

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLARLA ENERJİ DEPOLAMA
SİSTEMİNİN PERFORMANS DEĞERLERİNİN ARTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

BAYRAM DEVLET

ARALIK 2024
MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

BAYRAM DEVLET tarafından hazırlanan **YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLARLA ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMİNİN PERFORMANS DEĞERLERİNİN ARTIRILMASI** başlıklı tezinin 25/12/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JÜRİSİ

Prof. Dr. Uğur GÜVENÇ (Jüri Başkanı)

İmza:

Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı,
Düzce Üniversitesi, Düzce

Prof. Dr. Ali KEÇEBAŞ (Danışman)

İmza:

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Utkucan ŞAHİN (Üye)

İmza:

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Nilay GİZLİ (Üye)

İmza:

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,
Ege Üniversitesi, İzmir

Doç. Dr. Osman ÖZKARACA (Üye)

İmza:

Bilişim Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Ali KEÇEBAŞ

İmza:

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Ali KEÇEBAŞ

İmza:

Danışman, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 25/12/2024

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Bayram Devlet
25/12/2024

ÖZET
YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLARLA ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMİNİN
PERFORMANS DEĞERLERİNİN ARTIRILMASI

Bayram DEVLET

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KEÇEBAŞ

Aralık 2024, 75 sayfa

Bu doktora tez kapsamında, enerji depolama teknolojisini ilerletmek amacıyla lityum-iyon piller için yeni kompozitler ve suda çözünür yeni bağlayıcı malzemeleri geliştirilerek geleneksel muadilleriyle karşılaştırmalı çalışmalar yapılmıştır. Kompozitlerin ve bağlayıcı malzemelerin etkinliğini kapsamlı bir şekilde değerlendirmek için sentezlenen elektrotlar ve üretilen pil hücreleri çeşitli elektrokimyasal analiz ve malzeme karakterizasyon tekniklerine tabi tutulmuştur. Kompozit malzeme bazlı çalışmalarda, anot aktif malzemeleri olarak kullanıldığında yüksek kapasiteleri ile bilinen demir fosfat ve lityum demir fosfat'ın çeşitli yüzdelerinin grafit ile entegre edilerek elektrot kapasitelerinin artırılmasına odaklanılmıştır. Elektrokimyasal değerlendirmeler, grafit muadiliyle karşılaştırıldığında demir fosfat:grafit = %5:95 ve lityum demir fosfat:grafit = %6:94 kompozit elektrotlarının %95 Coulomb verimliliğiyle sırasıyla 435 mAh/g ve 437 mAh/g ile en yüksek başlangıç deşarj kapasitelerine sahip olduklarını göstermektedir. Suda çözünebilir yeni bağlayıcı malzemeler üzerine odaklanan çalışmada ise polivinil alkol, karboksimetil selüloz/stiren bütadien kauçuk ve polivinil asetat içeren elektrotlar üretilmiş ve geleneksel poliviniliden florür bağlayıcı içeren elektrotla karşılaştırılmıştır. Elektrokimyasal değerlendirmeler poliviniliden florürlü muadiliyle karşılaştırıldığında polivinil alkol bağlayıcı içeren elektrotun %91 Coulomb verimliliğiyle 412 mAh/g ile en yüksek başlangıç deşarj kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu bulgular demir fosfat/grafit, lityum demir fosfat/grafit bazlı kompozitlerin ve polivinil alkol bazlı bağlayıcının lityum iyon pil performansını iyileştirmedeki potansiyellerini vurgulayarak ilgili malzemeleri gelecekteki enerji depolama çözümleri için yüksek kapasiteli seçenekler haline getirmektedir.

Anahtar Kelimeler: Demir Fosfat, Lityum Demir Fosfat, Polivinil Alkol, Deşarj Kapasitesi, Lityum-iyon Pil.

ABSTRACT
**INCREASING THE PERFORMANCE VALUES OF THE ENERGY
STORAGE SYSTEM WITH INNOVATIVE APPROACHES**

Bayram DEVLET

Doctor of Philosophy (PhD)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Energy Systems Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali KEÇEBAŞ

December 2024, 75 pages

Within the scope of this doctoral thesis, new composites and new water-soluble binder materials for lithium-ion batteries have been developed and comparative studies have been conducted with their traditional counterparts in order to advance energy storage technology. To comprehensively evaluate the effectiveness of the composites and binder materials, the synthesized electrodes and fabricated battery cells have been subjected to various electrochemical analysis and material characterization techniques. In composite material based studies, it is focused on increasing electrode capacities by integrating various percentages of iron phosphate and lithium iron phosphate, which are known for their high capacities when used as anode active materials, with graphite. Electrochemical evaluations show that iron phosphate:graphite = 5:95 wt% and lithium iron phosphate:graphite = 6:94 wt% composite electrodes have the highest initial discharge capacities of 435 mAh/g and 437 mAh/g, respectively, with 95% Coulomb efficiency when compared to the graphite counterpart. In the study focusing on new water-soluble binder materials, electrodes containing polyvinyl alcohol, carboxymethyl cellulose/styrene butadiene rubber and polyvinyl acetate have been manufactured and compared with the electrode containing traditional polyvinylidene fluoride binder. Electrochemical evaluations show that the electrode containing polyvinyl alcohol binder has the highest initial discharge capacity of 412 mAh/g with 91% Coulomb efficiency when compared to its polyvinylidene fluoride counterpart. These findings highlight the potential of iron phosphate/graphite, lithium iron phosphate/graphite based composites and polyvinyl alcohol based binder in improving lithium-ion battery performance, making the respective materials high-capacity options for future energy storage solutions.

Keywords: Iron Phosphate, Lithium Iron Phosphate, Polyvinyl Alcohol, Discharge Capacity, Lithium-ion Battery.

ÖNSÖZ

Bilgi ve tecrübesiyle yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali KEÇEBAS'a içten teşekkür ederim. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalara değerli katkıları için hocam Sayın Doç. Dr. Utkucan ŞAHİN ve Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü akademisyeni Sayın Doç. Dr. Nilay GİZLİ'ye derin teşekkür ederim. Deneyler sürecindeki yardımları için Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü doktora öğrencisi Fatoş KOÇ ve Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü öğrencisi Esmenur KILIÇ'a çok teşekkür ederim.

Bu tezi, 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı kapsamında desteklediği için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı'na (TÜBİTAK BİDEB) çok teşekkür ederim.

Anneme, babama, eşime, çocuklarıma ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Lityum-iyon Piller.....	4
1.2. Kaynak Özeti.....	9
1.3. Amaç ve Özgün Değer.....	15
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
2.1. Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri.....	17
2.2. Elektrotların Sentezi ve Pil Hücrelerin İmalatı.....	18
2.3. Malzeme Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Analiz.....	21
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
3.1. Demir Fosfat/Grafit Kompozitin Deneysel Sonuçları.....	26
3.2. Lityum Demir Fosfat/Grafit Kompozitin Deneysel Sonuçları.....	36
3.3. Bağlayıcı Çalışmasının Deneysel Sonuçları.....	46
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	58
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Türkiye'nin enerji ve iklim politikaları.....	1
Çizelge 3.1. Anotların empedans parametreleri	31
Çizelge 3.2. Elektrotların empedans parametreleri	40
Çizelge 3.3. Farklı bağlayıcıli anotların empedans parametreleri	52



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kaynaklara göre planlanan kurulu güç	2
Şekil 1.2. Enerji depolama sistemleri	3
Şekil 1.3. Li-iyon pil talep projeksiyonu	3
Şekil 1.4. Altı bileşenli geleneksel Li-iyon pil hücresi	5
Şekil 2.1. CV’de potansiyel-akım eğrileri	22
Şekil 2.2. Pil hücre modelinin eşdeğer devresi	23
Şekil 2.3. Tipik bir Nyquist eğrisi.....	23
Şekil 3.1. Anotların SEM görüntüleri	27
Şekil 3.2. Anotların EDX sonuçları	28
Şekil 3.3. Anotların döngüsel voltamogramları	29
Şekil 3.4. Anotların Nyquist eğrileri.....	32
Şekil 3.5. Anotların deşarj/şarj eğrileri	33
Şekil 3.6. Anotların kapasite değişim performansı	34
Şekil 3.7. Anotların çevrim performansı.....	35
Şekil 3.8. Elektrotların SEM görüntüleri	37
Şekil 3.9. Elektrotların EDX sonuçları	38
Şekil 3.10. Elektrotların döngüsel voltamogramları	39
Şekil 3.11. Elektrotların Nyquist eğrileri.....	41
Şekil 3.12. Elektrotların deşarj/şarj eğrileri	43
Şekil 3.13. Elektrotların kapasite değişim performansı	44
Şekil 3.14. Elektrotların çevrim performansı	45
Şekil 3.15. Farklı bağlayıcıli anotların SEM görüntüleri.....	47
Şekil 3.16. Farklı bağlayıcıli anotların EDX sonuçları.....	48
Şekil 3.17. Farklı bağlayıcıli anotların ıslatma açıları	49
Şekil 3.18. Farklı bağlayıcıli anotların döngüsel voltamogramları.....	50
Şekil 3.19. Farklı bağlayıcıli anotların Nyquist eğrileri	53
Şekil 3.20. Farklı bağlayıcıli anotların deşarj/şarj eğrileri.....	54
Şekil 3.21. Farklı bağlayıcıli anotların kapasite değişim performansı.....	55
Şekil 3.22. Farklı bağlayıcıli anotların çevrim performansı	56

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Akım birimi (Amper)
AC	Alternatif akım
Al	Alüminyum
C	Karbon veya Grafit
C değeri	Şarj veya deşarj akım değeri
C_{dl}	Çift katman pseudokapasitesi (F)
Cu	Bakır
e^-	Elektron yükü
F	Farad
Fe	Demir
Li	Lityum elementi
Li^+	Lityum iyonu
M	Molarite
N	Azot, Nitrojen
O	Oksijen
P	Fosfor
R_{ct}	Yük transfer direnci (Ω)
R_{int}	Pil hücresinin iç direnci (Ω)
S	Sülfür (kükürt)
V	Volt, voltaj, potansiyel farkı, gerilim birimi
V vs. Li/Li^+	Li iyonuna karşı voltaj değeri
Z	Empedans
Z'	Gerçek direnç (Z_{real})
Z''	Hayali direnç (reaktans, Z_{img})
Ω	Ohm
CMC	Karboksimetilselüloz
CV	Döngüsel Voltametri
DEC	Dietil karbonat
EC	Etilen karbonat

EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FePO ₄	Demir fosfat
g/cm ³	Gram/santimetre küp
kHz	Kilohertz
kWh	Kilovatsaat
LFP	Lityum Demir Fosfat (LiFePO ₄)
LIB	Lityum-iyon batarya
LiPF ₆	Lityum hekzaflorofosfat
LTO	Lityum Titanat (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)
mA	Miliamper
mAh/g	Miliamper saat/gram
mA/g	Miliamper/gram
µA/cm ²	Mikroamper/santimetre kare
mHz	Milihertz
mg/cm ²	Miligram/santimetre kare
µm	Mikrometre, mikron
mV	Milivolt
Na-Alg	Sodyum aljinat
NMP	N-Metil-2-pirolidon
PAA	Poliakrilik asit
PVA	Polivinil alkol
PVAc	Polivinil asetat
PVDF	Poliviniliden diflorür
SBR	Stiren-bütadien kauçuk
SEI	Katı Elektrolit Arayüzey
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
sn	Saniye
TGA	Termogravimetrik analiz

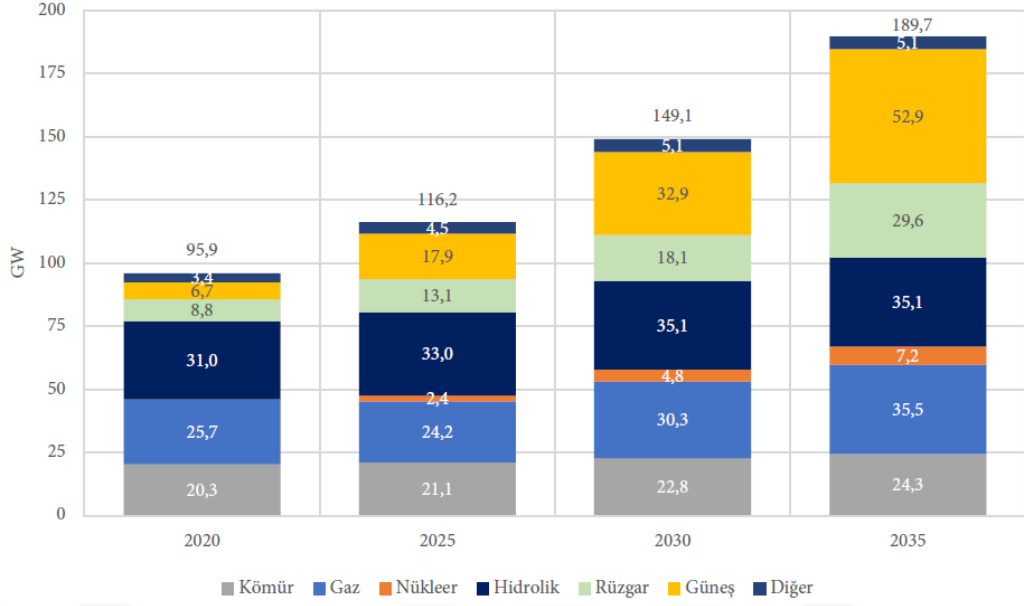
1. GİRİŞ

Yaşamın devam edebilmesi için enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır ancak fosil yakıtlara dayalı enerji üretimi esnasında küresel ısınmayı tetikleyerek sera etkisine neden olan karbon bazlı gazların emisyonu dolayısıyla çevreye zarar verilmesi ve kullanılan rezerv kaynakların her geçen gün azalması nedeniyle, ülkeler alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeye başlamıştır. Artan nüfusu, gelişen sanayisi ve ekonomisi enerji ihtiyacını artırdığından Türkiye, enerji ihtiyacının büyük bir kısmını ithalat yoluyla karşılayarak fosil yakıtlar konusunda dışa bağımlı hale gelmiştir. Bundan dolayı geçtiğimiz yıllarda net sıfır emisyonlu bir ekonomiye geçiş amacıyla Türkiye, Çizelge 1.1’de belirtilen çeşitli enerji ve iklim politikaları geliştirmiştir (Net Sıfır 2053: Enerji Sektörü için Politikalar, 2023).

Çizelge 1.1. Türkiye’nin enerji ve iklim politikaları.

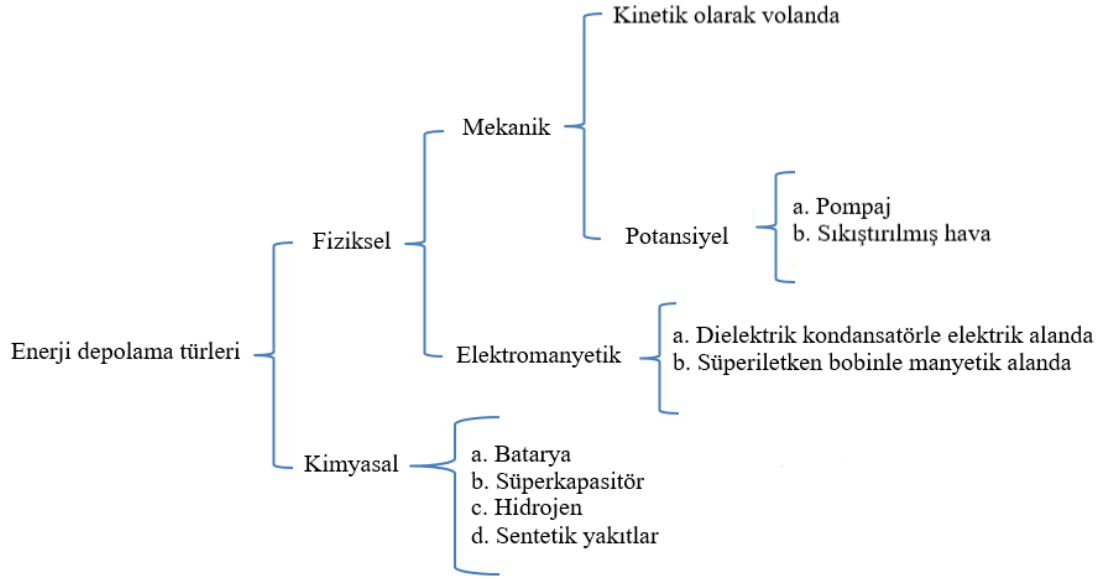
Sene	Enerji ve İklim Politikaları
2021	Yeşil Mutabakat Eylem Planı yayımlandı
2021	Paris İklim Anlaşmasına taraf olundu
2021	2053 Net Sıfır Emisyon Hedefi beyan edildi
2022	Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı İklim Şurası düzenledi
2022	COP27 İklim Zirvesinde Ulusal Katkı Beyanı açıklandı
2022	Ulusal Enerji Planı yayımlandı
2023	Türkiye Hidrojen Teknolojileri Stratejisi ve Yol Haritası yayımlandı

Türkiye’nin 2020 yılında 95,9 gigavat (GW) olan elektrik kurulu gücünün 2035 yılında 189,7 GW’a artırılması amaçlanmıştır. Şekil 1.1’de gösterildiği gibi 2020 yılında kurulu güç içinde %52 olan yenilenebilir enerji kaynaklarının payı rüzgar enerjisinde 29,6 GW’a ve güneş enerjisinde 52,9 GW’a olmak üzere 2035 yılına kadar %64,7’ye yükseltilmesi hedeflenmiştir (Türkiye Ulusal Enerji Planı, 2022).



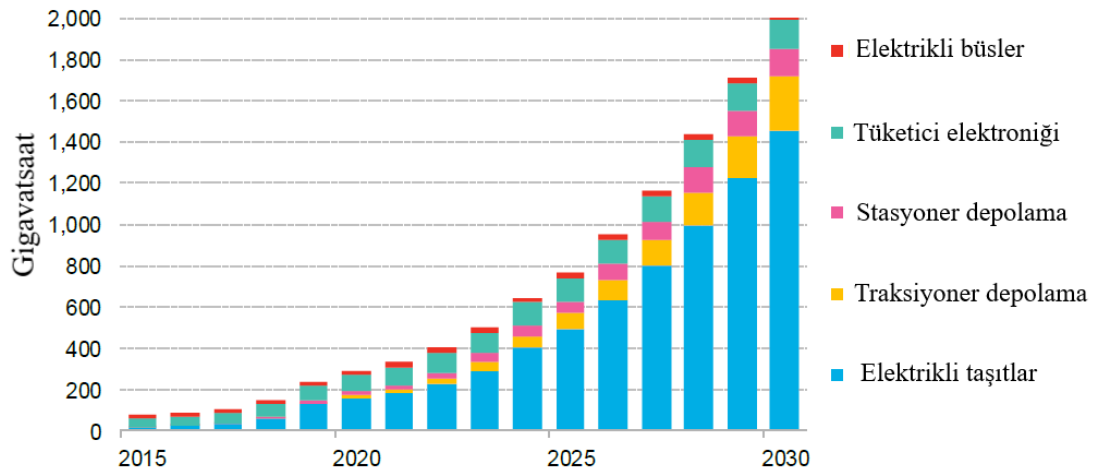
Şekil 1.1. Kaynaklara göre planlanan kurulu güç.

Sürdürülebilir bir dünya için en önemli kriterlerden biri karbon ayak izinin azaltılmasıdır. Özellikle sanayi devriminden bu yana enerjinin fosil enerji kaynaklarından çıkarılmasına bağlı olarak karbon emisyonları ve küresel ısınma dünya çapında artış göstermiştir. Günümüzde yatırımlar fosil yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir. Ancak güneş ve rüzgar enerjisi santrallerine dayalı yenilenebilir enerji kaynaklarının kesintili yapısı nedeniyle üretilen enerjinin depolanması gerekmektedir. Dolayısıyla karbonsuz ve kesintisiz enerji arz güvenliğine doğru hareketin en önemli adımlarından biri enerji depolama sistemleridir (Gülcan vd, 2024). Enerjinin talep edildiği yer, zaman ve miktarda kullanılmaya hazır olması için onu depolanması gerekmektedir. Enerji depolama ile böylece uygun hava ve iklim şartlarında elektrik üretebilen yenilenebilir enerji kaynaklarının enerjisini depolayarak, enerji üretim zamanı ile talebi arasında doğabilecek farkın giderilmesi hedeflenmektedir (Kozak ve Kozak, 2012). Ayrıca ilgili yenilenebilir enerji kaynaklarından baz yük santrallerinde olduğu gibi günün 24 saati kesintisiz enerji sağlanabilmesi için de depolanmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Şekil 1.2’de enerjinin; kimyasal, termal, elektrokimyasal, elektromanyetik, kinetik, potansiyel vb olarak farklı formlarda depolama çözümleri gösterilmiştir (Habib vd, 2017).



Şekil 1.2. Enerji depolama sistemleri.

Karbon emisyonlarını azaltmaya yönelik çabalar arttıkça, yenilenebilir enerji kaynakları ve enerji depolama çözümleri daha da önemli hale gelmektedir. Enerji depolama sistemleri açısından Lityum (Li)-iyon piller, uzun ömürlü, yüksek enerji kapasiteleri ve verimlilikleri nedeniyle ilk sırada yer almaktadır. Şekil 1.3'te ilgili segmentlerdeki Li-iyon pillerin ilerleyen yıllarda artan eğilimli hedef pazar öngörüsü Gigavatsaat değerinden gösterilmiştir (Electric Vehicle Outlook 2019, 2019).



Şekil 1.3. Li-iyon pil talep projeksiyonu.

Günümüzde Li-iyon piller: yenilenebilir enerji kaynaklarının şebekeye bağılı (on-grid) ve şebeke dışı (off-grid) uygulamalarında stasyonær akü amacıyla; yük kaldırma, indirme, taşıma vb gibi çeşitli fonksiyonlu iş makine ve ekipmanlarında traksiyoner

akü amacıyla; cep telefonu, tablet, dizüstü bilgisayar vb tüketici elektroniği cihazlarında; minibüs, midibüs, otobüs ve ambulans gibi büslerde ve aynı zamanda elektrikli bisiklet, motosiklet, scooter, araba gibi çeşitli elektrikli taşıtlarında ise ana güç kaynağı olması amacıyla kullanılmaktadır.

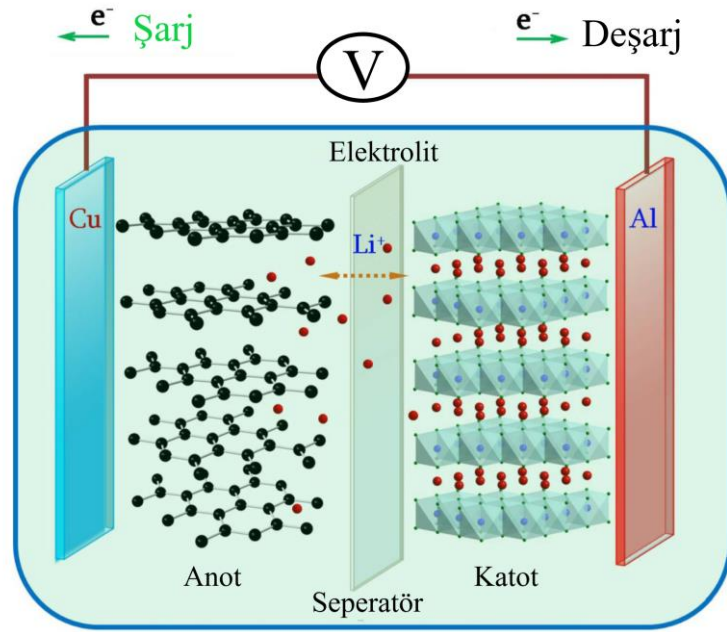
Li-iyon pillerin net sıfır emisyonlu elektrik ekonomisine geçişte sağladıkları çok yönlü artıları mevcuttur. Li-iyon pilleri günümüzde enerji sisteminin önemli bir parçası olup sürdürülebilir, baz yükte ve uygun maliyetli güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişte kritik rol oynamaktadır. İlgili piller, tüketici elektroniği ve ulaştırma sektörlerinde cihaz ve elektrikli araçların temel bileşenidir. İlgili pillerin piyasa fiyatları, 2010 yılında ortalama 1400 \$/kWh iken, bu tez kapsamındaki çalışmalarda olduğu gibi inovatif yaklaşımlar, gelişen teknoloji ve üretimdeki ölçek ekonomisinin katkısıyla 2023 yılında %90 oranında azalarak yaklaşık 140 \$/kWh olmuştur. Ayrıca pil malzemelerindeki gelişmeler ve üretimdeki yenilikçi yöntemlerle fiyatının 2030 yılına kadar, 2023 yılına göre %40 oranında azalması da öngörülmektedir (IEA, 2024).

Tezin giriş kısmında enerji depolama sistemlerinin önemi ve türleri, lityum-iyon pilleri, ilgili pilin bileşenleri, lityum-iyon pil çalışma mekanizması ve performans değerleri üzerine bilgilendirme yapıldıktan sonra tez kapsamında yapılan çalışmaların kaynak özetinden, amaç ve özgün değerlerinden bahsedilmiştir. Materyal ve yöntem kısmında deneyler esnasında kullanılan malzemeler spesifikasyonlarıyla birlikte tanıtılmış ve deney analizinin hangi yöntem ve cihazlarla gerçekleştirildiğine ilişkin bilgiler verilmiştir. Bulgular ve tartışma kısmında testler sırasında elde edilen veriler; grafik ve şekiller kapsamında geleneksel muadilleriyle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Tezin son kısmında ise yapılan çalışmalarla ilgili sonuç ve önerilerden söz edilmiştir.

1.1. Lityum-iyon Piller

Piller, şarj-deşarj olma yeteneklerine göre tek kullanımlık primer (birincil), şarj-deşarjın tersinir olduğu sekonder (ikincil) ve aktif malzemenin pil kullanılana kadar elektrolitle temas etmediği ve birincil piller gibi tek kullanımlık rezerve piller olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Geleneksel olarak kullanılan Li-iyon sekonder batarya

elektrokimyasal hücreleri; eksi kutbunda bakır (Cu) folyo bazlı metalik Negatif Akım Toplayıcısı ve ilgili folyoya ince film olarak kaplanmış içinde iletken katkılayıcı, bağlayıcı ve anot aktif malzemeli Anot Elektrotu ve artı kutbunda ise alüminyum (Al) folyo bazlı metalik Pozitif Akım Toplayıcısı ve ilgili folyoya kaplanmış içinde iletken katkılayıcı, bağlayıcı ve katot aktif malzeme olan Katot Elektrotu bulunmaktadır (Devlet vd., 2022). Anot ve Katot elektrotlarının arasında ise Li^+ iyonları içeren metalik tuz ve karbonat bazlı organik çözücü içeren Elektrolit çözeltisi ile birlikte, iyon geçişine izin verip elektron yüklerinin (e^-) geçişine izin vermeyen polimer bazlı Seperatör bulunmaktadır. Şekil 1.4'te görüldüğü üzere mevcut Li-iyon pil hücreleri, altı adet bileşenden oluşmaktadır (Liu vd., 2016a).



Şekil 1.4. Altı bileşenli geleneksel Li-iyon pil hücresi.

Anot elektrotunda kullanılabilen aktif malzemeleri elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarına göre interkalasyon (intercalation), dönüşüm (conversion) ve alaşım (alloying) reaksiyonları olmak üzere üç grupta sınıflandırılır (Lu vd., 2018a). Grafit (C) ve Lityum Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) interkalasyon özellikli anot aktif malzemeleridir. Bazı metaller Li^+ iyonu ile reaksiyonu sonucu alaşım yapmaktadır. Bazı geçiş metal oksitler, sülfürler, fosfidler ve nitrürler ise dönüşüm reaksiyonlu olanlardır (Lu vd., 2018b). Ticari Li-iyon pillerde kullanılan reaksiyon, Li^+ iyonlarının şarj-deşarj esnasında aktif malzemenin yapısına eklenmesi (interkalasyon, insertion) ve geri çıkmasına (deinterkalasyon, extraction) dayalı olanlardır.

Li-iyon pillerde lityum kobalt oksit, lityum nikel manganez kobalt oksit, lityum nikel kobalt alüminyum oksit, lityum mangan oksit ve lityum demir fosfat gibi geçiş metal oksitler, ticari katot aktif malzemeleri olarak sıralanmaktadır (Pillot, 2021).

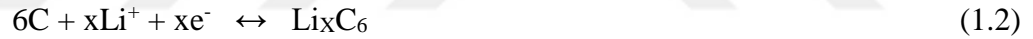
Li-iyon pillerde, şarj sırasında dış devreden elektronların hareketi ve hücredeki katottan anoda lityum iyonlarının hareketi vardır, deşarj esnasında ise dış devreden elektronların hareketi ve hücredeki anottan katoda lityum iyonlarının hareketi vardır (Muench vd., 2016). Pil hücresinde, şarj sırasında elektrik kimyasal olarak depolanır ve deşarj sırasında kimyasal formdan tekrar elektriğe dönüşür. Bu dönüşüm aktif malzemenin indirgenmesi ve oksitlenmesiyle gerçekleşmektedir.

Anodunda grafit katodunda metal oksit olan Li-iyon pil hücresinde gerçekleşen interkalasyon reaksiyonları M harfi geçiş metal elementlerini ifade etmek üzere aşağıdaki eşitliklerde olduğu gibidir;

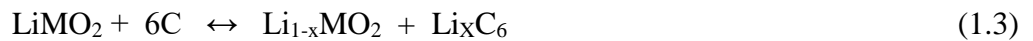
Katot elektrotundaki reaksiyon:



Anot elektrotundaki reaksiyon:



Toplam hücre reaksiyonu:



Mevcut Li-iyon pilinin dezavantajları; hücredeki bileşen adedinin çokluğundan dolayı altyapı ve kimyasal olarak yüksek maliyetli olup uzun üretim sürecini gerektirmesidir (Liu vd., 2021). Ayrıca satın alım maliyetinin yüksek (ort. 140 \$/kWh), enerji yoğunluğunun düşük (ort. 150 Wh/kg), kullanım ömrünün sınırlı (ort. 2500 çevrim ömrü, ort.7 yıl), şarj süresinin uzun olmasıyla birlikte (ort. 30 dk =>%80) yanma ve patlama riski barındıran karbonat bazlı organik elektrolitinden dolayı güvenlik sorunları mevcuttur (Yang vd., 2021). Üstelik çalışma sıcaklığının -20 ile +60 °C aralığında olması da ilgili pilin zorlu iklim şartlarında kullanımını zorlaştırmaktadır (Ma vd., 2018). Mevcut Li-iyon pilinin bakım-onarım gerektirmemesi, hafıza etkisinin (memory effect) olmaması, kendi kendine deşarj (self-discharge) oranının düşük olması, modüler yapıya sahip olduğu için talep edilen enerji ve güç kapasitesinde

ölçeklenebilmesi ve silindirik, prizmatik, kese, düğme vb yapılarda imal edilebilmeleri ise artırlardır.

Geniş çalışma sıcaklığı aralığında patlama ve yanmaya karşı güvenli kullanımı (dayanıklılık ve stabilitesi); düşük ebat ve ağırlığı; hacimsel ve kütleli olarak yüksek enerji yoğunluğu (kapasitesi); hızlı şarj-deşarj olarak yüksek güç yoğunluğu; uzun çevrim (döngü, kullanım, hizmet) ömrü ve düşük maliyeti gibi özellikler Li-iyon pillerin tipik olarak kullanıldığı koşullar/ortamlar nedeniyle dikkate alınması gereken performans değerleridir. Tercih edilen hücre mimarisi, imalat yöntemi ve hücre bünyesinde kullanılan kimyasallara göre, pil hücresinin performans değerleri önemli ölçüde değişebilmektedir.

