

Lityum İyon Pilleri için Bor Katkılı-Katkısız Li_2MoO_3 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ ve $\text{Li}_2\text{MoTi}_3\text{O}_6$ Katot Materyallerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Gökhan YILDIRIM^{1*}, Önder ÇELİK² ve Ümit KADİROĞLU³

¹Kimya / Fen Edebiyat Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye

²Kimya / Fen Edebiyat Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye

³Kimya / Fen Edebiyat Fakültesi, Kocaeli Üniversitesi, Türkiye

*gkhnyildirim1@outlook.com

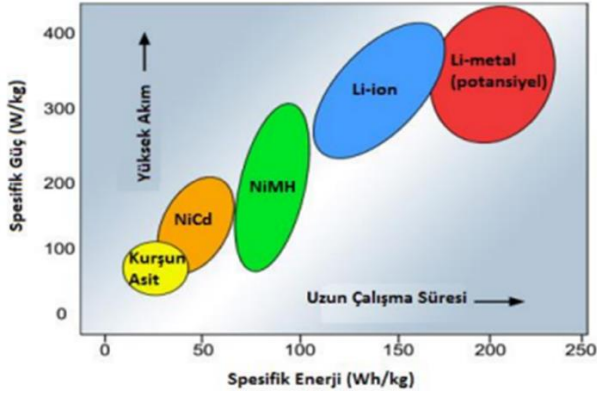
Özet – Teknolojik ilerlemenin sonucunda yüksek enerji elde edilen lityum-iyon piller, enerji sektöründe yüksek verim ve kullanım ömrü açısından büyük bir önem arz etmektedir. Pillerde kullanılan katot elektrot, verim ve ömür açısından en önemli parçasıdır. Bu çalışmada lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere katot elektrot malzemeleri sentezlenmiş ve sentezlenen malzemenin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmiştir. Li_2MoO_3 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ ve $\text{Li}_2\text{MoTi}_3\text{O}_6$ sol jel yöntemi ile sentezlenmiş ve ayrıca bor katkılı karışımlarda hazırlanmıştır. Bu malzemeler FTIR ile karakterizasyonu yapılmış, şarj-deşarj, empedans ve dönüşümlü voltammetri (CV) ile elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bor katkısının LiMoO_3 , $\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ ve $\text{Li}_2\text{MoTi}_3\text{O}_6$ katot materyallerinin performans özelliklerine katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Yapılan empedans ölçümleri sonucunda Li_2MoO_3 , $\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ ve $\text{Li}_2\text{MoTi}_3\text{O}_6$ malzemelerine %1 Bor katkısı ile performansın en iyi seviyede olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak hazırlanan katot malzemenin, lityum-iyon pillerde elektrot olarak kullanabileceği öngörülmüştür.

Anahtar Kelimeler – Lityum İyon Piller, Li_2MoO_3 , Katot Elektrot, Bor Katkısı, Sol-Jel Yöntemi

I. GİRİŞ

Hayatımızın her anında, giyilebilir teknolojide, ulaşımında, iletişimde, uzay teknolojilerinin ilerlemesinde enerji ve enerji kaynaklarının önemi çok büyüktür. Dünya enerji ihtiyacının karşılanmasında nükleer enerji ve fosil yakıtlar ihtiyacının %95'ini karşılıyordu. Bunlardan fosil yakıt kaynaklarının azalması ve çevresel faktörler nedeniyle alternatif enerji kaynakları hayatımıza giriş yapmış ve kullanılmaya başlandı. Düşük maliyetli, sürekli ve güvenilir enerjinin üretilebilmesinin yanı sıra enerjinin depolanabilir olması da gerekmektedir. Piller, elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak, en yaygın olarak kullanılan enerji depolama çeşididir. Enerji kaynakları karşılaştırıldığında Piller diğer enerji kaynaklarına göre pek çok avantaja sahiptirler.

