

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Murat FARSAK

**LİTYUM HAVA PİLLERİ İÇİN KARBON TEMELLİ GÖZENEKLİ KATOT
MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2015

ÖZ

DOKTORA TEZİ

LİTYUM HAVA PİLLERİ İÇİN KARBON TEMELLİ GÖZENEKLİ KATOT MALZEMESİ GELİŞTİRİLMESİ

Murat FARSAK

**ÇUKUROVA UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ**

Danışman : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2015, Sayfa: 75
Jüri : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Hamide KAVAK
: Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN
: Doç. Dr. Gülşen Avcı

Bu çalışmada, lityum hava pillerinde katalizör olarak kullanmak için sol-jel yöntemi ile Li, Cu içeren katalizörler hazırlanmıştır. Elektriksel iletkenliği artırmak için hazırlanan katalizörlere karbon tozu eklenmiştir. Katalizörler, farklı glisin miktarları, lityum ile bakırın farklı mol oranları kullanılarak hazırlanmıştır. LiCu 600 °C de kalsine edilerek gözenekli oksit elektrotlar (LiCuO) oluşturulmuştur. Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, potansiyodinamik polarizasyon eğrisi teknikleri ile elektrotların etkinlikleri belirlenmiştir. Pil performans testleri, para tipi test hücresinde ve MTI pil test hücresinde, hazırlanan kompozitlerin katot hücresine yerleştirilmesi ile şarj deşarj eğrileri alınarak belirlenmiştir. Yüzey morfolojisi, gözenek yapısı ve partikül büyüklüğü XRD, XRF, SEM, TEM ve BET analizleri ile belirlenmiştir. En etkin katalizör jel@LiCuO'de 493 mA sa/g olarak elde edilirken, farklı seperatörlerin ve gaz difuzyon tabakasının kullanılması sonucu para tipi pil hücresi içerisinde kapasite 987 mA sa/g olarak elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sol-jel yöntemi, Kalsinasyon işlemi, Lityum hava pili, Katalizör, Oksijen indirgenme reaksiyonu

ABSTRACT

PhD THESIS

IMPROVED A CARBON BASED POROUS CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM AIR BATTERIES

Murat FARSAK

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Year: 2015, Pages: 75
Jury : Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
: Prof. Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Hamide KAVAK
: Assoc. Prof. Dr. Abdullah Ali GÜRTEK
: Assoc. Prof. Dr. Gülşen AVCI

In this study, catalysts of Li, Cu containing composites were prepared with sol-gel method to use in lithium air batteries. Carbon powder was added catalysts to increase electrical conductivity. Different glycine amounts and mol ratios of lithium-copper were added in catalysts to prepare the catalysts. Porous oxide electrodes were made after LiCu calcined at 600 °C. Catalytic efficiency of electrodes was investigated using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and current-potential curves techniques. Battery performance tests was measured using prepared catalysts as cathode at coin cell and MTI battery cells. It is investigated that, change of surface morphology, pore structure and particle size using XRD, XRF, SEM, TEM ve BET analyzes after calcinations process. The all conditions were performed with battery tests. The most effective catalyst was procured by preparing lithium-copper oxide containing catalyst, which has 493 mA h/g. The capacity was improved as 987 mA h/g using gas diffusion layer and different seperators in a coin cell.

Keywords: Sol-gel method, Calcinations process, Lithium air batteries, Catalyst, Oxygen reduction reaction

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince her konuda yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve hocam Sayın Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora Tez İzleme Komitesi üyesi Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI ve Prof. Dr. Hamide KAVAK' a teşekkür ederim. Kişisel gelişimime sağladığı katkılardan dolayı Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar imkânlarını kullanmam konusunda sonsuz destek veren ve çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunlarda maddi manevi her anlamda desteğini ve zamanını esirgemeyen Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Abdullah Ali GÜRTEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezim süresince her türlü imkânını kullandığım Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, Osmaniye Korkut Ata Üniversitesine ve yönetimine, bilgilerinden fazlasıyla yararlandığım ve sayesinde çok fazla deneyim kazandığım Doç. Dr. Mustafa KELEŞ' e, Doç. Dr. Halil Zeki GÖK'e, Yrd. Doç. Dr. Hülya KELEŞ' e, Arş. Gör. Dr. İdris KARAKAYA' ya, Arş. Gör. Dr. Mustafa Kemal YILMAZ'a ve deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Esra TELLİ, Dr. Ayşe ONGUN YÜCE'ye, doktora öğrencileri Sevim AKGÜL ve Fatih TEZCAN' a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük payı olan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ' a minnetlerimi sunarım.

Çalışmamıza finansal destek veren Çukurova Üniversitesi Araştırma fonu (Proje No:FEF2013D9) ve TUBİTAK'a (Proje No:112T532) çok teşekkür ederim.

Son olarak saygıdeğer aileme, eşim Berna FARSAK ve kızım Hüma Deniz FARSAK' a anlayışlarından, manevi desteklerinden ve gösterdikleri fedakârlıklardan dolayı sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Pil Çeşitleri	2
1.1.1. Kimyasal (Şarj Edilemeyen) Piller	3
1.1.1.1. Alkali Piller	3
1.1.1.2. Çinko Karbon Pilleri (ZnC)	4
1.1.1.3. Alkali Manganez Pilleri (AlMn)	4
1.1.1.4. Çinko Hava Pilleri	4
1.1.1.5. Gümüş Oksit Pilleri (AgO)	4
1.1.1.6. Cıva-Oksit Pilleri	4
1.1.2. Kimyasal (Şarj Edilebilir) Piller	5
1.1.2.1. Kurşun Asit Pilleri (Aküler)	5
1.1.2.2. Nikel-Kadmiyum Pilleri	5
1.1.2.3. Nikel Metal Hidrit Pilleri (NiMH)	5
1.1.2.4. Lityum İyon Pilleri	5
1.1.2.5. Lityum Polimer Pilleri (Li Polimer)	6
1.1.2.6. Lityum Hava Pilleri	7
1.2. Lityum Hava Pilinin Avantaj ve Dezavantajları	11
1.3. Lityum Hava Pillerinde Katotta Olması Gereken Özellikler	11
1.4. Elektrolitler	12
1.4.1. Sulu Elektrolitler	13
1.4.2. Susuz Organik Elektrolitler	14
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	17
3. MATERYAL ve METOD	25

3.1. Materyal	25
3.1.1. Pil Sistemi ve Bileşenleri.....	25
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Paslanmaz Çelik Tabanlıkların Hazırlanması	27
3.2.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması	27
3.2.2.1. Jel Oluşturma	27
3.2.2.2. Jel Karışımının Lityum ve Metal Tuzu İle Hazırlanması	28
3.2.2.3. Lityum/Metal Katalizörlerinin Hazırlanması.....	29
3.2.2.4. Gaz Difüzyon Tabakasının Hazırlanması	29
3.2.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler	30
3.2.2.6. Katalizörlerin Karakterizasyonu	30
3.2.2.7. Deşarj ve Şarj Eğrileri.....	31
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	33
4.1. Dönüşümlü Voltamogramlar.....	33
4.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri	44
4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	45
4.4. SEM Görüntüleri	51
4.5. XRD Analizleri	52
4.6. BET Analizleri	53
4.7. TEM Analizleri	55
4.8. Pil Testleri	55
4.8.1. Şarj-Deşarj Eğrileri.....	55
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Tablo 1. SS tabanlı, jel@Li, jel@LiCuO katalizörlerin EIS parametreleri	48
---	----

Şekil 1.1. Lityum hava pilleriyle uygulanabilir enerji ve enerji depolama teknolojilerindeki güç yoğunluklarının Ragone gösterimi ile karşılaştırılması (Padbury ve Zhang, 2011)	8
Şekil 1.2. Lityum hava pilinin dolması ve boşalması.....	9
Şekil 1.3. Lityum hava pillerinin dört farklı elektrolit çeşidine göre gösterimi	13
Şekil 1.4. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri.....	15
Şekil 3.1. Pil hücresi için elektrolit ve gaz giriş bölgesi (1), akım toplayıcı ve katot bölgesi (2), akım toplayıcı, referans ve anot bölgesi (3).....	26
Şekil 3.2. 140°C glisin eklenerek hazırlanan karışım	28
Şekil 3.3. LiNO ₃ ve CuCl ₂ ile hazırlanan karışım (a), 80 °C’de 6 saat ısıtıldıktan sonra (b).	29
Şekil 3.4. Para tipi pil hücrelerinin temsili görüntüsü.....	32
Şekil 3.5. Hazırlanan pil hücresinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 4.1. Metalik lityum referans ile LED çözeltisinde paslanmaz çelik elektrotta 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	34
Şekil 4.2. Ag/AgCl referans ile LED çözeltisinde paslanmaz çelik elektrotta 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	34
Şekil 4.3. Pt referans ile LED çözeltisinde paslanmaz çelik elektrotta 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	35
Şekil 4.4. Li ve Cu ile hazırlanan elektrotta LED çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram	36
Şekil 4.5. LED çözeltisi içerisinde jel (o), jel/Li (I), jel/LiCu(¨) ve jel/LiCu-C(n) elektrotların 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları	38
Şekil 4.6. Değişik miktarlarda [0,2g(I); 0,5g(n); 1,0g(o) ve 5,0g(¨)] glisin içeren jel karışımları ile hazırlanan jel/LiCu elektrotun LED çözeltisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	39

Şekil 4.7.	LED çözeltisinde $\text{LiNO}_3:\text{CuCl}_2$ oranları 1.0:1.5 (l), 1.5:1.0 (n), 1.0:1.0 (o), 1.0:2.0 (''), olan katalizörlerden oksijen ortamında 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar	40
Şekil 4.8.	Kalsine edilmeden ('') ve kalsine edilmiş (j) sol gel metodu ile hazırlanan jel/LiCu elektrotların LED çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile voltamogramları	41
Şekil 4.9.	Sol-jel metodu ile hazırlanan jel/LiCuO katalizörünün 1 gün(j), 2 gün(n), 3 gün('') ve 4 gün(l) etüvde $125 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de beklemesi ile hazırlanan elektrotun LED çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	42
Şekil 4.10.	Bakır ve lityum tuzlarının 1,0:1,5 sabit mol oranında, derişimleri artırılarak [1(j), 2,5(l), 5(□) ve 10(n) kat] hazırlanan jel/LiCuO elektrotun LED çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	43
Şekil 4.11.	SS elektrot(- - -), jel@Li (....) ve jel@LiCuO (—) katalizörlerin 1 mV s^{-1} tarama hızında, oksijen gazı altında elde edilen katodik akım-polarizasyon eğrileri.....	45
Şekil 4.12.	SS tabanlılık (o), jel@Li (Δ), jel@LiCuO (\bullet) elektrotların LED çözeltisinde oksijenli ortamda açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist(a), Bode (b) ve faz açısı-frekans (c) eğrileri.....	47
Şekil 4.13.	SS tabanlılık, jel@Li, jel@LiCuO katalizörlerin deneysel verilerini düzenlemek için kullanılan eşdeğer devre modeli	48
Şekil 4.14.	LED çözeltisi içinde, jel/LiCuO elektrotun açık devre potansiyelinde (l) ve farklı potansiyelerde $-1,7 \text{ V}(\text{'})$; $-1,0 \text{ V}(\text{n})$ elde edilen Nyquist (a), Bode (b), faz açısı-frekans (c) eğrileri.....	50
Şekil 4.15.	Paslanmaz çelik (a) ve jel (b) elektrotun SEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.16.	Kalsinasyon öncesi Jel@LiCu (a) ve kalsinasyon sonrası jel@LiCuO (b) katalizörlere ait SEM görüntüleri	51
Şekil 4.17.	Kalsinasyon öncesi Jel@LiCu (a), kalsinasyon sonrası jel@LiCuO XRD sonuçları.....	53

Şekil 4.18. CuO in 600 °C de 6 saat kalsine edilmesiyle hazırlanan jel@LiCuO katalizörünün N ₂ adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi	54
Şekil 4.19. Jel@LiCuO katalizörünün 50 nm (a) ve 100 nm (b) yakınlıktan ölçülmüş TEM görüntüleri	55
Şekil 4.20. LED çözeltisinde 0,029 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda jel@LiCuO toz katalizör ile elde edilen şarj-deşarj eğrileri 1. (—) ve 2. (- - -) döngü.....	56
Şekil 4.21. LED çözeltisinde 0,029 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda jel@LiCuO pelet katalizör ile elde edilen şarj-deşarj eğrileri 1. (—) ve 2. (- - -) döngü.....	57
Şekil 4.22. LED çözeltisinde 0,029 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda jel@LiCuO pelet katalizörün 125°C de etüvde 1 gün bekletildikten sonra alınan şarj-deşarj eğrileri 1. (—) ve 2. (- - -) döngü.....	58
Şekil 4.23. LED çözeltisinde 0,029 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda jel@LiCuO toz (- - -), jel@LiCuO pelet (...) ve sıcaklık uygulamalı jel@LiCuO pelet (—) katalizörlerindeşarj-kapasite eğrileri.....	59
Şekil 4.24. LED çözeltisinde 0,029 mA cm ⁻² (—), 0,071 mA cm ⁻² (...) ve 0,143 mA cm ⁻² (- - -) akım yoğunluklarındaki 125°C' de 1 gün bekletilmiş jel@LiCuO pelet katalizöründeşarj-kapasite eğrileri.....	60
Şekil 4.25. LED çözeltisinde 0,05 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda nikel köpük üzerinde jel@LiCuO (—) ve jel@LiCu (- - -) katalizör ile elde edilendeşarj eğrileri.....	61
Şekil 4.26. LED çözeltisinde 0,05 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda nikel köpük üzerinde jel@LiCuO katalizörün para tipi hücre içerisinde Whatman GF/D ve PTFE membra nları ile elde edilendeşarj eğrileri	63

SİMGELER ve KISALTMALAR

XRD	: X-ışını kırınım
XRF	: X-ışını floresesans
BET	: Braunauer-Emmett-Teller
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
DV	: Dönüşümlü voltametri
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopisi
PVDF	: Poliviniliden florür
NMP	: N-metil-2-prolidon
PTFE	: Poli(1,1,2,2-tetrafloroetilen)
LED	: Lityum karbonat, etilen karbonat, dimetil karbonat

1. GİRİŞ

Dünya genelinde nüfusun hızla artması, teknolojinin sürekli gelişmesi ve ülkeler arası ilişkilerin enerji stratejilerine bağlılığı, enerji üretimini önemli hale getirmiştir. Gerekli enerjinin yenilenemez fosil yakıtlardan karşılanması, hem çevreye olumsuz etkileri hem de rezervlerin kısıtlı olması nedeniyle, alternatif enerji kaynaklarının arayışına neden olmuştur. Bu arayış; çevreye zarar vermeyen, petrole bağımlılığı ortadan kaldıracak ve enerji üretim verimliliği yüksek olan yakıt pillerinin bulunmasını sağlamıştır. Alışıla gelmiş elektrik üretim sistemleri yakıtın içindeki enerjiyi elektriğe dönüştürmek için ilk olarak yanma reaksiyonunu kullanır. Yanma reaksiyonunun verimli bir şekilde gerçekleşmesi için yakıtın ve oksitleyicinin (oksijen) tam olarak karışması gerekir. Bundan sonra elektrik enerjisi üretilene kadar bir dizi ara işlem gereklidir. Her ara işlem enerji kaybına yol açar dolayısıyla verimi düşürür. Bir yakıt hücresinde ise yakıtın enerjisinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi mümkündür. Yakıt ile oksitleyici farklı bölmelerde yer alırlar, alışıla gelmiş üretim sistemlerinden farklı olarak karışmazlar. Birleşmeleri ancak bu bölmeler arasındaki iyon ve elektron aktarımı ile gerçekleşir. Yakıt hücresi, yakıtın enerjisini elektrokimyasal reaksiyon sayesinde doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür.

Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal sistemlerdir. 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 sistemlerdir. 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 piyasaya yeni çıkan elektrik ile çalışan taşıtların yaygınlaşması açısından

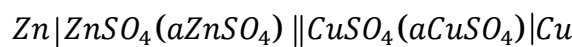
önemlidir. Piller özellikle lityum piller son yıllarda birim kütle başına enerji kapasitesi açısından öne çıkmaktadır. Lityum piller, lityum iyon piller, lityum polimer piller ve lityum hava pilleri olarak sınıflandırılmaktadır. Lityum hava pilleri anotta, depoladığı enerjiyi kullanması, katot da ise dışarıdan hava gönderilerek enerji üretmesi açısından ilgi çekici sistemleri oluşturmaktadır.

1.1. Pil Çeşitleri

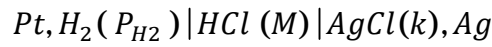
Değişik pil sistemlerini, amacına bakmaksızın başlıca iki sınıfta incelemek olanaklıdır. Bir; pil anot ve katottan oluşur ve iki; elektrotta yürümesi olası tepkimelere ait dengeler pil potansiyelini belirler. Bu tepkimelerin yürümesi yani dengelerin bozulması halinde sistem elektrik akımı üretir (Erbil,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

Bilindiği gibi elektrokimyasal tepkimeler, kimyasal reaksiyon esnasında elektron transferi gerçekleştiren sistemlerdir. Bu nedenle iki elektrotta da farklı kimyasal dönüşümün gerçekleştiği ‘kimyasal piller’ olarak adlandırılır. Diğer taraftan, elektrot potansiyelleri çözeltilerdeki iyon derişimine bağlı olduğundan, aynı bir elektrotun, çözelti derişimi farklı olan birbirine temas halindeki hücrelerde kullanılması ile 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 elektrokatalitik 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.



Taşımasız 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 çözeltilisinde, elektrotlardan biri anyona karşı tersinirken diğzerinin 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 taşımasız kimyasal pilin farklı elektrolit derişimleriyle hazırlanıp, bu iki pilin metalik bir bağlantıyla birleştirilmesiyle taşımasız derişim pili elde edilir.

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

1.1.1. Kimyasal (Şarj Edilemeyen) Piller

1.1.1.1. Alkali Piller

Radyo ve saat gibi düşük oranda enerji tüketen aletlerde, çok verimli şekilde kullanılır. Alkali piller yanlış kullanıldığı veya hasar gördüğü zaman, pil içindeki alkali madde sızar ve ellere veya göze temas ettiğinde yanmasına neden olur (Öztürk, 2005).

1.1.1.2. Çinko Karbon Pilleri (ZnC)

Çinko karbon pilleri öncelikle uzun süreli pil ömrü gerektirmeyen cihazlar için tercih edilmektedir (Bernardes ve ark, 2004).

1.1.1.3. Alkali Manganez Pilleri (AlMn)

Piller düğme tip boyutlarından birkaç kilograma ulaşan endüstri türlerine kadar üretilmektedir.

1.1.1.4. Çinko Hava Pilleri

Piller hava ile temas sonucunda aktif hale geldiklerinden, üzerlerindeki yapışkan folyo söküldükten sonra sınırlı bir depolama ömrüne sahiptirler. Bu nedenle kullanılıncaya kadar pillerin hava ile teması önlenmelidir.

1.1.1.5. Gümüş Oksit Pilleri (AgO)

Oldukça maliyetli hammaddelerin kullanımını gerektiren bu tür piller uzun sürelerle zayıf akımların çekilmesine ihtiyaç duyulan minyatür cihazlarda kullanılır. Bunun en güzel örneği kol saatleridir.

1.1.1.6. Cıva-Oksit Pilleri

Bu pillerin üretimi bazı ülkelerde durdurulmuştur. Genelde düğme hücre tipi pillerdir. Kullanılmış cıva oksit piller tehlikeli atıklar sınıfına girmektedir. Çöp depolama alanlarındaki cıva kaynağının % 88'ini cıva-oksit piller oluşturmaktadır (Öztürk, 2005).

1.1.2. Kimyasal (Şarj Edilebilir) Piller

1.1.2.1. Kurşun Asit Pilleri (Aküler)

Kurşun asit piller otomobillerde, motosikletlerde, botlarda ve çeşitli diğer endüstrilerde, çalışma, aydınlatma ve tutuşturma amacı ile kullanılır.

1.1.2.2. Nikel-Kadmiyum Pilleri

Yüksek orandaki kadmiyum içeriğinden dolayı diğer birçok uygulamalarda yerini nikel metal hidrit pillerine bırakmıştır. Önemli diğer bir dezavantaj birincil alkali mangan ve lityum pillerine nazaran düşük enerji kapasitesine sahip olmalarıdır.

1.1.2.3. Nikel Metal Hidrit Pilleri (NiMH)

Pil sistemi üzerinde yapılan yoğun çalışmalar sonucunda NiMH pillerinin birim hacim esasına göre enerji yoğunlukları NiCd pillerinin çok üzerine çıkartılmıştır fakat üretim maliyetleri Ni-Cd pillerden daha yüksektir (Bernardes ve ark, 2004).

1.1.2.4. Lityum İyon Pilleri

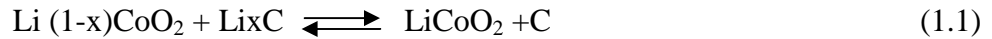
Pil teknolojilerinin geçmişinde lityum kullanılarak yeni bir pil türü geliştirilmesi çalışmaları yoğun bir şekilde yer almıştır. Bugün yüksek enerji yoğunluklarına ihtiyaç duyulan birçok uygulamada lityum iyon pilleri tercih edilmektedir. Lityum iyon pillerinin başlıca kullanım yerleri cep telefonları ve taşınabilir bilgisayarlardır. Endüstriyel türdeki lityum iyon sistemleri ise bu gün elektrikli araçlar için önemli bir enerji kaynağını teşkil etmektedirler. Lityum iyon pilleri NiCd veya NiMH pilleri ile ölçüleri açısından birebir değişken değildir ve pillerin kullanım koşulları ile şarj metotları çok farklıdır.

Diğer tüm pil sistemlerinin aksine, bu pilde aktif maddeler reaksiyona girmez. Bunun yerine lityum iyonları şarj ve deşarj işlemleri esnasında pozitif ve negatif elektrotlar arasında sürekli yer değiştirir.

Lityum iyon pillerinin enerji yoğunluğu büyük ölçüde katoda bağlıdır. En yaygın kullanılan katot kobalt oksittir. Lityum Nikel Kobalt pillerinde 240 Wh /kg seviyelerine kadar enerji yoğunlukları elde edilebilmektedir.

Şarjlı pil sistemleri arasında lityum iyon pilleri kütle ve hacim esasına göre en yüksek enerji yoğunluklarına sahip olan sistemdir. Örneğin bu enerji yoğunluğu standart NiCd pillere nazaran iki kat fazladır. Ayrıca lityum iyon pillerinin mevcut enerji kapasitelerini ileride daha da arttırmak mümkün görülmektedir. Pil potansiyelinin 3,6 V olması çok önemli bir avantajdır. Cep telefonları genellikle tek bir lityum iyon pili ile çalışır. Buna karşılık aynı görevi 1,2 V gerilime sahip 3 adet nikel esaslı pil yapmak zorundadır.

Toplam pil tepkimesi aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir:



1.1.2.5. Lityum Polimer Pilleri (Li Polimer)

Uzun yıllardan beri bilim adamları pillerde kullanılan sıvı haldeki organik elektrolit yerine polimer tipi elektrolit kullanılması ve bu suretle pilde yer alan klasik seperatörün kaldırılması konusunda araştırmalar yapmışlardır. Lityum polimer pilleri diğer şarj edilebilir lityum pillere nazaran kullanılan elektrolit bakımından farklılık gösterir. Lityum polimer sisteminde elektrolit, iletkenliği olmayan ancak iyonların geçişine izin veren plastik türü bir malzemeden yapılmıştır. İyondan elektrik yüklü atomlar veya atom grupları anlaşılır.

Elektrolit içerisine daldırılmış gözenekli klasik seperatör polimer türde bir elektrolitle değiştirilmiş durumdadır. Sıvı elektrolitin olmaması pildeki sızma olayını tamamen kaldırmakta ve metalik bir pil dış kabı kullanımını yerine alüminyum veya diğer tipte metal folyolar kullanılabilir. Katı halde polimer uygulaması da üretimi basitleştirmekte, pil güvenliğini arttırmakta ve ince yapılı pillerin oluşumuna

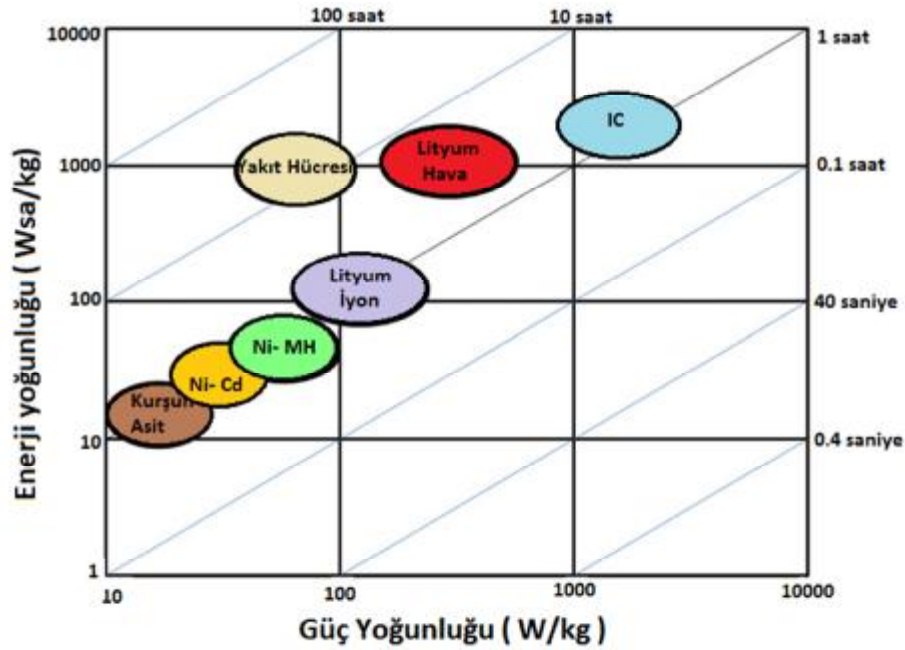
imkân sağlamaktadır. Polimer elektrolit ile kalınlığı 1 mm'yi bulan folyo şeklinde lityum pilleri üretilmiş durumdadır.