Örneğin, pil hücresinde geleneksel olarak kullanılan ağır ve inaktif özellikteki Bakır ($8,96 \text{ g/cm}^3$) ve Alüminyum ($2,7 \text{ g/cm}^3$) folyo bazlı akım toplayıcıları kullanılmadığından enerji yoğunluğu artabilmektedir (Li vd., 2021). Çünkü pil hücresindeki seperatör, bağlayıcı, iletken katkılayıcı, elektrolit, akım toplayıcı, pil kabı gibi elektrik enerjisinin elektrokimyasal olarak dolaylı depolanmasına doğrudan katkı sağlamayan inaktif özellikteki bileşenlerin/malzemelerin ağırlığı azaltılırsa, ilgili hücrenin enerji yoğunluğu artmaktadır. Ayrıca pil hücresi, geleneksel hücrelere göre mikron olarak daha kalın elektrotlara sahip olursa enerji yoğunluğu daha yüksek olmaktadır. Çünkü daha yüksek mg/cm^2 olarak kalın elektrotlar, geleneksel ince elektrotlara göre bünyesinde batarya kapasitesini belirleyen daha fazla anodik ve katodik aktif malzeme bulundurduğundan ilgili elektrokimyasal hücrenin kütleli ve hacimsel enerji yoğunlukları artmaktadır (Sotomayor vd., 2019). Grafit malzemesi tek başına anot elektrotu bünyesinde hem akım toplayıcı hem iletken katkılayıcı ve Li^+ iyonlarının tutunduğu aktif malzeme fonksiyonlarında kullanıldığı takdirde de ilgili hücrenin üretim maliyetinin azaltarak enerji yoğunluğunu artırabilmektedir (Yazici vd., 2005). Anot ve katot olarak her iki elektrot bünyesinde Li içeren tuz kullanılırsa hücrenin iyonik iletkenliği arttığından hızlı şarj olanağına kavuşarak güç yoğunluğu artabilmektedir (Hua vd., 2011). Geleneksel olarak kullanılan ve yanma ve patlama riski bulunan karbonat bazlı organik çözücülü elektrolit yerine böyle riskleri bulunmayan ve geniş termal stabilite aralığına sahip jel (Matsumoto ve Endo, 2013) veya katı (solid) elektroliti (Wang vd., 2024) kullanılırsa hücre güvenli kullanıma sahip olabilmektedir. Anot elektrotu yarı katı formda/halde imal edildiğinde kendini rejenere/yenileme/onarma özelliği kazanarak, geleneksel hücrelerdeki gibi şarj-deşarj

sürecinde Li^+ iyonlarının elektrot bünyesindeki aktif malzemenin kristal yapısını degradesyona maruz bırakarak bozmadığı için yüksek şarj-deşarj döngüsüne ulaştığından uzun kullanım ömrü sunabilmektedir (Wu vd., 2017). Düşük maliyetli olması için geleneksel hücrelerde olduğu gibi yüksek maliyetli ve toksik kimyasallar ve pahalı imalat yöntemleri yerine inovatif yaklaşımlarla hücre imalatları da gerçekleştirilmiştir. Örneğin Anot ve Katot bünyesinde yüksek maliyetli PVdF (Poliviniliden diflorür) bağlayıcısı ve pahalı ve toksik N-Metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsü yerine herhangi bir çözücü içermeyen düşük maliyetli Epoksi bazlı bağlayıcı kullanılmıştır (Bunzel vd., 2015). NMP çözücüsü kullanılmadığından elektrotların kurutma/kürleme prosesi de ortam şartlarında gerçekleştirilebilmiştir. Bünyesinde havadaki nem ve oksijene inert kimyasallar kullanılan hücrelerin, Eldivenli kabin (Glove box) veya kuru oda (dry room) yerine seri imalata izin veren ortam koşullarında sentez ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Elektrolit bünyesinde geleneksel olarak kullanılan pahalı ve flor içeren LiPF_6 tuzu yerine düşük maliyetli LFP'nin tuz olarak kullanımı sağlanmıştır (Mohan vd., 2009). Hafif olması amacıyla hücre muhafazası için geleneksel olarak kullanılan ağır metalik muhafazalar yerine düşük ağırlıklı ve talep edilen uygulamaya göre uyarlanabilen epoksi reçinesi kullanılmıştır (Moyer vd., 2020).

Mevcut Li-iyon pilleri çeşitli uygulamalar için en umut verici teknoloji olmasına rağmen, hâlâ aşılması gereken bazı eksileri mevcuttur. Çünkü geleneksel lityum-iyon bataryası hâlâ enerji yoğunluğunda, hızlı şarj kabiliyetinde, geniş sıcaklık aralığı gibi zorlu iklim koşullarında dayanıklılığında/stabilitesinde, güvenli kullanımında, hafif olmasında ve uzun ömür sunması gibi performans değerlerinde iyileştirmelere ihtiyaç duymaktadır. Pil ağırlığının hafiflemesi, şarj hızının artması, geniş sıcaklık aralığında güvenli kullanım imkanının olması, enerji ve güç yoğun olarak üretilebilmesi ilgili segmentlerde kullanılan pillerin ihraç potansiyeli ve ithal ikame gibi ticarileşme geleceği açısından önem arz etmektedir. Bu hedef doğrultusunda bu doktora tezi kapsamındaki deneysel çalışmalar, Li-iyon pil hücrelerinin performans değerlerini artırmak amacıyla enerji yoğunluğu açısından yüksek kapasiteli ve yerli kaynaklardan imal edilebilirliği dolayısıyla düşük maliyetli FePO_4 , LiFePO_4 ve PVA gibi inovatif kimyasal malzemelerin ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi açısından kilit öneme sahiptir.

1.2. Kaynak Özeti

Lityum-iyon bataryalar (LİB'ler), küçük ölçekli elektronik cihazlardan büyük ölçekli elektrikli araçlara ve şebeke depolama sistemlerine kadar çeşitli enerji uygulamalarındaki kritik rolleri nedeniyle giderek daha fazla araştırılmaktadır (Li vd., 2014; Zhang, 2011; Koç ve Gizli, 2021). Yüksek enerji yoğunlukları, etkileyici çalışma voltajları ve uzun çevrim ömürleriyle tanınan LİB'ler, enerji depolama için güvenilir bir çözüm olarak öne çıkmaktadır (Roy ve Srivastava, 2015; Balogun vd., 2016; Goriparti vd., 2014). Farklı uygulamalar yüksek enerji yoğunluklu pillere ihtiyaç duymakta ve bu da özel elektrot tasarımlarını ve üretim süreçlerini gerektirmektedir. Verdikleri vaatlere rağmen, lityum iyon pillerin özellikle elektromobilité uygulamalarına daha iyi hizmet verebilmesi için özellikle enerji yoğunluğu açısından hala iyileştirmelere ihtiyacı vardır. Pil enerji yoğunluğundaki bu ilerlemelerin elde edilebilmesi ise yenilikçi malzeme mühendisliğine ve optimizasyonuna bağlıdır. Bu, özellikle pil ağırlığı, kapasitesi ve verimliliği arasındaki dengenin teknolojinin uygulanabilirliğini tanımladığı elektrikli araçlar gibi sektörlerde hayati önem taşımaktadır. Örneğin elektrikli araçlar alanında temel gereksinim, uzun sürüş menzildir. Bu durum, tek şarjla daha uzun mesafeler kat edilmesini sağlayan, yüksek enerji kapasiteli pillere ihtiyaç duyuyor. Sonuç olarak, pil bileşenlerinin kimyası kullanım amacına göre değişmektedir. Lityum iyon pillerdeki anot malzemelerinin temel özellikleri arasında şarj ve deşarj sırasında minimum hacim genişlemesi, yüksek elektronik iletkenlik ve çeşitli sıcaklıklarda optimum performans yer almaktadır. Elektrikli araçlarda yüksek performanslı akülere olan talep arttıkça, bu özel gereklilikleri karşılamak için anot malzemelerinin optimize edilmesine olan ilgi de artmaktadır. Çeşitli malzemeler arasında grafit, mevcut pil teknolojilerinde kanıtlanmış verimliliği ve güvenilirliği nedeniyle öne çıkmaktadır. Şu anda grafit, ticari LİB'lerdeki anot elektrotları için önde gelen aktif malzemedir. Grafitin tercih edilmesi yüksek özgül kapasitesi, verimli lityum iyon ekleme/çıkarma (insertion/extraction) tersinirliği ve uygun maliyetinin karışımından kaynaklanmaktadır (Shim ve Striebel, 2003). Ek olarak, grafitin lityuma (Li) karşı düşük çalışma potansiyeli ve birçok döngü boyunca dayanıklılığı, LİB'lerde yaygın kullanımını daha da haklı çıkarmaktadır. Grafitin şarj sırasında Li iyonlarını bir araya getirme (interkalasyon) ve deşarj sırasında bunları ayrıştırma (deinterkalasyon) yeteneği, işlevselliğinde hayati

bir rol oynamaktadır. Grafitin LİB'lerdeki yerleşik rolü, yüksek spesifik kapasitesi ve güvenilir lityum iyon dinamikleri ile vurgulanırken, sınırlı teorik kapasitesi, elektrikli araçlar gibi daha yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalar için önemli bir zorluk teşkil etmektedir. İlgili durum, bu tez kapsamındaki birinci ve ikinci çalışmalarda olduğu gibi yenilikçi malzemelerin grafitle kombinasyonları yoluyla grafitin kapasitesinin artırılmasına yönelik araştırmaların yoğunlaştırılmasına yol açmıştır.

Bilindiği üzere LİB'lerdeki grafit bazlı anot elektrotunun teorik kapasitesi 372 mAh/g ile sınırlıdır (Shim ve Striebel, 2003). Bu sınırlama, elektrikli araçlar gibi uygulamaların yüksek enerji gereksinimlerini karşılama yeteneklerini engellemektedir (Shen vd., 2022; Liu ve Ge, 2023; Ji vd., 2011). Grafitin kapasitesini arttırmak için Zhang vd. (2013), LİB'lerde yüksek kapasiteli, bağlayıcı içermeyen anot malzemesi olarak kullandıkları grafit ve grafen oksitten oluşan bir kompoziti başarıyla sentezlemişlerdir. Yan vd. (2019), karbon nanotüpleri grafit köpüklere dahil ederek, LİB'ler için yüksek yüzey alanı ve gelişmiş pil kapasitesi sunan müstakil (freestanding) anotlar oluşturmayı denemişlerdir. Wu vd. (2019), kompozitlerde silikon ve grafitin birlikte kullanımını gözden geçirerek elektrokimyasal performanslarını ve zorluklarını tartışmışlardır. Li vd. (2021) silikon-grafit anotlardan ve çeşitli kompozit yapım tekniklerinden yararlanmanın önemini vurgulamışlardır. Veeraraghavan vd. (2002), otokatalitik biriktirme tekniğini kullanarak LİB'ler için anot malzemesi olarak kalay-grafit kompozitleri geliştirmişlerdir. Araştırmaları, ilgili kompozitlerde gelişmiş spesifik deşarj kapasitesi, kulomb verimliliği, kapasite değişim davranışı ve gelişmiş çevrim ömrü göstermiştir. Bai vd. (2015), kırmızı fosfor ve gözenekli karbon karışımını ısıtarak Grafit/Fosfor kompozit anotlar hazırlayarak elektrokimyasal performans değerlendirmeleri yüksek bir tersinir kapasiteyi ortaya çıkarmışlardır.

Çeşitli malzeme yenilikleri yoluyla grafitin kapasitesinin artırılmasındaki ilerlemelere rağmen, her anot malzeme kategorisi, pratik uygulamalar için ele alınması gereken kendi zorluklarını içermektedir. Bu nedenle, LİB'lerde ideal bir anot malzemesi arayışı, yalnızca kapasitenin arttırılmasını değil aynı zamanda maliyet etkinliği, dayanıklılık ve pil çalışması sırasında malzemelerin stabilitesi gibi faktörlerin dengelenmesini de içermelidir. Daha önce LİB'lerde grafitin kapasitesini arttırmak için katkı maddesi olarak bahsedilen interkalasyon/deinterkalasyon ve alaşımlama/alaşım giderme reaksiyon tipi malzemelerin her birinin ayrı dezavantajları vardır. Örneğin,

interkalasyon/deinterkalasyon kategorisi altında sınıflandırılan grafen ve karbon nanotüpler gibi karbonlu nano malzemeler etkileyici bilimsel sonuçlar ortaya koymasına rağmen anot aktif malzemeleri olarak yaygın uygulamaları yüksek üretim maliyetleri nedeniyle sınırlıdır. Öte yandan Silikon, Kalay, Fosfor gibi alaşımlanma/alaşım giderme reaksiyonlarına giren malzemeler önemli bir zorlukla karşı karşıyadır. Bu malzemelerle ilgili temel sorun, doldurma (şarj) ve boşaltma (deşarj) işlemleri sırasında uğradıkları önemli hacimsel değişiklikleridir. Bu değişiklikler elektrot malzemesinin toz haline gelmesine yol açabilmekte, bu da zayıf döngü özelliklerine ve pilin dayanıklılığının azalmasına neden olabilmektedir (Goriparti vd., 2014).

i. Son zamanlarda Demir Fosfat (FePO_4) bazlı anot malzemesi, kolay hazırlanışı, yüksek yapısal stabilitesi, üstün kapasitesi, yüksek güvenliği, toksik olmayan yapısı ve doğal olarak bol miktarda rezervi bulunan fosfat ve demirden dolayı uygun maliyetli olması nedeniyle artan ilgi çekmektedir (Liu vd., 2021a; Cheng vd., 2021; Wang vd., 2018a; Wang vd., 2018b; Shao vd., 2018; Padhi vd., 1997; Zaghbi ve Julien, 2005). Son vd (2004), LIB'ler için anot malzemesi olarak FePO_4 'ü incelemişler ve FePO_4 'ün 485 mAh/g olarak başlangıç şarj kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır. Kim vd (2007), FePO_4 'ün elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasını 0-2,4 V voltaj aralığında araştırmışlar ve 321 mAh/g'lik tersinir bir kapasite bulmuşlardır. Xu vd. (2023), bir çökeltme yöntemi ve ardından karbon ve nitrojen kaynakları olarak amonyum sitratla ısıl işlem kullanarak bir FePO_4/N katkılı karbon kompoziti sentezlemişlerdir. Araştırmaları, bu anot malzemesinin lityum iyon depolama performansına odaklanmış ve bir LIB yarı hücresi için 400 döngüden sonra spesifik kapasitenin 761,1 mAh/g ve döngülenebilirliğin 433,5 mAh/g olduğunu bulmuşlardır. Anot malzemesi araştırması olarak FePO_4 'teki bu ortak çabalar, LIB'lerin genel performansını geliştirmek için gerekli olan kapsamlı yaklaşımı yansıtmaktadır.

ii. Lityum Demir Fosfat (LiFePO_4 , LFP), öncelikle kolay hazırlanması, yüksek yapısal kararlılığı, yüksek güvenliği, toksik olmayan yapısı ve doğal olarak bol miktarda rezervi bulunan fosfat ve demir nedeniyle maliyetli olması nedeniyle LIB'ler için giderek daha fazla umut vadeden bir katot malzemesi olarak tanınmaktadır (Zhao vd., 2024; Meng vd., 2022; Du vd., 2023). Son zamanlarda LFP bazlı malzeme, anot aktif malzemesi olarak kullanıldığında üstün kapasitesi nedeniyle dikkat çekmektedir. LiFePO_4 malzemesinin 0-3 V voltaj aralığında kullanıldığında %99'luk bir Coulomb

verimliliği ile 620 mAh/g'lık bir başlangıç kapasitesi sergilediği gösterilmiştir (Kalaiselvi vd., 2004). İlgili değer, LFP'nin katot aktif malzemesi olarak kullanıldığında 170 mAh/g olan teorik kapasitesinden yaklaşık 3,6 katı daha yüksektir. Guo vd. (2011), çalışmalarında, ticari LiFePO₄ malzemesinin 0,005-1,7 V aralığında 220 mAh/g'lık geri dönüşümlü bir kapasite sergilediğini göstermişlerdir. Düşük voltajlarda anot malzemesi araştırması olarak LiFePO₄'teki bu ortak çabalar, LİB'lerin genel performansını geliştirmek için gerekli olan kapsamlı yaklaşımı yansıtmaktadır.

iii. Lityum iyon pillerin anot veya katot elektrotlarının imalatı, yüksek performans değerlerine ulaşmak için çok önemli olan aktif malzemelerin, iletken katkı maddelerinin ve özellikle seçilmiş polimerik bağlayıcıların entegrasyonunu gerektirmektedir. Polimerik bağlayıcılar, kararlı bir aktif malzeme ağının oluşumunda önemli bir rol oynamaktadırlar. Bağlayıcılar, elektrot aktif malzemesinin partikülleri, iletken katkı maddeleri ve metalik akım toplayıcıları arasında sağlam bir yapışma (adhesion) sağlamaktadırlar. Bu yapışma, ticari LİB'lerdeki elektrotların yapısal bütünlüğü ve işlevsel performansı için çok önemlidir (Bresser vd., 2018; Itani ve De Bernardinis, 2023; Versaci vd., 2017). Ticari LİB'ler alanında, elektrot stabilitesini destekleyen kimyasal özellikleri nedeniyle Poliviniliden Florür (PVdF) baskın bir bağlayıcı malzeme seçimi olarak ortaya çıkmıştır. Ancak PVdF'nin özellikle pahalı olması ve geri dönüşümünde zorluklara yol açarak ekonomik ve çevresel endişelere neden olması gibi önemli dezavantajları mevcuttur. Ayrıca, PVdF'nin hem anot hem de katot elektrotlarının hazırlanma sürecinde çözücü olarak toksik özellikleri nedeniyle çevreye ve sağlığa verdiği zararları bilinen N-Metil-2-Pirolidon (NMP) çözücüsü kullanılmaktadır (Liu vd., 2021; Ludwig vd., 2016; Liu vd., 2019). PVdF ile ilgili bir diğer kritik sorun, anotta yaygın bir malzeme olan lityumlanmış grafit ile reaktiflik göstererek pilin şarj ve deşarj döngüleri sırasında ortaya çıkmaktadır. Bu etkileşim, elektrot yüzeylerinde dirençli katmanların oluşmasına yol açarak pilin verimliliğini düşürmekle kalmaz, aynı zamanda termal kaçak koşullarını da tetikleyerek ilgili pil hücresinde yanma veya patlama gibi güvenlik riski de oluşturabilmektedir (Maleki vd., 2000). Elektrot üretim sürecinde, NMP'nin buharlaştırılması yoluyla kuru bir elektrotun oluşturulması sağlanmaktadır. Çözücünün toksisitesi ve büyük ölçekli üretimde kullanımıyla ilişkili mali yük göz önüne alındığında, kurutma aşamasında sofistike ve maliyetli bir geri kazanım (recovery) sistemi vazgeçilmez olmaktadır. Bu sistem, buharlaşan çözücüyü geri

yakalamak, böylece çevresel zararı azaltmak ve malzeme israfını azaltmak için kullanılmaktadır (Li vd., 2012).

LİB elektrotları için çevresel olarak sürdürülebilir üretim uygulamaları amacıyla geleneksel yöntemlerden, özellikle bağlayıcı olarak PVdF kullanımından önemli ölçüde uzaklaşmaya çalışılmaktadır. PVdF yerine sulu (aqueous) bazlı ikamelerin benimsenmesi, bu alanda çığır açan bir ilerlemeyi temsil etmektedir. Suda çözünebilir bağlayıcılar, yalnızca çevresel etki açısından değil aynı zamanda ekonomik faydalar açısından da PVdF'ye göre çok sayıda avantaj sunmaktadırlar. Sulu bağlayıcılarda kullanılan malzemeler genellikle daha az maliyetlidir ve elektrot üretim süreci daha az enerji tüketmektedir. Dahası, geleneksel olarak PVdF ile kullanılan tehlikeli ve organik çözücü NMP'nin su ile değiştirilmesi ekolojik ve sağlık risklerini önemli ölçüde azaltmaktadır (Kim vd., 2011; Lux vd., 2010; Pohjalainen vd., 2013). Suda çözünebilir polimerlerin geniş bir yelpazesi, potansiyel sulu bağlayıcılar olarak araştırılmış olup, bunların LİB'lerde uygulanması ümit verici sonuçlar ortaya koymuştur. Bunlara jelatin (Scott vd., 2022; Li vd., 2017; Drofenik vd., 2001), karboksimetil selüloz/stiren-bütadien kauçuk (CMC/SBR) kombinasyonu (Lee vd., 2005), CMC/poliüretan (Loeffler vd., 2015), guar zamkı (Carvalho vd., 2018), Sodyum aljinat (Kazzazi vd., 2018; Kim vd., 2019), akrilatlar (Li vd., 2017; Pohjalainen vd., 2016), kitosan ve türevleri (Chen vd., 2016; Yue vd., 2013), ksantan zamkı, Lityum-CMC (Courtel vd., 2011), Sodyum-CMC (Lux vd., 2010), poliakrilik asit (PAA) (Zhang vd., 2012), polimetakrilik asit (Komaba vd., 2010), poli(akrilamid-ko-diallildimetilamonyum klorür) (Zhang vd., 2004), agar-agar, karragenan (Cuesta vd., 2015) ve poliimid (Ohta vd., 2001) dahildir. Bu bağlayıcılar, LIB elektrotlarının üretiminde susuz sistemlerden sulu sistemlere geçiş için uygulanabilir seçenekler olarak tanımlanmıştır. Sulu bağlayıcıların genellikle düşük maliyetle temin edilebilmeleri, toksik çözücülere olan ihtiyacı ortadan kaldırmaları ve endüstriyel üretim süreçlerine kolayca ölçeklenebilmeleri gibi avantajları çoktur. Ayrıca, LİB'lerin performansı ve uzun ömürlülüğü için çok önemli olan mükemmel yapışma ve elektrokimyasal kararlılık özellikleri sergilemektedirler. Daha da önemlisi, kullanım ömürlerinin sonunda sulu bağlayıcılı elektrotların geri dönüştürülmesinin kolaylığı, pil atıklarıyla ilişkili çevresel zorlukların ele alınmasında önemli bir çözüm sunmaktadırlar (Cholewinski vd., 2021; Yoon vd., 2024; Salini vd., 2020). LİB elektrotlarının üretiminde sulu bağlayıcılara doğru bu paradigma değişimi, pil

teknolojisinin ilerlemesinde önemli bir adımı işaret etmektedir. Bu, yalnızca endüstrinin pil üretiminin çevresel ayak izini azaltma taahhüdünü vurgulamakla kalmıyor, aynı zamanda pil üretim süreçlerinde önemli maliyet tasarrufları ve verimlilik iyileştirmeleri potansiyelini de vurgulamaktadır.

LİB elektrot üretimi alanında, son yenilikler daha sürdürülebilir, toksik olmayan ve uygun maliyetli malzemeleri keşfetmeye odaklanmıştır. Bunlar arasında Polivinil alkol (PVA), Polivinil asetat (PVAc) ve türevleri, geleneksel olarak kullanılan PVdF'ye uygulanabilir bir alternatif sunarak elektrot bağlayıcılar için umut verici adaylar olarak ortaya çıkmıştır. Bu malzemelere yönelik keşif; suda çözünürlükleri, toksik olmayan yapıları, hazırlanmalarının kolay olması, maliyet etkinliği ve minimum çevresel etkileri tarafından yönlendirilmektedir. Suda çözünür bağlayıcıların elektrot üretimindeki potansiyelleri ise bir dizi çalışmada kapsamlı bir araştırmanın konusu olmuştur (Cheng vd., 2023; Nam vd., 2024; Song vd., 2014; Liu vd., 2016b; Cao vd., 2020; Yook vd., 2016; Maazi vd., 2018). Park vd. (2011), tarafından yürütülen önemli bir çalışma, silikon/karbon anotlarla uyumluluk için özel olarak tasarlanmış yüksek moleküler ağırlıklı bir PVA bağlayıcının sentezini içermektedir. İlgili çalışma, yüksek moleküler ağırlıklı PVA bağlayıcı kullanan anotların PAA ve PVdF bağlayıcı kullananlara kıyasla döngüsel performansının karşılaştırmalı analizinde çığır açıcı olmuştur. Bulgular, yüksek molekülerli PVA tabanlı anot elektrodunun PAA ve PVdF tabanlı muadillerine göre üstün performans sergilediğini ortaya koymuş ve bu da anot üretimi için bağlayıcı teknolojisinde önemli bir ilerlemeyi işaret etmiştir. Benzer şekilde, Phanikumar vd. (2019), PVA bağlayıcıyı Sodyum Aljinat (Na-Alg) ve PVdF bağlayıcılarına karşı, özellikle Lityum Titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) anotları için karşılaştırmalı bir çalışmaya girişmişlerdir. PVA bazlı anot elektrotunun elektrokimyasal performansının, Na-Alg ve PVdF bazlı anotlarından üstün olduğu bulunmuş ve bu durum PVA'nın elektrokimyasal kararlılık ve performans bağlamında etkili bir bağlayıcı malzeme olarak potansiyelini daha da vurgulamıştır. Prosini vd. (2014) tarafından yapılan daha ileri araştırmalar, PVAc'nin katot elektrotları için sulu bir bağlayıcı olarak uygulanmasına, özellikle LiFePO_4 ve Lityum Nikel Mangenez Oksit ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) (Prosini vd., 2015) katotlarına odaklanmıştır. Bu çalışma, PVAc bağlayıcıyı içeren katot elektrotlarının geleneksel Poliviniliden Florür - Hegzafloropropilen (PVdF-HFP) ve Teflon bağlayıcıları kullananlara göre elektrokimyasal üstünlüğünü göstermede etkili olmuştur. PVAc bağlayıcılı katotlar,

gelişmiş elektrokimyasal performans sergilemiş ve PVAc'nin yalnızca geleneksel malzemeler tarafından belirlenen performans standartlarını karşılamakla kalmayıp, onları aşan alternatif bir bağlayıcı olarak uygulanabilirliğini vurgulamıştır.

1.3. Amaç ve Özgün Değer

Tez kapsamındaki birinci çalışmada, FePO_4 'ün grafitte entegre edilmesiyle LIB'lerdeki grafit anotların kapasitesinin artırılmasına yönelik yeni bir yaklaşım incelenmiştir. Bu yenilikçi yöntem, grafitin FePO_4 ile titizlikle harmanlanmasıyla elde edilen kompozit anot malzemesinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu çalışma önemli bir şekilde, literatürde daha önce bildirilmemiş bir metodoloji olan FePO_4 'ün LIB'ler için grafit anotlara doğrudan eklenmesine öncülük etmektedir. Bu yeni kompozitin etkinliğini kapsamlı bir şekilde değerlendirmek için, üretilen elektrotlar çeşitli elektrokimyasal ve malzeme karakterizasyon teknikleri yoluyla kapsamlı analizlere tabi tutulmuştur. Bulamaç karıştırma (slurry mixing) işlemi ile Grafit = ağırlıkça %100, FePO_4 :Grafit = ağırlıkça %2,5:97,5, FePO_4 :Grafit = ağırlıkça %5:95 ve FePO_4 : Grafit = ağırlıkça %7,5:92,5 bazlı anotlar sentezlenerek karşılaştırma yapmak amacıyla Li metaline karşı düğme (coin) tipi yarım hücre (half-cell) şeklinde imal edilerek spesifik kapasitesi, Coulomb verimliliği, kapasite tutma (capacity retention), kapasite değişim performansı (rate performance), döngüsel voltametri (cyclic voltammetry) ve empedans özellikleri gibi elektrokimyasal testleri yapılmıştır. İlgili elektrotlar, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi bir dizi malzeme karakterizasyon yöntemlerine de tabi tutulmuştur. Bu yöntemler, ilgili elektrotların sırasıyla elementel bileşimi ve mikroskobik yüzey morfolojisi hakkında bilgi sağlamıştır. Özellikle FePO_4 :Grafit = ağırlıkça %5:95 kompoziti, yüksek bir deşarj kapasitesi (0,2 C'de 435 mAh/g), üstün döngüsellik (cyclability) (0,2 C'de 200 döngüden sonra 384 mAh/g) ve olağanüstü kapasite değişim performansı (2 C'de 309,4 mAh/g) sağlamıştır. Bir anot malzemesi olarak değerlendirildiğinde, FePO_4 :Grafit = ağırlıkça %5:95 kompozit malzemesinin, LIB'ler için önemli potansiyele sahip yeni bir anot malzemesi olduğu gösterilmiştir.

Tez kapsamındaki ikinci çalışmada, LiFePO_4 'ün Grafit'e entegre edilmesiyle LIB'lerdeki grafit anotların kapasitesinin artırılmasına yönelik yeni bir yaklaşım

incelenmiştir. Bu yenilikçi yöntem, Grafitin LiFePO_4 ile titizlikle harmanlanmasıyla elde edilen kompozit anot malzemesinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu çalışma önemli bir şekilde, literatürde daha önce bildirilmemiş bir metodoloji olan LiFePO_4 'ün LİB'ler için grafit anotlara doğrudan eklenmesine öncülük etmektedir. Bulamaç karıştırma işlemi ile C = %100, LFP:C (LiFePO_4 :Graphite) = %3:97, LFP:C = %6:94 ve LFP:C = %9:91 bazlı anotlar sentezlenerek karşılaştırma yapmak amacıyla Li metaline karşı düğme tipi yarım hücre şeklinde imal edilerek spesifik kapasitesi, Coulomb verimliliği, kapasite tutma, kapasite değişim performansı, döngüsel voltametri ve empedans özellikleri gibi elektrokimyasal testleri yapılmıştır. İlgili elektrotlar EDX ve SEM gibi bir dizi malzeme karakterizasyon yöntemlerine de tabi tutulmuştur. Özellikle LFP:C = %6:94 kompoziti, yüksek bir deşarj kapasitesi (0,2 C'de 437 mAh/g), üstün döngüsellik (0,2 C'de 200 döngüden sonra 385 mAh/g) ve olağanüstü kapasite değişim performansı (2 C'de 311,5 mAh/g) sağlamıştır. Bir anot malzemesi olarak değerlendirildiğinde, LFP:C = %6:94 kompozit malzemesinin, LİB'ler için önemli potansiyele sahip yeni bir anot malzemesi olduğu gösterilmiştir.

Tez kapsamındaki bağlayıcı çalışması, daha önce bilimsel literatürde bildirilmemiş bir yöntem olan grafit anotlar için sulu bağlayıcılar olarak PVA ve PVAc'yi ilk defa kullanan yeni bir yaklaşım sunmaktadır. Bulamaç karıştırma yöntemi kullanılarak üretilen anot elektrotlarının kapsamlı deneysel analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında PVA, PVAc, CMC/SBR ve PVdF bağlayıcıları anotlar sentezlenerek karşılaştırma yapmak amacıyla Li metaline karşı düğme tipi yarım hücre şeklinde imal edilerek spesifik kapasitesi, Coulomb verimliliği, kapasite tutma, kapasite değişim performansı, döngüsel voltametri ve empedans özellikleri gibi elektrokimyasal testleri yapılmıştır. İlgili elektrotlar EDX, SEM ve ıslanabilirlik ölçümleri dahil olmak üzere bir dizi malzeme karakterizasyon yöntemlerine de tabi tutulmuştur. Bu metodolojiler, sırasıyla elektrotların element bileşimi, yüzey morfolojisi ve elektrolit ıslatma yeteneği hakkında ayrıntılı bilgiler sağlamıştır. Özellikle PVA bağlayıcı elektrot, yüksek bir başlangıç deşarj kapasitesi (0,2 C'de 412 mAh/g), üstün döngüsellik (0,2 C'de 200 döngüden sonra 359 mAh/g) ve olağanüstü kapasite değişim performansı (2 C'de 292 mAh/g) sağlamıştır. Sonuç olarak PVA'nın, LİB'ler için alternatif sulu bağlayıcı malzeme olarak önemli bir potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez kapsamında FePO₄/Grafit, LiFePO₄/Grafit kompozit bazlı ve bağlayıcı bazlı yeni malzemelerin etkinliğini kapsamlı bir şekilde değerlendirmek amacıyla üretilen elektrotlar çeşitli elektrokimyasal ve malzeme karakterizasyon teknikleri yoluyla kapsamlı analizlere tabi tutulmuştur. İlgili elektrotlar bulamaç karıştırma işlemi ile sentezlenerek geleneksel muadilleriyle karşılaştırma yapmak amacıyla düğme tipi hücre yapısında imal edilerek spesifik kapasitesi, Coulomb verimliliği, kapasite tutma, kapasite değişim performansı, döngüsel voltametri ve empedans özellikleri gibi elektrokimyasal testleri yapılmıştır. İlgili elektrotlar, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu gibi malzeme karakterizasyon yöntemlerine de tabi tutulmuştur.