Günümüzde genellikle nikel-kadmiyum ve kurşun-asit pillerinin yerine lityum-iyon piller tercih edilerek lityum iyon pillerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Yüksek enerji kapasitesine ve güç yoğunluğuna sahip Lityum-iyon piller tercih edilmesinde en önemli parametrelerdir [1]. Şekil 1.'de çeşitli pillerin güç ve enerji değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 1. İkincil pillerin spesifik enerji ve spesifik güç yoğunlukları [2].

Lityum iyon pillerde daha iyi performans değerlerine sahip pil üretiminde, katotlar ve elektrolitler araştırmaların ana konusunu oluşturmaktadır. Lityum iyon pil katotları temel olarak $LiMO_2$ ($M = Metal (Co, Fe, Mn...vs.)$) şeklinde genel bir formüle sahiptir. Bu yapı çok daha yüksek kapasiteler sergilemesi nedeniyle popüler hale gelmiştir. Yapılan çalışmalarda katot malzemeleri arasında “ $LiMnO_2$ ” toksik olmaması, düşük maliyeti ve yüksek pil performans değerleri nedeniyle tercih edilmektedir [3].

Yüksek enerji yoğunluğuna sahip Li_2MnO_3 stabilizasyon özelliğinden dolayı yüksek kapasiteler sunar. Ancak Li_2MnO_3 malzemenin enerji yoğunluğunun hızlı azalması, düşük hız performansı ve güvenlik tehlikesi gibi dezavantajlara sahip olmasına neden olmaktadır [4].

Katmanlı kristal yapıları sahip geçiş metali oksitler, iyonları geniş bir aralıkta bir araya getirme yetenekleri nedeniyle yük depolama konusunda araştırmaların ilgisini çekmiştir. Lityum iyon piller için denge potansiyelinin ve şarj kinetiğinin farklı büyüme koşulları ve hazırlama yöntemleri yoluyla ayarlanmasını sağlayan molibden trioksit (MoO_3), yüksek kapasiteli katotların en başında gelmektedir [5].

Bu çalışmada Li_2MoO_3 , Li_2MoTiO_3 ve $Li_2MoTi_3O_6$ esaslı katot malzemeleri sentezlenmiş olup, lityum molibden oksit ve lityum molibden titan oksit yapısına bor elementinin katılması ile daha yüksek kapasite değerleri ve uzun çevrim sayılarının elde edilmesi hedeflenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Materyaller

Bu çalışmada titanyum oksit (TiO_2), Molibden oksit (MoO_3), Etilen Glikol ($C_2H_6O_2$), Sitrik Asit ($C_6H_8O_7$), Etanol (C_2H_5OH) Bor (B) ve lityum hidroksit monohidrat ($LiOH.H_2O$) materyalleri kullanılmıştır.

B. Yöntem

Li_2MoO_3 ve B- Li_2MoO_3 Katot Maddesinin Sentezlenmesi

Li_2MoO_3 lityum hidroksit monohidrat ($LiOH.H_2O=0.04$ mol) Molibden oksit ($MoO_3=0.05$ mol), sitrik asit ($C_6H_8O_7=0.06$ mol), stabilizatör olarak etilen glikol ($C_2H_6O_2=0.09$ mol) sol-jel yöntemiyle sentezlendi. Saf bir toz oluşana kadar kurutuldu. Kurutulan maddeler havanda öğütüldü ve $400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki fırında $5\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ hızında 4 saat sinterlendi. Sinterleme sonrasında malzeme ikiye bölünerek yarısına Bor ($B=0.20$ mol) karıştırıldı. Her iki malzemeye %10 Sitrik asit ilave ederek Argon atmosferinde 500°C sıcaklıkta karbon kaplama işlemi gerçekleştirilerek Li_2MoO_3/C ve B- Li_2MoO_3/C katot maddesi elde edildi.

