

**T.C.**

**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL)  
BORAT'IN SENTEZİ VE LİTYUM-İYON PİLLERİNDE  
ÇÖZÜCÜ OLARAK KULLANIMI**

**Sümeyye KÖYBAŞI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KIRŞEHİR 2017**

**T.C.**

**AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL)  
BORAT'IN SENTEZİ VE LİTYUM-İYON PİLLERİNDE  
ÇÖZÜCÜ OLARAK KULLANIMI**

**Sümeyye KÖYBAŞI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Yunus KARATAŞ**

**KIRŞEHİR 2017**

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne**

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

Başkan .....

Doç. Dr. Mehmet DOĞAN

Üye.....

Doç. Dr. Yunus KARATAŞ

Üye.....

Yrd. Doç. Dr. Betül KARATAŞ

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2017

Prof. Dr. Levent KULA  
Enstitü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

Sümeyye KÖYBAŞI

TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL) BORAT'IN SENTEZİ VE  
LİTYUM-İYON PİLLERİNDE ÇÖZÜCÜ OLARAK KULLANIMI

(Yüksek Lisans Tezi)

Sümeyye KÖYBAŞI

Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

ŞUBAT 2017

**ÖZET**

Yeni bir borat ester olan (tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) borat – (B-GC)) sentezi gerçekleştirilmiştir ve Lityum iyon pilinde elektrolit içerisinde incelenmiştir. Sentezlenen borat esterinin temel kimyasal karakterizasyonları (NMR, FTIR, vb.) gerçekleştirilmiştir. 1 M LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren elektrolit çözeltileri hazırlanmış ve bu elektrolitler ile lityum anot ve LiFePO<sub>4</sub> katot kullanılarak teflon piller birleştirilmiştir. Elektrolit çözücüsü olarak tekli ve dietil karbonat (DEC) ile ikili çözücü sistemlerinde ve ayrıca 1 M LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC (1:1) referans elektrolit çözeltisi içerisinde katkı maddesi olarak incelenmiştir. Bu amaçla elektrolitlerin sıcaklığa bağlı iyonik iletkenliği, siklik voltametri vb. temel elektrokimyasal ölçümleri ve birleştirilen pillerin şarj-deşarj-verimlilik döngü ölçümleri yapılmıştır. Sentezlenen borat ester çözücü ve çözücü bileşeni olarak elektrolit çözeltisinin performansını iyileştirmesi yeterli olmasa da katkı maddesi olarak pil performansını arttırdığı bulunmuştur. %0,5, 1 ve 2 katkı oranlarında B-GC içeren elektrolitler hazırlanmıştır. %1 katkı içeren elektrolit çözeltisi ile hazırlanan pil 50 döngü sonunda sadece %7 performans kaybı ile 158 mAhg<sup>-1</sup> deşarj kapasitesi ile en iyi sonucu vermiştir.

**Bilim Kodu:** Li-iyon pilleri, iyon iletkenliği, elektrolit, borat ester.

**Sayfa Adedi:** 63

**Tez Yöneticisi:** Doç. Dr. Yunus KARATAŞ

TRIS((2-OXO-1,3-DIOXOLANE-4-YL)METHYL) BORATE SYNTHESIS  
OF LITHIUM-ION BATTERIES THE USE OF

(Master's Thesis)

Sümeyye KÖYBAŞI

Ahi Evran University, Institute of Science

FEBRUARY 2017

**ABSTRACT**

Synthesis of a novel borate ester (tris ((2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl) methyl) borate- (B-GC) was carried out and investigated in the electrolyte of the Lithium ion battery. The basic chemical characterizations of the synthesized borate ester (NMR, FTIR, etc.) were performed. Electrolyte solutions containing 1 M LiPF<sub>6</sub> salt were prepared and teflon cells were assembled with them using lithium as anode and LiFePO<sub>4</sub> as cathode. It has been investigated as an electrolyte, in binary solvent component together with diethyl carbonate (DEC) and also as an additive in 1 M LiPF<sub>6</sub>-EC:DEC (1:1) reference electrolyte solution. For this purpose, basic electrochemical measurements of these electrolytes such as temperature dependent ionic conductivity, cyclic voltammetry and also charge-discharge-efficiency cycle performances of the assembled batteries have been performed. Although the synthesized borate ester was not sufficient to improve the performance of the electrolyte solution as a solvent and solvent component, it has been found to improve battery performance as an additive. Electrolytes containing 0.5%, 1% and 2% B-GC were prepared. The optimum result was found for electrolyte solution containing 1% additive as 158 mAhg<sup>-1</sup> discharge capacity with only 7% performance loss at the end of 50 cycles.

**Science Code:** Lithium-ion batteries, conductivity, electrolyte solvent, borate ester

**Number of Pages:** 63

**Thesis Advisor:** Assoc. Prof. Dr. Yunus KARATAŞ

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini bizlerle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Doç. Dr. Yunus KARATAŞ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim sırasında desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Betül KARATAŞ'a ve bölümümün diğer değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Laboratuvarda birlikte çalıştığım ve deneysel çalışmalarım sırasında bana destek olan grup arkadaşlarım başta Yunus Emre ÖZKARA ve Aysel DEMİRCİ olmak üzere Esra EREN, Burak GÜNDÜZ ve Mevlüt BİLİR'e teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince yanımda olan her demoralize olduğumda pozitif düşüncelerini benimle paylaşan doğru tercihlerim, arkadaşlarım Rabia AYTAÇ, Cansu BALCI, Emre KARAHAN, Buket ÖZDEMİR, Abdullah ÜNSAL, Birol KIZILÖZ, Hazal BAKKAL, Kübra KILIÇ, Murat ÜNSAL'a teşekkür ederim.

Çalışma sırasında tüm zorlukları benimle birlikte göğüsleyen ve hayatımın her döneminde varlıklarıyla, maddi ve manevi şekilde yanımda olan bana olan inançlarını her zaman hissettiren canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Sümeyye KÖYBAŞI

Aileme



## İÇİNDEKİLER

<b>TEZ BİLDİRİMİ</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>TABLoların LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ŞEKİLLERİN LİSTESİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>EKLERİN LİSTESİ</b> .....	<b>xvi</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>xvii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. LİTYUM İYON PİLLER.....	2
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>5</b>
2.1. LİTYUM-İYON PİLLERİNDE KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER.....	6
2.1.1. Protik Çözücüler:.....	6
2.1.2. Propilen Karbonat (PC).....	7
2.1.3 Eterler .....	7

2.1.4. Etilen Karbonat (EC).....	8
2.1.5. Doğrusal Karbonatlar .....	8
2.2. İKİ ÇEŞİT ELEKTROLİT ÇÖZÜCÜSÜ KULLANILARAK HAZIRLANAN ELEKTROLİT SİSTEMLER .....	9
2.3. LİTYUM İYON PİLLERİNDE BORAT ESTERLERİN KULLANIMI .....	11
2.4. SENTEZLENEN B-GC VE ÖNEMİ.....	14
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>16</b>
3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR VE MALZEMELER .....	16
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	16
3.3. KATOT HAZIRLAMA .....	21
3.4. GLİSEROL KARBONAT (GC) SENTEZİ.....	22
3.5. TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL) BORAT (B-GC) SENTEZİ .....	24
3.6. TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL)BORAT BORAT ESTER (B-GC)'NİN TEMEL ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ:.....	25
3.6.1. Sıcaklığa Bağlı İyon İletkenliği.....	25
3.6.2. Elektrokimyasal Dayanım:.....	26

3.7. BORAT ESTER (B-GC) BAZLI İKİLİ ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN  
SICAKLIĞA BAĞLI İLETKENLİKLERİ: ..... 27

**4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... 28**

4.1. GLİSEROL KARBONAT'IN (GC) KARAKTERİZASYONU ..... 28

4.2. TRİS(2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL) BORAT'IN (B-GC)  
KARAKTERİZASYONU..... 30

4.3. TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL) BORAT ESTER (B-  
GC)'NİN TEMEL ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
BELİRLENMESİ..... 35

4.3.1. Sıcaklığa Bağlı İyon İletkenliği: ..... 35

4.3.2. Elektrokimyasal Dayanım: ..... 37

4.4. BORAT ESTER (B-GC) BAZLI İKİLİ ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN  
SICAKLIĞA BAĞLI İLETKENLİKLERİ: ..... 38

4.5. BORAT ESTER (B-GC) BAZLI EN İYİ İKİLİ ÇÖZÜCÜ  
SİSTEMİNİN GERÇEK PİL İÇERİSİNDE KARAKTERİZASYONU (FARKLI  
C'LERDE UZUN SÜRELİ ŞARJ DEŞARJ DÖNGÜLERİ) ..... 42

4.5.1. Modifiye Edilmiş Swagelok Paslanmaz Çelik Hücreler: ..... 42

4.5.2. Modifiye Edilmiş Swagelok Naylon Hücreler: ..... 43

4.5.3. Teflon Hücreler: ..... 45

4.6. BORAT ESTER'İN (B-GC) ELEKTROLİT KATKI MADDESİ  
OLARAK İNCELENMESİ ..... 47

<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>56</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>58</b>
<b>EKLER:.....</b>	<b>61</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>63</b>

## TABLULARIN LİSTESİ

- Tablo 1.1** Birincil ve İkincil Pillerin Karşılaştırma Tablosu. .... 1
- Tablo 1.2** Yaygın Olarak Kullanılan Birincil ve İkincil Pil Örnekleri. .... 2
- Tablo 2.1.** Lityum-iyon Pillerinde Öne Çıkan Bazı Elektrolit Çözücülerini.<sup>2</sup> .... 6

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil 1.1.</b> Kurşun-Asit, Nikel-Metal Hidrür ve Lityum-İyon Pillerinin Hücre-Potansiyel Farkları.....	1
<b>Şekil 1.2</b> Lityum İyon PİL Şeması. ....	3
<b>Şekil 2.1.</b> . (◆) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF <sub>6</sub> içeren etil metil karbonat'ın (EMC) iletkenliği. <sup>16</sup> .....	10
<b>Şekil 2.2.</b> (◆) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF <sub>6</sub> içeren etilen karbonat – etil metil karbonat'ın (EC – EMC) iletkenliği. <sup>16</sup> .....	10
<b>Şekil 2.3.</b> (◆) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF <sub>6</sub> içeren propilen karbonat – etilen karbonat – etil metil karbonat'ın (PC – EC – EMC) iletkenliği. <sup>16</sup> .....	11
<b>Şekil 2.4.</b> Elektrolit çözücüsü olarak çalışılan borat esterlerin genel gösterimi. ....	12
<b>Şekil 2.5.</b> (a) Tek yinelenen birimli PEG-Borat ester ve (b) bu esterin elektrot yüzeyindeki etkisi (sağda). ....	13
<b>Şekil 2.6.</b> Farklı uzunluklarda (n = 3, 9, 15) PEG-Borat esterler.....	13
<b>Şekil 2.7.</b> PEG-Borat esterler(n = 2,3). ....	14
<b>Şekil 3.1.</b> Glove box cihazı. ....	17
<b>Şekil 3.2.</b> Empedans ölçüm düzeneği. ....	17
<b>Şekil 3.3.</b> PİL ölçüm cihazı. ....	18
<b>Şekil 3.4.</b> Katot kesme cihazı.....	19

<b>Şekil 3.5.</b> Vakum pompalı sıcaklık ayarlı kurutma fırını.....	19
<b>Şekil 3.6.</b> Sirkülasyonlu su banyosu. ....	21
<b>Şekil 3.7.</b> Katot hazırlama aşamaları: <b>(a)</b> karıştırma, <b>(b)</b> Al folyo üzerine serme <b>(c)</b> Katot kesme ve <b>(d)</b> ısı ve vakum altında kurutup Glove-box içerisine aktarma. ....	22
<b>Şekil 3.8.</b> Gliserolkarbonat sentezi. ....	23
<b>Şekil 3.9.</b> Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil)borat sentezi. ....	24
<b>Şekil 3.10.</b> Modifiye edilmiş paslanmaz çelik Swagelok pil hücresinin resmi .....	26
<b>Şekil 3.11.</b> Glove-Box içerisinde farklı oranlarda B-GC ve DEC karıştırılarak hazırlanan 1M LiPF <sub>6</sub> elektrolit çözeltileri: B-GC/DEC oranları soldan sağa 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40. ....	27
<b>Şekil 4.1.</b> Gliserol karbonat'ın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	28
<b>Şekil 4.2.</b> Gliserol karbonat'ın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. ....	29
<b>Şekil 4.3.</b> Gliserol karbonat'ın FT-IR spektrumu. ....	29
<b>Şekil 4.4.</b> Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) Borat'ın (B-GC) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu. Çözücü hem kullanılan DMSO-d <sub>6</sub> hem de izopropil metil keton kalıntısını ifade etmektedir.....	32
<b>Şekil 4.5.</b> Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) Borat'ın (B-GC) <sup>13</sup> C-NMR spektrumu. Çözücü hem kullanılan DMSO-d <sub>6</sub> hem de izopropil metil keton kalıntısını ifade etmektedir.....	33

<b>Şekil 4.6.</b> Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) Borat'ın (B-GC) <sup>13</sup> C-NMR katı hal spektrumu. ....	34
<b>Şekil 4.7.</b> Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) Borat'ın (B-GC) FT-IR spektrumu. ....	35
<b>Şekil 4.8.</b> 1 M tuz ile hazırlanan B-GC elektrolitlerinin sıcaklığa bağlı iyon iletkenlik ölçümleri: (a) LiPF <sub>6</sub> tuzu, (b) CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Li, (c) (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NLi ve (d) bütün tuzlar birlikte. ....	36
<b>Şekil 4.9.</b> 1 M LiPF <sub>6</sub> içeren B-GC çözeltisinin 90 °C'de ki siklik voltamogramı. ....	37
<b>Şekil 4.10.</b> 1 M LiPF <sub>6</sub> içeren DEC saf çözücünün sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri.....	39
<b>Şekil 4.11.</b> 1 M LiPF <sub>6</sub> içeren B-GC/DEC = 20/80 çözücü karışımının sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri. ....	39
<b>Şekil 4.12.</b> 1 M LiPF <sub>6</sub> içeren B-GC/DEC = 40/60 çözücü karışımının sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri. ....	40
<b>Şekil 4.13.</b> 1 M LiPF <sub>6</sub> içeren B-GC/DEC = 50/50 çözücü karışımının sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri. ....	40
<b>Şekil 4.14.</b> 1 M LiPF <sub>6</sub> içeren B-GC/DEC karışımlarının sıcaklığa bağlı iyon iletkenliklerinin Arrhenius grafiği.....	42
<b>Şekil 4.15.</b> Swagelok çelik hücre ile yapılan bazı ölçüm örnekleri. ....	43
<b>Şekil 4.16.</b> Swagelok naylon hücre ile yapılan bazı ölçüm örnekleri. ....	44
<b>Şekil 4.17.</b> Modifiye edilmiş Swagelok naylon pil hücresi (a) birleştirilmiş (b) demonte edilmiş. ....	45



<b>Şekil 4.18.</b> Teflon hücresi (a) birleştirilmiş (b) demonte edilmiş.....	46
<b>Şekil 4.19.</b> Teflon hücrelerde kullanılan o-ring çeşitleri. ....	46
<b>Şekil 4.20.</b> 1 M LiPF <sub>6</sub> tuzu içeren EC:DEC (1:1) referans çözeltisi ile oluşturulmuş pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.....	48
<b>Şekil 4.21.</b> %0,5 oranında B-GC içeren 1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.....	49
<b>Şekil 4.22.</b> %1 oranında B-GC içeren 1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği. ....	50
<b>Şekil 4.23.</b> % 2 oranında B-GC içeren 1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.....	51
<b>Şekil 4.24.</b> %0,5, 1 ve 2 oranlarında B-GC içeren 1 M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC:(1/1)'nin C/10 hızındadeşarj döngüleri.....	52
<b>Şekil 4.25.</b> %0,5 oranında B-GC içeren 1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin sıralı şarj-deşarj-verimlilik döngüleri.....	53
<b>Şekil 4.26.</b> %1 oranında B-GC içeren 1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin sıralı şarj-deşarj-verimlilik döngüleri.....	54
<b>Şekil 4.27.</b> %2 oranında B-GC içeren 1 M LiPF <sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin sıralı şarj-deşarj-verimlilik döngüleri.....	55

## EKLERİN LİSTESİ

- EK 1.** %0,5 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin empedans ölçüm grafiği. .... 61
- EK 2.** %1 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin empedans ölçüm grafiği. .... 62
- EK 3.** %2 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin empedans ölçüm grafiği. .... 62

## SİMGELER VE KISALTMALAR


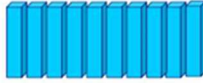

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$(CF_3SO_2)_2NLi$	Lityum bis(triflorometan sülfonimid)
1 M $LiPF_6$ EC:DEC	1M $LiPF_6$ tuzu içeren etilen karbonat dietilen karbonat çözeltisi
B-GC	Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil)borat
$B(OH)_3$	Borikasit
$CF_3SO_3Li$	Lityum triflat
DCM	Dikloro Metan
DMC	Dimetil Karbonat
DMSO- $d_6$	Dötöryumlu dimetil sülfoksit
DSC	Differansiyel Taramalı Kalorimetri
EC	Etilen karbonat
EMC	Etil metil karbonat
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	Gliserol Karbonat
$Li^+$	Lityum metali
$LiBrO_4$	Lityum borat

LiClO <sub>4</sub>	Lityum perklorat
LiCoO <sub>2</sub>	Lityum kobalt oksit
LiFePO <sub>4</sub>	Lityum demir fosfat
Li-iyon	Lityum İyon
LiMn <sub>2</sub> O	Lityum mangan oksit
LiPF <sub>6</sub>	Lityum hekza floro fosfat
mA	Miliamper
mAhg <sup>-1</sup>	Miliamper saat/gram
mL	Mililitre
NMP	<i>N</i> -metil-2-prolidon
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OCV	Açık Devre Voltajı
PC	Propilen Karbonat
PEG	Poli(etilen glikol)
POCl <sub>3</sub>	Fosforiltri Klorür
PVDF	Poliviniliden Florür
SEI	Katı Elektrolit Arayüzeyi

Super P	Karbon
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
VC	Vinilen Karbonat

## 1. GİRİŞ

Elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon reaksiyonları aracılığıyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren cihazlara pil denir. Şarj edilebilir piller (ikincil) ve şarj edilemeyen geri dönüşümü olmayan kullan at piller (birincil) piller olarak sınıflandırılabilir. Piller ise içerisinde kullanılan kimyasal malzemelere göre de isimlendirilirler. Örneğin, kurşun-asit, nikel-metal hidrit, lityum-iyon ve lityum-polimer pilleri bu şekilde isimlendirilmişlerdir.

<u>Kurşun-asit</u>	<u>Nikel-metal hidrit</u>	<u>Lityum-iyon</u>
V = 2,12 / hücre 6 hücre = 12,7 V	V = 1,25 / hücre 10 hücre = 12,5 V	V = 3,6 / hücre 3 hücre = 10,8 V
		

**Şekil 1.1.** Kurşun-Asit, Nikel-Metal Hidrür ve Lityum-İyon Pillerinin Hücre-Potansiyel Farkları.

Günlük yaşantımızda kullandığımız birçok elektronik ve taşınabilir cihazlar şarj edilebilir piller ile çalışmaktadır. Bu bağlamda son zamanlarda lityum iyon pilleri daha çok tercih edilmektedir. Bunun başlıca nedeni ise lityum iyon pillerinin daha yüksek açık devre voltajına ve dolayısıyla daha küçük hacimle diğer pillere göre çok daha yüksek spesifik enerji değerlerine sahip olmalarıdır.