2.1. Kullanılan Malzemeler ve Özellikleri

Tez kapsamındaki çalışmalarda, deneysel sonuçların tutarlılığını ve güvenilirliğini sağlamak amacıyla altta özellikleri verilen malzemeler kullanılmıştır.

- i. Doğal Grafit Tozu (GN-818, Gelon, Partikül ebatı: 10 ile 13 µm): Üstün iletkenlik ve stabilite özellikleri nedeniyle seçilen doğal grafit, anot aktif malzemesi olarak kullanılmaktadır. Optimum parçacık boyutuna ve yüksek saflığa sahip grafit, lityum iyon pillerin elektrokimyasal performansını artırmak için gereklidir (Zhang vd, 2006). GN-818 varyantı FePO₄/Grafit kompoziti ve bağlayıcı çalışmalarında kullanılmıştır.
- ii. Yapay Grafit Tozu (NCZ-MT-119/24, Nanochemazone, Partikül ebatı: 1 ile 5 µm): NCZ-MT-119/24 varyantı LFP/C kompozit anot çalışmalarında anot aktif malzemesi olarak kullanılmıştır.
- iii. Demir(III) Fosfat Dihidrat (susuz) Tozu (NCZ-AE-2393-21, Nanochemazone, Parçacık boyutu: 1 ila 5 µm): FePO₄/Grafit çalışmasında, Demir Fosfat (FePO₄) grafit bazlı anoda entegre edilmiştir. FePO₄, lityum iyon pillerdeki hücrenin deşarj kapasitesini arttırdığı bilinen kararlılığı ve yüksek kapasite özellikleriyle ünlüdür (Son vd., 2004; Kim vd., 2007).

- iv. Lityum Demir Fosfat Tozu (NCZ-MN-183/20, Nanochemazone, Parçacık boyutu: 80 ila 100 nm): LFP/C kompozit anot çalışmasında LiFePO₄ (LFP), grafit bazlı anoda entegre edilmiştir.
- v. Poliviniliden Florür (PVdF, Solef 5130, Solvay): Elektrot üretiminde bağlayıcı olarak kullanılan Solvay'den Solef 5130, olağanüstü yapışma özellikleri ve kimyasal stabilitesi nedeniyle seçilmiştir. Bu özellikler elektrotların yapısal bütünlüğünü korumak için hayati öneme sahiptir (Zhong vd., 2021).
- vi. Suda çözünebilen bağlayıcılar olarak; Rokim'den Polivinil alkol (PVA), Akbel Kimya'dan Karboksimetil selüloz (CMC), Anatolia Kimya'dan Stiren-bütadien kauçuk (SBR) ve Smart Kimya'dan Polivinil asetat (PVAc) kullanılmıştır. İlgili bağlayıcılar; çevre dostu olmaları, suda çözünürlükleri ve geleneksel PVdF bağlayıcısına alternatif olma potansiyelleri nedeniyle seçilmiştir.
- vii. Süper P-İletken Karbon Siyahı (Imerys): İletken bir katkı maddesi olarak kullanılan Imerys'in Süper P'si, yüksek iletkenliğiyle bilinen bir karbon siyahı formudur. Bu, pilin genel verimliliği için çok önemli olan elektrotun elektron taşıma (elektronik iletkenlik) yeteneklerini artırmaktadır (Nam vd., 2021).
- viii. N-Metil-2-Pirolidone (NMP, Merck): Elektrot bulamacının hazırlanmasında solvent olarak kullanılan Merck'in NMP'si, düzgün (uniform) bir elektrot karışımı sağlayan etkili çözücülük (solvasyon) özellikleri nedeniyle seçilmiştir (Sliz vd., 2022).

Bu malzemelerin seçiminin ardındaki mantık, batarya performansına bireysel ve kolektif katkıları nedeniyledir. Bu stratejik kombinasyonun, tez konusu çalışmaların keşfetmeyi ve ölçmeyi amaçladığı hipotez olan pil hücre deşarj kapasitesini olumlu yönde etkilemesinin beklenmesidir.

2.2. Elektrotların Sentezi ve Pil Hücrelerin İmalatı

Üretim süreçleri açısından, anot elektrotları, manyetik karıştırma ve ek sonikasyon içeren bir bulamaç karıştırma prosedürü kullanılarak üretilmiştir (Liu vd., 2021b). Bu prosedür, çeşitli formülasyonlarda Grafit, LFP gibi aktif ve bağlayıcı, iletken katkılayıcı gibi inaktif malzeme türlerinin seçilmesini, bu malzemelerin bir bulamaç oluşturmak için bir çözücü (solvent) ile karıştırılmasını, karıştırılmış ilgili bulamacın

hem metalik bakır hem de alüminyum akım toplayıcı folyoların yüzeylerine film aplikatör ile kaplanmasını ve bu yöntemle sentezlenmiş elektrotların kurutma sürecinden sonra haddelenmesi, (perdahlanması, calendring) dahil olmak üzere çeşitli aşamalarını kapsamaktadır. Kurutma işlemiyle elektrot bünyesindeki çözücünün buharlaştırılarak kuru elektrot oluşturulması hedeflenmektedir. Daha sonra elektrotlardaki çözücüsünün buharlaşması sonucu oluşan gözenekliliğin (porozitenin) giderilmesi için haddeleme işlemi yapılmaktadır. Haddeleme, ayrıca, elektrot ile akım toplayıcı arasındaki yapışmayı artırmak için de uygulanmaktadır. Elektrot kaplanmış akım toplayıcılar haddeleme esnasında, dönen bir çift silindir tarafından önceden ayarlanmış hadde basıncı uygulanarak sıkıştırılmaktadır (Ponrouch ve Palacín, 2011; Niri vd., 2022; Zhang vd., 2023; Fernandez-Diaz vd., 2023).

i. FePO₄/Grafit kompozit çalışmasında IKA Universal değirmeni kullanılarak fiziksel karıştırma yoluyla hazırlanan ve bu çalışma için kullanılan anot aktif madde içeriği örnekleri şu şekildedir: Grafit = ağırlıkça %100; FePO₄:Grafit = ağırlıkça %2,5:97,5; FePO₄:Grafit = ağırlıkça %5:95 ve FePO₄: Grafit = ağırlıkça %7,5:92,5. Her bir anot elektrotu Infitek BP-3002-C hassas terazisinde ağırlıkça %90 aktif madde numunesi, %5 Poliviniliden florür (PVdF) bağlayıcı, %5 Süper P iletken karbon katkı maddesi olarak hazırlanmıştır. 7,2 gram aktif madde numunesi, 0,4 gram PVDF ve 0,4 gram iletken karbonun bir cam şişe içerisinde tartılmasıyla toplam 8 gram bulamaç hazırlanmıştır. Bu karışıma 8 ml N-Metil-2-Pirolidon (NMP) ilave edilerek IKA C-MAG HS7 manyetik karıştırıcısında 1 saat karıştırılmıştır. Bunu, daha iyi bir dispersiyon elde etmek için HIELSCHER UP400St ultrasonik karıştırıcısında ilave bir saat karıştırma takip etmiştir. Tüm bulamaçlar daha sonra MSK-AFA-II-VC film kaplayıcısında mikrometre olarak ayarlanabilir EQ-Se-KTQ-250 film aplikatörü kullanılarak 50 µm (mikron) kalınlığında bakır folyo üzerine kaplanmıştır. İlgili elektrotlar 80 °C sıcaklıktaki Thermo Heraeus UT6060 fırınında 8 saat kurutulduktan sonra Gelon GN-MR100H haddeleme cihazında ilgili tüm elektrotlar %10 oranında haddeleme işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan elektrotlar daha sonra düğme pilinin montajı için MSK-T-10 disk kesme aleti ile kesilmiştir. Üretilen anot elektrotları, elektrokimyasal testler için Li metaline karşı yarım-hücre konfigürasyonunda yapılandırılmıştır. İlgili düğme pilin montajı şu aşamalardan oluşmaktadır: negatif (-) bir kasanın (case), bir ara parçanın (spacer), bir yayın (spring), lityum metalin, bir polipropilen bazlı ayırıcının (seperatör) (Celgard 2300), geleneksel elektrolit olarak

50/50 etilen karbonat ve dietil karbonat (EC/DEC) karışımı içinde 1 mikrolitre 1,0 Molariteli (M) lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) tuzu ve daha önce sentezlenmiş ilgili elektrotların herhangi birinin seçilip üst üste yerleştirilerek pozitif (+) kasa ile kapatılması şeklindedir. İlgili düğme tipi yarım hücreli piller daha sonra argon gazıyla doldurulmuş MBraun MB10 Compact eldivenli kabinde (glove-box) MSK-110 pil kapatma aleti (punching tool) kullanılarak kapatılmıştır.

ii. LFP/C kompozit çalışmasında değirmen kullanılarak fiziksel karıştırma yoluyla hazırlanan ve bu çalışma için kullanılan anot aktif madde içeriği örnekleri şu şekildedir: C = %100, LFP:C = %3:97, LFP:C = %6:94 ve LFP:C = %9:91. Her bir anot elektrotu hassas terazisinde ağırlıkça %90 aktif madde numunesi, %5 PVdF bağlayıcı, %5 Süper P iletken karbon katkı maddesi olarak hazırlanmıştır. 7,2 gram aktif madde numunesi, 0,4 gram PVDF ve 0,4 gram iletken karbonun bir cam şişe içerisinde tartılmasıyla toplam 8 gram bulamaç hazırlanmıştır. Bu karışıma 8 ml NMP ilave edilerek manyetik karıştırıcısında 1 saat karıştırılmıştır. Bunu, daha iyi bir dispersiyon elde etmek için ultrasonik karıştırıcısında ilave bir saat karıştırma takip etmiştir. Bulamaç daha sonra film aplikatörü kullanılarak bakır folyo üzerine kaplanmıştır. İlgili elektrotlar 80 °C sıcaklıktaki fırında 8 saat kurutulduktan sonra perdahlama cihazında ilgili elektrotlar perdahlama işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan elektrotlar daha sonra düğme pilinin montajı için disk kesme aleti ile kesilmiştir. Üretilen elektrotlar, elektrokimyasal testler için Li metaline karşı FePO_4 /Grafit çalışmasında olduğu gibi yarım-hücre konfigürasyonunda yapılandırılmıştır.

iii. Bağlayıcı çalışmasında ise suda çözünebilen bağlayıcılar, Polivinil alkol (PVA), Polivinil asetat (PVAc) ve Karboksimetil selüloz/Stiren bütadien kauçuk CMC/SBR (1:1 oranında) kullanan grafit anotlar, N-Metil-2-Pirolidon (NMP) çözücüsü ile Poliviniliden Florür (PVdF)'den oluşan geleneksel grafit bazlı anoda karşı deneysel olarak değerlendirilmiştir. Doğal grafit anot aktif malzemesi olarak kullanılırken, karbon siyahı iletken katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Suda çözünen bağlayıcılar tartılarak ve 8 ml deiyonize su içeren ayrı kaplara aktarılmıştır. PVdF bağlayıcı için ise çözücü olarak NMP kullanılmıştır. Bu karışımlar, dispersiyonların tamamen çözünmesini sağlamak için manyetik karıştırıcı kullanılarak 6 saat karıştırılmıştır. Sonra, daha homojen bir karışım elde etmek için ilgili karışımlar, 1 saat boyunca ultrasonik karıştırmaya tabi tutulmuştur. Dört elektrotun her biri için ağırlıkça 90:5:5

(aktif malzeme, iletken katkı maddesi ve bağlayıcı) formülasyon oranı benimsenmiştir. 7,2 gram grafit, 0,4 gram ilgili bağlayıcılar ve 0,4 gram karbon siyahı içeren toplamda sekizer gramlık dört ayrı bulamaç hazırlanmıştır. PVA, CMC/SBR, PVAc ve PVdF bağlayıcılı dört farklı grafit elektrot, bulamaç karıştırma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. İlgili bulamaçlar, akım toplayıcı görevi gören bakır folyolar üzerine kaplanmıştır. Bu işlem, 50 µm kalınlığa ulaşmak üzere ayarlanmış bir film aplikatörü ve doktor blade yöntemi kullanılmıştır. İlgili elektrotlar 80 °C sıcaklıktaki fırında 24 saat kurutulduktan sonra perdahlama cihazında ilgili elektrotlar perdahlama işlemine tabi tutulmuştur. Elektrotlar daha sonra düğme pil montajına uygun diskler halinde kesilerek argonla dolu bir eldiven kutusunun içine yerleştirilmiştir. Daha sonra üretilen elektrotlar, elektrokimyasal testler için Li metale karşı FePO₄/Grafit çalışmasında olduğu gibi yarım-hücre konfigürasyonunda yapılandırılmıştır.

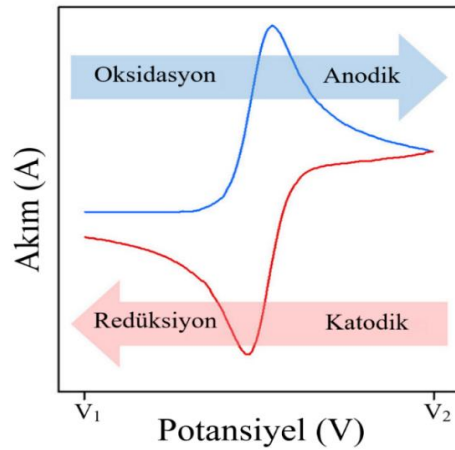
2.3. Malzeme Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Analiz

Bu çalışmalarda elektrot üretiminde kullanılan malzemelerin karakterizasyonuna yönelik kapsamlı bir yaklaşım benimsenmiştir. Morfolojik inceleme için Philips XL 30 SFEG Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM, malzemelerin yüzey yapılarını ve topografyasını mikro ölçekte gözlemlemek için önemli bir araçtır. İlgili teknik, elektrokimyasal performansını ve yapısal bütünlüğünü anlamak için çok önemli olan elektrot yüzeyinin ayrıntılarını ortaya çıkaran yüksek çözünürlüklü görüntüler sağlamaktadır (Bodalbhai ve Brajter-Toth, 1990). Elektrot malzemeleri içindeki element bileşimi ve dağılımı, Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi (EDX) analizi kullanılarak belirlenmiştir. Bu analiz Rigaku EDXRF cihazı kullanılarak yapılmıştır. EDX, örnekte (sample) mevcut olan elementlerin tanımlanmasına ve miktarının belirlenmesine olanak tanıyan güçlü bir element analizi tekniğidir ve elektrot malzemelerinin homojenliğini ve saflığını anlamak için özellikle yararlıdır (Grissa vd., 2018). Optik temas açısını ölçen OCA 15EC gonyometre cihazı kullanılarak farklı bağlayıcılarla anot elektrotlarında ıslanabilirliğin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Hazırlanan elektrotlara deiyonize su kullanılarak oda sıcaklığında ıslanabilirlik testleri uygulanmıştır.

Elektrokimyasal analiz kısmında farklı elektrot malzemelerine sahip yarı hücreli pillerin tipik deşarj/şarj eğrileri (discharge/charge curve), kapasite değişim (rate)

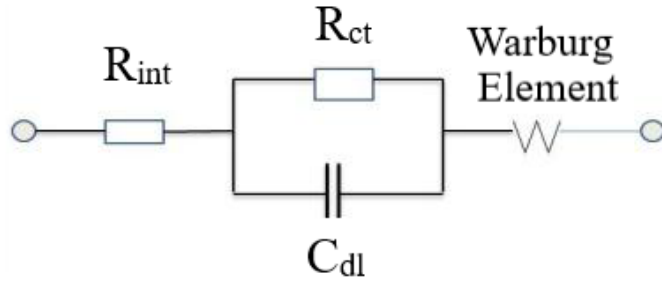
performansı ve çevrim (döngü, cycle) performansı gibi elektrokimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. İlgili elektrotları içeren yarı hücreler için deşarj-şarj akımları dikkatlice ölçülmüş ve şu şekilde bulunmuştur: 0,1 C değeri 35 mA/g'ye, 0,2 C değeri 70 mA/g'ye, 0,5 C değeri 175 mA/g'ye, 1 C değeri 350 mA/g'ye ve 2 C değeri ise 700 mA/g'ye karşılık gelmektedir. Bu testler, tüm yarı hücrelerin karşılaştırmalı analizinde tutarlılık ve güvenilirlik sağlayan aynı test koşulları altında MTI BST8-MA pil analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Test prosedürü, Li/Li⁺ya karşı 0,01 V ila 2,5 V potansiyel aralığında sabit bir akım yoğunluğunda toplam döngü sayısı 200 olarak ayarlanarak titizlikle yürütülen bir galvanostatik deşarj-şarj işlemini içermektedir. Bu yöntem, pilin çeşitli yük koşulları altında kapasitesini ve stabilitesini belirlemek için çok önemlidir (Catenaro ve Onori, 2021). Bu testlere ek olarak Döngüsel Voltametri (CV) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) dahil olmak üzere elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri de kullanılmıştır.

Pil hücresindeki elektrot tepkimelerin dönüşümlü olup olmadığını ve elektrokimyasal redoks reaksiyonu hakkında bilgi edinmek için V1-V2 (Voltaj) aralığında belirli mV/s tarama hızı ile döngüsel voltametri ölçümü yapılmaktadır. Anodik (oksidasyon, yükseltgenme) bölgesinde görülen pik aktif malzemenin deşarj prosesini, katodik (redüksiyon, indirgenme) bölgesinde görülen pik ise ilgili malzemenin şarj prosesini göstermektedir. Şekil 2.1'de CV yöntemi ile elde edilen voltamogram grafiğinde hücrenin akım-potansiyel ilişkisi görülebilmektedir (Kim vd., 2020). Ayrıca ilgili grafikte lityumun kullanılan aktif malzemelerle hangi voltaj değerinde bileşik oluşturduğu da gösterilebilmektedir.



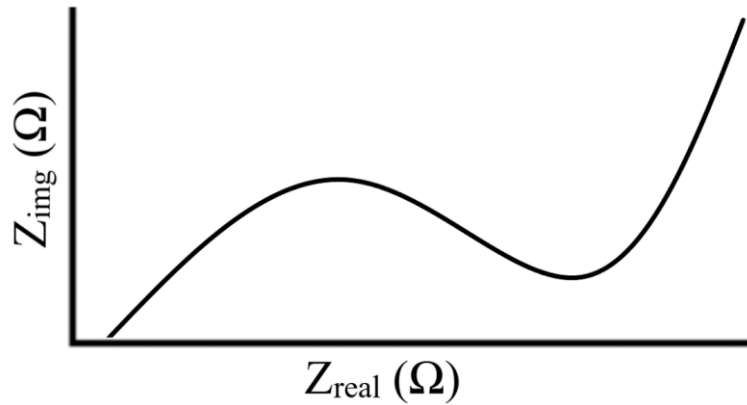
Şekil 2.1. CV'de potansiyel-akım eğrileri.

Empedans spektroskopisi elektrokimyasal sistemleri incelemek için etkili bir tekniktir ve deneysel empedans spektrumuna karşılık gelen eşdeğer devre elemanları kullanılarak modellenenmektedir. Şekil 2.2’de tez kapsamında EIS ölçümleri için kullanılan ve Randles tarafından da önerilen batarya hücre eşdeğer devre modeli mevcuttur. Bu modelde R_{int} ; pil hücresinin iç direnci, R_{ct} ; yük transfer direnci, C_{dl} ; çift katman pseudokapasitesi ve Warburg Elementi ise katı hal difüzyon elemanıdır (Wu ve Bennett, 2012). Tezde, Li^{+} ’nin difüzyon katsayıları da ($D_{Li^{+}}$) EIS ölçümleri ile belirlenmiştir.



Şekil 2.2. Pil hücre modelinin eşdeğer devresi.

Bu yöntem, pil hücresine sinüzoidal voltaj sinyali uygulayarak akım cevabını ölçmeyi içermektedir. Elde edilen verilerle hayali değerlerin gerçek değerlere bağlı olduğu Şekil 2.3’teki gibi Nyquist eğrileri oluşturulabilmektedir (Choi vd., 2020). Görüldüğü üzere Nyquist eğrisi, genellikle bir yarım daireden ve onu takip eden düz bir çizgiden oluşmaktadır.



Şekil 2.3. Tipik bir Nyquist eğrisi.

Alternatif akıma karşı gösterilen toplam dirence empedans denilmekte olup Z ile temsil edilir ve birimi Ohm'dur (Ω). Z 'nin Z_{real} veya Z' ile gösterilen kısmına gerçek direnç, Z_{img} veya Z'' ile gösterilen hayali (sanal) kısmına da reaktans denilmektedir. CV, pil hücrelerinin redoks özelliklerini incelemek için değerli bir teknik iken, EIS ilgili hücrelerin iç direnci ve yük transfer süreçleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır (Yang ve Rogach, 2019). CV ve EIS analizleri Gamry Reference 1000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CV değerlendirmeleri 1,0 mV/sn tarama hızıyla 0,01–2,0 V voltaj aralığında yapılmıştır. EIS bulguları ise 10 mV alternatif akım (AC) voltajı uygulanarak 500 kHz ile 100 mHz frekans aralığında elde edilmiştir.

Bu yöntemlerin hepsi birlikte, ilgili yarı hücreli pillerin elektrokimyasal davranışı ve performans yetenekleri hakkında kapsamlı bir anlayış sunmaktadır. Genel olarak, bu gelişmiş karakterizasyon ve analiz teknikleri, elektrot malzemelerinin pil uygulamalarındaki performanslarını optimize etmek için gerekli olan fizikokimyasal, yapısal, elektriksel, termal ve elektrokimyasal özelliklerinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlamaktadır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında gerçekleştirilen ilk iki çalışma, anot aktif malzemeleri olarak kullanıldığında yüksek termal kararlılığı ve yüksek kapasitesi ile bilinen FePO_4 ve LiFePO_4 'ün çeşitli yüzdelerinin grafit ile entegre edilerek anot elektrotlarının kapasitesinin ve termal dayanıklılığının artırılmasına odaklanmıştır. Bu yaklaşım, ilgili malzemelerin faydalı özelliklerini birleştirmek için bulamaç karıştırma tekniğinden yararlanarak FePO_4 /Grafit ve LiFePO_4 /Grafit kompozit anotların oluşturulmasına yol açmıştır. FePO_4 /Grafit ve LiFePO_4 /Grafit esaslı yeni kompozit malzemelerin etkinliğini kapsamlı bir şekilde değerlendirmek için, sentezlenen elektrotlar çeşitli elektrokimyasal ve malzeme karakterizasyon teknikleri kullanılarak kapsamlı bir analizlere tabi tutulmuştur.

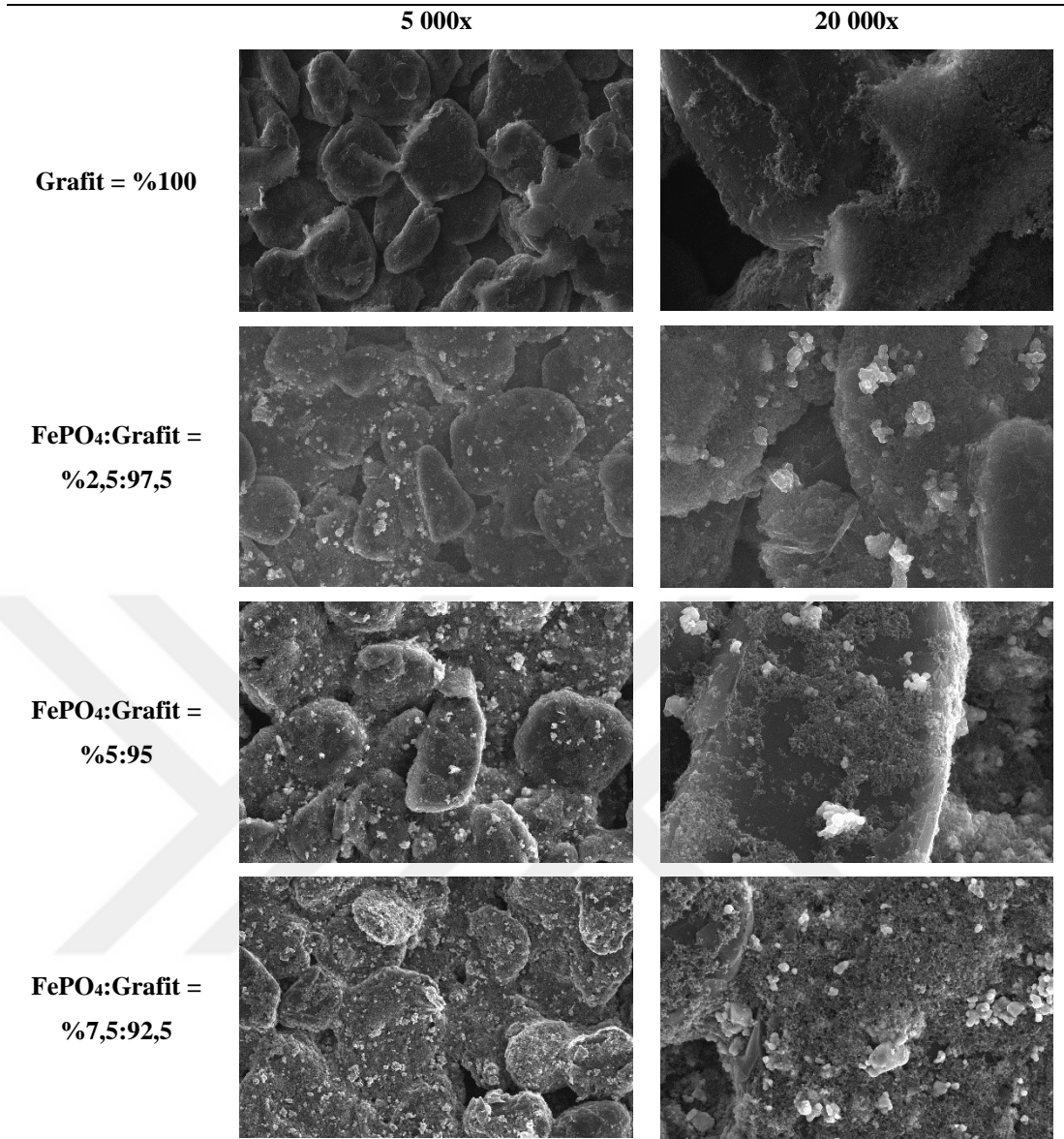
Günümüzde Poliviniliden florür (PVdF), ticari Li-ion piller için anot veya katot elektrot bulamaçlarının hazırlanmasında bağlayıcı malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek maliyetli PVdF bağlayıcısı çözünmesi için genellikle toksik ve çevre dostu olmayan N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücüsüne ihtiyaç duymaktadır. Düşük maliyetli ve toksik olmayan sulu bağlayıcılarla elektrot sentezine geçiş, tamamen sürdürülebilir ve çevre dostu pillerin gerçekleştirilmesine yönelik büyük bir atılım sağlayacağı ortadadır. Bu hususlar ışığında üçüncü çalışmada, yeni suda çözünür bağlayıcılar olarak polivinil alkol (PVA), karboksimetil selüloz/stiren bütadien kauçuk (CMC/SBR) ve polivinil asetat (PVAc) içeren grafit anotlar üretilmiş, analiz edilmiş ve geleneksel PVdF bağlayıcılı grafit anotla karşılaştırılmıştır. İlgili bağlayıcıların performanslarını kapsamlı bir şekilde değerlendirebilmek için sentezlenen elektrotlar çeşitli elektrokimyasal analizlere ve malzeme karakterizasyon tekniklerine tabi tutulmuştur.

Bulgular, FePO_4 /Grafit, LiFePO_4 /Grafit bazlı kompozit ve PVA malzemelerinin lityum-iyon pilleri için enerji yoğunluğu açısından yüksek kapasiteli ve yerli olarak imal edilebilirliği dolayısıyla düşük maliyetli seçenekler olduğunu göstermesinin yanı sıra PVA bazlı bağlayıcının elektrot performansını iyileştirme potansiyelini ortaya koyarak, onu ilgili piller için işlevsel ve çevre dostu suda çözünür bağlayıcı seçeneği haline getirmektedir.

