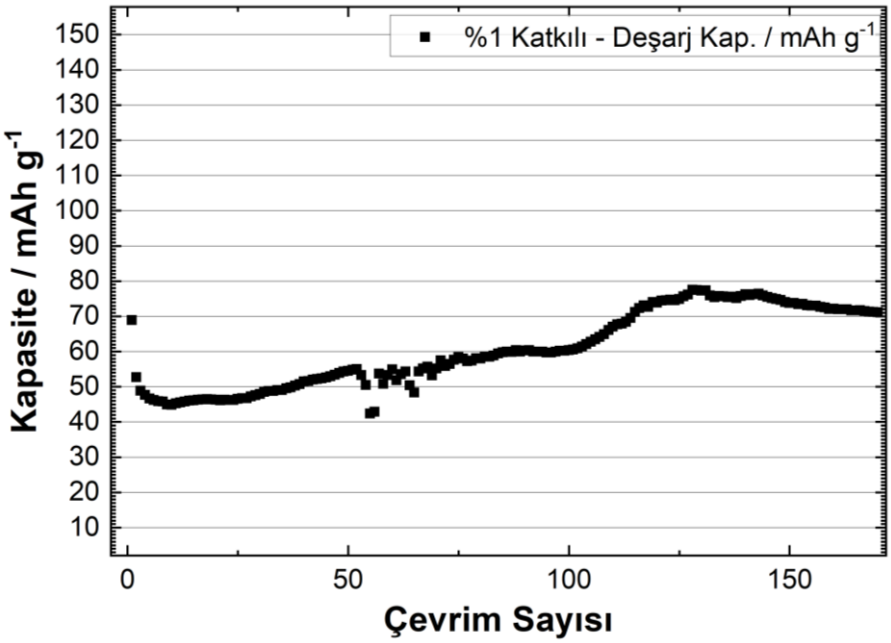
Şekil 6.15'te pillerin 50 çevrimi için deşarj spesifik kapasiteleri verilmiştir. Laboratuvarda üretilen elektrot ve elektrolitlerle hazırlanan piller katkı maddesi oranları hariç birbirleriyle tamamen aynıdır. Bu sebeple piller katkılamanın pile olan etkisinin incelenmesi amacıyla birbirleriyle karşılaştırılmaktadır. Elektrolitinde katkı bulunmayan pil 50 çevrim sonucu 24,4 $mAhg^{-1}$ deşarj kapasitesine sahipken, %0,5 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pil 40,8 $mAhg^{-1}$ ve %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pil 53,2 $mAhg^{-1}$ deşarj kapasitesine sahiptir. Bu durum, katkılama ile bataryanın kapasite tutma oranının arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Katkılamanın artması ile spesifik deşarj kapasitesinin artması literatürle uyumludur [26, 28].



Şekil 6.15. Pillerin spesifik deşarj kapasiteleri

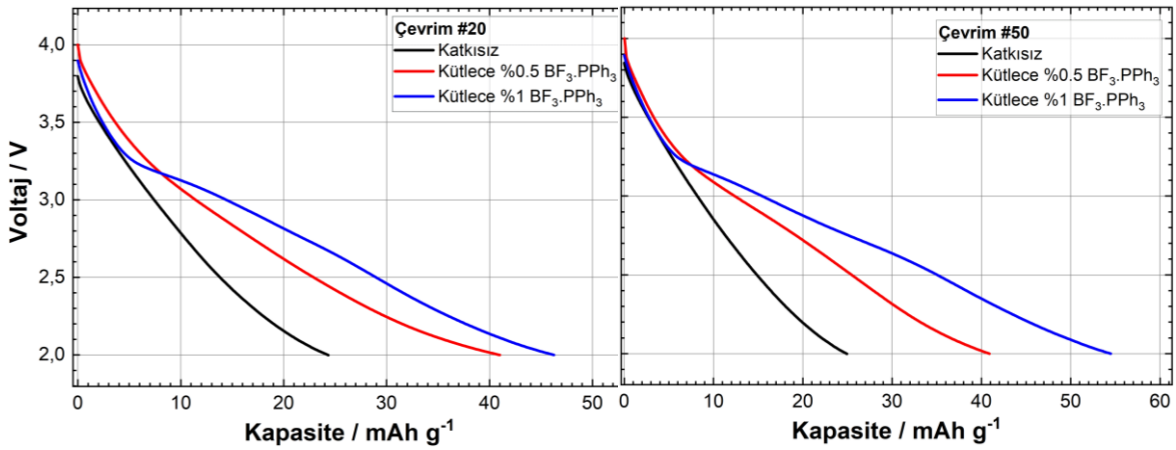
Li-iyon pillerde çevrim sayısının artmasıyla iç direnç artar. Buna bağlı olarak şarj voltajına ulaşma süresi yani kapasite azalır. Şekil 6.15'te, katkısız ve %0,5 katkılı pillerin kapasitelerinin ilk 20 çevrimde azalması ve sonra çok daha yavaş şekilde azalması beklenen bir durumdur. %1 katkılı pilin 10. çevrimden sonra kapasitesi 130. çevrime kadar artmıştır (Şekil 6.16). Bunun sebebinin, başlangıçta elektrottaki $LiCoO_2$'in tamamının aktif olmaması, daha sonraki çevrimlerde hacim değişikliği nedeniyle elektrolitin elektrota daha fazla temas etmesi olduğu şeklinde yorumlanmıştır. %1 katkılı pil, 130. çevrimde en

yüksek deşarj kapasitesine ulaşmış (77,7 $mAhg^{-1}$), sonraki çevrimlerde kapasitesi yavaş şekilde azalma eğilimine girmiştir.