**Tablo 1.1** Birincil ve İkincil Pillerin Karşılaştırma Tablosu.

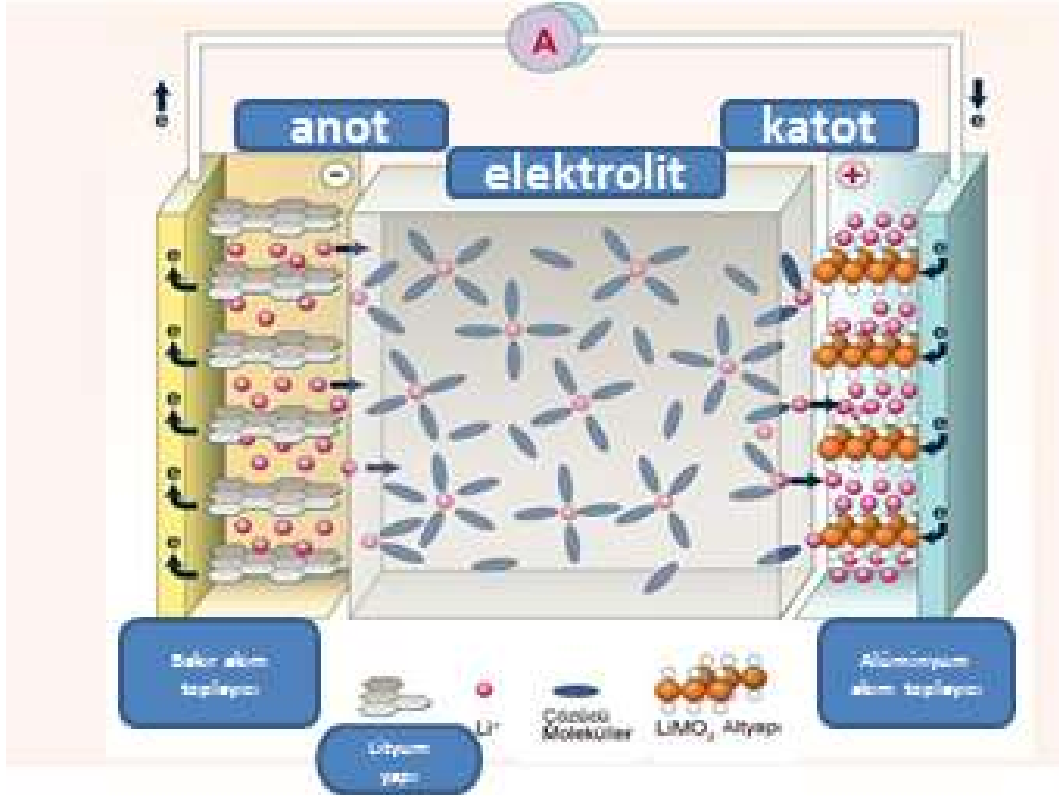
	<b>BİRİNCİL PİLLER</b>	<b>İKİNCİL PİLLER</b>
<b>AVANTAJLARI</b>	Uzun raf ömrü	Uzun raf ömrü
	Yüksek enerji yoğunluğu	Yüksek enerji yoğunluğu
	Küçük boyutlar	Uzun raf ömrü
	Kullanım kolaylığı	Kapalı hücre, bakım gerektirmemesi

**Tablo 1.2** Yaygın Olarak Kullanılan Birincil ve İkincil Pil Örnekleri.

<b>BİRİNCİL PİLLER</b>	<b>İKİNCİL PİLLER</b>
Çinko Karbon Pil	Kurşun Asit Pil
Gümüş Çinko Pil	Nikel Kadmiyum Pil
Lityum Tiyonil Klorid pil	Nikel Metal Hibrit Pil
Alkalin Pil	Lityum İyon Pil
Silindirik Lityum Pil	Lityum Polimer Pil
Lityum Düğme Pil	
Foto Lityum Pil	

### 1.1. LİTYUM İYON PİLLER

Lityum iyon pillerin tekrar şarj edilebilen piller olması, ağırlıklarına ve büyüklüklerine oranla depolayabildikleri enerji miktarının yüksek olması nedeniyle kullanımı yaygınlaşmıştır. Bunun yanında diğer pillere oranla çok daha hafiftir. Lityum iyon pilleri hafıza etkisi göstermediklerinden dolayı bu pilleri şarj etmek için tam olarak boşalmalarını beklemeye gerek duyulmaz ve şarjı yarıda kesmek pil için olumsuz bir etki yaratmamaktadır. Bu piller kullanılmadıkları zamanlarda enerjilerini uzun süre muhafaza ederler. Lityum iyon pilleri gösterdikleri yüksek enerji yoğunlukları ve toksik olmamaları nedeniyle diz üstü bilgisayar, cep telefonları, küçük ev aletlerinde günümüzde tercih nedeni olmuşlardır. Bunun yanı sıra, azalan enerji kaynakları ve enerjiye olan ihtiyacın artmasıyla yakın gelecekte son yıllarda sıkça tercih edilen lityum iyon pilleri de dâhil alternatif yeni enerji depolama sistemlerinin önemi daha da artacaktır.



**Şekil 1.2** Lityum İyon Pil Şeması.

Şekil 1.2’de lityum-iyon pillerinin çalışma şeması verilmiştir. Şekil incelendiğinde, pilin çalışması deşarj olurken anotta (metalik Li, grafit vb.) yükseltgenen lityumun katotta ( $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  vb.) yeniden indirgenmesi esasına dayanır. Elektrolit ise katot ve anot arasında iyon iletkenliğini sağlarken akım toplayıcılar sayesinde açığa çıkan elektronların devreyi tamamlaması ile işlem sonlanır. Bu olaylar zincirinde en yavaş ilerleyen basamak lityum iyonlarının elektrolit boyunca iki elektrot arasında taşınmasıdır. Bu nedenle elektrolit kısmı büyük önem taşımaktadır. İyon iletkenliğinin artırılması pilin performansına, güç yoğunluğuna büyük katkı sağlayacaktır.

Borat esterlerin birçok endüstriyel uygulamaları bulunmakta ve bazı türevleri ise polimer elektrolitlerde de kullanılmaktadır. Bu çalışmalarda ağırlıklı olarak polimer türevleri kullanılmış olup, borat ester türevlerinin katkı olarak kullanıldığı çalışmalar sınırlıdır. Bunun yanı sıra bunların polimer elektrolitlerin iletkenliklerini arttırdığı bilinmektedir.



Günümüzde çok farklı elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan lityum iyon pillerinde pratikte birkaç çeşit çözücü (siklik ve doğrusal karbonatlar, eterler) ve bunların farklı oranlarda bileşimleri elektrolit yapımında kullanılmaktadır. Bu elektrolit çözücüleri birçok açıdan ideal elektrolit çözücüsü gereksinimlerini karşılıyor olsalar da bütün gereksinimleri karşılayan bir elektrolit çözücüsü veya çözücü kombinasyonu bulunmamaktadır. Bu problemde en önde geleni elektrolit çözücülerinin elektrot yüzeyiyle kimyasal etkileşimi sonucu bozularak yüzeyde bir film oluşturması ve bu filmin zamanla kalınlaşarak pil performansını düşürmesidir. Bu nedenle daha iyisini geliştirmek üzere elektrolit çözücüler üzerine yapılan çalışmalar da devam etmektedir. Bu çalışmada ise yeni bir tür elektrolit çözücüsünün sentezi, karakterizasyonu, çeşitli elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve lityum iyon pillerinde uygulamaları yapılmıştır. Bu amaçla sentezlenen (tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) borat – (B-GC)) hem elektrolit çözücüsü hem de katkı maddesi olarak incelenmiştir. Borat esterlerin elektrolit içerisinde kullanımı ile ilgili literatür özeti ve yapılan çalışmalar sonraki bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bütün elektrokimyasal cihazlarda kullanılan enerji hücrelerinin (elektrolitik hücre, kapasitörler, yakıt hücreleri ve piller) vazgeçilmez bir parçası olan elektrolitlerin başlıca görevi iyon halindeki yüklerin bir çift elektrot arasında transferini sağlamaktır. Elektrolit kısmı şarj veya deşarj esnasında bir pil çevriminde en yavaş halka olduğundan, herhangi bir enerji hücresinin daha performanslı çalışabilmesi açısından elektrolitlerin ve dolayısıyla iyon iletkenliğinden sorumlu elektrolit çözücülerinin her zaman geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Bu bağlamda Lityum-iyon pillerinde kullanılacak ideal bir elektrolit çözücüsü;

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

Bu şartların birçoğunu sağlayacak çözücüler için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Aşağıda lityum iyon pillerinde öne çıkan ve mevcut pillerde de kullanılan çözücüler kısaca özetlenmiştir

İdeal bir elektrolit çözücüsünün yukarıdaki temel şartların yanında, içerisindeki lityum tuzunu mümkün olduğunca fazla ve etkili (iyon çifti olarak değil ayrıştırılmış iyonlar olarak) çözmesi beklenmektedir. Bu nedenle elektrolit çözücü

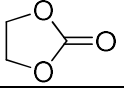
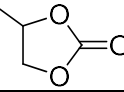
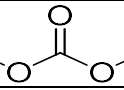
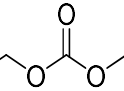
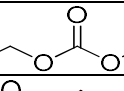
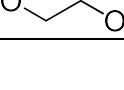
sistemlerinde yüksek dielektrik sabitli birçok farklı çözücü çalışılmıştır. Bunlardan öne çıkanlar ana başlıklar altında aşağıda özetlenmiştir (Tablo 2.1).

## 2.1. LİTYUM-İYON PİLLERİNDE KULLANILAN ÇÖZÜCÜLER

### 2.1.1. Protik Çözücüler:

Protik çözücüler her ne kadar lityum tuzlarını diğer tür çözücülerden çok daha iyi çözebilecek olsalar da, bu çözücülerin aktif protonları kuvvetli indirgeyici anot (lityum metali veya lityum içeren karbon) ve kuvvetli yükseltgeyici katot (geçiş metali bazlı oksitler) karşısında kimyasal olarak inert kalamamakta, lityuma karşı yaklaşık 2,0-4,0 V aralığında protonlar indirgenmekte ve anyonlar yükseltgenmektedir (mevcut pil teknolojisinde, şarj ve deşarj sırasında anot potansiyelinin ortalama 0,0-0,2 V ve katot potansiyelinin de 3,0-4,5 V olduğunu dikkat ediniz).<sup>1</sup> Protik çözücüler pillerde kullanılmadığından, araştırmalar aprotik polar çözücülere ve özellikle organik ester ve eterlere yönelmiştir. Öne çıkan bazı çözücüler ve bunların temel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Lityum-iyon Pillerinde Öne Çıkan Bazı Elektrolit Çözücülleri.<sup>2</sup>

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

### 2.1.2. Propilen Karbonat (PC)

Ester türevleri arasında halkalı bir diester olan propilen karbonat, dielektrik sabitinin yüksek olması ve bu sayede çok farklı lityum tuzlarını çözebilmesi ve sıvı aralığının yüksek olması (Tablo 2.1) nedeniyle üzerinde çok çalışılmıştır. 1958 yılında,  $\text{LiClO}_4$  – PC çözeltisinden lityum metalinin elektrokimyasal olarak ayrıştırılabilmesi, bu çözücüye olan ilgiyi arttırmıştır.<sup>2</sup> Buna ilaveten karbonlu anot üzerinde oluşturduğu Katı Elektrolit Arayüzeyi (Solid Electrolyte Interface – SEI) nedeniyle de büyük ilgi çekmiştir (SEI elektrotlarla elektrolit arasında, genelde elektrolit malzemesinin çok karmaşık bir mekanizmayla düzensiz bir şekilde bozularak polimerleşmesiyle oluşmaktadır. Bu, termodinamik açıdan imkansız olan lityum-iyon pillerinin kinetik olarak çalışmasına imkan sağlayan bir unsurdur. Bütün elektrolit çözücülerini bu geniş potansiyel aralığında kimyasal olarak etkilemektedir. Bu nedenle SEI kaçınılmaz olup, oluşan bu ara yüzeyin mümkün olduğunca ince olması ve zamanla büyümemesi önemlidir. Günümüzde Lityum-iyon pillerinin zamanla kapasitelerinin azalması halk arasında pilin ölmesi denen olay da bundan kaynaklanmaktadır). Hatta Sony tarafından,  $\text{LiCoO}_2$  katot, karbon anot kullanılarak piyasaya sürülen ilk ticari Lityum-iyon pilinde de çözücü olarak PC kullanılmıştır.<sup>3</sup> Fakat bu sistemde kullanılan PC'nin statik ortamdaki dayanıklılığı, dinamik ortamda (yani gerçek bir pil içerisinde şarj-deşarj-verimlilik döngüleri içerisinde zamanla) beklentileri tam anlamıyla karşılayamamış<sup>4</sup> ve yeni çözücü arayışlarına devam edilmiştir.

### 2.1.3 Eterler

PC'nin şarj-deşarj-verimlilik döngüsündeki zayıf özelliklerinden dolayı, 1980'li yıllarda daha düşük viskoziteye ve yüksek iyon iletkenliğine sahip eterlere yönelim artmıştır. Eterlerin şarj-deşarj çevriminde PC'ye oranla daha verimli olmaları bu ilgiyi daha da arttırmıştır.<sup>5</sup> Fakat yine de uzun şarj-deşarj döngülerinde pil kapasitesinin düşmesi,<sup>6</sup> aynı zamanda katot yüzeyinde PC'ye göre (5 V) eterlerin

kararlılıklarının çok daha düşük olmaları (4 V) bu çözücülere olan ilginin de bitmesiyle sonuçlanmıştır.<sup>7</sup>

#### 2.1.4. Etilen Karbonat (EC)

1980'li yıllarda anot olarak kullanılan lityum metalinin yerini lityumlanmış grafitin alması ve PC'nin mevcut yükseltgeyici katot yüzeyinde 5,0 V'a kadar olan dayanımı ilginin yeniden halkalı karbonatlarda toplanmasına neden olmuştur. EC'nin erime noktası biraz yüksek olsa da (36 °C) diğer bütün özelliklerinin PC'ye benzer olması bu çözücüye olan ilgiyi arttırmıştır (Tablo 2.1). Bu çözücünün dielektrik sabiti bilinen en genel çözücü olan suyun dielektrik sabitinden ( $\epsilon \sim 79$ ) daha yüksektir. İlk olarak 1964 yılında elektrolit çözücüsü olarak çalışılmış olsa da,<sup>8</sup> hazırlanan elektrolitlerin erime noktalarının oda sıcaklığının üzerinde olması nedeniyle fazla ilgi görmemiştir. Daha sonraları içerisine az miktarda (%9) PC eklendiğinde, hazırlanan polimer elektrolitlerin erime noktalarının düşürülebildiği rapor edildikten sonra,<sup>9</sup> bu çözücüye ilgi çok fazla artmıştır. 1990 yılında, EC'nin katot üzerinde oluşturduğu SEI'nin PC'den çok daha kararlı olduğu, bu oluşan filmin sonraki şarj-deşarj döngülerinde elektrolitin daha fazla parçalanmasını engellediği ve dolayısıyla kapasitenin uzun süre korunduğu ortaya çıktıktan sonra,<sup>10</sup> EC günümüz teknolojisinde vazgeçilmez bir elektrolit çözücüsü olarak yerini almıştır.

#### 2.1.5. Doğrusal Karbonatlar

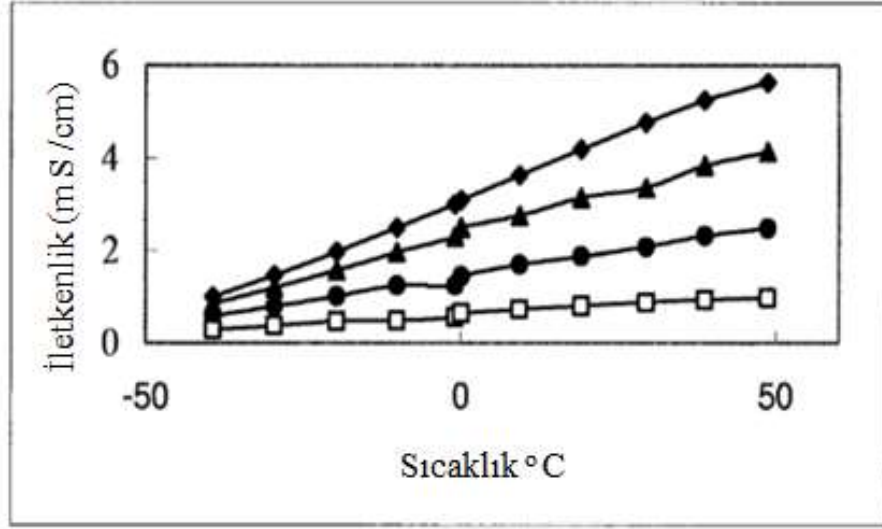
Sony'nin ilk lityum-iyon pilini piyasaya sürmesinden<sup>3</sup> ve EC'nin üstün özelliklerinin keşfedilmesinden sonra, EC bazlı elektrolitlerin erime noktalarını aşağıya çekmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.<sup>11</sup> Yapılan bu çalışmalarda, kullanılan PC'nin katot yüzeyinde neden olduğu SEI oluşumu ve eterlerin katot yüzeyinde nispeten düşük potansiyellerde parçalanmaları (4 V) nedeniyle bu tür çözücü sistemlerinde başarı yakalanamamıştır. 1994 yılında doğrusal bir karbonatın (dimetil karbonat, DMC) EC'ye eklenmesiyle, istenilen özelliklerde bir elektrolit çözücüsüne ulaşılmıştır.<sup>12</sup> Tek başlarına katot yüzeyinde 4,0 V civarında oksitlenen doğrusal karbonatların, EC varlığında 5,0 V'a kadar dayanmaları da hala

anlaşılamayan fakat bu çözücü sistemlerin günümüz teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmalarını sağlayan bir nedendir.<sup>13</sup>

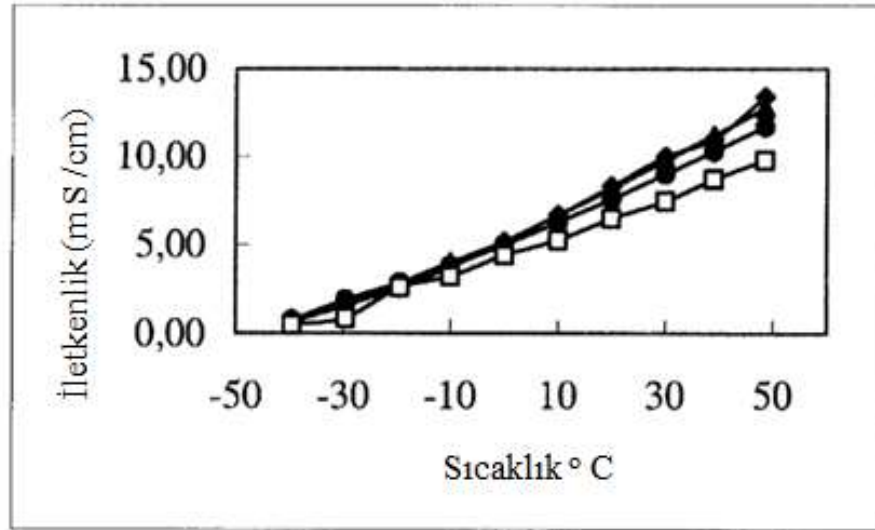
Yukarıda literatür özetinde açıklanan hiçbir çözücü tek başına ideal bir çözücü özelliğine sahip olmadığından, bu gereksinimleri karşılama adına ikili veya üçlü çözücü kombinasyonları kullanılmaktadır. Bu günümüz teknolojisinde pratikte kullandığımız lityum-iyon pillerinde de bu şekildedir. Mevcut çözücü sistemleri arasında en optimum sonuçlar halkalı ve doğrusal karbonatların farklı oranlarda karıştırılmalarıyla elde edilmiştir. Bu yaklaşımla EC'nin doğrusal karbonatlarla olan farklı kombinasyonları<sup>6b,14</sup> ve ayrıca bazı yeni tür karbonat bileşikleri yoğun bir şekilde çalışılmıştır.<sup>15</sup>

## 2.2. İKİ ÇEŞİT ELEKTROLİT ÇÖZÜCÜSÜ KULLANILARAK HAZIRLANAN ELEKTROLİT SİSTEMLER

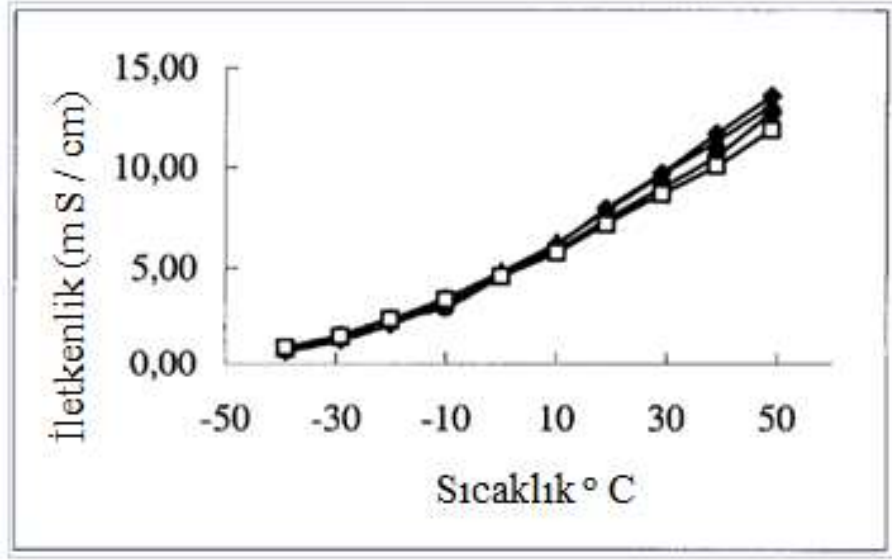
En az iki çeşit elektrolit çözücüsü kullanılarak hazırlanan elektrolit sistemler, pil içerisinde anot ve katot yüzeylerindeki kararlı SEI oluşumu, çalışma voltajı arasında elektrokimyasal dayanıklılık ve üstün pil şarj-deşarj döngülerinin yanında farklı tür çözücülerle hazırlanan bu tür kombinasyonlarda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



Şekil 2.1. . (◆) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF<sub>6</sub> içeren etil metil karbonat'ın (EMC) iletkenliği.<sup>16</sup>



Şekil 2.2. (◆) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF<sub>6</sub> içeren etilen karbonat – etil metil karbonat'ın (EC – EMC) iletkenliği.<sup>16</sup>



**Şekil 2.3.** (◆) 1 M, (▲) 0,8 M, (●) 0,6 M ve (□) 0,4 M LiPF<sub>6</sub> içeren propilen karbonat – etilen karbonat – etil metil karbonat'ın (PC – EC – EMC) iletkenliği.<sup>16</sup>

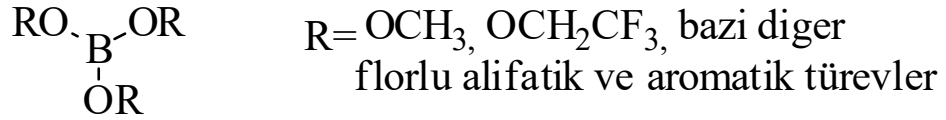
Sonuç olarak, elektrolit çözelti karışımlarında EC'nin mutlaka kullanıldığına dikkat edilmelidir. Her üreticinin kendi gizli elektrolit formülasyonları olsa da, günümüzde her yıl üretilen bir milyardan fazla lityum-iyon pillerindeki çözücü sistemlerinin EC'nin bir veya daha fazla doğrusal karbonatlarla karışımlarından oluştuğu bilinmektedir.<sup>11</sup>

### 2.3. LİTYUM İYON PİLLERİNDE BORAT ESTERLERİN KULLANIMI

Borat ester türevlerinin lityum pillerinde kullanılması konusunda çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda oligoeter yan gruplar içeren farklı borat esterler sentezlenmiş ve polimer içerisinde elektrolit katkısı (plastikleştirici) olarak çalışılmıştır.<sup>17</sup> Ayrıca benzer bir yaklaşımla yine oligoeter grupları içeren borat ester polimer ağları<sup>17c</sup> ve bazı diğer polimer türevleri de<sup>17d,e,17g,18</sup> polimer elektrolit olarak çalışılmıştır. Diğer çalışmaların yanında borat esterlerin çözücü olarak kullanıldığı çalışmalar sınırlıdır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

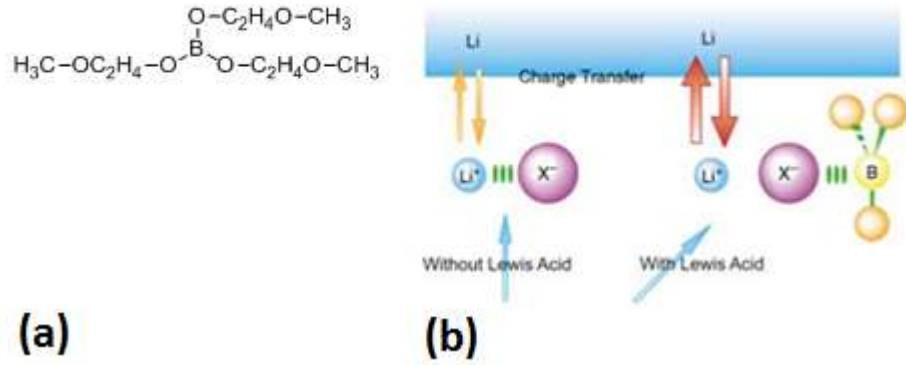


Borat esterlerin elektrolit çözücüsü olarak yapılan ilk çalışmalarda bazı florlu alifatik ve aromatik borat ester türevleri sentezlenmiş ve anyon tutucu olarak incelenmiştir. Bu çalışmalarda hazırlanan borat esterler başka bir eter ile (1,2-dimetoksi etan – DME) karıştırılarak ikili çözücü sistemleri çalışılmıştır.<sup>17e,19</sup> Bu sisteme eklenen bir seri lityum tuzuyla (LiCl, LiF, CF<sub>3</sub>COOLi, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COOLi, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li vb.) hazırlanan elektrolit çözücülerin iyon iletkenlikleri ve eklenen borat esterlerin lityum transfer sayılarına (iyon iletkenliğinin ne kadarlık bir kısmının lityum iyonları tarafından sağlandığına) katkıları incelenmiştir. 6x10<sup>-3</sup> S/cm iyon iletkenliğine ek olarak, Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hücresinde LiF'ün borat ester içeren üçlü bir çözücü sisteminde mükemmel elektrokimyasal kararlılık gösterdiği rapor edilmiştir.<sup>17e</sup>



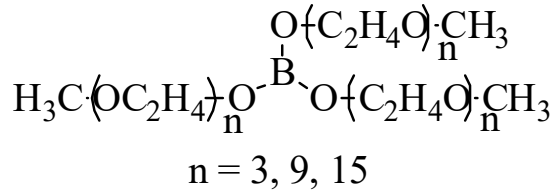
**Şekil 2.4.** Elektrolit çözücüsü olarak çalışılan borat esterlerin genel gösterimi.

