

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih TEZCAN

**KATOT ÜZERİNDE OKSİJEN GAZI İNDİRGENMESİ İÇİN MoO₃
KATALİZÖRÜNÜN KULLANILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2013

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATOT ÜZERİNDE OKSİJEN GAZI İNDİRGENMESİ İÇİN MoO₃
KATALİZÖRÜNÜN KULLANILMASI**

Fatih TEZCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez/..../2013 Tarihinde A şğıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliğı/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

.....
Prof. Dr. Hamide KAVAK
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2012YL30**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere
tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KATOT ÜZERİNDE OKSİJEN GAZININ İNDİRGENMESİ İÇİN MoO₃
KATALİZÖRÜNÜN KULLANILMASI

Fatih TEZCAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2013, Sayfa: 59
Jüri : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Hamide KAVAK

Bu çalışmadaki amaç, lityum hava pilli için katalitik etkinliği yüksek gözenekli katot oluşturmaktır. Katot katalizörü, glisin, gliserol, ve karbon ile hazırlanan jel karışımına değişik sürelerde 500°C kül fırınında aktive edilmiş MoO₃ eklenerek hazırlanmıştır. Jel karışımı, paslanmaz çelik tabanlılık üzerine sürülerek elektrokimyasal ölçümlerde çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotların oksijen indirgenmesine katalitik etkisi lityum perklorat (%10), etilen karbonat (%45), dimetil karbonat (%45) çözeltisinde oksijenli ortamda dönüşümlü voltamogramlar (DV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve katodik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Elektrotların karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Farklı sürelerde hazırlanmış katalizörlü jeller içerisinde oksijen indirgenmesi için en etkin katot sekiz saat 500°C bekletilen MoO₃ katalizörü olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksijen İndirgenmesi, Jel, Katalizör, Dönüşümlü Voltametri

ABSTRACT

MSc THESIS

USE OF MoO₃ CATALYST ON THE CATHODE TO REDUCTION OF OXYGEN GAS

Fatih TEZCAN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Year: 2013, Pages: 59

Jury : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

: Prof. Dr. Birgül YAZICI

: Prof. Dr. Hamide KAVAK

The aim of this study is to produce a porous cathode has high catalytic efficiency for lithium air battery. Catalyst of the cathode was prepared addition of MoO₃, which activate different duration at 500°C of a muffle furnace in gel occurs glycine, glycerol and carbon. Gel mixture was applied over the stainless steel base was used electrochemical measurements as the working electrode. The catalytic efficiencies of prepared electrodes for oxygen reduction process were determined at oxygen atmosphere in lithium perchlorate (10%), ethylene carbonate (45%), dimethyl carbonate (45%) solution by using cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cathodic polarization techniques. Surface images of prepared electrodes were examined with scanning electron microscope (SEM). The effective catalyst for oxygen reduction inside of prepared gel includes the catalyst has different duration time is MoO₃ catalyst at 8 h 500 °C.

Key Words: Oxygen Reduction, Gel, Catalyst, Cyclic Voltammetry

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince beni yönlendiren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Değerli Hocalarım, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Sayın Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Sayın Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER, Sayın Prof. Dr. Tunç TÜKEN destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Kimya bölümüne yüksek lisans öğrenimim boyunca katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam süresince her konuda değerli fikir ve yardımlarını gördüğüm değerli proje çalışma arkadaşım Fatma Sevim AKGÜL' e çok teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini gördüğüm Arş. Gör. Murat Farsak, Dr. Ayşe ONGUN YÜCE, , Dr. Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN, Dr. Ali DÖNER Arş. Gör. Gökmen SIĞIRCIK, Dr. Serap TOPRAK DÖŞLÜ ve diğer tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca benim her zaman yanımda olan ve bana güvenlerini hiç eksik etmeyen aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Pil Çeşitleri.....	1
1.1.1. Kurşun Asit Pilleri (Aküler).....	3
1.1.2. Kimyasal (Şarj Edilemeyen) Piller.....	4
1.1.2.1. Alkali Pilleri.....	4
1.1.2.2. Çinko-Karbon Pilleri.....	5
1.1.2.3. Çinko- Hava Pilleri.....	6
1.1.2.4. Gümüş Oksit Pilleri.....	7
1.1.2.5. Civa - Oksit Pilleri.....	7
1.1.2.6. Lityum Pilleri.....	7
1.1.3. Kimyasal (Şarj edilebilir) Piller.....	8
1.1.3.1. Nikel – Kadmiyum Pilleri.....	8
1.1.3.2. Nikel – Metal Hidrit Pilleri.....	9
1.1.3.3. Lityum İyon Pilleri.....	9
1.1.3.4. Lityum Hava Pilleri.....	12
1.2. Lityum Hava Pilinin Avantaj ve Dezavantajları.....	16
1.3. Lityum Hava Pillerinde Katotta Olması Gereken Özellikler.....	17
1.4. Elektrolitler.....	18
1.4.1. Sulu Elektrolitler.....	19
1.4.2. Susuz Organik Elektrolitler.....	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
3. MATERYAL VE METOD.....	27
3.1. Materyal.....	27

3.2. Metod	27
3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması.....	27
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler.....	28
3.2.2.1. Dönüştümlü Voltamogramlar	28
3.2.2.2. Katodik Polarizasyon Eğrileri.....	28
3.2.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Eğrilerinin Elde Edilmesi	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Dönüştümlü Voltamogramlar	29
4.2. Katodik Akım-Potansiyel Ölçümleri	39
4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopi Ölçümleri	42
4.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	59

Şekil 1.1. Taşımali ve taşımaz derişim pillerinde, taşımali pil potansiyeli (A anahtarı açık, tuz köprüsü devrede) ve taşımaz pil potansiyeli (A anahtarı kapalı, tuz köprüsü yok) ölçülmesi için hücre düzeneği.....	5
Şekil 1.2. Alkali pilin genel yapısı.....	5
Şekil 1.3. Çinko Karbon Pili	6
Şekil 1.4. Çinko Hava Pili.....	6
Şekil 1.5. Nikel Kadmiyum Pilleri	8
Şekil 1.6. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda şarj-deşarjın şematik gösterimi..	11
Şekil 1.7. Lityum hava pilleriyle uygulanabilir enerji ve enerji depolama teknolojilerindeki güç yoğunluklarının Ragone gösterimi ile karşılaştırılması.	13
Şekil 1.8. Lityum – hava pilinin dolmas ve boşalması.	15
Şekil 1.9. Lityum hava pillerinin dört farklı elektrolit çeşidine göre gösterimi.....	19
Şekil 1.10. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri.....	20
Şekil 4.1. LED çözeltisinde paslanmaz çelik tabanlığının oksijen atmosferinde 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	29
Şekil 4.2. LED çözeltisinde jel elektrotta oksijen atmosferinde 100 mV / s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram... ..	31
Şekil 4.3. LED çözeltisinde jel/MoO ₃ elektrotta oksijen atmosferinde 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	32
Şekil 4.4. LED çözeltisinde jel/MoO ₃ (500 °C, 5 saat) oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.	33
Şekil 4.5. LED çözeltisinde jel/MoO ₃ (500 °C, 8 saat) oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.	34
Şekil 4.6. LED çözeltisinde jel/MoO ₃ (500 °C, 15 saat) oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.	35

Şekil 4.7. LED çözeltisinde tabanlık (○) ve jel/MoO ₃ (500 °C, 8 saat) (●) oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.	36
Şekil 4.8. LED çözeltisinde ● : jel/MoO ₃ (500 °C, 8 saat) , Δ : jel oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.	37
Şekil 4.9. LED çözeltisinde □:jel/MoO ₃ , ■:jel/MoO ₃ (500 °C, 5 saat),●: jel/MoO ₃ (500 °C, 8 saat), ◇: jel/MoO ₃ (500 °C, 15 saat) oksijen ortamında 100 mV / s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram..	38
Şekil 4.10. LED çözeltisinde paslanmaz çelik tabanlığının oksijenli ortamında elde edilen katodik akım- potansiyel eğrisi..	39
Şekil 4.11. LED çözeltisinde jel elektrotun oksijenli ortamda elde edilen katodik akım- potansiyel eğrisi... ..	40
Şekil 4.12. LED çözeltisinde jel/MoO ₃ (500 °C 8 saat) oksijenli ortamda elde edilen katodik akım- potansiyel eğrisi.....	41
Şekil 4.13. LED çözeltisinde paslanmaz çelik tabanlığın (○) oksijenli ortamdaki Nyquist diyagramı.	42
Şekil 4.14. LED çözeltisinde, jel (Δ) elektrotunun oksijenli ortamdaki Nyquist diyagramı.	43
Şekil 4.15. LED çözeltisinde jel/MoO ₃ (500 °C 8 saat) (●) oksijenli ortamda elde edilen Nyquist diyagramı.	44
Şekil 4.16. Paslanmaz çelik tabanlığının SEM görüntüsü.	45
Şekil 4.17. Jel elektrotun SEM görüntüsü.....	46
Şekil 4.18. Jel/MoO ₃ elektrotunun SEM görüntüsü.	46
Şekil 4.19. Jel/MoO ₃ (500°C, 5 saat), elektrotunun SEM görüntüsü.	47
Şekil 4.20. Jel/MoO ₃ (500°C, 8 saat), elektrotunun SEM görüntüsü.	48
Şekil 4.21. Jel/MoO ₃ (500°C, 15 saat), elektrotunun SEM görüntüsü.	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek impedans
Z''	: Hayali impedans
CPE	: Sabit Faz elemanı
R _p	: Polarizasyon direnci
R _s	: Çözelti direnci
R _{ct}	: Yük Transfer Direnci
PÇ	: Paslanmaz Çelik
LED	: Lityum Perklorat, Etilen Karbonat, Dimetil Karbonat
MoO ₃	: Molibden (VI) oksit
LiNO ₃	: Lityum Nitrat
Li ₂ O ₂	: Lityum Peroksit
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ

Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal aygıtlardır. Pil hücresi, anot ve katot ile iki elektrot arasında kimyasal reaksiyonu sağlayan elektrolitten oluşan galvanik hücrelerdir. Piller günlük yaşantımızda elektrik ihtiyacı duyulan her alanda kullanılabilir. Özellikle de taşınabilir cihazlar, taşıtlar, yenilenebilir enerji kaynaklarında üretilen elektriğin depolanmasında oldukça önemli aygıtlardır. Taşınabilir piller, cep telefonlarında, radyolarda, diz üstü bilgisayarlarda, hesap makinelerinde, saatlerde, barkod okuyucularında, oyuncaklarda, diş fırçalarında, küçük ev aletlerinde, uzaktan kumandalarda kullanılmakta; okullar, mağazalar, hava limanları, ofisler, hastaneler gibi yaşamın her alanında karşımıza çıkmaktadır.

Günümüzde pil hücrelerinin geliştirilmesi geniş kullanım alanları nedeniyle ve günümüzde piyasaya yeni çıkan elektrik ile çalışan taşıtların yaygınlaşması açısından önemlidir. Piller özellikle lityum piller son yıllarda ve gelecekte birim kütle başına enerji kapasitesi açısından öne çıkmaktadır. Lityum piller, lityum iyon piller, lityum polimer piller ve lityum hava pilleri olarak sınıflandırılmaktadır. Lityum hava pilleri depoladığı enerjiyi anotta kullanması, katot da ise dışarıdan hava gönderilerek enerji üretmesi açısından ilgi çekici sistemleri oluşturmaktadır. Lityum hava pillerinin ticari kullanımı için gözenekli katot katalizörü geliştirilmelidir.

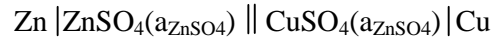
1.1. Pil Çeşitleri

Değişik pil sistemlerini, amacına bakmaksızın başlıca iki sınıfta incelemek olanaklıdır. Bir pil iki elektrottan oluşur ve iki elektrotta yürümesi olası tepkimelere ait dengeler pil potansiyelini belirler. Bu tepkimelerin yürümesi yani dengelerin bozulması halinde sistem elektrik akımı üretir (Erbil, 2012).

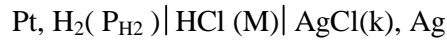
Bilindiği gibi elektrokimyasal tepkimeler, içinde elektron transferinin de olduğu kimyasal tepkimelerdir. Bu nedenle iki elektrotta da farklı kimyasal dönüşümün gerçekleştiği ‘ kimyasal piller’ olarak adlandırılır. Diğer taraftan, elektrot potansiyelleri çözeltideki iyon derişimine bağlı olduğundan, aynı bir elektrotun,

çözelti derişimi farklı olan iki tanesiyle de pil yapılabilir. Bu tür bir pil potansiyeli sadece derişim farkına bağlıdır. Bu tür piller ‘ derişim piller’ olarak adlandırılır. Her iki tür pil sistemlerinde de, iki elektrot arasındaki elektro katalitik bağlantının durumuna göre elektrotlar arası iyon taşınması olanlar ‘ taşınmalı piller’ , iyon taşınması olmayanlar ise ‘ taşınmaz piller’ olarak sınıflandırılır. (Erbil, 2012)

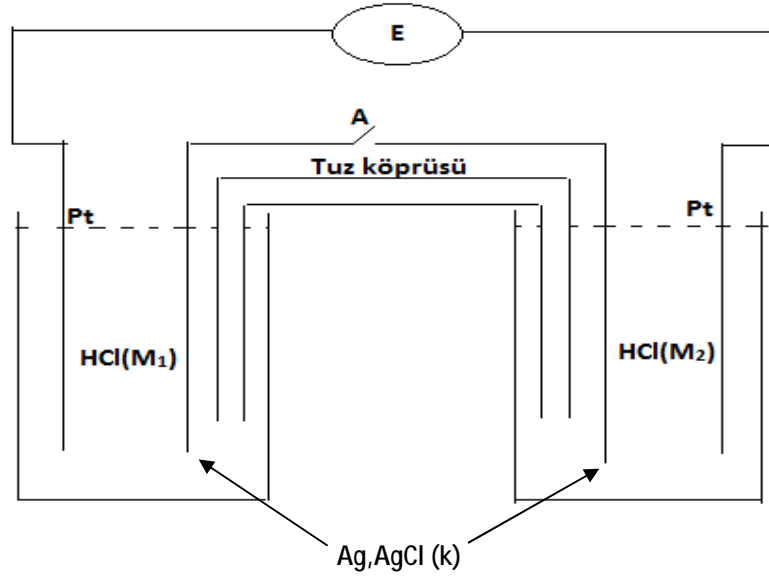
Taşınmalı kimyasal piller, farklı iki elektrodun elektrolitik bir iletkenle birleştirilmesiyle oluşturulur. Elektrotta farklı tepkimeler olduğu için çözeltiler farklıdır. Çözeltilerin karışmaması, ama aralarında iyon geçişinin sağlanması gerekir. Bu iletim basit bir iyon geçirici zarla sağlanabildiği gibi, tuz köprüsüyle de gerçekleştirilebilir.



Taşınmaz kimyasal piller, iki ayrı elektrotta yürüyecek farklı elektrokimyasal tepkimelerin pil potansiyelini belirleyeceği, kimyasal pil tanımı gereğidir. Elektrot çözeltileri arasında iyon göçünün olmaması, ancak iki elektrodun aynı çözeltideki iyonlara karşı tersinir olmasıyla olanaklıdır. Yani tek bir elektrolit çözeltisinde, elektrotlardan biri anyona karşı tersinirken diğersinin katyona karşı tersinir olması gerekir. Bu durumda tek bir çözelti içinde herhangi bir yöne iyon taşınması beklenmez.



Taşınmalı derişim pilleri, taşınmalı kimyasal pillerde olduğu gibi elektrotlar arasında iyon taşınabilmesi olanaklıdır. Tek fark, iki elektrot farklı değil, sadece elektrolit derişimleri farklıdır. Herhangi bir taşınmaz kimyasal pilin farklı elektrolit derişimleriyle hazırlanıp, bu iki pilin metalik bir bağlantıyla birleştirilmesiyle taşınmaz derişim pili elde edilir.



Şekil 1.1. Taşımali ve taşınmaz derişim pillerinde, taşımali pil potansiyeli (A anahtarı açık, tuz köprüsü devrede) ve taşınmaz pil potansiyeli (A anahtarı kapalı, tuz köprüsü yok) ölçülmesi için hücre düzeneği.

Piller derişim piller ve kimyasal piller olmak üzere iki kısımda da incelenebilir. Derişim pillerde, elektrolit sıvıdır. Kimyasal pillerde elektrolit, pasta, jel veya diğer matris halde bulunur. Kimyasal pilleri şarj edilemeyen piller (primer) ve şarj edilebilir piller (sekonder) olarak alt gruplara ayırmak mümkündür. Primer pillerde, reaksiyon hücre içinde gerçekleşir ve reaksiyon tersinmezdir. Primer piller şarj edilemez. Sekonder pillerde kimyasal reaksiyonlar tersinirdir. Dıştan bir enerji ile reaksiyon başa döndürülür. Güç, sekonder kaynaktan pile yüklenebilir.