Diğer taraftan, kuru haldeki lityum polimer pillerinin iletkenliği oldukça düşüktür. İç direncin yüksek oluşu modern iletişim cihazlarında ihtiyaç duyulan yüksek enerji gereksinimlerini karşılayamaz. Pillerin 60°C veya üstüne ısıtılması durumunda iletkenliği arttırmakla beraber, taşınabilir türdeki böyle bir uygulamanın yapılması mümkün değildir.

Lityum polimer türü pilleri kullanan piyasadaki cep telefonlarının tamamı hibrit türündedir, yani jel şeklinde elektrolit içermektedirler. Dolayısıyla bu tür pillere Lityum iyon polimer denilmesi daha doğru olacaktır. Lityum iyon ve lityum polimer pillerinin özellikleri ve performans verileri benzerdir. Jel halindeki elektrolit ilavesi tamamen iyon iletkenliğinin artırılması amacıyla yapılmaktadır.

1.1.2.6. Lityum Hava Pilleri

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. Şekil 1.1'de günümüzde kullanılan pil türlerinin enerji yoğunlukları verilmiştir (Padbury ve Zhang, 2011). Lityum hava pillerinde güç yoğunluğunun diğer pillere kıyasla fazla olması, 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.



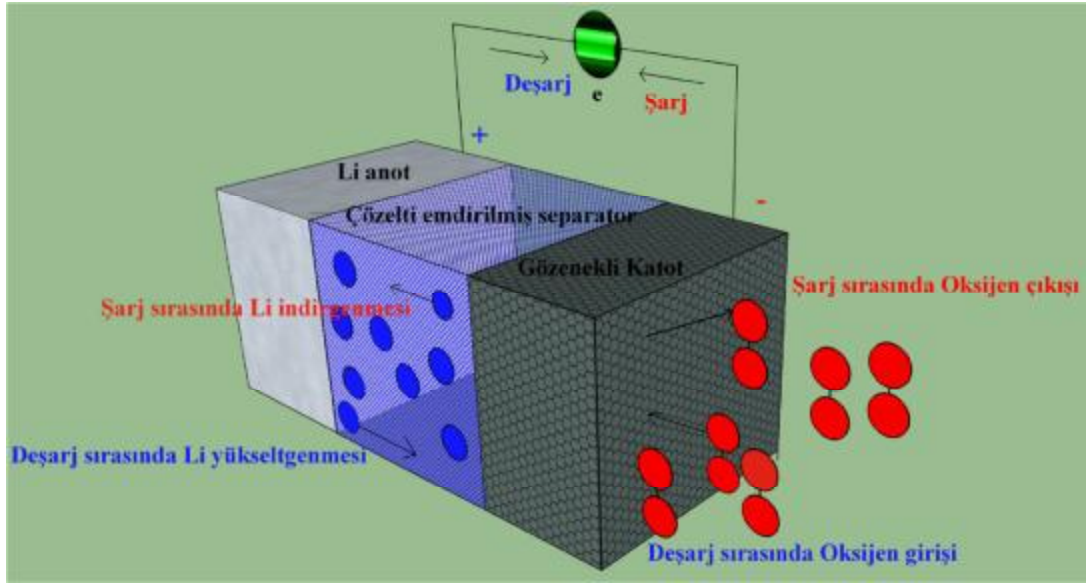
Şekil 1.1. Lityum hava pilleriyle uygulanabilir enerji ve enerji depolama teknolojilerindeki güç yoğunluklarının Ragone gösterimi ile karşılaştırılması (Padbury ve Zhang, 2011)

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.

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 1.2. Lityum hava pilinin dolması ve boşalması

Şekil 1.2’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.

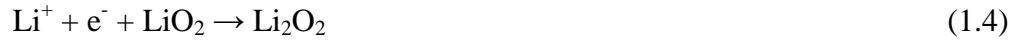
Anottaki yarı reaksiyon aşağıda verilmektedir:



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 indirgemesi 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 indirgenme reaksiyonları aşağıda verilmektedir:

Asidik elektrolit;



Alkali sulu elektrolit;



Sulu ortamda yapılan çalışmalar çok yaygın değildir.

1.2. Lityum Hava Pili nin 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 mA sa/g, alüminyum için 2965 mA sa/g) ile karşılaştırıldığında yüksek kapasiteli (3842 mA sa/g) bir malzemedir. Lityum hava pilleri yüksek miktarda enerji depolayabilir. Teorik olarak kilogram başına 5000 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, 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, katotun gözeneklerini tıkayarak 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 (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. Tepkime 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 1.3'de sistematik olarak gösterilmektedir (Girishkumar ve ark, 2010). 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 görmektedir. Lityum metali, yüksek enerji yoğunluğu için lityum hava pillerinde genellikle anot olarak kullanılmaktadır (Girishkumar ve ark, 2010).

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

Susuz organik elektrolitteki elektrokimyasal reaksiyon;



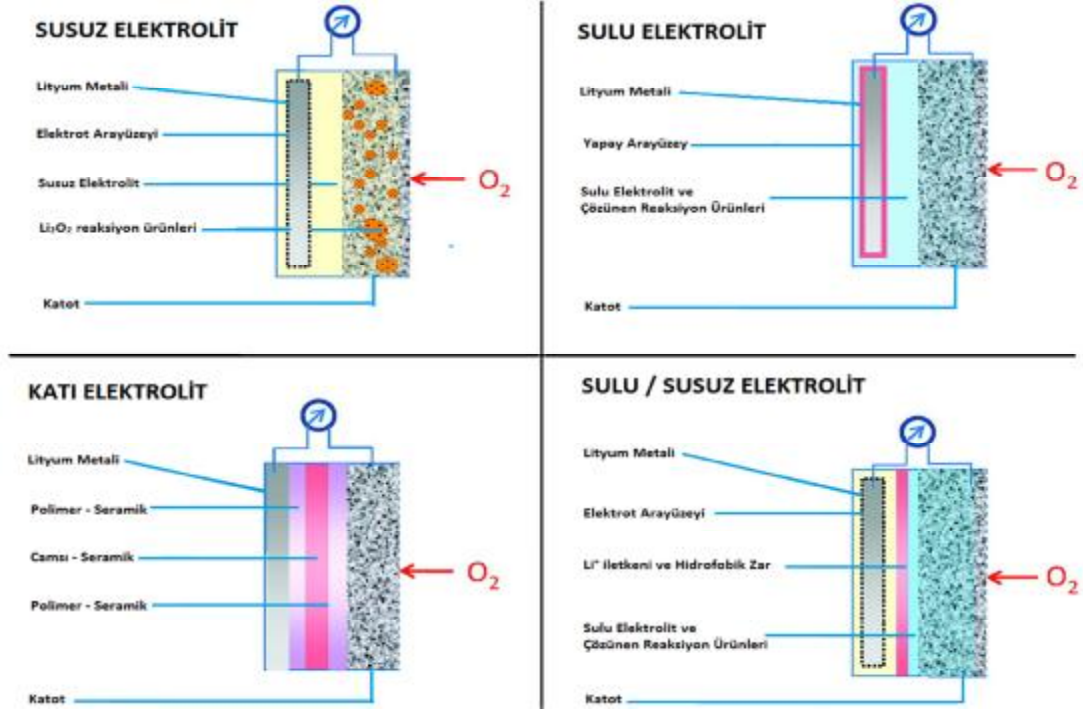
Boşalma sırasında katotta Li_2O_2 oluşur.



Katotta Li_2O oluşur.

Sulu elektrolitin pH 'ına bağlı olarak gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar;





Şekil 1.3. Lityum hava pillerinin dört farklı elektrolit çeşidine göre gösterimi (Girishkumar ve ark, 2010)

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 sonraki yıllarda korumalı lityum elektrodu üretilmiştir (Visco ve ark, 1985).

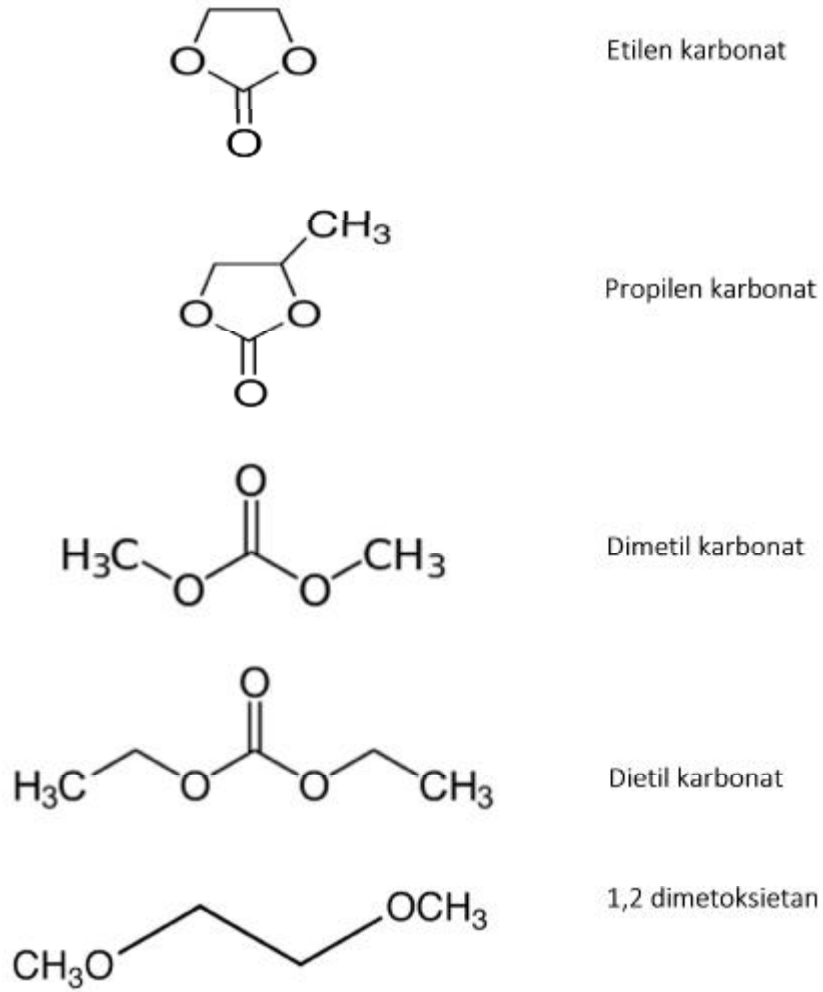
Sulu lityum-hava pilleri temel olarak bir korumalı metalik lityum anot, sulu elektrolit ve bir hava katodundan oluşur. Bu katot PEM (proton değişimli membran) yakıt hücrelerindeki gaz difüzyon elektrotlarına benzer bir yapıya sahiptir (Song ve ark, 2011).

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, LiClO₄ gibi bir inorganik tuzun propilen karbonat gibi bir organik sıvıdaki çözeltisi geniş bir elektrokimyasal potansiyel 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 1.4'de bazı organik çözücülerin kimyasal formülleri verilmektedir.

Doldurulabilir lityum hava pillerinin çalışma sıcaklığı aralığı genelde -20°C ile +60°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. Propilen karbonat (PC) ve etilen karbonat (EC) gibi halkalı karbonik asit esterlerinin dielektrik sabitlerinin yüksek olmasına rağmen moleküller arası etkileşim nedeniyle viskoziteleri yüksektir. Moleküller arası etkileşim, molekülün elektrik yükü dağılımının sapmasına neden olur. Düşük viskozite 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 viskozitelerinin oldukça düşük olmasına rağmen lityum iyonlarının moleküller arası hareketini fazla kısıtlamazlar. Dielektrik sabiti arttıkça bir moleküldeki pozitif ve negatif merkezler arasındaki kolomb kuvveti artarak komşu molekülde makul ölçüde iyonik ayrışmaya neden olur (Wakihara, 2001).



Şekil 1.4. Bazı önemli organik çözücülerin kimyasal formülleri

Bu çalışmada, lityum hava pilleri için gözenekli katot malzemesi geliştirmek amacıyla elektrokatalitik etkinliği yüksek olan bakır ve lityum metalleri kullanılarak değişik oranlarda ve farklı kombinasyonlarda katalizörler hazırlandı. Hazırlanan katalizörler lityum hava pilinde oksijen geçişine izin veren katot katalizörü olarak kullanılıp organik elektrolitin içerisindeki enerji yoğunluğu araştırılmıştır. Hazırlanan katalizörleri karakterize etmek amacıyla SEM, TEM, BET, XRD ve XRF ölçümleri alınmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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 ve Makimura, 2001).

Lityum hava pillerinde katot materyalinin elektro katalitik etkisi ortama eklenen karbon türevleri ile arttırılabilmektedir. Ortama eklenen karbon türevlerinin elektrotun iletkenliği ve gözenekliliğine katkıda bulunduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir. Mangan oksit bazlı katalizörler bir redoks reaksiyonu kullanılarak nano parçacıklar biçiminde sentezlenmiştir. MnSO₄ ve KMnO₄, bir karbon matris gözeneklerine yerleştirilmiş ve termal uygulama takip etmiştir. H. Kawaoka ve arkadaşlarının mangan oksitleri asetilen siyahı ile kaplayarak sonokimyasal metod ile hazırladıkları nanokompozitlerin bir lityum-hava pilinde katot olarak kullanılmasıyla bu materyalin yüksek deşarj kapasitesine sahip olduğunu göstermişlerdir (Kawaoka ve ark, 2005).

A.M. Stephan, lityum pillerindeki uygulamalar için, en gelişmiş polimer elektrolitleri fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini göz önünde bulundurarak incelemiştir. Elektrolit olarak beş polimer seçmiş, bunlar, polietilen oksit (PEO), poliakrilonitril (PAN), poli metil metakrilat (PMMA), polivinilden florür (PVdF) ve polivinilden florür-hegzaflopropiyen (PVdF-HFP) dir. Her bir polimerin kendine göre avantaj ve sınırlılıkları olduğunu tespit etmiştir. Polimerleri faz inversiyon metodu kullanarak hazırlamıştır. Polimer membranların fiziksel özellikleri farklı olmasına rağmen şarj-deşarj çalışmalarında farkedilir bir değişime neden olmadığını ifade etmiştir (Manuel Stephan, 2006).

Metal katkılamanın katot materyalinin kristal yapısına ve dolayısıyla lityum hava pillerinde kapasiteye etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla Wu H.M. ve arkadaşları, LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}Co_xO₄ (0.0 ≤ x ≤ 0.5) yapısı ve elektrokimyasal özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), dönüşümlü voltametri (DV) ve galvanostatik şarj-deşarj testleri vasıtasıyla lityum iyon pilleri için incelemiştir. Bir püskürtmeli kurutma yöntemi ile sentezlenmiş, farklı Co içeriğine sahip katot malzemeleri herhangi bir yabancı madde olmaksızın, tek fazlı bir spinel yapısı

göstermiştir. XRD verileri, kristal parametresinin azaldığını ve yapısal dengenin Co bulunma miktarının artırılmasıyla gelişmiş olduğunu göstermektedir. Co katkı miktarının CV pik yoğunluğunda ve şarj / deşarj plato uzunluğunda bir değişime neden olduğu belirtilmiştir. Galvanostatik testler, bileşimde x değerinin artış ile, döngü dengesinin, yüksek sıcaklıkta önemli ölçüde iyileştiğini göstermiştir. $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ için, başlangıç kapasitesinin hala 123 mA.sa/g üzerinde yüksek bir değerde olduğunu ve 20 döngü sonra, 55 °C'de 115 mA.sa/g üzerinde kapasitesini koruduğu belirtilmiştir. X değerinin 0,4 veya 0,5 olduğu zaman, döngüden sonra, kapasitesinin 55 °C' de yaklaşık 3,20 V ile 4,95 V arasında zayıflamadığı belirtilmektedir (Wu ve ark, 2007).

Pt ve Au nanopartiküllü katalizör O_2 indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını etkilediği görülmektedir. Au oksijen indirgenme reaksiyonunda aktif iken, Pt oksijen yükseltgenme reaksiyonu için aktiftir (Débart ve ark, 2008). Pt/Au alaşımlı katalizörler en yüksek dolma-boşalma döngüsüne sahiptir (Lu ve ark, 2010). Fakat Pt/Au alaşımlı katalizörler yüksek kapasite sağlamalarına rağmen diğer katalizörlere göre çok daha pahalıdır. Bu yüzden daha ucuz katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Lityum iyon pilleri için, modifiye sol-jel metodu kullanarak $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ katot tozu Zhu ve ark. tarafından geliştirilmiştir. Modifiye sol-jel metodunda sitrik asiti şelatlama ajanı olarak, hidrosipropil selülozun küçük bir miktarını ise dağıtıcı ajan olarak kullanmışlardır. Havada 4 saat çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ tozlarının yapı ve morfolojisini, X-ışınımı difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu, BET özel yüzey bölge analizörü ve termogravimetrik ve farklı termal analizörler ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlar, 800 °C de kalsine edilmiş $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ tozlarının en iyi tabaka yapı düzenine sahip olduğunu ve yüzeyde tekdağılımlı partiküllerin oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca, katot materyali olarak $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ tozlarının elektrokimyasal özelliklerini, üç elektrot test hücresinde dönüşümlü voltametri ve şarj-deşarj ile incelemişlerdir. Şarj-deşarj çalışmaları, 800 °C de kalsine edilmiş tozlardan elde edilen $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ katot materyalinin, en büyük şarj kapasitesine 2314 mA.sa/g, ve en büyük deşarj kapasitesine 191 mA.sa/g sahip olduğunu göstermiştir (Zhu ve ark, 2010).

Wu ve ark. Lityumca zengin tabakalı katot materyali olan $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$ yi “karışık okzalit” metoduyla sentezlemiş ve aynı materyalin sol-jel metoduyla sentezlenmiş ile yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırmışlardır. X-ışınımı difraksiyonu (XRD) sonuçları, sentezlenen tozların R-3m simetrisi ile $\text{O}_3\text{-LiCoO}_2$ -tip tabaka yapısına sahip olduğunu göstermiştir. X-ışınımı fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonuçları ise, Ni ve Mn’ in oksidasyon bölgesinde sırayla +2 ve +4 olarak ortaya çıktığını göstermiştir. Tabakalanmış materyal, oldukça iyi bir elektrokimyasal performans ortaya koymuştur. Deşarj kapasitesinin, başlangıç değeri 228 mA.sa/g den gitgide artarak ve 10. döngüden sonra 260 mA.sa/g in üzerine çıktığını bildirmişlerdir. (Wu ve ark, 2010).

Kalsinasyon olarak bilinen sıcaklık uygulaması sonucu oksit oluşumu, oksit yapılarının değişimi ile katalitik etkinliğine etkisi Zhu C. ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmada, LiCoO_2 tozlar, başlangıç maddesi olarak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 ve bir kenetleme ajanı olarak sitrik asit, bir dağıtıcı madde olarak hidroksipropil selüloz kullanılarak sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı ve zamanının LiCoO_2 tozlarının yapısı ve morfolojisine etkisi X-ışını kırınımı, Raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Analize göre, LiCoO_2 tozlarının kristal yapısı kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olduğu ve çok katmanlı, saf ve ultra ince HT- LiCoO_2 tozlarının açık havada 4 saat boyunca 700°C 'de elde edilebileceğini göstermiştir. 25 döngü sonrasında, elektrot şarj / deşarj kapasitelerini sırasıyla 175 ve 154 mA.sa/g, elde etmişlerdir (Zhu ve ark, 2010).

Yaklaşık 3,5-4,5 V aralığında, LiMn_2O_4 üzerine Cr_2O_3 kaplamasının şarj/deşarj döngüsüne etkisi Şahan ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Yüzey üzerine Cr_2O_3 kaplamasını, havada 6 saat boyunca 500°C de gerçekleştirmişlerdir. SEM sonuçlarına göre, LiMn_2O_4 toz partiküllerinin yüzeyi üzerine Cr_2O_3 kaplama partiküllerinin homojen olarak dağıldığını görmüşlerdir. XPS sonuçları, LiMn_2O_4 partikülleri yüzeyinde Cr_2O_3 kaplamasının Mn (IV) derişimini artırdığını göstermiştir. Çıplak LiMn_2O_4 de, 70 döngüde döngü başına yaklaşık % 0,22 kapasite kaybı olduğunu görmüşlerdir. Ağırlıkça Cr_2O_3 kaplı LiMn_2O_4 oranları ve kayıpları sırasıyla % 0,5, 1, 2, 3 ağırlık oranına % 0,12, 0,08, 0,11 ve 0,08 dir. Bu durum,

elektrokimyasal performansın geliştirilmesinin, elektrolitteki Cr_2O_3 tabakası yoluyla Mn^{2+} çözünmesinin baskılanmasına dayandırılmıştır (Sahan ve ark, 2010).

Karbon kaplı monoklinik $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP/C) katot materyali glisin ile sol-jel metodu ile Wang ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır. Ürünü, X-ışınımlı difraksiyon (XRD), yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi (HR-TEM) ve elektrokimyasal metotlarla araştırmışlardır. Yaklaşık 3,0–4,3 V civarında LVP/C elektrotunun oldukça verimli olduğunu görmüşlerdir. 1 C şarj-deşarj oranında 125,4 mA.sa/g, 20 C şarj-deşarj oranında ise 99,5 4 mA.sa/g olduğunu belirtmişlerdir. Bu sonuçlar, glisinle sol-jel metodu ile hazırlanmış karbon-kaplı LVP/C kompozit materyalinin, yüksek güçlü lityum iyon pillerinde kullanım için oldukça iyi olduğunu göstermiştir (Wang ve ark, 2011).

Yüksek sıcaklık lityum pili uygulamaları için LiMn_2O_4 katot olarak kullanılarak elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Arumugam ve Paruthimal Kalaignan, spinel katot materyallerini havada 6 saat boyunca 400 °C ve 800 °C' de kalsinasyon yaparak polimerik işlem ile ağırlıkça % 2,0 La_2O_3 ile kaplamışlardır. Yüzeyi kaplanmış LiMn_2O_4 katot materyallerini, X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu ve X-ışını foto elektron spektroskopisi kullanarak fiziksel olarak karakterize etmişlerdir. Kaplanmamış LiMn_2O_4 ile La_2O_3 kaplı LiMn_2O_4 kaplama karşılaştırıldığında, katot materyallerinin kaplanmasının kristal yapısına ve uzay geometrisinde değişiklik yaratmadığını gözlemlemişlerdir. Çekirdek malzeme yüzeyi üzerine yoğun bir kaplama tabakası yapılmış ve yüzey morfolojisi ile partikül birikimini araştırmışlardır. LiMn_2O_4 çekirdek katot malzemelerinin yüzeylerinin üzerini La_2O_3 ile tamamen kaplamışlardır. La_2O_3 kaplı LiMn_2O_4 katot materyallerinin galvanostatik şarj vedeşarjını 30 °C ve 60 °C 'de 3,0 ve 4,5 V aralığında 0,1 mA.sa/g olarak belirlemişlerdir. Sonuç olarak, 800 °C 'de La_2O_3 kaplı spinel LiMn_2O_4 katotunun, şarj edilebilir lityum pilleri için, yapısal kararlılık, yüksek tersinirlik kapasitesi ve mükemmel elektrokimyasal performans geliştirdiğini ortaya çıkarmışlardır (Arumugam ve Kalaignan, 2011).

Xu ve ark. Lityum pillerinde katot materyali olarak $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ bileşiğini, sol-jel metodu kullanarak başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. X-ışınımlı

difraksiyon analizi, tek fazlı $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ bileşiğinin açık hava koşullarında ve yüksek saflıkta azot atmosferinde elde edilebileceğini göstermiştir. Taramalı elektron mikroskobu, 100 nm den 500 nm ye farklı boyutlarda nanotellerin $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ bileşikte açık hava koşullarında elde edilebileceğini göstermiştir. Azot altında katot materyali olarak $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ in elektrokimyasal özelliklerini ilk olarak sunmuşlardır. 30 döngünün öncesinde ve sonrasında elektrotların XRD modelleri $\text{Li}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ nin orijinal difosfat yapısını ortaya koyduğunu belirtmişlerdir (Xu ve ark, 2011).