Önceki çalışmaların ışığında, Kato ve arkadaşları aşağıda solda yapısı verilen, sadece bir yinelenen birim içeren PEG-Borat esteri (PEG = poli (etilen glikol)) elektrolit çözücüsü olarak incelemişlerdir. Hem deneysel hem de teorik yaptıkları çalışmalarda borat esterlerin iyon iletkenliğinin yanında lityum transfer sayısını arttırdığını göstermişlerdir. Aşağıdaki şekilde (sağda) gösterildiği üzere bir Lewis asit olan borat ester anyonla etkileşerek lityum tuzunun daha etkili iyonlarına ayrışmalarını sağlamakta, bu sayede serbest lityum iyonlarının elektrot yüzeyinde transferini kolaylaştırmaktadır. Sonuç olarak bu tür borat esterlerin yük transferini kolaylaştırdığı ve dolayısıyla pilin akım yoğunluğunu da arttıracığı için bu yaklaşımla daha fazla güç gerektiren uygulamalar (yakıt pilli, hibrit ve elektrikli arabalar) için oluşturulacak lityum-iyon pillerinin geliştirilmesinde kullanılabileceği savunulmaktadır.<sup>17e</sup>



**Şekil 2.5.** (a) Tek yinelenen birimli PEG-Borat ester ve (b) bu esterın elektrot yüzeyindeki etkisi (sağda).

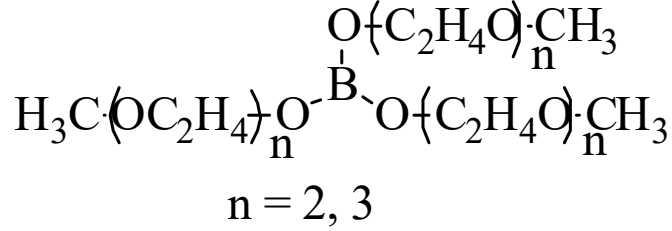
Bunu takip eden başka bir çalışmada farklı uzunluklarda PEG-Borat esterlerin elektrolit çözücüsü olarak  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif malzemesi eşliğinde incelenmiştir. Bu tür eter içeren borat ester çözücü sisteminde ne yazık ki şarj-deşarj döngülerinde kapasitenin çok daha hızlı azaldığı bulunmuştur (Bunun yukarıda açıklanan genel eter çözücüler için de geçerli olduğunu hatırlayınız). Bu durum elektrot yüzeyinde yüksek potansiyelde oluşması kaçınılmaz olan SEI filminin kararsız olmasına bağlanmıştır. Her ne kadar çözücü sistemine eklenen  $\text{AlPO}_4$  toz katkısıyla kapasite azalması bastırılmış olsa da, bu sonuç eterlere benzer özellik gösteren bu tür borat esterlerin en azından tek çözücü olarak kullanılmasını kısıtlamaktadır.<sup>20</sup>



**Şekil 2.6.** Farklı uzunluklarda ( $n = 3, 9, 15$ ) PEG-Borat esterler.

Yakın zamanda yapılan başka bir çalışmada ise benzer yapıda borat esterlerin çeşitli lityum tuzları eşliğinde iletkenlikleri, lityum transfer sayıları incelenmiştir. Bu çözücülere nano parçacıkların eklenmesiyle nanokompozit çözücü sistemleri

hazırlanmış ve yeterli iyon iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Bazı bileşimlerde lityum transfer sayılarının 0,65'e kadar arttırılabileceği de rapor edilmiştir.<sup>21</sup>



**Şekil 2.7.** PEG-Borat esterler(n = 2,3).

#### 2.4. SENTEZLENEN B-GC VE ÖNEMİ

Yeni bir borat ester sentezi gerçekleştirilmiş ve ilk defa Lityum iyon pillerinde elektrolit çözücüsü olarak incelenmiştir. Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) Borat (B-GC)'ın literatürde bilindiği kadarıyla sentezi örneği bulunmamaktadır. Ayrıca ilk defa lityum iyon pillerinde elektrolit içerisinde kullanılmıştır.

B-GC'nin diğer borat esterlerden;

- a) daha üstün iyon iletkenliği,
- b) daha etkili şarj-deşarj döngüsü,
- c) olumlu SEI oluşumu sağlayacağı öngörülmektedir:

a) Daha iyi iyon iletkenliği sağlayacağı öngörülmektedir çünkü mevcut borat ester çözücü örneklerinde eterler yan grup olarak çalışılmış (eterlerin çözücü kriterleri açısından zayıf kaldıklarından literatür özetinde bahsedilmiştir), burada ise çok daha polar EC grupları yapıya entegre edilmiştir. Bu sayede serbest iyon sayısının daha da artacağı dolayısıyla iyon iletkenliğinin geliştirileceği düşünülmektedir;

b) Daha etkili şarj-deşarj döngüsü çünkü Lewis asit yapısı sebebiyle elektrot yüzeyinde yük transferine olumlu katkısı olduğu bilinmektedir.<sup>17e</sup> Bu sayede gerek katkı olarak gerek se çözücü olarak daha yüksek akım gerektiren (şarjlı matkaplar, elektrikli ve hibrit arabalar gibi) uygulamalarda yeni tür lityum iyon pillerinin geliştirilmesine katkılar sağlayabilecektir;

c) Olumlu SEI oluşumu sağlayacağı öngörülmektedir çünkü elektrot yüzeyinde SEI oluşumu kaçınılmaz olup mevcut çözücüler arasında en etkili SEI oluşturan çözücü EC'dir. Bu nedenle yapısında EC grupları barındıran hedef borat esterler de elektrot yüzeyinde etkili bir film oluşturacağı öngörülmektedir. Mevcut eter bazlı borat esterler ne yazık ki elektrot yüzeyinde kararlı film oluşturmaktadır.<sup>17e</sup> Hedef borat esterle daha kararlı SEI filminin oluşması literatürde borat esterler arasında bu eksikliği örteceğinden önemli bir örnek olabilecektir.

Ayrıca, kararlı SEI film oluşturması durumunda mevcut Lityum-iyon pil sistemlerin de çözücü veya katkı olarak kullanılabilir. B-GC'nin kararlı bir SEI oluşturması durumunda mevcut çözücülere alternatif olarak kullanılabilmesinin önü açılacaktır. Bu özelliği sayesinde ayrıca mevcut çözücü sistemlerine katkı maddesi olarak kullanılabilir. Bu sayede her yıl milyarlarca yeni üretilen Lityum-iyon pillerin de kullanım potansiyeli doğabilecektir.

Son olarak borat esterler sentez olarak yüksek oranlarda üretime uygun olduklarından pil çözücüsü olarak bir potansiyel barındırmaları durumunda sanayiye uyarlanmaları da oldukça kolay olacaktır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. KULLANILAN KİMYASALLAR VE MALZEMELER

Sentez için kullanılan bütün cam malzemeler sıcak birleştirilmiş ve ısı tabancasıyla vakumda üç defa ısıtılıp kuru azot atmosferinde kurutulmuş kullanılmıştır. Bütün borat ester sentez tepkimeleri kuru azot atmosferi altında vakum hattı Schlenk tekniğiyle gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan kimyasallar, saflık dereceleri ve kullanım koşulları şöyledir: Dimetilkarbonat (DMC, 99 %, Merck), Gliserol (99 %, Merck), Metanol (99.7 %, Aldrich) ve Potasyum Karbonat (99 %, Merck) kullanılmıştır. Çözücüler kuru azot altında yıkanmış ve kurutulmuştur. Amberlite, borik asit (99 %, Merck) ve izobütilmetilketon (99 %, Merck) kullanılmıştır. Katot yapımı için kullanılan malzemeler hazır olarak MTI şirketinden (NMP hariç) alınarak kullanılmıştır. Lityum demir fosfat ( $\text{LiFePO}_4$ , 15 C döngü kapasiteli), Süper P (Carbon-Kömür siyahı), poliviniliden florür (PVDF), Alüminyum folyo (MTI,  $\geq 99,3$ , 15mm) ve N-metil-2-pirolidon (NMP-Alfa Aeser  $\geq 99$ ) kullanılarak hazırlanmıştır. Katot hazırlanış detayları sonraki bölümde verilmiştir. Pil ölçümlerinde 1M  $\text{LiPF}_6$  tuzu içeren EC:DEC (1:1) (Aldrich 1,25 g/mL) çözeltisi referans çözelti olarak kullanılacaktır.

#### 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Bütün NMR spektrumları BRUKER – BIOSPIN (DPX – 400) ve Varian Unity Inova 500 spektrometreleri kullanılarak ölçülmüştür. Spektrumlar  $\text{CDCl}_3$  çözücü ve tetrametil silan (TMS) iç standart olarak kaydedilmiştir. Sinyaller literatürde rapor edilen sinyal bölgeleri ve süstitüsyondaki değişiklikler yardımıyla belirlenmiştir.

Malzemelerin FTIR spektrumları, BRUKER EQUINOX 55 FTIR spektrometresiyle ölçülmüştür.

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



**şekil 3.1.** Glove box cihazı.

İyonik iletkenliklerinin ölçülmesi için GAMRY Ref3000 Potansiyostat/Galvanostat/Empedans sistemi kullanılmıştır.



**şekil 3.2.** Empedans ölçüm düzeneği.

Bütün pil ölçümleri (şarj-deşarj-verimlilik kapasitesi) için 8 kanallı pil test cihazı MTI (0.005-1 mA- 5V Kadar çıkabilir) sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Pil ölçüm cihazı.

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

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

Kurutulan katotlar MTI marka MSK-T10 Model (Şekil 3.4) hassas disk kesme makinesi ile istenilen ebatlarda (12mm çapında) kesilmiştir.



**Şekil 3.4.** Katot kesme cihazı.

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



**Şekil 3.5.** Vakum pompalı sıcaklık ayarlı kurutma fırını.



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

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

Düşük sıcaklıkta kademeli sıcaklığa bağlı iyon iletkenlik değerlerinin belirlenmesinde hücrelerin sıcaklıkları JULABO FP50-HE marka sirkülasyonlu su banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

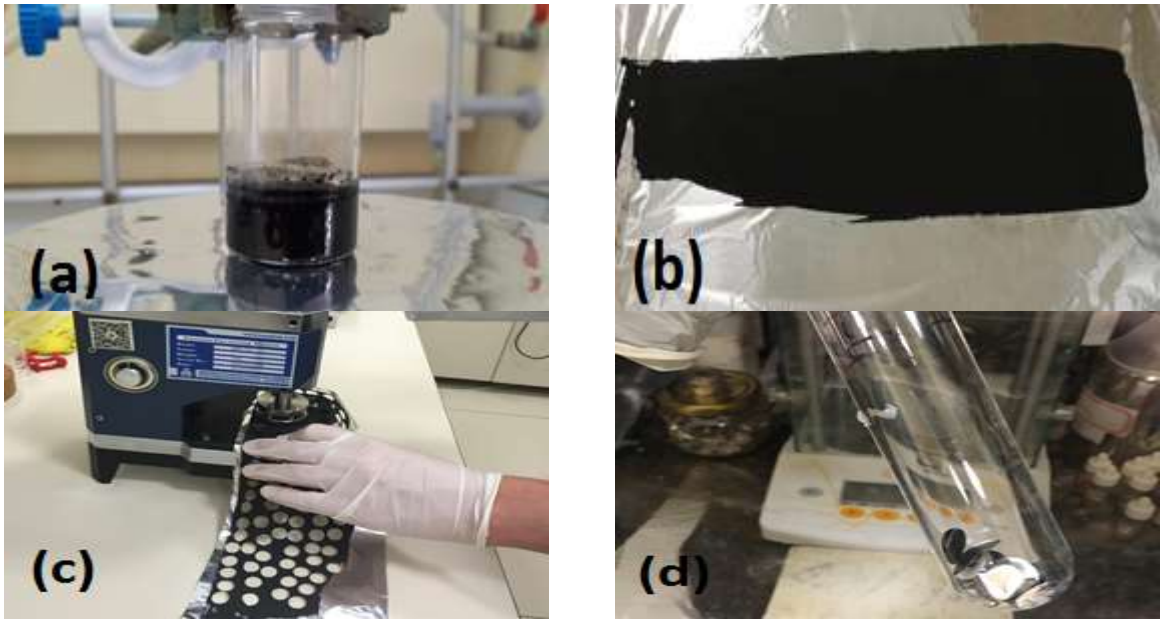


**Şekil 3.6.** Sirkülasyonlu su banyosu.

### 3.3. KATOT HAZIRLAMA

Katot malzemesi hazırlanırken hem ticari Li-iyon pillerinde aktif katot malzemesi olarak yaygın kullanımı olan  $\text{LiCoO}_2$ , hem de son zamanlarda araştırmaların yoğunlaştığı diğer bir katot malzemesi olan  $\text{LiFePO}_4$  kullanılmıştır. Bu aşamada ilk olarak uygun oranda katot aktif malzemesi, belirli oranda Super-P aktif karbon (iletkenliği sağlamak amacıyla) ve poli(viniliden florür) (PVDF-bağlayıcı) az

miktarda N-metil pirolidon (NMP) içerisinde gece boyu karıştırılarak bulamaç kıvamında karışım elde edilmiştir (Şekil 3.6 (a)). Elde edilen balçık karışım katot çekme aparatı ile mikron hassasiyetinde ve istenilen kalınlıkta akım toplayıcı olarak kullanılan Al folyo üzerine serilmiştir (Al folyo pil kullanımı için üretilmiş olsa da üzerindeki oksit tabakasından kurtulmak için rutin bir kimyasal ön işlem de yapılmıştır Şekil 3.6 (b)). Al folyo üzerine serilen katot malzemesi, oda sıcaklığında yarım saat bekletildikten sonra 70 °C’de fırında çözücü uzaklaşana kadar (3,5-4 saat arası) bekletilmiştir. Çözücü uzaklaştıktan sonra, Şekil 3.6 (c)’de görülen katot kesme aparatı kullanılarak, hücre çapına uygun ölçüde katotlar elde edilmiştir. Son olarak elde edilen katotlar vakum fırını kullanılarak 110 °C’de yüksek vakum altında en az 24 saat kurutulmuş, vakum altında Glove-box içerisine aktarılmış, gerekli tartım işlemleri yapılmıştır.

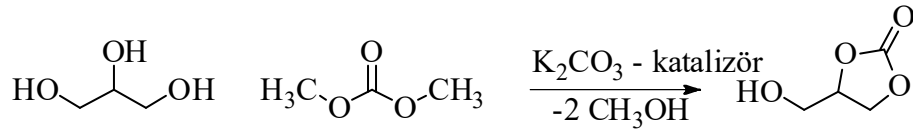


**Şekil 3.7.** Katot hazırlama aşamaları: (a) karıştırma, (b) Al folyo üzerine serme (c) Katot kesme ve (d) ısı ve vakum altında kurutup Glove-box içerisine aktarma.

#### 3.4. GLİSEROL KARBONAT (GC) SENTEZİ

Borat ester sentezinde kullanılmak üzere gliserol karbonat (GC) sentezlenmiştir. GC ticari olarak oldukça pahalıya satılmaktadır, bu nedenle

literatürde verildiği üzere sentezi oldukça basit görünen malzeme ucuz çıkış maddeleri de kullanılarak laboratuvarında hazırlanmıştır. GC'nin sentezinde genelde gliserol ve dimetil (veya etil) karbonat kullanılarak,  $K_2CO_3$ <sup>22 23</sup>, bazı dibütilkalay türevleri<sup>24</sup>,  $CaO$ <sup>25 26</sup>, Mg – Al hidrokalsitler<sup>27 28</sup> veya TBD (1,5,7-triazabisiklo [4.4.0]dec-5-ene)<sup>29</sup> gibi farklı katalizörler eşliğinde gerçekleştirilebilmektedir.



**Şekil 3.8.** Gliserolkarbonat sentezi.

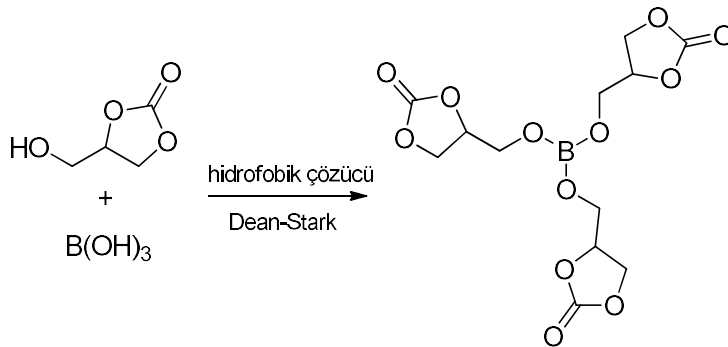
GC'nin sentezi, Rokicki'nin yöntemi kullanılarak katalizör olarak  $K_2CO_3$  kullanılarak sentezlenmiş ve malzeme uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra spektroskopik analizleri FTIR, NMR vb. teknikleri ile aydınlanılmıştır. GC'nin sentezi aşağıda detaylı olarak açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlar “Bulgular ve Tartışma” bölümünde detaylı olarak tartışılmıştır:

40,05 g gliserol (0,435 mol) ve 117,45 g dimetil karbonat (DMC, 1,305 mol) 100 mL'lik bir balon içerisinde karıştırıldı ve 1,8 g potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ , 13,05 mmol) katalizörü eşliğinde 3 saat boyunca 73-75 °C'de ısıtıldı. Bu süre sonunda tepkimeye girmemiş DMC ve açığa çıkan metanol düşük basınç altında (0,5 mmHg) 40 °C'de ortamdaki uzaklaştırıldı. Bu işlem reaksiyon balonu sabit ağırlığa gelinceye kadar devam edildi. Balon içerisindeki karışım katyon değişirme reçinesi üzerinden geçirilerek  $K_2CO_3$  katalizörü ortamdaki uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün yine 40 °C'de vakum altında sabit tartıma ulaşıncaya kadar (en az bir gün) kurutuldu. Renksiz, sıvı gliserol karbonat %90 verimle elde edildi. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 5,31 (br, <sup>1</sup>H, OH), 4,78 (m, <sup>1</sup>H, CH), 4,48 (dd, <sup>1</sup>H, OCH<sub>2</sub>), 4,29 (dd, <sup>1</sup>H, OCH<sub>2</sub>), 3,66 (ddd, <sup>1</sup>H, CH<sub>2</sub>OH), 3,53 (ddd, 1H, CH<sub>2</sub>OH). FT-IR (ATR): 3401 (s. OH), 2931 (CH<sub>2</sub>), 1796 (OC(O)O), 1403 (CH<sub>2</sub>), 1181 (CH), 1054 (OH).

### 3.5. TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL) BORAT (B-GC) SENTEZİ

GC'nin sentezi tamamlandıktan sonra hedeflenen borat esterinin (B-GC) sentezi gerçekleştirilmiştir. Borat esterlerinin sentezleri için farklı yöntemler bulunsa da bunlar arasında en fazla kullanılan yöntem borik asidin ( $B(OH)_3$ ) uygun bir alkol ile birlikte heterojen bir azeotrop oluşturulmak suretiyle tepkime esnasında açığa çıkan suyun uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır. Bu tür sentezlerde en sık kullanılan çözücü toluen olmasına rağmen teorik olarak su ile heterojen azeotrop sistemi oluşturacak her çözücünün kullanılması mümkündür. Bu şekilde sentezi gerçekleştirilmiş PEG-borat esterler literatür özeti kısmında özetlenmiştir.