1.1.1. Kurşun Asit Pilleri (Aküler)

Kurşun-asit aküler, derişim piller olarak bilinir. Sembölü Pb' dir. Kurşun asit piller otomobillerde, motorsikletlerde, botlarda ve çeşitli diğer endüstrilerde, çalışma, aydınlatma ve tutuşturma amacı ile kullanılır. Akülerin yapısı, sülfürik asit elektrolitleri içerisinde kurşun ve kurşun oksit elektrotlarından oluşmaktadır. Bir otomobil kurşun-asit aküsü, ortalama 8 kg kurşun ve 0,454 kg sülfürik asit içerir. Akülerde anot olarak kurşun oksit, katot olarak ise kurşun bulunmaktadır. Kurşun

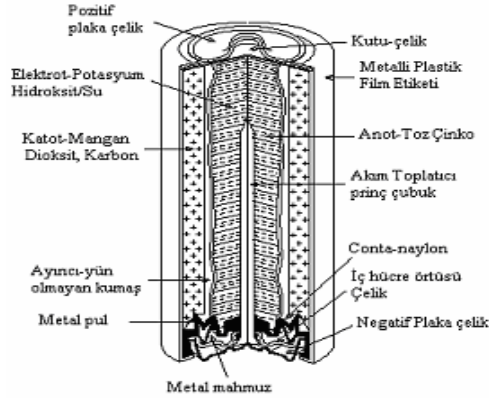
asit akünün % 64' ünü Pb, %5' ini polipropilen, %28,3' ünü SO_4 , %2,7' sini diğer maddeler oluşturmaktadır.

1.1.2. Kimyasal (Şarj Edilemeyen) Piller

Kimyasal piller kadmiyum, civa, nikel, gümüş, kurşun, lityum ve çinko gibi çeşitli metalleri içeren potansiyel tehlike arz eden elektroliz hücrelerden ibarettir. Piller ayrıca, pil içindeki kimyasal reaksiyonları kontrol etmek için başka kimyasal maddeler de içerir. Mesela alkali ve çinko-karbon pillerde civa, primer hücrenin çinko anoduna ilave edilir. Böylece korozyon problemi ve potansiyel patlayıcı hidrojen gazının oluşumu engellenmiş olur. Ayrıca, civa pilin kendiliğinden boşalmasını önler. Diğer pil bileşikleri, grafit, pirinç, plastik, kâğıt, karton ve çeliktir.

1.1.2.1. Alkali Pilleri

Kimyasal piller arasında en çok kullanılan pillerendir. Avrupa' da satılan pillerin % 51' lik kısmını oluşturur. Çinko-karbon pillerden sonra üretilmişleridir (Bernardes et. al., 2004). Alkali pillerin anodunda yüksek yüzey alanlı çinko tozu, katodunda ise yüksek kaliteli mangan dioksit (MnO_2) bulunmaktadır. Elektrolitin kıvamlaşması için bir selüloz türevidir kullanılır. Elektrolit, potasyum hidroksittir. Alkali pillerde, aktif katot maddesi olarak civa oksit (HgO) veya gümüş oksit (Ag_2O) kullanılabilir. Alkali pilleri, yüksek oranda enerji tüketen cihazlarda (dijital kameralar gibi) verimli olarak kullanmak mümkün değildir. Radyo ve saat gibi düşük oranda enerji tüketen aletlerde, çok verimli şekilde kullanılır. Ancak son zamanlarda yüksek oranda enerji tüketen aletler için de Duracell Ultra, Energizer Advanced Formula, Kodak Photolife gibi alkali piller geliştirilmiştir. Alkali piller yanlış kullanıldığı veya hasar gördüğü zaman, pil içindeki alkali madde sızar ve ellere veya göze temas ettiğinde yanmasına neden olur (Öztürk, 2007).

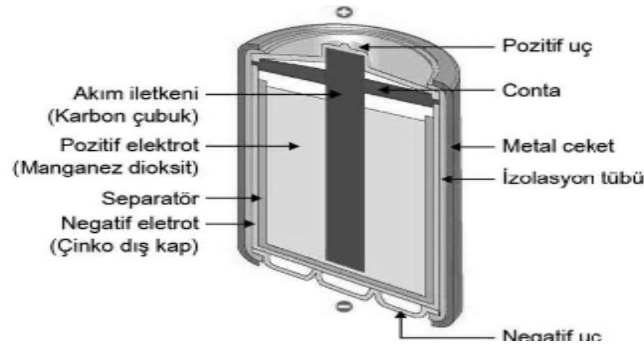


Şekil 1.2. Alkali pilin genel yapısı.

1.1.2.2. Çinko-Karbon Pilleri

1870-90' ılı yıllarda ilk geliştirilen kuru pildir. Kimyasal piller arasında en çok kullanılan pillerdendir. Avrupa' da satılan pillerin % 39' luk kısmını oluşturur. Çinko-karbon pillerde bulunan çinko elektrot, % 0,05-0,5 arasında kurşun ve % 0,01-0,05 arasında kadmiyum içerir. Bu elementler elektrodun mekanik özelliklerini iyileştirmek için ilave edilmektedir. Kadmiyum ve kurşunun dışında bazı piller civa da içermektedir. Civa, korozyonu azaltmakta ve bunun sonucu olarak pil performansını artırmaktadır. Son zamanlarda çinko-karbon piller bu elementleri içermeyecek şekilde üretilmektedir. Genel olarak, çinko-karbon pillerin anodunda çinko, katodunda ise MnO_2 bulunmaktadır (Bernardes et. al., 2004). Elektrolit, sulu amonyum klorür veya çinko klorürdür. Elektrolite inert bir metal oksit ilave edilerek kıvamlaşması sağlanır.

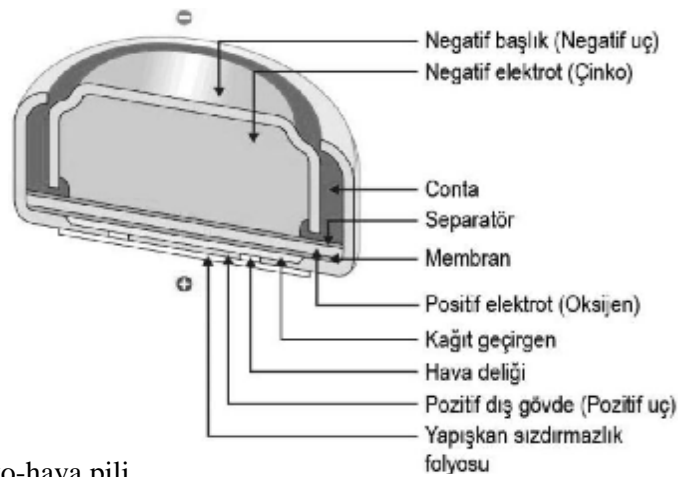
Çinko karbon pillerin ömrü alkali pillerden daha kısadır ve daha az güçlüdür. Çinko karbon pillerde sızıntı sıkça görülür. Anodun yapısından dolayı çinko-karbon piller, alkali pillere göre daha az civa içerir. Çinko – karbon pillerde civa miktarı % 0,01' in altında olmalıdır. Çinko karbon pil kullanılan cihazlar 30 günden fazla çalıştırılmıyorsa pili cihazda tutup deşarj olmasına neden olunmamalıdır. Pilden sızan amonyum klorür göze temas ettiğinde ciddi sulanmaya neden olur. Çinko klorür çok korozif bir maddedir. Çinko karbon piller $54\text{ }^{\circ}\text{C}$ üzerinde depolandığı zaman hidrojen gazı kaçmasına neden olabilir.



Şekil 1.3. Çinko karbon pili.

1.1.2.3. Çinko-Hava Pilleri

Çinko-hava pillerde katot olarak havadan temin edilen oksijen gazı (O_2) kullanılır. Elektrolit, % 20 – 40 oranında potasyum hidroksit çözeltisi içerir. Havanın oksijeni kullanılırken, havada bulunan karbondioksit potasyum hidroksitle reaksiyona girerek potasyum karbonat oluşturur. Dolayısıyla bu reaksiyonlar pillerin kullanım ömrünü kısaltır. Çinko hava piller sürekli kullanımlar için değil, kesikli kullanımlar için uygundur. Nemli ortamlar çinko hava pillerin ömrünü kısaltır. Bu pillerin enerji yoğunluğu oldukça yüksektir. Bu nedenle de işitme cihazlarında kullanılır. Çinko- hava pillerde gazın serbest hale geçmesini önlemek için civa oranı maksimum % 5 olmalıdır.



Şekil 1.4. Çinko-hava pili.

1.1.2.4. Gümüş Oksit Pilleri

Gümüş oksit piller çok az miktarda kullanılır. Bu piller düğme şeklinde çeşitli boyutlarda üretilir. Düğme tipi alkali veya çinko-karbon pillerden daha fazla sabit voltaj üretirler. Gümüş oksit piller, civa oksit pillerle içten şarj edilebilirler. İşitme cihazlarında ve saatlerde kullanılmaktadır. Civa oksit pillere göre gümüş oksit piller genelde çok daha pahalıdır. Gümüş oksit pillerde gaz oluşumunu önlemek için civa kullanılır. Gümüş oksit piller, diğer düğme tipi pillere çok benzediğinden diğerlerinden ayırmak oldukça zordur. Bu pillerde civa miktarı % 0,025' den fazla olmamalıdır. Gümüş oksit piller tehlikeli atık sınıfına girmektedir.

1.1.2.5. Civa-Oksit Pilleri

Bu pillerin üretimi bazı ülkelerde durdurulmuştur. Genelde düğme hücre tipi pillerdir. Civa oksit piller; çinko/civa oksit ve kadmiyum/civa oksit piller olmak üzere iki gruba ayrılır.

Civa oksit piller yerine, teknoloji geliştikçe daha az civa içeren gümüş oksit ve çinko-hava düğme piller kullanılmaktadır. Bu pillerin kullanımını sürekli azalmaktadır. Ağırlığının %20-40'ı civa oksittir. Kullanılmış civa oksit piller tehlikeli atıklar sınıfına girmektedir. Çöp depolama alanlarındaki civa kaynağının % 88' ini civa-oksit piller oluşturmaktadır.

1.1.2.6. Lityum Pilleri

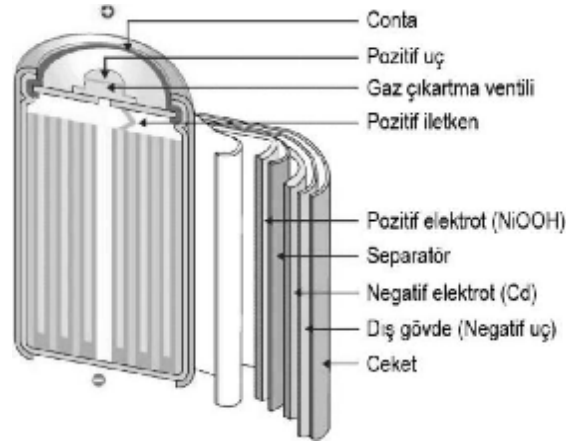
Lityum, metaller içinde en düşük redoks potansiyeline sahiptir. Çok hafiftir ve toksik madde değildir. Lityum hücreler çok uzun ömre sahiptir. Küçük silindir veya düğme hücreler halinde, düşük hızda enerji tüketimi gerektiren aletlerde (saatler ve hesap makineleri gibi) kullanılır ve bu aletleri birkaç yıl çalıştırabilir. Lityum piller hava ile temas ettiği zaman bozulur. Lityum çok aktif bir metaldir. Su ile reaksiyona girdiğinde hidrojen gazı (H₂) açığa çıkar ve pil hücresi patlar. Bu sebeple

susuz elektrolit kullanılır. Lityum pilleri tam olarak deşarj olmadan toplamak tehlikelidir. Lityum pillerde ihmal edilebilecek miktarda civa bulunur(Öztürk, 2007).

1.1.3. Kimyasal (Şarj Edilebilir) Piller

1.1.3.1. Nikel-Kadmiyum Pilleri

Avrupa' da satılan pillerin % 8' lik kısmını şarj edilebilir piller oluşturmaktadır. Bu oranın % 38' lik kısmını nikel-kadmiyum (Ni-Cd) piller içermektedir. Ev aletlerinde ve endüstride kullanılmaktadır. 2000 yılında Amerika' da 75 milyondan fazla Ni-Cd pil satılmıştır (Bernardes et. al., 2004). Bu pillerde kadmiyum miktarı % 11-20 arasında değişir. Ni-Cd piller tehlikeli atık sınıfına girmektedir. Bu durum başka şarj edilebilir pillerin üretilmesinde itici güç olmuştur (Bernardes et. al. 2004). Dünyada son 30 yılda Ni-Cd pili üretimi için 16.000-18.000 ton kadmiyum kullanılmıştır. Çöp depolama alanlarındaki kadmiyumun % 50 si Ni-Cd pillerden ileri gelmektedir.



Şekil 1.5. Nikel kadmiyum pili.

1.1.3.2. Nikel-Metal Hidrit Pilleri

Nikel-metal hidrit (Ni-MH veya NiMH) piller 1989 yılında üretilmiştir. Yüksek elektrokimyasal özellikleri vardır ve çevreye dost sistemlerdir. Ayrıca, uzun pil ömrü ve geniş sıcaklık aralıklarında (-20 ile 60 °C) çalışabilme avantajları da bulunmaktadır.

Avrupa' da satılan şarj edilebilir pillerin % 35' lik kısmını içermektedir. Bu piller çevreye dost olmaları sebebiyle Ni-Cd pillerin yerini almıştır fakat üretim maliyetleri Ni-Cd pillerden daha yüksektir (Bernardes et. al., 2004).

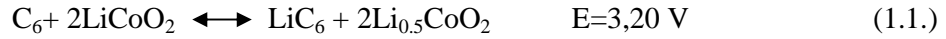
Ni-MH pillerde anot olarak bir metal alaşımı kullanılır. Kullanılan metaller, V, Ti, Zr, Cr, Co ve Fe' dir. Ticari Ni-MH pillerinin elektroliti, 6,0 M KOH çözeltisidir. Ni-MH pilleri kendi kendine boşalma hızları yüksek olan pillerdir (Öztürk, 2007).

1.1.3.3. Lityum İyon Pilleri

Lityum pillerle ilgili ilk çalışma 1912 yılında G. N. Lewis tarafından yapılmıştır. Buna rağmen ilk ticari lityum birincil pilleri 1970' li yıllarda piyasaya sürülebildi. Doldurulabilir lityum pillerle ilgili araştırma geliştirme çalışmaları 1980' li yıllarda hız kazandı, ancak güvenlik problemleri yapılan çalışmaları aksattı. Metallerin en hafifi olan lityum en büyük yükseltgenme potansiyeli ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu yüzden yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek gerilime sahip olan doldurulabilir pillerde negatif elektrot olarak kullanılması cazip görünmektedir (Y.Nishi, 2001). 1980' li yıllarda doldurulabilir lityum pillerle ilgili yapılan birçok araştırma sonucu, lityum elektrotun çevrim (dolma-boşalma) sayısı arttıkça termal kararlılığının azalarak termal bozunmaya uğradığı tespit edildi. Lityum elektrotta meydana gelen bu değişme sonucu pil sıcaklığı hızlı bir şekilde lityumun erime noktasına (180°C) ulaşmakta ve pilde şiddetli tepkimeler meydana gelmektedir. Nitekim cep telefonlarında kullanılmak üzere üretilen lityum pillerinde gaz sıkışmasından dolayı kullanıcıya zarar veren ani patlamalar gerçekleşmiş ve bunların 1991 yılında piyasadan geri çekilmesine neden olmuştur. Lityum pillerindeki bu

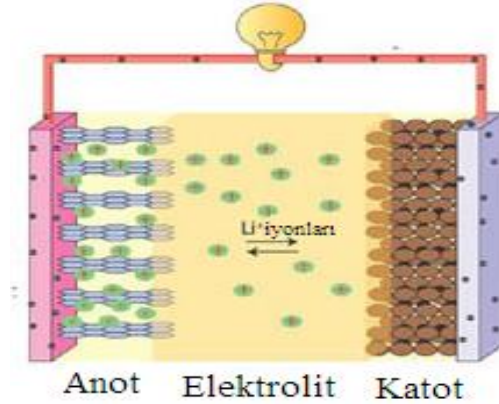
problemi aşmaya yönelik çalışmalarda metalik lityum yerine yeni anot aktif maddeler (grafit, metalik alaşımlar ve içerme bileşikleri) geliştirilmiştir. Yeni geliştirilen anot aktif maddelerin enerji yoğunluğu metalik lityumdan düşük olsa bile pillerde güvenlik problemi kalmamış ve azaltılmıştır.

Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek boşalma voltajına (3,70 V) sahip ilk ticari lityum iyon piller 1991 yılında Japon Sony Firması tarafından geliştirilerek piyasaya sürüldü. Japon firmaları günümüzde dünya pil pazarında bulunan pillerin %90'ını karşılamaktadır. İlk yıllarda silindirik piller kullanılmasına rağmen günümüzde cep telefonlarının yaygınlaşmasıyla birlikte prizmatik ve kare şekilli piller pazarda yerini almaktadır (M Wakihara, 2001). Bir lityum iyon bataryada şarj-deşarj sırasında gerçekleşen elektrokimyasal değişim Şekil 1.5. de görüldüğü gibi içerme (konak-konuk) tepkimesi şeklinde yürümektedir.



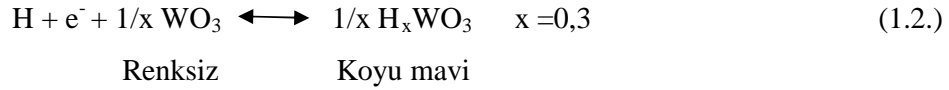
Lityum iyonları dolma-boşalma tepkimesi esnasında sürekli olarak anot-katod arasında gidip gelmektedir. Dolması sırasında katot aktif maddenin ($LiCoO_2$) kristal örgüsünün uygun boşluklarına yerleşmiş olan lityum iyonları anoda göç ederken, boşalma sırasında ise bu olayın tam tersi durum meydana gelmektedir. Hem boşalma hem de dolma sırasında dış devreden lityum iyon geçişini karşılayacak miktarda akım geçer.

Doldurulabilir lityum iyon pili, dolma ve boşalma sırasında lityum iyonunun elektrolit içinde anot ve katot arasında iki yönlü hareketinden dolayı salıncak sandalye pili veya salıncak pil olarak da adlandırılır.