3.1. Demir Fosfat/Grafit Kompozitin Deneysel Sonuçları

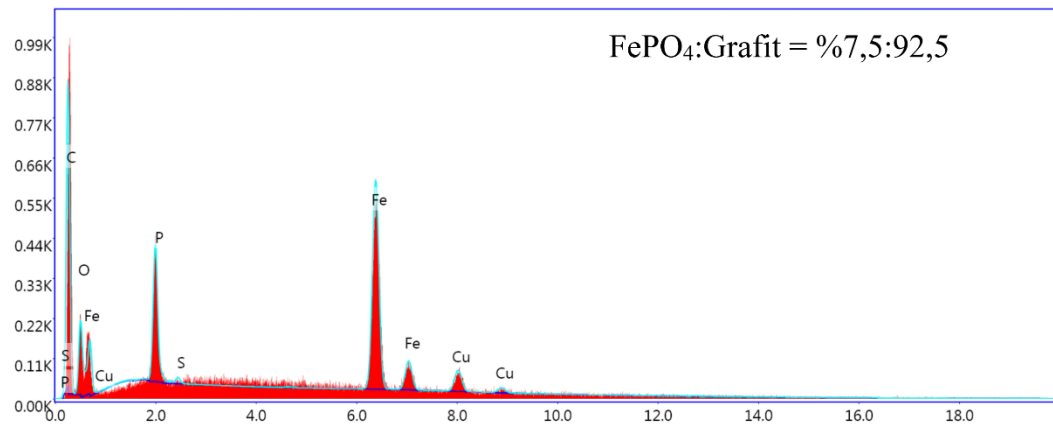
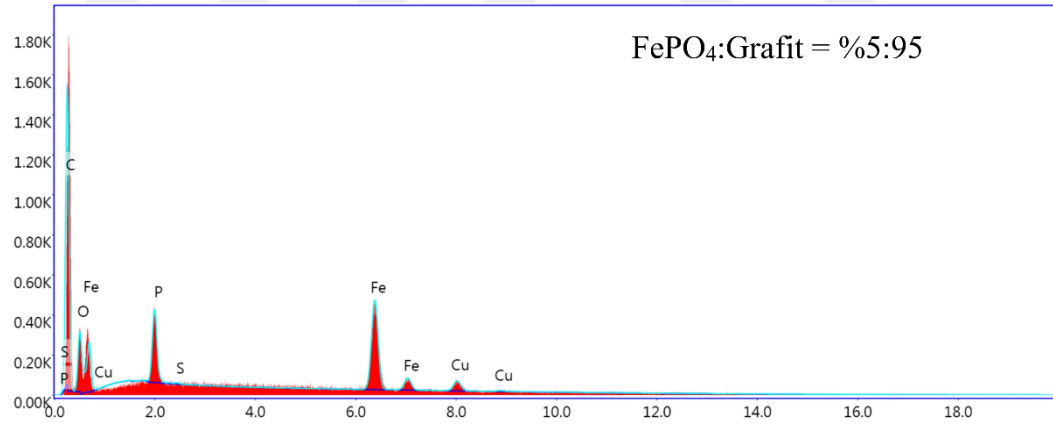
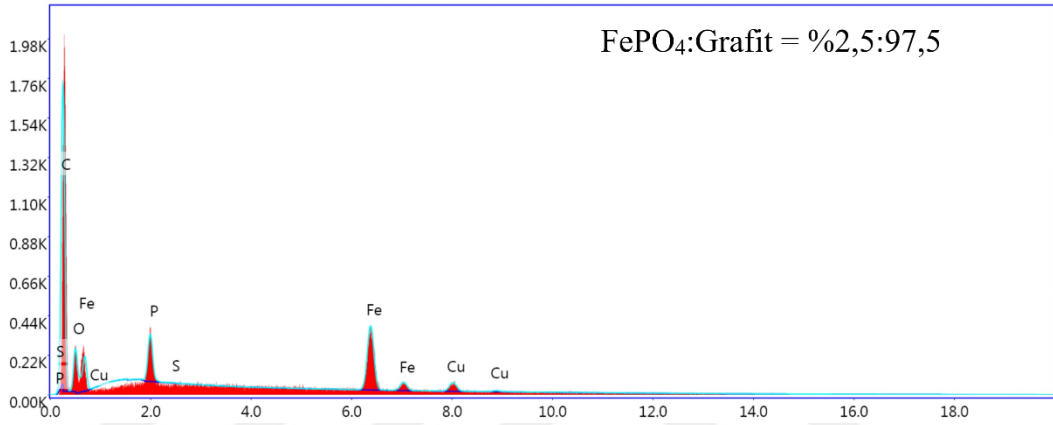
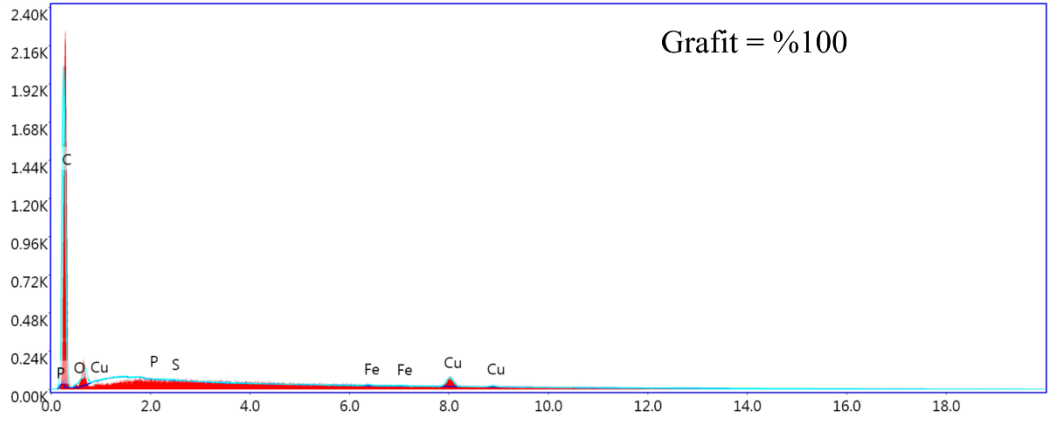
Bu çalışma, lityum iyon pillerde kullanılmak üzere yeni bir anot malzemesinin geliştirilmesine odaklanmıştır. Böylece geleneksel grafitin, yüksek kapasitesi ile bilinen bir demir fosfat malzemesi olan FePO_4 ile bir bulamaç karıştırma prosedürü kullanılarak birleştirilmesinin etkisi araştırılmıştır. Lityum-iyon pillerin anot elektrotları, Grafit = %100, FePO_4 :Grafit = %2,5:97,5, FePO_4 :Grafit = %5:95 ve FePO_4 :Grafit = %7,5:92,5 kombinasyonları şeklinde imal edilmiştir. Bu anotlar morfolojik değerlendirme için SEM ve EDX gibi iki farklı yöntemle kapsamlı bir karakterizasyona tabi tutulmuştur. Elektrokimyasal değerlendirmeler, Grafit elektroduyla karşılaştırıldığında özellikle FePO_4 :Grafit = %5:95 kompozit elektrotunun, %95 Coulomb verimliliğiyle 435 mAh/g'lik en yüksek başlangıç deşarj kapasitesinin yanı sıra 200 çevrimden sonra 70 mA/g'da üstün kapasite tutma özelliğiyle 384 mAh/g'la deşarj kapasitesini koruduğunu ve 700 mA/g'da 309,4 mAh/g'lık kapasite değişim performansı sağladığını göstermiştir (Devlet vd., 2024).

Şekil 3.1'de gösterildiği gibi SEM görüntüleri, ilgili anot elektrotlarının morfolojisi hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır. Grafite FePO_4 eklendiğinde SEM görüntüleri, numunelerin morfolojisinde fark edilir bir heterojen görünümün olmadığını göstermektedir. Bu durum FePO_4 entegrasyonunun malzemenin yapısının tekdüzeliğini bozmadığını göstermektedir. 5 000x olan daha düşük büyütmede gözlemlendiğinde, elektrotların yüzeylerinin pürüzsüz olduğu açıktır. Bu pürüzsüzlük, aktif malzemenin elektrot substratı üzerine uygulanmasını içeren kaplama işleminin etkili ve düzgün bir şekilde yürütüldüğünü göstermektedir. 20 000x olan daha yüksek büyütme altında incelendiğinde görüntüler elektrotun yapısının daha ayrıntılı bir görünümünü sunmaktadır. Standart grafit bazlı elektrot olan birinci elektrotun karakteristik grafit yapısını koruduğu görülmektedir. Bu yapı, pilin çalışması sırasında verimli iyon taşınmasına izin verdiği için çok önemlidir. Diğer kompozit elektrotlarda, SEM görüntüleri FePO_4 partiküllerinin grafit yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Bu homojen dağılım önemlidir çünkü FePO_4 'ün elektrot boyunca eşit şekilde dağılmasını sağlamakta ve potansiyel olarak pilin genel elektrokimyasal performansını artırmaktadır. FePO_4 'ün grafit yapı içindeki düzgün dağılımı, elektrot üretim işlemi sırasında kullanılan etkili karıştırma ve kaplama tekniklerine bağlanabilir.



Şekil 3.1. Anotların SEM görüntüleri.

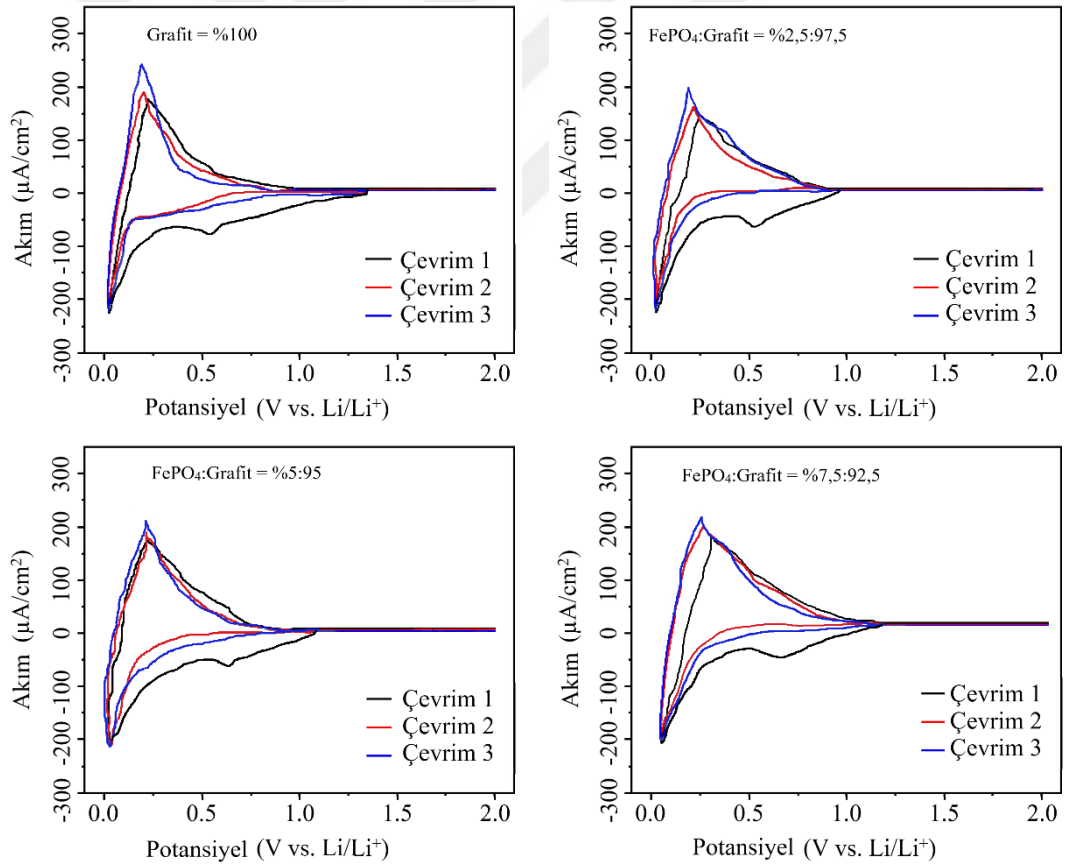
EDX analizi, Şekil 3.2'de gösterildiği gibi ilgili anotların ağırlıkça karşılaştırmalı elementel bileşimini sağlamıştır. EDX, SEM ile birlikte kullanılan bir kimyasal mikroanaliz tekniğidir. Bu yöntemde element bileşimini karakterize etmek için, elektron ışını bombardımanı sırasında numuneden yayılan X ışınları tespit edilmektedir. Görüldüğü gibi, grafit anot öncelikle yüksek bir Karbon (C) içeriğinden (ağırlıkça %93,73) ve ardından daha küçük bir oranda Oksijenden (O) (ağırlıkça %4,86) oluşmaktadır. Fosfor (P) (%0,01) ve Demir (Fe) (%0,09) gibi elementler bu anotta neredeyse yok denecek kadar azdır. Buna karşılık, FePO₄/Grafit kompozit anotlar, sırasıyla C içeriğinde azalma (ağırlıkça %90,59; 86,14 ve 80,21) ve O içeriğinde artış (ağırlıkça %5,45; 6,49 ve 8,43) sergilemektedir.



Şekil 3.2. Anotların EDX sonuçları.

Daha da önemlisi, bu anotlar sırasıyla artan P (ağırlıkça %1,02; 2,42 ve 3,63) ve Fe'nin (ağırlıkça %2,07; 4,02 ve 6,56) varlığını göstermektedir, bu da FePO₄ eklenmesinden dolayı kimyasal bileşimde önemli bir değişikliğe işaret etmektedir. Kükürt (S) içeriği (ağırlıkça %0,01, 0,01, 0,02 ve 0,02) ve Bakır (Cu) içeriği (ağırlıkça %1,30; 0,86; 0,91 ve 1,15) tüm anotlarda sırasıyla çok düşük kalmaktadır. Bu sonuçlar, FePO₄ bileşiğinin ana bileşenleri olan Fe, P ve O'nun belirgin varlığıyla karakterize edilen FePO₄/Grafit kompozit anotların standart grafit bazlı anottan farklı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla kimyasal bileşimdeki bu değişiklikler elektrokimyasal performansı etkilemektedir; bu da FePO₄/Grafit kompozit anotların grafit bazlı olana kıyasla farklı özellikler sunduğunu göstermektedir.

Şekil 3.3'teki CV deneylerinde, ilgili anotlara sahip Li⁺ iyonlarının elektrokimyasal davranışı, 1,0 mV/s tarama hızıyla 0,01–2,0 V voltaj aralığında değerlendirilmiştir.



Şekil 3.3. Anotların döngüsel voltamogramları.

İlgili anotlar için CV eğrilerindeki iki belirgin redoks tepe noktası interkalasyon/deinterkalasyon sürecini göstermektedir. Li⁺ iyonları, CV eğrilerinde gösterildiği gibi ilgili anotlara pürüzsüz bir şekilde kolaylıkla girip çıkabilmektedir.

Grafit, FePO₄:Grafit = %2,5:97,5, FePO₄:Grafit = %5:95 ve FePO₄:Grafit = %7,5:92,5 bazlı anotlar için anodik taramasında Li⁺ iyonlarının deinterkalasyon (ekstraksiyon) voltaj değerleri farklı çevrimlerde sırasıyla 0,2–0,26; 0,22–0,29; 0,24–0,31 ve 0,27–0,35 V arasında değişirken; katodik taramasında Li⁺ iyonlarının interkalasyon (eklenme, insertion) voltaj değerleri sırasıyla 0,13; 0,15; 0,19 ve 0,23 V'dur. Ayrıca, Katı Elektrolit Arayüzey (Arafaz) (Solid Electrolyte Interphase, SEI) film oluşumlarıyla ilişkili büyük tepeler, ilgili anotlar için sırasıyla yaklaşık 0,56; 0,6; 0,65 ve 0,68 V'da birinci çevrim katodik taramasında gözlemlenmektedir. Pillerin ilk şarj/deşarj döngüsü sırasında anot elektrotu yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon sonucu elektrolitte kullanılan tuzlar ve Li⁺ iyonları içeren SEI koruyucu katmanı (tabaka, film) oluşmaktadır (Warner, 2019). İlgili anotlarda güçlü ve örtüşen deinterkalasyon ve interkalasyon tepeleri görülebilmekte olup ilgili durum iyi bir geri dönüşümlülüğü (tersinirliği, reversibility, tekrar şarj-deşarj edilebilirliği) göstermektedir.

Elektrot malzemelerinin arayüz özellikleri, direnç, kapasitans ve SEI film (katmanı) oluşumu gibi elektrokimyasal davranış özellikleri EIS yardımıyla incelenebilmektedir (Zabara vd., 2024). Şekil 3.4'te, Grafit, FePO₄:Grafit = %2,5:97,5, FePO₄:Grafit = %5:95 ve FePO₄:Grafit = %7,5:92,5 bazlı elektrotların ilk ve 3. çevrimlerden sonraki empedans spektroskopisi Nyquist eğrileri şeklinde gösterilmektedir. Tüm elektrotların başlangıç çevrimlerindeki grafiklerdeki çizgilerde, elektrokimyasal kinetik ve difüzyon süreçlerini gösteren bir kuyruk ve yarım daire bulunmaktadır. Çizelge 3.1'de ilgili anotların farklı çevrimlerdeki empedans parametreleri verilmiştir. İlgili parametreler ve ilgili parametrik değerler kullanılarak EIS grafiklerin çizimleri, tezin Materyal ve Yöntem kısmında açıklanan batarya hücre eşdeğer devre modeliyle gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç çevrimlerine ait bulgular, Grafit esaslı anotlu hücrenin, FePO₄:Grafit = %2,5:97,5, FePO₄:Grafit = %5:95 ve FePO₄:Grafit = %7,5:92,5 esaslı anotlu hücelere göre sırasıyla 1,49 Ω, 1,56 Ω, 1,61 Ω ve 1,67 Ω ile daha düşük hücre iç direncine sahip olduğunu göstermektedir. FePO₄:Grafit = %7,5:92,5 elektrotu, başlangıç çevrimleri içerisinde 129,5 Ω ile en düşük yük transfer direncine sahipken, bunu sırasıyla 132,4 Ω ile FePO₄:Grafit = %5:95, 136,7 Ω ile FePO₄:Grafit = %2,5:97,5 ve 137,9 Ω ile Grafit elektrotu takip etmektedir. Başlangıç çevrimlerde kompozit anotların kapasitansının Grafit anottan daha yüksek olduğunu gösterecek şekilde FePO₄:Grafit = %7,5:92,5, FePO₄:Grafit = %5:95, FePO₄:Grafit = %2,5:97,5 ve Grafit bazlı

anotların çift katmanlı pseudokapasitesi sırasıyla 5.25×10^{-6} F, 5.13×10^{-6} F, 5.08×10^{-6} F ve 5.03×10^{-6} F olarak bulunmuştur.

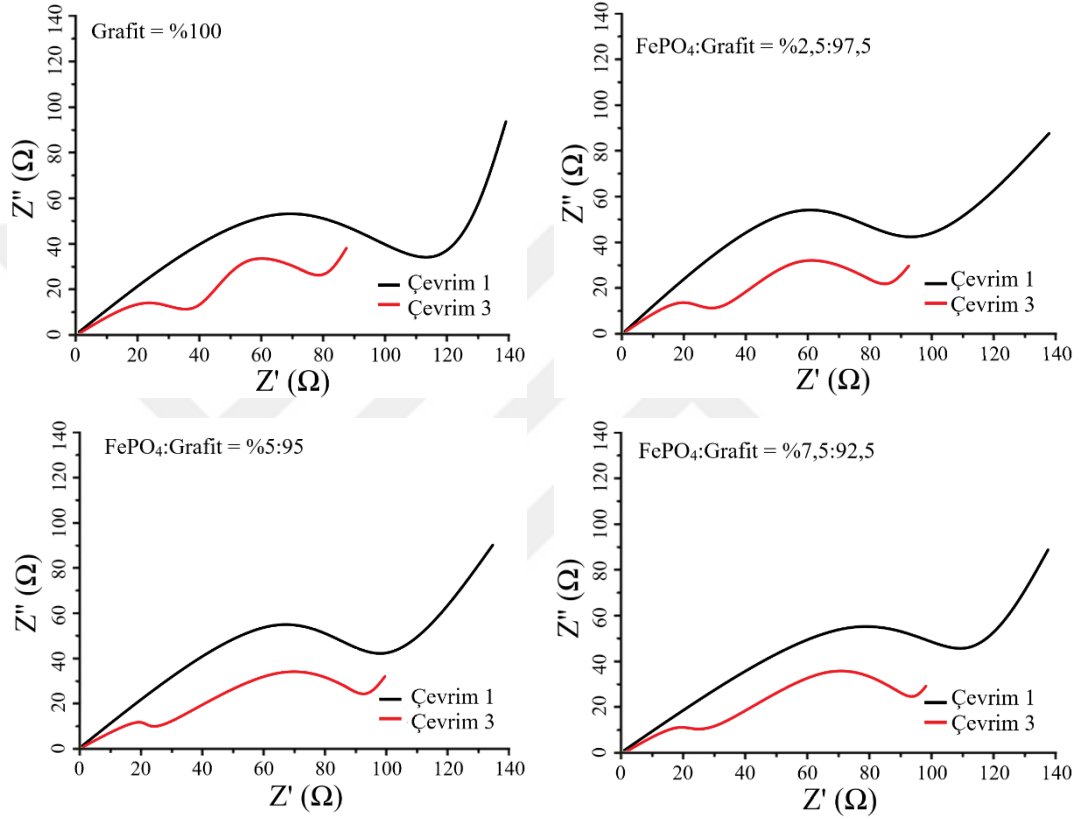
Çizelge 3.1. Anotların empedans parametreleri.

Elektrot	Parametre	Çevrim 1	Çevrim 3
Grafit = %100	$R_{int} (\Omega)$	1,49	2,03
	$R_{ct} (\Omega)$	137,9	135,7
	$C_{dl} (F)$	$5,03 \times 10^{-6}$	$5,09 \times 10^{-6}$
FePO ₄ :Grafit = %2,5:97,5	$R_{int} (\Omega)$	1,56	2,11
	$R_{ct} (\Omega)$	136,7	132,6
	$C_{dl} (F)$	$5,08 \times 10^{-6}$	$5,16 \times 10^{-6}$
FePO ₄ :Grafit = %5:95	$R_{int} (\Omega)$	1,61	2,14
	$R_{ct} (\Omega)$	132,4	130,2
	$C_{dl} (F)$	$5,13 \times 10^{-6}$	$5,19 \times 10^{-6}$
FePO ₄ :Grafit = %7,5:92,5	$R_{int} (\Omega)$	1,67	2,19
	$R_{ct} (\Omega)$	129,5	127,3
	$C_{dl} (F)$	$5,25 \times 10^{-6}$	$5,27 \times 10^{-6}$

3'üncü döngüden sonra, dört ayrı hücrenin her birinde iki yarım daire oluşmuştur. Yüksek frekans ucundaki küçük yarım dairenin varlığı, ilgili anot elektrotunda SEI katmanının oluştuğunun göstergesidir. Grafite, FePO₄:Grafit = %2,5:97,5, FePO₄:Grafit = %5:95 ve FePO₄:Grafit = %7,5:92,5 bazlı anotlarda hücre iç direnci 3'üncü çevrimden sonra sırasıyla 2,03 Ω , 2,11 Ω , 2,14 Ω ve 2,19 Ω olarak bulunmuştur. FePO₄:Grafit = %7,5:92,5, FePO₄:Grafit = %5:95, FePO₄:Grafit = %2,5:97,5 ve Grafite bazlı anotların yük (şarj) transfer dirençleri 3'üncü çevrimden sonra sırasıyla 127,3 Ω , 130,2 Ω , 132,6 Ω ve 135,7 Ω olarak bulunmuştur. FePO₄:Grafit = %7,5:92,5, FePO₄:Grafit = %5:95, FePO₄:Grafit = %2,5:97,5 ve Grafite bazlı anotların çift katmanlı pseudokapasiteleri 3'üncü çevrimden sonra sırasıyla $5,27 \times 10^{-6}$ F, $5,19 \times 10^{-6}$ F, $5,16 \times 10^{-6}$ F ve $5,09 \times 10^{-6}$ F olarak bulunmuştur.

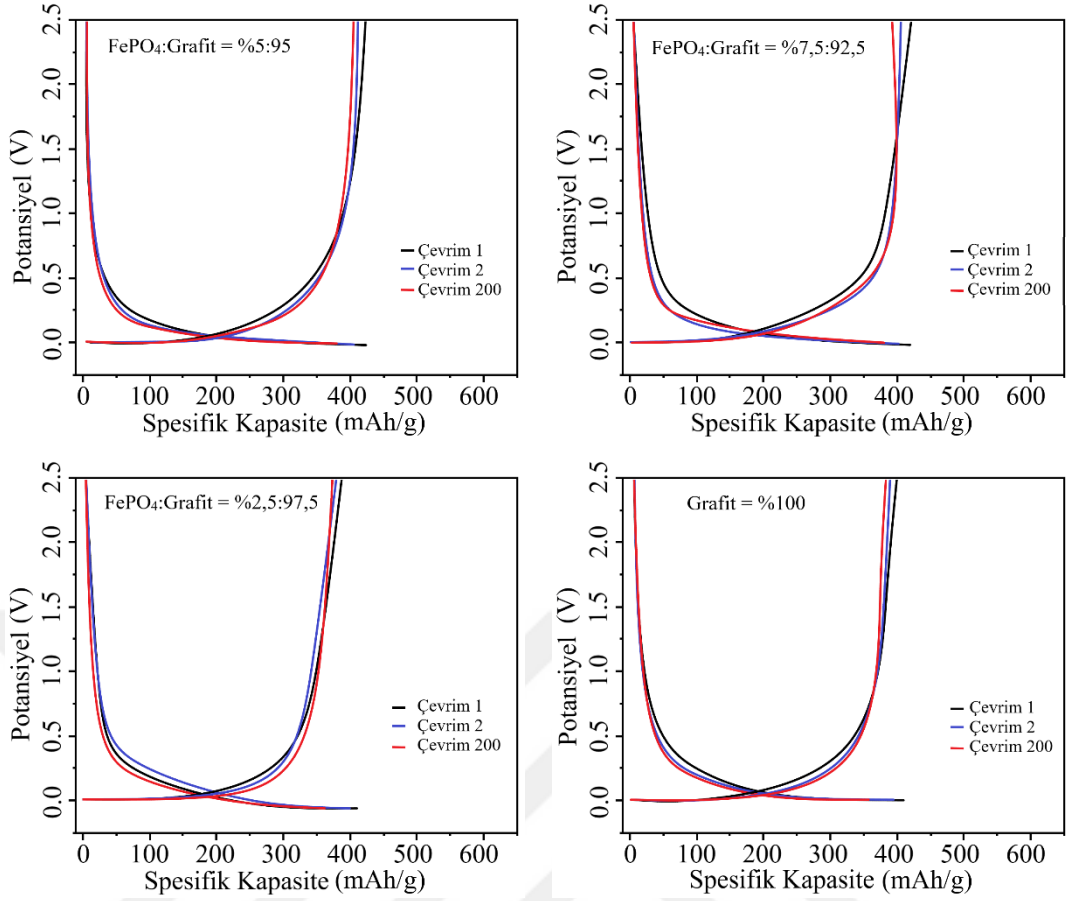
FePO₄'ün iletkenliği Grafite'ye göre daha düşük olduğundan, kompozit elektrotlu hücrelerde R_{int} değerleri ilk ve üçüncü çevrimlerden sonra Grafite elektrotlu hücrelere göre daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca SEI katmanının oluşumu nedeniyle de tüm hücrelerin R_{int} değerleri 3'üncü döngüden sonra ilk döngülere göre daha yüksek olmuştur. FePO₄'ün parçacık boyutu (1 ila 5 μ m) Grafitten (10 ila 13 μ m) daha küçük olduğundan, kompozit elektrotlu hücreler, Grafite elektrotlu hücrelere kıyasla ilk ve

3'üncü çevrimde daha küçük yük transfer dirençlerine ve daha yüksek kapasitanslara sahip olmuştur. Daha küçük R_{ct} değerleri ise $FePO_4$ 'ün Grafitte aktif malzeme katkısı olarak kullanılmasının hızlı elektrokimyasal reaksiyonları kolaylaştırdığını göstermektedir. EIS sonuçları, bu tez çalışması kapsamında anot içerisindeki $FePO_4$ yüzdesinin artırılmasının hücrenin R_{int} ve C_{dl} değerlerinde artışa, R_{ct} değerlerinde ise azalmaya neden olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.4. Anotların Nyquist eğrileri.

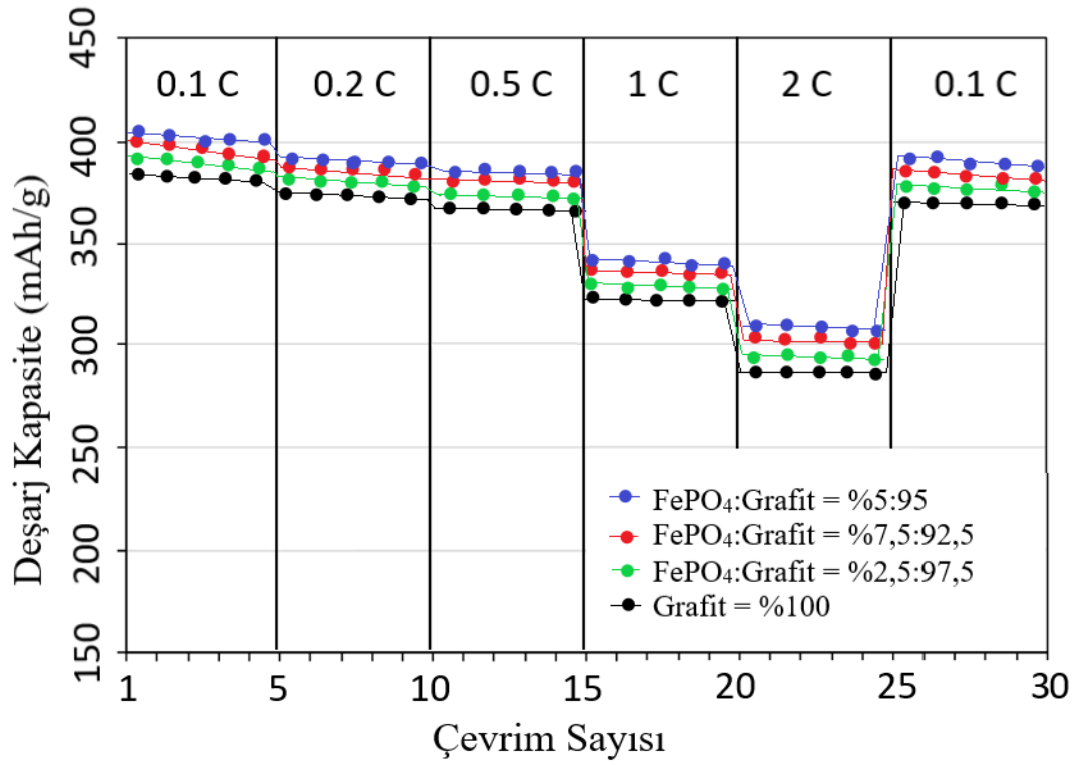
Şekil 3.5'de 0,2 C (70 mA/g) akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ilgili yarı hücreler için deşarj/şarj eğrilerini gösterilmektedir. Farklı kapasitelerin yanı sıra, tüm elektrotların tipik deşarj/şarj eğrileri, Li/Li⁺ya karşı 0,01–2,5 V arasındaki voltaj aralıklarında benzer bir plato göstermektedir. Ölçülen 1'inci, 2'inci ve 200'üncü döngü deşarj/şarj kapasiteleri $FePO_4$:Grafit = %5:95 elektrotu için 435/417, 412/391 ve 384/382 mAh/g; $FePO_4$:Grafit = %7,5:92,5 elektrotu için 429/407, 403/385 ve 376/374 mAh/g; $FePO_4$:Grafit = %2,5:97,5 elektrotu için 414/381, 401/373 ve 364/362 mAh/g ve Grafit = %100 elektrotu için ise sırasıyla 409/371, 397/361 ve 357/356 mAh/g olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.5. Anotların deşarj/şarj eğrileri.

İlgili yarı hücreler söz konusu olduğunda, başlangıç döngüleri deşarj için 435, 429, 414, 409 mAh/g ve şarj için 417, 407, 381, 371 mAh/g spesifik kapasiteler göstermektedir; bu da ilgili elektrotlar için sırasıyla %95, %94, %92, %90 başlangıç Coulomb verimliliğine karşılık gelmektedir. İlk döngüdeki bu yüksek verimlilik, FePO₄/Grafite kompozit anotlar için enerji depolama ve verimlilik açısından umut verici bir başlangıca işaret etmektedir. Bu yüksek kapasite değerleri, ilgili kompozit anotların grafit anottan daha fazla enerji depolayabildiğini göstermektedir. Ayrıca ağırlıkça %5 FePO₄ karıştırılmış grafit elektrotun, diğer elektrotlar arasında en yüksek spesifik kapasiteyi ve Coulombic verimliliği sağladığını da göstermektedir.

Şekil 3.6'da, ilgili anot elektrotlarının 5 döngü sonrasında kapasite değişim performansını (rate performance) ve geri kazanım kapasitelerini gösterilmektedir.

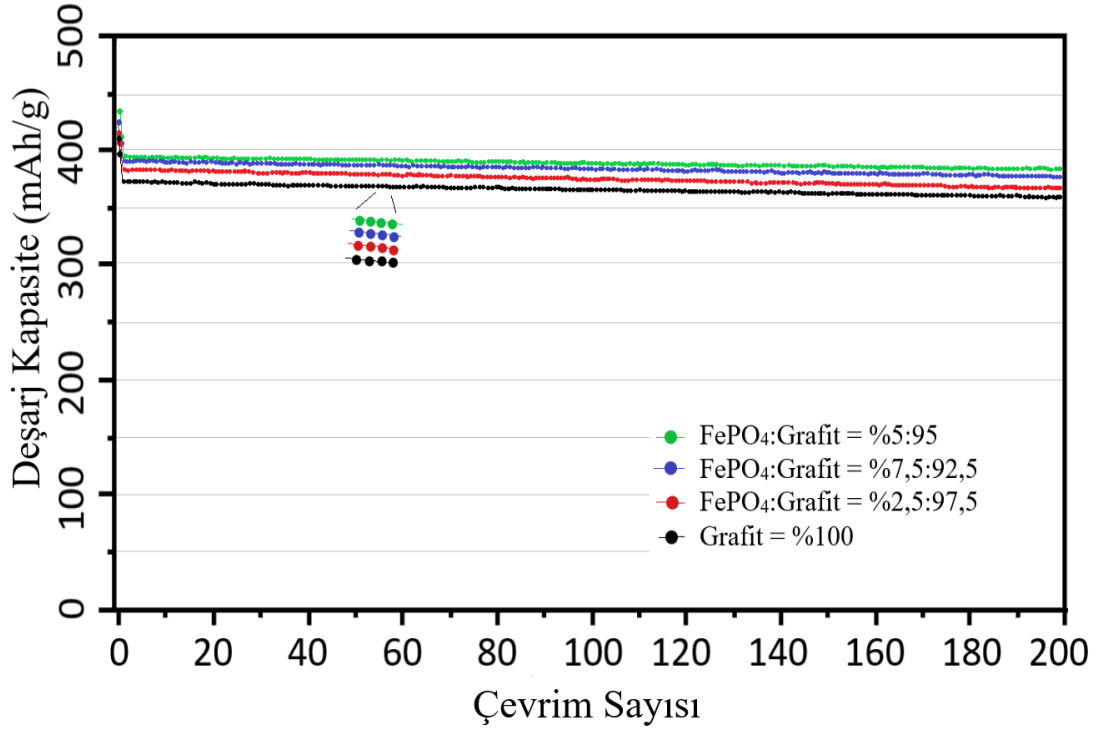


Şekil 3.6. Anotların kapasite değişim performansı.