Sentez aşağıda açıklandığı şekilde verilmiştir. Hedeflenen borat esterinin sentezi literatürde bulunmamaktadır. İlk defa sentezlenecek olan bu maddenin öngörülen sentez yöntemleriyle sentezlenmiştir. Öngörülen en büyük problem ürünün (borat esterinin) toluen içerisinde çözünmemesi öngörüsünün gerçekleşmesi nedeniyle çözücü taraması gerçekleştirilmiştir. En uygun çözücü olarak izobütilmetilketon belirlenmiş ve kullanılmıştır. Sentezlenen borat esterinin de spektroskopik analizleri FTIR, NMR vb. yöntemlerle gerçekleştirilmiştir ve "Bulgular ve Tartışma" bölümünde tartışılmıştır.



**Şekil 3.9.** Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil)borat sentezi.

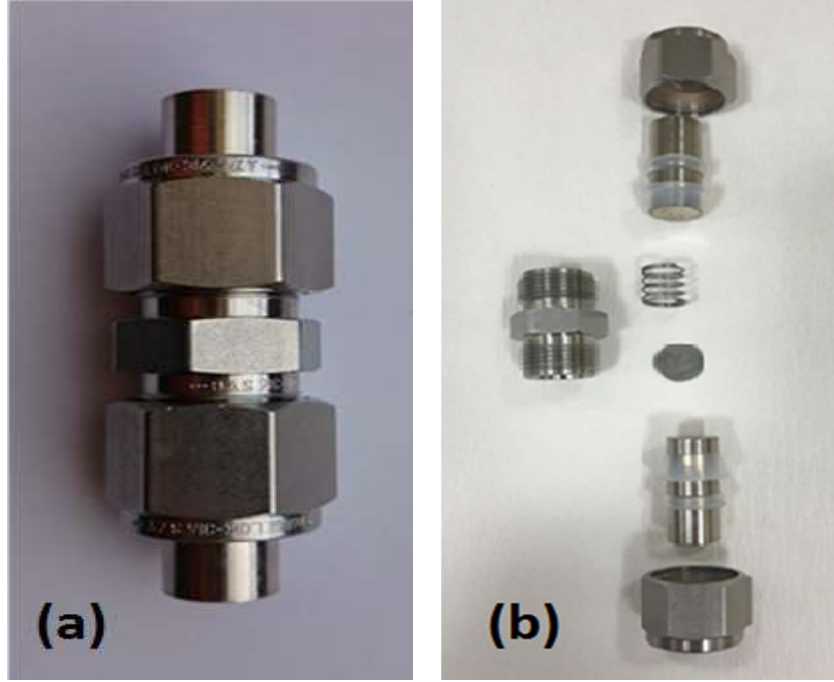
1,24 g borik asit (0,02 mol) ve 7,10 g Gliserol Karbonat (GC) (0,06 mol) 30 mL isobütilmetilketon 100 mL'lik balon içerisinde karıştırıldı ve Dean-Stark aparatı eşliğinde 24 saat boyunca 140 °C'de geri soğutucu eşliğinde kaynatılarak oluşan su uzaklaştırıldı. Bu süre esnasında reaksiyon balonunda altta ikinci bir faz oluştuğu gözlemlendi. Oluşan bu faz diğer fazdan ayrıldı ve düşük basınç altında (0,5 mmHg) 40 °C'de sabit tartıma ulaşıncaya kadar (yaklaşık 1 gün) kurutuldu. Ürün % 90 verim ile katı olarak elde edildi. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 4,93 (b, <sup>1</sup>H, CH), 4,54 (b, <sup>1</sup>H, OCH<sub>2</sub>), 4,34 (b, <sup>1</sup>H, OCH<sub>2</sub>), 4,00 (b, 1H, CH<sub>2</sub>OB), 3,91 (b, <sup>1</sup>H, CH<sub>2</sub>OB). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 155,2 (C=O), 75,74 (CH), 66,08 (OCH<sub>2</sub>), 63,230 (CH<sub>2</sub>OB), 3,91 (b, <sup>1</sup>H, CH<sub>2</sub>OB). <sup>11</sup>B-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 19,2. FT-IR (ATR): 1796 (OC(O)O), 1330 (B-O), 1181 (CH), 1054 (OH). Erime noktası 69 °C, yoğunluğu 1,20 g/mL olarak tespit edilmiştir.

### 3.6. TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL)BORAT BORAT ESTER (B-GC)'NİN TEMEL ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ:

#### 3.6.1. Sıcaklığa Bağlı İyon İletkenliği

Hedeflenen B-GC ilk defa sentezleneceği için elektrokimyasal özellikleri açısından bir bilgi bulunmamaktadır. Bu nedenle ilk LiPF<sub>6</sub> tuzunun kullanıldığı B-GC tekli çözücü sistemleri hazırlanmıştır.

Sentezlenen borat esterinin sıcaklığa bağlı iyon iletkenlikleri belirlenmiştir. Bu amaçla, hazırlanan tekli çözücü sistemi, Glove-box içerisinde iki adet paslanmaz çelik elektrot arasında teflon o-ring kullanılarak yerleştirilmiş, aşağıdaki şekilde verilen modifiye edilmiş Swagelok hücreleri içerisinde dışarıya alınarak ölçümler yapılmıştır.



**Şekil 3.10.** Modifiye edilmiş paslanmaz çelik Swagelok pil hücresinin resmi

Ölçümler 20-120 °C sıcaklık aralığında B-GC'nin erime noktasından (70°C) başlamak üzere ısıtma→soğutma→ısıtma→soğutma basamaklarından oluşmaktadır. Aşağıdaki grafikler en son soğutma verileri dikkate alınarak çizilmiştir. Li-iyon pillerinde geleneksel olarak 1 M tuz derişimine sahip çözücüler kullanıldığından, burada da 1 M LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren B-GC çözeltileri hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözeltilerde, B-GC'nin erime noktası düşüyor olsa da elde edilen çözeltiler krem kıvamında yoğun bir hale dönüşmüşlerdir.

### 3.6.2. Elektrokimyasal Dayanım:

Elektrolit hazırlamada kullanılacak ideal bir çözücünün sergilemesi gereken özelliklerden bir tanesi de pilin çalışma aralığında kararlı olmasıdır. Potansiyel bir çözücünün elektrokimyasal dayanımını belirlemede en yaygın olarak kullanılan yöntem siklik voltametridir. Ölçümler 1 mV/s tarama hızında Li<sup>+</sup>/Li referansına göre paslanmaz çelik çalışma elektrotu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrolitin oda sıcaklığındaki iyon iletkenliği düşük olduğundan ölçüm 90 °C'de

yapılmıştır. Tarama, pil potansiyelinden anodik bölgeye doğru (6 V'a kadar) ve sonrasında katodik bölgeye doğru (-0,5 V'a kadar) ve oradan tekrar pil potansiyeline kadar tarama yapılarak döngü tamamlanmıştır.

### 3.7. BORAT ESTER (B-GC) BAZLI İKİLİ ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLI İLETKENLİKLERİ:

B-GC ve DEC'nin farklı oranlarda karıştırılmalarıyla hazırlanacak ikili çözücü sistemlerinin iyon iletkenlik değerlerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. B-GC / DEC ile 0/100, 20/80, 40/60, 50/50 ve 60/40 oranlarında 1 M LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren elektrolit çözeltileri hazırlanmış ve glove-box içerisinde yukarıda açıklandığı gibi modifiye edilmiş Swagelok hücreler kullanılarak pil hücreleri oluşturulmuştur. Soğutmalı su banyosu kullanılarak -30 - +50 °C arasında empedans ölçümleri yapılarak ölçümler tamamlanmıştır.



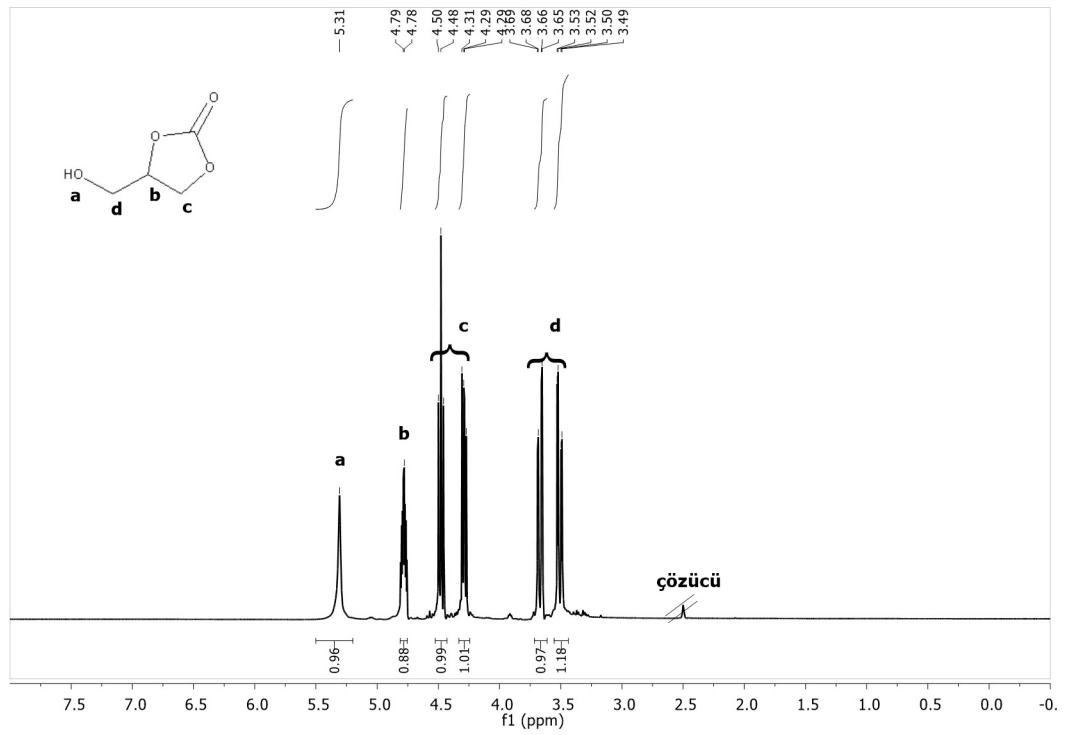
**Şekil 3.11.** Glove-Box içerisinde farklı oranlarda B-GC ve DEC karıştırılarak hazırlanan 1M LiPF<sub>6</sub> elektrolit çözeltileri: B-GC/DEC oranları soldan sağa 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40.



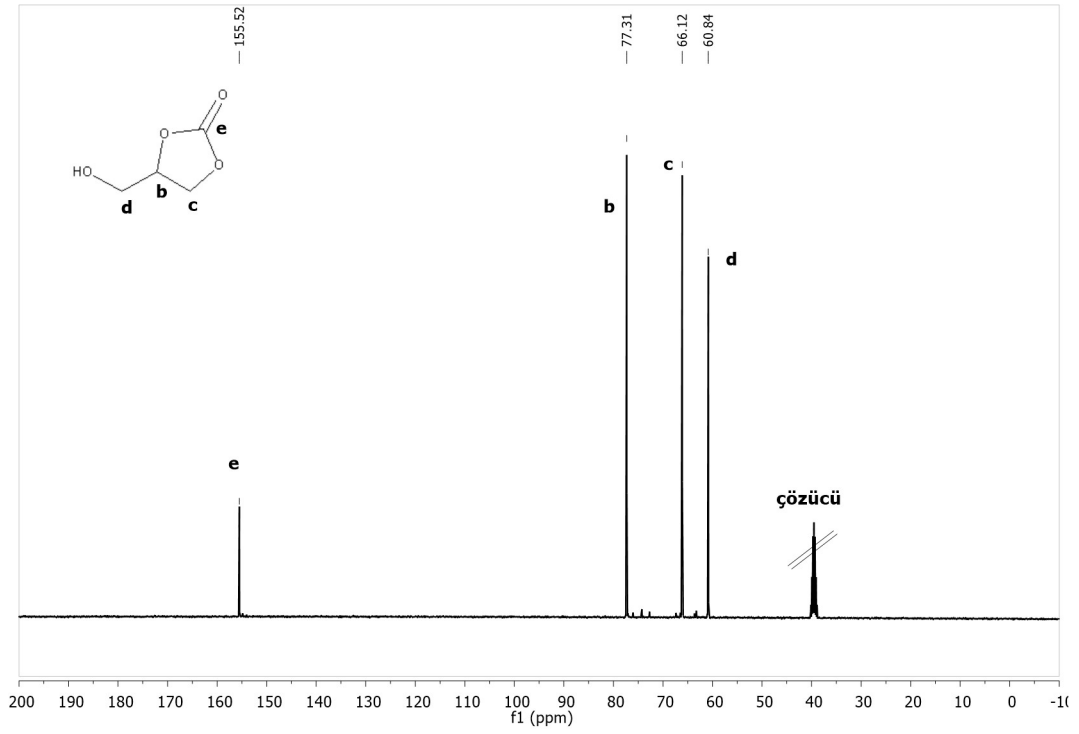
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. GLİSEROL KARBONAT'IN (GC) KARAKTERİZASYONU

Sentezlenen gliserol karbonat örnekleri literatürde bulunmaktadır. NMR spektrumları incelendiğinde beklenen sinyaller ve yarıma özellikleri görülmüştür. Bu sonuçlar literatürde rapor edilen sonuçlarla uyumludur. Her bir proton sinyali Şekil 4.1'de gliserol karbonat yapısı üzerinde belirtilmiştir.

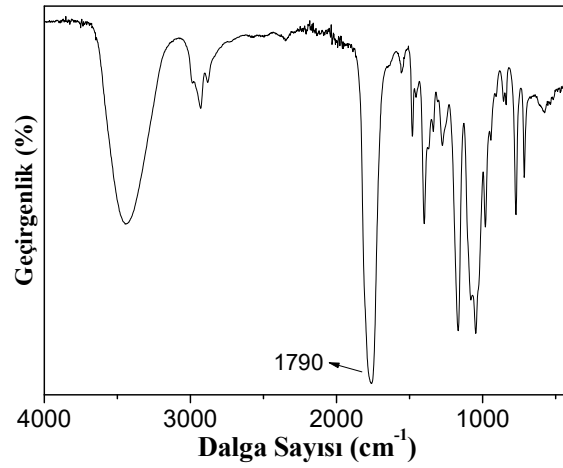


Şekil 4.1. Gliserol karbonat'ın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 4.2. Gliserol karbonat'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Şekil 4.2'de gliserol karbonatın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verilmiştir. Beklendiği üzere çözücü karbon sinyalleri haricinde yine literatür verileri ile uyumlu dört adet karbon sinyali bulunmuş ve bunlar gliserol karbonat yapısı üzerinde belirtilmiştir.



Şekil 4.3. Gliserol karbonat'ın FT-IR spektrumu.

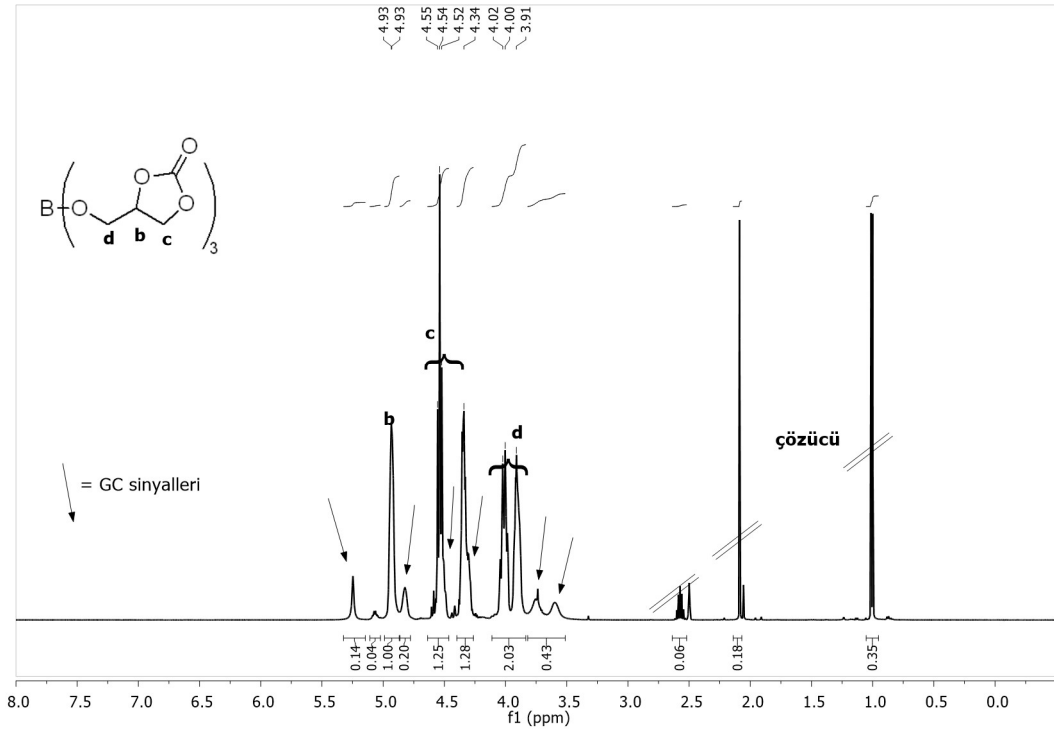
GC'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde ise, GC'a ait –OH gruplarının titreşimleri görülmektedir. Karbonat grubuna ait sinyalin 1790 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmesi, sentez aşamasında GC yapısının korunduğuna da işaret etmektedir.<sup>22</sup>

#### 4.2. TRİS(2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL) BORAT'IN (B-GC) KARAKTERİZASYONU

Sentez için ilk olarak Dean-Stark aparatıyla yapılan sentezlerde en yaygın su çekici çözücü olarak kullanılan toluen denenmiştir. Sentez başlangıç aşamasında borik asit bu çözücü içerisinde süspansiyon oluşturmuştur, GC'nin de toluen içerisinde çözülmemesi nedeniyle tepkimenin tamamlanmasının sıkıntılı olabileceği öngörülmüştür. Kaynatma işlemi devam ettikçe borik asit süspansiyonu ortadan kaybolmuş, sistem iki faz oluşturarak tepkime devam etmiştir. Her ne kadar Dean-Stark aparatının toplama haznesinde yeterli miktarda su toplandığı gözlemlense de, d<sub>6</sub>-DMSO içerisinde çekilen NMR sonuçlarında beklenmedik şekilde başlangıç malzemesinin (gliserol karbonat) olduğu bulunmuştur. Borik asitin zamanla reaksiyon ortamından kaybolması ve teorik olarak beklenen su miktarına yakın miktarda su elde edilmesine rağmen elde edilen bu sonuç şaşırtıcıdır. Daha sonra deney benzen çözücüsü ve çözücüsüz olarak da denenmiştir. Her iki durumda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu nedenlerle GC'yi çözebilecek polarlıkta ve yine su ile heterojen azeotrop oluşturacak şekilde yeni çözücü sistemleri araştırılmıştır. Bunlarda izobütil metil keton ve izopropil metil keton çözücülerinin denenmesine karar verilmiştir. Bu iki çözücüyle de deneyler tekrar edilmiştir. Başlangıçta beklendiği üzere borik asit süspansiyonu oluşmuş ama GC bu çözücüler içerisinde homojen bir şekilde çözülmüş ve zamanla borik asit reaksiyona girdikçe homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu iki çözücüden izobütil metil keton kullanıldığında borik asit reaksiyona girdikçe ilk olarak homojen bir faz oluşsa da zaman ilerledikçe (birkaç saat) B-GC'nin oluşmasıyla altta ikinci bir faz oluşmaya başlamıştır. Ürünün oluştuğunda dibe çökmesi reaksiyonu olumlu anlamda ürünler yönüne kaydıracağından bu sistemin sentez için ideal olduğuna karar verilmiştir. Bu şekilde elde edilen ürüne ait <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları aşağıda verilmiştir. Çözücü olarak işaretlenmiş sinyaller kullanılan DMSO-d<sub>6</sub> ve izopropil metil keton çözücülerine aittir. Sentezlenen B-GC'nin yanında az miktarda (Bu NMR örneğinde %10'dan daha az)

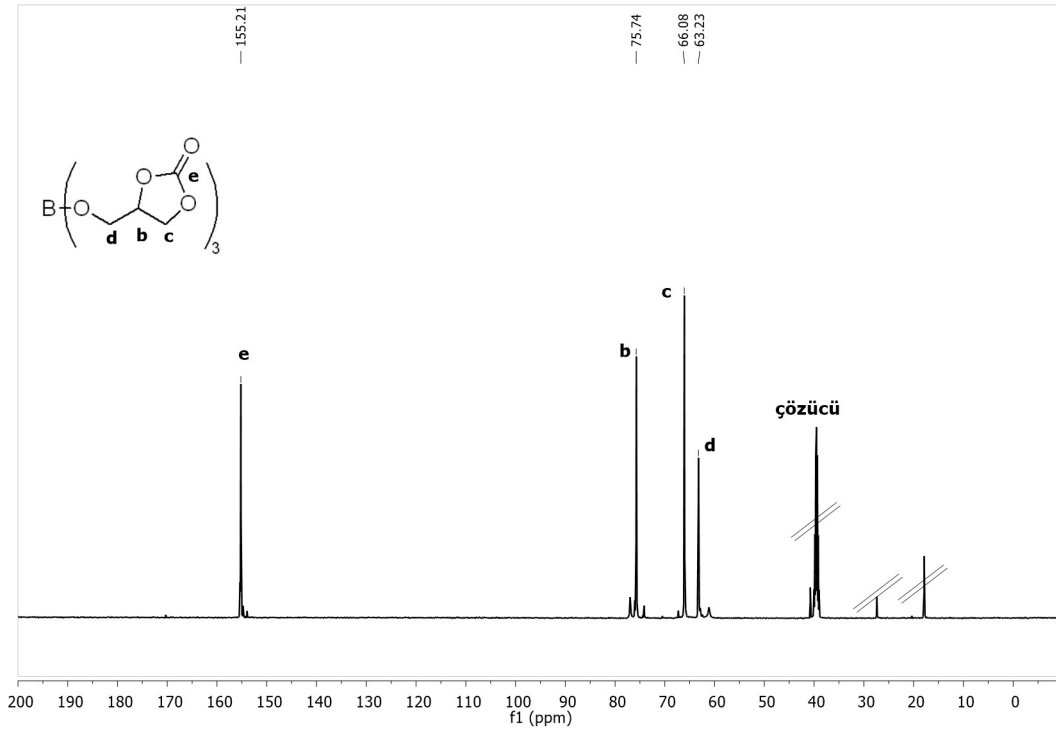
GC'nin de bulunduğuna dikkat ediniz. Yapılan mükerrer deneyler ve alınan NMR örneklerinde benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. NMR örneğinde az miktarda B-GC kullanıldığında ortamda daha fazla GC olduğu bulunmuştur. NMR örneğinin hazırlanıp hemen çekilmesi de sonucu değiştirmemiştir. Genelde DMSO-d<sub>6</sub> ile çekilen NMR örneklerinde sıklıkla karşılaşılan su sinyalinin ortamda bulunmaması ve madde miktarına göre değişen NMR sonuçlarından, ortamdaki suyun esterleşme tepkimesini geriye döndürdüğu sonucu çıkarılmıştır. Bu durum toluen ile yapılan sentezde de karşılaşılan beklenmedik sonucu açıklamaktadır.

<sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde öncelikle GC'nin 5,31 ppm'deki proton sinyali ortadan kaybolmuştur, bu GC'nin tepkimeye girdiğinin bir göstergesidir. B-GC'nin c olarak işaretlenen proton sinyalleri borat ester sentezlendikten sonra GC'ye oranla fazla değişmemiştir. Sentez sonrası en büyük kayma alkol grubunun yanındaki d olarak işaretlenen protonlarda gözlemlenmiştir. GC'de 3,66 ve 3,52 ppm'de görünen bu sinyaller 4,02 ve 3,91 ppm seviyelerine kaymıştır. Buna ek olarak, b olarak işaretlenen protonlar da 4,78 ppm seviyelerinden 4,93 ppm seviyesine kaymıştır. Boron merkezinin Lewis asit yapısı göz önüne alındığında daha önceki alkol grubunun protonuna göre elektronları daha fazla çekmesi ve yakın grupların proton sinyallerinin aşağı alana kayması beklenen bir sonuçtur.



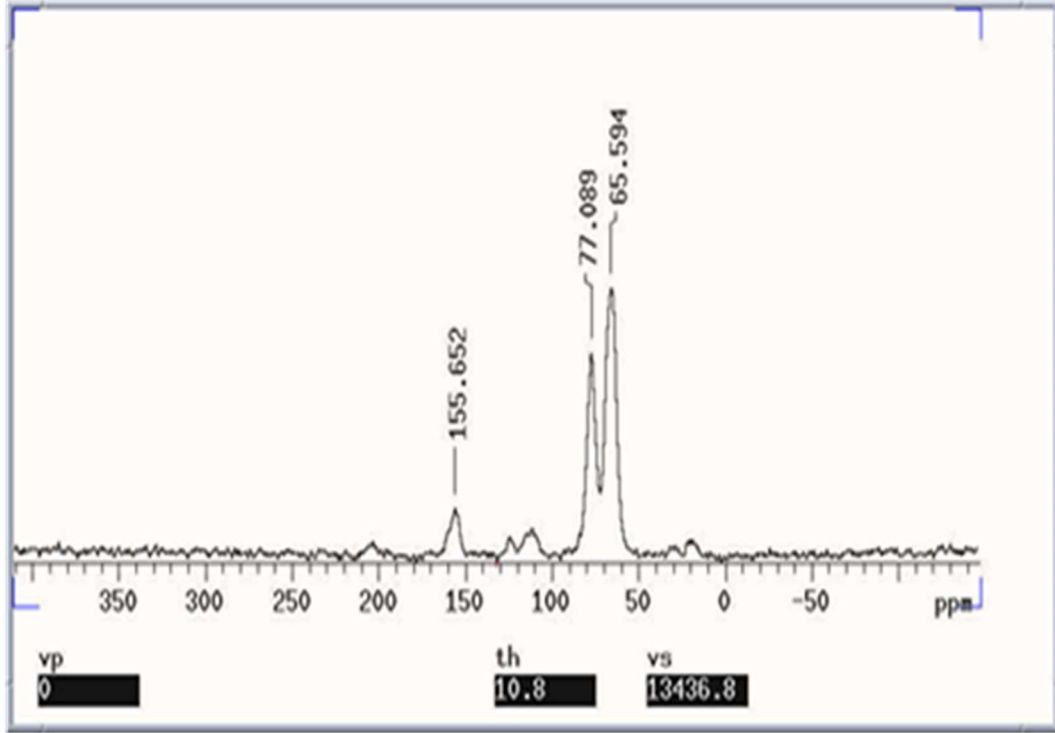
**Şekil 4.4.** Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) Borat'ın (B-GC) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu. Çözücü hem kullanılan DMSO-d<sub>6</sub> hem de izopropil metil keton kalıntısını ifade etmektedir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda karbon sinyallerinin proton sinyallerine göre kimyasal kayma oranlarının daha az etkilendiği bilinmektedir. En büyük kaymanın d olarak işaretlenen B-O-C karbonunda olduğu görülmektedir. GC'de 60,84 ppm'de gelen sinyal B-GC'de ise 63,23 ppm'e kaymıştır.



**Şekil 4.5.** Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) Borat'ın (B-GC) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu. Çözücü hem kullanılan DMSO-d<sub>6</sub> hem de izopropil metil keton kalıntısını ifade etmektedir.

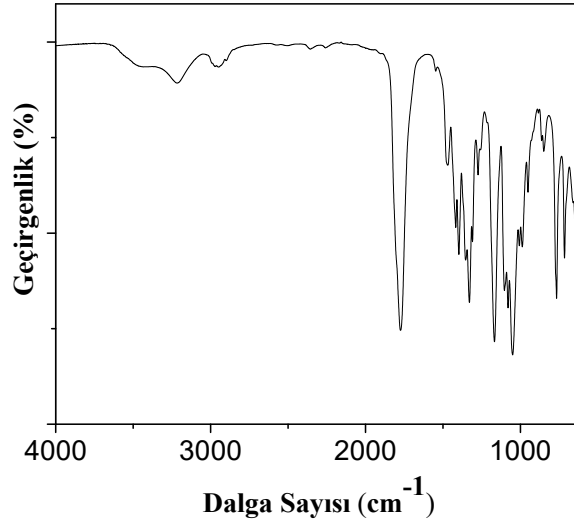
Aşağıdaki şekilde B-GC katısının katı hal <sup>13</sup>C-NMR spektrumu da verilmiştir. Burada numune çözücü ile etkileşemeyeceğinden tepkimenin su ile geriye doğru kayma ihtimali bulunmamaktadır. Spektrum incelendiğinde c ve d olarak işaretlenen karbon sinyallerinin ayrışmadığı ama en azından 60,53 ppm civarında GC'ye ait bir sinyalin de olmadığı görülmektedir. Son olarak, <sup>11</sup>B NMR'ında 19,2 ppm civarında bir sinyal elde edilmiştir. B(OR)<sub>3</sub> tarzındaki yapılar için 20-10 ppm arasında bir sinyal elde edildiğinden elde edilen sonuç literatür ile uyumludur ve yapıyı desteklemektedir.



**Şekil 4.6.** Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) Borat'ın (B-GC)  $^{13}\text{C}$ -NMR katı hal spektrumu.

B-GC'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde ise,  $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  arasında kuvvetli olarak görülmesi gereken borik asit ve GC'ye ait  $\text{-OH}$  gruplarının titreşimleri görülmemektedir. Buna ilaveten başlangıç malzemesi olan borik asite ait  $1410\text{ cm}^{-1}$  civarında gelmesi beklenen B-O güçlü asimetrik gerilme titreşimleri neredeyse kaybolmuş bunun yerine  $1330\text{ cm}^{-1}$  civarında yeni oluşan B-O-C gruplarından kaynaklanan B-O asimetrik gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, karbonat grubuna ait sinyalin  $1790\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmesi, sentez aşamasında GC yapısının korunduğuna da işaret etmektedir.<sup>22</sup>

Elde edilen bu sonuçlar diğer çözücülerle yapılan sentezlerde de ürün elde ediliyor olsa da izobütil metil ketonun kullanıldığı sentezde B-GC oluştuğu ortamdan uzaklaştığı ve başlangıç ürünü olan GC kalırsa ketonda çözeceği için bu yöntemle elde edilecek ürünün daha temiz olacağı düşünülmüş ve bu yöntem kullanılarak sentezler gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.7.** Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) Borat'ın (B-GC) FT-IR spektrumu.

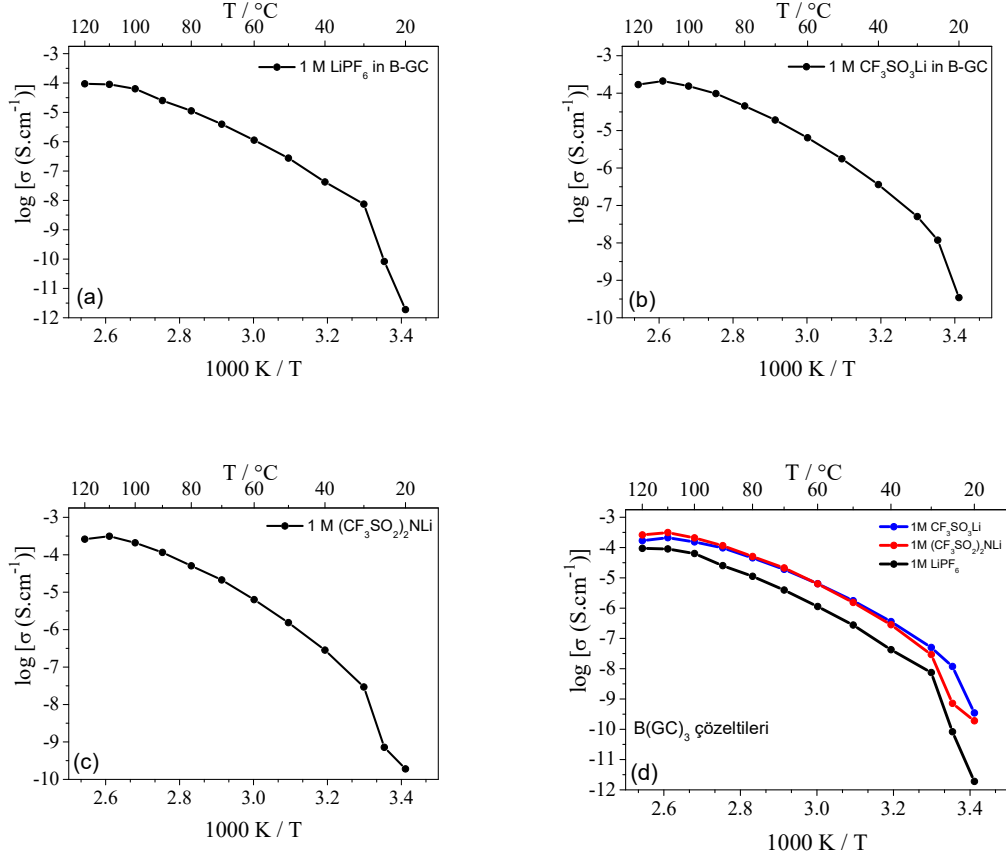
### 4.3. TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL) BORAT ESTER (B-GC)'NİN TEMEL ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

#### 4.3.1. Sıcaklığa Bağlı İyon İletkenliği:

Her ne kadar bu çalışmada B-GC'nin tekli çözücü sistemi olarak araştırılması hedeflenmiş olsa da borat esterinin simetrik yapısı ve artan molekül büyüklüğü nedeniyle erime noktasının oda sıcaklığı üzerinde olduğu belirlenmiştir (69 °C). Bu değer, Li-iyon pil çözücülerinin vazgeçilmez bir bileşeni olan EC'nin erime noktasından (36,4 °C) oldukça yüksek bir değerdir. Bu nedenle B-GC'nin pil içerisinde tek başına çözücü olarak kullanılma ihtimali yoktur. Bu çalışmada B-GC ile tekli çözücü sistemi oluşturulması amaçlanmış ve bu sistemin sıcaklığa bağlı (-40 °C'ye kadar) iletkenlik ölçümlerinin yapılması hedeflenmiş olsa da oda sıcaklığında katı olan böyle bir sistemin Li-iyon pillerinde kullanılma imkanı bulunmamaktadır. Çalışmanın bu bölümünü kapsamaması ve ilk defa sentezlenen bu borat esterinin iyon iletkenliği hakkında bilgi edinmek adına yine de B-GC ısıtılarak yüksek sıcaklıklarda tekli çözücü sistemleri hazırlanmış ve daha yüksek sıcaklık aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, üç farklı tuz (LiPF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li ve (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi) ile hazırlanan tekli çözücü sistemi, Glove-box içerisinde iki adet paslanmaz çelik



elektrot arasında teflon o-ring kullanılarak birleştirilmiş ve modifiye edilmiş swagelok hücreleri içerisinde ölçümler yapılmıştır. Ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir.



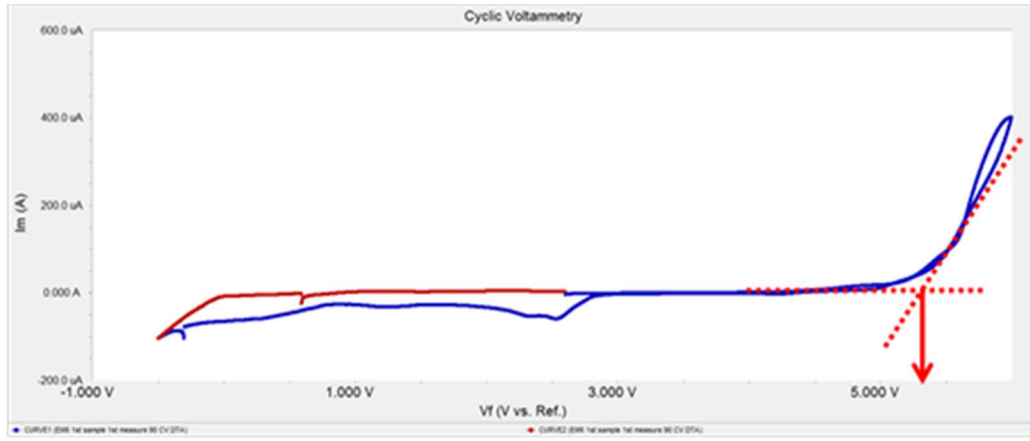
**Şekil 4.8.** 1 M tuz ile hazırlanan B-GC elektrolitlerinin sıcaklığa bağlı iyon iletkenlik ölçümleri: (a)  $\text{LiPF}_6$  tuzu, (b)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ , (c)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLI}$  ve (d) bütün tuzlar birlikte.

Her üç tuz ile hazırlanan elektrolit sisteminde yapılan ölçümlerde iyon iletkenlik değerlerinin yüksek sıcaklıklarda bile yeterince iyi olmadığı görülmektedir. Hatta  $30^\circ\text{C}$  altında iletkenlik değeri (sistemin tamamen katılaştığından kaynaklanan) beklendiği üzere çok daha dramatik bir şekilde azalmaktadır. Ticari Li-iyon pil elektrolit sistemlerinin oda sıcaklığında  $10^{-3} \text{ S/cm}$  iletkenlik alt değerlerini göz önüne aldığımızda, bu çözücü sisteminin tekli çözücü olarak kullanılmayacağı görülmüştür. B-GC yukarıda da belirtildiği gibi, ticari pil çözücü sistemlerinde tek

başına pil çözücüsü olarak kullanımı uygun değildir. Fakat oda sıcaklığında katı olan EC gibi bu malzemenin ikili pil çözücü sistemlerinde potansiyeli bulunmaktadır.

#### 4.3.2. Elektrokimyasal Dayanım:

Ticari Li-iyon pillerinin çalışma potansiyelleri metalik lityum referans olarak alındığında 3,6 V olup şarj esnasında 4,0-4,2 V civarına çıkabilmektedirler. Bu nedenle bu pillerde kullanılacak herhangi bir çözücünün 0-4,2 V aralığında kararlı olmaları beklenmektedir. 1 M LiPF<sub>6</sub> içeren B-GC çözeltisinin siklik voltamogramı aşağıda verilmiştir.



**Şekil 4.9.** 1 M LiPF<sub>6</sub> içeren B-GC çözeltisinin 90 °C’de ki siklik voltamogramı.

Anodik bölgede 1 mV/s hızında taranan elektrolitin yaklaşık 5,3 V’a kadar dayandığı bulunmuştur. Katodik bölgede ise 0 V altında beklendiği üzere Lityum iyonlarının indirgenerek elektrot yüzeyinde toplanması ve ardından tarama yön değiştirdiğinde de yüzeyden ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, mevcut ticari pillerin 3,6 V çalışma potansiyelleri göz önüne alındığında B-GC’nin ticari piller için bu şartı fazlasıyla sağladığı sonucu çıkmaktadır.

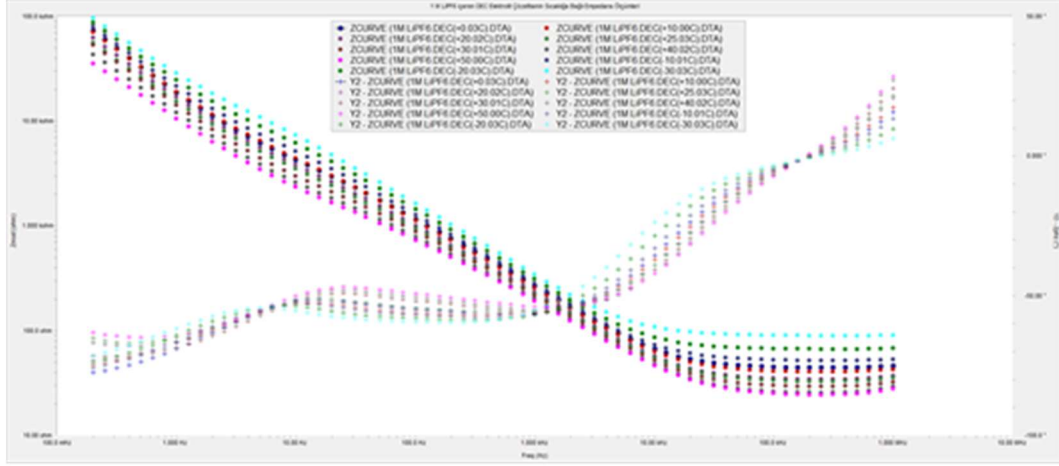
#### 4.4. BORAT ESTER (B-GC) BAZLI İKİLİ ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLI İLETKENLİKLERİ:

Erime noktasının EC gibi yüksek olması, B-GC'nin tekli çözücü olarak lityum-iyon pillerinde kullanılmasını engelleyecektir. Fakat literatür özetinde açıklandığı üzere, EC'nin de erime noktası yüksek olmasına rağmen elektrot yüzeyinde etkili SEI oluşturması nedeniyle Lityum-iyon pillerinin vazgeçilmez bir çözücü bileşeni olarak önemini hala korumaktadır. B-GC'nin de yapı olarak EC'ye benzer olması ve diğer tür borat esterlerde yapılan çalışmalarda Lewis asit yapısından dolayı elektrot yüzeyinde yapmış oldukları katkılar da düşünüldüğünde B-GC'nin de olumlu sonuçlar vereceğine inanılmaktadır.

Bu doğrultuda, yine LiPF<sub>6</sub> tuzu kullanılarak B-GC ile ikili çözücü sistemleri oluşturulmuştur. EC ile oluşturulan çözücü sistemlerinde doğrusal karbonatlar tercih edilmektedir, bu nedenle erime noktası en düşük doğrusal karbonat olan DEC (-74,3 °C, Tablo 2.1) kullanarak ikili çözücü sistemlerinin hazırlanmıştır. Bütün hazırlıklar Glove-Box içerisinde inert atmosferde gerçekleştirilmiştir.

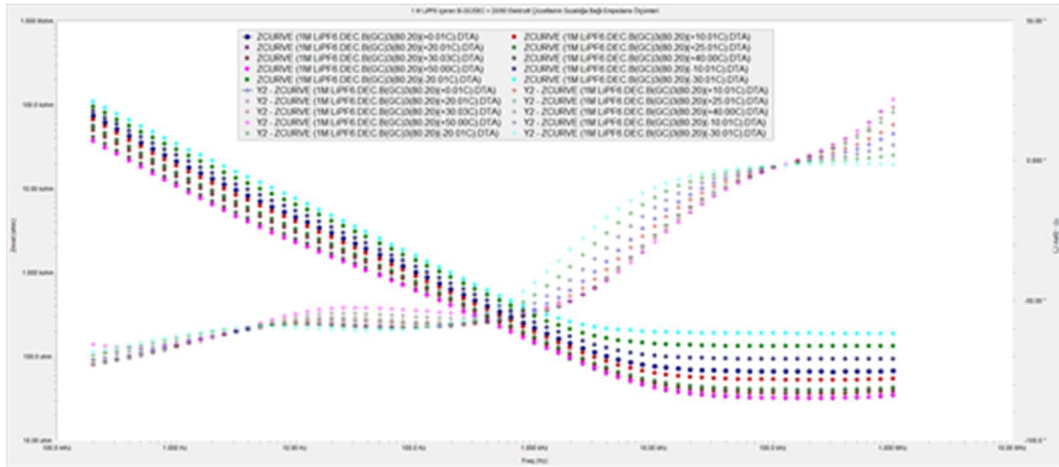
B-GC daha önce elektrolit çözücüsü olarak çalışılmadığı için farklı B-GC/DEC oranlarında (20/80, 40/60, 50/50 ve gerekirse diğer oranlarda) çözücü sistemleri oluşturulmuştur. B-GC ve DEC ile farklı oranlarda hazırlanacak ikili çözücü sistemlerinin iyon iletkenlik değerlerinin optimizasyonu hedeflenmiştir. B-GC ve DEC ile farklı oranlarda çözücüler hazırlanmış, oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıklardaki iyonik iletkenliklerinin belirlenmeleri hedeflenmiştir. Bunun akabinde soğutucu su banyosu ile ölçümler -30 - +50°C arasında empedans ölçümleri tamamlanmıştır.