Şekil 1.6. Şarj edilebilir lityum iyon bataryalarda şarj-deşarjin şematik gösterimi.

İçerme bileşikleri (konak-konuk), konak adı verilen bir kristalin örgü boşluğuna konuk adı verilen uygun büyüklükteki bir atom ya da atom grubunun yerleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Konuk atom veya atom grubunun konak türün kristal örgü boşluğuna yerleşmesi sonucunda konak türün elektronik özelliklerinde önemli değişiklik olurken kristal yapısında çok az değişiklik meydana gelir. Kristal yapının çok az değişmesi tepkimenin tersinir olmasına neden olmaktadır. Örneğin:



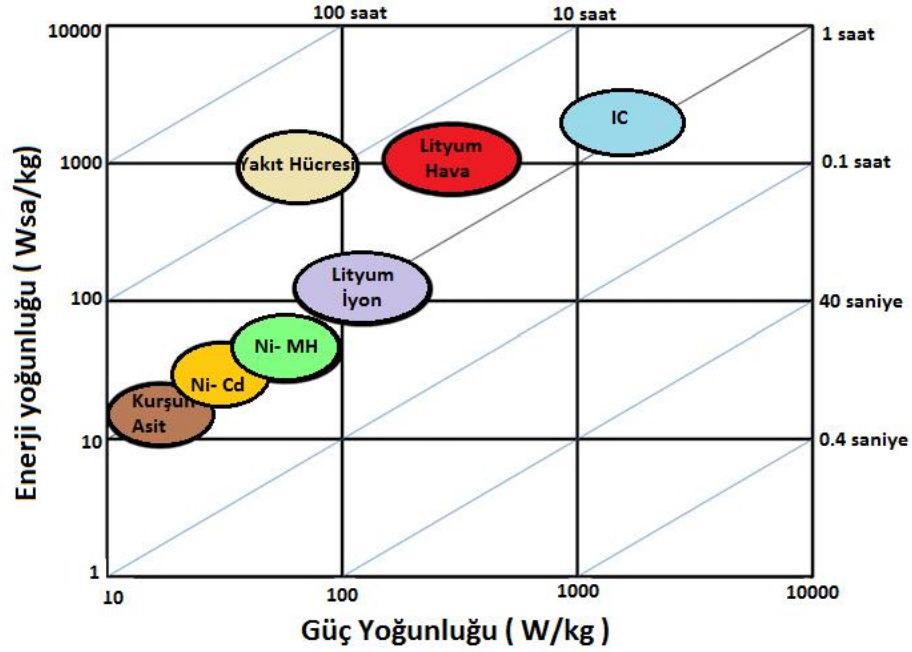
Tepkimesi tersinir bir tepkime olup renksiz olan WO_3 ' den aynı kristal yapıya sahip koyu mavi renkli H_xWO_3 içerme bileşiği oluşmaktadır (B.W.Faughnan ve Ark.).

İçerme bileşiklerinin doldurulabilir pillerde anot veya katot aktif madde olarak kullanılmasının nedeni tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimesi vermeleridir. Lityum iyon pillerde kullanılan anot ve katot aktif maddeler genelde metal oksit türü lityum içerme bileşikleridir. Katot aktif madde olarak LiCoO_2 , LiNiO_2 ve LiMn_2O_4 , anot aktif madde olarak da çoğunlukla karbon kullanılmaktadır.

1.1.3.4. Lityum Hava Pilleri

Enerji üretimi ve enerjinin depolanması, günümüzde teknolojik öneme sahip araştırma konularındandır. Verimli, ucuz enerji üretimi, enerjinin ekonomik olarak depolanması bu tür çalışmaların ana hedefini oluşturmaktadır. Temiz ve güvenli enerji ihtiyacı, araştırmaları ileri düzeyde enerjisi depolama sistemlerine yöneltmektedir. Bu tür sistemler elektrik üretimi ve talebi için önemli rol oynamaktadır, özellikle yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklardan enerji üretimi için gerekmektedir. Günümüzde ve gelecekte piller en önemli elektrik enerjisi depolama sistemlerini oluşturmaktadır. 1800 lü yıllarda Volta tarafından oluşturulan ilk pilden bu yana değişik tür ve özelliklerde piller üretilmiştir. Son yıllarda hafif ve güç yoğunluğu yüksek piller tercih edilmektedir. Piyasada taşınabilir elektronik cihazların çoğunluğunda lityum iyon piller kullanılmaktadır.

Teknolojinin çok hızlı ilerlemesine paralel olarak daha fazla güç yoğunluğuna sahip pil geliştirme çalışmaları da ilgi odağı haline gelmiştir. Lityum iyon pillere kıyasla aynı çalışma prensibine sahip lityum hava pilleri daha fazla enerji depolayan sistemlerdir. Lityum hava pillerinde güç yoğunluğunun artması daha hafif katot malzemesi kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Lityum hava pilinde katot olarak oksijen geçişi sağlayacak gözenekli karbon kullanılmaktadır. Bu elektrotlar lityum ve değişik metal oksitler ile katkılanarak hazırlanmaktadır.



Şekil 1.7. Lityum hava pilleriyle uygulanabilir enerji ve enerji depolama teknolojilerindeki güç yoğunluklarının Ragone gösterimi ile karşılaştırılması.

Piller, özelliklede şarj edilebilir piller elektrik enerjisini depolamak için en verimli sistemlerdir. Lityum temelli piller, 20 yıl önce ilk ticari hücrelerin geliştirilmesinden bu yana, son 40 yılda büyük ilgi görmüştür. Lityum iyon pillerde katot verimliliğinin ve güç yoğunluğunun geliştirilmesi için yapılan çalışmalarda lityum hava pilleri oldukça ümit vericidir. Lityum iyon pillere göre daha yüksek enerji depolama özelliğine sahip lityum hava pilleri ise henüz gelişme aşamasındadır.

Son zamanlarda, lityum hava pilleri lityum iyon pillerine göre yüksek enerji yoğunluğu (3840 mA.sa / g) nedeniyle, lityum pil sistemlerinde tercih edilmektedir. Bu pillerin yüksek enerji yoğunluğu, daha hafif katot ile oksijenin dış ortamdan alınması ve pilde depo edilmesine gerek olmaması ile ilgilidir. Katot çalışmalarında karbon tozu içerisine lityum nitrat ve metal oksitler eklenerek elektrotlar hazırlanmaktadır. Mevcut çalışmalarda en iyi özellikler MnO_2 ile elde edilmiştir. Ayrıca, değişik metal oksitler (PdO , RuO_2 gibi) ile çalışmalar devam etmektedir.

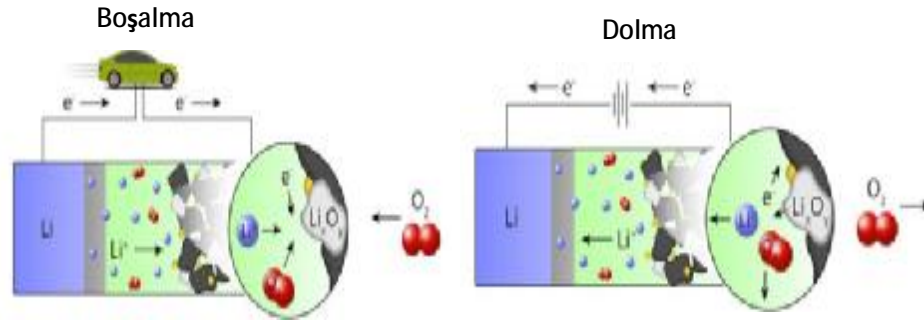
LiCoO₂ katot materyali pratikte 140 mA.sa/g kapasite sağlayabilmektedir. LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ katot materyali yaklaşık 200 mA.sa/g kapasiteye sahiptir (Ohzuku, 2001).

Lityum hava pillerinin verimini birkaç kat artırabilmek için katot materyalinin kapasitesi oldukça yüksek olması gerekir (Linden, 2001). Gözenekli karbon katot elektrodu üzerine eklenen Fe₂O₃ katalizörü başlangıç kapasitesinden daha yüksektir. Fe₃O₄ , CuO, CoFe₂O₄ katalizörleri kapasiteyi sabit tutarken Co₃O₄ katalizörü 4 V' dan daha düşük olmasını sağlamaktadır (Zhang, 2010).

Pt ve Au nanopartiküllü katalizör O₂ indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını etkilediği görülmektedir. Au oksijen indirgenme reaksiyonunda aktif iken, Pt oksijen yükseltgenme reaksiyonu için aktiftir (Debart, 2008). PtAu alaşımlı katalizörler en yüksek dolma-boşalma döngüsüne sahiptir (Lu, 2010). Fakat PtAu alaşımlı katalizörler yüksek kapasite sağlayamamaktadır. Ayrıca Pt ve Au diğer katalizörlere göre daha pahalıdır. Bu yüzden daha ucuz katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Verimli lityum-hava pil oluşturmak için geliştirme çalışmaları sürmektedir. Lityum-hava pili tarafından sağlanan enerji yoğunluğunda lityum temelli pillere göre belirgin bir artış mevcuttur. Lityum-hava pili gelişmesinde en önemli itici güç, otomotiv sektöründe hafif ve güç yoğunluğu yüksek pillere olan ihtiyaçtır. Gaz emisyonu düşük ya da sıfır olan elektrikli arabalar büyük şehirlerde oluşan hava kirliliği içinde önemli bir çözüm olacaktır. Bu nedenle gelişmiş pil teknolojisi için talep her zaman için fazla olacaktır.

Lityum hava pillerinin genel yapısına bakacak olursak, elektrokimyasal pil hücresi ve elektrolit türü gibi değişkenlerin yanında, genel olarak, lityum anot, lityum iyonları ve katotta indirgenen oksijenden oluşmaktadır. Elektrik üretimi, anotta lityum yükseltgenmesi sonucu lityum iyonlarının elektrolitten katoda doğru oksijen indirgenmesi için göç etmesiyle oluşur. Dıştan uygulanan bir potansiyel ile olay tersine çevrilerek anot lityum metal ile kaplanır ve O₂ katotta oluşarak şarj işlemi gerçekleşir.



Şekil 1.8. Lityum – hava pilinin dolması ve boşalması.

Şekil 1.8. de lityum hava pillerinin dolması ve boşalması işlemi şematik olarak verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi elektrik üretimi yani pil olarak çalıştığı koşullarda oksijen gazı katotta tüketilirken anotta lityum iyonları oluşmaktadır. Dolması sırasında ise oksijen gazı oluşmaktadır. Bu nedenle de güç yoğunluğu lityum iyon pillerden daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

Lityum hava pillerinin anot ve katot tepkimeleri genel olarak aşağıdaki şekilde verilmektedir:

Anot tepkimesi;

Anotta metalik lityum kullanılır. Lityum bir elektron vererek yükseltgenir.

Anottaki yarı reaksiyon aşağıda verilmektedir:



Ancak, anot olarak metalik lityum ile ilgili bazı önemli sorunlar vardır. Lityum aktif bir metal olmasından dolayı nemden etkilenir, lityum tuzları katmanlı bir biriktirme oluşturur, lityum ve elektrolit arasındaki birikme bir difüzyon bariyer oluşturur.

Katot tepkimesi;

Karbonat temelli elektrolit içeren bir hücrede lityum oksitler, katotta indirgeme yoluyla üretilir:





Katotta oksijenin indirgenmesi lityum iyonları ile birlikte oluşur. Katot materyali olarak gözenekli karbon kullanılmaktadır. Oksijen indirgenme kinetiğini ve kapasitesini artırmak için karbon içine metal katalizörler eklenerek değişik katot malzemeleri hazırlanabilmektedir.

Lityum hava pilinin performansı katot reaksiyonunun verimliliği ile sınırlıdır. Katot gözeneklerin tıkanmasına neden olmadan oksijen indirgenmesinde katalitik etkinliği yüksek katot malzemelerinin geliştirilmesi, aynı zamanda dolma sırasında LiO_2 , Li_2O_2 , oksijen ve lityum iyonlarına yükseltgenmeyi etkin bir şekilde sağlayacak katalizörler geliştirilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla, lityum hava pilinde katot geliştirme esastır.

Lityum hava pillerinde asidik ve alkali sulu elektrolit içeren hücrelerde katotta indirgenmede reaksiyonları aşağıda verilmektedir:

Asidik elektrolit



Alkali sulu elektrolit



Sulu ortamda yapılan çalışmalar çok yaygın değildir.

1.2. Lityum Hava Pilinin Avantaj ve Dezavantajları

Lityum metaller içerisinde en hafif olanıdır ve yüksek elektrokimyasal potansiyele sahiptir. Lityum bir anot malzemesi olarak diğer metal-hava pili malzemeleri (Çinko için 2965 mAsa / g, alüminyum için 2965 mAsa / g) ile karşılaştırıldığında yüksek kapasiteli (3842 mAsa / g) bir malzemedir. Lityum hava pilleri yüksek miktarda enerji depolayabilir. Teorik olarak kilogram başına 5.000

Wsa daha fazla enerji depolayabilir. Bu rakam, bugünün yüksek performanslı lityum-iyon pillerinin 10 katından bile fazladır. Hücre içinde ikinci bir madde içermesi yerine, bu piller onları hafif ve kompakt hale getiren ve ihtiyaç duyulduğunda kullanılabilen havadaki oksijen ile tepkimeye girerler. Lityum-hava pilleri, düşük pil boyutları, uzun ömürlü olmaları, fiyattaki düşüş, yüksek güç yoğunluğu gibi özelliklerinden dolayı oldukça cazip görünmektedir. Ancak, Lityum hava pillerinde, saf lityum kullanımından dolayı pilin kısa devre yapması ve lityum aktif bir metal olduğundan dolayı su buharı önemli bir sorundur. Bu türden sorunlar mevcut lityum iyon pilleri içinde var olan sorunlardır. Ayrıca, gözeneklerin tıkanarak O₂ geçirgenliğinin azalmasına sebep olabilmektedir.

1.3. Lityum Hava Pillerinde Katotta Olması Gereken Özellikler

Doldurulabilir lityum hava pillerde kullanılan katot aktif madde şu özelliklere sahip olmalıdır (M.M.Thackeray, 1997):

1. Boşalma tepkimesi Gibbs serbest enerjisi büyük negatif değere sahip olmalı (yüksek boşalma potansiyeli).
2. Molekül ağırlığı düşük olmalı ve yüksek miktarda lityum ile konak-konuk tepkimesi verebilmeli (yüksek enerji kapasitesi).
3. Lityumun kimyasal difüzyon katsayısı yüksek olmalı (yüksek güç yoğunluğu).
4. İçerme tepkimesi sırasında kristal yapı çok az değişmeli veya hiç değişmemeli (yüksek döngü sayısı).
5. Ucuz olmalı, kolay bulunabilmeli, çevre dostu olmalı ve kimyasal açıdan kararlı olmalı.
6. Elektrolit içerisinde çözünmemeli.
7. Kolay işlenebilmeli.

1.4. Elektrolitler

Lityum hava pillerin dört farklı elektrolit çeşidine göre Şekil 1.9. da sistematik olarak gösterilmektedir. Katı elektrolit dışında diğer üç elektrolit çeşitleri sıvı elektrolitten oluşur. Bunlar; susuz elektrolit, sulu elektrolit, sulu / susuz elektrolittir.

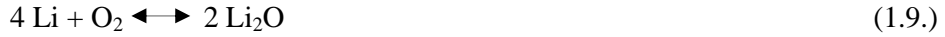
Sulu / susuz elektrolitte hidrofobik zar, sulu ve susuz elektrolit arasında ayırıcı görevi görmesi gerekmektedir. Lityum metali, yüksek enerji yoğunluğu için lityum hava pillerinde genellikle anot olarak kullanılmaktadır (Girishkumar, 2010).

Lityum hava pillerinde elektrolit cinsine bağlı olarak oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları aşağıdaki gibidir.

Susuz organik elektrolitteki elektrokimyasal reaksiyon;

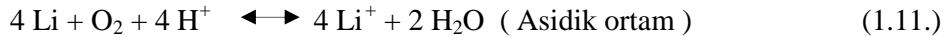


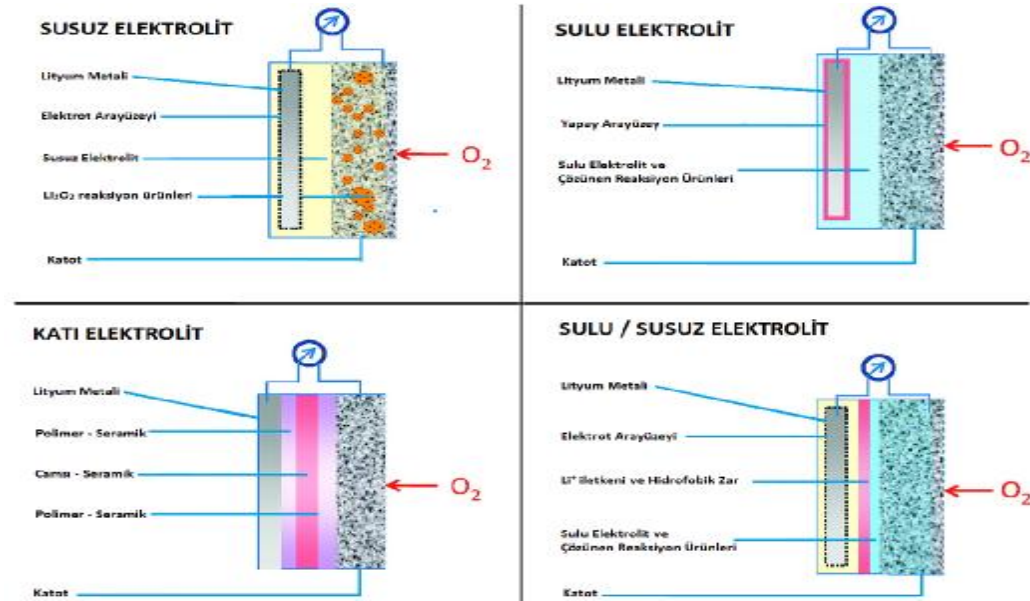
Boşalma sırasında katotta Li_2O_2 oluşur.