FePO₄:Grafit = %5:95 kompozit anodun spesifik kapasiteleri 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C ve 0,1 C akım yoğunluklarında sırasıyla 403,1; 385,2; 379,1; 347,2; 309,4 ve 395,5 mAh/g'dır. FePO₄:Grafit = %7,5:92,5 kompozit anodun 0,1; 0,2; 0,5; 1, 2 ve yine 0,1 C akım yoğunluklarında spesifik kapasiteleri sırasıyla 393,2; 380,2; 371,3; 341,3; 302,6 ve 382,1 mAh/g'dır. FePO₄:Grafit = %2,5:97,5 kompozit anot için ilgili akım yoğunluklarındaki spesifik kapasiteleri sırasıyla 375,3; 370,3; 363,6; 332,3 ve 292,8 mAh/g olarak kaydedilmiştir ve 0,1 C'lik düşük akım yoğunluğuna geri döndüğünde ise spesifik kapasitesi tekrar 373 mAh/g'ye yükselmiştir. Grafitelektrot için çeşitli akım yoğunluklarında (0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C ve 2 C) gözlemlenen spesifik kapasiteler sırasıyla 371,1; 368,2; 357,9; 321,3 ve 287,3 mAh/g'dır. Özellikle akım yoğunluğu 0,1 C'ye döndüğünde ise spesifik kapasitesi 368,8 mAh/g'ye kadar bir geri kazanım göstermektedir. Bu sonuçlar, tüm elektrotların daha yüksek akım yoğunluklarında strese maruz kaldıktan sonra kapasitelerini yeniden kazanma yeteneğini göstermektedir. Aynı zamanda ilgili kompozit anotların grafit anottan daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduklarını ve değişen akım yükleri altında bile performans verimliliklerini korudukları görülebilmektedir. Bununla birlikte geri kazanım oranı (recovery rate) FePO₄:Grafit = %5:95 kompozit anodunun diğer tüm

elektrotları geride bırakan olağanüstü kapasite değişim performansının da göstergesidir.

Şekil 3.7’de 0,01–2,5 V voltaj aralığında 0,2 C (70 mA/g) akım yoğunluğunda ilgili dört elektrot arasındaki döngü performansı karşılaştırılmaktadır.



Şekil 3.7. Anotların çevrim performansı.

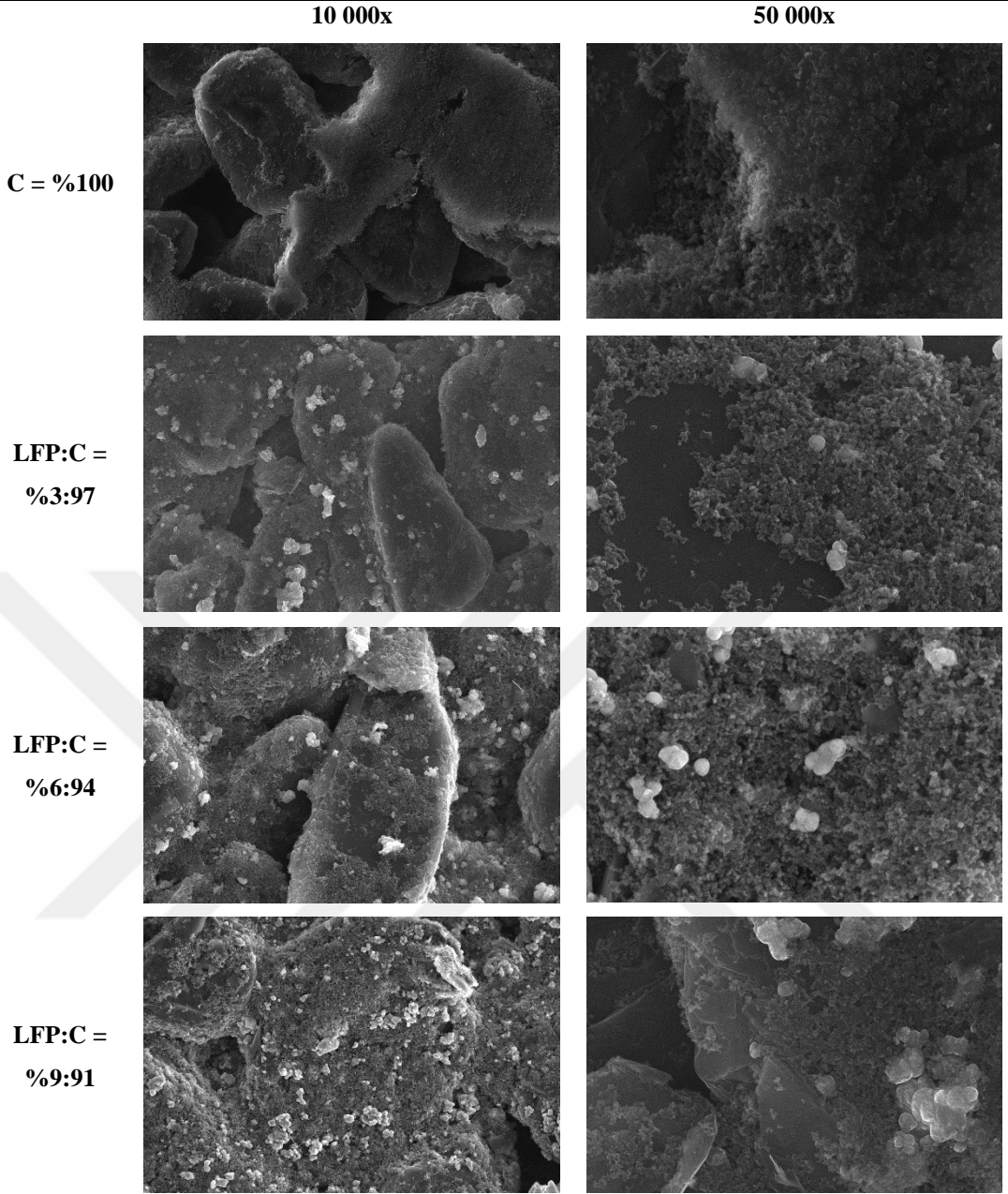
200 döngüden sonra, FePO₄:Grafite = %5:95, FePO₄:Grafite = %7,5:92,5, FePO₄:Grafite = %2,5:97,5 ve Grafit elektrotların elde edilen deşarj kapasiteleri sırasıyla 384, 376, 364 ve 357 mAh/g'dır. Bu sonuçlar, grafitin teorik kapasitesine (372 mAh/g) göre ilgili elektrotların sırasıyla %103, %101, %97 ve %95 kapasite koruması/tutması (capacity retention) sağladığını göstermektedir. Böylece ağırlıkça %5 FePO₄ karıştırılmış grafit elektrotun, diğer tüm elektrotlar arasında en yüksek deşarj kapasitesi ve kapasite tutma özelliği sağladığı gösterilmiştir.

Bu bulgular, özellikle FePO₄:Grafite = %5:95 kompozit anot elektrodunun iyileştirilmiş elektrokimyasal performansını vurgulamaktadır ve bu da ilgili kompozitin geleneksel grafit bazlı elektroda kıyasla lityum iyon pil uygulamaları için daha enerji yoğun ve verimli bir opsiyonu haline getirmektedir.

3.2. Lityum Demir Fosfat/Grafit Kompozitin Deneysel Sonuçları

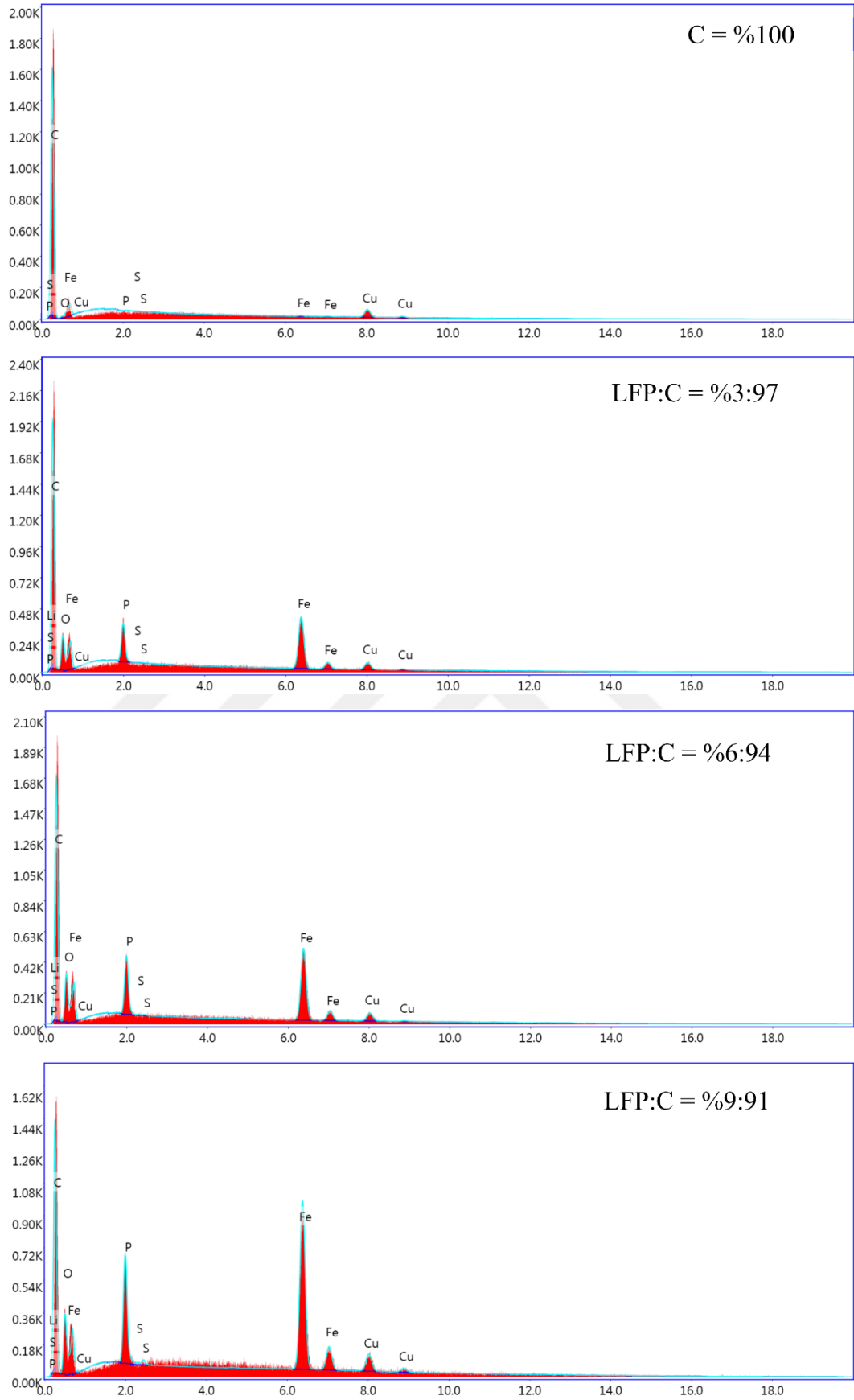
Bu çalışma, modern enerji depolama teknolojilerinin ana bileşeni olan lityum iyon pillerde kullanılmak üzere yeni bir anot malzemesinin geliştirilmesine odaklanmıştır. Böylece geleneksel grafitin (C), lityum demir fosfat malzemesi olan LiFePO_4 (LFP) ile bir bulamaç karıştırma prosedürü kullanılarak birleştirilmesinin etkisi araştırılmıştır. Lityum-iyon pillerin temel bileşenleri olan anot elektrotları, C = %100, LFP:C = %3:97, LFP:C = %6:94 ve LFP:C = %9:91 kombinasyonları şeklinde imal edilmiştir. Bu anotlar morfolojik değerlendirme için SEM ve EDX gibi iki farklı yöntemle kapsamlı bir karakterizasyona tabi tutulmuştur. İlgili elektrotlar karşılaştırma yapmak amacıyla Li metaline karşı düğme tipi yarım hücre şeklinde imal edilerek spesifik kapasitesi, Coulomb verimliliği, kapasite tutma, kapasite değişim performansı, döngüsel voltametri ve empedans özellikleri gibi elektrokimyasal testleri de yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen bulgular anotların performansını ve stabilitesini anlamada çok önemlidir.

Şekil 3.8'de gösterildiği gibi SEM görüntüleri, ilgili anot elektrotlarının morfolojisi hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır. Grafite LiFePO_4 eklendiğinde SEM görüntüleri, numunelerin morfolojisinde fark edilir bir heterojen görünümün olmadığını göstermektedir. Bu durum, LiFePO_4 entegrasyonunun malzemenin yapısının tekdüzeliğini bozmadığını göstermektedir. 10 000x olan daha düşük büyütmede gözlemlendiğinde, elektrotların yüzeylerinin pürüzsüz olduğu açıktır. Bu pürüzsüzlük, aktif malzemenin elektrot substratı üzerine uygulanmasını içeren kaplama işleminin etkili ve düzgün bir şekilde yürütüldüğünü göstermektedir. 50 000x olan daha yüksek büyütme altında incelendiğinde görüntüler elektrotun yapısının daha ayrıntılı bir görünümünü sunmaktadır. Standart grafit bazlı elektrot olan birinci elektrotun karakteristik grafit yapısını koruduğu görülmektedir. Bu yapı, pilin çalışması sırasında verimli iyon taşınmasına izin verdiği için çok önemlidir. Diğer kompozit elektrotlarda, SEM görüntüleri LiFePO_4 partiküllerinin grafit yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Bu homojen dağılım önemlidir çünkü FePO_4 'ün elektrot boyunca eşit şekilde dağılmasını sağlamak ve potansiyel olarak pilin genel elektrokimyasal performansını artırmaktadır. FePO_4 'ün grafit yapı içindeki düzgün dağılımı, elektrot üretim işlemi sırasında kullanılan etkili karıştırma ve kaplama tekniklerine bağlanabilir.



Şekil 3.8. Elektrotların SEM görüntüleri.

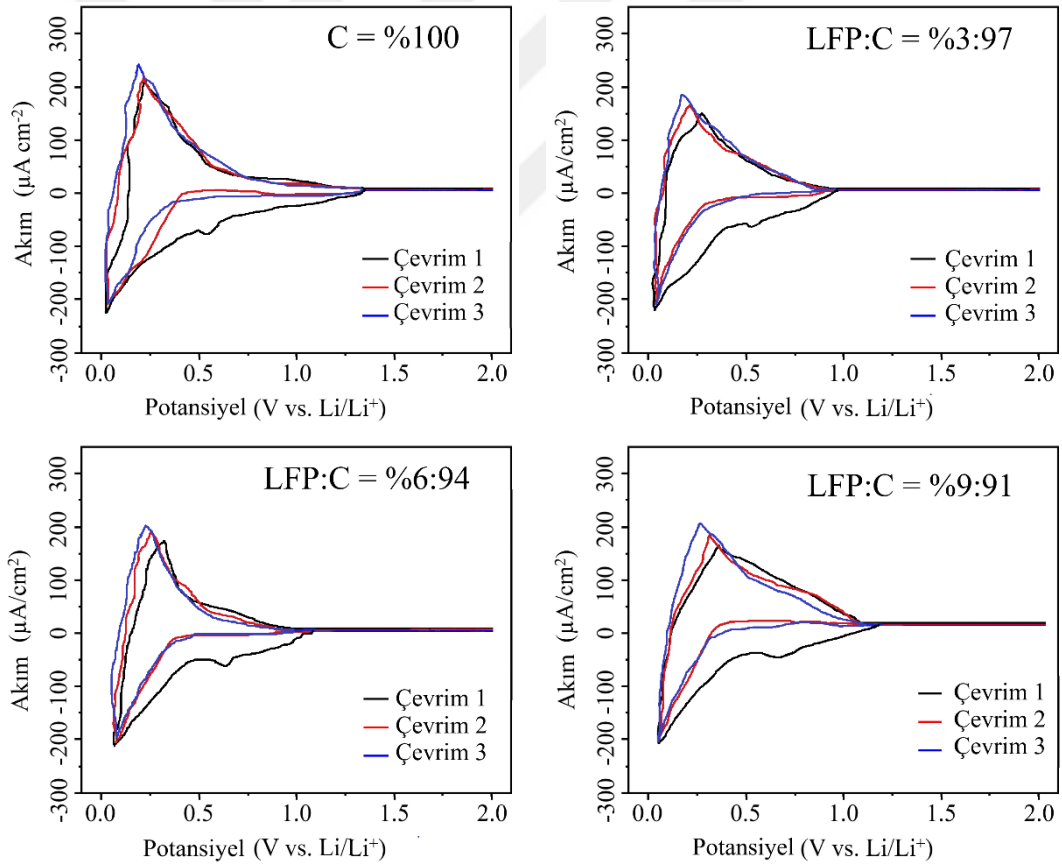
EDX analizi, Şekil 3.9'da gösterildiği gibi ilgili anotların ağırlıkça karşılaştırmalı elementel bileşimini sağlamıştır. Görüldüğü gibi, grafit anot öncelikle yüksek bir Karbon (C) içeriğinden (ağırlıkça %94,1) ve ardından daha küçük bir oranda Oksijenden (O) (ağırlıkça %4,6) oluşmaktadır. Fosfor (P) ve Demir (Fe) gibi elementler bu anotta neredeyse yok denecek kadar azdır. Buna karşılık, LFP/C kompozit anotlar, sırasıyla C içeriğinde azalma (ağırlıkça %83,3; 75,8 ve 67,9) ve O içeriğinde artış (ağırlıkça %7,4; 11,3 ve 13,6) sergilemektedir.



Şekil 3.9. Elektrotların EDX sonuçları.

Daha da önemlisi, bu anotlar sırasıyla artan Li (%1,9; 2,7 ve 3,5), P (ağırlıkça %1,6; 2,3 ve 3,4) ve Fe'nin (ağırlıkça %4,9; 6,7 ve 10,3) varlığını göstermektedir, bu da LiFePO_4 eklenmesinden dolayı kimyasal bileşimde önemli bir değişikliğe işaret etmektedir. Tüm anotlarda Kükürt (S) içeriği neredeyse yok denecek kadar azdır. Bakır (Cu) içeriği (ağırlıkça %1,2; 0,8; 1,1 ve 1,2) tüm anotlarda sırasıyla çok düşük kalmaktadır. Bu sonuçlar, LiFePO_4 bileşiğinin ana bileşenleri olan Li, Fe, P ve O'nun belirgin varlığıyla karakterize edilen LFP/C kompozit anotların standart grafit bazlı anottan farklı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla kimyasal bileşimdeki bu değişiklikler elektrokimyasal performansı etkilemektedir; bu da LFP/C kompozit anotların grafit bazlı olana kıyasla farklı özellikler sunduğunu göstermektedir.

Şekil 3.10'daki CV deneylerinde, ilgili anotlara sahip Li^+ iyonlarının elektrokimyasal davranışı, 1,0 mV/s tarama hızıyla 0,01–2,0 V voltaj aralığında değerlendirilmiştir.



Şekil 3.10. Elektrotların döngüsel voltamogramları.

İlgili anotlar için CV eğrilerindeki iki belirgin redoks tepe noktası interkalasyon/deinterkalasyon sürecini göstermektedir. Li^+ iyonları, CV eğrilerinde gösterildiği gibi ilgili anotlara pürüzsüz bir şekilde kolaylıkla girip çıkabilmektedir.

C = % 100, LFP:C = %3:97, LFP:C = %6:94 ve LFP:C = %9:91 bazlı anotlar için anodik taramasında Li⁺ iyonlarının deinterkalasyon (ekstraksiyon) voltaj değerleri farklı çevrimlerde sırasıyla 0,22–0,27; 0,23–0,3; 0,26–0,32 ve 0,28–0,36 V arasında değişirken; katodik taramasında Li⁺ iyonlarının interkalasyon (eklenme, insertion) voltaj değerleri sırasıyla 0,14, 0,17, 0,2 ve 0,24 V'dur. Ayrıca, SEI film oluşumlarıyla ilişkili büyük tepeler, ilgili anotlar için sırasıyla yaklaşık 0,57, 0,62, 0,67 ve 0,7 V'da birinci çevrim katodik taramasında gözlemlenmektedir. İlgili anotlarda güçlü ve örtüşen deinterkalasyon ve interkalasyon tepeleri görülebilmekte olup ilgili durum iyi bir tersinirliği göstermektedir.

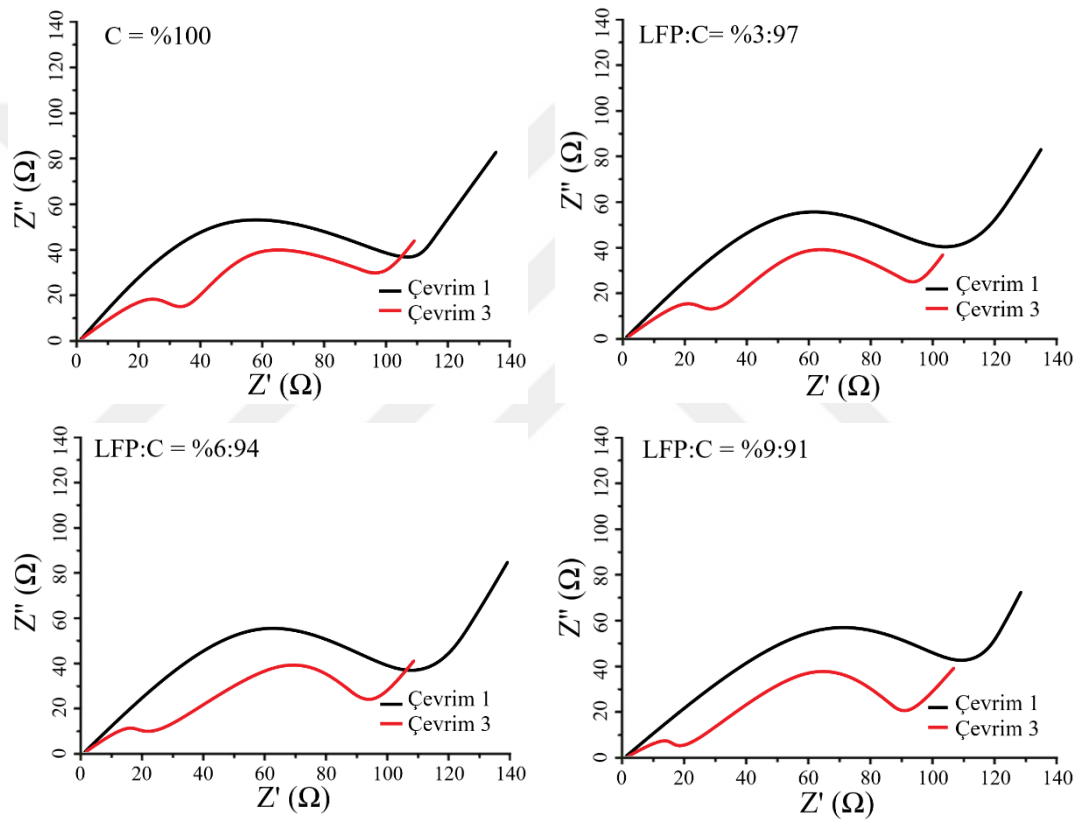
Şekil 3.11'de, C = % 100, LFP:C = %3:97, LFP:C = %6:94 ve LFP:C = %9:91 bazlı elektrotların ilk ve 3. çevrimlerden sonraki empedans spektroskopisi Nyquist eğrileri şeklinde gösterilmektedir. Tüm elektrotların başlangıç çevrimlerindeki grafiklerdeki çizgilerde, elektrokimyasal kinetik ve difüzyon süreçlerini gösteren bir kuyruk ve yarım daire bulunmaktadır. Çizelge 3.2'de ilgili anotların farklı çevrimlerdeki empedans parametreleri verilmiştir. İlgili parametreler ve ilgili parametrik değerler kullanılarak EIS grafiklerin çizimleri, tezin Materyal ve Yöntem kısmında açıklanan batarya hücre eşdeğer devre modeliyle gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2. Elektrotların empedans parametreleri.

Elektrot	Parametre	Çevrim 1	Çevrim 3
C = % 100	$R_{int} (\Omega)$	1,50	2,05
	$R_{ct} (\Omega)$	138,7	136,1
	$C_{dl} (F)$	$5,04 \times 10^{-6}$	$5,10 \times 10^{-6}$
LFP:C = %3:97	$R_{int} (\Omega)$	1,57	2,13
	$R_{ct} (\Omega)$	137,5	133,5
	$C_{dl} (F)$	$5,09 \times 10^{-6}$	$5,17 \times 10^{-6}$
LFP:C = %6:94	$R_{int} (\Omega)$	1,63	2,15
	$R_{ct} (\Omega)$	133,4	131,4
	$C_{dl} (F)$	$5,14 \times 10^{-6}$	$5,20 \times 10^{-6}$
LFP:C = %9:91	$R_{int} (\Omega)$	1,68	2,20
	$R_{ct} (\Omega)$	130,2	128,2
	$C_{dl} (F)$	$5,26 \times 10^{-6}$	$5,28 \times 10^{-6}$

Başlangıç çevrimlerine ait bulgular, Grafit esaslı anotlu hücrenin, LFP:C = %3:97, LFP:C = %6:94 ve LFP:C = %9:91 esaslı anotlu hücrelere göre sırasıyla 1,50 Ω , 1,57

Ω , 1,63 Ω ve 1,68 Ω ile daha düşük hücre iç direncine sahip olduğunu göstermektedir. LFP:C = %9:91 elektrotu, başlangıç çevrimleri içerisinde 130,2 Ω ile en düşük yük transfer direncine sahipken, bunu sırasıyla 133,4 Ω ile LFP:C = %6:94, 137,5 Ω ile LFP:C = %3:97 ve 138,7 Ω ile C = %100 elektrotu takip etmektedir. Başlangıç çevrimlerde kompozit anotların kapasitesinin Grafit anottan daha yüksek olduğunu gösterecek şekilde LFP:C = %9:91, LFP:C = %6:94, LFP:C = %3:97 ve C = %100 bazlı anotların çift katmanlı pseudokapasitesi sırasıyla 5.26×10^{-6} F, 5.14×10^{-6} F, 5.09×10^{-6} F ve 5.04×10^{-6} F olarak bulunmuştur.



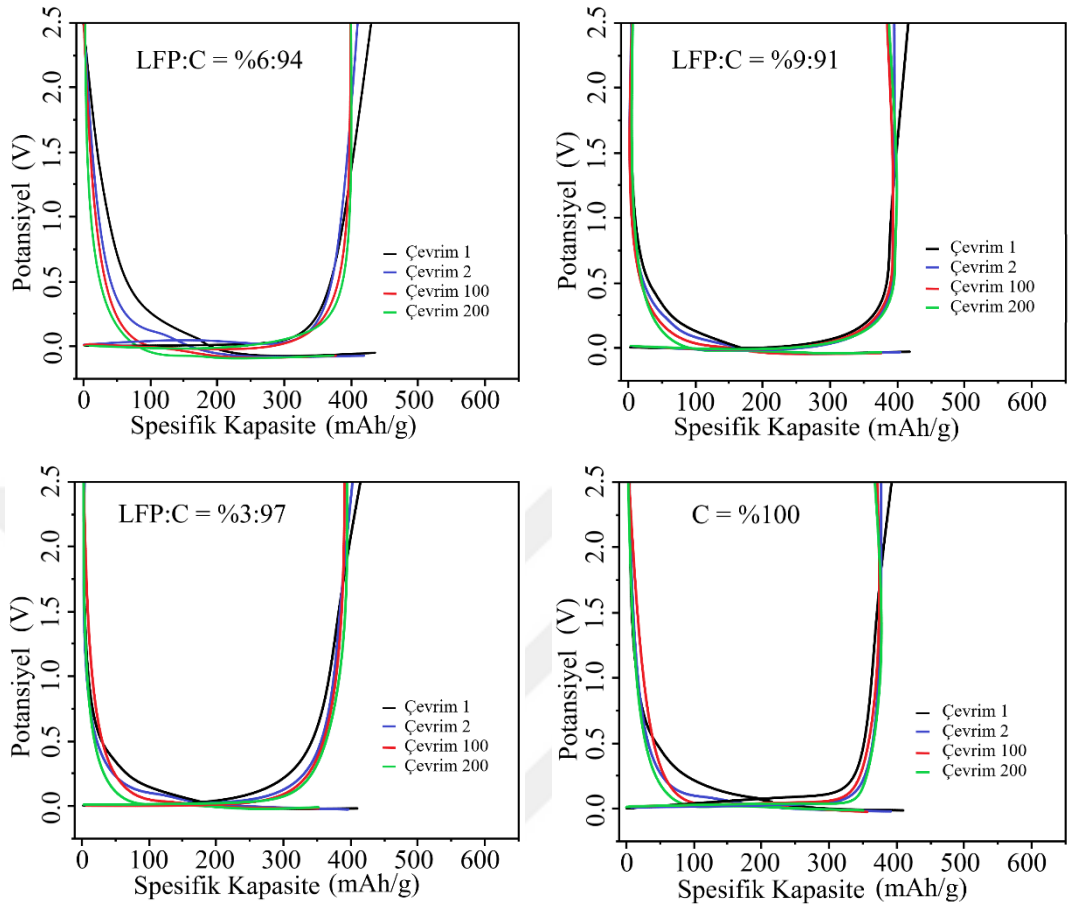
Şekil 3.11. Elektrotların Nyquist eğrileri.

3'üncü döngüden sonra, dört ayrı hücrenin her birinde iki yarım daire oluşmuştur. Yüksek frekans ucundaki küçük yarım dairenin varlığı, ilgili anot elektrotunda SEI katmanının oluştuğunun göstergesidir. C = %100, LFP:C = %3:97, LFP:C = %6:94 ve LFP:C = %9:91 bazlı anotlarda hücre iç direnci 3'üncü çevrimden sonra sırasıyla 2,05 Ω , 2,13 Ω , 2,15 Ω ve 2,20 Ω olarak bulunmuştur. LFP:C = %9:91, LFP:C = %6:94, LFP:C = %3:97 ve Grafit bazlı anotların yük (şarj) transfer dirençleri 3'üncü çevrimden sonra sırasıyla 128,2 Ω , 131,4 Ω , 133,5 Ω ve 136,1 Ω olarak bulunmuştur.