Li_2MoTiO_3 ve B- Li_2MoTiO_3 Katot Maddesinin

Sentezlenmesi

Li_2MoTiO_3 lityum hidroksit monohidrat ($LiOH.H_2O=0.04$ mol) Molibden oksit ($MoO_3=0.05$ mol), titanyum dioksit ($TiO_2=0.02$ mol), sitrik asit ($C_6H_8O_7=0.06$ mol), stabilizatör olarak etilen glikol ($C_2H_6O_2=0.09$ mol) sol-jel yöntemiyle sentezlendi. Saf bir toz oluşana kadar kurutuldu. Kurutulan tozlar havanda öğütüldü ve $400\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki fırında $5\text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ hızında 13 saat sinterlendi. Sinterleme sonrasında malzeme ikiye bölünerek yarısına Bor ($B=0.20$ mol) karıştırıldı. Her iki malzemeye %10 Sitrik asit ilave ederek Argon atmosferinde 500°C sıcaklıkta karbon kaplama işlemi gerçekleştirilerek Li_2MoTiO_3/C ve B- Li_2MoTiO_3/C katot maddesi elde edildi.

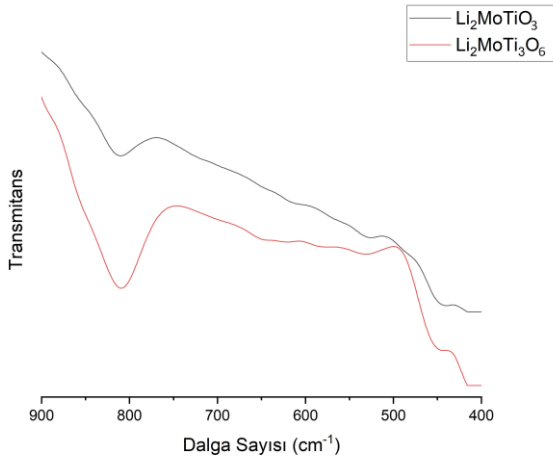
Bu çalışmalar akabinde titanyum dioksit ($TiO_2=0.06$ mol) kullanılarak aynı yöntemler ile $Li_2MoTi_3O_6$ ve B- $Li_2MoTi_3O_6$ sentezi de yapıldı.

Sentezlenen malzemeler test çalışması için %10 Sentezlenen aktif madde, %10 polivinilidenflorit (PVDF) ve %10 karbon siyahı olacak şekilde 5 ml etanol içerisinde $50\text{ }^\circ\text{C}$ de homojen karışım haline

getirildi. Hazırlanan numunelerin karakterizasyonu FTIR ile yapılmıştır. Karışım yuvarlak formda kesilen alüminyum folyoya film formunda sürülerek yüzeyi kaplandı. Argon ortamında polimer elektrolit kullanılarak simetrik pil düğme hücreleri hazırlanıp, şarj-deşarj, empedans ve dönüşümlü voltammetri (CV) ölçümleri yapılarak elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

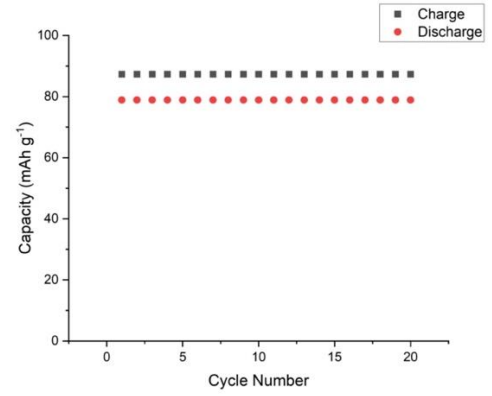
III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hazırlanan örneklerin alınan FTIR grafiklerinden ikisi şekil 2 gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, 400 ile 900 cm^{-1} aralığında taranan örneklerin 446, 497, 559 and 698 cm^{-1} de gözlemlenen piklerin Li_2MoO_3 karakteristik pikleri olduğu önceki çalışmalarla [6] karşılaştırıldığında doğrulanmıştır. 800 cm^{-1} civarında görülen pik ise O-O absorpsiyon pikidir. Titana ait karakteristik pik 900 cm^{-1} geldiği için burada net görünmemektedir.