Katotta Li_2O oluşur.

Sulu elektrolitin pH 'ına bağlı olarak gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar;





Şekil 1.9. Lityum hava pillerinin dört farklı elektrolit çeşidine göre gösterimi.

1.4.1. Sulu Elektrolitler

Çinko- hava ve Alüminyum- hava pilleri sulu elektrolit kullanan hava pilleri yüksek teorik enerji yoğunluklarından dolayı uzun süredir çalışılmaktadır. Bu sistemlerde çalışma potansiyelleri bağıl olarak düşüktür. Lityum, çinko ve alüminyum yerine kullanıldığında, yüksek çalışma potansiyeli ve gravimetrik enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Bunun sebebi de lityumun düşük potansiyel de ve hafif bir element olmasıdır. İlk hava pilleri 1970 ' lerde üretildi. Daha sonra Visco ve arkadaşları korumalı lityum elektrodu ürettiler.

Sulu lityum-hava pilleri temel olarak bir korumalı metalik lityum anot, sulu elektrolit ve bir hava katodundan oluşur. Bu katot PEM yakıt hücrelerindeki gaz difüzyon elektrotlarına benzer bir yapıya sahiptir (Song, 2011).

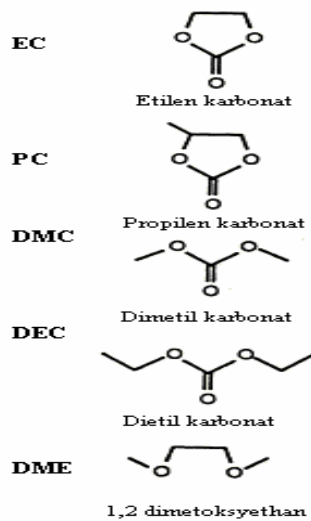
1.4.2. Susuz Organik Elektrolitler

Doldurulabilir lityum hava pillerde ortalama dolma veya boşalma gerilimi ~3,00 V olup sulu elektrolitler bu aralıkta bozunması nedeniyle kullanılamaz. Bunun

yerine, LiClO_4 gibi bir inorganik tuzun propilen karbonat gibi bir organik sıvıdaki çözeltisi geniş bir elektrokimyasal pencere aralığına sahip olması nedeniyle elektrolit olarak kullanılır. Susuz bir elektrolit iyi bir iyonik iletken olmalı, kimyasal olarak kararlı olmalı, ucuz ve güvenli olmalıdır (Scrosati, 2000). Şekil 1.10.' de bazı organik çözücülerin kimyasal formülleri verilmektedir.

Doldurulabilir lityum hava pillerinin çalışma sıcaklığı aralığı genelde -20°C ile $+60^\circ\text{C}$ arasında olduğu için düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncı olan çözücüler tercih edilir.

Lityum iyonunun iyonik iletkenliği, hareketliliği (mobilité) ve hareketli iyonların sayısı ile doğru orantılıdır. PC ve EC gibi halkalı karbonik asit esterlerinin dielektrik sabitlerinin yüksek olmasına rağmen moleküller arası etkileşim nedeniyle vizkoziteleri yüksektir. Moleküller arası etkileşim, molekülün elektrik yükü dağılımının sapmasına neden olur. Düşük vizkozite lityum iyonlarının daha kolay hareket etmeleri nedeniyle arzu edilir (Wakihara, 2001). Diğer yandan dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) gibi zincirli esterlerin dielektrik sabiti ve vizkozitelerinin oldukça düşük olmasına rağmen lityum iyonlarının moleküller arası hareketini fazla kısıtlamazlar. Dielektrik sabiti arttıkça bir moleküldeki pozitif ve negatif merkezler arasındaki kolombik kuvvet artarak komşu molekülde makul ölçüde iyonik ayrışmaya neden olur (Wakihara, 2001).



Şekil 1.10. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Abraham K. M., Jiang Z., (1996) bugüne kadar geliştirilen metal / oksijen güç kaynaklarından farklı bir yeni Li / Oksijen pil çalışılmıştır. Susuz ortamda şarj edilebilir Li hava hücresi tasarlanmıştır. Li/O₂den elde edilen enerjinin kullanım yolu tasarlanan polimer elektrolit için sunulmaktadır. Polimer elektrolit film için, belli oranlarda poliakrilonitril (PAN), etilen karbonat, propilen karbonat, LiPF₆ kullanılarak elde edilmiştir. Böylece Li/O₂ polimer pil, bir soyulabilir bant ile kapatılmış ve katot tarafındaki oksijen geçiren bir zar tasarlanmıştır.

Dobley A., Dicarolo J., Abraham K.M., (2004) Karbon elektrotla birleştirilmiş geçiş metal katalizörleri, spesifik katot kapasitesini ve oksijen indirgenme kinetiğini artırdığı belirlenmiştir.

Şahan H., Göktepe H., (2010) LiMn₂O₄ üzerine Cr₂O₃ kaplamasının şarj/deşarj döngüsüne etkisi araştırılmıştır. 70 döngüde döngü başına % 0,22 kapasite kaybı olmuştur. Ağırlıkça Cr₂O₃ ve LiMn₂O₄ oranları ve kayıpları sırasıyla % 0,5, 1, 2, 3 ağırlık oranına % 0,12, 0,08, 0,11 ve 0,08 dir. Elektrokimyasal performansın geliştirilmesi elektrolitteki Cr₂O₃ tabakası yoluyla Mn²⁺ çözünmesinin baskılanmasına dayandırılmaktadır.

Zhua C., Yanga C., Yangb W.D., Hsiehc C.Y., Ysaic H.M., Chenb Y.S., (2010) LiCoO₂ tozunu üstün özelliklerinden dolayı lityum pillerinde katot materyali olarak kullanmışlardır. LiCoO₂ yi başlangıç materyali olarak LiNO₃ ve Co(NO₃)₂.6H₂O ve dispers ajan olarak hidroksipropil seluloz ve şelat ajan olarak sitrik asit kullanılarak hazırlamışlardır. 25 döngü sonra, şarj edilebilir lityum pilleri için yüksek kapasiteli katot materyali olarak elektrot şarj/deşarj kapasitesi sırasıyla 175 ve 154 mAh/g olarak belirlenmiştir.

Glushenkov A.M., Hassan M.F., Stukachev V.I., Guo Z., Liu H.K., Kuvshinov G.G, Chen Y.,(2010) Lityum iyon-pili uygulamaları için V₂O₅ i kullanmışlardır. V₂O₅ i hem anot hem de katot materyali olarak kullanılabileceğini söylemişlerdir. Ancak katotta daha etkin olduğunu belirlenmiştir.

Laoire O., Mukerjee S., Abraham K. M., Plichta J., Hendrickson A., (2010) Lityum hava pillerinde kullanılan susuz ortamdaki elektrolitlerin içerisindeki çözücülerin oksijen indirgenme reaksiyonu üzerine etkisi incelemiştir. Tetrabutil amonyum heksaflorofosfat (TBAPF₆) ve lityum heksaflorofosfat (LiPF₆) çözeltilerinin içine dört farklı çözücü sırasıyla, Dimetil sulfoksit (DMSO), asetonitril (MeCN), dimetoksietan (DME) ve tetraetilen glikol dimetileter (TEGDME) kullanmışlar. TBA⁺ içeren çözeltide oksijen indirgenme reaksiyonu daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Diğer yandan Li⁺ içeren çözeltiler lityum hava pilleri için elverişlidir.

Chithambararaj A., Bose C. A., (2011) h-MoO₃ (heksagonal) yapısının yüksek sıcaklıkta daha kararlı bir yapı olan α -MoO₃ (ortorombik) formuna dönüştüğü söylenmiştir. TGA ve DTA yöntemleriyle 450°C üzerinde h-MoO₃ yapısının daha kararlı bir yapı olan α -MoO₃ oluştuğu ifade edilmiştir.

Lu Y.C., Gasteiger H.A., Shao-Horn Y., (2011) 0,1 M LiClO₄ 1,2-dimetoksi etan içinde polikristalli paladyum, platin, rutenyum, altın ve camsi karbon elektrot yüzeyinde oksijen indirgenme reaksiyonunu (ORR) incelemiştir. Lityum hava pili uygulamalarında, Li⁺-ORR mekanizmasında suda çözünmeyen ortamda volkan tipinde bir eğri oluşturmuşlardır. Buna göre paladyum bu eğrinin en üstünde yer almıştır.

Arumugam D., Kalaignan G.P., (2011) LiMn₂O₄ ün üzerine 6 saat boyunca 400 ve 800 °C de kalsinasyon ile polimerik yöntemle ağırlıkça La₂O₃ kaplanmıştır. La₂O₃ kaplı LiMn₂O₄ şarj edilebilir lityum pilleri için, 800 °C de, yapısal kararlılık, yüksek tersinir kapasite ve oldukça iyi elektrokimyasal performans gözlenmiştir.

Kichambarea P., Kumarb J., Rodriguesa S., Kumarb B., (2011) Büyük yüzey alanına sahip azot doplanmış karbon, katı hal lityum-oksijen pilleri için katot olarak kullanmışlardır. Lityum-oksijen pillerinde katot elektrot olarak azot doplanmış karbonun elektrokimyasal özellikleri galvanostatik dolma – boşalma karakteristiği ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile belirlenmiştir. Karbon üzerine azotun doplanması ile elektrotun katalitik aktivitesi ve lityum-oksijen pilinin hücre kapasitesi artmıştır.

Padbury R., Zhang X., (2011) Lityum hava pillerini etkileyen faktörler açıklanmaktadır. İdeal Lityum hava pili için olması gereken özellikler incelenmiştir. Lityum hava pilinde, anot nemden korunmalıdır. Katot, yüksek elektriksel iletkenliğe ve oksijen difüzyon özelliğine sahip gözenekli yapıda olmalıdır. Elektrolit, iyi bir lityum iyon iletkenliği, yüksek oksijen çözünübilirliği ve difüzyonuna sahip olmalıdır. Lityum hava pillerinin gelişimi için susuz elektrolit önemlidir. Katalizör, dolma ve boşalma sırasında aşırı gerilimi düşürmeli ve oksijen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonunu kolaylaştırması gerektiğini ifade etmişlerdir.

McCloskey B. D., Bethune D. S., Shelby R. M., Girishkumar G., Lünnet A. C., (2011) Lityum hava pillerinde meydana gelen elektrokimya daha iyi anlaşılmıştır. Karbonatlar, Dimetoksietan (DME) ve ikisinin karışımını içeren çeşitli çözücüler kullanılmıştır. Sadece Dimetoksietan içeren çözücüde boşalma sırasında Li_2O_2 oluşumu ağırlıklı olarak gözlemlenmiştir. Karbonat içeren çözücülerde boşalma sırasında Li_2CO_3 oluştuğu için Dimetoksietan ve karbonat içeren çözücüler geliştirilmesi gerektiğini söylemişlerdir.

Sun B., Wang B., Su D., Xiao L., Ahn H., Wang G., (2012) Alkil karbonat elektrolitteki lityum hava pilleri için ilk kez kullanılan grafen nano tabakaları yüksek verimli katot materyali olarak tespit edilmiştir. Grafen nano tabakaları, grafit oksit nano tabakalarının kimyasal indirgenmesiyle elde edilen tek katmanlı yapıdır. Lityum hava pillerinde susuz elektrolit ortamında grafen nano tabakaları Vulcan XC-72 karbon ile karşılaştırıldığında daha yüksek elektro katalitik etki gösterdiği tespit edilmiştir.

Lim S. H., Kim B. K., Yoon W. Y., (2012) Lityum hava pillerinde V_2O_5 katalizör olarak nasıl bir etki göstereceğini araştırmışlardır. Susuz elektrolitteki lityum hava pillerindeki katodun elektrokimyasal özelliğini geliştirebilmek için V_2O_5 katalizörünün katalitik etkiyi arttırdığı anlaşılmıştır. Başlangıç boşalma kapasitesi 715 mA.s/g olarak ölçülmüştür. Boşalma kapasitesi 20 döngü boyunca maksimum 2.260 mA.s/g ulaştığı ve sonrasında sürekli azaldığı tespit edilmiştir. Hazırlanan katalizörlü elektrot 2-8 döngüleri arasında %1.24 yüksek kapasite kaybetmediği görülmektedir.

Wang H., Xie K., Wang L., Han Y., (2012) Camsı karbon ve altın elektrotların N-metil- 2pirolidin içerisindeki farklı oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları tespit edilmiştir. Lityum tuzunun varlığında oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları yüksek verimle gerçekleşmesine rağmen, temel elektrokimyasal reaksiyonda bir elektron transfer edilerek O_2 / O^{2-} dönüşür. N-metil- 2pirolidin varlığında çözücü moleküller ve O^{2-} arasında kimyasal reaksiyon yoktur. Gözenekli hava elektrotlarının yüzeyinde N-metil- 2pirolidin varlığı çok önemlidir. Lityum hava pillerinde N-metil- 2pirolidin uygulaması yüksek döngü performansı sağlamaktadır.

Xu W., Hub J., Engelhard H., Towne A., Hardy S., (2012) Lityum hava pillerinin oluşumunda kullanılan farklı susuz organik çözücülerin etkisini araştırmışlardır. Bunlar; karbonat, dieter, sülfoksit, fosfat, nitril ve iyonik sıvıdan oluşan altı çeşit organik çözelti kullanılmıştır. Etilen karbonat, propilen karbonat, DME, Tri(etilen glikol)di metil eter, di(etilen glikol)di-n-bütül eter, Lityum bis(triflorometilsülfonil) imid (LiTFSI), DMSO, Tri etil fosfat(TEPa), 1-butül-1-metil pirolidinyum bis(triflorometilsülfonil) imid (Pyr14TFSI) çözücüleri kullanılmıştır. Sadece dieter içeren çözücülerde Li_2O_2 oluşumu gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Lityum hava pillerinde dolup boşalması için istenen bir durumdur.

Cai K., Pu W., Gao Y., Hou J., (2013) Lityum hava pillerinde kullanmak için uygun bir iyonik sıvı ile kompozit elektrolit sentezi amaçlanmıştır. Bu iyonik sıvı kompozit elektrolitin dönüşümlü voltomogram ve tafel eğrilerine bakılarak lityum hava pillerinin performansı incelemişlerdir. 1-Butül-3metilimidazolium bromid ([Bmim]Br) ve lityum bis (triflorometilsülfonil) imid (LiTFSI) den 1-butyl-3-metilimidazolium bis (trifloromethilsülfonil) imid ([Bmim]TFSI) iyonik sıvı sentezlenmişlerdir. Sentezlenen iyonik sıvı kompozit elektrolit lityum hava pili için çok uygun bir elektrolit olduğu gözlemlenmiştir.

Soavi F., Monaco S., Mastragostino M., (2013) N-butül-N-metil pirolidinyum bis (trifluorometilsulfonil) imid olan iyonik sıvı içinde katalizörsüz gözenekli karbon katot kullanarak lityum hava pillerindeki verimliliğini incelemişlerdir. Büyük gözenekli karbon düşük maliyet ve kolaylıkla elde etmişlerdir. N-butül-N-

metil pirolidinyum bis (trifluorometilsulfonil) imid (PYR14TFSI) % 90 verimle oda sıcaklıkların üzerinde bile lityum hava pillerinin etkinliğini arttığını belirlemişlerdir.

3.MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: AC impedans, dönüşümlü voltmetri ve katodik polarizasyon ölçümleri için Gamry (interface 1000) cihazı kullanılmıştır.

Kimyasallar: Molibden (IV) Oksit, glisin, gliserol, amonyak, lityum nitrat, aktif karbon, dimetil karbonat, etilen karbonat, lityum perklorat kullanılmıştır.

Karşı elektrot: 2 cm² yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Ag| AgCl_(k), Cl_(doğun) elektrot kullanılmıştır.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu): Elektrotların yüzeyini analiz etmek için kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması

Glisin, lityum nitrat, aktif karbon ve molibden (VI) oksit kullanılarak yoğun bir jel oluşturulmuştur. Bu jel, 80 °C' deki etüvde 6 saat bekletilerek içindeki su uzaklaştırılmıştır. Böylece temel elektrot yapısı olan LiCMoO₂ elde edilmiştir.

Çalışma elektrotları silindirik paslanmaz çelik çubuklardan yaklaşık 5 cm uzunlukta kesilip bir ucuna iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildikten sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde polyester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Hazırlanan jel, kesilen paslanmaz çelik çubuk üzerine sürüldükten sonra 4 gün boyunca etüvde 125 °C' de kurutulmuştur.

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerde hazırlanan elektrot çalışma elektrodu olarak, Pt karşı elektrot, Ag/AgCl (3,00 M) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2.2.1. Dönüşümlü Voltamogramlar

Dönüşümlü voltamogramlar üç elektrot tekniğiyle Gamry (interfaca 1000) elektrokimyasal analiz cihazı ile oksijen atmosferinde 25 °C' de 100 mV/s tarama hızında, platin karşı elektrot ve Ag/AgCl,Cl⁻ referans elektrot olacak şekilde kullanılarak elektrotların karakterizasyonu yapılmıştır.

3.2.2.2. Katodik Polarizasyon Eğrileri

Katodik polarizasyon ölçümleri üç elektrot tekniği kullanılarak Gamry (interface 1000) elektrokimyasal analiz cihazı ile yapılmıştır. Açık devre potansiyelinden 1 mV tarama hızıyla katodik yönde -3,00 V' ta kadar giderek ölçümler alınmıştır.