Karbon ve bağlayıcı miktarı arasındaki oranın ve kullanılan elektrolit türünün lityum hava pilinde şarj deşarj kapasitesine etkisi Younesi S. R. ve ark. tarafından araştırılmıştır. Bir lityum hava pilinde, karbon ve Kynar bağlayıcının miktarı arasındaki oranın değiştirilmesinin pilde, bağlayıcının artan miktarına karşılık katot materyalinin gözenekliliğinin azalması sonucu deşarj kapasitesinde bir azalmanın olduğu gösterilmiştir. Kynar bağlayıcının $300\text{ }^\circ\text{A}$ altındaki gözeneklerin büyük çoğunluğunu bloke ettiği belirlenmiştir. Ayrıca, üç karbonat esaslı elektrolit ((PC, PC:DEC (Diethyl Karbonat) (1:1),ve EC:DEC (2:1) 1 M LiPF_6 içeren) farklı katot film bileşimleri ile test edilmiştir. PC:DEC ve EC:DEC esaslı elektrolitlerin PC'den daha yüksek kapasiteye sahip olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar, elektrolit özelliklerinin yanı sıra elektrot bileşiminin ve onun poroziteye etkisinin deşarj kapasitesi optimize etmede önemli olduğunu göstermiştir (Younesi ve ark, 2011).

Cheng ve Scott tarafından metal ve metal oksitler ile hazırlanan katalizörlerin lityum hava pillerinde kapasiteye etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla karbon destekli Pd ve PdO nanokatalizörler, kimyasal indirgenme ya da termal sentez prosedürleri kullanılarak sentezlenmiş ve tekrar şarj edilebilen lityum hava pillerinde oksijen indirgeme için metal ve metal oksit katalizörler olarak kullanılmıştır. Pd metal katalizörünün, mükemmel bir başlangıç performansı, gösterdiği (855 mA.sa/g deşarj kapasitesi) belirtilmiştir. Bununla birlikte, PdO katalizörü, Pd katalizöre göre 10 döngü sonra 336 mA.sa/g deşarj kapasitesiyle daha üstün kapasite tutma özelliği göstermiştir. Pd metal ve oksit katalizörlerinin aktivitesi ve kararlılığının, onların içsel katalitik özellikleri ile ve lityum hava pilinin şarj / deşarj döngüsü sırasında

meydana gelen yapısal değişiklikleri ile ilişkili olduğu belirtilmiştir (Cheng ve Scott, 2011).

Metallerin en hafifi olan lityum en büyük yükseltgenme potansiyeli ve enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle pil sistemlerinde önemli bir yere sahiptir. Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek potansiyele sahip doldurulabilir pillerde lityum iyon piller yaygın olarak kullanılmaktadır. Lityum temelli pillerden lityum-hava pilleri lityum iyon pillere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle bu alanda ilgi odağı haline gelmiştir. Lityum hava pillerinde anot olarak metalik lityum ve katot olarak karbon temelli lityum içeren gözenekli elektrotlar kullanılmaktadır. Bu tür pillerde elektrokatalitik katot geliştirilmesi çalışmalarını ticarileşmesinde önemli basamağı oluşturmaktadır (Lin ve ark, 2012).

Lityum hava pillerinin verimini birkaç kat artırabilmek için katot materyalinin kapasitesi oldukça yüksek olması gerekir. Gözenekli karbon katot elektrodu üzerine eklenen Fe_2O_3 katalizörü başlangıç kapasitesinden daha yüksektir. Fe_3O_4 , CuO , $CoFe_2O_4$ katalizörleri kapasiteyi sabit tutarken Co_3O_4 katalizörü 4,0 V'dan daha düşük olmasını sağlamaktadır (Zhang ve ark, 2010; Zheng ve ark, 2013).

Ni köpük ve organik elektrolit arasındaki elektrokimyasal arayüzey kararlılığı sırasıyla Ar ve O_2 atmosferinde Liu X. ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Ar atmosferi altında dönen Ni köpük potansiyel 3,8 V (Li / Li^+ karşı)'a ulaşmamış ve son olarak ~3,4 V (Li / Li^+ karşı)'ta kararlı hale getirilmiştir. Bu olgu Ni köpük yüzeyi üzerinde kalın bir tabaka (0,8-1,2 μm) üreten elektrolitin sürekli ayrışmasının bir sonucu olduğu belirtilmiştir. İlk şarjda 4,2 V (Li / Li^+ karşı)'ta elektrolit ayrışmasından kaynaklanan yüzeyde bazı yığılmalar, varsa da O_2 atmosferi altında Ni köpük 2,0 ila 4,5 V (Li / Li^+ karşı) arasında başarıyla tutunabilmiştir. 2,0 ve 4,0 V (Li / Li^+ karşı) arasındaki döngü için, Ni köpük yüzeyi sağlam tutmuştur. Elde edilen sonuçlar, O_2 atmosferinin Ni köpük ve elektrolit arasındaki elektrokimyasal kararlılığı önemli ölçüde artırdığı ve böylece Ni köpüğün şarj edilebilir lityum hava pilleri için akım toplayıcı olarak çalışmayı sağladığını göstermişlerdir (Liu ve ark, 2013).

Lityum hava pillerinde katot hazırlama prosesinin performansa olan etkisi Ma ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Yuvarlama, kaplama ve spreysel metotlarını

kullanmışlardır. Substrat olarak nikel köpük ile sprej metodu kullanmak, yüksek oranda deşarj kabiliyeti, deşarj voltajı ve deşarj kapasitesinden yüksek performanslı katot hazırlamak için en iyi yaklaşım olmuştur. Ayrıca, ara basınç basamağının, kaplama metodunda katodun performansı için faydalı olduğunu bildirmişlerdir (Ma ve ark, 2013).

İletken bir polimer olan polipirol (PPy) ilk olarak lityum hava pillerinde hava katodunun fonksiyonel bağlayıcısı olarak Cui ve ark. tarafından sunulmuştur. Hava katodunda karbon partiküllerinin çoğu, düşük elektrot direnci ve yüksek elektrot bütünlüğüne sahip iletken polimer PPy tarafından birbirleriyle düzgün bir şekilde birleştiklerini ortaya koymuşlardır. Sadece bağlayıcı ve iletken olarak görev yapmayı aynı zamanda da hızlı Li iyon giriş çıkışına ev sahipliği yapan katotta fonksiyonel iletken polimer tarafından geleneksel inaktif PVDF bağlayıcının yer değiştirmesi, lityum-oksijen hücresinin döngü kararlılığını, oran kabiliyetini, spesifik kapasitesini ve döngü verimliliğini geliştirdiğini bildirmişlerdir. PVDF bağlayıcı ile PPy/C katodu kıyasladıklarında, PPy/C katodun $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ de sırasıyla, yaklaşık 2,6 kat ($2626,34 \text{ mA.sa/g}$ karşı $1005,8 \text{ mA.sa/g}$) ve 5,3 kat daha yüksek kapasite gösterdiğini belirtmişlerdir (Cui ve ark, 2013).

Su ve ark. Vulcan XC-72 karbon üzerinde bir seri Pt_xCo_y ($x:y$ ¼ 4, 2, 1 ve 0,5) alaşım nanopartiküllerini kimyasal indirgeme metodu ile biriktirmişlerdir. Hazırlanan nanopartiküllerin yapı ve morfolojisi, indirgenme prosesi esnasında Pt-Co alaşımlarının oluşumunu açığa vuran transmisyon elektron mikroskopisi, taramalı elektron mikroskopisi ve X-ışınımı difraksiyonuyla karakterize etmişlerdir. Pt_xCo_y alaşım nanopartiküllerini lityum hava pillerinde katalizör olarak uygulamışlardır. Elektrokimyasal testler ile Pt destekli alaşım nanokatalizörlerin, lityum hava pillerinde spesifik kapasiteyi artırdığını ve Pt_xCo_y alaşım nanopartiküllerinde Co içeriğinin artmasının katalitik aktiviteyi artırdığını belirtmişlerdir. Sonuç olarak, Pt_xCo_y alaşım partiküllerinin, katalitik aktivitede ciddi bir artış ve maliyette azalışla lityum hava pilleri için verimli katalizör materyali olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Su ve ark, 2013).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Kimyasallar: Etilen Karbonat, Dimetil Karbonat, Lityum Perklorat, Lityum Nitrat, Bakır (II) Klorür, Glisin, Gliserol, Amonyak, Lityum, Aktif Karbon, Asetilen Siyahı, Polivinilidenflorür (PVDF), N-metil-2-prolidon (NMP).

Elektrolit: Deneysel çalışmalar; etilen karbonat, dimetil karbonat ve lityum perkloratın kütlece 45-45-10 oranında karıştırılması ile elde edilen elektrolit (LED çözeltisi) içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Gamry Interface 1000 elektrokimyasal analizör, dönüşümlü voltamogram eğrilerinin, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, akım-potansiyel eğrilerinin ve deşarj-şarj döngülerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

MTI Pil Test Hücresi: Deşarj-Şarj döngülerinin ve kapasite eğrilerinin elde edilebilmesinde kullanılmıştır.

3.1.1. Pil Sistemi ve Bileşenleri

Pil sistemleri üç ana bölümden meydana gelmektedir. Bunlar anot, katot ve elektrolittir. Bu sistemlerde anot ve katotu birbirinden ayırmak ve bu şekilde sistemde oluşacak kısa devreyi engellemek için seperatör bulundurulmalıdır. Seperatör, iyonik iletkenlik için elektrolit geçirgenliğine sahip olmalıdır (Yi ve ark, 2009; Kim ve Park, 2013). Çalışmamızda pil testleri için, üç elektrot tekniğine uygun basınç göstergeli MTI'dan alınan pil hücresi (katalog no: EQ-3ESTC15P) kullanılmıştır. Pil hücresi, 2 adet teflon gövdeli paslanmaz çelik, üç adet o-ring, bir adet yay ve manometreden oluşmuştur. Pil hücresinin bileşenleri ve kurulması, anot ve referans elektrot olarak kullanılan lityum metalinin havadaki neme karşı oldukça reaktif olmasından dolayı argon atmosferindeki kapalı kabinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Pil hücresi için elektrolit ve gaz giriş bölmesi (1), akım toplayıcı ve katot bölmesi (2), akım toplayıcı, referans ve anot bölmesi (3)

Pil hücresinde, anot ve referans elektrot için akım toplayıcı olarak kullanılan teflon gövdeli, 15 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış disk Şekil 3.1' de verilmektedir. Paslanmaz çelik akım toplayıcının üzerine 15,0 mm çapında 1,0 mm kalınlığındaki lityum metali (katalog no: EQ-Lib-LiC45) hem anot hem de referans elektrot olarak kullanılmaktadır. Hücre içerisine etilen karbonat (% 45), dimetil karbonat (% 45) ve lityum perklorat (% 10) (LED) ın karışımıyla oluşan organik elektrolitten 2,0 mL ilave edilmektedir. Lityum metalinin üzerine, katot ile doğrudan temasını engellemek için LED çözeltisi emdirilmiş 24 mm çapında gözenek çapı 25 μm olan Whatman GF/D seperatörü yerleştirilmektedir (katalog no: 2200-090). Seperatörün üzerine o-ring yerleştirildikten sonra tekrar LED çözeltisi emdirilmiş ve Whatman seperatörü monte edilmiştir.

15,0 mm çapındaki katot elektrotunun Whatman GF/D seperatörünün üzerine yerleştirildikten sonra teflon gövdeli aynı çapta paslanmaz çelikten yapılmış disk şeklindeki akım toplayıcı ile birlikte monte edilmiştir. Hücreden geçirilen oksijen

gazının basıncını kontrol etmek için manometre kullanılarak hücrenin kurulumu tamamlanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Paslanmaz Çelik Tabanlıkların Hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerinin alınabilmesi için hazırlanan tabanlıklar, 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 polyster içerisinde gömülerek hazırlanmıştır.

3.2.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

3.2.2.1. Jel Oluşturma

Jelleştirme işlemi için 1,0 g glisin, 5,0 mL NH_3 ve 5,0 mL gliserol kapalı bir test tüpünde 140 °C'de 14 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda yoğun kıvamlı bir çözelti elde edilmiştir. Çözelti içerisinde kalan su buharlaştırıcıda uçurulmuştur. Soğumaya bırakılan çözelti jel kıvamına gelmiştir. Elde edilen karışıma ait görüntü Şekil 3.2'de verilmektedir. Jelleştirme işlemi için en elverişli sıcaklığın 100-140°C aralığında olduğu yapılan deneyler sonucunda belirlenmiştir. 140°C nin üzerindeki sıcaklıklarda jel bozunmuştur.

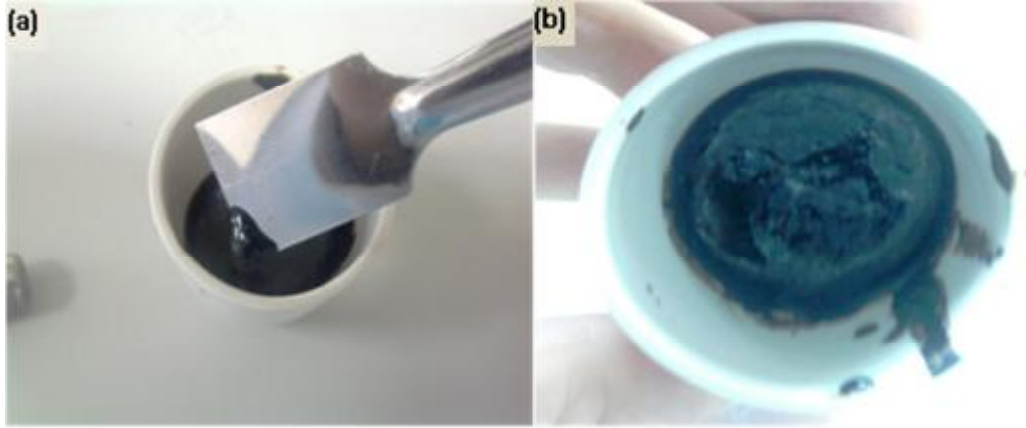


Şekil 3.2. 140°C glisin eklenerek hazırlanan karışım

Jelleştirme işleminin yapılacağı karışımın özellikleri belirlendikten sonra karışıma LiNO_3 ve metal tuzu eklenerek elektrot malzemeleri hazırlanmıştır.

3.2.2.2. Jel Karışımının Lityum ve Metal Tuzu İle Hazırlanması

LiNO_3 ve CuCl_2 tuzlarından çözelti içerisinde 25 mL’de 0,1 M LiNO_3 ve 0,1 M CuCl_2 olacak şekilde karışıma eklenerek jel oluşumunun gözlenmesi için 80-140 °C aralığında değişik sürelerde karıştırılmıştır. Karışıma metal tuzları katı olarak eklenerek 80-140 °C aralığında değişik sürelerde karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan elektrot hazırlamak için belirlenen ortam; 1,0000 g glisin, 3,0 mL amonyak, 0,6895 g LiNO_3 , 1,3450 g CuCl_2 ve 5,0 mL gliserol basınca dayanıklı ve kapalı bir kapta, yağ banyosu içinde 120 °C’ de 12 saat süre sonunda elde edilmiştir. Koyu kıvamlı sıvı içerisindeki su evaporatörde uzaklaştırılmış ve Şekil 3.3.a’da görülen karışım elde edilmiştir. Karışım 80 °C’deki etüvde 6 saat bekletildikten sonra Şekil 3.3.b’de görüldüğü gibi katı malzeme oluşmuştur.



Şekil 3.3. LiNO_3 ve CuCl_2 ile hazırlanan karışım (a), $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat ısıtıldıktan sonra (b).

Lityum ve bakır içeren karışımlar için sıcaklık çalışmaları yapılmış ve en uygun sıcaklığın $125\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler için hazırlanan jel paslanmaz çelik disklerin üzerine sürülerek etüvde $125\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 gün bekletilerek hazırlanmıştır. Paslanmaz çelik pil ölçümlerinde destek ve akım toplayıcı olarak kullanılmıştır. Bu nedenle hazırlanan elektrotların elektrokimyasal testleri paslanmaz çelik elektrotlar üzerinde yapılmıştır. Elde edilen akım sonuçları katalizör kütlesi başına verilmiştir.

3.2.2.3. Lityum/Metal Katalizörlerinin Hazırlanması

Glisin, amonyak, lityum nitrat, bakır (II) klorür ve gliserol basınca dayanıklı, kapalı bir kapta, yağ banyosu içinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Elde edilen koyu kıvamlı sıvı içerisindeki su evaporatörde uzaklaştırılmıştır.

3.2.2.4. Gaz Difüzyon Tabakasının Hazırlanması

Aktif karbon ve PVDF kütlece 60:40 oranında karıştırılarak NMP ile çamur haline getirilir ve nikel köpük üzerine sürüldü. $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıl işleme maruz bırakıldıktan sonra 2 MPa basınç altında sıkıştırıldı.

3.2.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Üç elektrot tekniği kullanılarak oda koşullarında yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri açık devre potansiyelinden -3,0 V'a kadar katodik yönde 1 mV s^{-1} tarama hızı ile polarize edilerek elde edilmiştir. Bu teknikte, yüzey alanı 2 cm^2 olan platin levha karşı elektrot, platin tel referans elektrot ve hazırlanan katalizörlerde çalışma elektrotları olarak kullanılmışlardır.

Dönüşümlü Voltametri (DV), Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), potansiyodinamik polarizasyon eğrileri teknikleri kullanılarak elektrotların karakterizasyonu yapılmıştır. Elektrotların yüzey yapıları SEM ve TEM görüntüleriyle incelenmiştir.

Dönüşümlü voltamogramlar üç elektrot tekniğiyle Gamry elektrokimyasal analiz cihazı ile etilen karbonat, dimetil karbonat ve lityum perklorat karışımından oluşan elektrolit (LED) içerisinde $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 100 mV/s tarama hızında, platin levha karşı elektrot ve platin tel referans elektrot olacak şekilde kullanılarak elektrotların voltamogramları alınmıştır.

EIS tekniğinde, deneyler açık devre potansiyelinde ve dönüşümlü voltamogramlarda oksidasyonun gözlemlendiği potansiyellerde (1,0 ve 1,7 V), 10^5 - 10^{-2} Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Nyquist, Bode ve Faz Açısı-Frekans diyagramları şeklinde gösterilmiştir.

3.2.2.6. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörlerin yüzey yapılarının incelenebilmesi için COXEM-CX200 cihazı ile SEM görüntüleri, Jem Jeol 2100F 200 kV HRTEM cihazı ile TEM görüntüleri alınmış ve bu katalizörlerdeki farklılıklar aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Katalizör bileşimindeki bakırın yapılarının incelenmesi amacıyla XRD verileri (Rigaku, Rint-2000) $\text{Cu K}\alpha$ ışınımı kullanılarak alınmıştır.

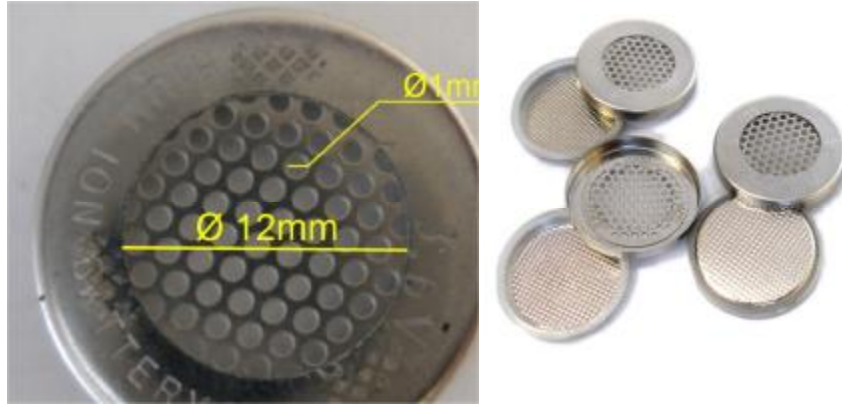
Katalizörlerin gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı hesaplamaları için 77 K de N_2 adsorpsiyon eğrileri (Gemini VII 2390) alınmış ve Braunauer-Emmett-Teller tekniği ile hesaplanmıştır.

Katalizör yapısında bulunan bileşenleri analiz etmek için XRF (PAM Analytical Advanced) verileri kullanılmıştır.

3.2.2.7. Deşarj ve Şarj Eğrileri

Deşarj ve Şarj eğrilerinin elde edilebilmesi için her testten önce MTI firmasında alınan Swagelok tipi pil test hücresi argon atmosferindeki kapalı kabin içerisinde hazırlanmıştır. Bu hücrenin anot ve referans elektrot bölümüne, anot akım toplayıcısının yüzeyi tamamen kapanacak şekilde 15,6 mm çapındaki lityum metali yerleştirildi. Sonra lityum metalinin üzerine 24 mm çapında Whatman GF/D seperatörü yerleştirildi ve katot bölmesine yerleştirilmek üzere sol-jel işlemi ile hazırlandıktan sonra kalsine edilen katalizörler, oda sıcaklığına kadar nem tutucu içerisinde bekletildi ve daha sonra tartıldı. Tartılan katalizör, toplam karışımın %85'ini oluşturacak şekilde, kütlece 85-10-5 oranında katalizör-asetilen siyahı ve PVDF karıştırıldı. İyice toz haline geldikten sonra n-metil-2-prolidon (NMP) çözücüsü damla damla eklenerek karışım bulamaç haline getirildi. Bu karışıma destek zemin oluşturması için, 12 mm çapındaki nikel köpük, yağ tabakalarının temizlenmesi için yarım saat aseton içerisinde ultrasonik banyoda çalkalandı ve daha sonra 3 M HCl içerisinde 2 saat bekletildi (Yu ve ark, 2014). Hazırlanmış olan katalizör bulamacı, nikel köpük üzerine sürüldü. Etüvde 120°C de 1 gün süreyle kurutuldu. Gaz difüzyon tabakası üzerine sürülen katalizör de aynı oranlarda hazırlandı ve bulamaç halinde yüzeye sürüldü. Ardından 360 °C'de yarım saat tavlandı. Hazırlanan katalizörler, Whatman GF/D seperatörü üzerine konulduktan sonra katot akım toplayıcısı ile teması sağlanarak kapatıldı ve test hücresinin içerisine 500 µL elektrolit enjekte edildi. Dışarıdan gaz geçişine izin veren bir manometre, ağzı kapalı şekilde hücrenin üzerine takıldı ve hazırlanan test hücresi, açık atmosfere çıkarıldı. Gamry interface 1000 cihazı test hücresine takıldıktan sonra manometre ağzına saf oksijen tüpü bağlanarak ortama oksijen verilmesi sağlandı. Bu şekilde 2 saat gaz geçirilerek bekledi ve 2 saatin sonunda farklı akım yoğunlukları ile deşarj ve şarj ölçümleri yapıldı.

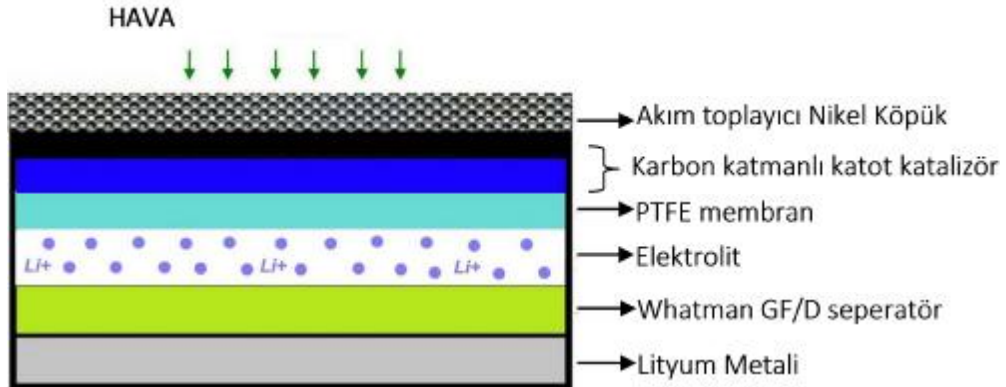
Pil testleri, aynı işlemler uygulanarak para tipi hücre içerisinde de yapılmıştır. Para tipi hücrede Whatman GF/D seperatörünün üzerine PTFE membran yerleştirilerek değişimi incelenmiştir.



Şekil 3.4. Para tipi pil hücrelerinin temsili görüntüsü

Para tipi pil hücreleri Şekil 3.4’de gösterilmektedir. Katotun hemen üstünde hava pilleri için tasarlanmış 1 mm çapında deliklere sahip 12 mm’lik ızgara bulunmaktadır. Bu ızgara sayesinde dışarıdan hava giriş çıkışı sağlanabilmektedir.

Hazırlanan pil düzeneklerinin şematik gösterimi Şekil 3.5’de verilmektedir. Anot akım toplayicisini üzerine lityum metali, üzerine Whatman GF/D seperatörü ve elektrolit onların üzerine lityum metalini nemden korumak için PTFE membranı, bu membranla temas halinde bir karbon kaplı katot ve akım toplayıcı olarak nikel köpük kullanılarak pil düzenekleri hazırlanmıştır.