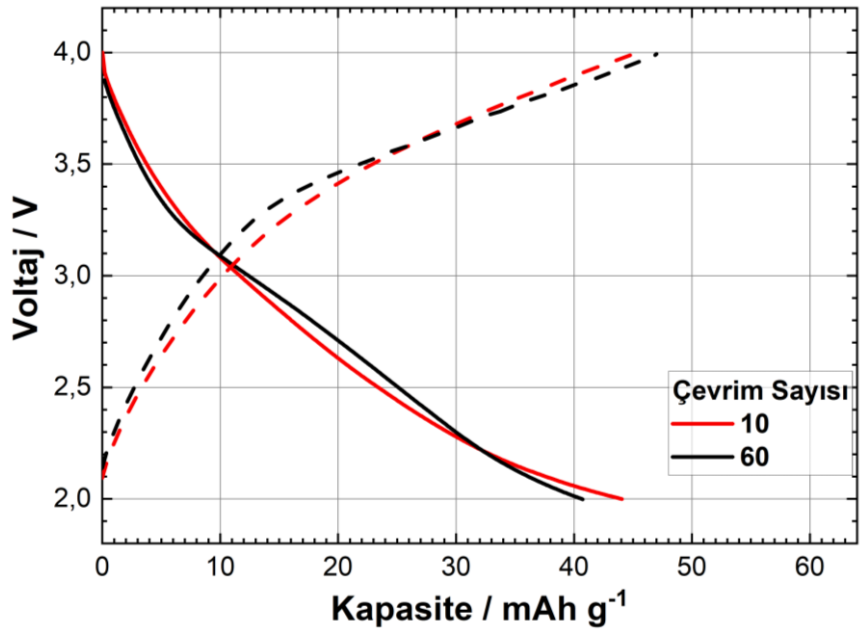
Şekil 6.16. %1 katkılı pilin spesifik deşarj kapasiteleri

Şekil 6.17'de pil kapasitesinin deşarj esnasında nasıl değiştiği incelenmiştir. Katkılanan pillerin 4- 3,3 V aralığında katkılanmamış pil ile benzer performans göstermesi, katkılamanın pilin yüksek potansiyelde çalışmasına bir katkı sağlamadığı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 6.17. Pillerin 20. ve 50. çevrim potansiyel- deşarj spesifik kapasite grafikleri

Şekil 6.18'de %0,5 katkılanan pilin 10. ve 60. çevrimlerindeki potansiyel- spesifik kapasite grafiği verilmiştir. Çevrim sayısının artması ile spesifik şarj kapasitesi artarken, spesifik deşarj kapasitesi azalmaktadır. Bu da kulombik verimin azaldığını göstermektedir. Kulombik ve voltaik verim sonraki bölümde incelenmiştir.



Şekil 6.18. %0,5 katkılı pilin potansiyel- spesifik kapasite grafiği

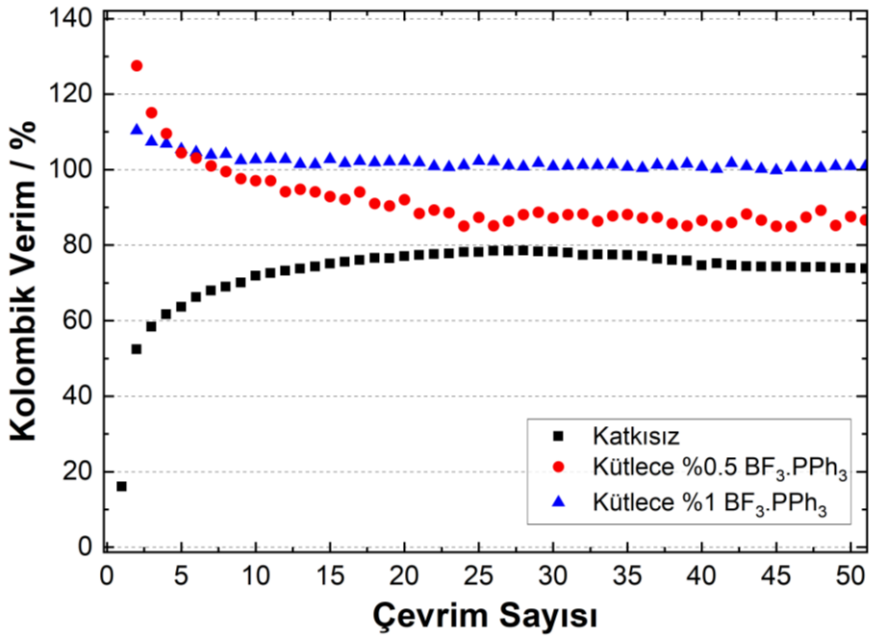
Kulombik- voltaik verim

Modern lityum iyon piller, en verimli enerji depolama araçları arasındadır. Yaklaşık %100 bir şarj verimliliğine sahip olabilen lityum iyon pillerde, giren enerji çıkan enerjiye neredeyse eşittir. Kurşun-asit akülerin kulombik verimi, lityum-iyon pillerden yaklaşık %10 daha düşüktür. Bir yakıt hücresi, yaklaşık %50 verimliliğe ulaşırken, içten yanmalı bir motorun verimliliği sadece %35 ila %40 arasındadır.

Bir pilin kulombik verimi, şarj ve deşarj kapasitelerinin oranıdır. Kulombik verim Eş. 6.2 denklemi ile hesaplanır. Kulombik verim, pilin çevrimsel kararlılığını belirler. Yüksek kulombik verim, daha uzun pil ömrü anlamına gelir.

Deşarj edilen kapasite / Şarj edilen kapasite) x 100 (6.2)

Şekil 6.19'da üretilen pillere giren enerjinin ne kadarının kullanılabildiği ve çevrim sayısının artması ile bunun nasıl değiştiği incelenmiştir.