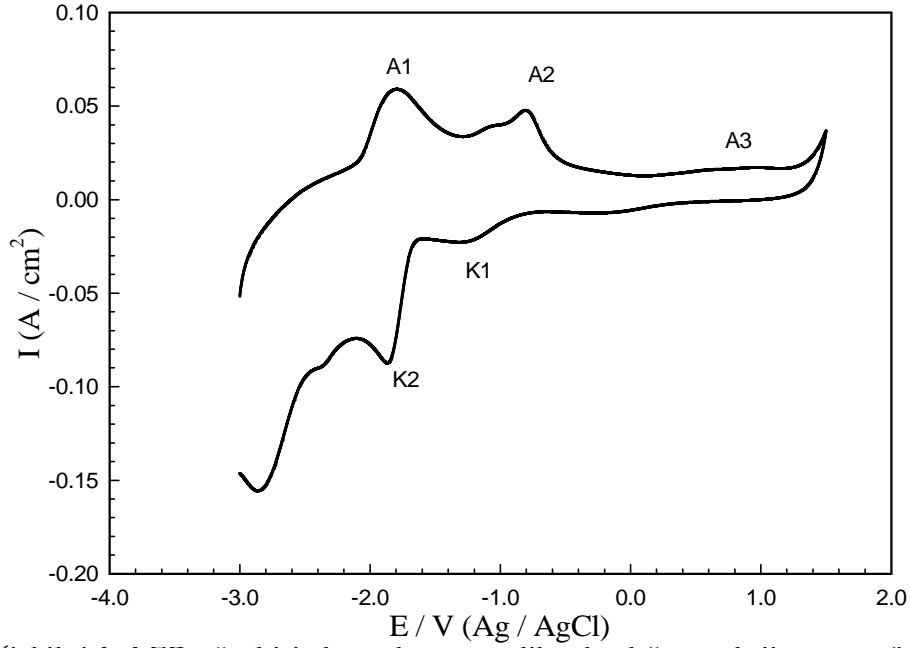
3.2.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Eğrilerinin Elde Edilmesi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri üç elektrot tekniği kullanılarak Gamry (interface 1000) elektrokimyasal analiz cihazı ile yapılmıştır. Platin karşı ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3,00 M KCl) referans elektrot olacak şekilde, ölçümler oksijen atmosferinde 25 °C' de 10^{-5} - 10^{-3} Hz frekans aralığında sisteme 5 mV genlik uygulanarak elde edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Dönüşümlü Voltamogramlar

Paslanmaz çelik (PÇ, tabanlı) elektrot için, lityum perklorat (% 10) , etilen karbonat (% 45), dimetil karbonat (% 45) çözeltisinde (LED) oksijen atmosferinde 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.1. de verilmektedir. Şekil 4.1. de anodik yönde üç pik ve katodik yönde iki pik görülmektedir.



Şekil 4.1. LED çözeltisinde paslanmaz çelik tabanlılığının oksijen atmosferinde 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

Şekil 4.1. de görülen pikleri ifade eden tepkimeler aşağıda verilmektedir.



$$E = E^\circ_{\text{LiO}_2/\text{O}_2} + 0,059 / n \log (\text{P}_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Li}^+})$$

$$E = -0,045 + 0,059 \log (\text{P}_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Li}^+})$$



$$E = E^\circ_{\text{Li}_2\text{O}_2/\text{O}_2} + 0,059 / n \log (\text{P}_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Li}^+}^2)$$

$$E = -0,085 + 0,0295 \log (\text{P}_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{Li}^+}^2)$$



$$E = E^\circ_{\text{Li}_2\text{O}/\text{O}_2} + 0,059 / n \log (\text{P}_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Li}^+}^2)$$

$$E = -0,135 + 0,0295 \log (\text{P}_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Li}^+}^2)$$



$$E = E^\circ_{\text{Li}_2\text{O}_2/\text{LiO}_2} + 0,059 / n \log (a_{\text{Li}^+})$$

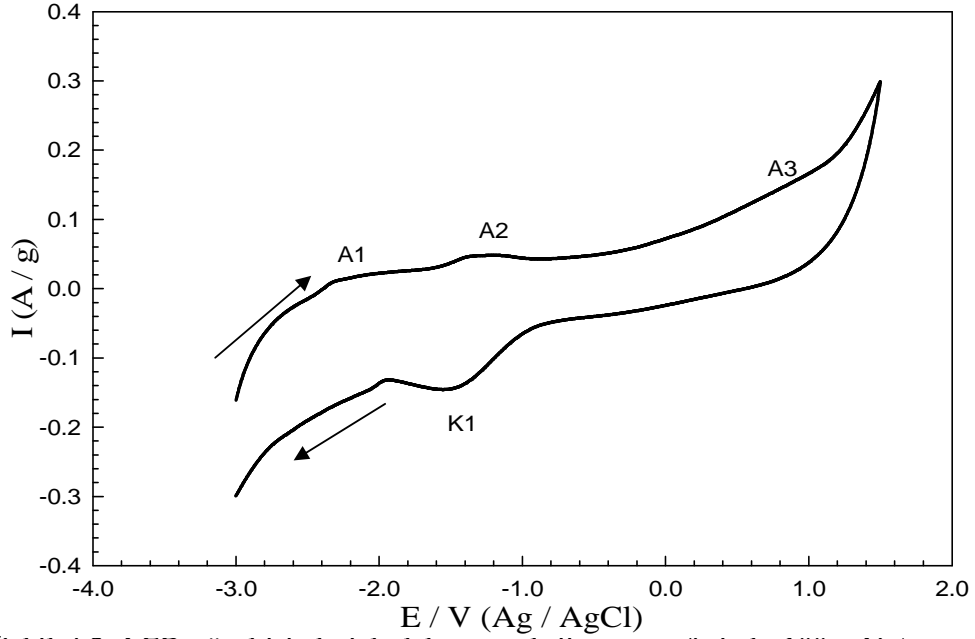
$$E = 0,055 + 0,059 \log (a_{\text{Li}^+})$$



$$E = E^\circ_{\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}} + 0,059 / n \log (a_{\text{Li}^+}^2)$$

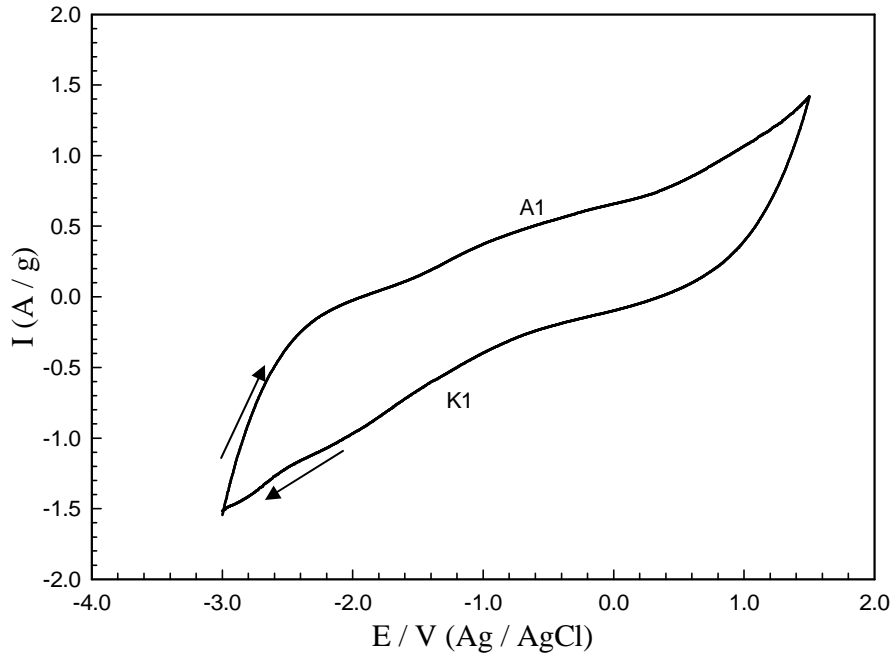
$$E = -0,325 + 0,0295 \log (a_{\text{Li}^+}^2)$$

Anodik yönde oluşan (A1), (A2) ve (A3) pikleri, (4.1.), (4.2.) ve (4.3.) tepkimelerine karşılık gelmektedir. Bu tepkimeler Li_xO_x türlerinin oksijen gazına yükseltgenmesi ve Li^+ iyonlarının oluşumu ile ilgilidir (Soavi, 2013). Katodik yöndeki K1 piki süperoksit oluşumu, K2 piki oksijen gazının süperoksit anyonuna indirgenmesi ve Li_xO_x türlerinin oluşumu ile ilgili olduğu belirtilmektedir (Lacey, 2013).



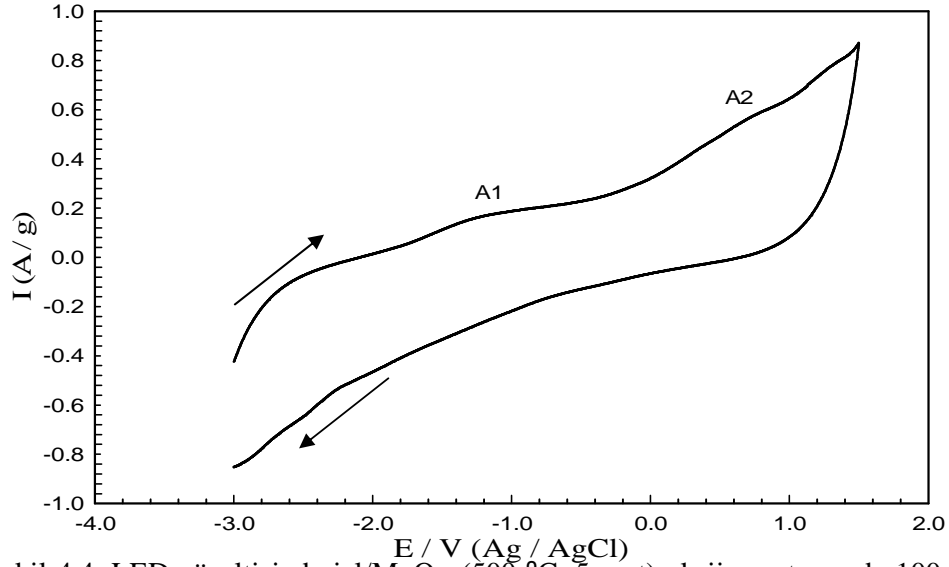
Şekil 4.2. LED çözeltisinde jel elektrotta oksijen atmosferinde 100 mV / s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

LED çözeltisinde, glisin ve LiNO_3 tuzundan hazırlanan jel ile oluşturulan elektrotta ait dönüşümlü voltamogram Şekil 4.2.' de verilmektedir. Anodik yönde oluşan pikler lityum oksitlerin yükseltgenmesi, katodik yönde oluşan pikler oksijen gazının indirgenmesi sonucu lityum peroksit, lityum süperoksit ve lityum oksitlerin oluşumuna karşılık gelmektedir. Şekil 4.2. den görüldüğü gibi jel elektrotta yüzey alanı genişlediğinden dolayı PÇ tabanlığa göre anodik ve katodik yöndeki akım değerlerinin arttığı ve piklerin genişlediği görülmektedir.



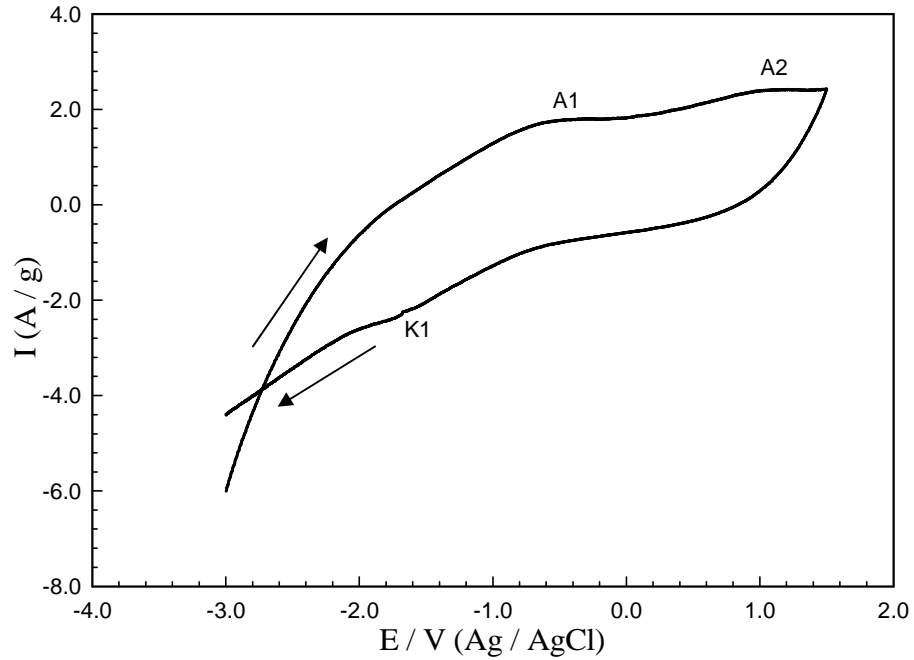
Şekil 4.3. LED çözeltisinde jel/MoO₃ elektrotta oksijen atmosferinde 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.3’ de jel/MoO₃ elektrotun oksijen atmosferinde LED çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. $\sim -1,60$ V ile $\sim 0,40$ V aralığında pozitif yönde taramada oluşan geniş pik(A1) Li_xO_x türlerinin oksijen gazına yükseltgenmesine, negatif yönde taramada $\sim -1,20$ V ile $\sim -2,40$ V aralığındaki pik Li_xO_x oluşumuna karşılık gelmektedir. Şekil 4.3. de jel/MoO₃ elektrotta ait voltamogram incelendiğinde anodik ve katodik yöndeki akımlar jel elektrotta göre daha yüksek olmaktadır. Jel içerisine eklenen MoO₃ un katalitik etkisi ile açıklanabilir. Akım artışına bağlı olarak pikler genişlemekte ve pik potansiyelleri anodik yönde taramada pozitif potansiyele, katodik taramada ise negatif potansiyele kaymaktadır(Soavi, 2013). Jel içerisine MoO₃ eklenmesi oksijen indirgenmesine katalitik etki göstermektedir. Lityum hava pilleri için katot materyalinin elektro katalitik etkisi ortama metal oksitler eklenerek artırılabilir(Beattie, 2009).



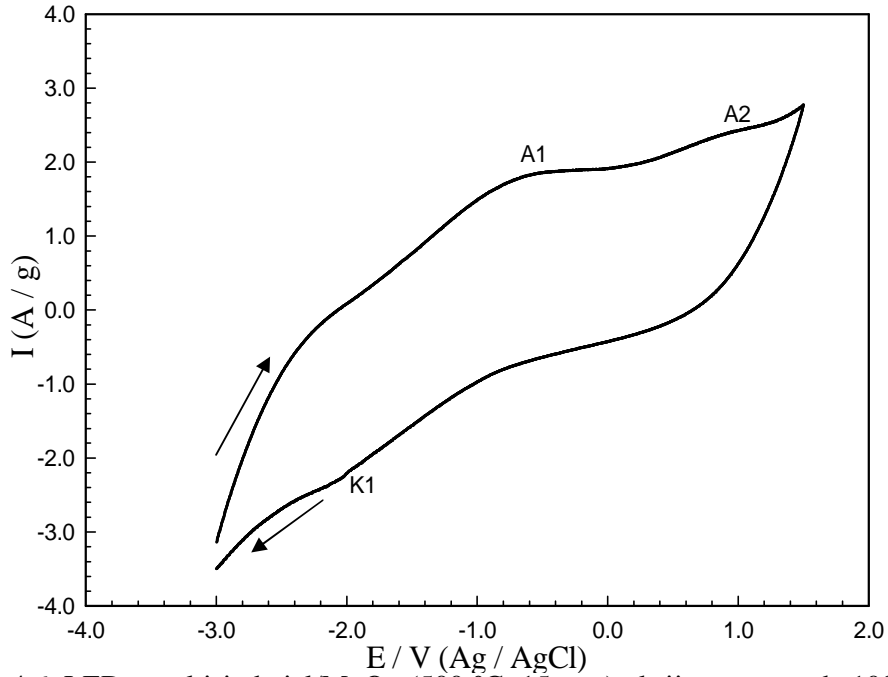
Şekil 4.4. LED çözeltisinde jel/MoO₃ (500 °C, 5 saat) oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Jel/MoO₃ elektrotun 500 °C de 5 saat bekletilerek LED çözeltisinde oksijenli ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.4. de verilmektedir. Elde edilen voltamogramdan görüldüğü gibi anodik yönde ~-2,00 V ile ~-0,50 V aralığında A1 piki ve ~0,00 V ile ~1,00 V aralığında A2 piki oluşmaktadır. Katodik yönde 0,80 V ile 1,20 V aralığında belirgin bir pik meydana gelmemekte katodik akım artmaktadır. Jel/MoO₃ elektrotun 500°C de 5 saat bekletilmesiyle elde edilen pik akımlarıyla aynı elektrotun sıcaklık uygulaması yapılmadan elde edilen pik akımlarında çok büyük bir artış gözlenmemektedir. Bu durum jel/MoO₃ 500°C de 5 saat bekletilmesiyle yeterince aktifleştirilememesinden kaynaklanabilir.