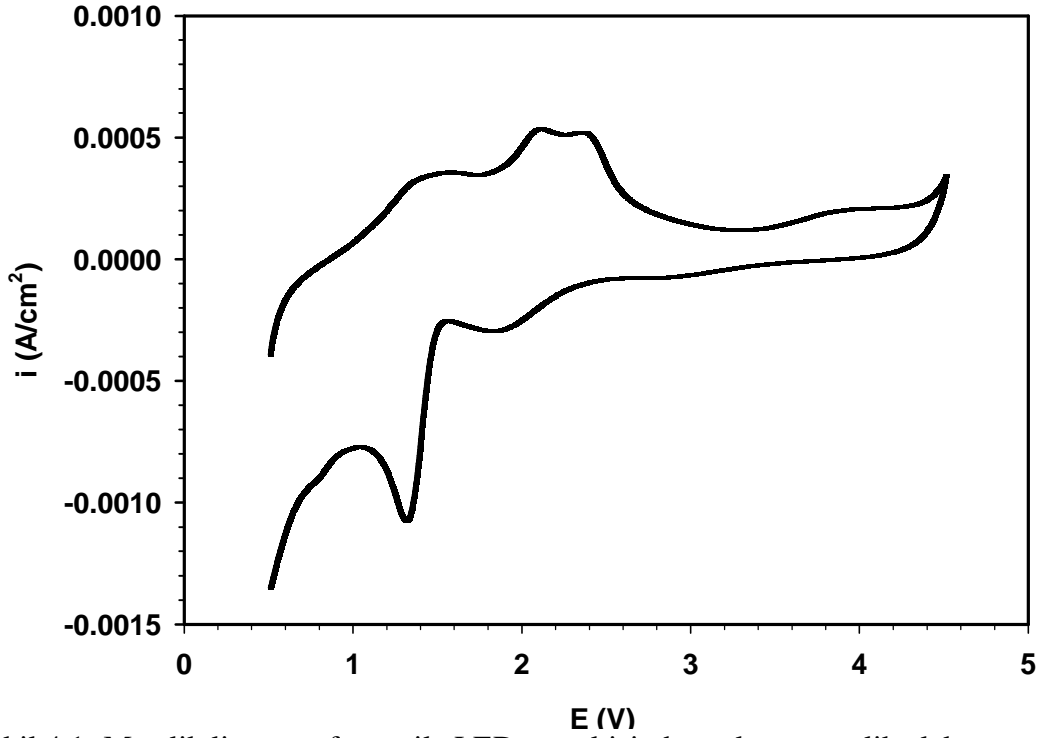
Şekil 3.5. Hazırlanan pil hücresinin şematik gösterimi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

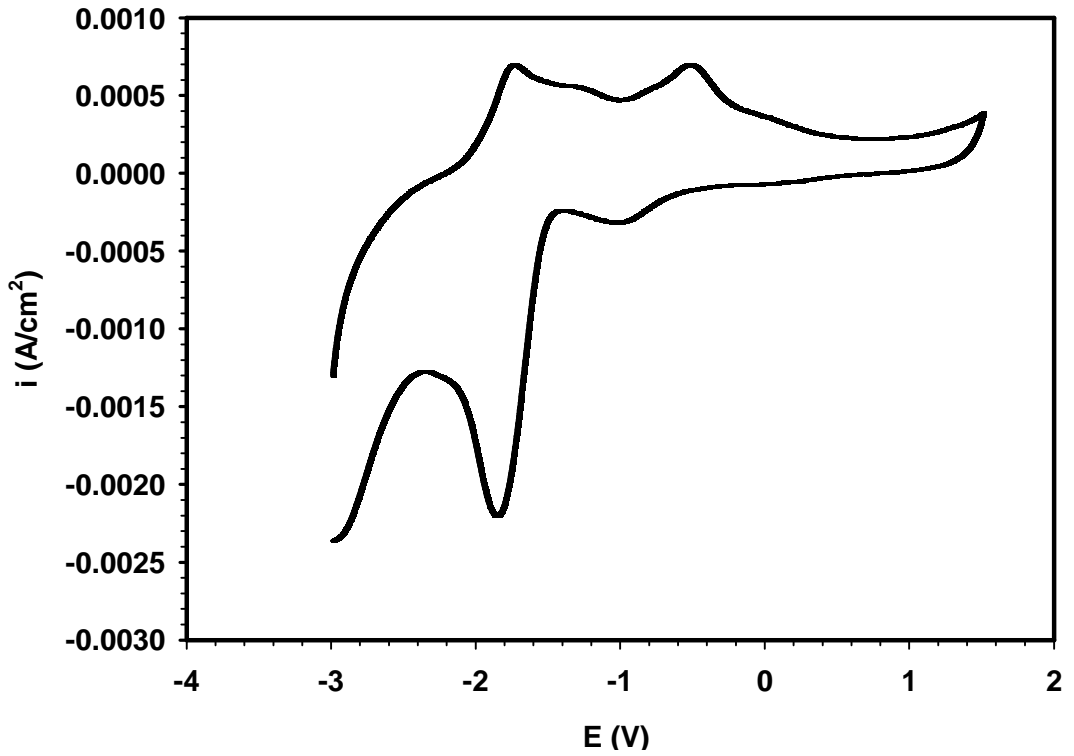
4.1. Dönüşümlü Voltamogramlar

Hazırlanan elektrotların, lityum perklorat (10%), etilen karbonat (45%), dimetil karbonat (45%) elektrolit çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Çalışmada öncelikle destek olarak kullandığımız paslanmaz çelik elektrotun voltamogramı değişik referans elektrotlar (Li, Pt ve Ag/AgCl) ile alınmıştır. Literatürde her üç referans ile yapılan çalışmalar mevcuttur (Takahashi ve ark, 2002; Laoire ve ark, 2009; Laoire ve ark, 2010; Monaco ve ark, 2012). Ancak yaygın olarak lityum kullanılmaktadır. Bilindiği gibi lityum aktif bir metal ve çalışmada sürekli tüketilmesi nedeniyle istenilen özelliklerde malzemeler üretilmesi aşamasında fazla miktarda metalik lityum tüketimine neden olmaktadır. Metalik lityum tüketimini önlemek için Pt ve Ag/AgCl referans elektrotlar ile potansiyel aralığı belirlenerek çalışmalar yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler paslanmaz çeliğin çalışma elektrodu, platinin karşı elektrot, sırasıyla metalik lityumun (Şekil 4.1), Ag/AgCl (Şekil 4.2) ve platinin (Şekil 4.3) referans olduğu koşullarda dönüşümlü voltamogramlar elde edilerek çalışmada potansiyel aralığı belirlenmiştir.

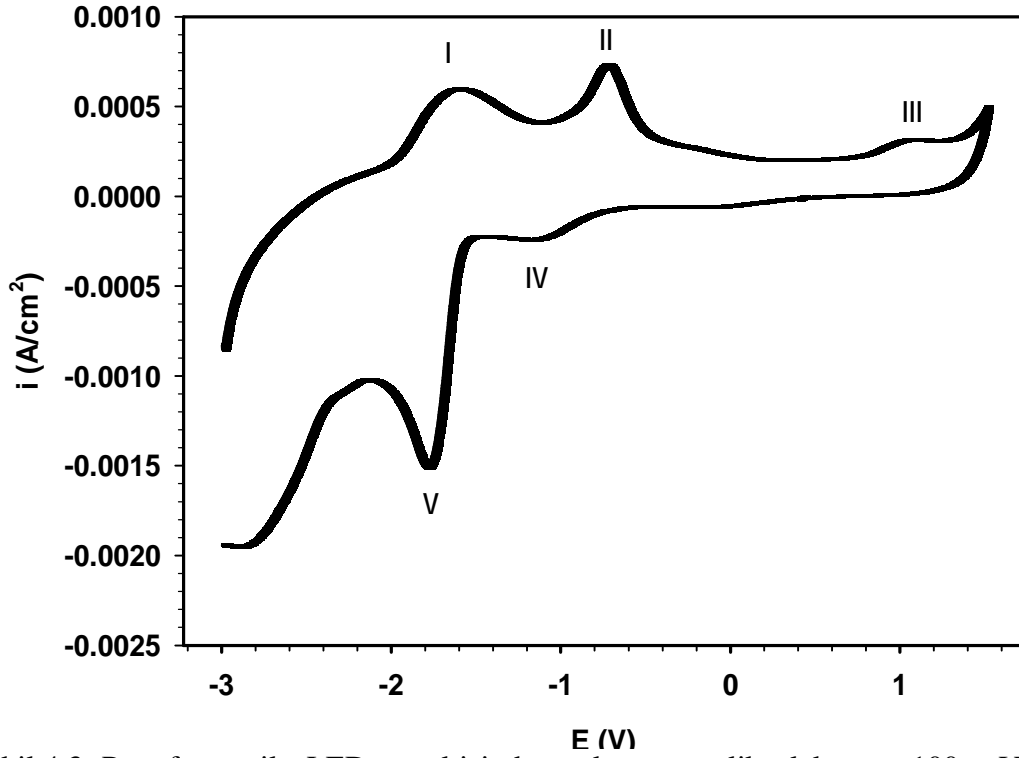
Şekil 4.1’de metalik lityumun referans ile elde edilen dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Potansiyel aralığı lityum üzerinde peroksit, oksit oluşumu ve oksijen indirgenmesi bölgesini içeren 0,5 V ile 4,5 V aralığı seçilmiştir. Oksidasyon yönünde 1,0 – 1,5 V aralığında 2 pik ve 4,0 V ta bir pik oluşmaktadır. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’da Ag/AgCl ve platin referanslar kullanılarak elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi, dönüşümlü voltamogramlar da yükseltgenme ve indirgenme pikleri net bir şekilde oluşmaktadır. Şekil 4.3’da platin referans ile elde edilen voltamogramın ve potansiyel aralığının belirlenmesinden sonra küçük ve kapalı hücrede çalışma kolaylığı nedeniyle çalışmalarımızda potansiyel kontrolü ve lityum metaline karşı potansiyel düzeltmesi yapılarak platin referans kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Metalik lityum referans ile LED çözeltisinde paslanmaz çelik elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram



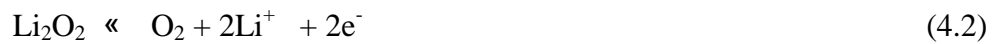
Şekil 4.2. Ag/AgCl referans ile LED çözeltisinde paslanmaz çelik elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram



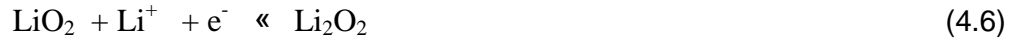
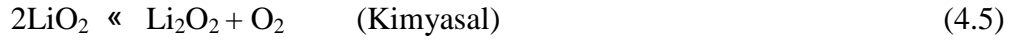
Şekil 4.3. Pt referans ile LED çözeltisinde paslanmaz çelik elektrotta 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram

Paslanmaz çelik elektrotta, LED çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.3'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi anodik yönde üç yükseltgenme piki ve katodik yönde iki indirgenme piki oluşmaktadır. Li^+ iyonları için elektrolit çözeltide anodik ve katodik olarak oksijenin tepkimeleri aşağıda verilmektedir (Laoire ve ark, 2009; Laoire ve ark, 2010; Cecchetto ve ark, 2012; Ida ve ark, 2012):

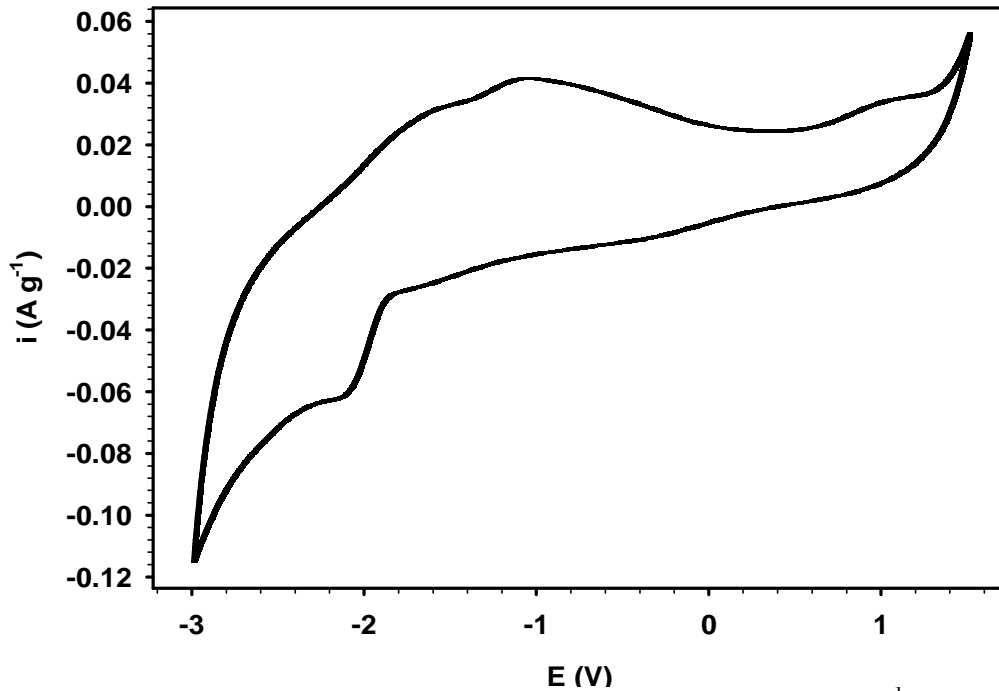
Anodik;



Katodik;



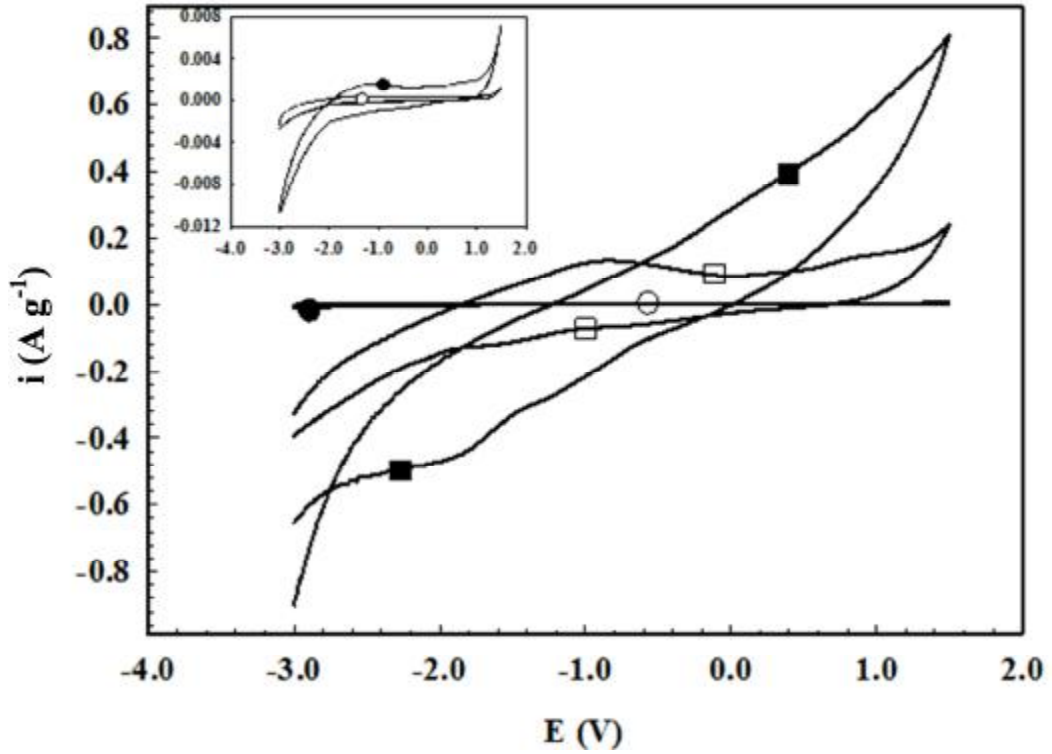
Anodik yönde oluşan üç adet pik eşitlik 4.1, 4.2, 4.3 uyarınca Li_xO_x türlerinden oksijene yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Bu pikler den (I) ve (II) geniş bir pik şeklinde de oluşabilmektedir (Soavi ve ark, 2013). Anodik olarak 1,07 V ta oluşan pik (III) lityum oksitlerin yeniden oksidasyonu ile ilgili olduğu belirtilmektedir (Lacey ve ark, 2013). Katodik yönde indirgenme, genellikle tek bir geniş pik (V) şeklinde oluşmaktadır Li_xO_x türlerinin lityum peroksit dönüşmesiyle oksijen indirgenmesi gerçekleşmektedir. IV nolu küçük katodik pik lityum süperoksit oluşumu ile ilgilidir (Lacey ve ark, 2013).



Şekil 4.4. Li ve Cu ile hazırlanan elektrotta LED çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram

Şekil 4.4'de LiNO_3 , CuCl_2 ile hazırlanan elektrotta Pt referans ile lityum perklorat, etilen karbonat, dimetil karbonat çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Katalizörlerle alınan elektrokimyasal ölçümlerde yüzey alanı hesaplanamadığından ölçülen değerler gram başına hesaplanmıştır. $-2,0 \text{ V}$ ile $-0,5 \text{ V}$ aralığında geniş bir oksidasyon piki oluşmakta, ters taramada $-2,0 \text{ V}$ ta indirgenme piki görülmektedir. Çalışılan ortam ve elektrotta göre piklerde kaymalar oluşabilmektedir (Soavi ve ark, 2013). Elde edilen voltamogramlardan paslanmaz çelik üzerinde elektrotların bakır eklenmesi ile yükseltgenme ve indirgenme tepkimesine etki ettiği Şekil 4.4 de görülmektedir.

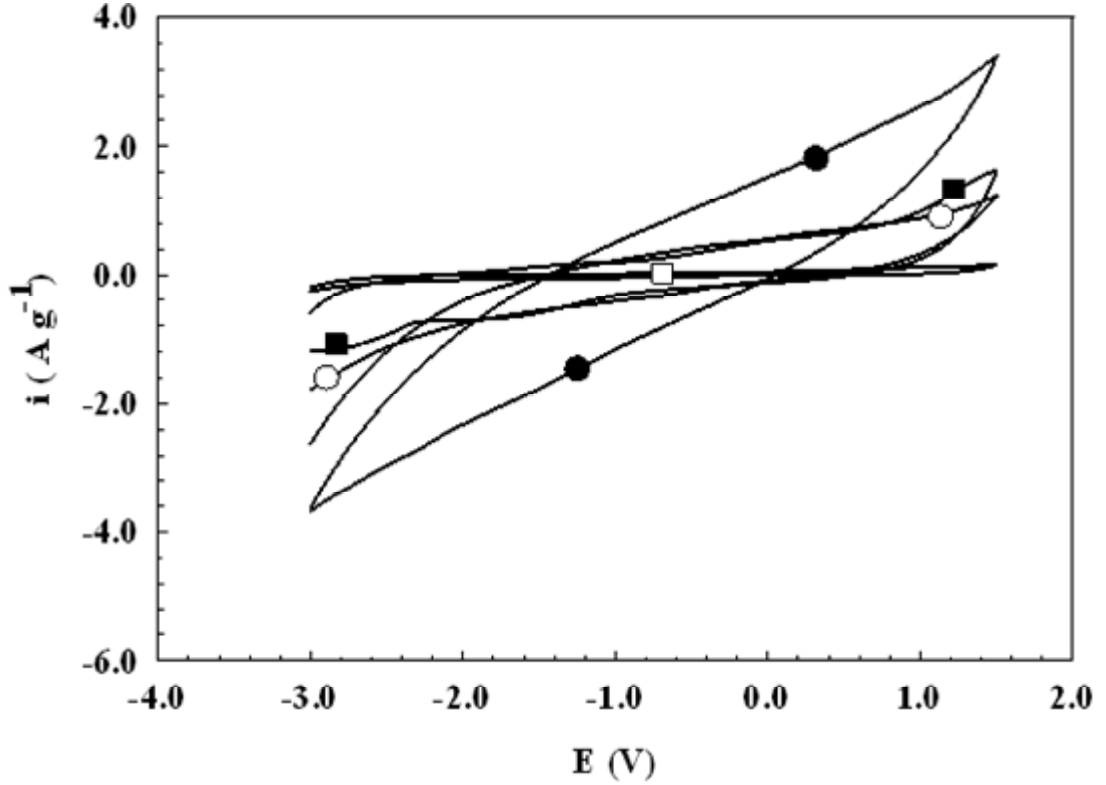
CuCl_2 ile hazırlanan jel karışıma $1,0 \text{ gram}$ aktif karbon eklenerek etkinlikler belirlenmiş ve aktif karbon içermeyen elektrotlar ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.5'de, jel, jel+ LiNO_3 (jel/Li), jel+ LiNO_3 + CuCl_2 (jel/LiCu) ve jel+ LiNO_3 + CuCl_2 + aktif karbon (jel@LiCu) ile hazırlanan elektrotların LED ortamında elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, bakır içeren jel karışımına aktif karbon eklenmesi ile akım değerleri daha yüksek olmaktadır. Paslanmaz çelik tabanlılık üzerinde sadece jel ile hazırlanan elektrotlarda elde edilen akım değerleri lityum tuzu (jel/Li) ile hazırlanan elektrotlardan daha düşük olduğu Şekil 4.5 de verilen voltamogramlardan görülmektedir. Jel karışımına bakır(II) klorür eklenmesi sonucu akım değerleri artmıştır. Jel içerisine metal eklenmesi oksijen indirgenmesini yani elektrotun katalitik etkisini arttırmaktadır. Lityum hava pillerinde katot materyalinin elektrokatalitik etkisi ortama eklenen metal tuzları ve metal oksitler ile artırılabilir (Beattie ve ark, 2009). Jel karışımında CuCl_2 ile birlikte katalizörün karbon ile desteklenmesi ile elde edilen voltamogramlarda akım yoğunluğunun en yüksek değere çıktığı görülmektedir. Ortama eklenen aktif karbon, elektrotun iletkenliği ve gözenekliliğine katkıda bulunmaktadır. Karbon eklenerek hazırlanan malzemelerin elektriksel iletkenliği ve performansı artmaktadır (Song ve ark, 2011). Akım artışına bağlı olarak piklerin genişlediği ve pik potansiyellerinin anodik yönde pozitif potansiyele, katodik yönde ise negatif potansiyele kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.5. LED çözeltisi içerisinde jel (o), jel/Li (■), jel/LiCu(II) (□) ve jel/LiCu-C(n) elektrotların 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları

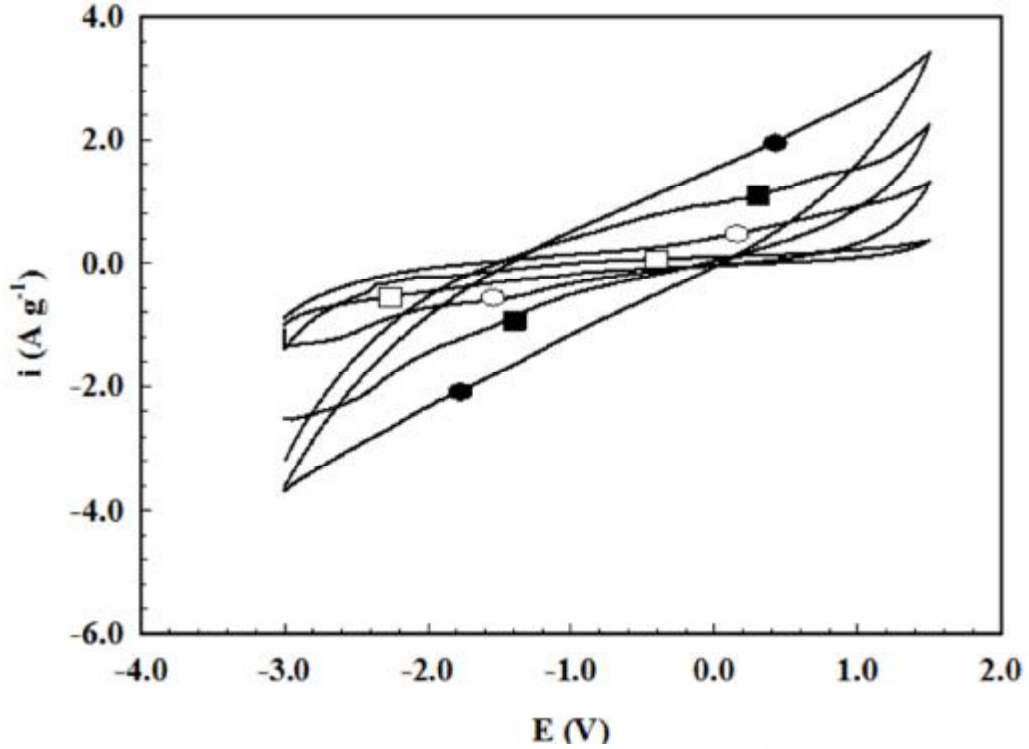
Jelleştirme işleminde katalizör ve kimyasallar arasında bağlayıcı olarak kullanılan glisin miktarı jel karışımında değiştirilerek hazırlanan elektrotların etkinlikleri LED çözeltisinde belirlenmiştir. Farklı miktarda (0,2; 0,5; 1,0 ve 5,0 g) glisin eklenerek hazırlanan jel karışımlarından oluşturulan jel/LiCu elektrotlar ile elde edilen voltamogramlar Şekil 4.6'da verilmektedir. Jel karışımında glisin miktarına bağlı olarak voltamogramlarda akım değerleri değişmektedir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi akım değerleri en yüksek 0,2 gram glisin ile hazırlanan elektrotlarda olmuştur. Jel karışımının hazırlanmasında glisin miktarı 0,2 gram olarak belirlenmiştir. Glisin miktarı 0,2 gramın altında jelde bağlanma az olmaktadır. Glisin miktarının fazla olduğu jellerde ise yapışkan ve sıkı tutunan bir malzeme oluşmakta bu durumda elektrot yüzeyinde gözenekliliği az, aşırı yapışkan malzeme oluşmaktadır. Nano boyuttaki partiküller ile inorganik materyallerin sentezinde karboksilat gruplarıyla glisin, kenetleme ajanı olarak kullanılmaktadır. Bu durumda

glisin hem karbon kaynağı hem de kenetleme ajanı olarak kullanılabilir (Wang ve ark, 2011).