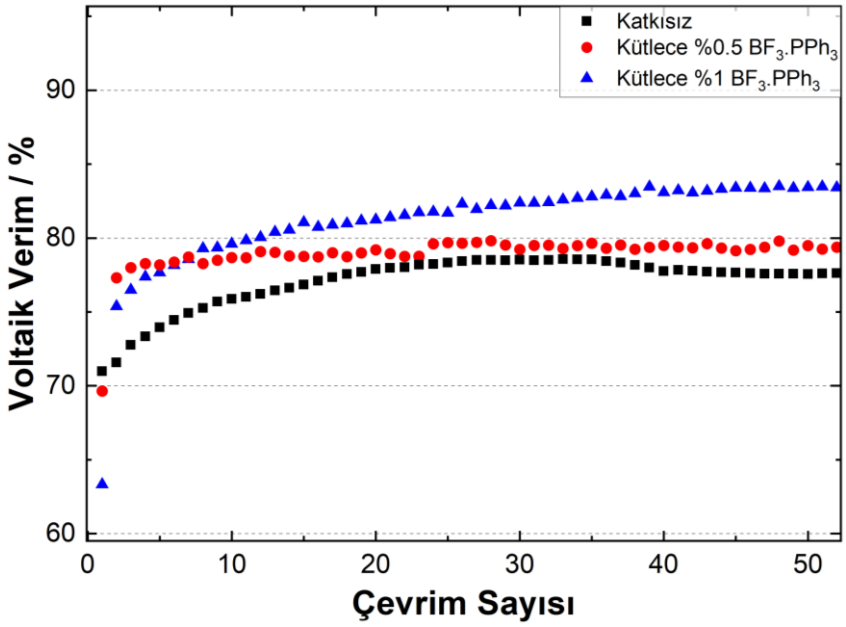
Şekil 6.19. Pillerin çevrim sayısına göre kulombik verimleri

Katkılanmamış pilin 50 çevrim sonunda kulombik verimi %74 iken, elektrolite kütlece %0,5 $BF_3.PPh_3$ eklenmesi ile kulombik verimin %87'ye, %1 $BF_3.PPh_3$ eklenmesi ile kulombik verimin %100'e yakın bir değere ulaştığı görülmektedir.

%0,5 ve %1 katkılanmış pillerin bazı çevrimlerde %100 üzerinde bir kulombik verime sahip oldukları görülmektedir. Bu durum yarım hücre pillerde (elektrotlardan birinin lityum metali olması) görülebilmektedir. Anotun Li metali olması sebebiyle, pilin deşarjı sırasında anottan katoda geçen Li iyonları, şarj sırasında gelen Li iyonundan fazla olabilir. %100 üzerinde bir kulombik verime neden olabilecek bir diğer durum ise ilk şarjdan önce pilin mevcut şarjının olmasıdır. Bu durumda, pilin 4 Volta ulaşması için aktarılan şarj, 2 Volta düşmesi için çekilen şarjdan daha az olabilir. Bu iki durum katkılı ve katkısız tüm piller için geçerlidir ve çevrim sayısının artmasıyla önemini yitirmektedir.

Pil verimliliğini ölçmenin diğer bir yolu voltaik verimliliktir. Ortalama deşarj voltajının ortalama şarj voltajına oranı olan voltaik verimliliği iç direnç ve polarizasyon gibi faktörler etkilemektedir. Şekil 6.20'de pillerin çevrim sayılarının artmasıyla voltaik verimlerinin arttığı ve sabitlendiği görülmektedir. Katkılama yapılmayan pilin voltaik verimi 50 çevrim

sonucu %77 olurken, %0,5 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pil %79 ve %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pil %83 voltaik verimde ulaşmıştır. Bu değerler, katkılama ile pil verimliliğinin arttığını göstermektedir.



Şekil 6.20. Pillerin çevrim sayısına göre voltaik verimleri

dQ/dV grafikleri

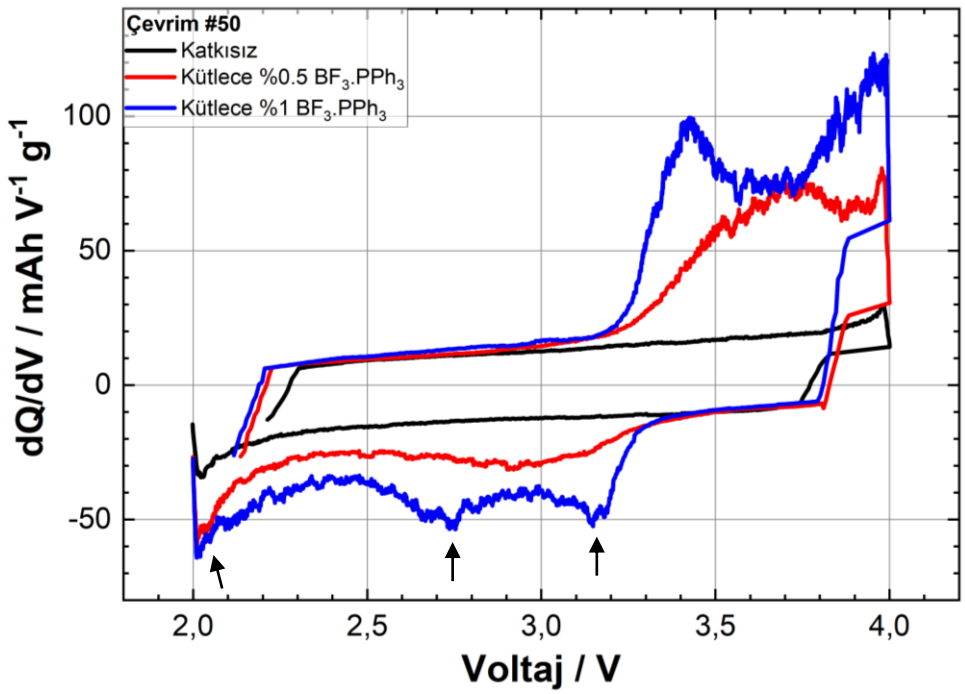
Diferansiyel kapasite grafiğinde, y ekseninde dQ/dV'ye karşı x ekseninde potansiyel çizilir ve grafikteki her döngü bir şarj-deşarj çevrimini gösterir. Eş. 6.3 ile dQ/dV hesaplanır.