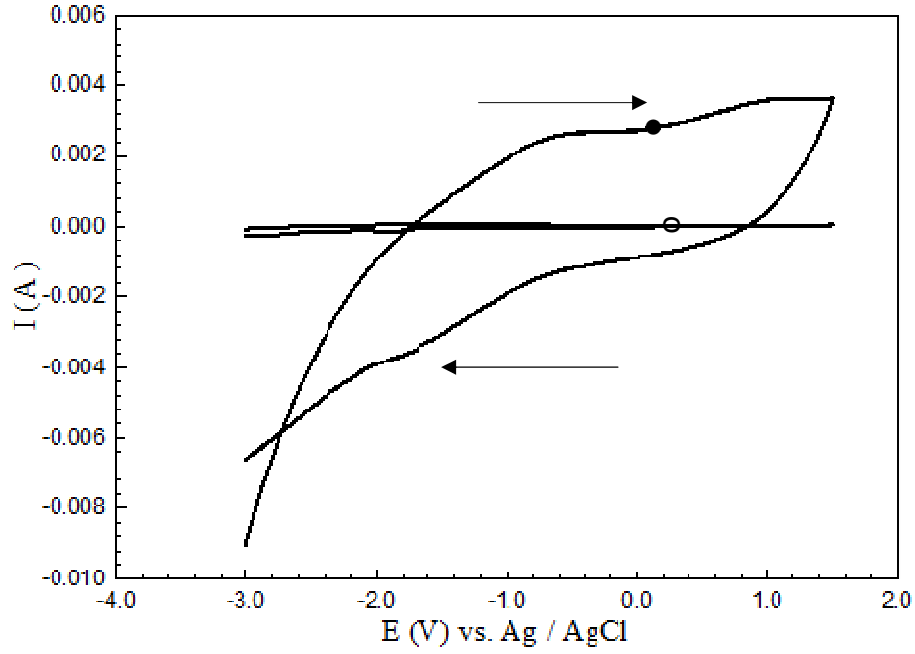
Şekil 4.5. LED çözeltisinde jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) oksijen atmosferinde 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.5. de 500 °C de 8 saat bekletilen jel/MoO₃ elektrotun oksijen atmosferinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı verilmektedir. Şekil 4.5. de ~2,00 V ile ~0,50 V ve ~0,60 V ile ~1,50 V aralığında anodik yönde geniş pikler oluşurken, ~-1,50 V ile ~-1,80 V aralığında katodik yönde bir pik(K1) görülmektedir. Lityum oksit, lityum peroksit ve lityum süperoksit bileşikleri anodik yönde oksijen gazı oluştururken, katodik yönde ise oksijen gazı indirgenmesi ve çözeltide bulunan lityum iyonuyla birlikte Li_xO_x türleri oluşmaktadır. Jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) elektrotta, 500 °C de farklı sürelerde bekletilen diğer jel/MoO₃ elektrotlara göre akımların daha yüksek olduğu ve dolayısıyla etkinliğin yüksek olduğu voltamogramlardan görülmektedir (Şekil 4.3 ve 4.4.). Daha iyi elektrot performansına ulaşabilmek için katot aktif maddelerin homojen tek faza, küçük tanecik boyutuna, gözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahip olması istenmektedir (Chen ve ark., 2002, Bates ve ark., 2000, Abraham ve ark., 2004).



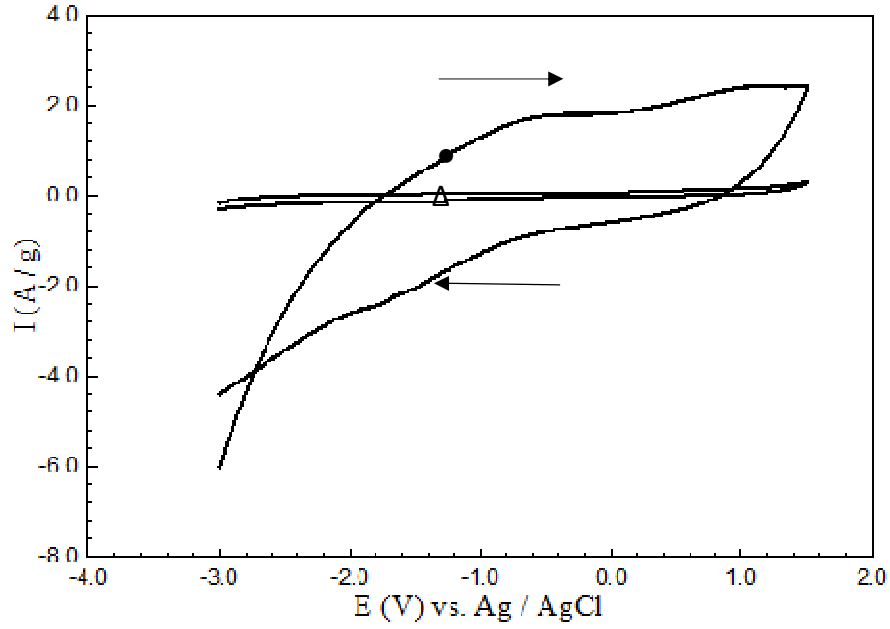
Şekil 4.6. LED çözeltisinde jel/MoO₃ (500 °C, 15 saat) oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.6. da jel/MoO₃ (500 °C de 15 saat) elektrotun LED çözeltisinde oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen voltamogram verilmektedir. Bu elektrot için $\sim -2,00$ V ile $\sim 0,50$ V aralığında anodik yönde geniş A1 piki ve 1,00 V dolayında A2 piki oluşmakta, $\sim -0,80$ V ile $\sim -2,40$ V aralığında katodik yönde bir pik görülmektedir. 500 °C de 15 saat bekletilen jel/MoO₃ elektrotun pik akımlarındaki artış aynı sıcaklıkta 8 saat bekletilen MoO₃ ile hazırlanan jel/MoO₃ elektrota göre daha düşük olduğu görülmektedir. 500 °C de 15 saat bekletilen MoO₃ ile hazırlanan jel/MoO₃ elektrotun etkinliği molibden oksitin bekletme süresi ile değişmektedir.



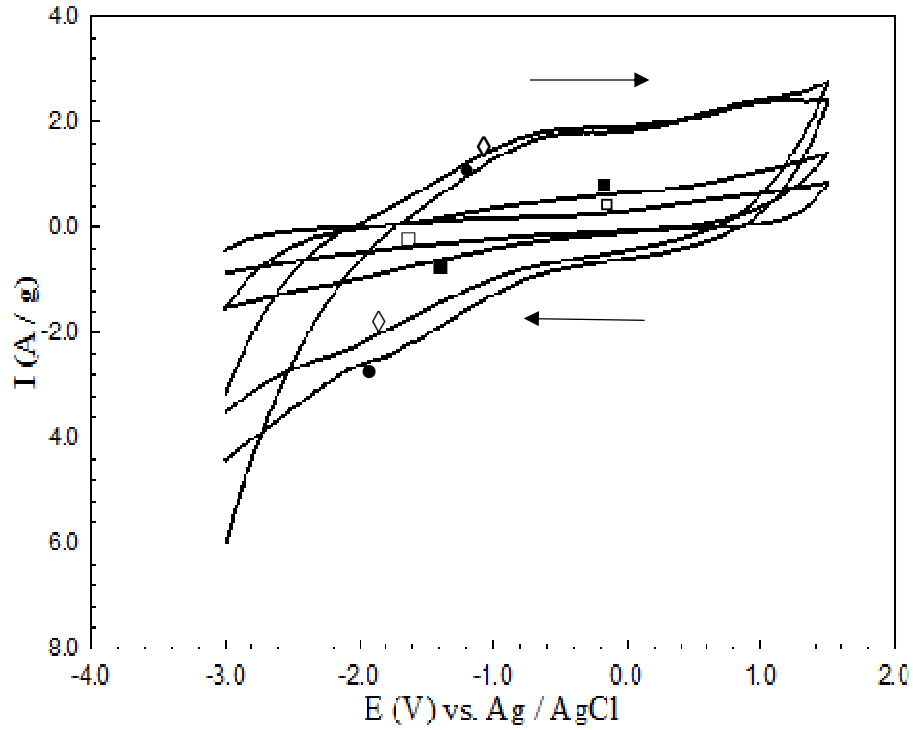
Şekil 4.7. LED çözeltisinde tabanlılık (○) ve jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) (●) oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.7. de paslanmaz çelik tabanlılığı ve jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) elektrotların oksijenli ortamda 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) elektrotun voltamogramında oluşan pik akımlarının paslanmaz çelik tabanlılığında gözlenen pik akımlarına göre önemli ölçüde yüksek olması jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) elektrotunun elektro katalitik etkisinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. LED çözeltisinde ● : jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) , Δ : jel oksijen ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Jel ve jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) elektrotlarda oksijenli ortamında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.8. de verilmektedir. Şekil 4.8. den görüldüğü gibi jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) elektrotta pik akımları, jel elektrotuna göre daha yüksek olmaktadır. Lityum hava pillerinde, bağlayıcı, katalizör ve karbon miktarının katkısı elektrot yüzeyinin Li₂O₂ tarafından tıkanmaması ve katalitik etki oldukça önemlidir (Hardwick, 2012). Katot üzerinde küçük gözenekli yüzeyler katı Li₂O₂ tarafından tıkanabilmektedir.

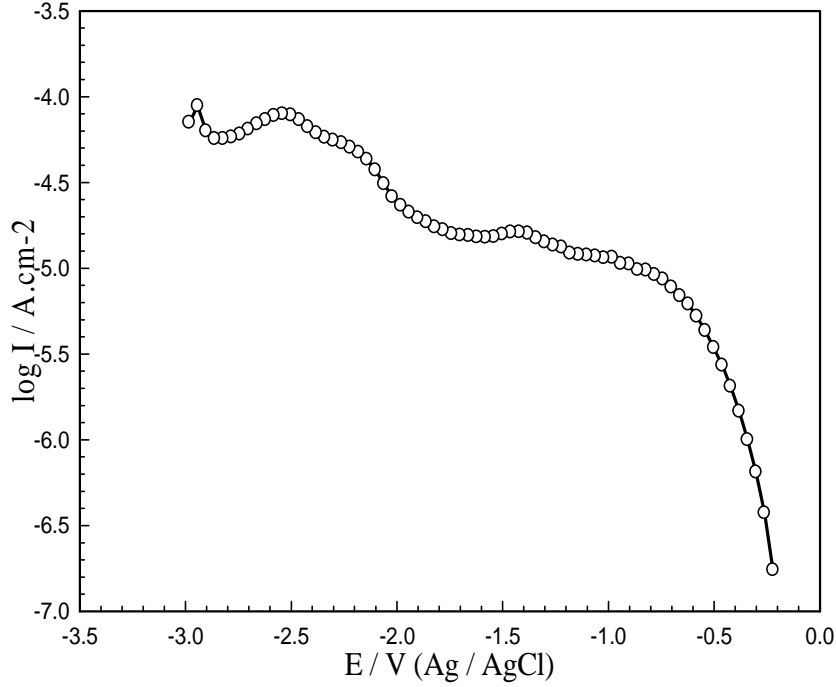


Şekil 4.9. LED çözeltisinde □: jel/MoO₃, ■: jel/MoO₃ (500 °C, 5 saat),●: jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat), ◇: jel/MoO₃ (500 °C, 15 saat) oksijen ortamında 100 mV / s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.9. da jel/MoO₃, jel/MoO₃ (500 °C, 5 saat), jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) ve jel/MoO₃ (500 °C, 15 saat) elektrotların oksijenli ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Jel/MoO₃ ve jel/MoO₃ (500 °C, 5 saat) elektrotta pik akımlarının düşük olduğu görülmektedir. Jel/MoO₃ (500 °C, 15 saat) ve jel/MoO₃ (500 °C 8 saat) elektrotların anodik yöndeki pik akımları birbirlerine yakinken, katodik yönde jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) elektrotta daha fazla akım artışı görülmektedir. Jel/MoO₃ (500 °C, 8 saat) elektrottaki bu akım artışı elektrotun katalitik etkisinin anodik ve katodik olaylarda diğer elektrotlara göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Katodun yüzey alanı, katalitik özelliği lityum hava pillerinde elektrokimyasal reaksiyonlar için önemlidir. Daha fazla elektro aktif alan ve uygun bir şekilde katalizör partiküllerinin dağılımı için geniş yüzey alanı oluşturulması gerekir. Böylece elektrokimyasal reaksiyonun katalitik etkisi artmaktadır (Padbury,2011).

4.2. Katodik Akım-Potansiyel Ölçümleri

LED çözeltisinde paslanmaz çelik tabanlığının oksijenli ortamda elde edilen yarı logaritmik katodik akım- potansiyel eğrisi Şekil 4.10' da verilmektedir.

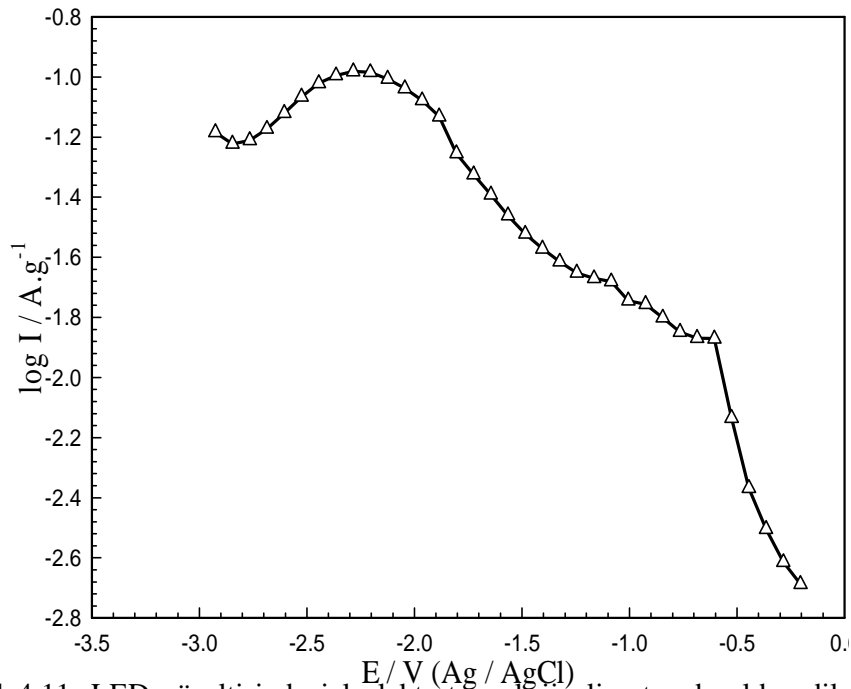
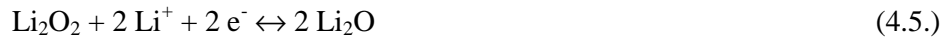


Şekil 4.10. LED çözeltisinde paslanmaz çelik tabanlığının oksijenli ortamında elde edilen katodik akım- potansiyel eğrisi.

Şekil 4.10' da yar logaritmik katodik akım potansiyel eğrilerinde açık devre potansiyelinden -3,00 V' a kadar olan akım artışı, oksijenin süperoksit anyonuna indirgenmesi ile ilgilidir. Gerçekleşen tepkime aşağıda verilmektedir (Blizanac, 2004):



Paslanmaz çelik tabanlıkta LED çözeltisinde gerçekleşen katodik tepkimeler aşağıda verilmektedir.

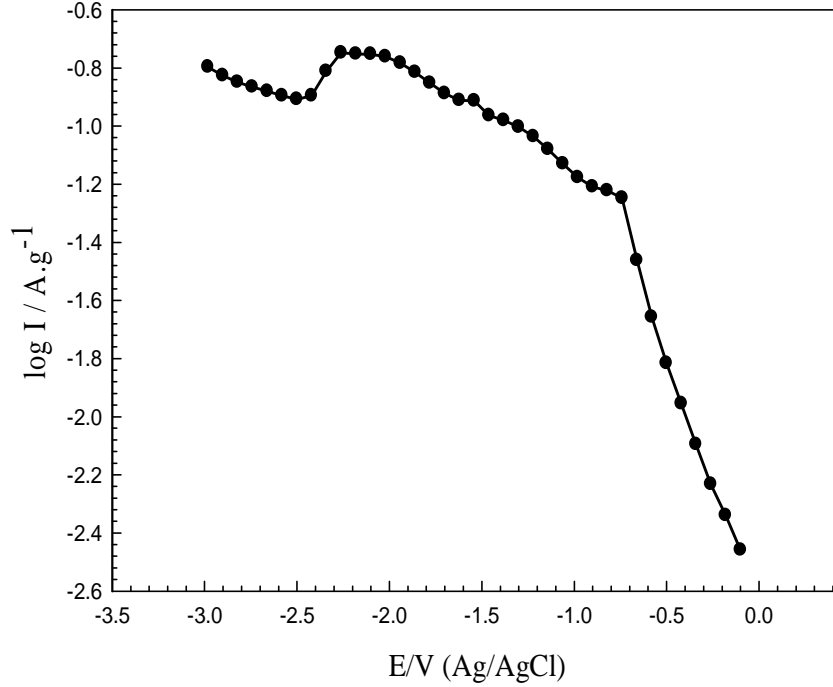


Şekil 4.11. LED çözeltisinde jel elektrotun oksijenli ortamda elde edilen katodik akım- potansiyel eğrisi.

Jel elektrotunun oksijenli ortamda LED çözeltisinde katodik akım potansiyel eğrisi Şekil 4.11. de verilmiştir. Katodik polarizasyon eğrisi açık devre potansiyelinden itibaren - 3,0 V ta kadar alınmıştır. Negatif yöndeki polarizasyonda akım artışı oksijenin indirgenerek lityum oksit türlerine dönüşümü ile ilgilidir.

Şekil 4. 12 de LED çözeltisinde jel/MoO₃ (500 °C 8 saat) elektrotun oksijenli ortamda elde edilen yarı logaritmik katodik akım- potansiyel eğrisi verilmektedir. Açık devre potansiyelinden itibaren - 3,0 V' a kadar katodik

polarizasyon eğrisi elde edilmiştir. Polarizasyon eğrisinde akım artışı oksijenin lityum oksit türlerine indirgenmesine karşılık gelmektedir.