Hazırlanan 1 M LiPF<sub>6</sub> içeren B-GC/DEC çözücü karışımlarının -30 - +50 °C arasında gerçekleştirilen empedans ölçümleri aşağıda verilmiştir. Referans olarak kullanılma üzere sadece DEC kullanılarak hazırlanmış 1 M LiPF<sub>6</sub> elektrolit çözeltisinin sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri verilmiştir.



**Şekil 4.10.** 1 M LiPF<sub>6</sub> içeren DEC saf çözücünün sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri.

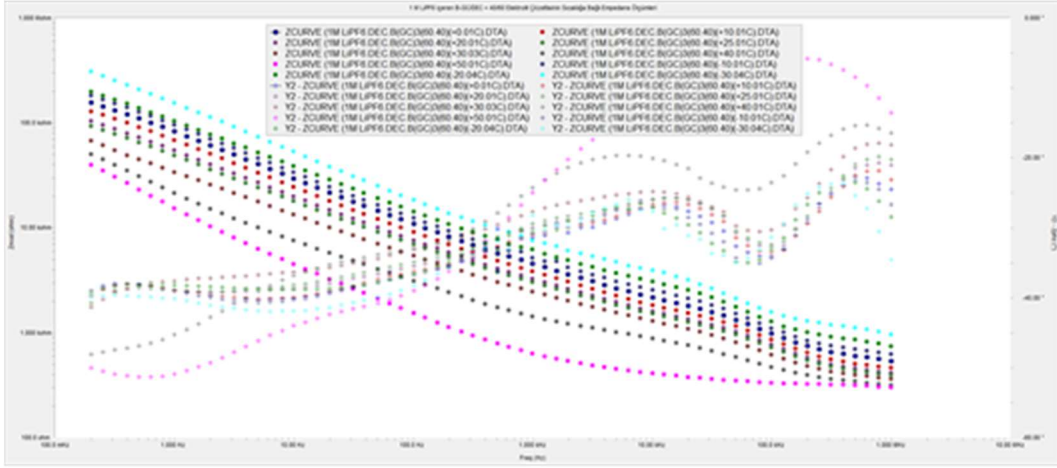
Şekil 4.11’de B-GC/DEC oranı 20/80 olan 1 M LiPF<sub>6</sub> çözeltisinin sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri verilmiştir. Orta frekans aralığında gözlenen platonun empedans değeri kullanılarak iletkenlik değerleri hesaplandığından empedans değerlerinin arttığı ve platonun da beklendiği üzere daha düşük frekans değerlerine kaydığı görülmüştür. Empedans değerlerinin de yüksek çıkması gerektiği şeklindeki beklentilerimiz de yapılan empedans ölçümleriyle ayrıca doğrulanmıştır.



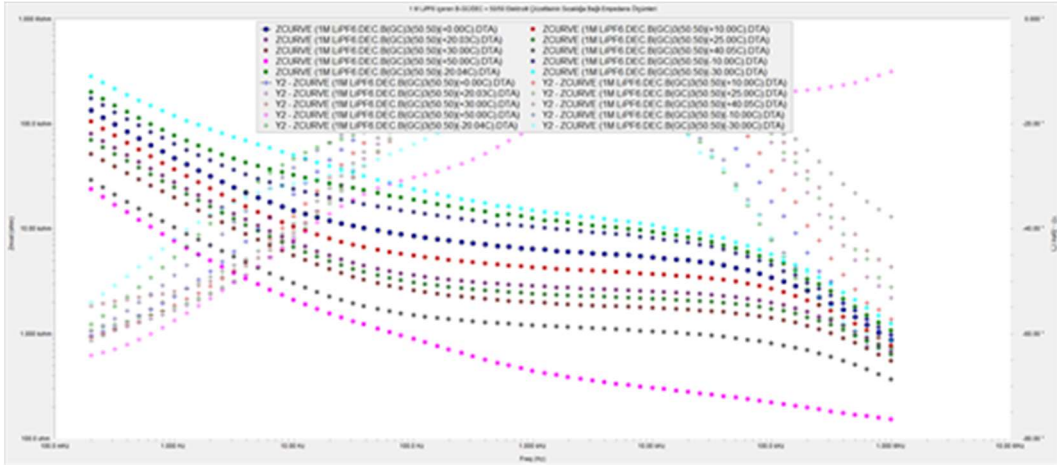
**Şekil 4.11.** 1 M LiPF<sub>6</sub> içeren B-GC/DEC = 20/80 çözücü karışımının sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri.

Şekil 4.12 ve 4.13’te de sırasıyla B-GC/DEC oranları 40/60 ve 50/50 olan elektrolit çözeltilerinin empedans ölçümleri verilmiştir. Bu oranlarda hazırlanan elektrolit çözeltilerinin viskozitelerinin oldukça yüksek oldukları görülmüştür.

Valden kuralına göre empedans ölçümlerinin viskozite ile doğru orantılı olduğu bilindiğine göre, ölçümlerde özellikle bu karışımlarda elde edilecek empedans değerlerinin de yüksek çıkması gerektiği şeklindeki beklentilerimiz de yapılan empedans ölçümleriyle ayrıca doğrulanmıştır (NOT: Şekil 4.12’deki ölçümlerde iki plato oluşması ölçüm yapılan elektrolitin iki farklı bölgeye sahip olduğuna işaret etmektedir).



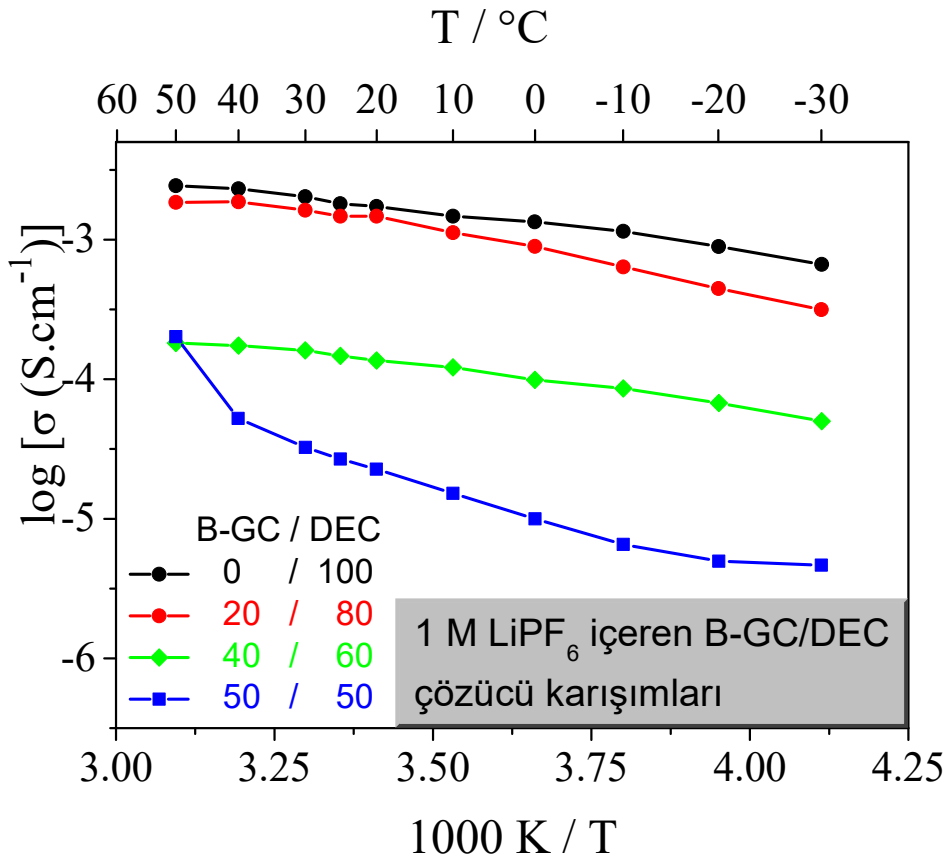
**Şekil 4.12.** 1 M LiPF<sub>6</sub> içeren B-GC/DEC = 40/60 çözücü karışımının sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri.



**Şekil 4.13.** 1 M LiPF<sub>6</sub> içeren B-GC/DEC = 50/50 çözücü karışımının sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri.

1 M LiPF<sub>6</sub> içeren B-GC/DEC çözücü karışımlarının -30 - +50 °C arasında yapılan empedans ölçümleri kullanılarak sıcaklığa bağlı iyon iletkenlikleri hesaplanmış ve aşağıdaki şekilde toplu olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlar,

elektrolit içerisinde B-GC miktarı arttıkça iyon iletkenliğinin de ters orantılı olarak azaldığını göstermektedir. Referans olan saf DEC hazırlanan elektrolit çözeltisinin oda sıcaklığı iyon iletkenliği literatür kısmında da belirtilen ölçüm değerlerine yakın olarak 1,8 mS/cm bulunmuştur. %20 oranında B-GC içeren elektrolit çözeltisi de saf çözücüye benzer özellikler sergilemiştir. Bu elektrolit çözeltisinin iyon iletkenlik değeri 1,5 mS/cm olarak hesaplanmıştır. B-GC oranı daha da arttıkça viskoziteyle doğru orantılı olarak ciddi bir oranda düşmüş, % 40 ve 50 B-GC içeren elektrolit çözeltileri için oda sıcaklığı iyon iletkenlik değerleri sırasıyla 0,15 ve 0,03 mS/cm olarak belirlenmiştir. Bu değerler, pratik uygulamalarda alt sınır olarak kabul edilen 1 mS/cm değerinin çok altında olduklarından pratik pil uygulamalarında kullanılma potansiyelleri zayıftır. B-GC/DEC:20/80 olan elektrolit çözeltisi ise diğer elektrokimyasal özellikleri doğrultusunda pratik uygulamalarda kullanılma potansiyeli bulunmaktadır.



**Şekil 4.14.** 1 M LiPF<sub>6</sub> içeren B-GC/DEC karışımlarının sıcaklığa bağlı iyon iletkenliklerinin Arrhenius grafiği.

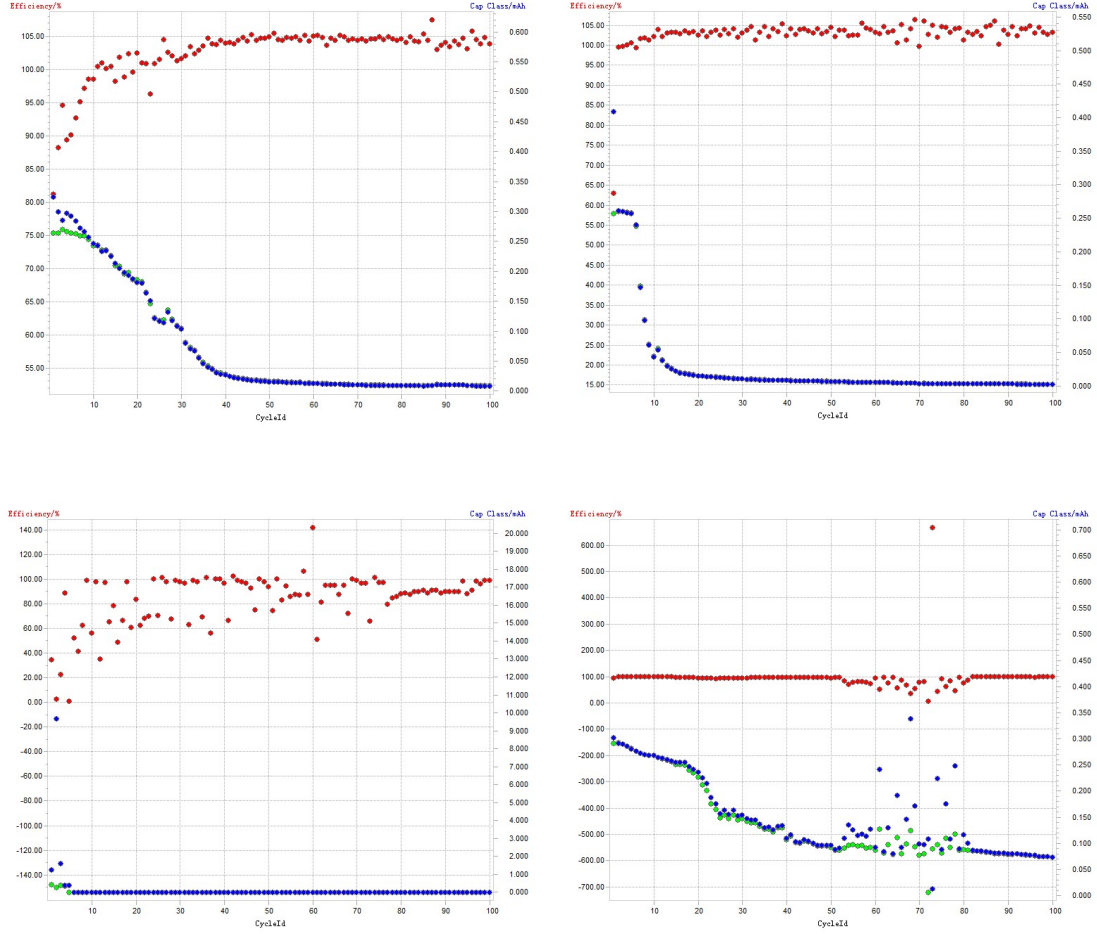
#### 4.5. BORAT ESTER (B-GC) BAZLI EN İYİ İKİLİ ÇÖZÜCÜ SİSTEMİNİN GERÇEK PİL İÇERİSİNDE KARAKTERİZASYONU (FARKLI C'LERDE UZUN SÜRELİ ŞARJ DEŞARJ DÖNGÜLERİ)

LiFePO<sub>4</sub> katot aktif malzemesi kullanılarak hazırlanmış katotlar ile pil hücreleri birleştirilmiştir. Daha önce kullanılan Swagelok ve modifiye edilmiş (paslanmaz çelik ve naylon) hücreler uzun süreli pil şarj-deşarj-verimlilik döngülerinde uzun vadede olumlu sonuçlar vermemiştir. Yapılan çalışmalarda sonuçların sıkıntılı olduğu saptanmıştır. Örneğin başlangıçta kapasiteleri hem saf hem ikili karışımlar için öngörülenden (110-120mAhg<sup>-1</sup> civarı) daha düşüktür ve kapasiteleri beklenenden çok daha hızlı düşmektedir. Bu deneylerin yinelenebilirliklerinde sıkıntı ile karşılaşmaktadır. Hücrelerin modifikasyonlarının çok düzgün yapılmadığını ve yeterli sızdırmazlık özellikleri sergilemedikleri düşünülmektedir. Ölçüm sonucunda açılan hücrelerde ayırıcı kısımlarında çözücü kalmadığı ve lityum metalinin karardığı gözlenmiştir.

##### 4.5.1. Modifiye Edilmiş Swagelok Paslanmaz Çelik Hücreler:

Aşağıdaki şekilde modifiye edilmiş Swagelok hücrelerle alınmış bazı ölçümler örnek olarak verilmiştir. Ölçüm sonuçları incelendiğinde her bir ölçümündeşarj kapasitelerinin farklı seviyelerde başladığı ve şarj-deşarj-verimlilik döngüleri devam ederken farklı performans sergiledikleri görülmektedir. Örneğin sol üst grafikteki ölçümde 0,26 mAh (132 mAhg<sup>-1</sup>) birdeşarj kapasiteyle ölçüme başlanmış, kırkinci ölçüme kadar hızlı bir şekilde 0,03 mAh (15 mAhg<sup>-1</sup>) seviyelerine inmiş ve bu seviyelerde 50 şarj-deşarj-verimlilik döngüsünü tamamlamıştır. Sol alt grafikteki örnek incelendiğinde ise 0,28 mAh (74 mAhg<sup>-1</sup>) seviyelerindedeşarj kapasitesiyle başlamış, birkaç döngüden sonradeşarj kapasitesi 0,0018 mAh (0,5 mAhg<sup>-1</sup>) gibi oldukça düşük bir değerle devam ederek 100 döngü tamamlanmıştır. Burada ve diğer ölçümlerde buna benzer istikrarsız sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum modifiye edilen paslanmaz çelik hücrelerin iç yüzeylerinin oldukça pürüzlü olmaları,

dolayısıyla temizlik problemi ve çözücünün ölçüm sırasında elektrot ve hücre iç duvarına akmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.



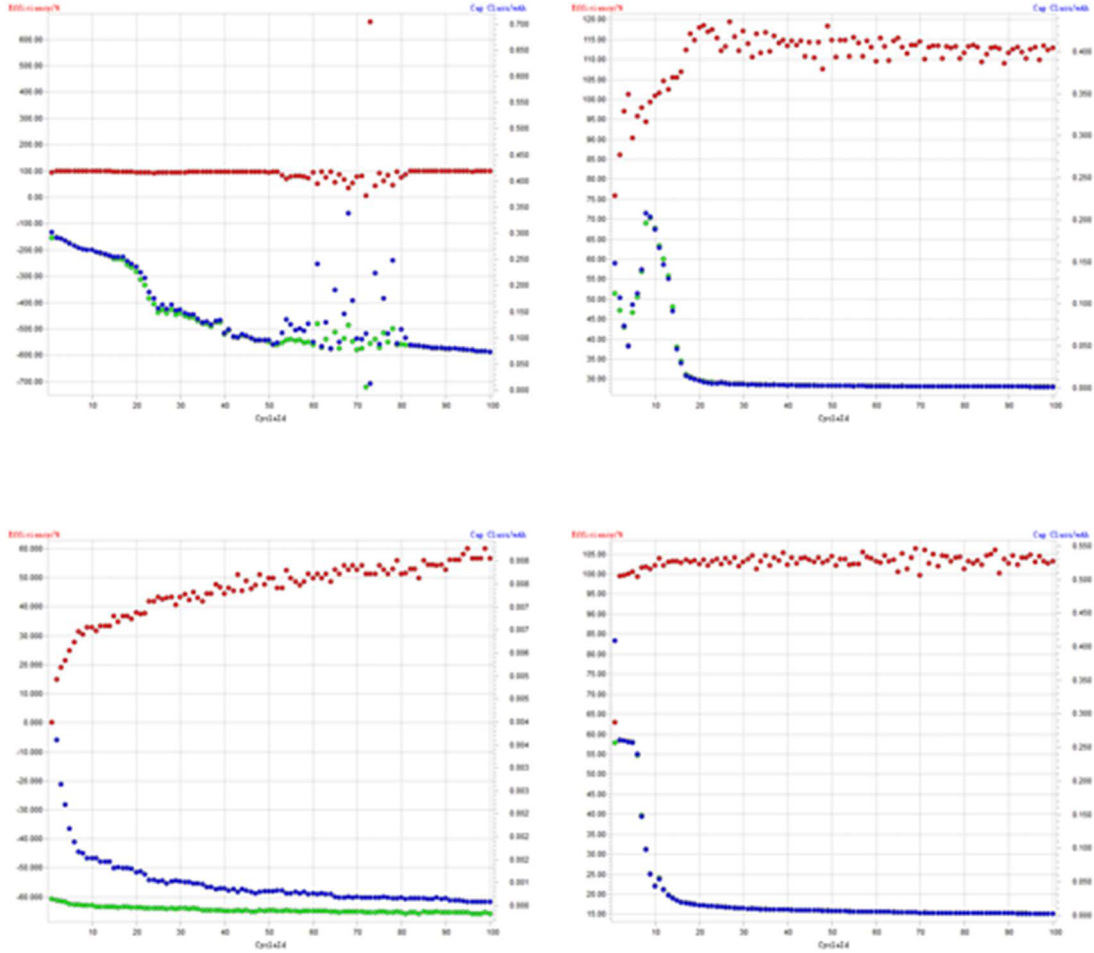
Şekil 4.15. Swagelok çelik hücre ile yapılan bazı ölçüm örnekleri.