$$dQ/dV = i \times dt/dV \tag{6.3}$$

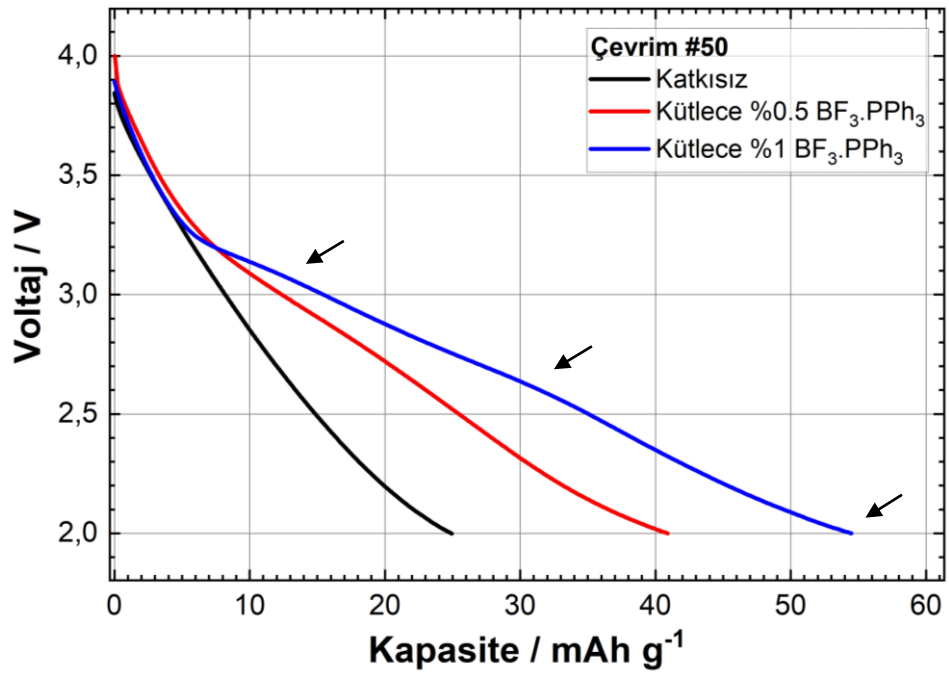
Grafikte çevrim saat yönünde ilerler. Döngünün üst yarısı, şarj olurken pile giren kapasiteyi, alt yarısı deşarj olurken pilden ayrılan kapasiteyi gösterir. Grafikteki pikler, şarjın çoğunluğunun bataryaya girdiği ve bataryadan çıktığı potansiyelleri gösterir.

Şekil 6.21'de pillerin 50. çevrimleri sonucu hesaplanan dQ/dV- V grafiği verilmiştir. Grafiğin şarj ve deşarj eğrilerinde 3,3 Volta kadar bütün pillerin aynı performansı gösterdikleri görülmektedir. Deşarj eğrilerinde katkılanmamış pil bir, %0,5 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pil iki ve %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pil üç pik vermiştir. %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan pilin deşarj eğrilerinde görülen pikler, Şekil 6.22'deki piklere karşılık gelmektedir.

Katkılanmamış pil kapasitesi ile katkılanmış pillerin kapasiteleri arasındaki fark, büyük oranda 2,5- 3,5 V arasında pile giren şarjdan kaynaklanmaktadır.

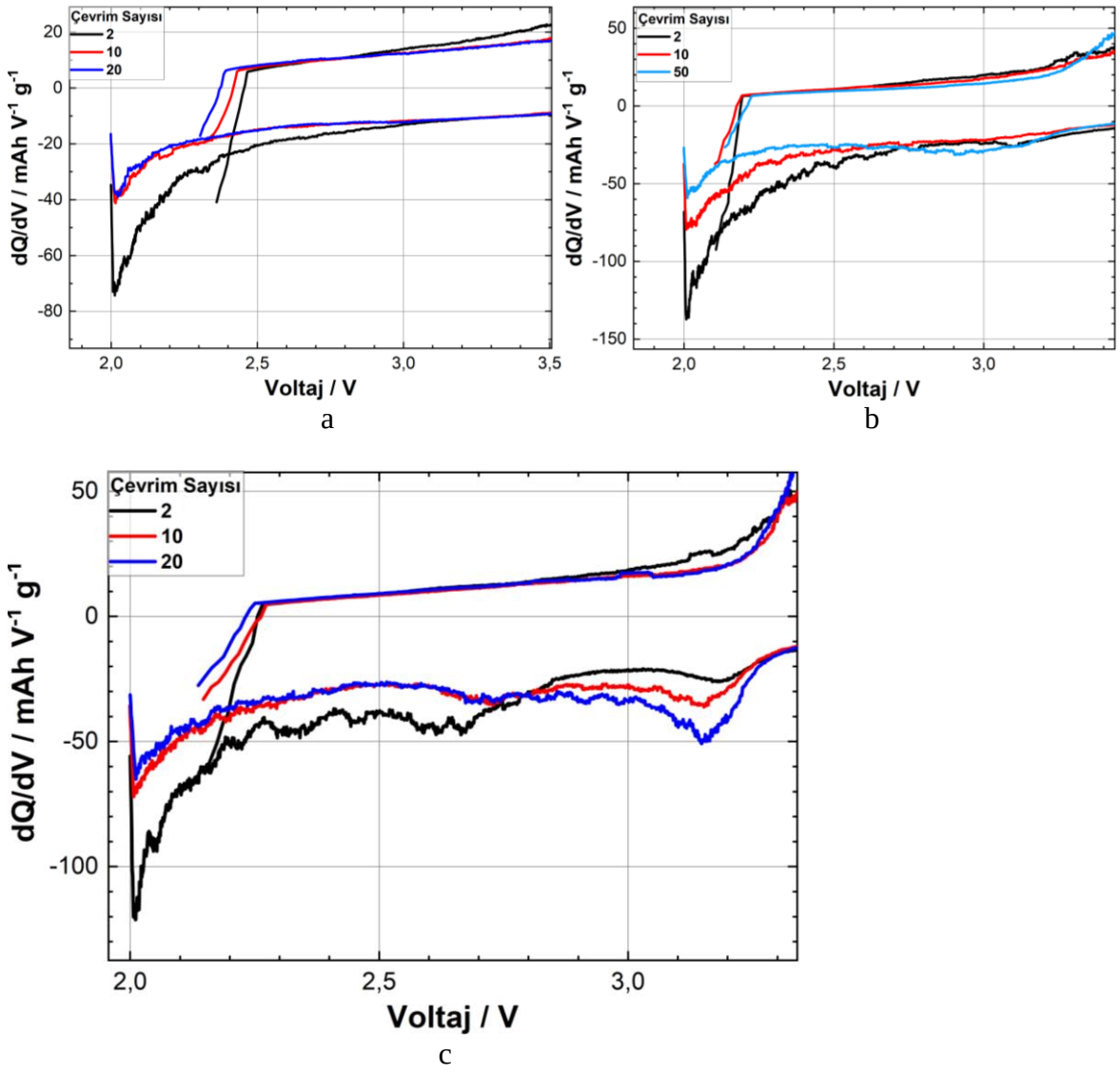


Şekil 6.21. Pillerin 50. çevrim sonucu diferansiyel kapasite grafikleri



Şekil 6.22. Pillerin 50. çevrim sonucu potansiyel- spesifik deşarj kapasite grafikleri