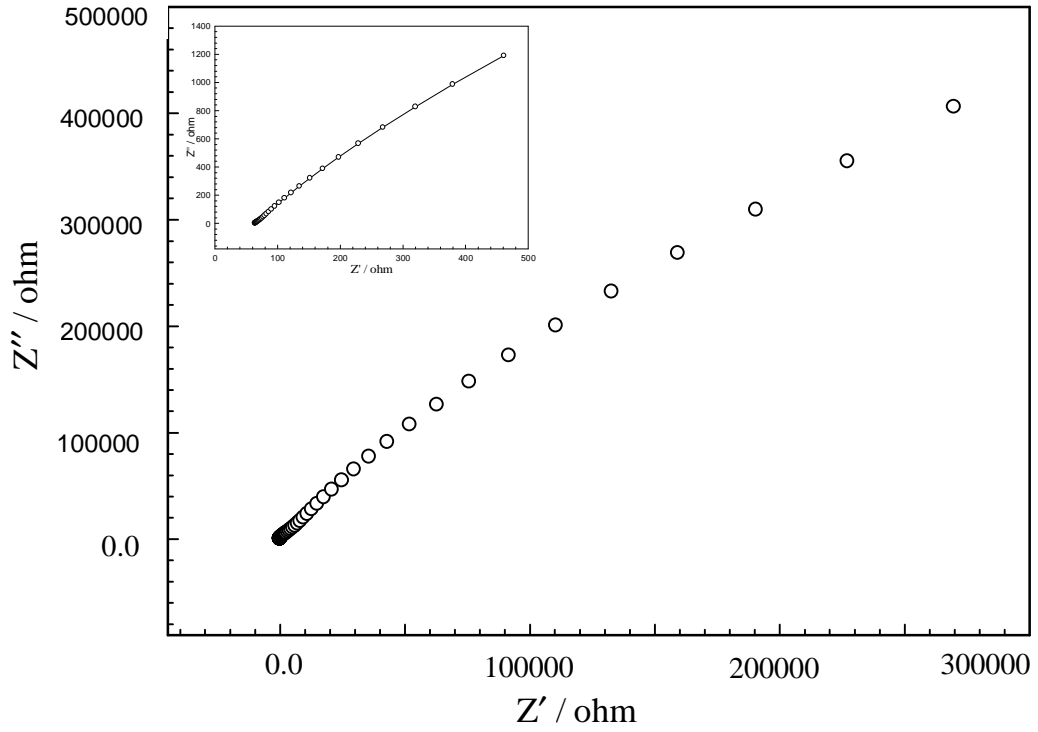


Şekil 4.12. LED çözeltisinde jel/MoO₃ (500 °C 8 saat) oksijenli ortamda elde edilen katodik akım- potansiyel eğrisi.

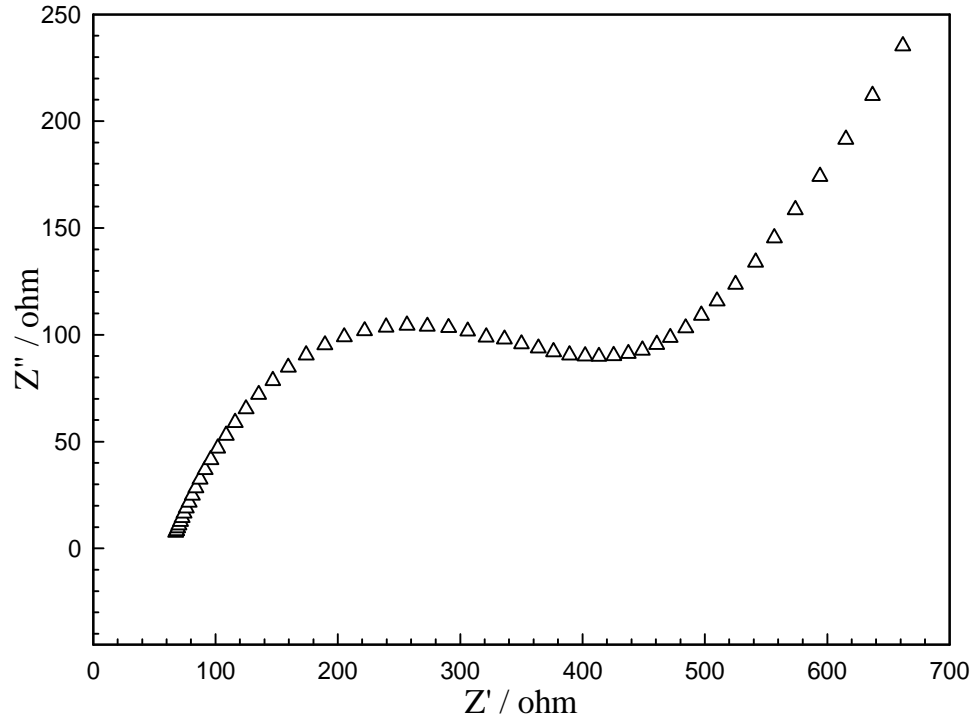
Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12 de elde edilen yarı logaritmik katodik akım potansiyel eğrileri kıyaslandığında en yüksek akım değerlerinin 500 °C de 8 saat bekletilen MoO₃ ile hazırlanan elektrotta olduğu görülürken en düşük akım değerlerinin ise paslanmaz çelik tabanlılıkta olduğu görülmektedir. LED çözeltisinde oksijenli ortamda tabanlılık, jel, jel/MoO₃ (500 °C 8 saat) elektrotlarda açık devre potansiyelleri sırasıyla -0,185 V, -0,128 V ve -0,031 V tur. Tabanlılık ve jel elektrotta göre jel/MoO₃ katalizörlü elektrotta açık devre potansiyeli daha pozitif potansiyele kaymaktadır.

4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri

Paslanmaz çelik tabanlığın LED çözeltisinde oksijenli ortamda elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 4.13 verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, paslanmaz çelik tabanlığın yüksek frekans bölgesinden başlayarak düşük frekans bölgesinde devam eden açısız bir eğri oluşmaktadır. Nyquist eğrisinden belirlenen direnci 588,10 k Ω dur.



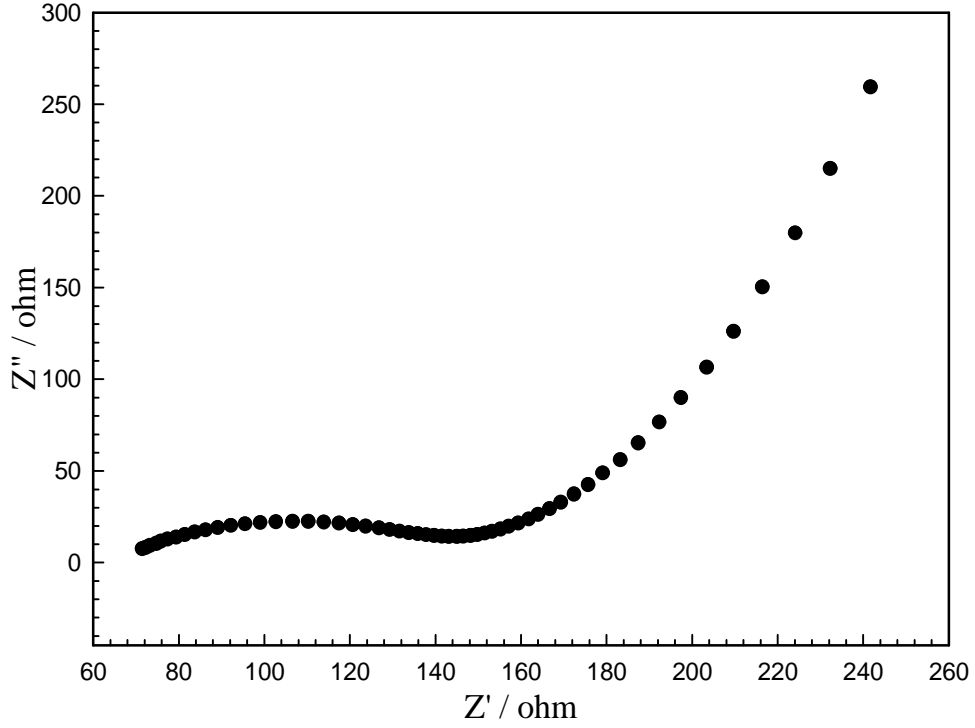
Şekil 4.13. LED çözeltisinde paslanmaz çelik tabanlığın (o) oksijenli ortamdaki Nyquist diyagramı.



Şekil 4.14. LED çözeltisinde, jel (Δ) elektrotunun oksijenli ortamdaki Nyquist diyagramı.

Şekil 4.14 te jel elektrotunun oksijenli ortamda LED çözeltisi içerisinde Nyquist diyagramı verilmiştir. Nyquist eğrisinden görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde açılı bir eğri oluşmaktadır. Jel elektrotunun direnci 5,11 k Ω olarak bulunmuştur.

Jel/MoO₃ (500 °C 8 saat) (\bullet) elektrotunun LED çözeltisindeki oksijenli ortamda elde edilen Nyquist diyagramı Şekil 4.15 te verilmektedir. Nyquist eğrisinden görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde açılı bir eğri oluşmaktadır. Jel/MoO₃ (500 °C 8 saat) elektrotunun direnci 3,04 k Ω olarak elde edilmiştir.



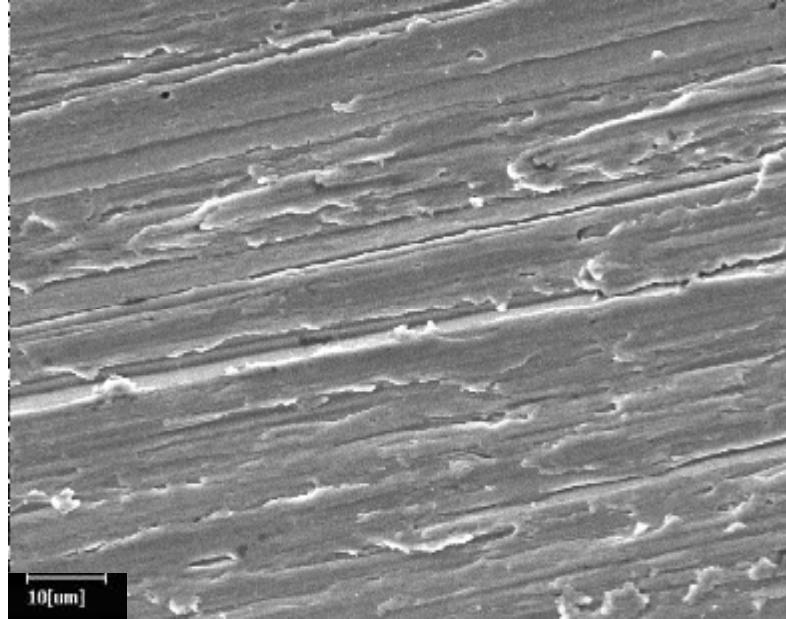
Şekil 4.15. LED çözeltisinde jel/MoO₃ (500 °C 8 saat) (●) oksijenli ortamda elde edilen Nyquist diyagramı.

Şekil 4.14. ve Şekil 4.15. görüldüğü gibi Nyquist eğrilerinin yüksek frekans bölgelerinde tek lup, düşük frekans bölgelerinde ise açısallık görülmektedir. Nyquist eğrilerinde görülen tek lup yük transfer direnci ve difüz tabaka direncini ifade ederken açısallık ise olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Erbil 1988). Ayrıca, lineer kısım, yüzey dolayında difüz tabaka içindeki yığılmadan kaynaklanmaktadır (Erbil, 1988, Mahjani ve ark, 2010, Nagashree ve ark, 2010). Yüksek frekanslarda çözelti direnci (R_s) etkin iken, düşük frekanslarda ise elektrot elektrolit ara yüzeyindeki dirence karşılık gelmektedir (Zhang, 2010). Elde edilen eğrilerde yüksek frekans bölgesinde oluşan lupun yarım daireden sapsması hazırlanan elektrot yüzeylerinin gözenekli olduğunu göstermektedir. Jel ve jel/MoO₃ elektrotlara ait yük transfer direnci ile difüz tabaka direncine karşılık gelen ilk luplar karşılaştırıldığında jel/MoO₃ elektrotun direnç değerinin düşük olduğu görülmektedir. Jel/MoO₃ elektrotta yüzey alanının genişlemesi sonucu ara yüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeler artmaktadır. Bu durum yük transfer direncinde (R_{ct}) azalmaya sebep olmaktadır. Polarizasyon direncinin yüksek olması

yük transfer kinetiğinin yavaşlamasına ve yük transfer direncinin (R_{ct}) yüksek olmasına neden olmaktadır (Kichambare, 2011).

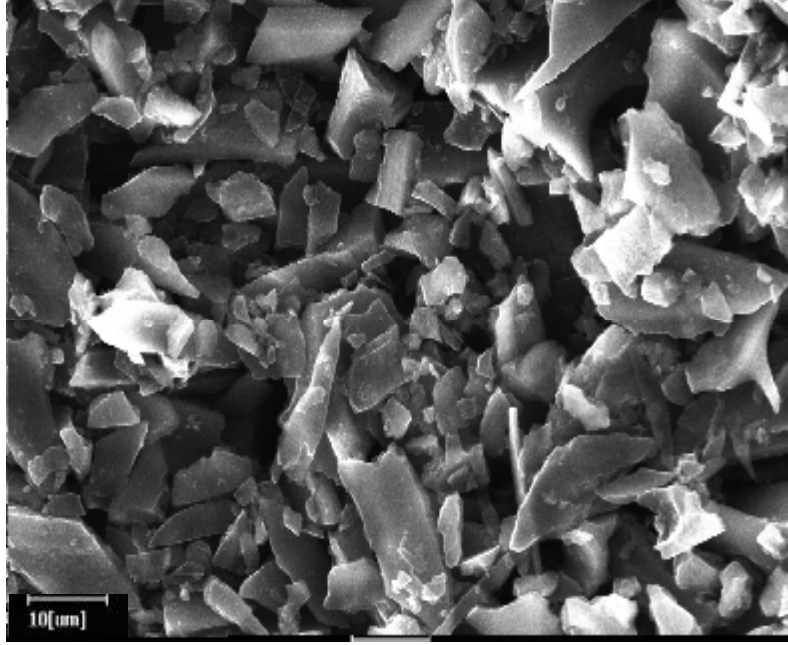
4.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri

Şekil 4.16. da paslanmaz çelik tabanlığının SEM görüntüsü verilmiştir. Paslanmaz çelik tabanlığının SEM görüntüsünde yüzeyde sadece zımpara izleri görülmektedir.

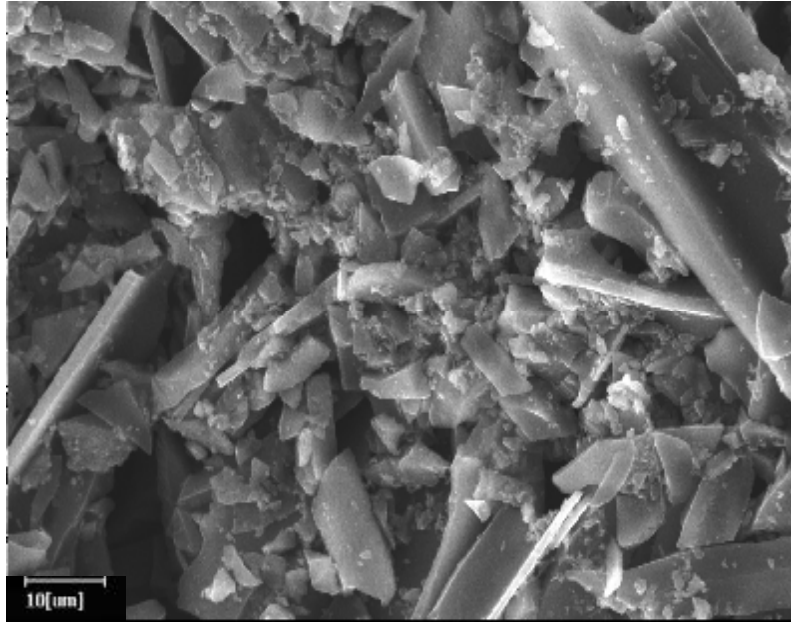


Şekil 4.16. Paslanmaz çelik tabanlığının SEM görüntüsü.

Şekil 4.17. de paslanmaz çelik tabanlık üzerinde 125°C sıcaklıkta 4 gün bekletildikten sonra hazırlanan jel elektrotun SEM görüntüsü verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi gözenekli bir yapı oluşmaktadır. MoO_3 içermeyen elektrotun yüzeyinde ufak partiküllerden oluşan üst süte istiflenmiş yapı görünmektedir.



Şekil 4.17. jel elektrotun SEM görüntüsü

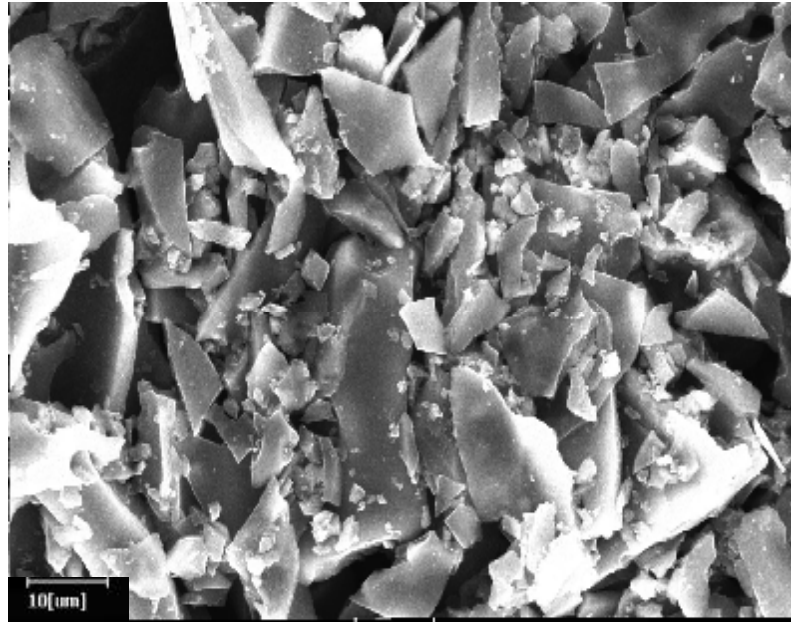


Şekil 4.18. jel/MoO₃ elektrotunun SEM görüntüsü.