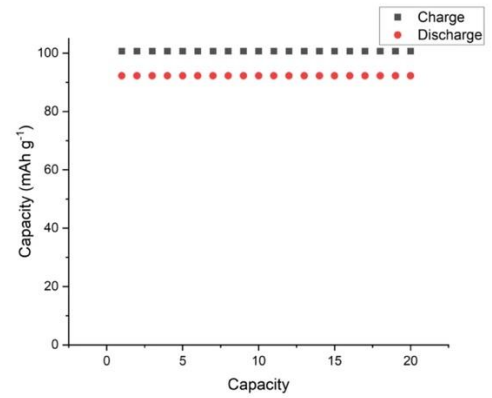


Şekil 2. Hazırlanan örneklerden bazılarının FTIR grafikleri.

Şekil 3. a ve b de Li_2MoO_3 ve bor katkılı Li_2MoO_3 örneklerinin 20 döngüdeki şarj-deşarj grafikleri verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi katkısız örnekte 87 mAhg^{-1} civarında şarj değeri bulunmuşken bor katkısı ile birlikte 101 mAhg^{-1} değerine yükselmiştir. Bu da bor katkısının kristal yapıda polarizasyonu baskılayarak, yapıda tersinirliği arttırmıştır. Şarj-deşarj geri dönüşümleri karşılaştırıldığında ise katkısız %91 civarında iken bor katkılı da % 93 gibi bir oran tespit edilmiştir ki bu da bor katkısının çevrim için olumlu bir katkı sunduğunun bir kanıtıdır.



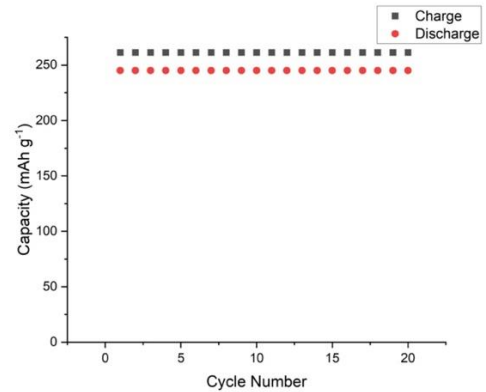
(a)



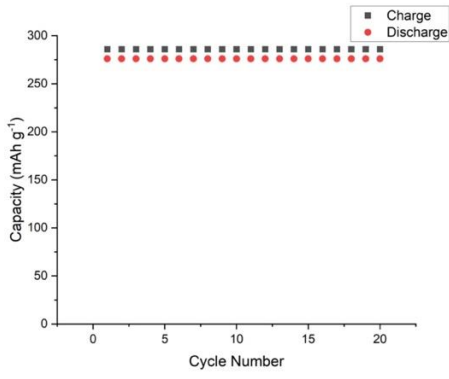
(b)

Şekil 3. a) Li_2MoO_3 katot maddesinin şarj/deşarj kapasite grafiği. b) Bor katkılı Li_2MoO_3 katot maddesinin şarj/deşarj grafiği.

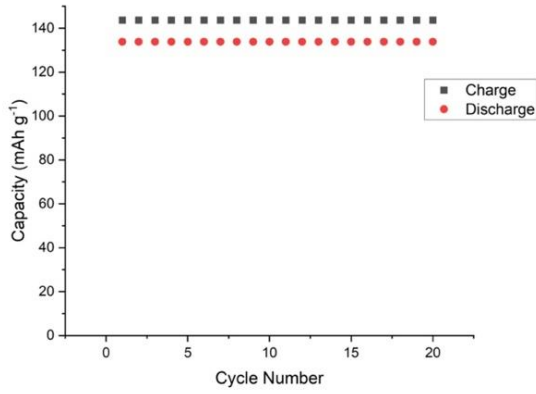
Şekil 4a ve b ise $\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ ve onun bor katkılı kapasite grafikleri görülmektedir. Yapıya titan katılması ile kapasite değerleri 2.5 kattan fazla bir artış göstermiştir. Bu da Li_2MoO_3 ün kristal yapısının MoO_6 octahedral yapıya dönüştüğünün bir göstergesidir. Burada da bor katkısı kapasitenin 276 mAhg^{-1} lerden 286 mAhg^{-1} çıkmasını sağlamıştır. Çevrim oranlarını kıyasladığımızda ise %94 lerden %97 lara bir artışın olduğu gözlemlenmiştir.