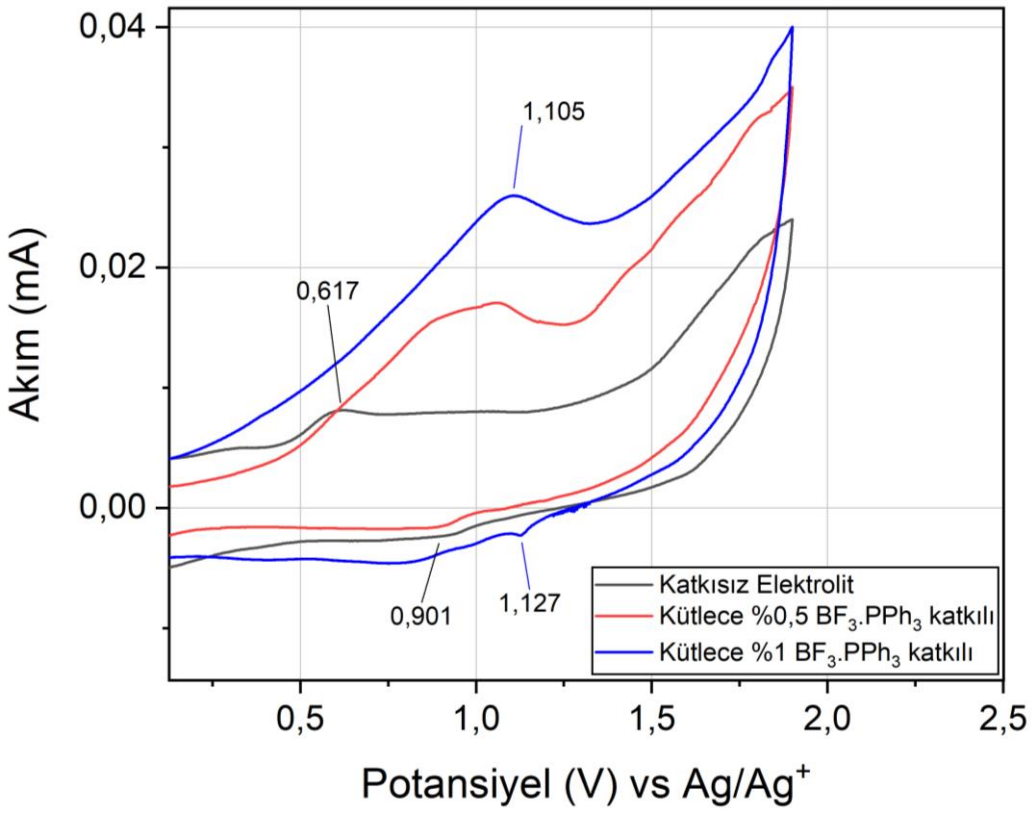
Diferansiyel kapasite grafiği, pilin zaman içinde nasıl değiştiğini izlemek için de kullanılabilir. Pilin çevrim sayısı arttıkça, diferansiyel kapasite eğrilerinin konumu, yüksekliği ve şekli değişir. Şekil 6.23'te deşarj piklerinin, çevrim sayısı artmasıyla polarizasyonun da artmasına bağlı olarak düşük voltaj değerlerine kaydığı görülmektedir. Bu durum lityum iyon piller için karakteristiktir. Bütün pillerde, çevrim sayısının artması ile 2 Voltta pilden çıkan şarj miktarı azalmaktadır. Katkılanan pillerde daha yüksek potansiyellerde pilden çıkan şarj miktarı artarken, katkılanmamış pilde bu durum görülmemektedir.



Şekil 6.23. Pillerin farklı çevrimlerde diferansiyel kapasite grafikleri a) Katkısız b) %0,5 $BF_3.PPh_3$ katkılı c) %1 $BF_3.PPh_3$ katkılı