MoO₃ sıcaklık uygulaması yapılmadan hazırlanan jel/ MoO₃ elektrotunun SEM görüntüsü Şekil 4.18 de verilmektedir. Elektrotlarda jel içerisine MoO₃ eklenmesi ile SEM görüntülerinde yapı değişmektedir. Jel/MoO₃ elektrotunun SEM

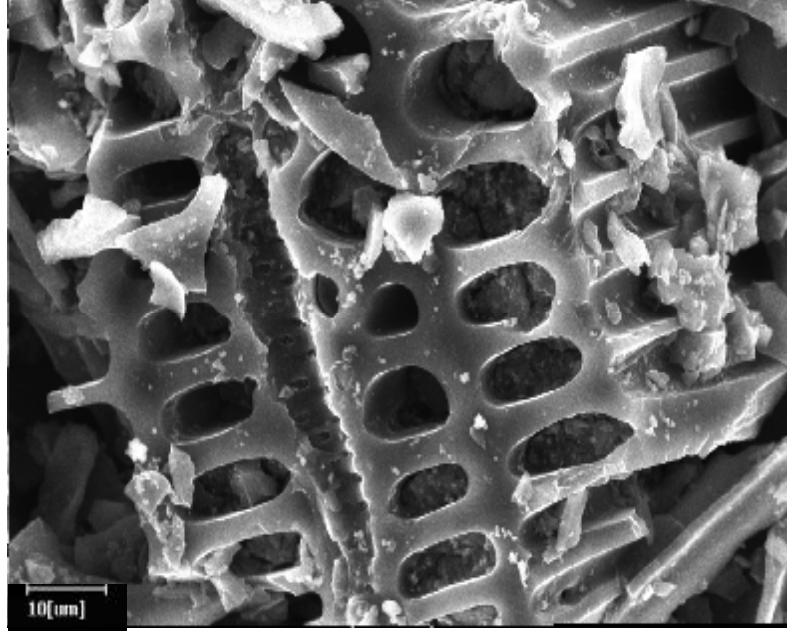
görüntüsü incelendiğinde yapıların birbirleri üzerinde kompakt şekilde istiflediği, ayrıca yüzeyin gözenekli olduğu görülmektedir.

Jel/MoO₃ (500°C, 5 saat) elektrotunun SEM görüntüsü Şekil 4.19. de verilmektedir. Jel/MoO₃ (500°C, 5 saat) ile Jel/MoO₃ elektrotunun SEM görüntüsü karşılaştırıldığında jel/MoO₃ (500°C, 5 saat) yüzeydeki gözenekli yapının artığı ve yapının daha parlak olduğu gözlenebilmektedir.

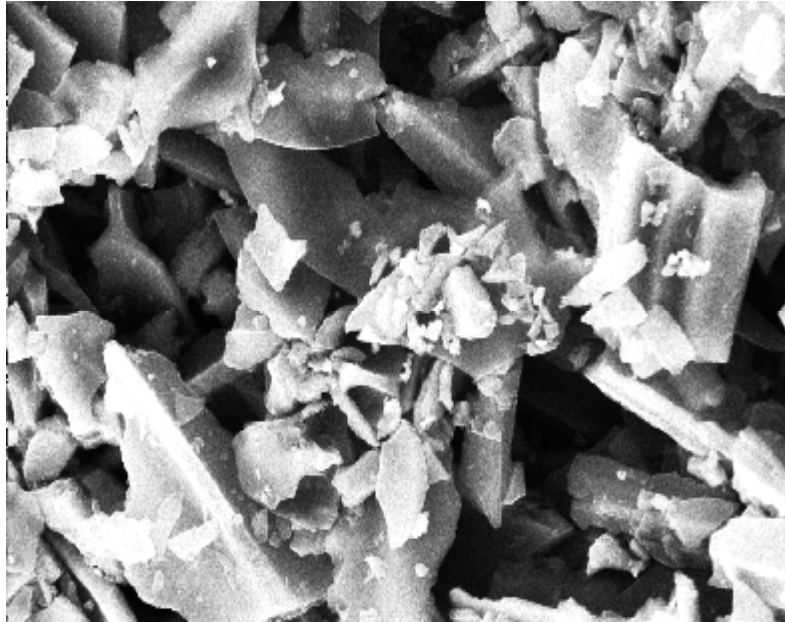


Şekil 4.19. jel/MoO₃ (500°C, 5 saat), elektrotunun SEM görüntüsü.

Şekil 4.20. de jel/MoO₃ (500°C, 8 saat), elektrotunun SEM görüntüsü verilmektedir. Jel/MoO₃ (500°C, 8 saat) elektrotunun yüzeyin homojen şekilde oluşmuş gözenekli yapı SEM görüntüsünden görülebilmektedir. Jel/MoO₃ (500°C, 8 saat) elde edilen gözenekli yapı sayesinde Li_xO_x türlerin yüzeyde diğer elektrotlara göre daha fazla oluşmasına katkı sağladığı söylenebilir. Jel/MoO₃ (500°C, 8 saat) elektrotunun SEM görüntülerinden elde edilen gözenekli yapısı dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans ölçümleriyle uyumaktadır.



Şekil 4.20. jel/MoO₃ (500°C, 8 saat), elektrotunun SEM görüntüsü.



Şekil 4.21. jel/MoO₃ (15 saat) elektrotunun SEM görüntüsü.

Şekil 4.21. de jel/MoO₃ (500°C, 15 saat) elektrotunun SEM görüntüsü verilmektedir. Jel/MoO₃ (15 saat) elektrotunun yüzeyindeki gözeneklilik jel/MoO₃ ve

jel/MoO₃ (500°C, 5 saat) göre artmış olmasına rağmen, jel/MoO₃ (500°C, 8 saat) elektrotuna göre yüzey yapısının bozulduğu görülmektedir.

MoO₃ kül fırınında 500°C de 8 saat bekletilerek hazırlanan jel elektrotların gözenekli yapı oluşturduğu, artan ve azalan bekleme sürelerinde ise gözenekli yapının değiştiği SEM görüntülerinden belirlenmiştir. Hazırlanan elektrotlarda uygulanan işlemlerin MoO₃ in katalitik özelliğinin ve elektrotun gözenekliliğini etkilediği görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Lityum hava pillerinde katodik tepkime oksijen indirgenmesi için katot katalizörü olarak paslanmaz çelik tabanlılık üzerinde jel ve jel MoO_3 katalizörü oluşturulmuştur. Hazırlanan elektroların katalitik etkinlikleri, oksijen atmosferinde LED çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri, elektokimyasal impedans spektroskopisi ve katodik polarizasyon eğrisi ile belirlenmiştir. Elektrotların yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır. Elde edilen deney sonuçlarına göre;

- Ø Paslanmaz çelik tabanlılık üzerine sürülen jel elektrotta katodik tepkimede akım değerleri artmıştır .
- Ø Jel içerisine eklenen MoO_3 katalizörünün etkisini artırmak için $500\text{ }^\circ\text{C}$ de 5, 8, 15 saat bekletilmiştir. Yapılan dönüşümlü voltametri, EIS ve katodik polarizasyon ölçümlerine göre en uygun elektrotun, MoO_3 $500\text{ }^\circ\text{C}$ de 8 saat bekletilerek hazırlanmış jel elektrotun olduğu bulunmuştur.
- Ø Jel/ MoO_3 (8 saat) elektrotun katalizör içermeden hazırlanan elektroda göre voltamogramlarında daha yüksek pik akımı elde edilmiştir.
- Ø EIS sonuçlarına göre katalizörlü elektrotun direnci diğer elektrotlara göre düşük olduğu tespit edildi.
- Ø Katodik polarizasyon eğrilerinden, oksijen indirgenmesi sonucu oluşan Li_xO_x türlerinden kaynaklanan akım artışı jel/ MoO_3 elektrotta daha yüksek olmaktadır.
- Ø SEM ile görüntülerinde, paslanmaz çeliğin yüzeyi düz bir yapıya sahip iken, hazırlanan katalizörlü ve katalizörsüz elektrotlarda gözenekli yapılar oluşmuştur. Farklı sürelerde hazırlanan katalizörlü elektrotlarda ise homojen ve gözenekli yüzeyin MoO_3 500°C de 8 saat bekletilerek hazırlanan elektrot olduğu görülmektedir.

Verimi ve kapasitesi yüksek lityum hava pilli elde etmek için katot materyalinin elektro katalitik etkisi ve gözenekli yapısı önemlidir. MoO_3 500°C de 8 saat bekletilerek hazırlanan jel elektrotun gözenekli yapısı ve oksijen

indirgenmesinde gösterdiği katalitik etki nedeniyle lityum hava pil hücrelerinde katot olarak kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ABRAHAM K.M., JIANG Z., 1996. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *Journal of the Electrochemical Society*,143:1– 5.
- ARUMUGAM D., KALAIĞNAN G.P., 2010. Synthesis and electrochemical characterization of nano- CeO_2 -coated nanostructure LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochemical Acta*, 55: 8709-8716.
- ARUMUGAM D., KALAIĞNAN G.P., 2011. Electrochemical characterizations of surface modified LiMn_2O_4 cathode materials for high temperature lithium battery applications. *Thin Solid Films* 520: 338-343.
- BEATTIE S.D., MANOLESCU D.M., BLAIR S.L., 2009. High capacity lithium-air cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 156: A44– A47.
- BERNANDES, A.M., ESPINOSA, D.C.R., TENORIO, J.A.S., 2004. Recycling of batteries:a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, 130: 291-298.
- CHITHAMBARARAJ A., BOSE C.A., 2011 Investigation on structural, thermal, optical and sensing properties of meta-stable hexagonal MoO_3 nanocrystals of one dimensional structure. *Beilstein Journal of Nanotechnology*,2:585-592.
- DENG C., ZHANG S., GAO Y., WU B., MA L., SUN Y.H., FU B.L., WU Q., LIU F.L., 2012. Synthesis and improved properties of nanostructured $\text{Li}_2\text{MnSO}_4/\text{C}$ via a modified sol-gel method. *International Journal of Electrochemical Science*,7: 4559-4566.
- DOBLEY A., DICARLO J., ABRAHAM K.M., 2004. Non-aqueous lithium– air batteries with an advanced cathode structure. *The Proceedings of the 41st Power Sources Conference*.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif akım (a.c) yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi. *Doğa*, 3: 100– 111.
- ERBİL, M., 2004. Korozyon hızının ac impedans tekniği ile ölçümü ve uygulamaları. *Korozyon*, 12: 25– 30.

- GLUSHENKOV A.M., HASSAN M.F., STUKACHEV V.I., GUO Z., LIU H.K., KIERKEGAARD, S., 2007. Eu battery directive, charging up the batteries: squeezing more capacity and power into the new eu battery directive. *Computer Law & Security Report*, 23: 357-364.
- HAMLEN R.P., ATWATER T.B., LINDEN D., REDDY T., 2001. *Handbook of Batteries*, third ed. McGraw Hill, New York, USA, 38.
- KICHAMBAREA P., KUMARB J., RODRIGUESA S., KUMARB B., 2011. Electrochemical performance of highly mesoporous nitrogen doped carbon cathode in lithium- oxygen batteries. *Journal Power Sources*, 196: 3310-3314.
- KIM, D.S., SOHN, J.S., LEE, C.K., LEE, J.H., HAN, K.S., LEE, Y.I., 2004. Simultaneous separation and renovation of lithium cobalt oxide from the cathode of spent lithium ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 132, 145-149.
- KIM H.U., SONG J., MUMM D.R., SONG M.Y., 2011. Effects of Zn or Ti substitution for Ni on the electrochemical properties of LiNiO₂. *Ceramics Internation*, 37: 779-782.
- KUBOKI T., OKUYAMA T., OHSAKI T., TAKAMI N., 2005. Lithium- air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *Journal Power Sources*, 146: 766– 769.
- LAOIRE C.Ó., MUKERJEE S., ABRAHAM K.M., PLICHTA E.J., HENDRICKSON M.A., 2010. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *Journal of Physical Chemistry C* 114: 9178-9186.
- LI Y., WANG J., LI X., LIU J., GENG D., YANG J., LI R., SUN X., 2011. Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium-oxygen batteries. *Electrochemistry Communications*, 13: 668-672.
- LU Y.C., XU Z.C., GASTEIGER H.A., CHEN S., HAMAD-SCHIFFERLI K., SHAO-HORN Y., 2010. O₂ electrocatalysis for rechargeable li-air batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 132: 12170– 12171.

- MARKEVICH E., SHARABI R., HAİK O., BORGEL V., SALİTRA G., AURBACH D., SEMRAU G., SCHMİDT M.A., SCHALL N., STİNNER C., 2011. Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO(4) and LiFePO(4) olivines. *Journal Power Sources*, 196: 6433- 6439.
- MİCHALSKA M., LİPİŃSKA L., MİRKOWSKA M., AKSİENİONEK M., DİDUSZKO R., WASIUCİONEK M., 2011. Nanocrystalline lithium–manganese oxide spinels for li-ion batteries sol-gel synthesis and characterization of their structure and selected physical properties. *Solid State Ionics*, 188: 160-164.
- MİZUNO, F., NAKANİSHİ, S., KOTANİ, Y., YOKOİSHİ, S., IBA, H., 2010. Rechargeable li-air batteries with carbonate-based liquid electrolytes. *Electrochemistry* 78: 403– 405.
- NİSHİ Y., 2001. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *Journal of Power Sources*, 100: 101-106.
- ÖZTÜRK, M., 2007. PİL/Akú kullanımı ve atık piller ile akülerin zararları. Çevre ve Orman Bakanlığı, <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler/piller.pdf> Erişim Tarihi: 15.11.2007.
- SCROSATİ B., 2000. Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochimica Acta*, 45: 2461-2466.
- SCROSATİ B., PANERO S., REALE P, SATOLLİ D., AIHARA Y, 2001. Investigation of new types of lithium-ion battery materials. *Journal of Power Sources*, 4562: 1-8.
- SONG M.K., PARK S., ALAMGİR F.M., CHO J., LIU M., 2011. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering*, 72: 203-252.
- ŞAHAN H., GÖKTEPE H., PATAT Ş., ÜLGEN A., 2010. Effect of the Cr₂O₃ coating on electrochemical properties of spinel LiMn_2O_4 as a cathode material for lithium battery applications. *Solid State Ionics*, 181: 1437.

- TARASCON, J. M.; GUYOMARD, D., 1994. New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon lithium cells. *Solid State Ionics*, 69: 293– 305.
- THACKERAY M. M., 1997. Manganese oxides for lithium batteries. *Solid State Chemistry*, 25: 1-71.
- VISCO, S. J.; NIMON, Y. S. 2007. Li/air non-aqueous batteries. U.S.Patent Application, 1156-2883.
- WANG, S., 2006. Cobalt—its recovery, recycling, and application. *cobalt: winning. Recycling and Applications*, 47-50.
- WANG, R.C., LIN, Y.C., WU, S.H., 2009. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 99: 194-201.
- WANG G. X., BRADHURST D. H., DOU S. X., LIU H. K., 1999. Improvement of Electrochemical Properties of The Spinel LiMn_2O_4 Using a Cr Dopant Effect. *Solid State Ionics*, 120: 95-101.
- WAKIHARA M, 2001.Recent developments in lithium ion battery. *Materials Science and Engineering*, R33: 109-134.
- WU F., LU H., SU Y., LI N., BAO L., CHEN S., 2010. Methods for promoting electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40: 783.
- XU, J., THOMAS, H.R., FRANCIS, R.W., LUM, K.R., WANG, J., LIANG, B., 2008. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 177: 512– 527.
- XU K., 2004. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.*, 104: 4303– 4418.
- ZHANG, P., YOKOYAMA, T., ITABASHI, O., SUZUKI, M.T., INOUE, K., 1998. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 47: 259-271.
- ZHANG, Q., LU, J., SAITO, F., NAGATA, C., ITO, Y., 2000. Room temperature acid extraction of Co from $\text{LiCo}_0.2\text{Ni}_0.8\text{O}_2$ scrap by a mechanochemical treatment. *Advanced Powder Technology*, 11: 353– 359.

- ZHANG D., FU Z., WEI Z., HUANG T., YU A., 2010. New development of key materials for high-performance lithium-air batteries. *Journal Electrochemistry Society*, 157: A362– A365.
- ZHENG J.P., LIANG R.Y., HENDRICKSON M., PLICHTA E.J., 2008. Theoretical energy density of li– air batteries. *Journal Electrochemical Society*, 155: A432 - A437.
- ZHU C., YANG C., YANG W.D., HSIEH C.Y., YSAI H.M., CHEN Y.S., 2010. Phase structure, microstructure and piezoelectric properties of perovskite $(\text{K}_{0.5} \text{Na}_{0.5})_{0.95} \text{Li}_{0.05} \text{NbO}_3 \text{Bi}_{0.5} (\text{K}_{0.15} \text{Na}_{0.85})_{0.5} \text{TiO}_3$ lead-free ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 496: 313-319.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Kırklareli' nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Plevne İlköğretim Okulu' nda, lise öğrenimini Babaeski Anadolu Lisesi' nde tamamladı. 2007 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nden 2011 yılında mezun oldu. 2011 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.