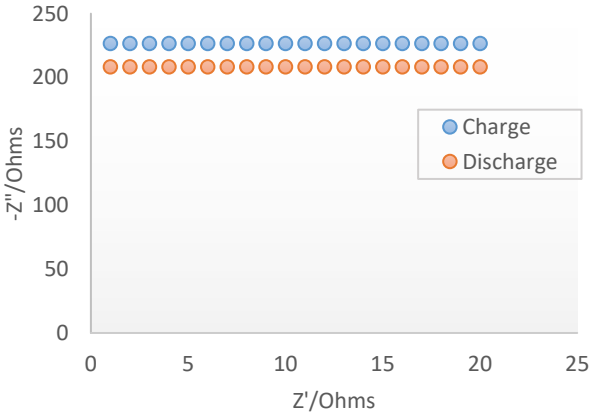
(a)



(b)

Şekil 4. (a) $\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ (b) Bor katkılı $\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ katot maddelerinin şarj/deşarj kapasite grafikleri

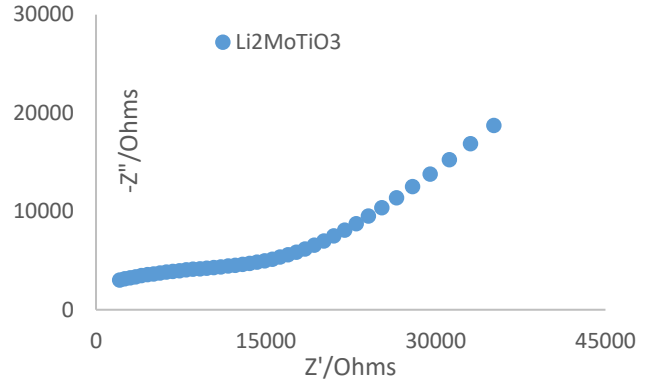
(a)



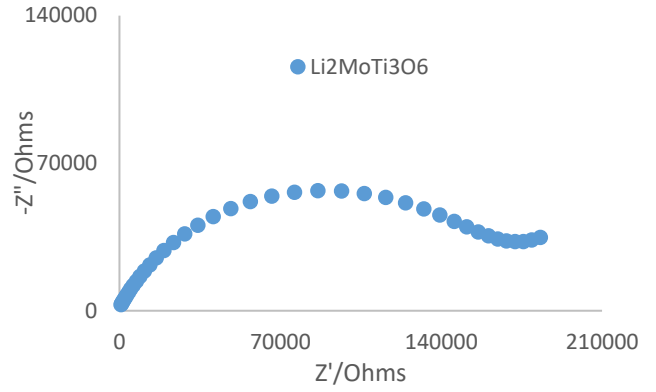
(b)

Şekil 5.(a) $\text{Li}_2\text{MoTi}_3\text{O}_6$ (b) Bor katkılı $\text{Li}_2\text{MoTi}_3\text{O}_6$ Katot maddesinin şarj/deşarj kapasite grafiği.

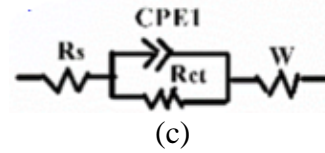
Şekil 5'den de görülebileceği gibi yapıda titanyum miktarını artırmak kapasitede büyük bir düşüğe neden olmaktadır. Bu da kristal yapı içerisinde lityum iyonlarının hareketinin kısıtlandığı sonucu ortaya çıkarmaktadır. Bunun yanında bor katkılı olduğunda kapasite de yaklaşık iki kat artış gözlemlenmiştir. Bu da borun kristal yapıda lityum iyonlarının daha kolay hareket etmelerini sağladığı düşünülmektedir.