6.2.3. Döngülü voltametri (CV) testi sonuçları

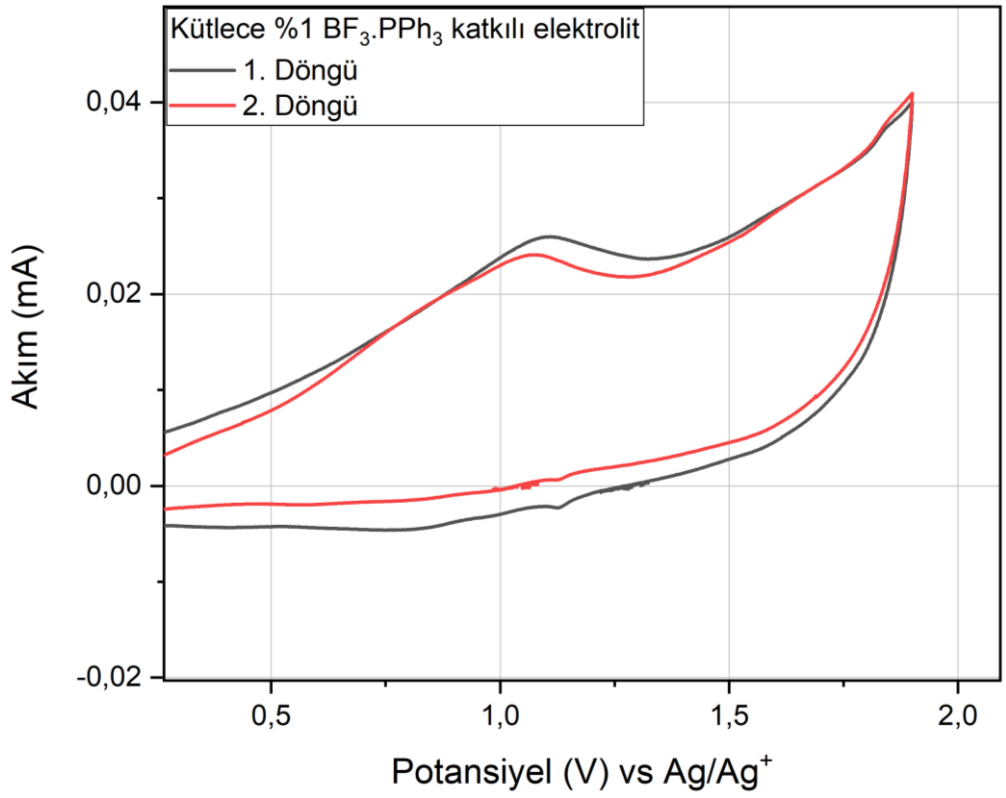
Şekil 6.24'teki CV grafiğinde, 0- 1,9V aralığındaki anodik tarama bölgesinde üç elektrolit için de yükseltgenme pikleri görülmektedir. 1,9- 0V aralığındaki katodik tarama bölgesinde katkılanmamış (1 M $LiPF_6$ – EC: DMC: DEC) elektrolit 0,9 V civarında indirgenirken, %0,5 ve %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan elektrolitler 0,9 V ve 1,1 V civarında indirgenmiştir. 0,9 V civarındaki indirgenmenin EC moleküllerinin indirgenmesi, 1,1 Volt civarındaki indirgenmenin ise $BF_3.PPh_3$ moleküllerinin indirgenmesi olduğu düşünülmektedir. Bu durum katkı maddesinin standart elektrolitten daha yüksek potansiyellerde indirgendiği, bu sayede ana elektrolit bileşenlerinin indirgenmesini azaltacağı şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 6.24. Katkısız, kütlece %0,5 ve %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan elektrolit CV ölçümleri

Şekil 6.25'te kütlece %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan elektrolitin 2. döngüsünde, 0,9 V ve 1,1 V civarındaki indirgenmelerin azaldığı görülmektedir. İlk çevrimlerdeki elektrolit indirgenmesi, katı elektrolit yüzey (KEY) tabakası oluşumuna sebep olur. Bu tabaka elektrolitin ilerleyen çevrimlerde daha fazla indirgenmesini önleyerek pil performansını

artırır. İndirgenme değerleri, $BF_3.PPh_3$'ün KEY tabakası oluşumuna katkı sağladığı şeklinde yorumlanmıştır [20].



Şekil 6.25. Kütlece %1 $BF_3.PPh_3$ katkılanan elektrolitin 1. ve 2. CV döngüleri

7. SONUÇ

Lityum iyon pillerin üretim sürecini önemli ölçüde değiştirmeden performansını iyileştirmek için elektrolit katkı malzemesi geliştirilmesi uzun yıllardır araştırmalara konu olmaktadır. Bu çalışmada, bor içerikli elektrolit katkı malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Katkı maddesinin ne olacağı belirlenmiş, uygun sentez prosedürü literatürden tespit edilmiştir. Belirlenen madde olan trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) başarıyla sentezlenmiştir. FTIR, XPS, XRD ve NMR analiz teknikleri ile sentezlenen maddenin yapısı ve bileşimi belirlenmiştir.

Sentezlenen $BF_3.PPh_3$'ün lityum iyon pillerde elektrolit katkı malzemesi olarak incelenmesi için 1 M $LiPF_6$- EC/DMC/DEC (hacimce 1:1:1) standart elektroliti hazırlanmıştır. Bu elektrolit çalışmalarda referans elektrolit olarak kullanılmış ve katkılamaların pil üzerine etkisi incelenmiştir. Standart elektrolite kütlece %0,5, %1 ve %5 oranlarda sentezlenen $BF_3.PPh_3$ maddesi katkılanmıştır. Laboratuvarda hazırlanan elektrotlar ve elektrolitlerle CR2032 düğme tipi Li/$LiCoO_2$ piller üretilmiştir. $BF_3.PPh_3$'ün sentezi, elektrolitin üretimi, katkılamaların yapılması ve pil birleştirme işlemleri inert ortamda gerçekleştirilmiştir.

Üretilen pillerin elektrokimyasal performanslarının incelenmesi için döngülü voltametri ve şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Kütlece %0,5 ve %1 $BF_3.PPh_3$ katkılı elektrolit içeren pillerin, standart elektrolit içeren pile göre belirli özelliklerinde iyileşmeler görülmüştür. Kütlece %0,5 katkılanan pillerin 2- 4V arası çevrimlerde, ilk 50 çevrim sonucu referans pile göre spesifik deşarj kapasiteleri %67 daha fazla ölçülmüştür. Katkılanan pillerde kulombik ve voltaik verimin arttığı gözlenmiştir. Döngülü voltametri sonuçlarına göre katkılamanın katı elektrolit yüzey oluşumuna katkı sağlayabileceği düşünülmüştür. Katkılamanın, pillerin yüksek voltajda çalışmasına katkı sağlamadığı anlaşılmıştır. Deneysel sonuçlar $BF_3.PPh_3$ maddesinin lityum iyon pillerde elektrolit katkı malzemesi olarak uygulama alanı olduğunu göstermiştir.

İlerleyen çalışmalarda, birden fazla katkı malzemesi belirli oranlarda karıştırılarak elektrolite katkılanabilir. Bu şekilde her katkı malzemesinin pilin bazı özelliklerini iyileştirmesiyle pilden daha yüksek verim alınabilir.

KAYNAKLAR

1. Kulova, T. L. (2013). New electrode materials for lithium-ion batteries. *Russian Journal of Electrochemistry*, 49(1), 1–25.

2. Luo, X., Wang, J., Dooner, M., and Clarke, J. (2015). Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*, 137, 511–536.

3. Marsal, P. A., River, R., Kordesch, K., and Urry, L. F. (1960). Dry cell (U.S. Patent No. 2,960,558). U.S. Patent and Trademark Office.

4. Whittingham, M. S., and Fanwoodç, N.J. (1977). Preparation of Stoichiometric Titanıum Disulfide (U.S. Patent No. 4,007,055). U.S. Patent and Trademark Office.

5. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., and Goodenough, J. B. (1980). LixCoO2 (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6), 783–789.

6. Kiehne, H. A. (Ed.). (2003). *Battery technology handbook* (2nd ed). Marcel Dekker, 122.

7. Aifantis, K. E., Hackney, S. A., and Kumar, R. V. (2010). *High energy density lithium batteries: Materials, engineering, applications* (1st ed.). Wiley, 70-73.

8. Ozawa, K. (2009). *Lithium ion rechargeable batteries*. Wiley-VCH, 5-8.

9. Reddy, T., and Linden, D. (2010). *Linden's handbook of batteries* (4th edition). McGraw-Hill Professional Publishing, 540.

10. Nazri, G.-A. (2009). *Lithium batteries: Science and technology* (1. softcover printing). Springer, 8-11.

11. Yoshio, M., Brodd, R. J., and Kozawa, A. (Eds.). (2009). *Lithium-ion batteries: Science and technologies*. Springer, 4.

12. Van Schalkwijk, W. A., and Scrosati, B. (Eds.). (2002). *Advances in lithium-ion batteries*. Springer US, 30-42.

13. Noh, M., Kwon, Y., Lee, H., Cho, J., Kim, Y., and Kim, M. G. (2005). Amorphous carbon-coated tin anode material for lithium secondary battery. *Chemistry of Materials*, 17(8), 1926–1929.

14. Burns, J. C., Kassam, A., Sinha, N. N., Downie, L. E., Solnickova, L., Way, B. M., and Dahn, J. R. (2013). Predicting and extending the lifetime of li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(9), A1451–A1456.

15. Dagger, T., Rad, B. R., Schappacher, F. M., and Winter, M. (2018). Comparative performance evaluation of flame retardant additives for lithium ion batteries—I. Safety, chemical and electrochemical stabilities. *Energy Technology*, 6(10), 2011–2022.

16. Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., and Ding, Y. (2009). Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, 19(3), 291–312.

17. Baker, J. (2008). New technology and possible advances in energy storage. *Energy Policy*, 36(12), 4368–4373.

18. Díaz-González, F., Sumper, A., Gomis-Bellmunt, O., and Villafáfila-Robles, R. (2012). A review of energy storage technologies for wind power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2154–2171.

19. Wang, Y., Zhang, M., Sacken, U. Von, and Way, B. M. (1999). Boron trifluoride as an electrolyte additive for improving cycle life of non-aqueous rechargeable lithium batteries (European Patent Application No. 98108301.7). European Patent Office.

20. Kaymaksiz, S., Wilhelm, F., Wachtler, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Hartnig, C., Tschernych, I., and Wietelmann, U. (2013). Electrochemical stability of lithium salicylato-borates as electrolyte additives in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 239, 659–669.

21. Zuo, X., Fan, C., Liu, J., Xiao, X., Wu, J., and Nan, J. (2013). Lithium tetrafluoroborate as an electrolyte additive to improve the high voltage performance of lithium-ion battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8), A1199–A1204.

22. Zhang, S. (2010). Fluorohaloborate salts, synthesis and use thereof (United States Patent No. 7,833,660 B1). U.S. Patent and Trademark Office.

23. Nie, M., Xia, J., and Dahn, J. R. (2015). Development of pyridine-boron trifluoride electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7), A1186–A1195.

24. Chen, H., Liu, B., Wang, Y., Guan, H., and Zhou, H. (2021). Insight into wide temperature electrolyte based on lithiumdifluoro(Oxalate)borate for high voltage lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 876, 159966.

25. Tan, S., Zhang, Z., Li, Y., Li, Y., Zheng, J., Zhou, Z., and Yang, Y. (2013). Tris(Hexafluoro-iso-propyl)phosphate as an SEI-Forming Additive on Improving the Electrochemical Performance of the Li[Li 0,2 Mn 0,56 Ni 0,16 Co 0,08]O_2 Cathode Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(2), A285–A292.

26. Beltrop, K., Klein, S., Nölle, R., Wilken, A., Lee, J. J., Köster, T. K.-J., Reiter, J., Tao, L., Liang, C., Winter, M., Qi, X., and Placke, T. (2018). Triphenylphosphine oxide as highly effective electrolyte additive for graphite/NMC811 lithium ion cells. *Chemistry of Materials*, 30(8), 2726–2741.

27. Xu, J., Hu, Y., Liu, T., and Wu, X. (2014). Improvement of cycle stability for high-voltage lithium-ion batteries by in-situ growth of SEI film on cathode. *Nano Energy*, 5, 67–73.

28. Xu, M., Liu, Y., Li, B., Li, W., Li, X., and Hu, S. (2012). Tris (Pentafluorophenyl) phosphine: An electrolyte additive for high voltage Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 18, 123–126.

29. Tasaki, K., Kanda, K., Nakamura, S., and Ue, M. (2004). Decomposition of $LiPF_6$ and stability of PF_5 in Li-ion battery electrolytes. Density functional theory and molecular dynamics studies. *ChemInform*, 35(7).

30. Berthomieu, C., and Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 101(2–3), 157–170.

31. Asami, K., and Hashimoto, K. (1977). Cheminform abstract: The x-ray photoelectron spectra of several oxides of iron and chromium. *Chemischer Informationsdienst*, 8(37), 559-570.

32. Pons, F., Megtert, S., Pivin, J. C., Pequignot, M., Mairey, D., and Roques-Carmes, C. (1988). Application of a grazing-incidence X-ray diffraction technique to the depth-resolved analysis of structural transformations due to surface treatments. *Journal of Applied Crystallography*, 21(2), 197–205.

33. Siedle, A. R. (1982). *Boron-11 NMR spectroscopy. In Annual Reports on NMR Spectroscopy* (1st ed.). Elsevier, 177–261.

34. Liu, Q., Hsu, C.-W., Dzwiniel, T. L., Pupek, K. Z., and Zhang, Z. (2020). A fluorine-substituted pyrrolidinium-based ionic liquid for high-voltage Li-ion batteries. *Chemical Communications*, 56(53), 7317–7320.