LFP:C = %9:91, LFP:C = %6:94, LFP:C = %3:97 ve Grafit bazlı anotların çift katmanlı pseudokapasiteleri 3'üncü çevrimden sonra sırasıyla $5,28 \times 10^{-6}$ F, $5,20 \times 10^{-6}$ F, $5,17 \times 10^{-6}$ F ve $5,10 \times 10^{-6}$ F olarak bulunmuştur. LiFePO₄'ün iletkenliği oda sıcaklığında yaklaşık 10^{-9} S/cm'le (Huang vd., 2018) Grafit'e göre daha düşük olduğundan, kompozit elektrotlu hücrelerde R_{int} değerleri ilk ve üçüncü çevrimlerden sonra Grafit elektrotlu hücrelere göre daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca SEI katmanının oluşumu nedeniyle de tüm hücrelerin R_{int} değerleri 3'üncü döngüden sonra ilk döngülere göre daha yüksek olmuştur. LiFePO₄'ün parçacık boyutu (80 ila 100 nm) Grafitten (1 ila 5 μ m) daha küçük olduğundan, kompozit elektrotlu hücreler, Grafit elektrotlu hücrelere kıyasla ilk ve 3'üncü çevrimde daha küçük yük transfer dirençlerine ve daha yüksek kapasitanslara sahip olmuştur. Daha küçük R_{ct} değerleri ise LiFePO₄'ün Grafite aktif malzeme katkısı olarak kullanılmasının hızlı elektrokimyasal reaksiyonları kolaylaştırdığını göstermektedir. EIS sonuçları, bu tez çalışması kapsamında anot içerisindeki LiFePO₄ yüzdesinin artırılmasının hücrenin R_{int} ve C_{dl} değerlerinde artışa, R_{ct} değerlerinde ise azalmaya neden olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.12'de 0,2 C (70 mA/g) akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ilgili yarı hücreler için deşarj/şarj eğrilerini gösterilmektedir. Farklı kapasitelerin yanı sıra, tüm elektrotların tipik deşarj/şarj eğrileri, Li/Li⁺ya karşı 0,01–2,5 V arasındaki voltaj aralıklarında benzer bir plato göstermektedir. Ölçülen 1'inci, 2'inci, 100'üncü ve 200'üncü döngü deşarj/şarj kapasiteleri LFP:C = %6:94 elektrotu için 437/419, 414/393, 388/386 ve 385/383 mAh/g; LFP:C = %9:91 elektrotu için 431/409, 405/387, 379/377 ve 377/375 mAh/g; LFP:C = %3:97 elektrotu için 416/383, 403/375, 368/366 ve 365/363 mAh/g ve C = %100 elektrotu için ise sırasıyla 411/370, 399/363, 364/361 ve 359/357 mAh/g olduğu bulunmuştur. İlgili yarı hücreler söz konusu olduğunda, başlangıç döngüleri deşarj için 437, 431, 416, 411 mAh/g ve şarj için 419, 409, 383, 370 mAh/g spesifik kapasiteler göstermektedir; bu da ilgili elektrotlar için sırasıyla %95, %94, %92, %90 başlangıç Coulomb verimliliğine karşılık gelmektedir. İlk döngüdeki bu yüksek verimlilik, LFP/C kompozit anotlar için enerji depolama ve verimlilik açısından umut verici bir başlangıca işaret etmektedir. Bu yüksek kapasite değerleri, ilgili kompozit anotların grafit anottan daha fazla enerji depolayabildiğini göstermektedir. Ayrıca ağırlıkça %6 LiFePO₄ karıştırılmış grafit elektrotun, diğer elektrotlar arasında en yüksek spesifik kapasiteyi ve Coulombic verimliliği sağladığını

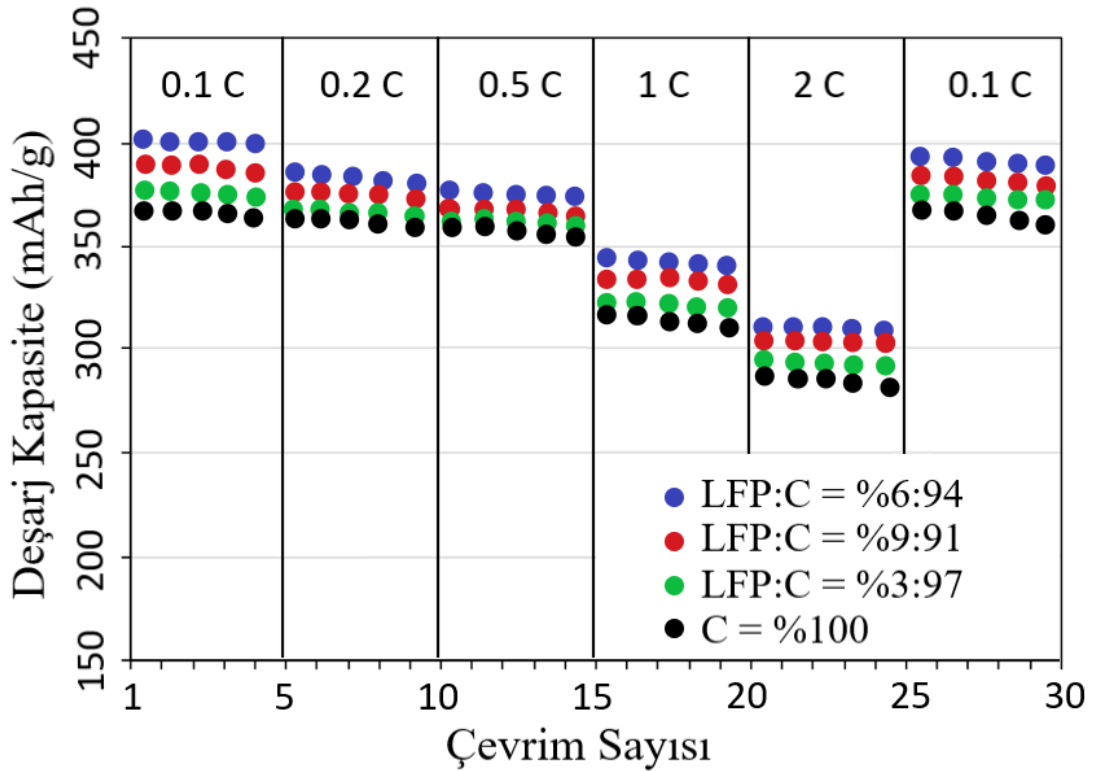
da göstermektedir.



Şekil 3.12. Elektrotların deşarj/şarj eğrileri.

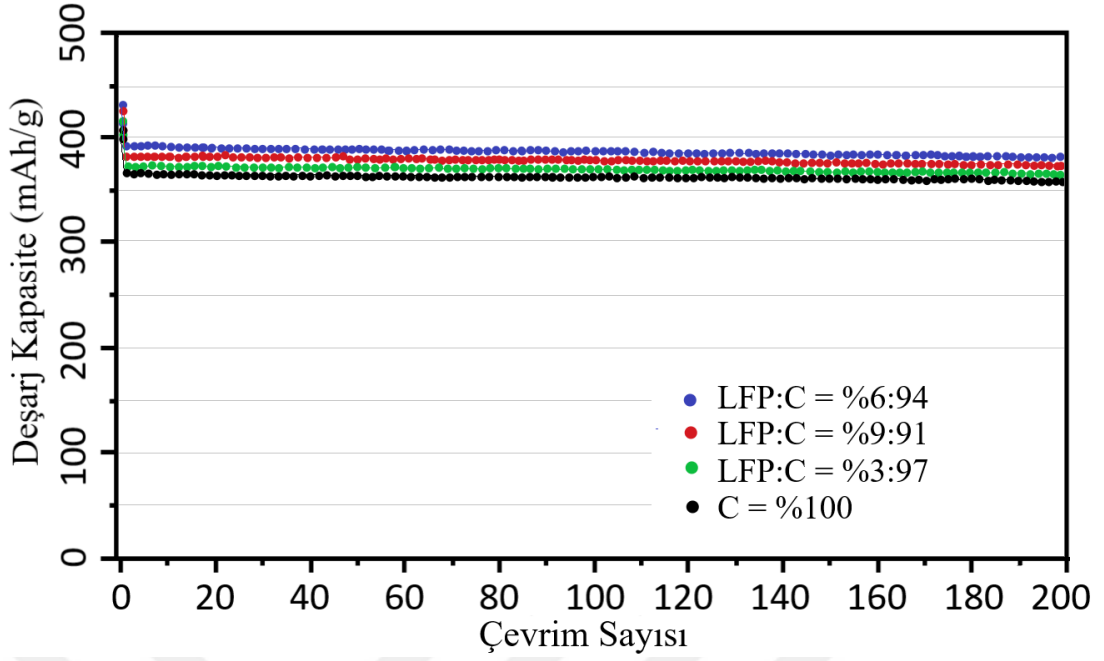
Şekil 3.13'te, ilgili anot elektrotlarının 5 döngü sonrasında kapasite değişim performansını (rate performance) ve geri kazanım kapasitelerini gösterilmektedir. LFP:C = %6:94 kompozit anodun spesifik kapasiteleri 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C ve 0,1 C akım yoğunluklarında sırasıyla 405,2; 387,3; 381,2; 349,3; 311,5 and 397,6 mAh/g'dır. LFP:C = %9:91 kompozit anodun 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 ve yine 0,1 C akım yoğunluklarında spesifik kapasiteleri sırasıyla 395,3; 382,3; 373,4; 343,4; 304,7 ve 384,2 mAh/g'dır. LFP:C = %3:97 kompozit anot için ilgili akım yoğunluklarındaki spesifik kapasiteleri sırasıyla 377,4; 372,4; 365,7; 334,4 ve 294,9 mAh/g olarak kaydedilmiştir ve 0,1 C'lik düşük akım yoğunluğuna geri döndüğünde ise spesifik kapasitesi tekrar 375,2 mAh/g'ye yükselmiştir. C = %100 elektrot için çeşitli akım yoğunluklarında (0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C ve 2 C) gözlemlenen spesifik kapasiteler sırasıyla 369,2; 366,3; 355,8; 320,4 ve 285,4 mAh/g'dır. Özellikle akım yoğunluğu 0,1 C'ye döndüğünde ise spesifik kapasitesi 366,9 mAh/g'ye kadar bir geri kazanım

göstermektedir. Bu sonuçlar, tüm elektrotların daha yüksek akım yoğunluklarında strese maruz kaldıktan sonra kapasitelerini yeniden kazanma yeteneğini göstermektedir. Aynı zamanda ilgili kompozit anotların Grafit bazlı anottan daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduklarını ve değişen akım yükleri altında bile performans verimliliklerini korudukları görülebilmektedir. Bununla birlikte geri kazanım oranı LFP:C = %6:94 kompozit anodunun diğer tüm elektrotları geride bırakan olağanüstü kapasite değişim performansının da göstergesidir.



Şekil 3.13. Elektrotların kapasite değişim performansı.

Şekil 3.14’de 0,01–2,5 V voltaj aralığında 0,2 C (70 mA/g) akım yoğunluğunda ilgili dört elektrot arasındaki döngü performansı karşılaştırılmaktadır. 200 döngüden sonra, LFP:C = %6:94, LFP:C = %9:91, LFP:C = %3:97 ve C = %100 elektrotların elde edilen deşarj kapasiteleri sırasıyla 385, 377, 365 ve 359 mAh/g’dır. Bu sonuçlar, ilgili elektrotların grafitin teorik kapasitesine (372 mAh/g) göre sırasıyla %103, %101, %98 ve %96 kapasite koruması/tutması sağladığını göstermektedir. Böylece ağırlıkça %6 LiFePO₄ karıştırılmış grafit elektrotun, diğer tüm elektrotlar arasında en yüksek deşarj kapasitesi ve kapasite tutma özelliği sağladığı gösterilmiştir.



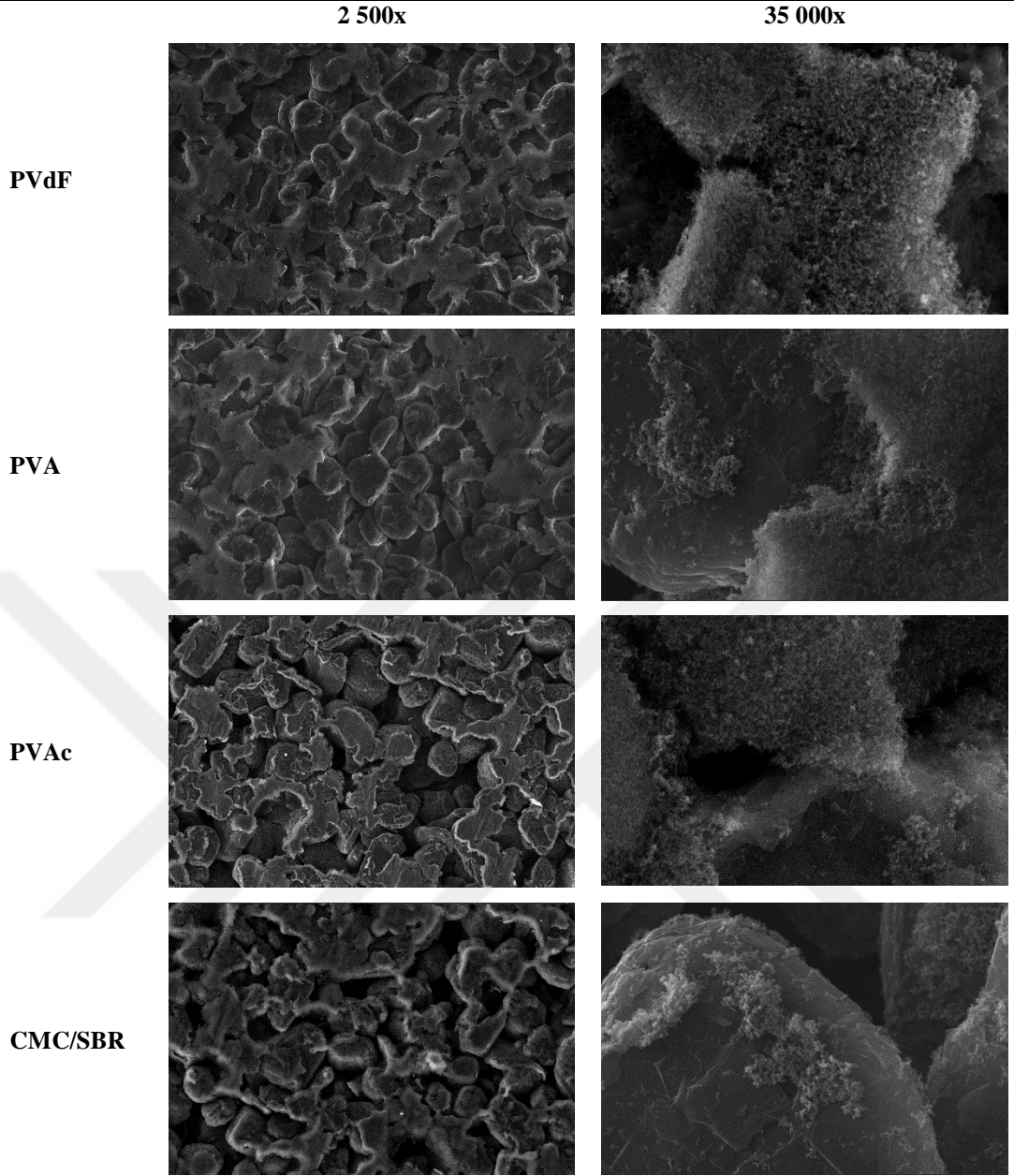
Şekil 3.14. Elektrotların çevrim performansı.

LFP/C kompozit çalışmasının bulgularına bakıldığında; grafit anoda LiFePO_4 eklenmesi ilgili elektrotun elektrokimyasal performans özelliklerini geliştirmiştir. SEM analizlerine göre LiFePO_4 fiziksel olarak grafit yapıya tutunmakta ve homojen dağılım göstermektedir. Elektrokimyasal analizlerin kritik gözlemlerine göre özellikle deşarj/şarj eğrilerinde, kapasite değişim ve döngü performansı verilerinde açıkça görülen sonuç; LFP/C kompozit anotların standart grafit anotla karşılaştırıldığında üstün performanslıdır. LFP/C bazlı kompozit anot elektrotları, hem ilk hem de sonraki döngülerde daha yüksek spesifik kapasiteler sergilemenin yanı sıra kapasite değişim performanslarında da dikkate değer bir esneklik göstermektedir. Elektrokimyasal değerlendirmeler Grafit anot elektroduyla karşılaştırıldığında özellikle LiFePO_4 :Grafit = %6:94 kompozit anot elektrotunun ise %95 Coulomb verimliliğiyle 437 mAh/g'lik en yüksek başlangıç deşarj kapasitesinin yanı sıra 200 çevrimden sonra 70 mA/g'da üstün kapasite tutma özelliğiyle 385 mAh/g'la deşarj kapasitesini koruduğunu ve 700 mA/g'da 311,5 mAh/g'lık kapasite değişim performansı sağladığını göstermiştir. Bu bulgular, özellikle LFP:C = %6:94 kompozit anodun iyileştirilmiş elektrokimyasal performansını vurgulamaktadır ve bu da ilgili malzemeyi geleneksel grafit anoda kıyasla lityum iyon pil uygulamaları için daha enerji yoğun ve verimli bir seçenek haline getirmektedir.

3.3. Bağlayıcı Çalışmasının Deneysel Sonuçları

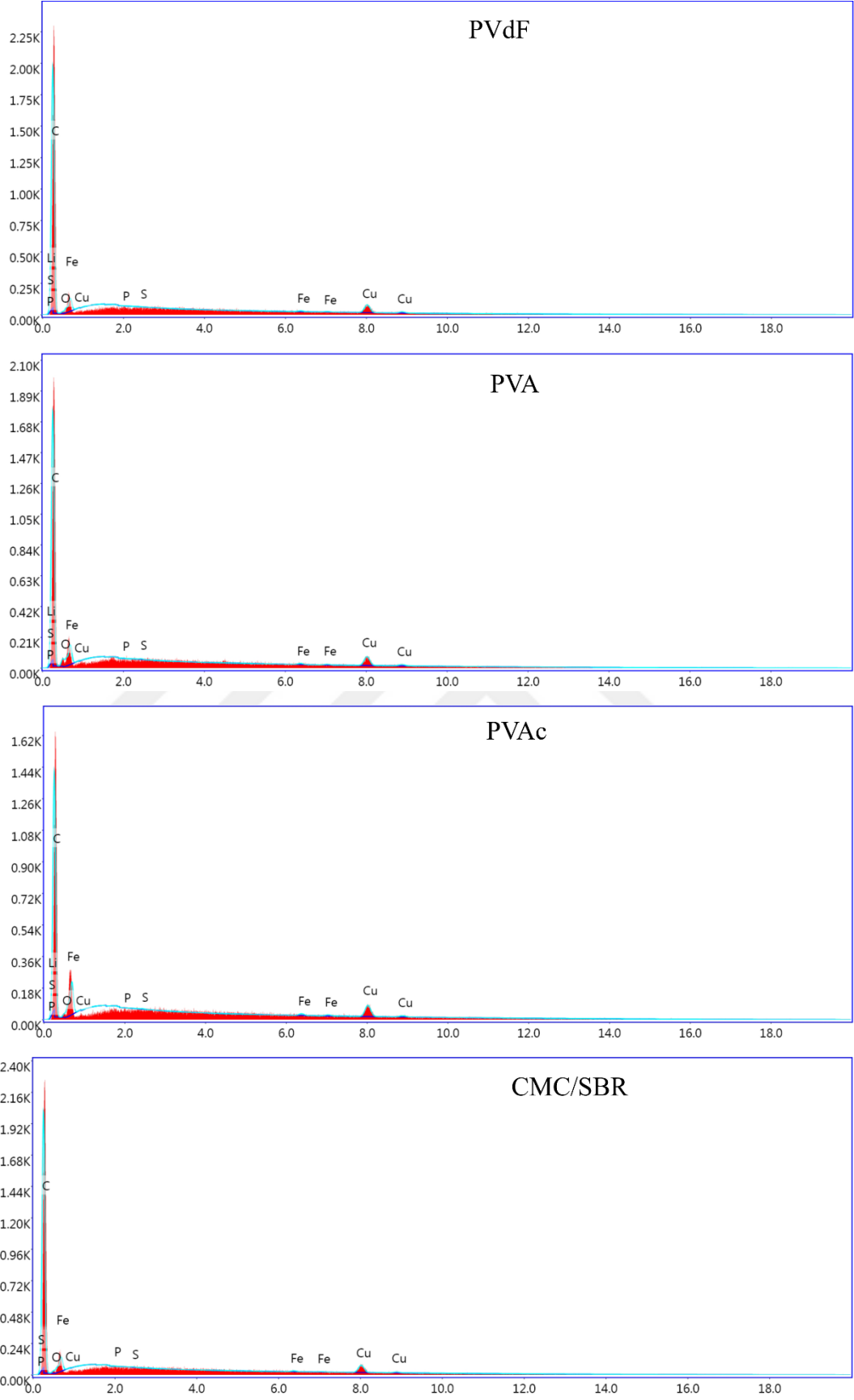
Bağlayıcı çalışmasında, lityum-iyon pillerin temel bileşenlerinden olan grafit bazlı anot elektrotları, bağlayıcı olarak sırasıyla Poliviniliden Florür (PVdF), Karboksimetil Selüloz/Stiren Bütadien Kauçuk (CMC/SBR), Polivinil Alkol (PVA) ve Polivinil Asetat (PVAc) kullanılarak üretilmiştir. Morfolojik değerlendirme için Taramalı Elektron Mikroskopu/Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX) ve ıslatma özellikleri için ıslanabilirlik testleri olmak üzere ilgili anotlar, üç ayrı yöntem kullanılarak ayrıntılı bir malzeme karakterizasyonuna tabi tutulmuştur. Bu analizlerden elde edilen bilgiler, ilgili sulu bağlayıcılarla entegre edildiğinde grafit anotların performansının ve kararlılığının karşılaştırmalı değerlendirmesi için çok önemlidir. Elektrokimyasal değerlendirmeler, PVdF'li Grafit anot elektroduyla karşılaştırıldığında özellikle PVA'lı Grafit anot elektrotunun %91 Coulomb verimliliğiyle 412 mAh/g'lik en yüksek başlangıç deşarj kapasitesinin yanı sıra 200 çevrimden sonra 70 mA/g'da üstün kapasite tutma özelliğiyle 359 mAh/g'la deşarj kapasitesini koruduğunu ve 700 mA/g'da 292 mAh/g'lık kapasite değişim performansı sağladığını göstermiştir.

Şekil 3.15'de gösterildiği gibi, SEM görüntüleri ilgili bağlayıcı anot elektrotlarının mikroskopik morfolojisi hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu görüntüler, numuneler boyunca homojen ve düzgün bir morfoloji ortaya koymakta ve sulu bağlayıcıların entegrasyonunun grafit yapısının düzgünlüğünü bozmadığını göstermektedir. Deşarj/şarj sırasında verimli iyon taşınmasını kolaylaştırarak pilin genel elektrokimyasal performansını artırdığı için elektrot bünyesinde homojen bir malzeme dağılımı kritik öneme sahiptir (Peng vd., 2022). 2500x'lik daha düşük bir büyütmede, elektrot yüzeyleri pürüzsüz olduğu ve film aplikatörü ile kaplama işlemi boyunca düzgün bir uygulama olduğu görülmektedir. 35 000x'lik daha yüksek büyütme görünüşleri, elektrotların yapısı hakkında daha ayrıntılı bir içgörü sağlar ve standart grafitin karakteristik yapısının tüm elektrotlar boyunca korunduğunu doğrulamaktadır. Dolayısıyla SEM görüntüleri, grafit parçacıklarının elektrot matrisi içinde eşit olarak dağıldığını göstermektedir. Bağlayıcı matris içindeki bu düzgün grafit dağılımı, elektrot üretim işlemi sırasında kullanılan etkili bulamaç karıştırma ve kaplama tekniklerine atfedilmektedir.



Şekil 3.15. Farklı bağlayıcı anotların SEM görüntüleri.

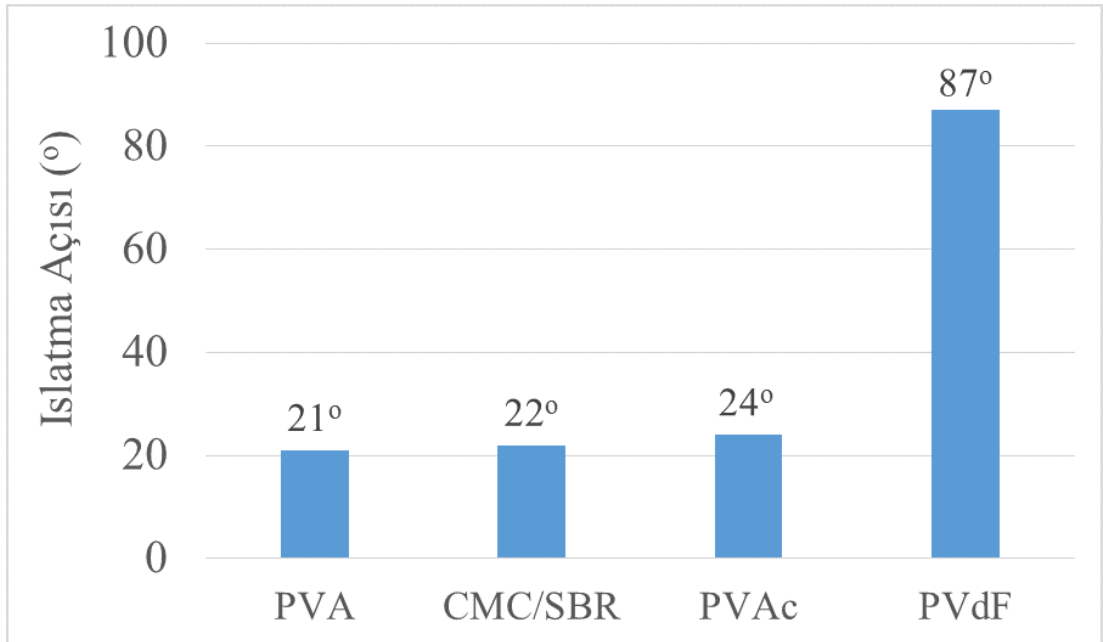
EDX, kimyasal mikroanaliz yöntemi olarak bir elektron ışınıyla bombardıman edildiğinde bir numuneden yayılan X ışınlarını ölçer ve numunenin element bileşiminin belirlenmesini kolaylaştırır (Zhou vd., 2023). Şekil 3.16'da gösterildiği gibi, EDX analizi incelenen anotların element bileşimlerinin ağırlık tabanlı bir karşılaştırmasını sağlamaktadır. PVdF bağlayıcı içeren grafit anot, ağırlıklı olarak %94,77 ağırlık oranında grafitten (Karbon, C) oluşur ve %3,59 ağırlık oranında küçük bir Oksijen (O) varlığı vardır.



Şekil 3.16. Farklı bağlayıcı anotların EDX sonuçları.

PVA bağlayıcı içeren grafit anot durumunda, bileşim %93,18 ağırlık oranında grafit (C) içeriği içerir, bunu %5,24 ağırlık oranında Oksijen (O) takip etmektedir. PVAc bağlayıcı içeren grafit anot için bileşim benzer şekilde %92,31 ağırlık oranında grafit (C) içeriği ile karakterize edilirken Oksijen (O) %5,66 ağırlık oranındadır. CMC/SBR bağlayıcı içeren grafit anot, %93,87 ağırlık oranında grafit (C) içeriği içerir, bunu %4,37 ağırlık oranında Oksijen (O) takip etmiştir. Fosfor (P), Kükürt (S) ve Demir (Fe) gibi diğer elementlerin bu anotlarda neredeyse hiç bulunmadığı görülmüştür. Tüm anotlarda çok düşük kalan Bakır (Cu) içeriği sırasıyla %1,54; %1,44; %1,85 ve %1,73 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, tipik grafit bazlı anot bileşenlerinin değişen bağlayıcılara sahip elektrotlar arasında da önemli ölçüde ortak olduğunu vurgulamaktadır.

Sıvıların katıların yüzeyinde oluşturduğu ıslatma açısı, ilgili katının kullanılan sıvı ile ıslatma davranışını göstermektedir (Szyszka, 2012). Bağlayıcı tipi ile elektrot ıslatılabilirliği arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için hazırlanan elektrotlar üzerinde ıslatma testleri gerçekleştirilmiştir. İlgili test, elektrot optimizasyonunda farklı bağlayıcılara sahip anot elektrotlarının elektrolit ıslatma oranının tahmin edilmesini sağlamaktadır. Şekil 3.17’de, farklı bağlayıcılara sahip anot elektrotlarının ıslatılabilirliğindeki değişiklikleri gösterilmektedir.

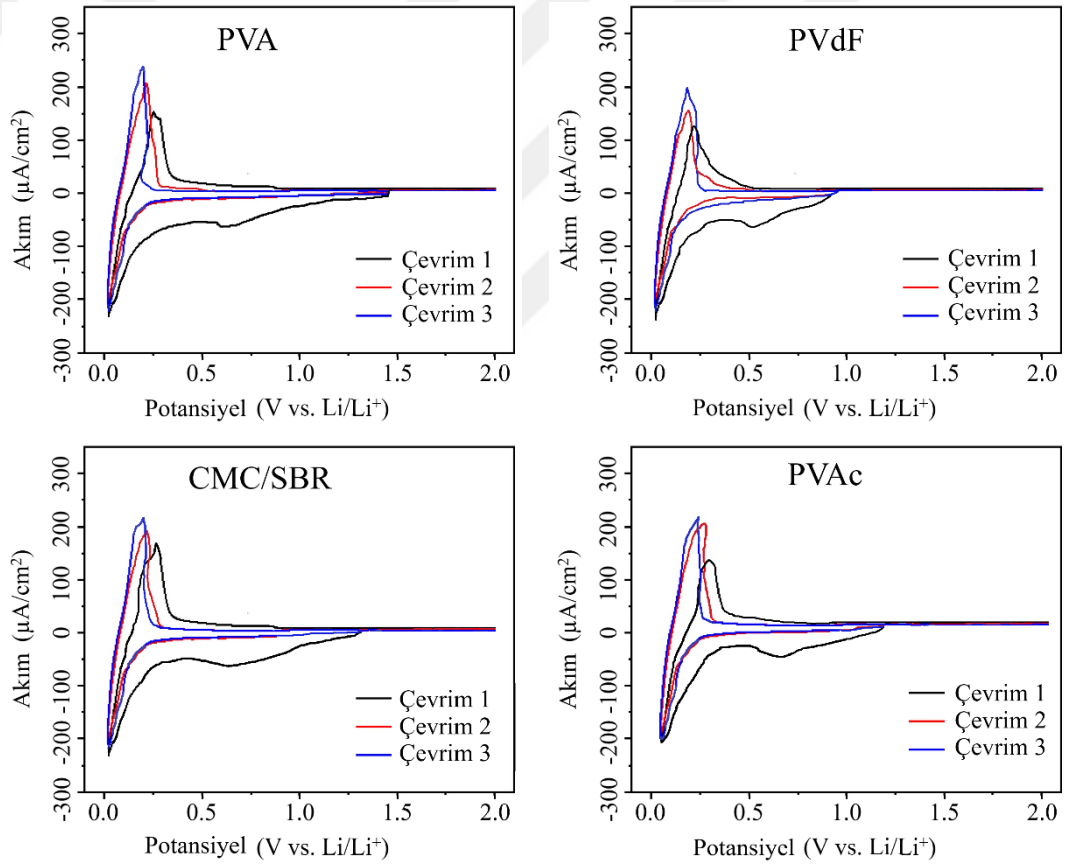


Şekil 3.17. Farklı bağlayıcı anotların ıslatma açıları.

PVA'da 21°, CMC/SBR'de 22° ve PVAc'de 24° ile sulu bağlayıcılara sahip anot

elektrotlarının ıslatılabilirliğinde önemli bir değişiklik olmadığı gösterilmiştir. Hazırlanan anotlarda kullanılan ilgili bağlayıcıların suda çözünürlüğü, ıslatma yeteneğinde önemli bir artışa neden olmuştur. PVdF bazlı anodun ıslatma açısı, ilişkili bağlayıcının suda çözünmeyen yapısı nedeniyle 87° olmuştur. Sonuçlar, bu çalışma kapsamındaki diğer bağlayıcıli elektrotlar arasında PVA bağlayıcıli grafit elektrodun en düşük ıslatma açısıyla daha yüksek elektrolit ıslatma oranı sağladığını göstermektedir.

Şekil 3.18'deki CV deneylerinde, Li^+ iyonlarının PVA, PVdF, CMC/SBR ve PVAc'lı anotlarla elektrokimyasal davranışı, 1,0 mV/s tarama hızıyla 0,01–2,0 V voltaj aralığında değerlendirilmiştir.



Şekil 3.18. Farklı bağlayıcıli anotların döngüsel voltamogramları.

İnterkalasyon/deinterkalasyon süreci, ilgili anotlar için CV eğrilerinde iki belirgin redoks tepe noktası ile temsil edilmektedir. CV eğrileri, Li^+ 'nin ilgili anotlara sorunsuz bir şekilde girebildiği ve çıkabildiğini göstermektedir. Anodik taramasında, Li^+ deinterkalasyon voltajı farklı çevrimlerde 0,19–0,28 V arasındayken, katodik taramasında Li^+ interkalasyon voltajı PVA bazlı anot için Li/Li^+ 'ya kıyasla 0,12 V'dur.