Şekil 4.6. Değişik miktarlarda [0,2g(l); 0,5g(n); 1,0g(o) ve 5,0g(‘‘)] glisin içeren jel karışımları ile hazırlanan jel/LiCu elektrotun LED çözeltisinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

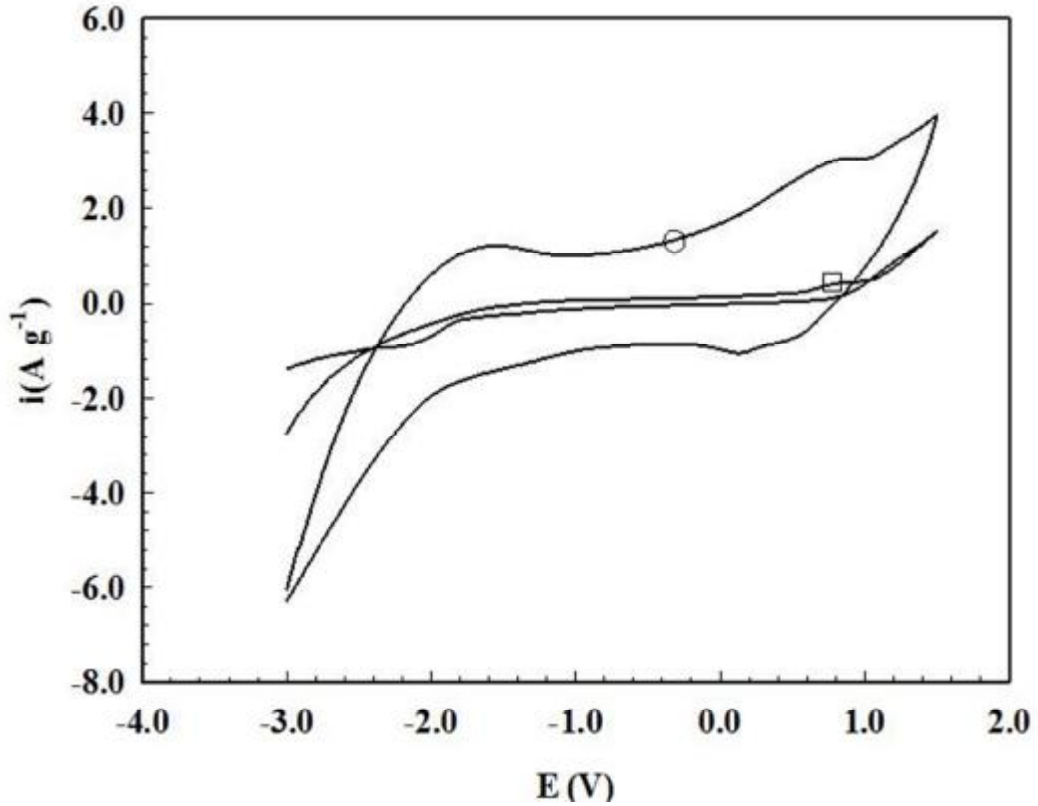
$\text{LiNO}_3:\text{CuCl}_2$ in farklı mol oranlarında (1,0:1,5; 1,0:1,0; 1,0:2,0; 1,5:1,0) jele eklenerek hazırlanan elektrotların etkinlikleri belirlenmiştir. CuCl_2 ile hazırlanan karışımda, değişik oranlarda $\text{LiNO}_3:\text{CuCl}_2$ jel eklenmesiyle hazırlanan elektrotların LED çözeltisinde elde edilen voltamogramlar Şekil 4.7’de verilmektedir. Voltamogramlarda akım değerleri $\text{LiNO}_3:\text{CuCl}_2$ mol oranının değişmesine bağlı olarak değişmektedir. Elde edilen sonuçlardan anodik ve katodik bölgede 1.0:1.5 oranın da akım değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. LED çözeltisinde $\text{LiNO}_3:\text{CuCl}_2$ oranları 1,0:1,5 (■), 1,5:1,0 (●), 1,0:1,0 (○), 1,0:2,0 (□), olan katalizörlerden oksijen ortamında 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

CuCl_2 , jel karışımına eklenmeden önce sıcaklık işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık uygulaması metaller üzerindeki mevcut yapıyı değiştirdiğinden dolayı hazırlanan elektroda etkisi belirlenmiştir. Kalsinasyon olarak bilinen sıcaklık uygulanması sonucu oksit oluşumu, oksit yapılarının değişimi ile katalitik etkinlikler değişmektedir. Bu işlem belirli bir süre erime sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta bekletilerek yapılmaktadır.

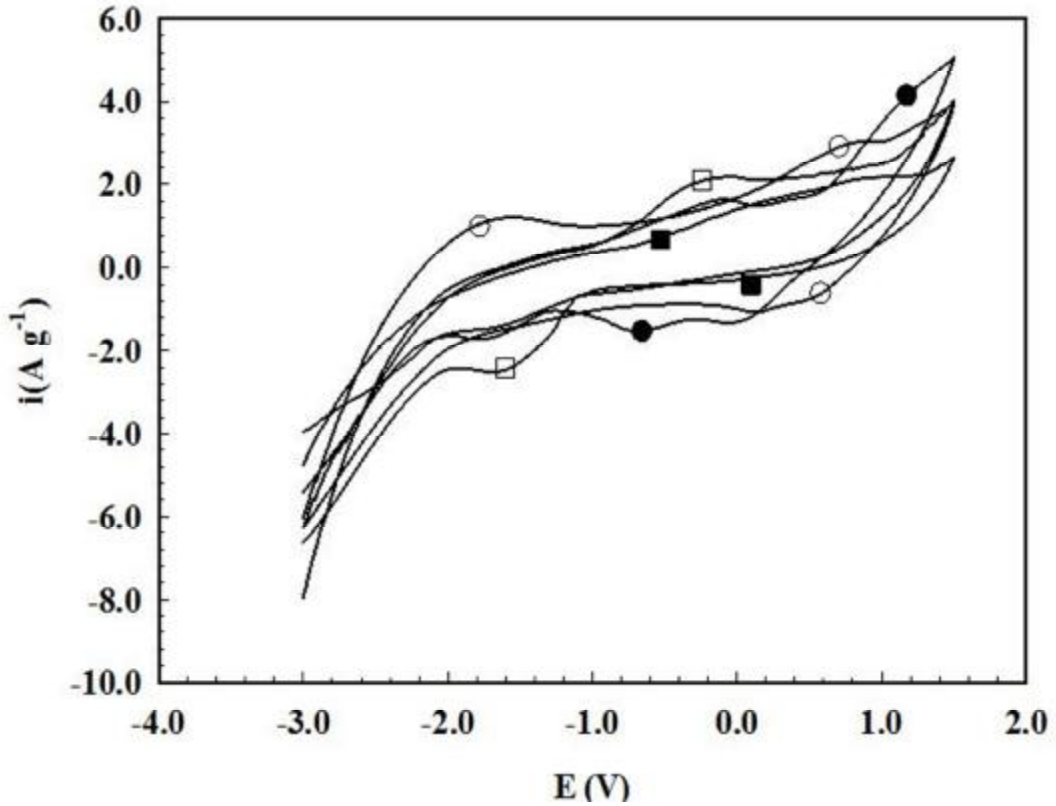
300 – 500 °C arasında yapılan işlemlerde kül fırınına bırakılan CuCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formuna dönüşerek ortamdan uzaklaşmıştır. Bunun sebebi; susuz CuCl_2 erime sıcaklığı 600 °C olmasına rağmen, atmosfer ortamındaki kül fırınına bırakılan susuz CuCl_2 'ün su buharı içeren ortamda hızla tanecik boyutunu büyütmesi ve termodinamik özelliklerini değiştirmesinden dolayı $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formuna dönüşmesi (Polyachenok ve ark, 2008) ve iki sulu bakır klorürün erime sıcaklığının da 100 °C olmasıdır. Bu nedenle CuCl_2 kül fırınında sıcaklık işlemi yapılmadan jel karışımına eklenmiş ve jel oluşturulduktan sonra 600 °C 6 saat süre ile kalsine edilmiştir.



Şekil 4.8. Kalsine edilmeden (j) ve kalsine edilmiş (i) sol gel metodu ile hazırlanan gel/LiCu elektrotların LED çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile voltamogramları

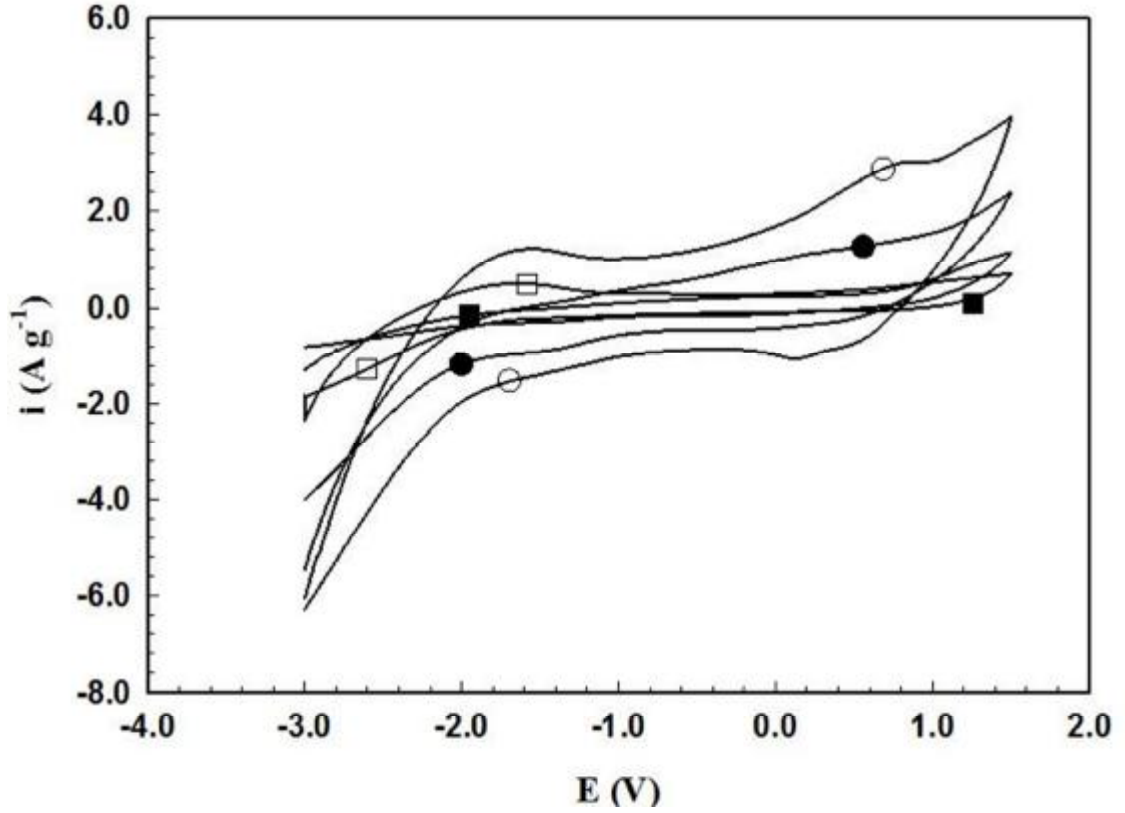
Kalsine edilmeden (jel/LiCu) ve kalsine edilmiş (jel/LiCuO), sol-jel metodu ile hazırlanan katalizörlerin 100 mV s^{-1} tarama hızında LED çözeltisi içerisinde elde edilen voltamogramları Şekil 4.8'de verilmiştir. CuO ile elde edilen katalizörün CuCl_2 ile elde edilenden daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu voltamogramdan görülmektedir. Anodik yöndeki akım artışı oksijen indirgenme reaksiyonunun daha hızlı gerçekleştiğini, katodik yöndeki artış ise Li_xO_x türlerinin daha hızlı bozunduğunu ve oksijen çıkışının hızlandığını göstermiştir.

Jel/LiCuO katalizörlerinin tabanlık üzerine sürüldükten sonra farklı günlerde (1, 2, 3 ve 4 gün) etüvde $125 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de bekletilerek hazırlanan elektrotların 100 mV s^{-1} tarama hızı ile LED çözeltisinde elde edilen voltamogramları Şekil 4.9'da verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, etüvde bekletme sürelerinin artması ile akım değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu nedenle sol-jel çalışmalarında jeller, elektrot haline getirme işleminde sadece 1 gün etüvde bekletilmiştir.



Şekil 4.9. Sol-jel metodu ile hazırlanan jel/LiCuO katalizörünün 1 gün(i), 2 gün(n), 3 gün(¨) ve 4 gün(I) etüde 125 °C' de beklemesi ile hazırlanan elektrotun LED çözeltisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Başlangıçta 0,0830 mol LiNO₃ ve 0,242 mol CuCl₂ (sabit 1,0:1,5 oranı) kullanılarak hazırlanan jel/LiCuO katalizörlerin sadece LiNO₃ ve CuCl₂ miktarları artırılarak (1 kat; 2,5 kat; 5 kat ve 10 kat) hazırlanan jellerin elektrot haline getirilmesi sonucu LED çözeltisi içinde 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen voltamogramları Şekil 4.10'de verilmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde LiNO₃:CuCl₂ (1,0:1,5) miktarlarının arttırıldığı elektrotlarda anodik ve katodik yönde akım değerlerinin azaldığı görülmüştür. Her iki yönde de en yüksek akım değerleri, 0,0830 mol LiNO₃ ve 0,242 mol CuCl₂ kullanılan jel/LiCuO elektrotlarda olduğu belirlenmiştir.



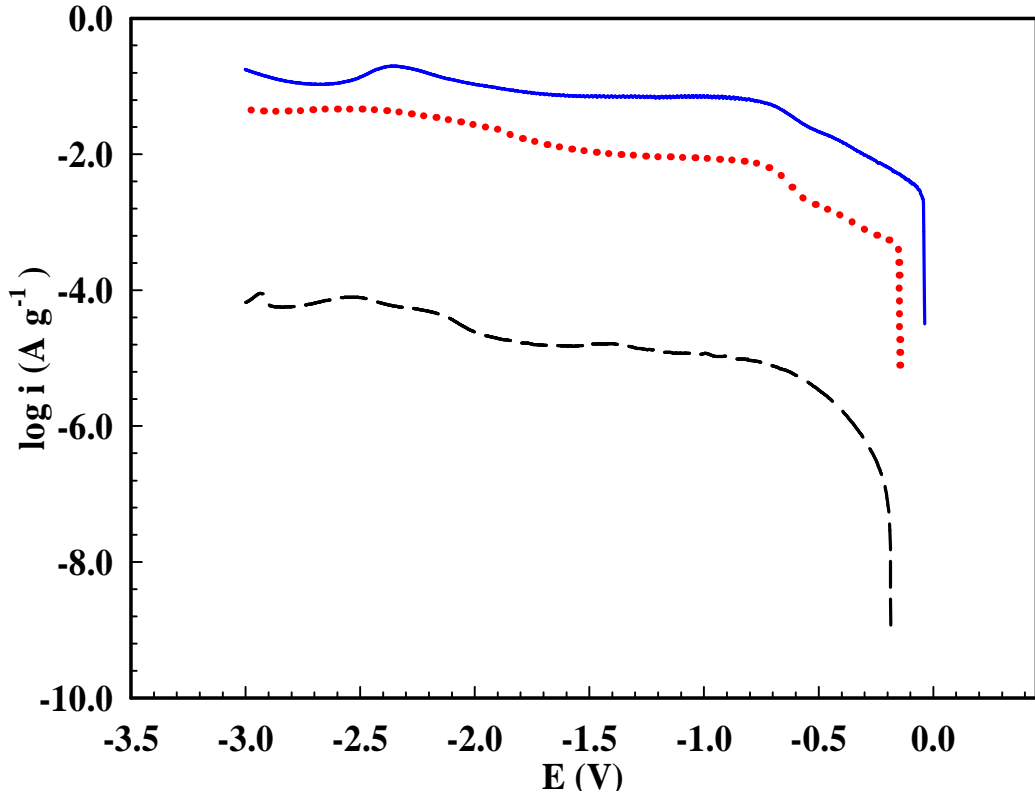
Şekil 4.10. Bakır ve lityum tuzlarının 1,0:1,5 sabit mol oranında, derişimleri artırılarak [1(i), 2,5(l), 5(□) ve 10(n) kat] hazırlanan jel/LiCuO elektrotun LED çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Lityum hava pillerinde katot materyaline bağlayıcı, katalizör ve karbon miktarının katkısı elektrotun etkinliğini koruması, yüzeyinin Li_2O_2 tarafından tıkanmaması açısından önemli parametrelerdir. Katodun yüzey alanı, katalitik özelliği lityum hava pillerinde elektrokimyasal reaksiyonlar için önemlidir. Ayrıca etkin elektrot performansına ulaşabilmek için katot aktif maddelerin homojen tek faza, küçük tanecik boyutuna, gözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahip olması istenmektedir (Bates ve ark, 2000; Chen ve ark, 2002; Campion ve ark, 2004; Hardwick ve Bruce, 2012). Daha fazla elektro aktif alan ve katalizör partiküllerinin uygun bir şekilde dağılımı için geniş yüzey alanı oluşturulması gerekir. Böylece elektrokimyasal reaksiyonun katalitik etkisi artmaktadır (Padbury ve Zhang, 2011). Hazırlanan elektrotların etkinlikleri potansiyodinamik polarizasyon ve EIS ölçümleri ile belirlenmiştir. Bu deneyler için kıyaslama amaçlı olarak aktif karbon içeren

jel+LiNO₃ (jel@Li) elektrotlar kullanılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon ve EIS çalışmalarında SS elektrot, jel@Li, jel@LiCuO katalizörler kullanılmıştır.

4.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

LED çözeltisinde sistemden oksijen geçirilen ortamda SS elektrot, jel@Li, jel@LiCuO katalizörlerde 1 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.11’de verilmektedir. Her elektrot için elde edilen katodik akım potansiyel eğrilerinde açık devre potansiyelinden -3,00 V’a kadar gözlenen akım yoğunluğundaki artış, oksijenin süperoksit anyonuna indirgenmesi ve Li_xO_x türlerinin oluşumu ile ilgilidir. Eğriler kıyaslandığında en yüksek akım yoğunluğunun CuO’dan hazırlanan katalizörde olduğu görülmektedir. Aynı ortamda SS elektrot, jel@Li ve jel@LiCuO katalizörlere ait açık devre potansiyelleri sırasıyla -0,185 V, -0,146 V ve -0,037 V’dur. Jel@LiCuO katalizörde açık devre potansiyelinin SS ve jel@Li elektrota göre daha pozitif potansiyele kaydığı görülmektedir. Süperoksit anyonunun oluşumu ve Li_xO_x türlerine dönüşümün, jel@LiCuO katalizörde diğerlerine göre daha düşük potansiyelde gerçekleştiği görülmektedir. Akım değerlerinin yüksek olması hazırlanan katalizörün çalışılan ortamda katodik tepkimenin üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Bu durum SS elektrota göre, katalizör kullanılan elektrotların katalitik etkinliklerinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



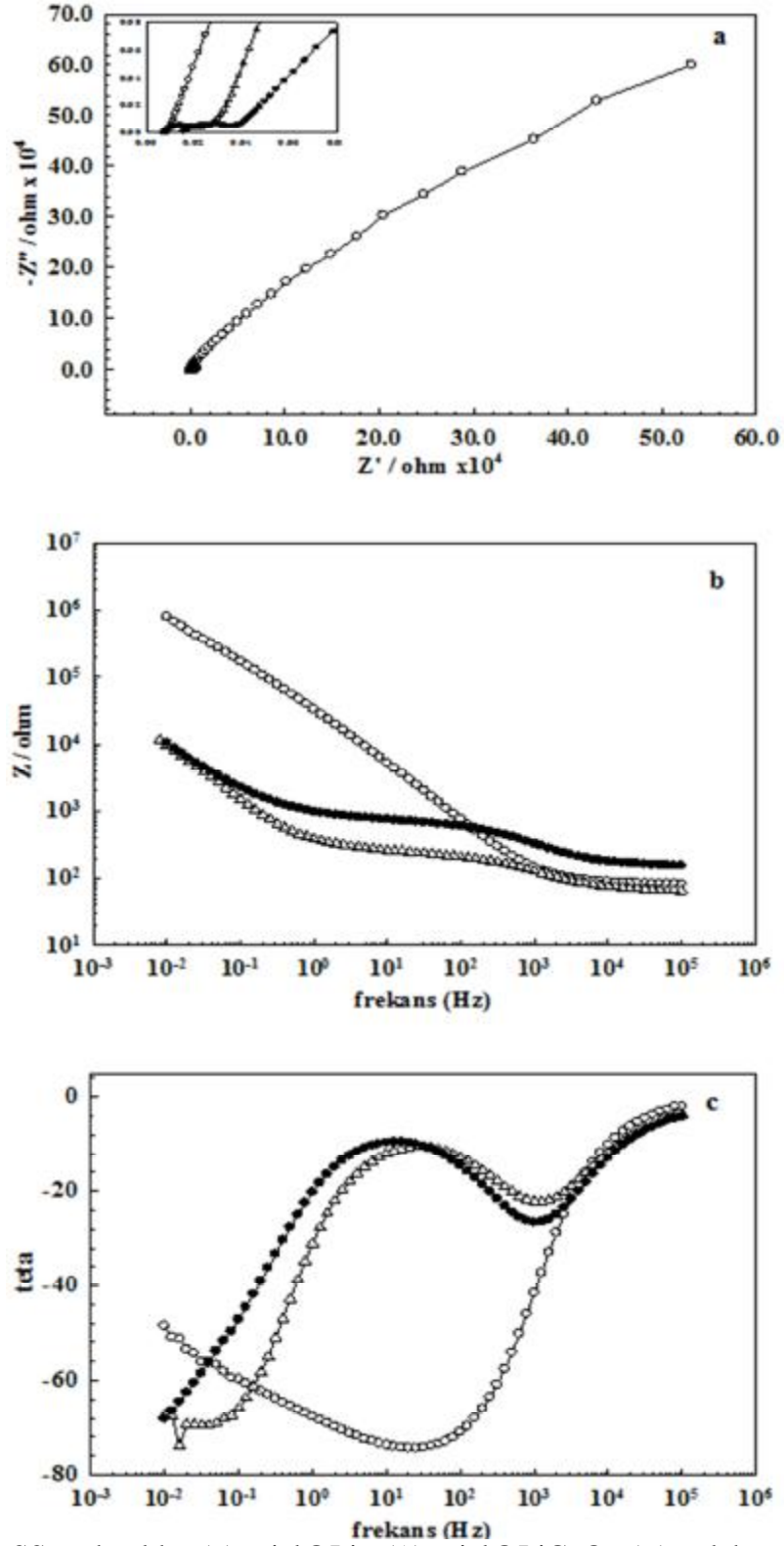
Şekil 4.11. SS elektrot(- - -), jel@Li (....) ve jel@LiCuO (—) katalizörlerin 1 mV s^{-1} tarama hızında, oksijen gazı altında elde edilen katodik akım-polarizasyon eğrileri

4.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

SS tabanlı, jel@Li, jel@LiCuO elektrotların LED çözeltisinde oksijenli ortamda açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist, Bode ve faz açısı-frekans eğrileri Şekil 4.12’de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi Nyquist eğrilerinin yüksek frekans bölgelerinde tek lup, düşük frekans bölgelerinde ise açısız kısım oluşmaktadır. Nyquist eğrilerinde görülen tek lup yük transfer direnci ve difüzyon tabaka direncini ifade ederken açısız kısım ise olayın difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Erbil, 1988). Şekilde görülen Bode ve faz açısı-frekans eğrileri de Nyquist eğrilerini desteklemektedir. Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgelerinde görülen tek lupun jel içerisine CuCl_2 ilave edilmesi ile küçülmesi, teoride verilen yarım daire şekline sapmaları yüzeyin pürüzlülüğü ile açıklanmaktadır. Metal/çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP), metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8} m uzaklıktadır. Metal/çözelti arasında elektron alışverişi bu

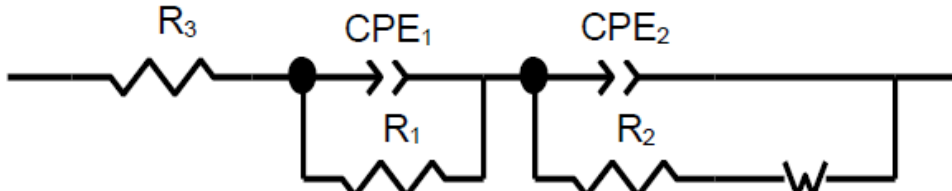
bölgede gerçekleşmektedir. Nyquist diyagramları değerlendirilirken düşük ve yüksek frekans bölgelerindeki gerçek impedans değerleri farkı, sadece yük transfer direnci (R_{ct}) olarak değil, difüz tabaka (R_d) direncini ve birikinti direncini (R_a) de içeren polarizasyon direnci (R_p) olarak değerlendirilir (Erbil, 1987; Solmaz ve ark, 2008). Eğrilerden hesaplanan R_p değeri; R_{ct} , R_d , R_a direnci olmak üzere toplam direnci ifade etmektedir. R_p direncinin küçülmesi çalışılan ortamda metal çözelti ara yüzeyinde elektron transferinin hızlı olması ve dolayısıyla elektrotların katalitik etkinliğinin artması ile ilişkilendirilebilmektedir. Şekil 4.12’de SS elektrot, jel@Li ve jel@LiCuO katalizörler için R_p değerleri sırasıyla 789 k Ω , 11,7 k Ω , 6,3 k Ω olarak belirlenmiştir. CuO ile hazırlanan katalizörler, etkinliği artırarak polarizasyon direncini düşürmektedir.

