

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



**ANODUN TİTANYUM DİOKSİT (TiO_2) KATKILI POLİ
(ETİLEN OKSİT) (PEO) NANOKOMPOZİT İLE
KAPLANARAK LİTYUM-İYON PİLİN PERFORMANSININ
ARTTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Eyüp AKBULUT

Danışman

Prof. Dr. Engin BURGAZ

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından PYO.MUH.1904.22.011 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Eyüp AKBULUT tarafından, Prof. Dr. Engin BURGAZ danışmanlığında hazırlanan “ANODUN TİTANYUM DİOKSİT (TiO₂) KATKILI POLİ (ETİLEN OKSİT) (PEO) NANOKOMPOZİT İLE KAPLANARAK LİTYUM-İYON PİLİN PERFORMANSININ ARTTIRILMASI” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 28.7.2023 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Doç. Dr. Bekir DIZMAN Sabancı Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nano Mühendislik	<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Prof. Dr. Müberra ANDAÇ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı	<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret
Üye	Prof. Dr. Engin BURGAZ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı	<input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır

05/07/2023
Eyüp AKBULUT

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : ANODUN TİTANYUM DİOKSİT (TiO_2) KATKILI POLİ (ETİLEN OKSİT) (PEO) NANOKOMPOZİT İLE KAPLANARAK LİTYUM-İYON PİLİN PERFORMANSININ ARTTIRILMASI

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 05 Temmuz 2023 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 10

Tek kaynak oranı : % 1 çıkmıştır.

05/07/2023
Prof. Dr. Engin BURGAZ

ÖZET

ANODUN TİTANYUM DİOKSİT (TiO₂) KATKILI POLİ (ETİLEN OKSİT) (PEO) NANOKOMPOZİT İLE KAPLANARAK LİTYUM-İYON PİLİN PERFORMANSININ ARTTIRILMASI

Eyüp AKBULUT

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Temmuz/2023

Danışman: Prof. Dr. Engin BURGAZ

Şarj edilebilir lityum-iyon piller ikincil piller sınıfına girmektedir. Lityum-iyon pillerin performansını artırmak amacıyla yapısını oluşturan anot elektrodu, ayırıcı, elektrolit ve katot elektrodu gibi bileşenlerinin özelliklerini iyileştirmek için çalışmalar yapılmıştır. Lityum-iyon pillerin performansındaki artış pilin enerji yoğunluğu, özgül kapasitesi ve çalışma voltajı gibi özelliklerinin iyileştirilmesi gerçekleştirilebilmektedir. Bu özelliklerin iyileştirilmesi özellikle pili oluşturan elektrotların verimliliğini artırmakla sağlanabilmektedir. Lityum-iyon pillerin diğer şarj edilebilir pillere göre üstün özellikleri öncelikle lityum elementinin üstün özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Li metali; yüksek teorik kapasitesi (3860 mAh/g), düşük yoğunluğu (0.59 g/cm³) ve düşük redoks potansiyeli (standart hidrojen elektroduna karşı -3,04 V) nedeniyle anot malzemesi olarak tercih edilmektedir. Ancak lityum metali organik çözücülerle reaksiyona girebildiğinden ilk şarj/deşarj işlemleri sırasında bir yüzey filmi oluşmaktadır. Lityum ve elektrolit türleri arasında ani reaksiyonlar milisaniye veya daha kısa bir zamanda gerçekleşmektedir. Elektriksel olarak yalıtkan ve iyonik olarak iletken arayüz, katı elektrolit arafazı olarak adlandırılmıştır. Katı elektrolit arafazın oluşumu anodu ve elektrolidi tüketerek düşük verimliliğe yol açmaktadır. Ayrıca Li/elektrolit arayüzündeki lityum çözünmesi çukurlara ve boşluklara neden olarak ölü lityum oluşumuna ve lityum elektrodun bozulmasına neden olmaktadır. Bu tez çalışmasında, lityum metalinin elektrolit ile temasını engellemek ve dendritik büyümeyi bastırmak amacıyla lityum metal anot titanyum dioksit (TiO₂) katkılı poli (etilen oksit) (PEO) nanokompozit ile kaplanmıştır. Kaplama tabakasının etkisini gözlemleyebilmek için kaplanmamış, PEO ile kaplanmış ve ağırlıkça %0,5, %1, %2,5 TiO₂ katkılı PEO nanokompozit ile kaplanmış lityum metalleri anot olarak kullanılarak piller üretilmiştir. Üretilen pillere çevrim performansı, döngüsel voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Kaplama tabakaları için X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümlü kızıl-ötesi spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetre testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda ağırlıkça %1 TiO₂ katkılı PEO nanokompozit ile kaplanmış anotların kullanıldığı piller yavaş şarj/deşarj akım yoğunluklarında 157,98 mAh/g ile en yüksek özgül kapasiteye sahip olmuştur. Anot yüzeyinin nano boyutlu TiO₂ katkısı ile kaplanmasının 100 çevrim boyunca etkisi gözlenmiş ve testler ile performanstaki artış kanıtlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Lityum-iyon pil, Anot elektrot, Nanokompozit, Poli (etilen oksit), Titanyum dioksit