Ayrıca, birinci çevrim katodik taramasında yaklaşık 0,65 V'da SEI filmi oluşumuyla ilişkili büyük bir tepe gözlemlenmiştir. Anodik taramada, Li⁺ deinterkalasyon voltajı farklı çevrimlerde 0,2–0,24 V arasındayken, katodik taramada Li⁺ interkalasyon voltajı PVdF'li anot için Li/Li⁺'ya kıyasla yaklaşık 0,14 V'dur. Ayrıca, birinci çevrim katodik taramasında yaklaşık 0,57 V'da SEI filmi gelişimiyle ilişkili büyük bir tepe gözlemlenmiştir. Anodik taramada, Li⁺ deinterkalasyon voltajı farklı çevrimlerde 0,21–0,3 V arasındayken, katodik taramada Li⁺ interkalasyon voltajı CMC/SBR'lı anot için Li/Li⁺'ya kıyasla 0,17 V'dur. Ek olarak, birinci çevrim katodik taramasında 0,68 V'da SEI film oluşumuyla ilişkili büyük bir tepe gözlemlenmiştir. Anodik taramasında, Li⁺ deinterkalasyon voltajı farklı çevrimlerde 0,25–0,33 V arasındayken, katodik taramasında Li⁺ interkalasyon voltajı PVAc'li anot için Li/Li⁺'ya kıyasla 0,21 V'dur. Ek olarak, birinci çevrim katodik taramasında yaklaşık 0,61 V'da SEI katman oluşumuyla ilişkili büyük bir tepe gözlemlenmiştir. İlgili bağlayıcı anotlar çok güçlü ve örtüşen deinterkalasyon ve interkalasyon tepeleri sergileyerek şarj-deşarj olarak iyi bir tersinirliğe işaret etmektedirler.

Şekil 3.19'da, PVA, PVdF, CMC/SBR ve PVAc gibi bağlayıcı grafit bazlı elektrotların ilk ve 3'üncü çevrimlerden sonraki empedans spektroskopisi Nyquist eğrileri şeklinde gösterilmektedir. Tüm elektrotların başlangıç çevrimlerindeki grafiklerdeki çizgilerde, elektrokimyasal kinetik ve difüzyon süreçlerini gösteren bir kuyruk ve yarım daire olarak ortak paylaşılan özellikler bulunmaktadır. Çizelge 3.3'te ilgili anotların farklı çevrimlerdeki empedans parametreleri verilmiştir. İlgili parametreler ve ilgili parametrik değerler kullanılarak EIS grafiklerin çizimleri, tezin Materyal ve Yöntem kısmında açıklanan batarya hücre eşdeğer devre modeliyle gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç çevrimlerine ait bulgular, PVA bağlayıcı içeren anotlu hücrenin, PVdF, CMC/SBR ve PVAc bağlayıcı içeren anotlu hücelere göre sırasıyla 1,47 Ω , 1,53 Ω , 1,57 Ω ve 1,61 Ω ile daha düşük hücre iç direncine (R_{int}) sahip olduğunu göstermektedir. PVA'lı elektrot, başlangıç çevrimleri içerisinde 126,7 Ω ile en düşük yük (şarj) transfer direncine (R_{ct}) sahipken, bunu sırasıyla 130,2 Ω ile PVdF'li, 133,5 Ω ile CMC/SBR'li ve 135,4 Ω ile PVAc'li elektrotu takip etmektedir. Başlangıç çevrimlerde PVA'lı anot kapasitansının diğer bağlayıcı anotlardan daha yüksek olduğunu gösterecek şekilde PVA, PVdF, CMC/SBR ve PVAc bazlı anotların çift katmanlı pseudokapasitesi (C_{dl}) sırasıyla 5.23×10^{-6} F, 5.11×10^{-6} F, 5.09×10^{-6} F ve

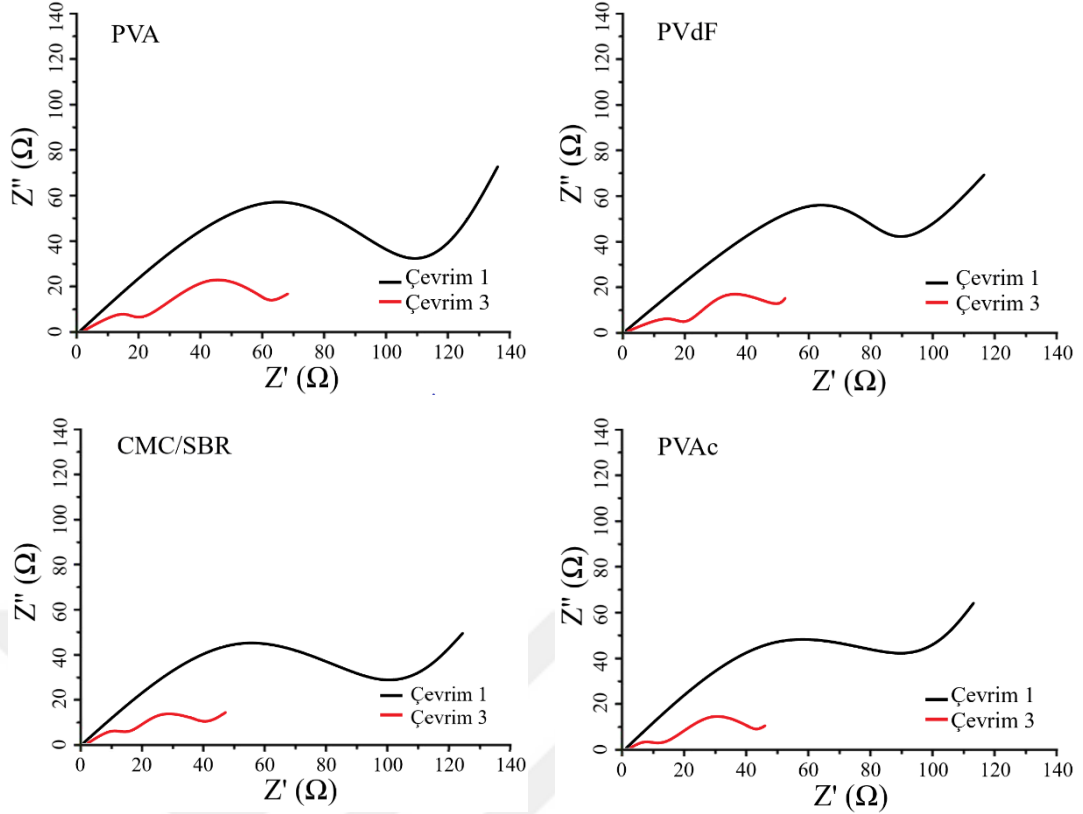
5.02×10^{-6} F olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.3. Farklı bağlayıcıli anotların empedans parametreleri.

Elektrot	Parametre	Çevrim 1	Çevrim 3
PVA	$R_{int} (\Omega)$	1,47	2,01
	$R_{ct} (\Omega)$	126,7	125,2
	$C_{dl} (F)$	$5,23 \times 10^{-6}$	$5,26 \times 10^{-6}$
PVdF	$R_{int} (\Omega)$	1,53	2,03
	$R_{ct} (\Omega)$	130,2	128,1
	$C_{dl} (F)$	$5,11 \times 10^{-6}$	$5,17 \times 10^{-6}$
CMC/SBR	$R_{int} (\Omega)$	1,57	2,05
	$R_{ct} (\Omega)$	133,5	129,7
	$C_{dl} (F)$	$5,09 \times 10^{-6}$	$5,14 \times 10^{-6}$
PVAc	$R_{int} (\Omega)$	1,61	2,11
	$R_{ct} (\Omega)$	135,4	132,5
	$C_{dl} (F)$	$5,02 \times 10^{-6}$	$5,07 \times 10^{-6}$

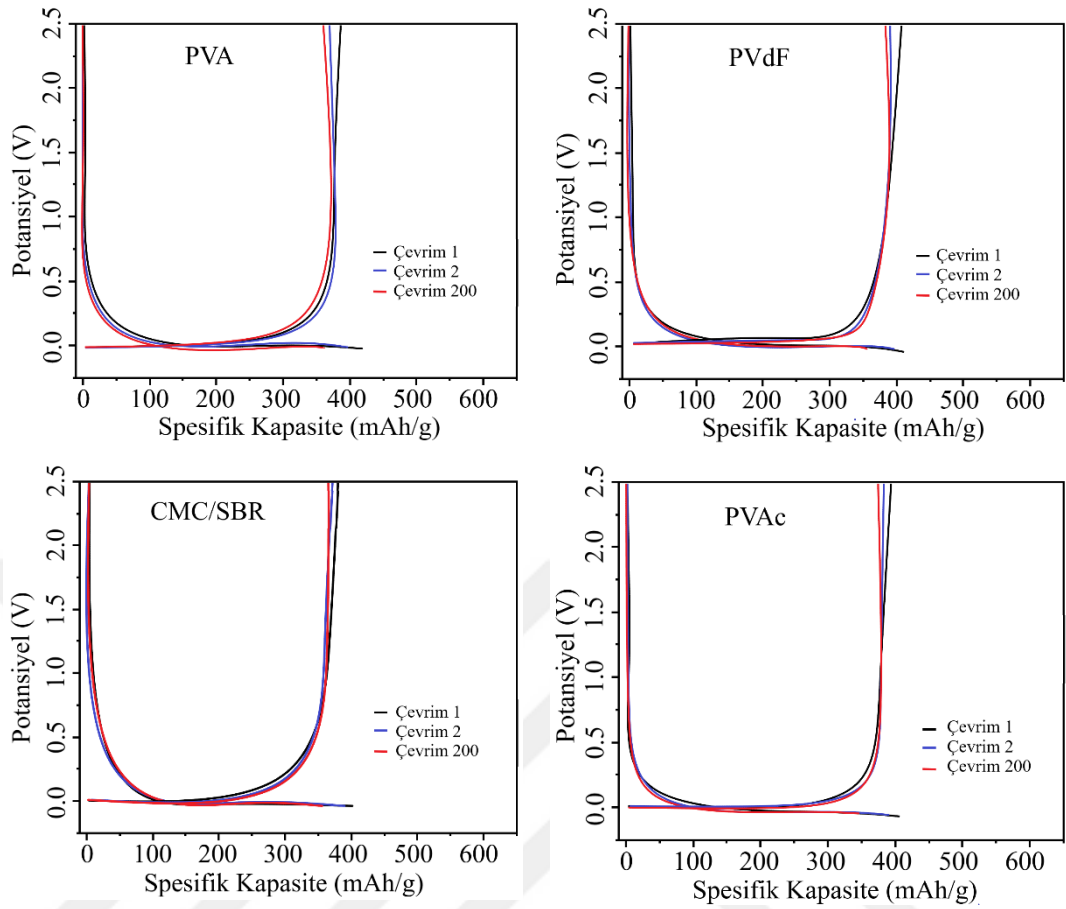
3'üncü döngüden sonra, dört ayrı hücrenin her birinde iki yarım daire oluşmuştur. Yüksek frekans ucundaki küçük yarım dairenin varlığı, ilgili anot elektrotunda SEI katmanının oluştuğunun göstergesidir. PVA, PVdF, CMC/SBR ve PVAc'lı anotlarda hücre iç direnci 3'üncü çevrimden sonra sırasıyla 2,01 Ω , 2,03 Ω , 2,05 Ω ve 2,11 Ω olarak bulunmuştur. PVA, PVdF, CMC/SBR ve PVAc'lı anotların yük transfer dirençleri 3'üncü çevrimden sonra sırasıyla 125,2 Ω , 128,1 Ω , 129,7 Ω ve 132,5 Ω olarak bulunmuştur. PVA, PVdF, CMC/SBR ve PVAc'lı anotların çift katmanlı pseudokapasiteleri 3'üncü çevrimden sonra sırasıyla $5,26 \times 10^{-6}$ F, $5,17 \times 10^{-6}$ F, $5,14 \times 10^{-6}$ F ve $5,07 \times 10^{-6}$ F olarak bulunmuştur.

SEI katmanının oluşumu nedeniyle tüm hücrelerin R_{int} değerleri 3'üncü döngüden sonra ilk döngülere göre daha yüksek olmuştur. EIS sonuçları, PVA bağlayıcıli grafit elektrodun, bu çalışma kapsamındaki diğer bağlayıcıli elektrotlar arasında en düşük R_{int} ve R_{ct} ile en yüksek C_{dl} değerlerini sağladığını göstermektedir. Daha küçük R_{int} ve R_{ct} değerleri ise PVA'nın diğer bağlayıcıli elektrotlara göre daha hızlı elektrokimyasal reaksiyonları destekleyerek grafit aktif malzemesinin yüksek kapasitans değerine ulaşmasında bir bağlayıcı olarak etkinliğini vurgulamaktadır.



Şekil 3.19. Farklı bağlayıcı anotların Nyquist eğrileri.

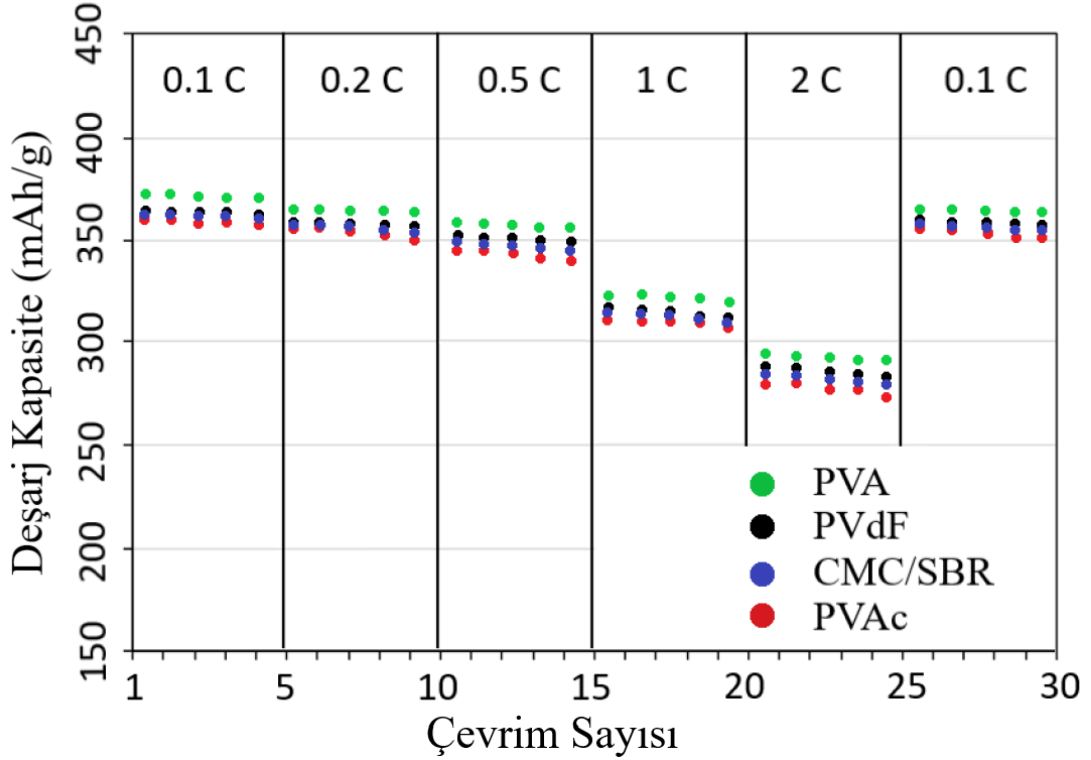
Şekil 3.20’de 0,2 C (70 mA/g) akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ilgili yarı hücreler için deşarj/şarj eğrileri gösterilmektedir. Farklı kapasitelerin yanı sıra, tüm elektrotların tipik deşarj/şarj eğrileri, Li/Li⁺ya karşı 0,01–2,5 V arasındaki voltaj aralıklarında benzer bir plato sergilemektedirler. Elektrotlar için 1’inci, 2’inci ve 200’üncü döngüler için kaydedilen kapasiteleri aşağıdaki gibi bulunmuştur: PVA’lı elektrot için sırasıyla 412/375, 399/365 ve 359/357 mAh/g; PVdF’li elektrot için 408/370, 395/360 ve 355/354 mAh/g; CMC/SBR’li elektrot için 404/364, 391/356 ve 351/350 mAh/g ve PVAc’li elektrot için ise 402/361, 389/354 ve 349/347 mAh/g’dir. Böylece, başlangıçta ilgili yarı-hücreler; 412, 408, 404 ve 402 mAh/g’lık deşarj kapasiteleri ve 375, 370, 364 ve 361 mAh/g’lık şarj kapasiteleriyle sırasıyla %91, %90, %90 ve %89’luk başlangıç Coulomb verimlilikleri sağlamıştır. İlk döngüde gözlemlenen dikkate değer verimlilik, sulu bağlayıcı anotların ilgili pil hücresinin enerji depolama yoğunluğunu artırma potansiyelini göstermektedir. Ayrıca, bu çalışmada değerlendirilen bağlayıcılar arasında PVA bağlayıcı grafit elektrotu, en yüksek spesifik kapasiteyi ve Coulombic verimliliğini sunarak öne çıkmakta, bu da ilgili bağlayıcının üstün performansını ve enerji depolama teknolojilerinde gelecekteki uygulama potansiyelini vurgulamaktadır.



Şekil 3.20. Farklı bağlayıcı anotların deşarj/şarj eğrileri.

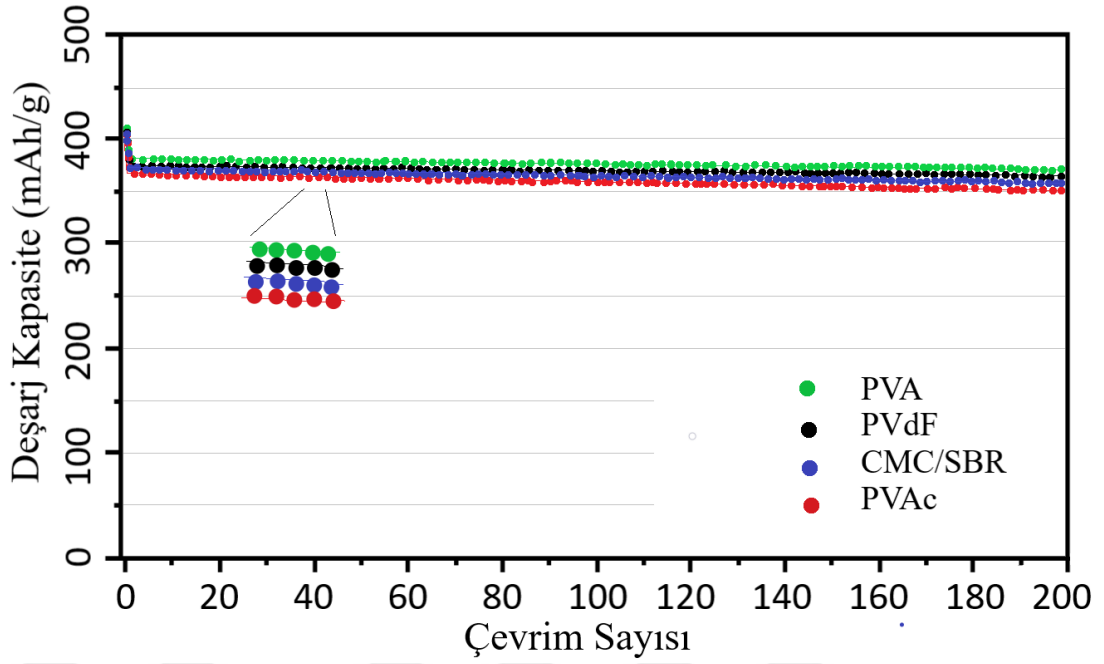
Şekil 3.21’de, ilgili anot elektrotlarının 5 döngü sonrasında kapasite değişim performansını ve geri kazanım kapasitelerini gösterilmektedir. PVA’lı anodun spesifik kapasiteleri 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C ve 0,1 C akım yoğunluklarında sırasıyla 368, 361, 356, 325, 292 ve 362 mAh/g olarak kaydedilmiştir. PVdF bağlayıcı içeren grafit elektrot için aynı akım yoğunluklarında gözlenen özgül kapasiteleri sırasıyla 366, 359, 351, 319, 285 ve 360 mAh/g’dir. Aynı akım yoğunluklarında CMC/SBR’li grafit elektrot için gözlemlenen özgül kapasiteler sırasıyla 364, 357, 349, 317, 283 ve 358 mAh/g’dir. Benzer şekilde, PVAc bağlayıcı grafit anot, ilgili akım yoğunluklarında 361, 355, 348, 316, 279 ve 357 mAh/g’lık özgül kapasiteler göstermiştir. Bu bulgular, tüm elektrotların çeşitli akım yoğunluklarına maruz kaldıktan sonra kapasitelerini geri kazanmadaki dayanıklılığını vurgulayarak, stres altındaki sağlıklarını vurgulamaktadır. Veriler ayrıca, ilgili sulu bağlayıcı anotların, farklı akım yükleri koşullarında verimliliklerini koruyarak, PVdF bağlayıcı kullanan anoda benzer enerji depolama kapasitelerine sahip olduğunu göstermektedir. Kapasite geri kazanım

oranları, özellikle PVA bağlayıcılı grafit anodun üstün kapasite değişim performansını vurgulamaktadır ve bu çalışma bağlamında hem dayanıklılık hem de verimlilik açısından alternatif bağlayıcılı elektrotlara göre önceliğini göstermektedir.



Şekil 3.21. Farklı bağlayıcılı anotların kapasite değişim performansı.

Şekil 3.22, her biri 0,01–2,5 V voltaj aralığında 0,2 C (70 mA/g) akım yoğunluğunda döngü (çevrim) performansına tabi tutulan dört ayrı elektrot arasındaki döngü kararlılığının karşılaştırmalı analizini sunmaktadır. 200 döngüye ulaşıldığında, PVA'lı grafit, PVdF'li grafit, CMC/SBR'li grafit ve PVAc'li grafitten oluşan elektrotlar için kaydedilen deşarj kapasiteleri sırasıyla 359, 355, 352 ve 349 mAh/g'dir. Bu sonuçlar, 372 mAh/g olan grafitin teorik kapasitesine göre ilgili elektrotların sırasıyla %96, %95, %94 ve %93 kapasite koruması sağladığını göstermektedir. Analiz, PVA bağlayıcılı grafit elektrotun, PVdF, CMC/SBR ve PVAc bağlayıcılı olanlara kıyasla üstün deşarj kapasitesi ve kapasite tutma sergilediğini açıkça göstermektedir. Bu sonuç, PVA bağlayıcısının uzun çevrim sayısı boyunca yüksek performansı sürdürmedeki etkinliğini vurgulamaktadır ve ilgili bağlayıcıyı, grafit elektrotların çevrim kararlılığını sürdürmek için bu çalışmada değerlendirilen bağlayıcılar arasında en verimli bağlayıcı olarak konumlandırmaktadır.



Şekil 3.22. Farklı bağlayıcı anotların çevrim performansı.

Tez kapsamındaki gerçekleştirilen deneysel çalışmaların bulguları genel olarak aşağıdaki gibidir:

- i. FePO₄/Grafit ve LFP/C kompozit çalışmalarının bulgularına bakıldığında grafit anoda FePO₄ ve LFP eklenmesi ilgili elektrotun elektrokimyasal performans özelliklerini geliştirmiştir. SEM analizlerine göre FePO₄ ve LFP fiziksel olarak grafit yapıya tutunmakta ve homojen dağılım göstermektedir. Elektrokimyasal analizlerin kritik gözlemlerine göre özellikle deşarj/şarj eğrilerinde, kapasite değişim ve döngü performansı verilerinde açıkça görülen sonuç; FePO₄/Grafit ve LFP/C kompozit anotların standart grafit anotla karşılaştırıldığında üstün performanslıdır. FePO₄/Grafit ve LFP/C bazlı kompozit anot elektrotları, hem ilk hem de sonraki döngülerde daha yüksek spesifik kapasiteler sergilemenin yanı sıra kapasite değişim performanslarında da dikkate değer bir esneklik göstermektedir. Bu bulgular, özellikle FePO₄:Grafit = %5:95 ve LFP/C = %6:94 kompozit anotların iyileştirilmiş elektrokimyasal performanslarını vurgulamaktadır ve bu da ilgili malzemelerin geleneksel grafit anoda kıyasla lityum iyon pil uygulamaları için daha enerji yoğun ve verimli bir seçenekler haline getirmektedir.
- ii. Bağlayıcı çalışmasının bulgularına bakıldığında; SEM, EDX spektroskopisi

dahil olmak üzere sonuçların kapsamlı bir şekilde incelenmesi üzerine, bu çalışmada incelenen tüm bağlayıcıların grafit matrisi içinde düzgün bir dağılım gösterdiği ve karşılaştırılabilir element bileşimleri sergilediği gözlemlenmiştir. Islanabilirlik deneyleri, PVA bağlayıcılı anodun daha yüksek elektrolit ıslatma kabiliyetini göstermektedir. Özellikle, PVA bağlayıcılı anodun, diğer bağlayıcılı anodlara kıyasla hem ilk hem de sonraki döngülerde üstün spesifik kapasiteler sağlamakla kalmayıp aynı zamanda olağanüstü kapasite değişim performansı da göstermektedir. Bu performans, hücre içindeki azalmış iç direnç ve azalmış yük transfer direnci ile daha da karakterize edilmiştir. Bu nedenlerle, PVA bağlayıcısı geleneksel PVdF bağlayıcıya kıyasla LIB uygulamaları için daha pratik ve kapasiteli bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç, PVA kullanan grafit anotta, çalışmalar kapsamında gözlemlenen elektrokimyasal performansa dayanmaktadır. Araştırma bulguları, PVA'nın LIB'lerin operasyonel verimliliğini ve ömrünü artırmada bir bağlayıcı olarak potansiyelini açıkça ortaya koymakta ve pil teknolojisinde alternatif olarak öne çıktığını göstermektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması, modern enerji depolama teknolojilerinin önemli bileşenleri olan lityum iyon piller için yeni bir anot malzemeleri geliştirmek üzere iddialı bir araştırmadır. Pil teknolojisinde artırılmış performans ve kararlılığa olan zorunlu ihtiyacın farkına varılan ilk iki araştırmada, geleneksel Grafitin FePO_4 ve LiFePO_4 ile sinerjik entegrasyonuna odaklanmıştır. Titiz bir bulamaç karıştırma prosedürü kullanılarak, FePO_4 /Grafit ve LFP/C kompozitlerinden oluşan anotlar, her iki malzemenin de en iyi özelliklerinden faydalanılması hedeflenerek tasarlanmıştır. İlgili anotlar, morfolojik bilgiler için SEM ve EDX gibi gelişmiş analitik tekniklerin kullanıldığı sıkı bir değerlendirme süreçlerinden geçmiştir. Bu yaklaşım, yalnızca yenilikçi kompozit anotların uygulanabilirliğini vurgulamakla kalmamış, aynı zamanda lityum-iyon pillerin performans ölçümlerini önemli ölçüde artırma potansiyelini de ortaya çıkarmıştır. Bu çalışma, özellikle ağırlıkça %5 FePO_4 ve %6 LiFePO_4 karıştırılmış Grafit kompozit anot elektrotlarının, yalın Grafit anot elektrotuna göre en yüksek özgül/spesifik kapasiteyi, Coulomb verimini, deşarj kapasitesini, kapasite tutma ve kapasite değişim performansını sağladıklarını ortaya koymaktadır.

i. FePO_4 /Grafit çalışmasının sonuçları aşağıda sıralanan ana elektrokimyasal sonuçları ortaya koymuştur:

- Başlangıç spesifik kapasiteleri karşılaştırıldığında FePO_4 :Grafit = %5:95 anodu gelişmiş enerji depolama kapasitesine işaret eden %95 Coulomb verimliliği ile deşarj için 435 mAh/g ve şarj için 417 mAh/g ile daha yüksek kapasite değeri sergilerken Grafit anodu ise %90 Coulomb verimliliğiyle deşarj için 409 mAh/g ve şarj için 371 mAh/g daha düşük kapasite değeri göstermiştir.

- Kapasite değişim performansı ve geri kazanım kapasitesi açısından bakıldığında FePO_4 :Grafit = %5:95 kompozit anodun 700 mA/g'de 309,4 mAh/g değeri ile yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğu ve değişen akım yükleri altında performans verimliliğini koruduğu görülürken Grafit anodu ise aynı akım yoğunluğunda daha düşük olan 287,3 mAh/g değeri sergilemiştir.

- 200 döngüden sonra, FePO_4 :Grafit = %5:95 anodu 384 mAh/g kapasitesine sahipken, Grafit anodun kapasitesi 357 mAh/g'ye düşmektedir.

ii. LFP/C çalışması aşağıda sıralanan ana elektrokimyasal sonuçları ortaya koymuştur:

- Başlangıç spesifik kapasiteleri karşılaştırıldığında özellikle LFP:C = %6:94 anodu gelişmiş enerji depolama kapasitesine işaret eden %95 Coulomb verimliliği ile deşarj için 437 mAh/g ve şarj için 419 mAh/g ile daha yüksek kapasite değeri sergilerken Grafit anodu ise %90 Coulomb verimliliğiyle deşarj için 411 mAh/g ve şarj için 370 mAh/g daha düşük kapasite değeri göstermiştir.

- Kapasite değişim performansı ve geri kazanım kapasitesi açısından bakıldığında LFP:C = %6:94 kompozit anodun 700 mA/g'de 311,5 mAh/g değeri ile yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğu ve değişen akım yükleri altında performans verimliliğini koruduğu görülürken Grafit anodu ise aynı akım yoğunluğunda daha düşük olan 285,4 mAh/g değeri sergilemiştir.

- 200 döngüden sonra, LFP:C = %6:94 anodu 385 mAh/g kapasitesine sahipken, Grafit anodun kapasitesi 359 mAh/g'ye düşmektedir.

iii. Bağlayıcı çalışmasında ise PVdF, PVA, CMC/SBR ve PVAc olarak dört farklı bağlayıcılı grafit elektrotlar sentezlenmiş ve ilgili elektrotlar morfolojik içgörüler sağlamak için SEM/EDX dahil olmak üzere analitik yöntemleri kullanılarak kapsamlı bir değerlendirme prosedürlerinden geçirilmiştir. Bağlayıcı tipi ve elektrot ıslatılabilirliği arasındaki korelasyonu değerlendirmek için üretilen elektrotlar üzerinde ıslanabilirlik testleri de yapılmıştır. Birbirleriyle karşılaştırmak için ilgili bağlayıcı bazlı anotlar EIS, CV ölçümleri, tipik deşarj/şarj eğrileri, farklı akım ve çevrimlerdeki kapasite değişim ve potansiyostatik-galvanostatik döngü performansları dahil olmak üzere elektrokimyasal özellikleri açısından da analiz edilmiştir. Bu yöntemler, sulu bağlayıcıların potansiyelini vurgulayarak lityum-iyon pillerin performans parametrelerini büyük ölçüde iyileştirme konusunda umut vadetmiştir. Bu çalışma, özellikle PVA bağlayıcılı grafit anotun, geleneksel PVdF bağlayıcılı grafit elektrottan daha yüksek özgül kapasite, Coulomb verimliliği, deşarj kapasitesi, kapasite tutma ve daha düşük hücre içi ve yük transfer direnciyle yüksek kapasite değişim performansı sağladığını göstermektedir. Sonuç olarak, aşağıda belirtildiği gibi bağlayıcı çalışmasının elektrokimyasal bulguları şunlardır:

- Başlangıç spesifik kapasiteleri karşılaştırıldığında PVA'lı anodu gelişmiş enerji depolama kapasitesine işaret eden %91 Coulomb verimliliği ile deşarj için 412 mAh/g ve şarj için 375 mAh/g ile daha yüksek kapasite değeri sergilerken PVdF'li anot ise

%90 Coulomb verimliliğiyle deşarj için 408 mAh/g ve şarj için 370 mAh/g daha düşük kapasite değeri göstermiştir.