Faz açısı-frekans eğrilerinde SS elektrotta 45° ye giden bir eğri oluşmaktadır. Bu durum SS elektrotta yük transfer direncinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Jel@Li ve jel@LiCuO katalizörlerde faz açısı-frekans, SS elektrot ile farklı ve kapanan bir eğriyi göstermektedir. Nyquist, Bode ve faz açısı eğrilerden, jel@Li ve jel@LiCuO katalizörlerde oluşan çift lup gözenekli bir yapı ile açıklanmaktadır (Solmaz ve ark, 2008).



Şekil 4.12. SS tabanlık (o), jel@Li (Δ), jel@LiCuO (\bullet) elektrotların LED çözeltilisinde oksijenli ortamda açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist(a), Bode (b) ve faz açısı-frekans (c) eğrileri

EIS verilerini anlamak için kullanılan eşdeğer devre modeli Şekil 4.13’de görülmektedir. Düzenleme parametreleri Tablo 1 de listelenmiştir. Şekilde, R_3 çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki çözelti direncidir, R_1 ; yük transfer direnci (R_{ct}) ve akümülayon direnci (R_a), R_2 ; gözenek direnci (R_{por}), W ; Warburg impedansı. CPE_1 , CPE_2 ve Z_w değerleri ise sırasıyla yüzeyde oluşan kapasitansı, çift tabaka kapasitansı ve Warburg impedansını göstermektedir (Wang ve ark, 2009; Wang ve ark, 2012; Wu ve ark, 2013; Honesty ve ark, 2014). Tablo 1’den görüldüğü gibi, R_2 değerleri SS elektrot, jel@Li, jel@LiCuO katalizörlerinde yazıldığı sırayla azalırken, CPE değerleri aynı sırayla artmaktadır. CPE_2 değeri gözeneklilikle ilişkilendirilmektedir ve bu değere göre en yüksek gözeneklilik jel@LiCuO katalizöründe elde edilmiştir. Bu sonuçlar gösteriyor ki, jel içerisine $CuCl_2$ eklenmesi gözenekliliği artırarak, meydana getirdiği elektroaktif alanlarda gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonlarını hızlandırmıştır. “n” değeri faz kayması olarak açıklanmaktadır ve bu değer 1.0 den düşük olması yüzeyde homojenliğin azaldığını göstermektedir ve jel@LiCuO katalizörünün gözenekli bir yapıya sahip olduğu tezini desteklemektedir.

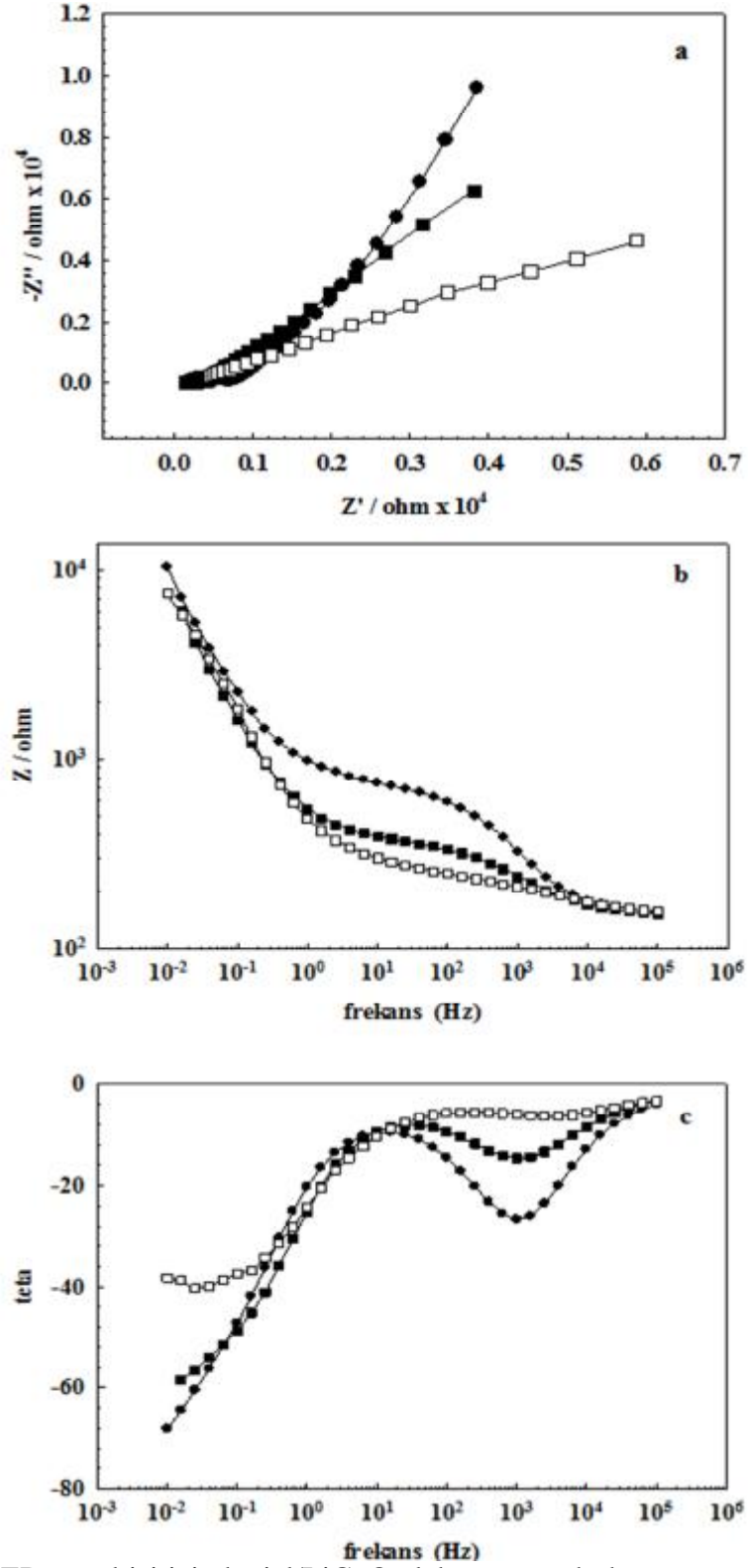


Şekil 4.13. SS tabanlı, jel@Li, jel@LiCuO katalizörlerin deneysel verilerini düzenlemek için kullanılan eşdeğer devre modeli

Tablo 1. SS tabanlı, jel@Li, jel@LiCuO katalizörlerin EIS parametreleri

	R_1	CPE_1	n_1	R_2	CPE_2	n_2	W
	$\Omega \text{ cm}^2$	$Y_0(\times 10^6 \cdot \text{s}^n \cdot \Omega^{-1})$		$\Omega \text{ cm}^2$	$Y_0(\times 10^6 \cdot \text{s}^n \cdot \Omega^{-1})$		
SS	6236	23,86	0,811	782×10^3	17,27	0,907	$7,984 \times 10^{-6}$
jel@Li	138,5	691,9	0,325	12×10^3	578,2	0,853	$29,47 \times 10^{-6}$
jel@LiCuO	151,9	693,1	0,302	6149	2217	0,847	$139,2 \times 10^{-6}$

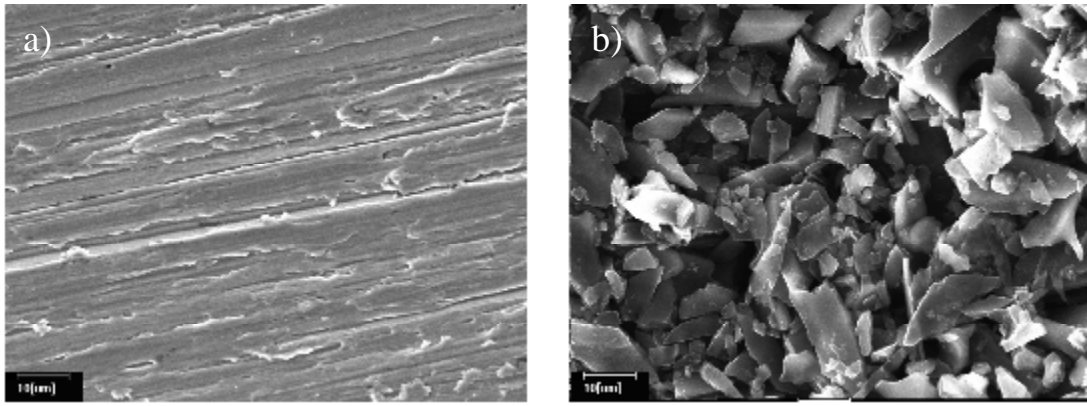
Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri voltamogramlarda görülen pik potansiyellerinde (-1,7 V; -1,0 V) elde edilmiştir. Şekil 4.14'de Jel/LiCuO elektrotun LED çözeltisinde oksijenli ortamda -1,7 V, -1,0 V potansiyel uygulanarak ve açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist, Bode ve faz açısı-frekans eğrileri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -1,7 V potansiyelde direnç değerleri düşerken, -1,0 V ta oluşan açısız kısım bu potansiyelde olayın difüzyon denetimli yürüdüğünü göstermektedir (Erbil, 1988). -1,7 V da elde edilen eğrinin daha düşük açığa sahip olması bu potansiyelde oksidasyon pik akımlarının en yüksek olması ile desteklenmektedir. Jel@LiCuO katalizörde farklı potansiyellerde elde edilen düşük direnç değerleri elektrokimyasal tepkimenin yüzeyde etkin bir şekilde yürüdüğünü göstermektedir.



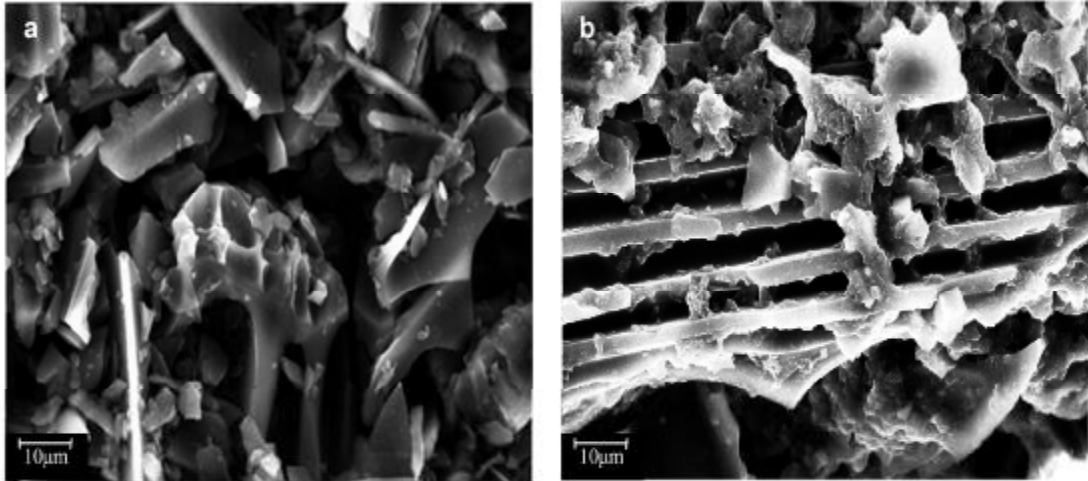
Şekil 4.14. LED çözeltisi içinde, jel/LiCuO elektrotun açık devre potansiyelinde (□) ve farklı potansiyellerde -1,7 V (●); -1,0 V (■) elde edilen Nyquist (a), Bode (b), faz açısı-frekans (c) eğrileri

4.4. SEM Görüntüleri

Hazırlanan elektrotların yüzey yapıları SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Paslanmaz çelik tabanlı ve jel elektrotlara ait SEM görüntüleri Şekil 4.15 a ve b de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, paslanmaz çelik tabanlı sadece zımpara izleri görülürken jel kaplanarak hazırlanan elektrot yüzeyinde parçacıklı gözenekli bir yapı oluşmuştur.



Şekil 4.15. Paslanmaz çelik (a) ve jel (b) elektrotun SEM görüntüleri



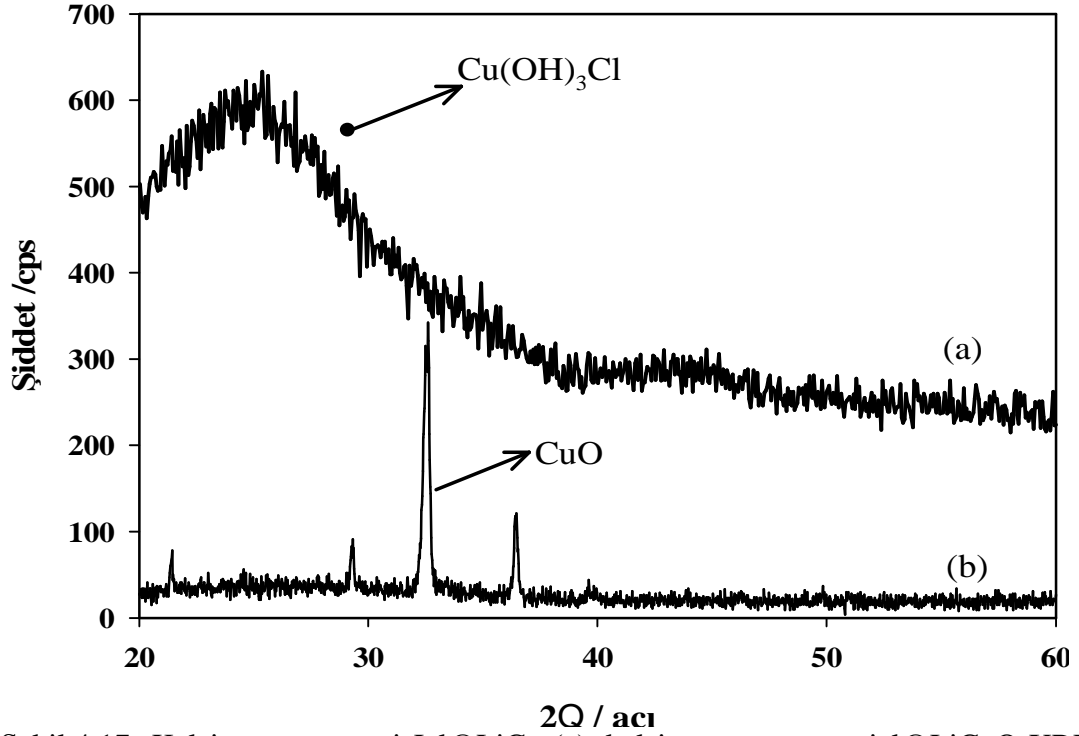
Şekil 4.16. Kalsinasyon öncesi Jel@LiCu (a) ve kalsinasyon sonrası jel@LiCuO (b) katalizörlere ait SEM görüntüleri

Şekil 4.16'de sol-jel işlemi ile hazırlanan jel@LiCu ve 600 °C'de 6 saat kül fırınında bekletilmesi ile elde edilen jel@LiCuO katalizörler SEM görüntüleri

verilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra yüzeyde, kanallardan oluşan gözenekli bir yapının varolduğu Şekil 4.16 b’de görülmektedir. Kalsine edilmeden önce sol-jel yöntemi ile hazırlanan jel@LiCu katalizörünün (Şekil 4.16 a) yüzeyinde birbiri üzerinde birikmiş tabakaların olduğu ve gözenekli bir yapının oluşmadığı belirlenmiştir.

4.5. XRD Analizleri

Şekil 4.17’de Jel@LiCu ve jel@LiCuO katalizörlerinin XRD sonuçları görülmektedir. CuCl_2 XRD de $14-15^\circ$ aralığında oluşan pik şiddeti ile verilmektedir (Chmielová ve ark, 2003). Şekil 4.17.a’da $10-30^\circ$ de pik şiddetleri artmıştır. XRD verileri, X-ray difraktometre cihazında (Rigaku, Rint-2000) $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu uygulayarak $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ açıları arasında yapılmıştır. Kristal fazı belirlemek için ICDD-PDF veritabanı içerisinde verilmiş olan referanslar kullanılmıştır: 4-836 (Cu), 5-667 (Cu_2O), 35-690 (CuCl_2), 25- 269 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) (Chmielová ve ark, 2003). Herhangi bir kristal faz piki olmaksızın, $2\theta=25^\circ$ civarında $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ’e ait yayvan bir pik gözlenmiştir. Jel@LiCu katalizörünün X-ray difraktometre, spektrumunda, bu materyalin kristal olmayan bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Idota ve ark, 1997). Şekil 4.17.b’de görüldüğü gibi, 2θ açısında $30-40^\circ$ aralığında CuO yapısına ait pik açısı elde edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonunda iyi kristalize olmuş, poröz jel@LiCuO oluşmuştur. XRF sonuçlarından CuCl_2 ile hazırlanan katalizörlerde %Cu miktarı 16,70 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.17. Kalsinasyon öncesi Jel@LiCu (a), kalsinasyon sonrası jel@LiCuO XRD sonuçları

Elektrot yapısını ve morfolojisini geliştirmekle ilgili çeşitli metotlar olmakla birlikte en uygun yöntem sol-jel metodu olduğu belirtilmektedir (Fey ve ark, 2002; Ting-Kuo Fey ve ark, 2004). Geleneksel olarak kullanılan katı-hal metodunun düzensiz morfoloji, zayıf stokiyometrik kontrol, geniş ve homojen olmayan partikül boyutu gibi bazı dezavantajları vardır. Sol-jel metodu ile bu problemlerin üstesinden gelinerek daha düşük sıcaklık ve kısa zamanda, düzenli morfoloji, dar partikül boyutu ve yüksek homojenlik sağlanabilmektedir (Zhu ve ark, 2010).

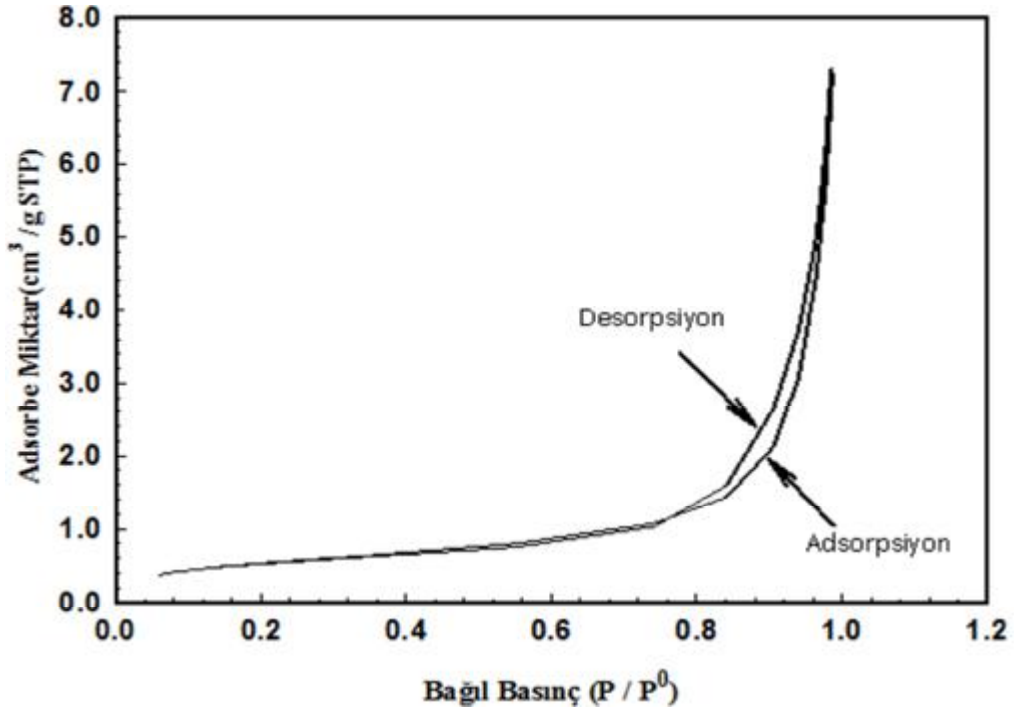
4.6. BET Analizleri

Katodun por hacmi, yüzey alanı ve mikro yapısı lityum hava pillerinin deşarj kapasitesinde önemli rol oynamaktadır (Tran ve ark, 2010). Eğer katodun por hacmi daha büyük ise daha çok deşarj ürünleri birikebilir, buna bağlı olarak deşarj zamanı uzun ve deşarj kapasitesi yüksek olabilmektedir (Gao ve ark, 2012). Ayrıca geniş yüzey alanına sahip katot, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için daha

aktif bölgeler ve katalitik partiküllerin homojen şekilde dağılmasını sağlamaktadır (Lu ve Amine, 2013).

Şekil 4.18’de hazırlanan jel/LiCuO katalizörün N₂ adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi ölçümüyle spesifik yüzey alanı - por boyutu dağılımları verilmiştir. jel/LiCuO katalizörünün BET yüzey alanı, por boyutu ve hacmi sırasıyla 86,79 m²/g, ~14 nm ve 0,2965 cm³/g olarak belirlenmiştir. Katalitik etkinliği belirleyen en önemli etkenlerden biri yüzey alanıdır. Yukarıda elde edilen sonuçlar, jel@LiCuO katalizörün büyük bir yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu da CuO kullanılan katalizördeki etkinliğin yüksek çıkmasını desteklemektedir.

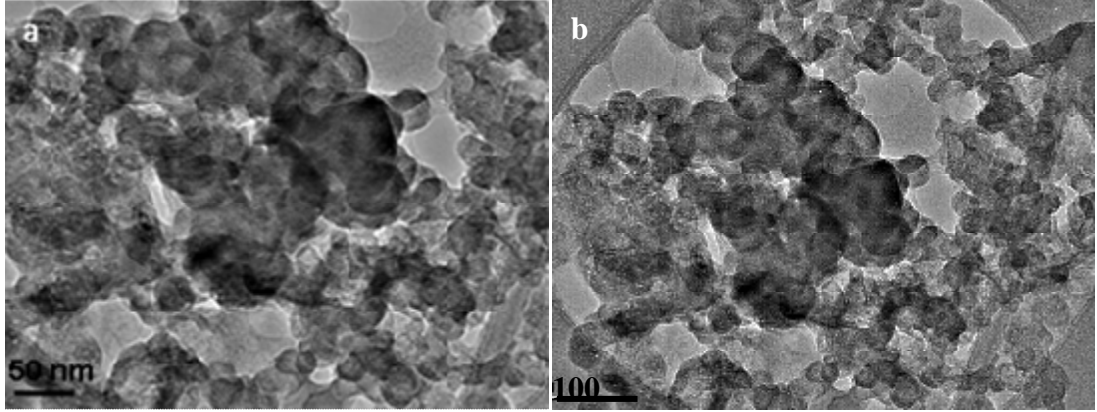
Modern IUPAC sınıflandırmasında katı-gaz dengeleri için altı tip izoterm bulunmaktadır. Jel@LiCuO katalizörü III. tip izoterme uymaktadır. Bu izoterm zayıf afiniteli ve makroporlu adsorbansı ifade etmektedir (Donohue ve Aranovich, 1998). Mezo ve makro boyuttaki porlara elektrolit içindeki çözülmüş oksijen ulaşabilir, yüzeydeki porların sadece az bir kısmında bile oksijen indirgenmesi için katalitik etki ve elektrotun spesifik kapasitesine katkı sağlayabilmektedir (Zhang ve ark, 2010).