35. Zhang, W., Chen, X., Wang, Y., Wu, L., and Hu, Y. (2020). Experimental and modeling of conductivity for electrolyte solution systems. *ACS Omega*, 5(35), 22465–22474.

36. Bard, A. J., and Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (2nd ed). Wiley, 680.

37. Wang, X., Xue, W., Hu, K., Li, Y., Li, Y., and Huang, R. (2018). Adiponitrile as lithium-ion battery electrolyte additive: A positive and peculiar effect on high-voltage systems. *ACS Applied Energy Materials*, 1(10), 5347-5354.

38. Burke, J. M. (2002). *Structural studies of novel molecular systems*, Published Doctoral Thesis, Durham University Department of Chemistry, Durham, 109.

39. Beg, M. A. A., and Clark, H. C. (1962). Chemistry of the trifluoromethyl group: Part iv. Diphenyltrifluoromethylphosphine and complex formation by phenyltrifluoromethylphosphines. *Canadian Journal of Chemistry*, 40(2), 283–288.

40. Burke, J. M., Fox, M. A., Goeta, A. E., Hughes, A. K., and Marder, T. B. (2000). Why are B_2O_2 rings rare. *Chemical Communications*, 22, 2217–2218.

41. Kayyar, A., Huang, J., Samiee, M., and Luo, J. (2012). Construction and testing of coin cells of lithium ion batteries. *Journal of Visualized Experiments*, 66, 4104.

42. Coté, G. L., and Thompson, H. W. (1951). Infra-red spectra and the solid state. IV. Borofluorides. *Proceedings of the Royal Society of London*, A 210, 217–223.

43. Vanderryn, J. (1959). Infrared Spectrum of BF_3. *The Journal of Chemical Physics*, 30(1), 331–332.

44. Chalandon, P., and Susz, B. P. (1958). Etude de composés d'addition des acides de Lewis. VI Spectre d'absorption infrarouge de l'acétone-trifluorure de bore; spectre d'absorption infrarouge et moment de dipŏle du di-propyl-cétone-trifluorure de bore. *Helvetica Chimica Acta*, 41(3), 697–704.

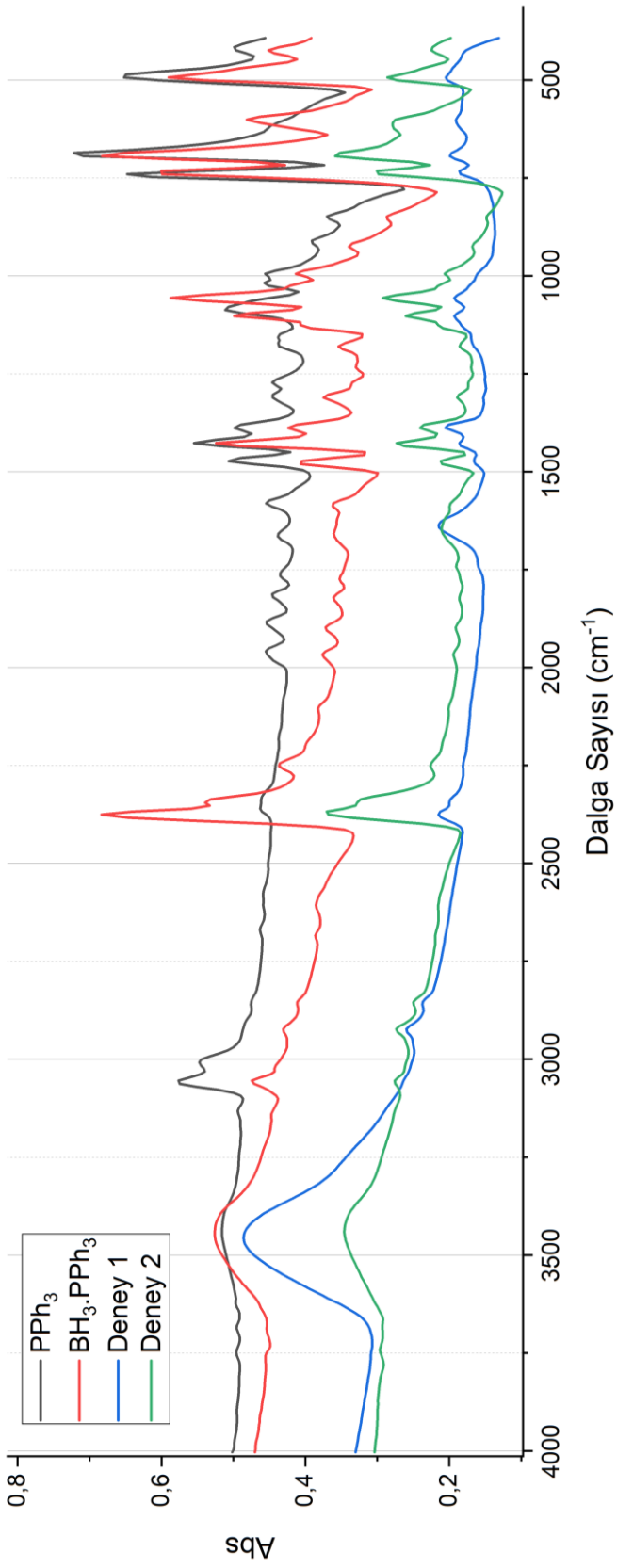
45. Beg, M. A. A., and Clark, H. C. (1962). Chemistry of the trifluoromethyl group: Part v. Infrared spectra of some phosphorus compounds containing CF_3. *Canadian Journal of Chemistry*, 40(3), 393–398.

46. Nöth, H., and Wrackmeyer, B. (1978). Tables of 11B-NMR data. In H. Nöth & B. Wrackmeyer (Eds.), *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*. Springer Berlin Heidelberg, 109–429.

47. Mueller, T., Djanashvili, K., Arends, IWCE., Peters, JA., & Hanefeld, U. (2013). Aldol reactions mediated by a tetrahedral boronate. *Chemical Communications*, 49, 361-363.

EKLER

EK- 1. Trifenilfosfin bor triflorür ($BF_3.PPh_3$) sentezi için ilk iki deney FTIR sonuçları





GAZİ GELECEKTİR...