- Kapasite değişim performansı ve geri kazanım kapasitesi açısından bakıldığında PVA'lı anodun 700 mA/g'de 292 mAh/g değeri ile yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğu ve değişen akım yükleri altında performans verimliliğini koruduğu görülürken PVDF'li anot ise aynı akım yoğunluğunda daha düşük olan 285 mAh/g değeri sergilemiştir.

- 200 döngüden sonra, PVA'lı anot 359 mAh/g kapasitesine sahipken, PVdF'li anodun kapasitesi 355 mAh/g'ye düşmektedir.

FePO₄ ve LiFePO₄'ün Grafit ile sinerjik etkisinin, lityum iyon pil teknolojisinin ilerlemesi için umut verici bir yol sunduğu açıkça ortaya çıkmıştır. FePO₄:Grafit = %5:95 ve LFP:C = %6:94 kompozit anotların üstün enerji depolama kapasiteleri, değişen akım yoğunlukları altında artırılmış esneklikleri ve geliştirilmiş uzun vadeli stabiliteleri, ilgili kompozitlerin geleneksel Grafit anottan daha verimli ve dayanıklı alternatifler olma potansiyelini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, pil teknolojilerinde gelecekteki araştırma ve geliştirmelerin, özellikle yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda FePO₄/Grafit, LFP/C kompozit malzemelerinin kullanımının dikkate alınması tavsiye edilmektedir. Sonuçta, bu tür kompozit malzemelerin ticari lityum iyon pillerde kullanılması, çeşitli üst düzey teknolojik uygulamaların artan taleplerini karşılayarak verimliliklerini ve kapasitelerini önemli ölçüde artırabilmektedir.

PVA bağlayıcısının ise grafit anotla sinerjik etkisinin LIB teknolojisinin geliştirilmesi için yüksek performanslı bir yaklaşım sunduğu açıktır. PVA bağlayıcılı grafit anot, artan enerji depolama kapasitesi, değişen akım yoğunluklarına dayanıklılığı ve uzun vadeli kararlılığı nedeniyle geleneksel PVdF bağlayıcılı grafit anottan daha güvenilir ve verimli bir alternatifi olma potansiyeline sahiptir. Sonuç olarak, bu tür sulu bağlayıcı malzemeleri, ticari lityum-iyon pillere dahil edilerek ilgili pillerin kapasitelerini ve verimliliklerini büyük ölçüde artırabilir ve çeşitli enerji depolama uygulamalarının artan enerji yoğun taleplerini karşılayabilme imkanına sahiptir.

Yukarıdaki verilere göre ileride ilgili konularda yapılacak deneysel çalışmalar için aşağıdaki yöntemler önerilebilir:

- FePO₄, LiFePO₄ ve PVA malzemelerinin Grafit anotta birlikte farklı oranlarda hibrit/melez olarak kullanılması farklı sonuçların elde edilmesini sağlayabilir.

- İlgili malzemelerin Grafit yerine veya Grafit'le birlikte anot aktif malzeme olarak Lityum Titanat, Grafen ve Karbon Nanotüp'lerle birlikte kompozit olarak kullanılması daha yüksek değerli elektrokimyasal sonuçların elde edilmesini sağlayabilir.
- İlgili malzemelerin katot aktif malzemelerle birlikte yarı ve tam hücre olarak kullanımları analiz edilebilir.
- İlgili elektrotların %10 haddelene oranı yerine farklı kalenderleme yüzdelerinde deneylerinin yapılması farklı empedans değerlerini sağlayabilir.



KAYNAKLAR

- Bai, A., Wang, L., Li, J., He, X., Wang, J., Wang, J. (2015) Composite of graphite/phosphorus as anode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 289, 100-104.
- Balogun, M. S., Qiu, W., Luo, Y., Meng, H., Mai, W., Onasanya, A., Olaniyi, T. K., Tong, Y. (2016) A Review of the development of full cell lithium-ion batteries: The impact of nanostructured anode materials. *Nano Res.*, 9, 2823-2851.
- Bodalbhai, L., Brajter-Toth, A. (1990) Scanning electron microscopy in the analysis of the activity of graphite electrodes. *Analytica Chimica Acta.*, 231, 191-201.
- Bresser, D., Buchholz, D., Moretti, A., Varzi, A., Passerini, S. (2018) Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage—the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers. *Energy Environ. Sci.*, 11, 3096-3127.
- Bunzel, F., Wagner, M. D., Stammen, E., Dilger, K. (2015) Development of an alternative binder for lithium ion batteries based on epoxy resin. *Tech Connect Briefs*, 2, 21-24.
- Carvalho, D. V., Loeffler, N., Hekmatfar, M., Moretti, A., Kim, G. T., Passerini, S. (2018) Evaluation of guar gum-based biopolymers as binders for lithium-ion batteries electrodes. *Electrochim. Acta.*, 265, 89-97.
- Cao, Z., Zheng, X., Huang, W., Wang, Y., Qu, Q., Zheng, H. (2020) Dynamic bonded supramolecular binder enables high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 463, 228208.
- Catenaro, E., Onori, S. (2021) Experimental data of lithium-ion batteries under galvanostatic discharge tests at different rates and temperatures of operation. *Data Brief*, 35, 106894.
- Chen, C., Lee, S. H., Cho, M., Kim, J., Lee, Y. (2016) Cross-linked chitosan as an efficient binder for si anode of li-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 2658-2665

- Cheng, Q., Zhao, X., Yang, G., Mao, L., Liao, F., Chen, L., He, P., Pan, D., Chen, S. (2021) Recent advances of metal phosphates-based electrodes for high-performance metal ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 41, 842-882.
- Cheng, D., Ni, P., Qin, D., Guo, Y., Cai, S., Liu, Y., Rao, T., Li, Y., Wang, C. (2023) A water-based binder with 3D network enabling long-cycle-life silicon/graphite composite anode materials for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 399, 116289.
- Choi, W., Shin, H. C., Kim, J. M., Choi, J. Y., Yoon, W. S. (2020) Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (eis) for lithium-ion batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11 (1), 1-13.
- Cholewinski, A., Si, P., Uceda, M., Pope, M., Zhao, B. (2021) Polymer binders: Characterization and development toward aqueous electrode fabrication for sustainability. *Polymers*, 13, 631.
- Courtel, F. M., Niketic, S., Duguay, D., Abu-Lebdeh, Y., Davidson, I. J. (2011) Water-soluble binders for MCMB carbon anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196, 2128-2134.
- Cuesta, N., Ramos, A., Camean, I., Antuna, C., Garcia, A. B. (2015) Hydrocolloids as binders for graphite anodes of lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 155, 140-147.
- Drofenik, J., Gaberšček, M., Dominko, R., Bele, M., Pejovnik, S. (2001) Carbon anodes prepared from graphite particles pretreated in a gelatine solution. *J. Power Sources*, 94, 97-101.
- Devlet, B., Keçebaş, A., Koç, F., Gizli, N., Şahin, U. (2024) Optimizing anode materials for lithium-ion batteries: The role of lithium iron phosphate/graphite composites. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 46(1), 12799-12814.
- Devlet, B., Koç, F., Gizli, N., Keçebaş, A. (2022) Üç bileşenli lityum-iyon askeri batarya hücre konsepti. *Savunma Sanayi Sempozyumu ve Sergisi '22*, 270-274.
- Du, M., Guo, J. Z., Zheng, S. H., Liu, Y., Yang, J. L., Zhang, K. Y., Gu, Z. Y., Wang, X. T., Wu, X. L. (2023) Direct reuse of LiFePO₄ cathode materials from spent lithium-ion batteries: extracting Li from brine. *Chin. Chem. Lett.*, 34, 107706.
- Electric Vehicle Outlook 2019 (2019) BloombergNEF, <https://legacy->

assets.eenews.net/open_files/assets/2019/05/15/document_ew_02.pdf.

Fernandez-Diaz, L., Castillo, J., Sasieta-Barrutia, E., Arnaiz, M., Cabello, M., Judez, X., Terry, A., Otaegui, L., Morant-Minana, M. C., Villaverde, A. (2023) Mixing methods for solid state electrodes: Techniques, fundamentals, recent advances, and perspectives. *Chemical Engineering Journal*, 464, 142469.

Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti Zaccaria, R., Capiglia, C. (2014) Review on recent progress of nanostructured anode materials for lithium batteries. *J. Power Sources*, 257, 421-443.

Grissa, R., Fernandez, V., Fairley, N., Hamon, J., Stephant, N., Rolland, J., Bouchet, R., Lecuyer, M., Deschamps, M., Guyomard, D., Moreau, P. (2018) Xps and Sem-Edx study of electrolyte nature effect on Li electrode in Lithium metal batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 1 (10), 5694-5702.

Guo, X., Fang, X., Mao, Y., Wang, Z., Wu, F., Chen, L. (2011) Capacitive energy storage on Fe/Li₃PO₄ grain boundaries. *J. Phys. Chem., C* 115, 3803-3808.

Gülcan, M. F., Alkan, E., Çotuker, O., Doğdu, N. Y. (2024) Lityum İyon Batarya Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin İncelemesi ve Türkiye'nin Batarya Üretim Potansiyelinin İrdelenmesi, *BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 11(1): 204-217.

Habib, A., Ling, L., Abbas, A. (2017) Demand and Application of Energy Storage Technology in Renewable Energy Power System, *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, 36(1), 75-84.

Hua, Q., Osswald, S., Daniel, R., Zhu, Y., Wesel, S., Ortiz, L., Sadoway, D. R. (2011) Graft copolymer-based lithium-ion battery for high-temperature operation. *Journal of Power Sources*, 196, 5604–5610.

Huang, J., Wang, J., Zhong, H., Zhang, L. (2018) N-Cyanoethyl polyethylenimine as a water-soluble binder for LiFePO₄ cathode in lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 53, 9690-9700.

IEA (2024) World Energy Outlook 2023 - Batteries and Secure Energy Transitions, <https://www.iea.org/reports/batteries-and-secure-energy-transitions>.

Itani, K., De Bernardinis, A. (2023) Review on new-generation batteries technologies: Trends and future directions. *Energies*, 16(22), 7530.

- Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., Zhang, X. (2011) Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 4, 2682-2689.
- Kalaiselvi, N., Doh, C. H., Park, C. W., Moon, S. I., Yun, M. S. (2004) A novel approach to exploit LiFePO₄ compound as an ambient temperature high capacity anode material for rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Commun.*, 6, 1110-1113.
- Kazzazi, A., Bresser, D., Birrozzi, A., Von Zamory, J., Hekmatfar, M., Passerini, S. (2018) Comparative analysis of aqueous binders for high-energy Li-rich NMC as a lithium-ion cathode and the impact of adding phosphoric acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 17214-17222.
- Kim, T. G., Lee, J. G., Son, D., Jin, S., Kim, M. G., Park, B. (2007) Reaction mechanisms of tridymite iron phosphate with lithium ions in the low-voltage range. *Electrochim. Acta.*, 53, 1843-1849.
- Kim, T., Choi, W., Shin, H. C., Choi, J. Y., Kim, J. M., Park, M. S., & Yoon, W. S. (2020). Applications of voltammetry in lithium ion battery research. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(1), 14-25.
- Kim, G. T., Jeong, S. S., Joost, M., Rocca, E., Winter, M., Passerini, S., Balducci, A. (2011) Use of natural binders and ionic liquid electrolytes for greener and safer lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196, 2187-2194.
- Kim, S., De bruyn, M., Louvain, N., Alauzun, J. G., Brun, N., Macquarrie, D. J., Boury, B., Stievano, L., Mutin, P. H., Monconduit, L. (2019) Green electrode processing using a seaweed-derived mesoporous carbon additive and binder for LiMn₂O₄ and LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ lithium ion battery electrodes. *Sustain. Energy Fuels*, 3, 450-456.
- Koç, F., Gizli, N. (2021) Synergistic Effect of ionic liquid and organo-functional silane on the preparation of silica based hybrid ionogels as solid-state electrolyte for lithium-ion batteries. *Ceram. Int.*, 47, 25398-25407.
- Komaba, S., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Okushi, K., Yui, H., Konno, K., Katayama, Y., Miura, T. (2010) Functional binders for reversible lithium intercalation into graphite in propylene carbonate and ionic liquid media. *J. Power Sources*, 195, 6069-6074.
- Kozak, M., Kozak, Ş. (2012) Enerji Depolama Yöntemleri, *SDU International*

- Lee, J. H., Lee, S., Paik, U., Choi, Y. M. (2005) Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance. *J. Power Sources*, 147, 249-255.
- Li, Y., Song, J., Yang, J. (2014) A review on structure model and energy system design of lithium-ion battery in renewable energy vehicle. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 37, 627-633.
- Li, P., Kim, H., Myung, S. T., Sun, Y. K. (2021) Diverting exploration of silicon anode into practical way: A review focused on silicon-graphite composite for lithium ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 35, 550-576.
- Li, J., Rulison, C., Kiggans, J., Daniel, C., Wood, D. L. (2012) Superior performance of LiFePO₄ aqueous dispersions via corona treatment and surface energy optimization. *J. Electrochem. Soc.*, 159, A1152-A1157.
- Li, J. T., Wu, Z. Y., Lu, Y. Q., Zhou, Y., Huang, Q. S., Huang, L., Sun, S. G. (2017) Water soluble binder, an electrochemical performance booster for electrode materials with high energy density. *Adv. Energy Mater.*, 7, 1701185.
- Li, R., Yang, J., Wang, X. (2021) Preparation and characterization of flexible self-supported electrodes for lithium-ion batteries from nanofibrillated cellulose. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(19), 23737-23749.
- Liu, H., Ge, R. (2023) A novel in-situ fabrication of N-doped carbon fibers wrapped nano-LiFePO₄ composites as cathode of advanced Li-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 73, 108923.
- Liu, Y., Li, W. & Xia, Y. (2021a) Recent progress in polyanionic anode materials for Li (Na)-ion batteries. *Electrochem. Energ. Rev.*, 4, 447-472.
- Liu, H., Cheng, X., Chong, Y., Yuan, H., Huang, J. Q., Zhang, Q. (2021b) Advanced electrode processing of lithium ion batteries: A review of powder technology in battery fabrication. *Particuology*, 57, 56-71.
- Liu, Y., Zhang, R., Wang, J., Wang, Y. (2021) Current and future lithium-ion battery manufacturing. *IScience*, 24, 102332.
- Liu, J., Ludwig, B., Liu, Y., Pan, H., Wang, Y. (2019) Strengthening the electrodes for

- Li-ion batteries with a porous adhesive interlayer through dry-spraying manufacturing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 25081-25089.
- Liu, C., Neale, Z. G., Cao, G. (2016a) Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2), 109–123.
- Liu, Z., Han, S., Xu, C., Luo, Y., Peng, N., Qin, C., Zhou, M., Wang, W., Chen, L., Okada, S. (2016b) In situ crosslinked PVA–PEI polymer binder for long-cycle silicon anodes in li-ion batteries. *RSC Adv.*, 6, 68371-68378.
- Loeffler, N., Kopel, T., Kim, G. T., Passerini, S. (2015) Polyurethane binder for aqueous processing of li-ion battery electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 162, A2692.
- Lu J., Chen Z., Pan F., Cui Y., Amine, K. (2018a) High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Electrochemical Energy Reviews*, 35-53.
- Lu, Y., Yu, L., Lou, X. W (2018b) Nanostructured Conversion-Type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem*, 972-996.
- Ludwig, B., Zheng, Z., Shou, W., Wang, Y., Pan, H. (2016) Solvent-free manufacturing of electrodes for lithium-ion batteries. *Sci. Rep.*, 6, 23150.
- Lux, S. F., Schappacher, F., Balducci, A., Passerini, S., Winter, M. (2010a) Low cost, environmentally benign binders for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 157, A 320-A325.
- Ma, S., Jiang, M., Tao, P., Song, C., Wu, J., Wang, J., Deng, T., Shang, W. (2018) Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 28, 653- 666.
- Maazi, S., Navarchian, A. H., Khosravi, M., Chen, P. (2018) Effect of poly (vinylidene fluoride)/poly (vinyl acetate) blend composition as cathode binder on electrochemical performances of aqueous Li-ion battery. *Solid State Ionics*, 320, 84-91.
- Maleki, H., Deng, P., Kerzhner-Haller, I., Anani, A., Howard, J. N. (2000) Thermal stability studies of binder materials in anodes for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc.*, 147, 4470-4475.

- Matsumoto, K., Endo, T. (2013) Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers. *React. Funct. Polym.*, 73, 278–282.
- Meng, Y. F., Liang, H. J., Zhao, C. D., Li, W. H., Gu, Z. Y., Yu, M. X., Zhao, B., Hou, X. K., Wu, X. L. (2022) Concurrent recycling chemistry for cathode/anode in spent graphite/LiFePO₄ batteries: designing a unique cation/anion-co-workable dual-ion battery. *J. Energy Chem.*, 64, 166-171.
- Mohan, V. M., Qiu, W., Shen, J., Chen, W. (2009). Electrical properties of poly(vinyl alcohol) (PVA) based on LiFePO₄ complex polymer electrolyte films. *Journal of Polymer Research*, 17, 143-150.
- Moyer, K., Meng, C., Marshall, B., Assal, O., Eaves, J., Perez, D., Karkkainen, R., Roberson, L., Pint, C. L. (2020) Carbon fiber reinforced structural lithium-ion battery composite: Multifunctional power integration for CubeSats. *Energy Storage Materials*, 24, 676-681.
- Muench S., Wild A., Friebe C., Haupler B., Janoschka T. (2016) Polymer-Based Organic Batteries. *Chemical Reviews*, 116, 9438-9484.
- Nam, K. H., Chae, K. H., Choi, J. H., Jeon, K J., Park, C. M. (2021) Superior carbon black: High-performance anode and conducting additive for rechargeable Li- and Na-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129242.
- Nam, S., Kim, Y., Kim, S. H., Son, H. B., Han, D. Y., Kim, Y. H., Cho, J. H., Park, J., Park, S. (2024) Tailoring three-dimensional cross-linked networks based on water-soluble polymeric materials for stable silicon anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16(1), 594-604.
- Net Sıfır 2053: Enerji Sektörü için Politikalar (2023) <https://shura.org.tr/net-sifir-2053-enerji-sektoru-icin-politikalar/>.
- Niri, M. F., Reynolds, C., Ramírez, L. A. R., Kendrick, E., Marco, J. (2022) Systematic analysis of the impact of slurry coating on manufacture of Li-ion battery electrodes via explainable machine learning. *Energy Storage Materials*, 51, 223-238.
- Ohta, N., Sogabe, T., Kuroda, K. (2001) A novel binder for the graphite anode of rechargeable lithium ion batteries for the improvement of reversible capacity. *Carbon*, 39(9), 1434-1436.
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., Okada, S., Goodenough, J. B.

- (1997) Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates. *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1609-1613.
- Park, H. K., Kong, B. S., Oh, E. S. (2011) Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 13:1051-1053.
- Peng, J., Li, W., Wu, Z., Li, H., Zeng, P., Yang, J., Hu, S., Chen, G., Chang, B., Wang, X. (2022) Engineering Si-based anode materials with homogeneous distribution of SiO_x and carbon for lithium-ion batteries. *Energy & Fuels*, 36 (10), 5465-5474.
- Phanikumar, V. V. N., Rikka, V. R., Das, B., Gopalan, R., Appa Rao, B. V., Prakash, R. (2019) Investigation on polyvinyl alcohol and sodium alginate as aqueous binders for lithium-titanium oxide anode in lithium-ion batteries. *Ionics*, 25, 2549.
- Pillot C. (2021) The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2020-2030. *Batteries+Event 2021*, Fransa.
- Pohjalainen, E., Räsänen, S., Jokinen, M., Yliniemi, K., Worsley, D. A., Kuusivaara, J., Juurikivi, J., Ekqvist, R., Kallio, T., Karppinen, M. (2013) Water soluble binder for fabrication of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrodes. *J. Power Sources*, 226, 134-139.
- Pohjalainen, E., Sorsa, O., Juurikivi, J., Kallio, T. (2016) Water-soluble acrylate binder for graphite electrodes in lithium-ion batteries. *Energy Technol.*, 4, 470-472.
- Ponrouch, A., Palacín, M. R. (2011) On the impact of the slurry mixing procedure in the electrochemical performance of composite electrodes for li-ion batteries: A case study for mesocarbon microbeads (MCMB) graphite and Co_3O_4 . *J. Power Sources*, 196, 9682-9688.
- Prosini, P. P., Carewska, M., Cento, C., Masci, A. (2014) Polyvinyl acetate used as a binder for the fabrication of a LiFePO_4 -based composite cathode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 150, 129-135.
- Prosini, P. P., Carewska, M., Masci, A. (2015) A high voltage cathode prepared by using polyvinyl acetate as a binder. *Solid State Ionics*, 274, 88-93.
- Roy, P., Srivastava, S. K. (2015) Nanostructured anode materials for lithium ion

- batteries. *J. Mater. Chem., A* 3, 2454-2484.
- Salini, P. S., Gopinadh, S. V., Kalpakasseri, A., John, B., Thelakkattu Devassy, M. (2020) Toward greener and sustainable li-ion cells: An overview of aqueous-based binder systems. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8, 4003-4025.
- Scott, S., Terreblanche, J., Thompson, D. L., Lei, C., Hartley, J. M., Abbott, A. P., Ryder, K. S. (2022) Gelatin and alginate binders for simplified battery recycling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(19), 8489-8498.
- Shao, J., Li, X., Wei, J., Pang, H., Chen, C. (2018) Synthesis of iron phosphate and their composites for lithium/sodium ion batteries. *Adv. Sustainable Syst.*, 2, 1700154.
- Shen, B., Zeng, J., Fu, N., Wang, X., Yang, Z. (2022) High reversible capacity silicon anode by segregated graphene-carbon nanotube networks for lithium ion half/full batteries. *Journal of Energy Storage*, 55, 105767.
- Shim, J., Striebel, K. A. (2003) Cycling performance of low-cost lithium ion batteries with natural graphite and LiFePO₄. *J. Power Sources*, 119–121, 955-958.
- Sliz, R., Valikangas, J., Santos, H. S., Vilmi, P., Rieppo, L., Hu, T., Lassi, U., Fabritius, T. (2022) Suitable cathode nmp replacement for efficient sustainable printed Li-ion batteries. *ACS Appl. Energy Mater.*, 5(4), 4047-4058.
- Son, D., Kim, E., Kim, T. G., Kim, M., Cho, J., Park, B. (2004) Nanoparticle iron-phosphate anode material for Li-ion battery. *Appl. Phys. Lett.*, 85, 5875-5877.
- Song, J., Zhou, M., Yi, R., Xu, T., Gordin, M. L., Tang, D., Yu, Z., Regula, M., Wang, D. (2014) Interpenetrated gel polymer binder for high-performance silicon anodes in lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 24, 5904-5910.
- Sotomayor, M. E., Torre-Gamarra, C., Levenfeld, B., Sanchez, J., Varez, A., Kim, G., Varzi, A., Passerini, S. (2019) Ultra-thick battery electrodes for high gravimetric and volumetric energy density Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 437.
- Szyszkta, D. (2012) Study of contact angle of liquid on solid surface and solid on liquid surface. *Mining Science*, XVIII, 131-146.
- Türkiye Ulusal Enerji Planı (2022)
https://enerji.gov.tr/Media/Dizin/EIGM/tr/Raporlar/TUEP/T%C3%BCrkiye_Ulusal_Enerji_Plan%C4%B1.pdf.

- Veeraraghavan, B., Durairajan, A., Haran, B., Popov, B., Guidotti, R. (2002) Study of Sn-coated graphite as anode material for secondary lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 149, A675.
- Versaci, D., Nasi, R., Zubair, U., Amici, J., Sgroi, M., Dumitrescu, M. A., Francia, C., Bodoardo, S., Penazzi, N. (2017) New eco-friendly low-cost binders for Li-ion anodes. *J. Solid State Electrochem.*, 21, 3429-3435.
- Wang, Y., Yang, S. Z., You, Y., Feng, Z., Zhu, W., Gariépy, V., Xia, J., Commarieu, B., Darwiche, A., Guerfi, A., Zaghbi, K. (2018a) High-capacity and long-cycle life aqueous rechargeable lithium-ion battery with the FePO₄ Anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 7061-7068.
- Wang, Y., Feng, Z., Laul, D., Zhu, W., Provencher, M., Trudeau, M. L., Guerfi, A., Zaghbi, K. (2018b) Ultra-low cost and highly stable hydrated FePO₄ anodes for aqueous sodium-ion battery. *J. Power Source*, 374, 211-216.
- Wang, Q., Zhou, Y., Wang, X., Guo, H., Gong, S., Yao, Z., Wu, F., Wang, J., Ganapathy, S., Bai, X., Li, B., Zhao, C., Janek, J., Wagemaker, M. (2024) Designing lithium halide solid electrolytes. *Nat. Commun.*, 15, 1050.
- Warner J. T. (2019) Lithium-Ion Battery Chemistries: A Primer. *Elsevier*, United Kingdom.
- Wu, J., Cao, Y., Zhao, H., Mao, J., Guo, Z. (2019) The critical role of carbon in marrying silicon and graphite anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Carbon Energy*, 1, 57-76.
- Wu, J. J., Bennett, W. R. (2012) Fundamental investigation of silicon anode in lithium-ion cells. *IEEE Energytech*, 1-5.
- Wu, Y., Huang, L., Huang, X., Guo, X., Liu, D., Zheng, D., Zhang, X., Ren, R., Qu, D., Chen, J. (2017) A room-temperature liquid-based self-healing anode for lithium-ion batteries with an ultra-long cycle life. *Energy Environ. Sci.*, 10, 1854-1861.
- Xu, W., Li, Y., Yao, J., Zhu, Q., Liu, B. (2023) Lithium storage behavior and mechanism of hexagonal FePO₄/C composite as a novel anode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 933, 167766.

- Yan, Y., Li, C., Liu, C., Mutlu, Z., Dong, B., Liu, J., Ozkan, C. S., Ozkan, M. (2019) Bundled and dispersed carbon nanotube assemblies on graphite superstructures as free-standing lithium-ion battery anodes. *Carbon*, 142, 238-244.
- Yang, X., Rogach, A. L. (2019) Electrochemical techniques in battery research: A tutorial for nonelectrochemists. 9(25), 1900747.
- Yang, X. G., Liu, T., Wang, C. Y. (2021) Thermally modulated lithium iron phosphate batteries for mass-market electric vehicles. *Nat Energy*, 6, 176–185.
- Yazici, M. S., Krassowski, D., Prakash, J. (2005) Flexible graphite as battery anode and current collector. *Journal of Power Sources*, 141, 171-176.
- Yook, S. H., Kim, S. H., Park, C. H., Kim, D. W. (2016) Graphite–silicon alloy composite anodes employing cross-linked poly(vinyl alcohol) binders for high-energy density lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, 6, 83126-83134.
- Yoon, J., Lee, J., Kim, H., Kim, J., Jin, H. J. (2024) Polymeric binder design for sustainable lithium-ion battery chemistry. *Polymers*, 16, 254.
- Yue, L., Zhang, L., Zhong, H. (2013) Carboxymethyl chitosan: A new water soluble binder for Si anode of Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 247, 327-331.
- Zabara, M. A., Katırcı, G., Civan, F. E., Yürüm, A., Gürsel, S. A., Ülgüt, B. (2024) Insights into charge transfer dynamics of Li batteries through temperature-dependent electrochemical impedance spectroscopy (EIS) utilizing symmetric cell configuration. *Electrochim. Acta*, 485, 144080.
- Zaghib, K., Julien, C. M. (2005) Structure and electrochemistry of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrate. *J. Power Sources*, 142, 279-284.
- Zhang, J., Cao, H., Tang, X., Fan, W., Peng, G., Qu, M. (2013) Graphite/graphene oxide composite as high capacity and binder-free anode material for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 241, 619-626.
- Zhang, W. J. (2011) A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 196, 13-24.
- Zhang, H. L., Liu, S. H., Li, F., Bai, S., Liu, C., Tan, J., Cheng, H. M. (2006) Electrochemical performance of pyrolytic carbon-coated natural graphite spheres. *Carbon*, 44(11), 2212-2218.

- Zhang, Y., Lu, S., Wang, Z., Volkov, V., Lou, F., Yu, Z. (2023) Recent technology development in solvent-free electrode fabrication for lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 183, 113515.
- Zhang, Z. A., Zeng, T., Qu, C. M., Lu, H., Jia, M., Lai, Y. Q., Li, J. (2012) Cycle performance improvement of LiFePO₄ cathode with polyacrylic acid as binder. *Electrochim. Acta*, 80(80), 440-444.
- Zhang, S. S., Xu, K., Jow, T. R. (2004) Evaluation on a water-based binder for the graphite anode of Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 138, 226-231.
- Zhao, X. X., Wang, X. T., Guo, J. Z., Gu, Z. Y., Cao, J. M., Yang, J. L., Lu, F. Q., Zhang, J. P., Wu, X. L. (2024) Dynamic Li⁺ capture through ligand-chain interaction for the regeneration of depleted LiFePO₄ cathode. *Adv. Mater.*, 36, 2308927.
- Zhong, X., Han, J., Chen, L., Liu, W., Jiao, F., Zhu, H., Qin, W. (2021) Binding mechanisms of PVDF in lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 553, 149564.
- Zhou, S., Liu, K., Ying, Y., Chen, L., Meng, G., Zheng, Q., Sun, S. G., Liao, H. G. (2023) Perspective of operando/in situ scanning electron microscope in rechargeable batteries. *Curr. Opin. Electrochem.*, 41, 101374.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : B** D**
E-posta : b***@**.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2024
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2019
Lisans	Selçuk Üniversitesi	2011
Lisans	Dokuz Eylül Üniversitesi	2004

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Görev
2012-2014	ADÜ, Söke MYO	Sözleşmeli Öğretim Elemanı
2021-2022	Dev Enerji San. ve Tic. A.Ş.	Kurucu CEO

Bilimsel Faaliyetler

- TÜBİTAK 1512 Teknogirişim Sermayesi Desteği Programı (BiGG). (2021-2022) Anolit Ve Katolit Mimarili Li-iyon Nanobatarya Hücresi. Proje No: 2210318, (Proje Yürütücüsü)
- TÜBİTAK 2247-C Stajyer Araştırmacı Burs Programı (STAR). (2021-2022) (Proje Yürütücüsü)

Yayınlar

- Devlet, B., Keçebaş, A., Koç, F., Gizli, N., Şahin, U. (2024) Optimizing Anode Materials for Lithium-ion Batteries: The Role of Lithium Iron Phosphate/Graphite Composites. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 46(1), 12799-12814.
- Devlet, B., Ertürk, M., Gürbüz, E. Y., Keçebaş, A. (2023) Investigation of Using Modified Photovoltaic Solar Panels for Battery Charge of Electric L1 Category Vehicles. Materials Today: Proceedings, 81(1), 10-17.
- Devlet, B., Koç, F., Gizli, N., Keçebaş, A. (2022) Üç Bileşenli Lityum-iyon Askeri Batarya Hücre Konsepti. Savunma Sanayi Sempozyumu ve Sergisi'22, 270-274.

4. Devlet, B., Keçebaş, A., Şahin, U., Güler, O. V. (2022) Orman Yangınlarıyla Mücadelede Yangını Toprakla Söndürebilen ve Yürüyebilen Taşıt Konsepti Önerisi. MSKÜ Ulusal Disiplinlerarası Öğrenci Kongresi, 811.
5. Devlet, B., Keçebaş, A. (2022) Konsantratör Kullanımının Fotovoltaik Güneş Panelinin Anlık Güç Üretim Verimliliğine Katkısının İncelenmesi. MSKÜ Ulusal Disiplinlerarası Öğrenci Kongresi, 812.
6. Keçebaş, A., Gürel, B., Devlet, B. (2021) Optimize Edilmiş Fotovoltaik Güneş Panellerinin Sabit Ve Mobil Uygulamalarda Kullanımının Karşılaştırmalı İncelenmesi. Mühendislik Bilimleri Ve Tasarım Dergisi, 9(3), 983-991.