Şekil 4.18. CuO in 600 °C de 6 saat kalsine edilmiş jel@LiCuO katalizörünün N₂ adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi

4.7. TEM Analizleri

Şekil 4.19’da jel@LiCuO katalizörünün 50 nm ve 100 nm’den ölçülen TEM görüntüleri verilmektedir. Katalizörün çok gözenekli ve nano boyutta partiküllere sahip olduğu şekilden anlaşılmaktadır.

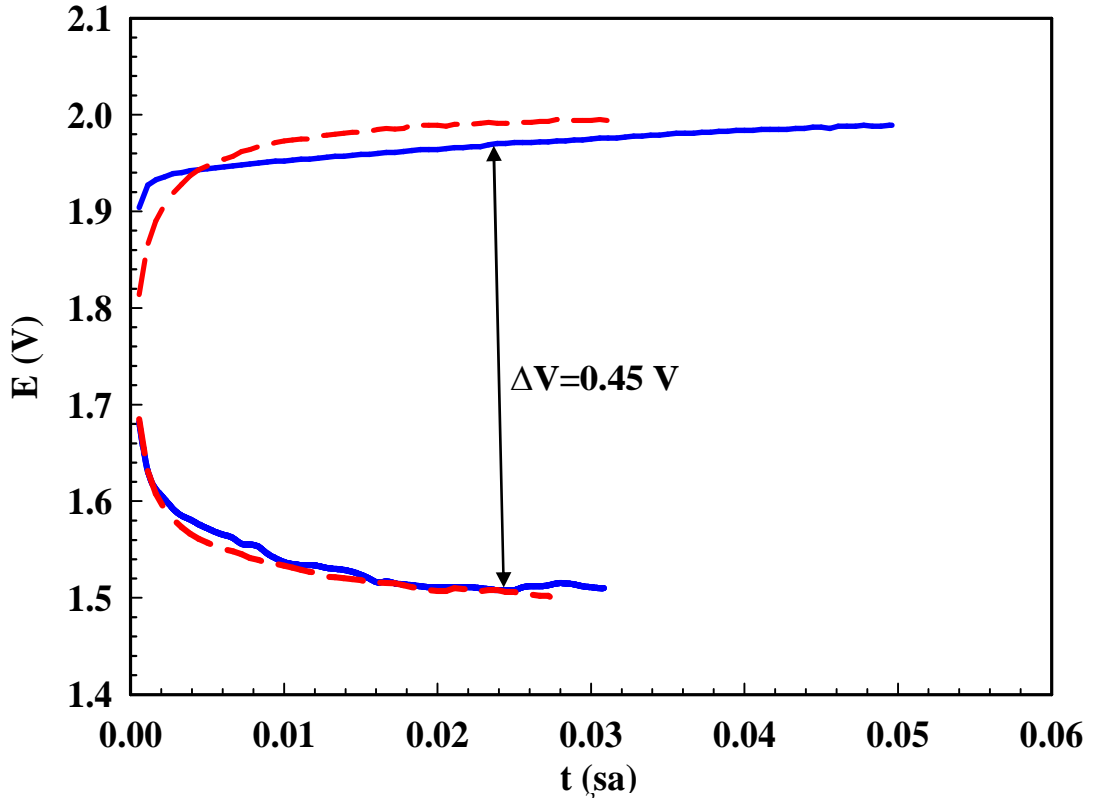


Şekil 4.19. Jel@LiCuO katalizörünün 50 nm (a) ve 100 nm (b) yakınlıktan ölçülmüş TEM görüntüleri

4.8. Pil Testleri

4.8.1. Şarj-Deşarj Eğrileri

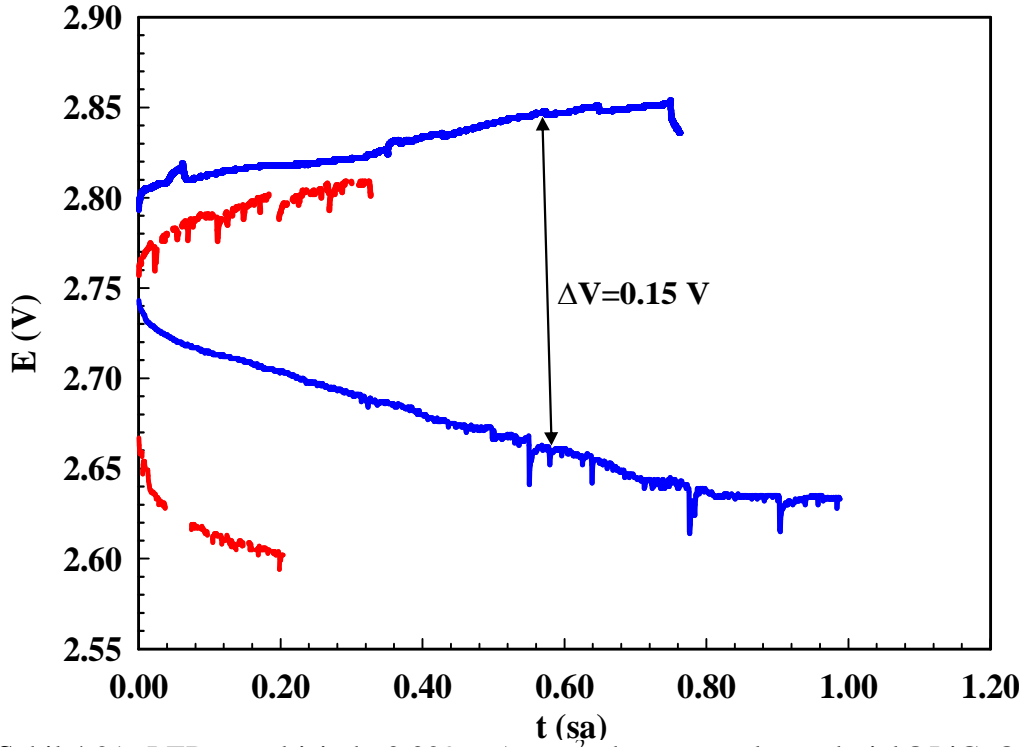
Pil sisteminde şarj-deşarj eğrilerinde uygulanacak potansiyel ve akım yoğunluğu için kronopotansiyometrik ölçümler yapılmıştır. Pil hücresinden 2,0 atm basınç altında oksijen gazı geçirilerek pilin açık devre potansiyeli ölçülmüştür. Açık devre potansiyeli 1 saat sonunda dengeye gelmiştir. Pil testlerinde deşarj kapasite değerleri katottaki katalizörün toplam kütlesi başına verilmiştir.



Şekil 4.20. LED çözeltisinde $0,029 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda jel@LiCuO toz katalizör ile elde edilen şarj-deşarj eğrileri 1. (—) ve 2. (- - -) döngü

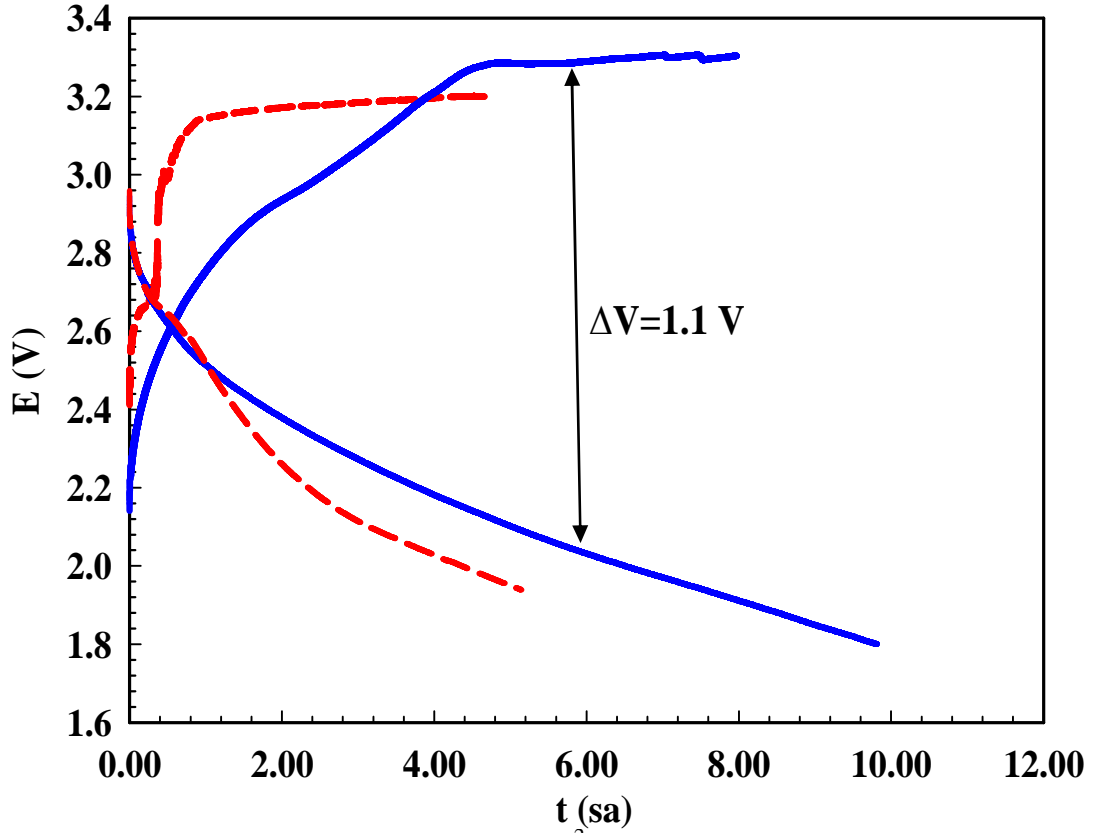
Şekil 4.20’de jel@LiCuO toz katalizörün $0,029 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda 1. ve 2. döngüde elde edilen şarj-deşarj eğrileri verilmektedir. Deşarj eğrisi oksijen gazının indirgenmesi ve Li_xO_x türlerinin oluşmasıyla ilgilidir. Şarj eğrisinde ise Li_xO_x türleri oksijen gazına yükseltgenirken Li^+ iyonları oluşmaktadır (Ogasawara ve ark, 2006). Deşarj eğrilerinin açık devre potansiyelleri $\sim 1,7 \text{ V}$, şarj eğrilerinin açık devre potansiyelleri $\sim 1,8 \text{ V}$ olarak belirlenmiştir. Şarj-deşarj eğrileri $\sim 1,55 \text{ V} - \sim 1,95 \text{ V}$ potansiyel aralığında ve şarj deşarj potansiyel farkı $\sim 0,45 \text{ V}$ olarak elde edilmiştir. Açık devre potansiyeli, beklenen pil potansiyelinden düşük ölçülmüştür. Şarj-deşarj eğrileri arasında ölçülen potansiyel farkının fazla olması aşırı gerilimlerden kaynaklanmaktadır. Şarj ve deşarj potansiyelleri standart potansiyel değerlerinden farklıdır. Bu fark, aşırı gerilimler nedeniyle ekstra enerji kullanımıyla açıklanmaktadır. Bu nedenle, şarj esnasında standart potansiyelin üzerinde pozitif bir fark uygulamak gerekirken, deşarj esnasında oluşan Li_xO_x türleri yüzeyi

kapatacağından artan direnç ile standart potansiyelden daha düşük değerler ölçülmektedir (Padbury ve Zhang, 2011; Yang ve ark, 2012).



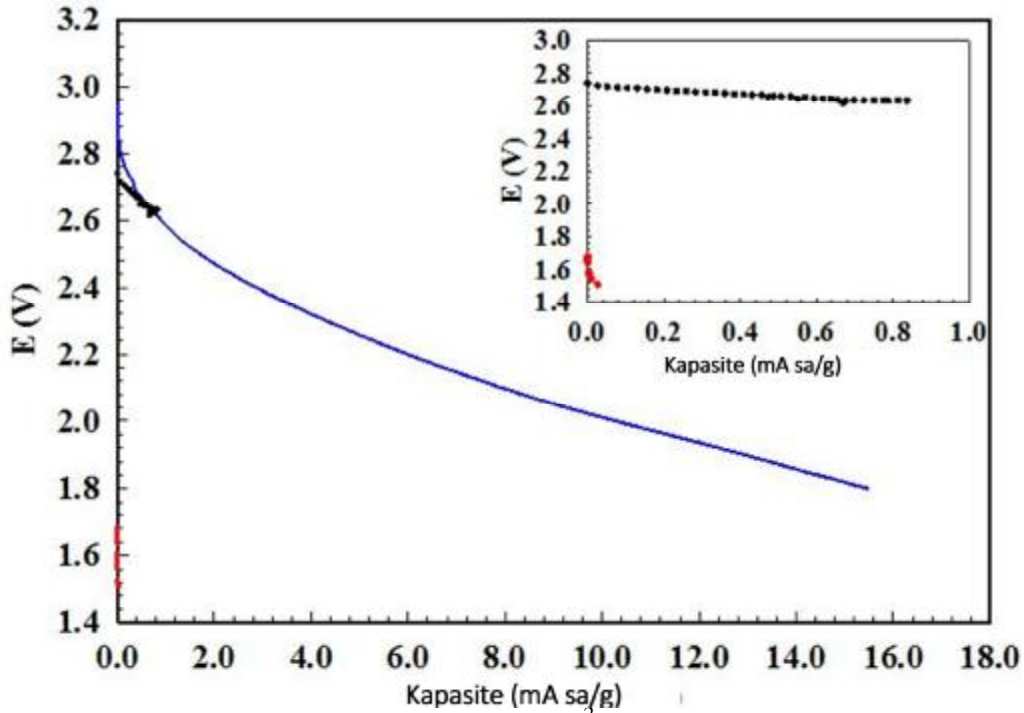
Şekil 4.21. LED çözeltisinde $0,029 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda jel@LiCuO pelet katalizör ile elde edilen şarj-deşarj eğrileri 1. (—) ve 2. (- - -) döngü

LED çözeltisinde $0,029 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda jel/LiCuO pelet katalizör ile elde edilen şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.21’de verilmektedir. Katalizörler için Li_xO_x türlerinin oluşumuna karşılık gelendeşarj eğrisinin açık devre potansiyelinin $\sim 2,8 \text{ V}$ olduğu ve oksijen gazı ve Li^+ iyonlarının oluşumuna karşılık gelen şarj eğrisinin açık devre potansiyelinin ise $\sim 2,75 \text{ V}$ olduğu şekilde görülmektedir. Şarj-deşarj eğrileri arasındaki potansiyel fark ise $\sim 0,15 \text{ V}$ ’tur. Pelet katalizörün, toz katalizörlere göre şarj-deşarj potansiyel farkının azaldığı ve açık devre potansiyellerinin standart değerlere doğru arttığı görülmüştür. Pelet haline getirilen katalizörün, toz halindekiine göre reaksiyon kinetiğini ve katalitik etkinliğini artırabilmektedir.



Şekil 4.22. LED çözeltisinde $0,029 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda jel@LiCuO pelet katalizörün 125°C de etüvde 1 gün bekletildikten sonra alınan şarj-deşarj eğrileri 1. (—) ve 2. (- - -) döngü

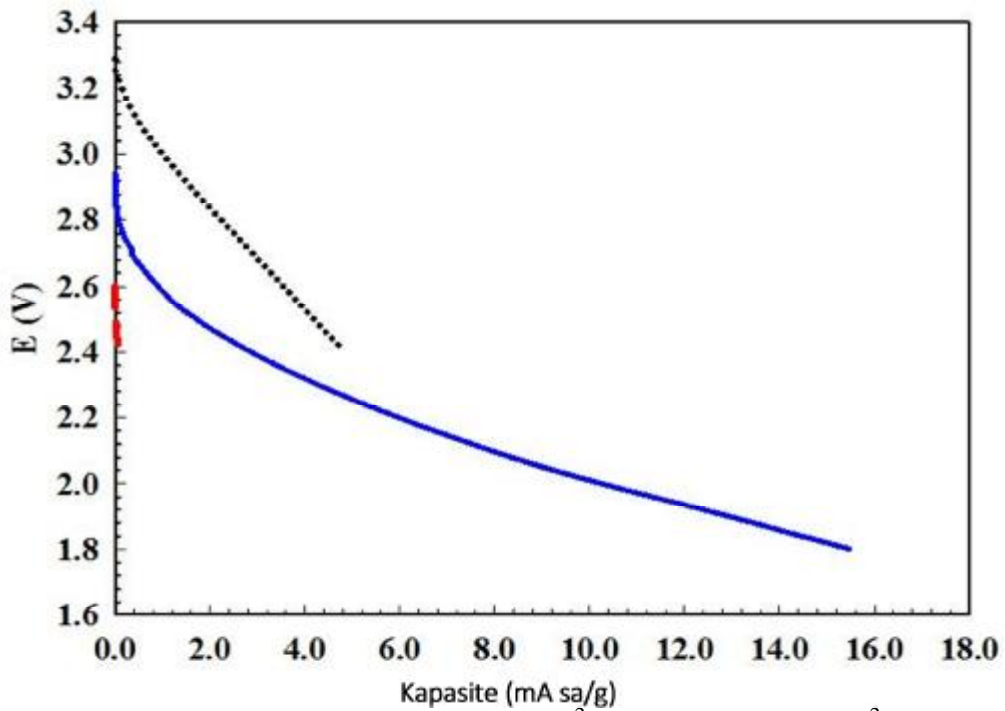
LED çözeltisinde $0,029 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda jel@LiCuO pelet katalizörün 125°C de etüvde 1 gün bekletildikten sonra alınan şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.22'da görülmektedir. Şarj döngüsündeki açık devre potansiyeli $\sim 2,2 \text{ V}$ iken ilk şarjdan sonra alınandeşarj eğrisinin açık devre potansiyeli $\sim 2,9 \text{ V}$ 'tur. Şarj-deşarj potansiyel farkı $1,1 \text{ V}$ olarak belirlenmiştir. Jel@LiCuO katalizörde pelet haline geçerken potansiyel farkının düştüğü fakat sıcaklık uygulamasından sonra tekrar arttığı gözlenmiştir. Azalan şarj-deşarj potansiyel farkı ile ilgili olarak literatürde elektrot yüzeyinde Li_xO_x türlerinin Li^+ iyonu ile O_2 gazına ayrışma reaksiyonunun aktifleştirildiği şeklinde ifade edilmektedir (Nakanishi ve ark, 2012; Nakanishi ve ark, 2012). Aynı zamanda, şarj vedeşarj aşırı gerilimlerin azalması ile şarj-deşarj potansiyel farkı azalırken, elektrotun katalitik etkinliği artmaktadır (Girishkumar ve ark, 2010).



Şekil 4.23. LED çözeltisinde $0,029 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda jel@LiCuO toz (- -), jel@LiCuO pelet (...) ve sıcaklık uygulamalı jel@LiCuO pelet (—) katalizörlerin deşarj-kapasite eğrileri

LED çözeltisinde $0,029 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda jel@LiCuO toz , pelet ve sıcaklık uygulamalı pelet katalizörlerin deşarj-kapasite eğrileri Şekil 4.23'de verilmektedir. Açık devre deşarj potansiyelleri toz, pelet ve sıcaklık uygulamalı pelet Jel@LiCuO katalizörlerde sırasıyla 1,7 V; 2,8 V ve 3,0 V ölçülmüştür. Jel@LiCuO toz, pelet ve sıcaklık uygulamalı pelet katalizörlerinin arasından en yüksek deşarj kapasitesine sahip olan sıcaklık uygulamalı pelet katalizördür. Lityum hava pillerinin deşarj kapasitesi hazırlanan elektrotun yüzey alanı ve gözenekliliği ile artmaktadır (Tran ve ark, 2010; Nakanishi ve ark, 2012). Eğer elektrotun gözenekliliği ve yüzey alanı arttırılırsa, deşarj süresi daha uzun ve deşarj kapasitesi daha yüksek olmaktadır (Gao ve ark, 2012). Ayrıca organik elektrolitlerde deşarj ürünlerinin (lityum peroksit, lityum oksit) çözünmemesinden dolayı Li_xO_x türleri katalizör üzerinde birikerek, gözenekleri tıkayabilmektedir. Çözünmeyen Li_xO_x türleri katalizörün gözeneklerine yerleşerek reaksiyon kinetiğini ve aktif yüzeyleri engellemektedir. Bu nedenle pilin deşarj kapasitesi azalır (Cheng ve Scott, 2010; Girishkumar ve ark, 2010; Kim ve Park, 2013). Elde edilen eğrilerden görüldüğü gibi, jel/LiCuO pelet katalizöre

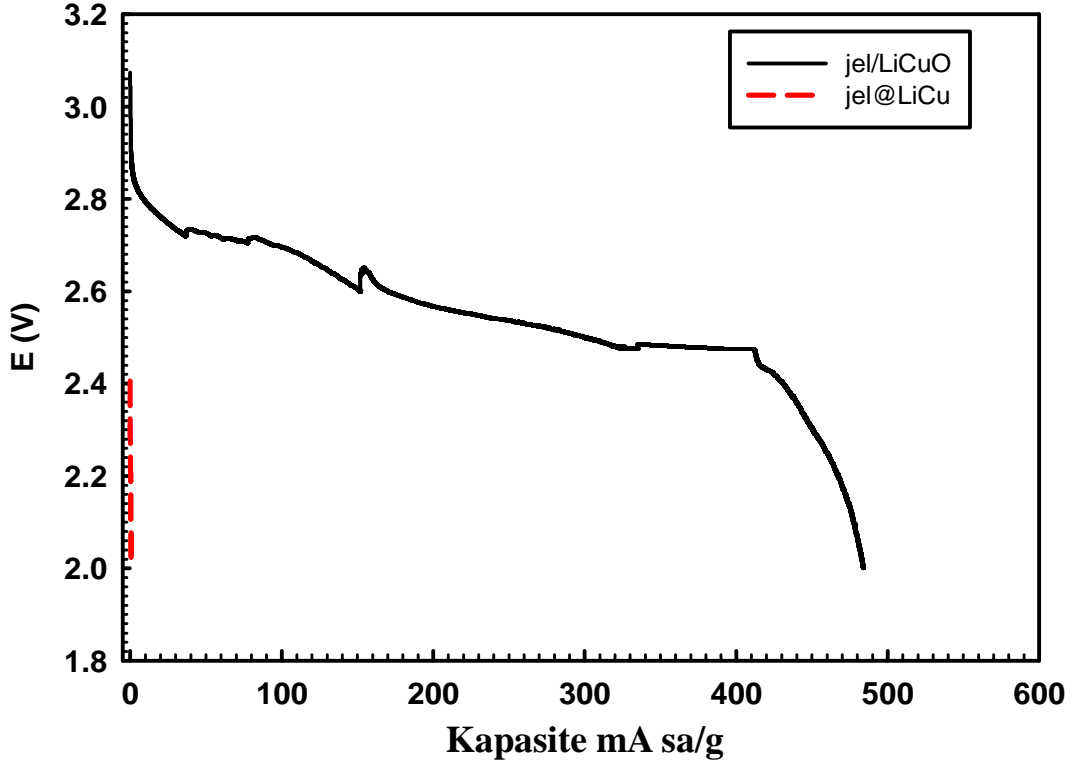
sıcaklık uygulaması yapılması, katalizörün katalitik etkinliğini dolayısıyla deşarj kapasitesini arttırmıştır. Genellikle daha iyi katalizör performansına ulaşabilmek ve kapasite kaybını en aza indirebilmek için katot ve anot aktif maddelerin homojen tek faza, küçük tanecik boyutuna, dar tanecik boyutu dağılımına, gözenekli bir yapıya ve büyük yüzey alanına sahip olması istenmektedir (Bates ve ark, 2000; Chen ve ark, 2002).



Şekil 4.24. LED çözeltisinde 0,029 mA cm⁻² (—), 0,071 mA cm⁻² (..) ve 0,143 mA cm⁻² (- - -) akım yoğunluklarındaki 125°C’de 1 gün bekletilmiş jel@LiCuO pelet katalizörün deşarj-kapasite eğrileri

Jel@LiCuO peletlerin 125°C’de etüvde 1 gün bekletilmesiyle hazırlanan katalizörün LED çözeltisinde 0,029 mA cm⁻², 0,071 mA cm⁻² ve 0,143 mA cm⁻² akım yoğunluklarındaki deşarj-kapasite eğrileri Şekil 4.24’de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 0,029 mA cm⁻² akım yoğunluğunda deşarj kapasite değeri önemli ölçüde artmıştır. Uygulanan akım yoğunluğunun artırılmasıyla pilin iç direnci artmış, bu yüzden deşarj kapasitesi ve hücre potansiyeli azalmıştır (Wang ve ark, 2012). Bu duruma ilaveten, deşarj sırasında organik elektrolitin buharlaşmasından dolayı çözünmüş oksijen azaldığı için difüzyon kontrollü olan tepkime konsantrasyon

polarizasyonuna ve ohmik polarizasyona neden olmuştur. Böylece deşarj kapasitesi ani düşüş göstermektedir (Tran ve ark, 2010; Gao ve ark, 2012).