#### 4.5.2. Modifiye Edilmiş Swagelok Naylon Hücreler:

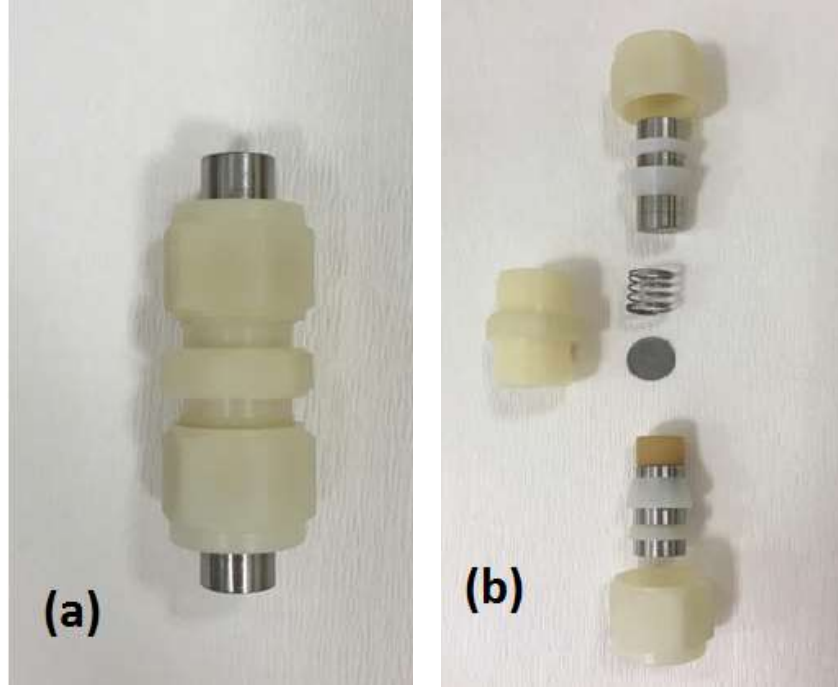
Swagelok naylon hücrelerin modifiye edildikten sonra paslanmaz çelik hücreler yerine kullanılmasının daha iyi sonuçlar verebileceği düşünülmüştür. Bu amaçla, yeni naylon hücreler modifiye ettirilmiştir. Yine bu sistemlerde sızdırmazlığı sağlamak üzere naylon ferrul (erkek ve dişi) sistemi bulunmaktadır. Şekil 4.16'da bu hücreler içerisinde yapılan ölçümlerden bazıları örnek olarak verilmiştir. Şekil 4.17'de ise bu hücrelerin yine birleştirilmiş ve modifiye edilmiş hallerinin resimleri görülmektedir. Bu hücrelerle yapılan ölçümlerin de tutarsızlık sergilediği görülmüştür. Bazı hücreler kabul edilebilir başlangıç deşarj kapasitelerine sahip



olmasına ve 100 döngü sonunda belirli bir deşarj kapasitesi değeriyle ölçümleri tamamlamalarına rağmen (örneğin Şekil 4.16'da sol üstteki ölçüm) bazı ölçümlerde ise hem başlangıçta hem de devamında çok kötü pil performansı sergiledikleri gözlemlenmiştir (örneğin Şekil 4.16'da sağ alttaki ölçüm). Hücrelerin ölçüm sonunda açıldıklarında bazılarının kurumuş olduğu görülmüştür. Bu nedenle hücrelerin sızdırmazlık özelliklerinin çok iyi olmadığı düşünüldüğü için son olarak teflon hücreler yaptırılmıştır.



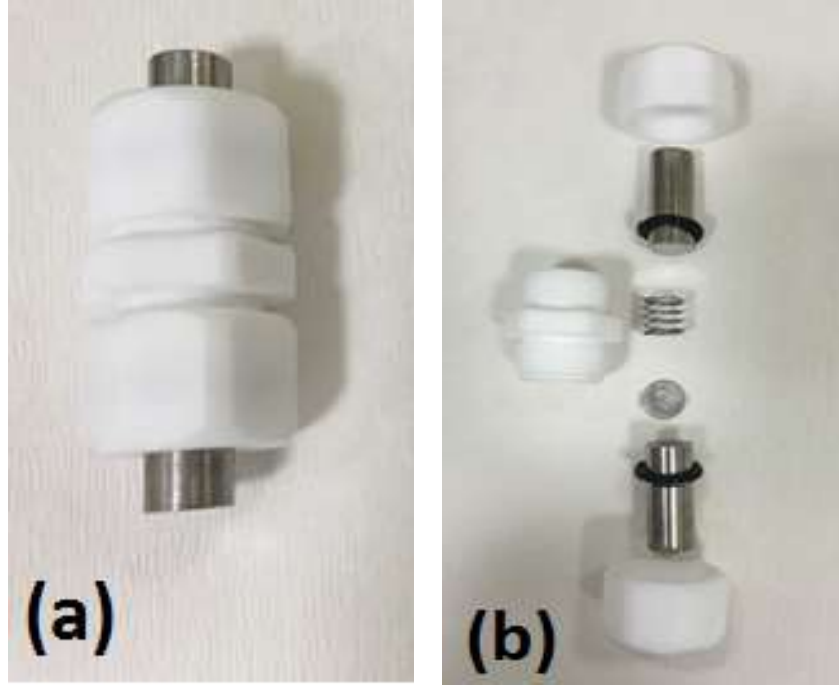
Şekil 4.16. Swagelok naylon hücre ile yapılan bazı ölçüm örnekleri.



**Şekil 4.17.** Modifiye edilmiş Swagelok naylon pil hücresi (a) birleştirilmiş (b) demonte edilmiş.

#### 4.5.3. Teflon Hücreler:

Teflon hücrelerin birleştirilmiş ve demonte edilmiş halleri de Şekil 4.18'de verilmiştir.



**Şekil 4.18.** Teflon hücresi (a) birleştirilmiş (b) demonte edilmiş.

Hazırlanan teflon hücrelerde ferrul yerine bu sefer sızdırmazlığı sağlamak amacıyla o-ring kullanılmıştır. Teflon hücrelerde kullanılan farklı o-ring malzemeler aşağıdaki şekilde verilmiştir.



**Şekil 4.19.** Teflon hücrelerde kullanılan o-ring çeşitleri.

Bu hücrelerle yapılan ölçümlerin diğer iki hücreye göre çok daha iyi ve daha tutarlı sonuçlar verdiği görülmüştür. En azından belirli ve kabul edilebilir bir başlangıç deşarj kapasite değerlerinde başlanan ölçümler yine 50 döngü sonunda

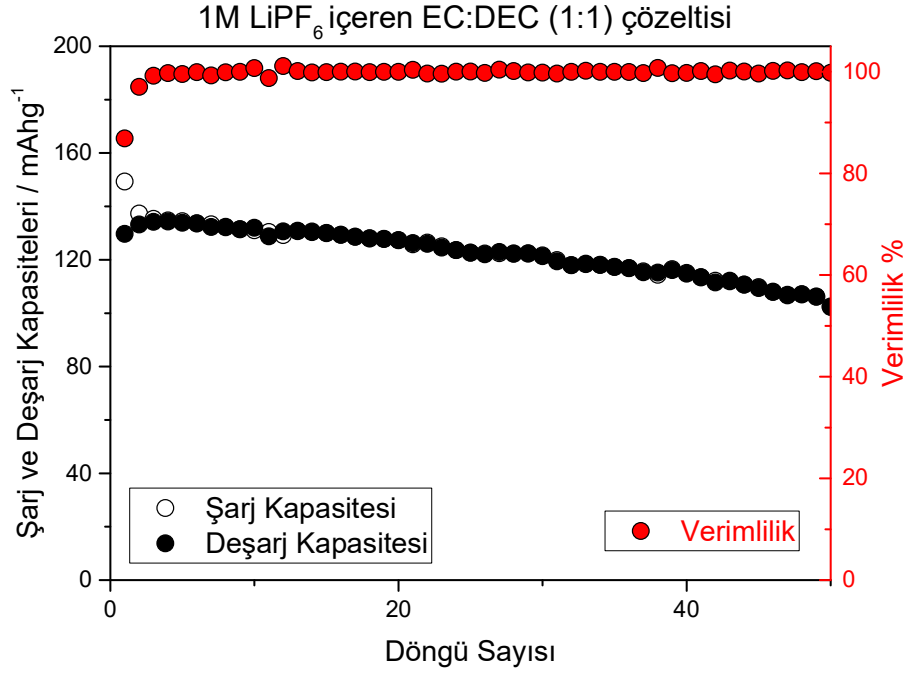
diğer iki hücreye göre çok daha yüksek bir deşarj kapasitesi değeri ile sonlanmıştır. Ölçümler sonunda elektrolit çözeltilerinin kullanılan o-ringlerle oldukça fazla etkileştiğı belirlenmiştir. Bu aşamada ölçümlerin sağlığı açısından çok polar çözücülere karşı dayanımı iyi olan EPDM o-ringler kullanılmıştır. Bu kapsamda çok daha tutarlı ölçümler gerçekleştirilmiştir.

#### 4.6. BORAT ESTER'İN (B-GC) ELEKTROLİT KATKI MADDESİ OLARAK İNCELENMESİ

Uzun denemeler sonucunda EPDM o-ring contalarla ve teflon hücrelerle sızdırmazlık problemi aşılmış ve yinelenebilir ölçümler alınmaya başlanmıştır. Bu çalışmada B-GC'nin pil çözücüsü içerisinde katkı maddesi olarak da kullanılabileceğı de belirtilmiştir. Pil elektrolitlerinde genelde vinilen karbonat gibi %1-5 arasında kullanılan katkı maddeleri elektrot yüzeyinde katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşturarak pil performansının uzun süre muhafaza edilmelerini sağlamaktadırlar. İlk olarak genel bir lityum-iyon pil elektroliti olarak kullanılan 1 M LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi referans olarak alınmıştır. Bu elektrolit çözücüsü teflon hücreler içerisinde LiFePO<sub>4</sub> katoda karşı lityum metal anot arasında birleştirilmiş ve C/10 oranında şarj-deşarj-verimlilik döngüleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.20). Elde edilen döngülerde şarj ve deşarj kapasiteleri birbirine çok yakın olmakla birlikte verimlilik 100'e yakın değerlerde güzel sonuçlar elde edilmiştir. Hazırlanmış 1 M LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren-EC:DEC (1:1) çözeltisi şarj-deşarj-verimlilik ölçüm sonuçları aşağıdaki grafikte verilmiştir (Şekil 4.20).

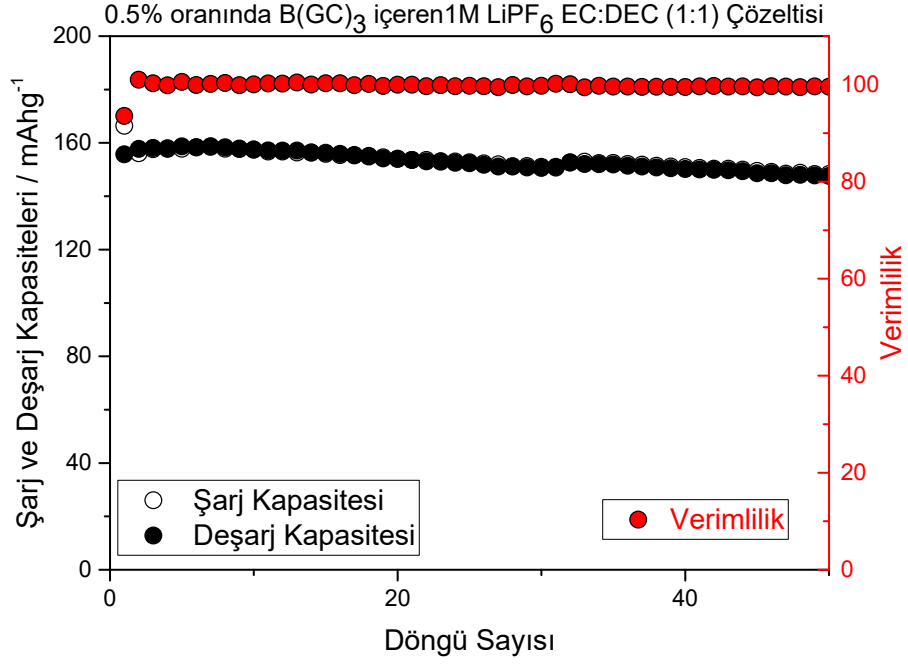
Grafik incelendiğinde C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçümleri yapılmış ve sonuçlar elde edilmiştir. Başlangıç deşarj kapasitesi 135 mAhg<sup>-1</sup> ile başlayıp 50 döngü sonunda 102 mAhg<sup>-1</sup> değerlerine düştüğü görülmüştür. 50 döngü sonunda

%25 oranında bir performans düşüşü görülmüştür.



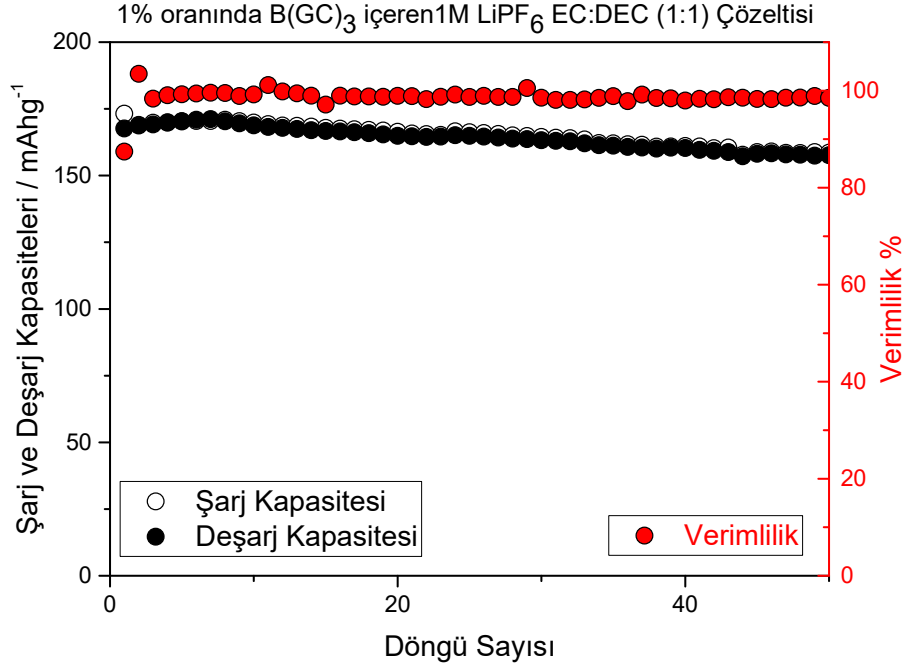
Şekil 4.20. 1 M LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren EC:DEC (1:1) referans çözeltisi ile oluşturulmuş pilin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

1 M LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren EC:DEC (1:1) referans elektrolit çözeltisi içerisine % 0,5 oranında B-GC eklenmesiyle pil performansını iyileştirdiği sonucu bulunmuştur (Şekil 4.21). Başlangıç deşarj kapasitesi 158 mAhg<sup>-1</sup>'den başlayıp 50 döngü sonunda kapasite değerini oldukça iyi muhafaza ederek çok az bir kayıpla 147 mAhg<sup>-1</sup> değerlerine düşmüştür. Ölçüm sonucunda 50 döngü sonunda %7'lik bir performans kaybına uğramıştır. Bu durum B-GC'nin elektrot yüzeyinde olumlu SEI oluşturduğuna işaret etmektedir.



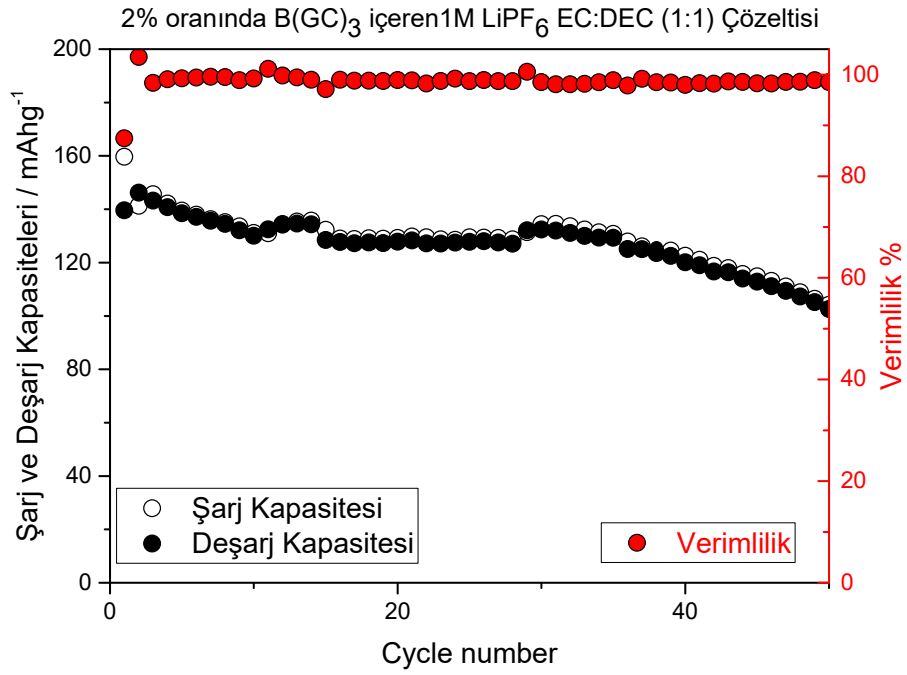
**Şekil 4.21.** %0,5 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

B-GC katkı oranı %1'e çıkarıldığında pil performansının daha da arttığı bulunmuştur (Şekil 4.22). 170 mAhg<sup>-1</sup> başlangıç deşarj kapasitesi 50 döngü sonucunda 158 mAhg<sup>-1</sup> deşarj kapasitesi değerlerine inmiştir. 50 ölçüm sonunda performansında %7 oranında düşüş görülmüştür.



**Şekil 4.22.** %1 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlik ölçüm grafiği.

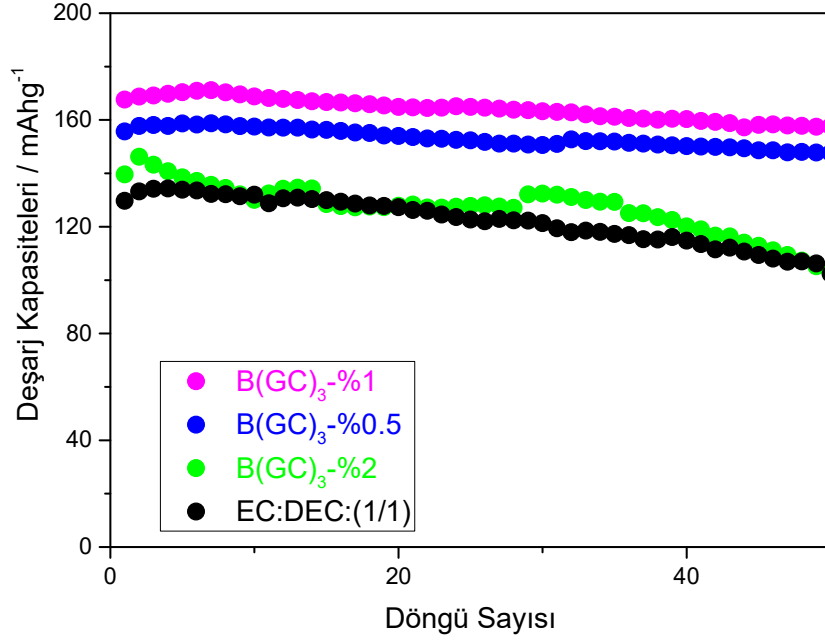
Katkı oranı %2'ye çıkarıldığında pil performansı olumsuz etkilenmiştir (Şekil 4.23). Başlangıç deşarj kapasitesi 146 mAhg<sup>-1</sup> değerinden nispeten hızlı bir şekilde 102 mAhg<sup>-1</sup> değerlerine gerilemiştir. Bu durum eklenen katkı maddesinin fazla olduğunu ve yüzeyde daha kalın SEI oluşturarak pil performansını olumsuz etkilediği düşünülmüştür.



**Şekil 4.23.** % 2 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin C/10 hızında şarj-deşarj-verimlilik ölçüm grafiği.

Şekil 4.24'te farklı oranlarda (%0,5, 1 ve 2) B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren EC:DEC (1:1) elektrolitinin deşarj döngülerinin karşılaştırmaları verilmiştir. Bu grafikten de görüldüğü üzere pil performansına en olumlu katkı %1 B-GC ile elde edilmiş, B-GC oranı arttıkça pil performansı olumsuz olarak etkilenmeye başlamıştır.

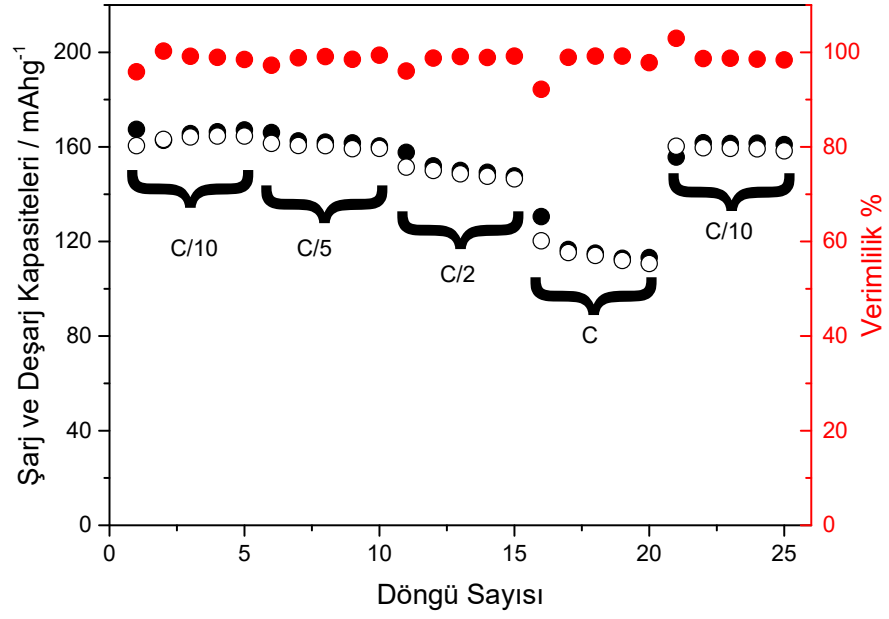




**Şekil 4.24.** %0,5, 1 ve 2 oranlarında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC:(1/1)'nin C/10 hızında deşarj döngüleri.