(a)



(b)

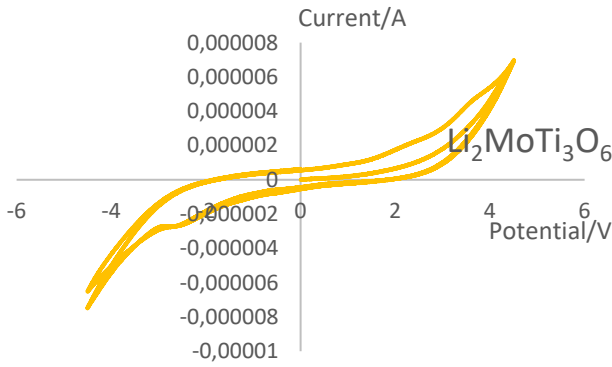
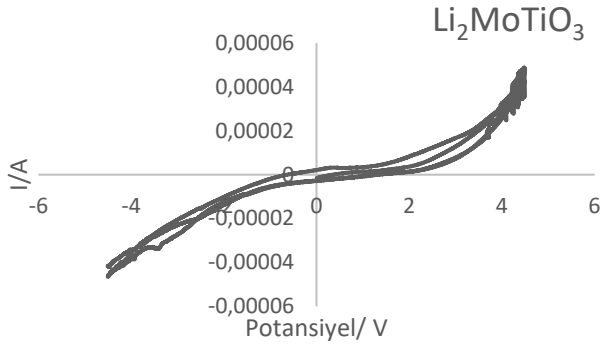


(c)

Şekil 6. (a) $\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ (b) $\text{Li}_2\text{MoTi}_3\text{O}_6$ katot maddesinin empedans grafikleri ve (c) eşdeğer elektrik devresi.

$\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ ve $\text{Li}_2\text{MoTi}_3\text{O}_6$ maddelerinin Nyquist grafiği Şekil 6' de verilmiştir. Ayrıca bu empedans grafiklerinin eşdeğer devresi de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi Ti miktarı artırıldığında arayüzey direnci hızlı bir şekilde artmış ve difüzyon prosesini açıklayan Warburg küçülmüştür. Kullanılan polimer elektrolitin iyonik iletkenliği 10^{-5} S/cm civarında hesaplanmıştır.

Şekil 7' de ise $\text{Li}_2\text{MoTiO}_3$ ve $\text{Li}_2\text{MoTi}_3\text{O}_6$ nın dönüşümlü voltametri grafikleri gösterilmiştir. Şekilden görüleceği gibi yarı tersinir eğriler elde edilmiştir. Yaklaşık 2.5 V civarında bir yükseltgenme piki yapıdaki Molibdenin yükseltgenmesini tanımlamaktadır. İndirgenme piki ise -2.5 V civarında gözlemlenmiştir. Titana ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlenmemiştir.



Bu araştırmanın deneysel kısımları devam etmektedir. Eksik olan elektrokimyasal ölçümler ve tekrarlanabilirlik testleri yapılacaktır. Ayrıca yapısal analiz için XRD, yüzey analizi için SEM ve EDX ölçümleri alınacaktır. Bozunma olup olmadığını ise TGA ölçümleri ile analiz edilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] İ. KARAARSLAN, “Poli(Hema-Ko-Mma) Tabanlı Lityum-Polimer Elektrolitlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulamaları,” Yüksek Lisans Tezi, Fen Edebiyat Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, 2019.
- [2] (2023) Battery University website. [Online]. Available: http://batteryuniversity.com/_img/content/global2.jpg.
- [3] H. Zhao, J. Wang, G. Wang, S. Liu, M. Tan, X. Liu, S. Komarneni, *Ceram. Int.* 43 (13) (2017) 10585–10589.
- [4] J. Ma, Ed., “*Feasibility of Using Li_2MoO_3 in Constructing Li-Rich High Energy Density Cathode Materials*,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, pp. A-G, May. 2014. doi: 10.1021/cm501025r
- [5] Y. Gao, H. Zhang and Z. Xu, “In Situ Formation of Boron and Carbon Co-Doped $\alpha\text{-MoO}_3$ Single Crystal as Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries” *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 30, pp. 3484-3491, March 2021.
- [6] Zhiyong Yu, Jishen Hao, Wenji Li and Hanxing Liu, “Enhanced Electrochemical Performances of Cobalt-