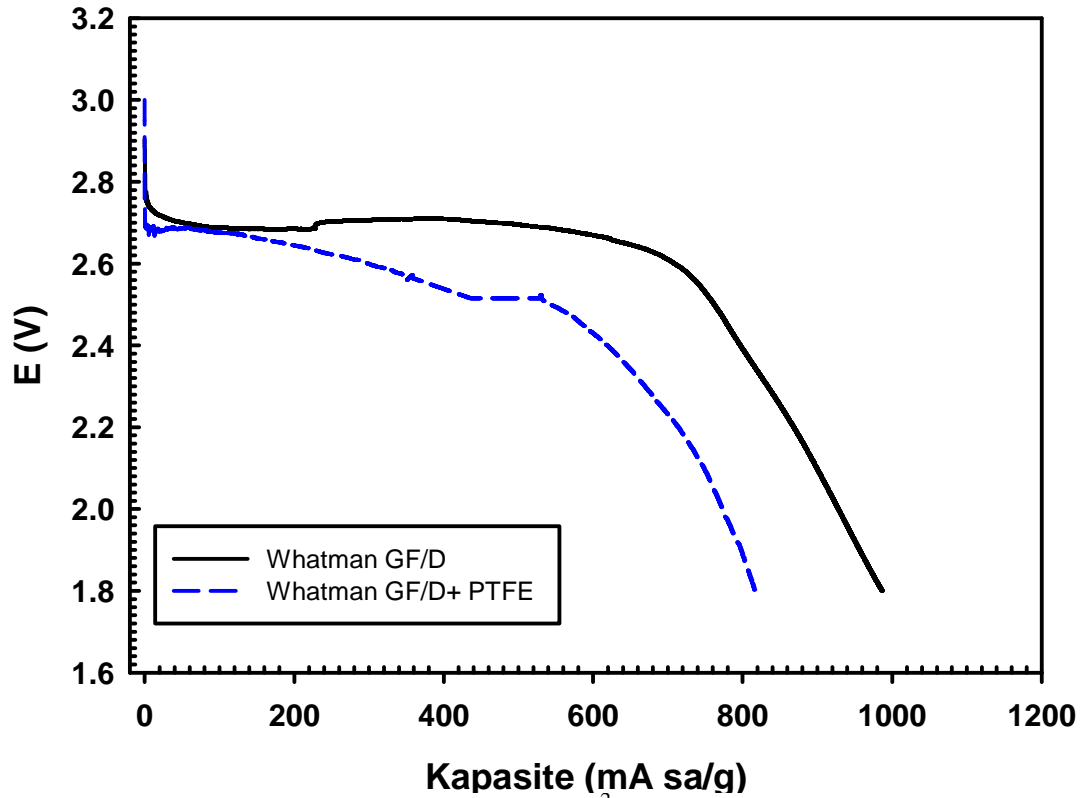
Şekil 4.25. LED çözeltisinde $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda nikel köpük üzerinde jel@LiCuO (—) ve jel@LiCu (- - -) katalizör ile elde edilen deşarj eğrileri

Nikel köpük üzerinde hazırlanan jel@LiCu, jel@LiCuO katalizörlerin LED çözeltisi içinde $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda elde edilen deşarj eğrisi Şekil 4.25'de verilmektedir. Nikel köpük, gözenekli bir yapıya sahip olması ile katalizörün yüzey alanını arttırmaya katkı sağlarken, iletkenliğinin iyi olması sayesinde hücre içerisindeki elektriksel iletkenliği artırıp, oluşabilecek aşırı gerilimlerin azaltılmasını sağlamaktadır. Ölçüm için hazırlanan katalizörde 85:10:5 oranlarında sırasıyla katalizör, asetilen siyahı ve PVDF kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörden 2,9 mg kullanılarak nikel levha üzerine sürülmüştür. Hazırlanan bütün katalizörler için aynı oran ve aynı katalizör miktarı kullanılmıştır. Bakır katalizörünün kalsinasyon sonrası elde edilen oksit tabakasının, katalitik etkinliği yüksek ölçüde arttırdığı şekilden anlaşılmaktadır. 23 saat 27 dakika süren deşarj

sonrasında katalizör kapasitesinin 493 mA sa/g olduğu bulunmuştur. Jel@LiCu katalizörün LED çözeltisi içinde 0,05 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 2 dakika süren deşarj olayı sonrasında katalizör kapasitesinin 0,75 mA sa/g olduğu bulunmuştur.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçlarında ölçülen en düşük direnç değeri ve dönüşümlü voltamogram eğrilerinden elde edilen yüksek akım değeri jel@LiCuO katalizörün yüksek kapasiteye sahip olmasını desteklemektedir. SEM ve TEM görüntülerinde elde edilen gözenekli yapı jel@LiCuO kapasitesinin neden yüksek çıktığını açıklamaktadır.

Nikel köpük üzerinde hazırlanan jel@LiCuO katalizörün para tipi hücre kullanarak whatman GF/D ve PTFE seperatörleri ile LED çözeltisi içinde 0,05 mA cm⁻² akım yoğunluğunda elde edilen deşarj eğrileri Şekil 4.26'da görülmektedir. Para tipi hücreler, swagelok tipi hücrelere göre oldukça basittirler. Fakat hazırlanış olarak çok farkları yoktur. Para tipi hücrede kullanılan katalizörler gaz difüzyon tabakası üzerine sürülerek hazırlanmıştır ve pil hücresinin boyutundan dolayı tek Whatman GF/D veya üzerine ince PTFE membran ile kullanılabilir. Yukarıda bahsedildiği gibi, hazırlanan katalizörümüzden 0,6 mg ve 3,5 mg da karbon kaynağı gaz difüzyon tabakası üzerine sürülmüştür. Gaz difüzyon tabakası, hücre içerisine giren gazların oksijen seçimli olmasını sağlamaktadır. Hava ile birlikte gelen nemi önemli ölçüde tutmaktadır. Hücre içerisinde tek Whatman GF/D seperatörünün kullanılması lityum iyonlarının geçirgenliğini arttırdığından kapasite artmıştır. Nem geçirmeyen PTFE membranın Whatman GF/D üzerine eklenmesi ile kapasite bir miktar azalmış fakat lityum metalinin bozulma süresini uzattığı için pilin ömrünü artırmıştır. Elde edilen kapasiteler tek Whatman GF/D kullanılan pil için 987 mAh/g iken PTFE eklenen de 808 mAh/g olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.26. LED çözeltisinde $0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda nikel köpük üzerinde jel@LiCuO katalizörün para tipi hücre içerisinde Whatman GF/D ve PTFE membranları ile elde edilen deşarj eğrileri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, CuCl_2 ve lityum birlikte kullanılarak farklı katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal ölçümleri; dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Katalizörlerin yüzey görüntüleri SEM, TEM kullanılarak, yapıları XRD ve XRF kullanılarak belirlenmiştir. Yüzey alanları, gözeneklilikleri ve partikül hacimleri N_2 adsorpsiyon izotermi alınarak, BET metodu ile hesaplanmıştır. Katalizörlerin lityum hava pilinde katot etkinlikleri lityum hava test hücresinde deşarj-şarj eğrileri alınarak aşırı gerilimleri ve deşarj kapasiteleri belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Dönüşümlü voltamgramlardan elde edilen sonuçlara göre kalsine edilmiş oksitli yapılara sahip katalizörler, kalsine edilmemiş katalizörlere oranla oksijen indirgenme reaksiyonlarını ve oksijen ayrışma reaksiyonlarını daha iyi katalizlemektedir.
- Elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçlarına bakıldığında jel ve lityum bulunan karışıma bakırın eklenmesi ile yüzeydeki geçirgenlik artmakta ve direnç azalmaktadır.
- Voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme potansiyellerinde alınan elektrokimyasal impedans spektroskopisi verilerine göre jel@LiCu ve jel@LiCuO katalizörlerde elde edilen düşük direnç değerleri elektrokimyasal tepkimenin yüzeyde etkin bir şekilde yürüdüğünü göstermektedir.
- SEM görüntülerine göre, kalsinasyon işlemlerinden sonra yüzeyde gözenekli yapıların oluştuğu belirlenmiştir.
- TEM analizlerine bakıldığında, jel@LiCuO katalizörünün katalitik etkinliğinin, dağınık ve gözenekli nanoboyutlardaki partiküllerden kaynaklandığı anlaşılmaktadır.
- Pil testlerinde 1 gün etüvde $125\text{ }^\circ\text{C}$ de bekletilmiş pelet katalizörün, toz ve ısı işlem görmemiş pelet katalizöre oranla daha yüksek etkinliğe sahip olduğu ve

daha düşük aşırı gerilim gösterdiği belirlenirken presleme işlemi gözenek boyutlarını azalttığı için kapasite düşmektedir.

- Nikel köpük üzerine hazırlanan katalizörlerin pelet katalizörlerdeki dar gözenek sorununu çözdüğü ve daha yüksek kapasite için katalizörlere zemin hazırladığı deşarj eğrilerinden gözlemlenmiştir.
- Deşarj eğrilerinden en yüksek katalitik etkinliğin bakır oksit ile hazırlanan katalizöre ait olduğu görülmektedir.
- Gaz difüzyon tabakası oksijenin seçimli olarak hücreye girmesini sağlamıştır.
- Whatman GF/D seperatörünün tek seperatör olarak kullanılması ile kapasiteyi artırdığı gözlemlenmiştir.

Lityum hava pillerinde ekonomik ve katalitik açıdan lityum ve bakır oksit matriksinin katot katalizörü olarak kullanılması bakırın “d” orbitalleri üzerinden oksijenin indirgenmesini kolaylaştırması ve lityumunda iyonik hareketliliğinden dolayı yükseltgenme mekanizmasını hızlandırması sayesinde, bu katalizörün kullanılması ile oksijen indirgenme yükseltgenme reaksiyonlarının mekanizmasında önemli gelişme göstermektedir. Geleceğin teknolojilerine yön verecek olan lityum hava pillerin gelişmesindeki en önemli engellerden biri olan katot malzemesi hazırlanması için jel@LiCuO kullanılması pilin deşarj kapasitesinin geliştirilmesi ve şarj-deşarj aşırı gerilimlerinin azaltılması için önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- ARUMUGAM, D., ve KALAIIGNAN, G. P., 2011. Electrochemical characterizations of surface modified LiMn₂O₄ cathode materials for high temperature lithium battery applications. *Thin Solid Films*, 520(1): 338-343.
- BATES, J., DUDNEY, N., NEUDECKER, B., UEDA, A., ve EVANS, C., 2000. Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 135(1): 33-45.
- BEATTIE, S., MANOLESCU, D., ve BLAIR, S., 2009. High-capacity lithium–air cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(1): A44-A47.
- BERNARDES, A., ESPINOSA, D. C. R., ve TENÓRIO, J. S., 2004. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, 130(1): 291-298.
- CAMPION, C. L., LI, W., EULER, W. B., LUCHT, B. L., RAVDEL, B., DICARLO, J. F., GITZENDANNER, R., ve ABRAHAM, K., 2004. Suppression of toxic compounds produced in the decomposition of lithium-ion battery electrolytes. *Electrochemical and solid-state letters*, 7(7): A194-A197.
- CECCHETTO, L., SALOMON, M., SCROSATI, B., ve CROCE, F., 2012. Study of a Li–air battery having an electrolyte solution formed by a mixture of an ether-based aprotic solvent and an ionic liquid. *Journal of Power Sources*, 213: 233-238.
- CHEN, H., QIU, X., ZHU, W., ve HAGENMULLER, P., 2002. Synthesis and high rate properties of nanoparticled lithium cobalt oxides as the cathode material for lithium-ion battery. *Electrochemistry communications*, 4(6): 488-491.
- CHENG, H., ve SCOTT, K., 2010. Carbon-supported manganese oxide nanocatalysts for rechargeable lithium–air batteries. *Journal of Power Sources*, 195(5): 1370-1374.
- CHENG, H., ve SCOTT, K., 2011. Selection of oxygen reduction catalysts for rechargeable lithium–air batteries—Metal or oxide? *Applied Catalysis B: Environmental*, 108: 140-151.

- CHMIELOVÁ, M., SEIDLEROVÁ, J., ve WEISS, Z., 2003. X-ray diffraction phase analysis of crystalline copper corrosion products after treatment in different chloride solutions. *Corrosion science*, 45(5): 883-889.
- CUI, Y., WEN, Z., LU, Y., WU, M., LIANG, X., ve JIN, J., 2013. Functional binder for high-performance Li–O₂ batteries. *Journal of Power Sources*, 244: 614-619.
- DÉBART, A., PATERSON, A. J., BAO, J., ve BRUCE, P. G., 2008. α -MnO₂ Nanowires: A Catalyst for the O₂ Electrode in Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie*, 120(24): 4597-4600.
- DONOHUE, M., ve ARANOVICH, G., 1998. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in colloid and interface science*, 76: 137-152.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (AC) Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. *Doğa*, 3: 100-111.
- ERBİL, M., 1988. The Determination of Corrosion Rates by Analysis of AC Impedans Diagrams. *Chimica Acta Turcica*.
- ERBİL, M., 2012. *Fizikokimya (1)*. Nobel Yayınevi, Türkiye, 440-441.
- FEY, G., SUBRAMANIAN, V., ve CHEN, J.-G., 2002. Electrochemical performance of Sr²⁺-doped LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ as a cathode material for lithium batteries synthesized via a wet chemistry route using oxalic acid. *Materials letters*, 52(3): 197-202.
- GAO, Y., WANG, C., PU, W., LIU, Z., DENG, C., ZHANG, P., ve MAO, Z., 2012. Preparation of high-capacity air electrode for lithium-air batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17): 12725-12730.
- GIRISHKUMAR, G., MCCLOSKEY, B., LUNTZ, A., SWANSON, S., ve WILCKE, W., 2010. Lithium– air battery: promise and challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(14): 2193-2203.
- HARDWICK, L. J., ve BRUCE, P. G., 2012. The pursuit of rechargeable non-aqueous lithium–oxygen battery cathodes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(4): 178-185.
- HONESTY, N. R., KARDAŞ, G., ve GEWIRTH, A. A., 2014. Investigating Rhodanine film formation on roughened Cu surfaces with electrochemical

- impedance spectroscopy and surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Corrosion Science*, 83(0): 59-66.
- IDA, S., THAPA, A. K., HIDAKA, Y., OKAMOTO, Y., MATSUKA, M., HAGIWARA, H., ve ISHIHARA, T., 2012. Manganese oxide with a card-house-like structure reassembled from nanosheets for rechargeable Li-air battery. *Journal of Power Sources*, 203: 159-164.
- IDOTA, Y., KUBOTA, T., MATSUFUJI, A., MAEKAWA, Y., ve MIYASAKA, T., 1997. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science*, 276(5317): 1395-1397.
- KAWAOKA, H., HIBINO, M., ZHOU, H., ve HONMA, I., 2005. Nanostructure and high-rate discharge-charge property of manganese oxide/acetylene black nanocomposite synthesized by sonochemical method. *Solid State Ionics*, 176(5): 621-627.
- KIM, D. S., ve PARK, Y. J., 2013. Ketjen black/Co₃O₄ nanocomposite prepared using polydopamine pre-coating layer as a reaction agent: Effective catalyst for air electrodes of Li/air batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 575: 319-325.
- LACEY, M. J., FRITH, J. T., ve OWEN, J. R., 2013. A redox shuttle to facilitate oxygen reduction in the lithium air battery. *Electrochemistry Communications*, 26: 74-76.
- LAOIRE, C. O., MUKERJEE, S., ABRAHAM, K., PLICHTA, E. J., ve HENDRICKSON, M. A., 2009. Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(46): 20127-20134.
- LAOIRE, C. O., MUKERJEE, S., ABRAHAM, K. M., PLICHTA, E. J., ve HENDRICKSON, M. A., 2010. Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium-Air Battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19): 9178-9186.
- LIN, X., ZHOU, L., HUANG, T., ve YU, A., 2012. Cerium oxides as oxygen reduction catalysts for lithium-air batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(10).

- LIU, X., WANG, D., ve SHI, S., 2013. Exploration on the possibility of Ni foam as current collector in rechargeable lithium-air batteries. *Electrochimica Acta*, 87: 865-871.
- LU, J., ve AMINE, K., 2013. Recent Research Progress on Non-aqueous Lithium-Air Batteries from Argonne National Laboratory. *Energies*, 6(11): 6016-6044.
- LU, Y.-C., XU, Z., GASTEIGER, H. A., CHEN, S., HAMAD-SCHIFFERLI, K., ve SHAO-HORN, Y., 2010. Platinum–Gold Nanoparticles: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 132(35): 12170-12171.
- MA, Z., YUAN, X., SHA, H.-D., MA, Z.-F., ve LI, Q., 2013. Influence of cathode process on the performance of lithium-air batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25): 11004-11010.
- MANUEL STEPHAN, A., 2006. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 42(1): 21-42.
- MONACO, S., ARANGIO, A. M., SOAVI, F., MASTRAGOSTINO, M., PAILLARD, E., ve PASSERINI, S., 2012. An electrochemical study of oxygen reduction in pyrrolidinium-based ionic liquids for lithium/oxygen batteries. *Electrochimica Acta*.
- NAKANISHI, S., MIZUNO, F., ABE, T., ve IBA, H., 2012. Enhancing Effect of Carbon Surface in the Non-Aqueous Li-O₂ Battery Cathode. *Electrochemistry*, 80(10): 783-786.
- NAKANISHI, S., MIZUNO, F., NOBUHARA, K., ABE, T., ve IBA, H., 2012. Influence of the carbon surface on cathode deposits in non-aqueous Li–O₂ batteries. *Carbon*, 50(13): 4794-4803.
- OGASAWARA, T., DÉBART, A., HOLZAPFEL, M., NOVÁK, P., ve BRUCE, P. G., 2006. Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 128(4): 1390-1393.
- OHZUKU, T., ve MAKIMURA, Y., 2001. Layered Lithium Insertion Material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*,(7): 642-643.

- ÖZTÜRK, M., 2005. Pil/Akü Kullanımı ve Atık Piller ile akülerin Zararları. Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- PADBURY, R., ve ZHANG, X., 2011. Lithium–oxygen batteries—limiting factors that affect performance. *Journal of Power Sources*, 196(10): 4436-4444.
- POLYACHENOK, O., DUDKINA, E., BRANOVITSKAYA, N., ve POLYACHENOK, L., 2008. Formation of super disperse phase and its influence on equilibrium and thermodynamics of thermal dehydration. *Thermochimica Acta*, 467(1): 44-53.
- SAHAN, H., GÖKTEPE, H., PATAT, S., ve ÜLGEN, A., 2010. Effect of the Cr₂O₃ coating on electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ as a cathode material for lithium battery applications. *Solid State Ionics*, 181(31-32): 1437-1444.
- SCROSATI, B., 2000. Recent advances in lithium ion battery materials. *Electrochimica Acta*, 45(15): 2461-2466.
- SOAVI, F., MONACO, S., ve MASTRAGOSTINO, M., 2013. Catalyst-free porous carbon cathode and ionic liquid for high efficiency, rechargeable Li/O₂ battery. *Journal of Power Sources*, 224: 115-119.
- SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., CULHA, M., YAZICI, B., ve ERBİL, M., 2008. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media. *Electrochimica Acta*, 53(20): 5941-5952.
- SONG, M.-K., PARK, S., ALAMGIR, F. M., CHO, J., ve LIU, M., 2011. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 72(11): 203-252.
- SU, D., KIM, H.-S., KIM, W.-S., ve WANG, G., 2013. A study of Pt_xCo_y alloy nanoparticles as cathode catalysts for lithium-air batteries with improved catalytic activity. *Journal of Power Sources*, 244: 488-493.
- TAKAHASHI, M., TOBISHIMA, S.-i., TAKEI, K., ve SAKURAI, Y., 2002. Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 148(3): 283-289.

- THACKERAY, M. M., 1997. Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1): 1-71.
- TING-KUO FEY, G., CHEN, J.-G., WANG, Z.-F., YANG, H.-Z., ve PREM KUMAR, T., 2004. Saturated linear dicarboxylic acids as chelating agents for the sol-gel synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. *Materials chemistry and physics*, 87(2): 246-255.
- TRAN, C., YANG, X.-Q., ve QU, D., 2010. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity. *Journal of Power Sources*, 195(7): 2057-2063.
- VISCO, S. J., SPELLANE, P., ve KENNEDY, J. H., 1985. Complex-Plane and Li-7 Nmr-Studies of Highly Conductive Sulfide-Based Lithium Glasses. *Journal of the Electrochemical Society*, 132(4): 751-753.
- WAKIHARA, M., 2001. Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 33(4): 109-134.
- WANG, J., QIU, B., CAO, H., XIA, Y., ve LIU, Z., 2012. Electrochemical properties of $0.6 \text{Li} [\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}] \text{O}_2 - 0.4 \text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 218: 128-133.
- WANG, L., TANG, Z., MA, L., ve ZHANG, X., 2011. High-rate cathode based on $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite material prepared via a glycine-assisted sol-gel method. *Electrochemistry Communications*, 13(11): 1233-1235.
- WANG, Q., LIU, J., MURUGAN, A. V., ve MANTHIRAM, A., 2009. High capacity double-layer surface modified $\text{Li} [\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}] \text{O}_2$ cathode with improved rate capability. *Journal of Materials Chemistry*, 19(28): 4965-4972.
- WANG, Z. L., XU, D., XU, J. J., ZHANG, L. L., ve ZHANG, X. B., 2012. Graphene Oxide Gel-Derived, Free-Standing, Hierarchically Porous Carbon for High-Capacity and High-Rate Rechargeable Li-O₂ Batteries. *Advanced Functional Materials*, 22(17): 3699-3705.
- WU, F., LU, H., SU, Y., LI, N., BAO, L., ve CHEN, S., 2010. Preparation and electrochemical performance of Li-rich layered cathode material, Li

- [Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}] O₂, for lithium-ion batteries. *Journal of applied electrochemistry*, 40(4): 783-789.
- WU, H., TU, J., YUAN, Y., XIANG, J., CHEN, X., ZHAO, X., ve CAO, G., 2007. Effects of abundant Co doping on the structure and electrochemical characteristics of LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}Co_xO₄. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 608(1): 8-14.
- WU, Y., MING, J., ZHUO, L., YU, Y., ve ZHAO, F., 2013. Simultaneous surface coating and chemical activation of the Li-rich solid solution lithium rechargeable cathode and its improved performance. *Electrochimica Acta*, 113: 54-62.
- XU, J., ZHAO, Y., ve KUANG, Q., 2011. Preparation of Li₉Cr₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂ as cathode material for lithium ion batteries through sol-gel method. *Journal of sol-gel science and technology*, 59(3): 521-524.
- YANG, Y., SHI, M., ZHOU, Q.-F., LI, Y.-S., ve FU, Z.-W., 2012. Platinum nanoparticle-graphene hybrids synthesized by liquid phase pulsed laser ablation as cathode catalysts for Li-air batteries. *Electrochemistry Communications*, 20: 11-14.
- YI, T.-F., ZHU, Y.-R., ZHU, X.-D., SHU, J., YUE, C.-B., ve ZHOU, A.-N., 2009. A review of recent developments in the surface modification of LiMn₂O₄ as cathode material of power lithium-ion battery. *Ionics*, 15(6): 779-784.
- YOUNESI, S. R., URBONAITE, S., BJÖREFORS, F., ve EDSTRÖM, K., 2011. Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium-oxygen battery. *Journal of Power Sources*, 196(22): 9835-9838.
- YU, Y., ZHANG, B., XU, Z.-L., HE, Y.-B., ve KIM, J.-K., 2014. Free-standing Ni mesh with in-situ grown MnO₂ nanoparticles as cathode for Li-air batteries. *Solid State Ionics*, 262(0): 197-201.
- ZHANG, D., FU, Z., WEI, Z., HUANG, T., ve YU, A., 2010. Polarization of oxygen electrode in rechargeable lithium oxygen batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(3): A362-A365.

- ZHANG, S. S., FOSTER, D., ve READ, J., 2010. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery. *Journal of Power Sources*, 195(4): 1235-1240.
- ZHENG, H., BO, C., JIAN, P., ve JIAN, L., 2013. New Development of Key Materials for High-Performance Lithium-Air Batteries. *Progress in Chemistry*, 25(2-3): 260-269.
- ZHU, C., YANG, C., YANG, W.-D., HSIEH, C.-Y., YSAI, H.-M., ve CHEN, Y.-S., 2010. High performances of ultrafine and layered LiCoO₂ powders for lithium batteries by a novel sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1): 703-709.
- ZHU, C., YANG, C., YANG, W.-D., WU, M.-S., YSAI, H.-M., HSIEH, C.-Y., ve FANG, H.-L., 2010. Preparation and electrochemical characterization of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode material by a modified sol-gel method. *Journal of applied electrochemistry*, 40(9): 1665-1670.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Amasya’da doğdu. İlk öğrenimini İzmir’de Atatürk İlkokulunda, orta öğrenimini Hakkari Anadolu Lisesinde ve lise öğrenimimi Çanakkale’de Gelibolu Anadolu Lisesinde tamamladı. 2004 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu ve aynı yıl Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı ve 2011 yılında tamamladı. 2009 yılında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesinde Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2011 yılında Doktora eğitimime başladı. Halen Kimya Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.