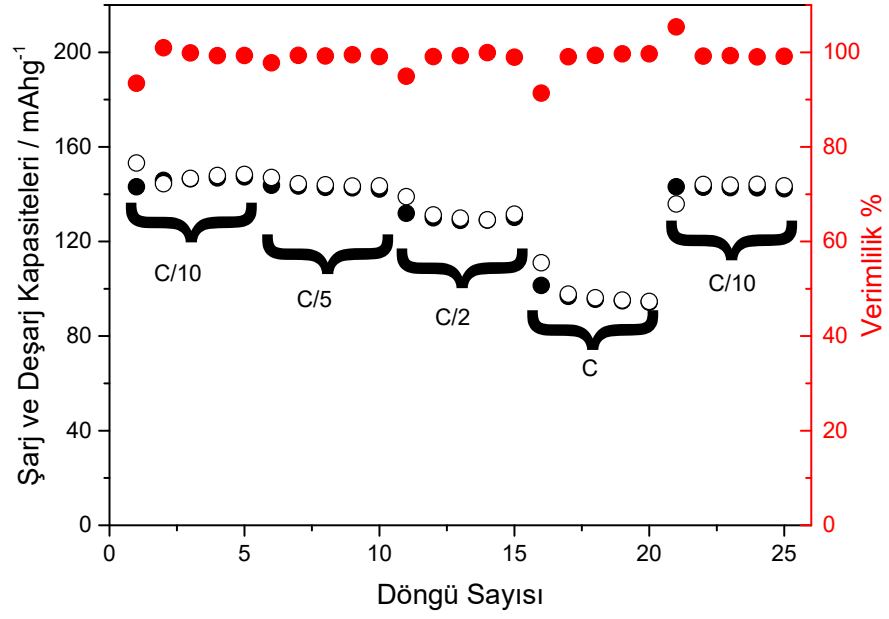
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda pil performansına olumlu katkı sağlanan %0,5, 1 ve 2 oranlarında pil performansının yüksek C oranlarında şarj-deşarj-verimlilik döngülerinde nasıl bir sonuç vereceğini belirlemek üzere birleştirilen piller bir seri şarj-deşarj-verimlilik döngüsüne maruz bırakılmıştır. Piller her bir oranda beşer defa tekrarlanmak üzere C/10 oranlarında şarj-deşarj-verimlilik döngüsü başlatılmış sonrasında oran sırasıyla C/5, C/2 ve C oranlarına yükseltilerek en son yeniden C/10 oranında tekrar edilmiştir.

Şekil 4.25'te %0,5 oranında B-GC içeren elektrolitin sıralı şarj-deşarj-verimlilik döngüleri verilmiştir. C/10 oranında başlayan döngüler C'ye doğru arttırılırken beklendiği üzere deşarj kapasiteleri de kademeli olarak azalmıştır. 110 mAhg<sup>-1</sup> seviyelerine kadar düşen kapasite son basamakta C/10 oranına düşürülünce yine beklendiği üzere artarak ilk seviyelerine kadar yükselmiştir.



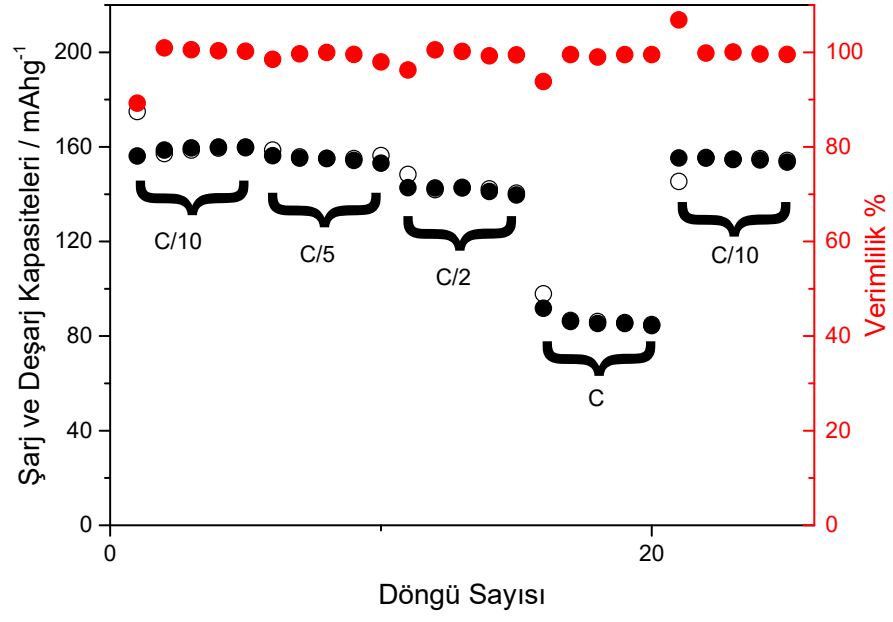
**Şekil 4.25.** %0,5 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin sıralı şarj-deşarj-verimlilik döngüleri.

Şekil 4.26'da verilen grafikte %1 oranında B-GC içeren elektrolitin sıralı şarj-döngüleri verilmiştir. Yine beklendiği üzere artan C oranıyla düşen kapasite oran C/10'a gelince yeniden eski değerlerine yakın bir seviyeye yükselmiştir.



**Şekil 4.26.** %1 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin sıralı şarj-deşarj-verimlilik döngüleri.

Şekil 4.27'de %2 B-GC içeren elektrolit ise artan C oranlarından daha ciddi bir şekilde etkilenecek C oranında 90 mAhg<sup>-1</sup> seviyelerine düştükten sonra C/10 oranında yeniden toparlamıştır. Bu durum yukarıda elde edilen ve kalın SEI tabakası sebebiyle daha hızlı düşen pil performansını da desteklemektedir.



**Şekil 4.27.** %2 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin sıralı şarj-deşarj-verimlilik döngüleri.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çeşitli Swagelok ve modifiye edilmiş hücreler kullanılmıştır.  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif malzemesi kullanılarak hazırlanmış katotlar ile pil hücreleri birleştirilmiştir. Daha önce kullanılan Swagelok ve modifiye edilmiş (paslanmaz çelik ve naylon) hücreler uzun süreli pil şarj-deşarj-verimlilik döngülerinde uzun vadede olumlu sonuçlar vermemiştir. Teflon hücrelerle yapılan ölçümlerin diğer iki hücreye göre çok daha iyi ve daha tutarlı sonuçlar verdiği görülmüştür. En azından belirli ve kabul edilebilir bir başlangıçdeşarj kapasite değerlerinde başlanan ölçümler yine 50 döngü sonunda diğer iki hücreye göre çok daha yüksek birdeşarj kapasitesi değeri ile sonlanmıştır. Ölçümler sonunda elektrolit çözeltilerinin kullanılan o-ringlerle oldukça fazla etkileştiği belirlenmiştir. Bu aşamada ölçümlerin sağlığı açısından çok polar çözücülere karşı dayanımı iyi olan EPDM o-ringler kullanılmıştır. Bu kapsamda çok daha tutarlı ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Gliserol karbonat'ın borik asit eşliğinde Dean-Stark yöntemiyle tepkimeye sokularak tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) borat (B-GC) başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Elde edilen borat ester türevi NMR, FT-IR gibi temel spektroskopi yöntemler eşliğinde karakterize edilmiştir. Sentezlenen borat ester türevinin lityum-iyon pillerinde elektrolit içerisinde kullanılmak üzere  $\text{LiFePO}_4$  katot aktif malzeme içeren elektrotlar hazırlanmıştır. Bu şekilde metal lityum anot ve  $\text{LiFePO}_4$  katot arasında hazırlanan borat ester içeren elektrolitler sistematik olarak incelenmişlerdir.

Sentezlenen borat ester türevinin saf çözücü olarak, çözücü bileşeni olarak ve son olarak da elektrolit katkı maddesi olarak elektrolit içerisinde sistematik olarak incelemesi gerçekleştirilmiştir.

Her ne kadar saf çözücü olarak kullanılması hedeflense de sentezlenen borat ester türevinin erime noktasının  $69\text{ }^\circ\text{C}$  olması bu durumu engellemiştir. B-GC'nin  $5,3\text{ V}$ 'a kadar dayanım göstermesine rağmen, sıcaklığa bağlı iyon iletkenlik ölçümleri sonucunda oda sıcaklığı iyonik iletkenlik değerlerinin ticari uygulamalar için kabul edilen  $1\text{ mScm}^{-1}$  değerinin oldukça altında olması bu maddenin saf çözücü olarak kullanılmasını sınırlamıştır. Çözücü bileşeni olarak dietil karbonat ile belirli

oranlarda karıştırılarak hazırlanan elektrolit çözücüleri de yeterli performans sergilememişlerdir.

Her ne kadar bu çalışmada B-GC'nin tekli çözücü sistemi olarak araştırılması hedeflenmiş olsa da borat esterinin simetrik yapısı ve artan molekül büyüklüğü nedeniyle erime noktasının oda sıcaklığı üzerinde olduğu belirlenmiştir (69 °C). Bu değer, Li-iyon pil çözücülerinin vazgeçilmez bir bileşeni olan EC'nin erime noktasından (36,4 °C) oldukça yüksek bir değerdir. Bu nedenle B-GC'nin pil içerisinde tek başına çözücü olarak kullanılma ihtimali yoktur. Bu çalışmada B-GC ile tekli çözücü sistemi oluşturulması amaçlanmış ve bu sistemin sıcaklığa bağlı (-40 °C'ye kadar) iletkenlik ölçümlerinin yapılması hedeflenmiş olsa da oda sıcaklığında katı olan böyle bir sistemin Li-iyon pillerinde kullanılma imkanı bulunmamaktadır. Çalışmanın bu bölümünü kapsaması ve ilk defa sentezlenen bu borat esterinin iyon iletkenliği hakkında bilgi edinmek adına yine de B-GC ısıtılarak yüksek sıcaklıklarda tekli çözücü sistemleri hazırlanmış ve daha yüksek sıcaklık aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Fakat sonuçlar kötü çıkmıştır. Bu sebeple çalışmada B-GC katkı olarak devam edilmiştir.

Son olarak sentezlenen borat ester 1 M LiPF<sub>6</sub> tuzu içeren EC:DEC (1:1) standart elektrolit çözeltisi içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. %0,5, %1 ve %2 oranlarında eklenerek elde edilen elektrolitlerin şarj-deşarj-verimlilik döngüleri incelenmiştir. % 0,5 ve %1 katkı oranlarında iyi oldu,%2 olmadı. En iyi şu oldu.özellikle %1 katkı eklendiğinde pil performansının olumlu etkilendiği bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

1. Dampier, F. W. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 2501-2506.
2. Harris, W. S. *Electrochemical Studies in Cyclic Esters*. University of California, Berkeley, CA, **1958**.
3. EP357001A1, **1990**.
4. Jasinski, R. J.; Kirkland, S. *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 1663-1665.
5. Koch, V. R.; Young, J. H. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 1371-1377.
6. (a) Abraham, K. M.; Goldman, J. L.; Natwig, D. L. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 2404-2409; (b) Chu, A. C.; Josefowicz, J. Y.; Farrington, G. C. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 4161-4169.
7. Campbell, S. A.; Bowes, C.; McMillan, R. S. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *284*, 195-204.
8. Elliott, W., Report No 1, Contract NAS 3-6015 (N65-11518); **1964**.
9. Pistoia, G.; De Rossi, M.; Scrosati, B. *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 500-502.
10. Fong, R.; Von Sacken, U.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 2009-2013.
11. Xu, K. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303-4417.
12. (a) Guyomard, D.; Tarascon, J. M. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3071-3081; (b) Tarascon, J. M.; Guyomard, D. *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 293-305.
13. Xu, K.; Ding, S. P.; Jow, T. R. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 4172-4178.
14. (a) Huang, S. Y.; Kavan, L.; Exnar, I.; Graetzel, M. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L142-L144; (b) Zheng, T.; Liu, Y.; Fuller, E. W.; Tseng, S.; von Sacken, U.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2581-2590; (c) Morita, M.; Ichimura, T.; Ishikawa, M.; Matsuda, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L26-L28; (d) Ein-Eli, Y.; McDevitt, S. F. *J Solid State Electr* **1997**, *1*, 227-231.
15. (a) Sekai, K.; Azuma, H.; Omaru, A.; Fujita, S.; Imoto, H.; Endo, T.; Yamaura, K.; Nishi, Y.; Mashiko, S.; Yokogawa, M. *Journal of Power Sources*

**1993**, 43, 241-244; (b) Aurbach, D.; Ein-Eli, Y. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1746-1752; (c) Koetschau, I.; Richard, M. N.; Dahn, J. R.; Soupart, J. B.; Rousche, J. C. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2906-2910; (d) Ein-Eli, Y.; Thomas, S. R.; Koch, V. R. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L195-L197; (e) Peled, E.; Golodnitsky, D.; Menachem, C.; Bar-Tow, D. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 3482-3486.

16. Nazri, G.-A.; Pistoia, G. *Lithium Batteries: Science and Technology*; Springer: New York, **2004**.

17. (a) Kato, Y.; Yokoyama, S.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Electrochemistry Communications* **2001**, 3, 128-130; (b) Kato, Y.; Suwa, K.; Yokoyama, S.; Yabe, T.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Solid State Ionics* **2002**, 152, 155-159; (c) Kato, Y.; Hasumi, K.; Yokoyama, S.; Yabe, T.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Solid State Ionics* **2002**, 150, 355-361; (d) Kato, Y.; Hasumi, K.; Yokoyama, S.; Yabe, T.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *J Therm Anal Calorim* **2002**, 69, 889-896; (e) Kato, Y.; Yokoyama, S.; Yabe, T.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Electrochimica Acta* **2004**, 50, 281-284; (f) Kottegoda, I. R. M.; Bakenov, Z.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Electrochem Solid St* **2005**, 8, A30-A33; (g) Kottegoda, I. R. M.; Bakenov, Z.; Ikuta, H.; Wakihara, M. *Journal of the Electrochemical Society* **2005**, 152, A1533-A1538; (h) Masuda, Y.; Nakayama, M.; Wakihara, M. *Solid State Ionics* **2007**, 178, 981-986; (i) Kaneko, F.; Wada, S.; Nakayama, M.; Wakihara, M.; Kuroki, S. *Chemphyschem* **2009**, 10, 1911-1915; (j) Kaneko, F.; Wada, S.; Nakayama, M.; Wakihara, M.; Koki, J.; Kuroki, S. *Adv Funct Mater* **2009**, 19, 918-925; (k) Karatas, Y.; Banhatti, R. D.; Kaskhedikar, N.; Burjanadze, M.; Funke, K.; Wiemhofer, H.-D. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 15473-15484.

18. Kurono, R.; Mehta, M. A.; Inoue, T.; Fujinami, T. *Electrochimica Acta* **2001**, 47, 483-487.

19. Lee, H. S.; Yang, X. Q.; Xiang, C. L.; McBreen, J.; Choi, L. S. *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, 145, 2813-2818.

20. Kaneko, F.; Masuda, Y.; Nakayama, M.; Wakihara, M. *Electrochimica Acta* **2007**, 53, 549-554.

21. Kaskhedikar, N.; Karatas, Y.; Cui, G.; Maier, J.; Wiemhofer, H. D. *J Mater Chem* **2011**, 21, 11838-11843.

22. Rokicki, G.; Rakoczy, P.; Parzuchowski, P.; Sobiecki, M. *Green Chem* **2005**, 7, 529-539.

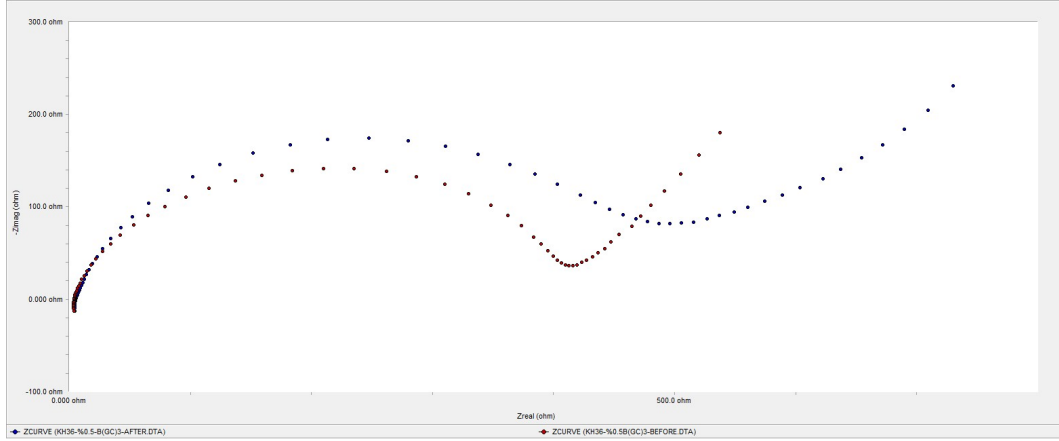
23. Herseczki, Z.; Varga, T.; Marton, G. *Int J Chem React Eng* **2009**, 7.



24. Patel, Y.; George, J.; Pillai, S. M.; Munshi, P. *Green Chem* **2009**, *11*, 1056-1060.
25. Li, J. B.; Wang, T. *Chem Eng Process* **2010**, *49*, 530-535.
26. Simanjuntak, F. S. H.; Kim, T. K.; Lee, S. D.; Ahn, B. S.; Kim, H. S.; Lee, H. *Appl Catal a-Gen* **2011**, *401*, 220-225.
27. Takagaki, A.; Iwatani, K.; Nishimura, S.; Ebitani, K. *Green Chem* **2010**, *12*, 578-581.
28. Alvarez, M. G.; Chimentao, R. J.; Figueras, F.; Medina, F. *Appl Clay Sci* **2012**, *58*, 16-24.
29. Mutlu, H.; Ruiz, J.; Solleder, S. C.; Meier, M. A. R. *Green Chem* **2012**, *14*, 1728-1735.

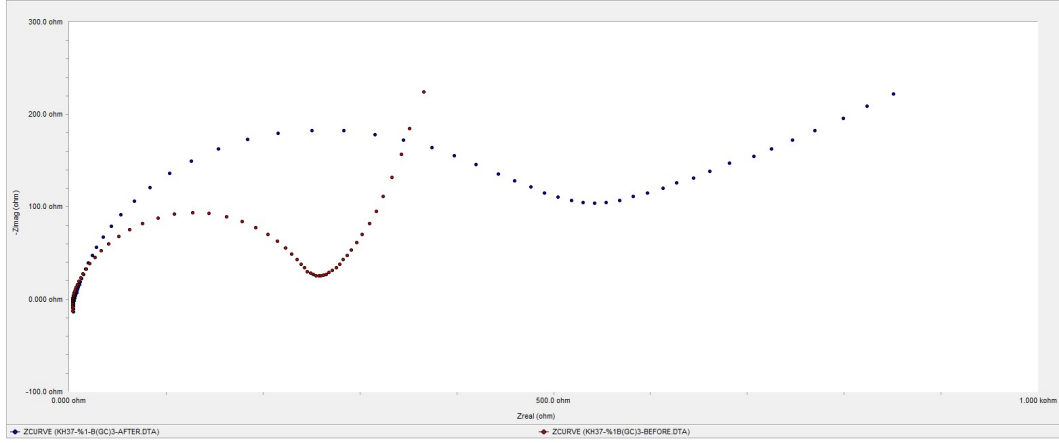
## EKLER:

Bu bölümde verilen grafikler B-GC çözücülerini ile birleştirilen teflon pillerin pil ölçüm cihazında ölçülmeden önceki ve 50 döngü (şarj-deşarj-verimlilik) sonunda ölçümünü gösteren empedans grafikleridir. Ek 1. için detaylı açıklama yapılmıştır diğer grafikler içinde benzer şekilde açıklama yapılabilir.

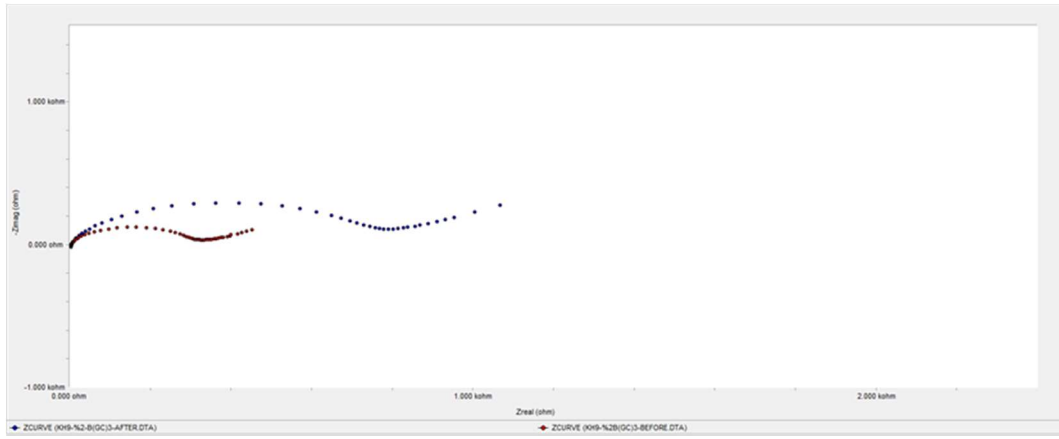


**EK 1.** %0,5 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin empedans ölçüm grafiği.

Yukarıdaki grafikte %0,5 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin pil test cihazında ölçülmeden önceki ve ölçüldükten sonraki empedans ölçüm sonuçları verilmiştir. Grafik incelendiğinde mavi renkte olan eğri şarj vedeşarj işlemlerine uğramadan önce, kırmızı ise 50 döngü (şarj-deşarj-verimlilik işlemi) sonunda pilin empedans ölçüm eğrisidir. Empedans ölçüm sonuçları elektrolit çözücüsünün iletkenliği ve oluşan katı elektrot ara yüzeyinin direnci hakkında fikir vermesi açısından önemlidir. Bu sonuca göre pil ölçümlerinden sonra iletkenliğin azaldığını ve kalın bir katı elektrot ara yüzeyi tabakası oluşturduğunu söylenebilir.



**EK 2.** %1 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin empedans ölçüm grafiği.



**EK 3.** %2 oranında B-GC içeren 1 M LiPF<sub>6</sub> EC:DEC (1:1)'nin empedans ölçüm grafiği.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KÖYBAŞI Sümeyye

Uyruğu : TC

Doğum Tarihi ve Yeri: 20.10.1991 NEVŞEHİR

e-mail : smyykybs.11@gmail.com

### Eğitim

Lise : Özel Kardelen Anadolu Lisesi

Lisans : Ahi Evran Üniversitesi

Yüksek Lisans : Ahi Evran Üniversitesi

Lisans Tezi :

Yüksek Lisans Tezi : TRİS((2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL)  
BORAT'IN SENTEZİ VE LİTYUM-İYON PİLLERİNDE ÇÖZÜCÜ OLARAK  
KULLANIMI

Yabancı Dil : İngilizce