ABSTRACT

IMPROVING THE PERFORMANCE OF LI-IYON BATTERY BY COATING ANODE WITH TITANIUM DIOXIDE (TiO₂) ADDED POLY (ETHYLENE OXIDE) NANOCOMPOSITE

Eyüp AKBULUT

Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Master, July/2023

Supervisor: Prof. Dr. Engin BURGAZ

The rechargeable lithium-ion batteries are classified as secondary batteries. In order to increase the performance of lithium-ion batteries, investigations have been carried out to improve the properties of components such as anode electrode, separator, electrolyte and cathode electrode. The increase in the performance of lithium-ion batteries can be achieved by improving the characteristics of the battery such as energy density, specific capacity and operating voltage. The improvement of these properties can be provided especially by increasing the efficiency of the electrodes that compose the battery. The superior properties of lithium-ion batteries compared to other rechargeable batteries are primarily due to the superior properties of element lithium. Li metal; It is preferred as the anode material due to its high theoretical capacity (3860 mAh/g), low density (0.59 g/cm³) and low redox potential (-3.04 V versus standard hydrogen electrode). However, since lithium metal can react with organic solvents, a surface film is formed during the initial charge/discharge processes. The electrically insulator and ionically conductive interface is termed the solid electrolyte interface. The formation of solid electrolyte interphase consumes the anode and electrolyte, leading to low efficiency. In addition, lithium dissolution at the Li/electrolyte interface causes pits and voids, resulting in inactive lithium formation and deterioration of the lithium electrode. In this study, lithium metal anode was coated with titanium dioxide (TiO₂) doped poly (ethylene oxide) (PEO) nanocomposite in order to prevent the contact of lithium metal with electrolyte and suppress dendritic growth. In order to observe the effect of coating layer, batteries were produced by using uncoated, PEO coated and PEO nanocomposite coated with 0.5%, 1%, 2.5% by weight TiO₂ doped lithium metals as anodes. The cycle performance, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy analyzes were performed on the produced batteries. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry tests were performed for the coating layers. As a result of the tests, the batteries using anodes coated with 1% TiO₂ doped PEO nanocomposite had the highest specific capacity with 157.98 mAh/g at slow charge/discharge current densities. The effect of coating the anode surface with nano-sized TiO₂ additive was observed for 100 cycles and the increase in performance was proven with tests.

Keywords: Lithium-ion battery, Anode electrode, Nanocomposite, Poly (ethylene oxide), Titanium dioxide

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren ve bilgilerini benimle paylaşan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Engin BURGAZ'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatıma katkı sağlayan Prof. Dr. Sevim ALIŞIR, Prof. Dr. Başak MESCİ OKTAY, Prof. Dr. Özgür DEMİRCAN, Doç. Dr. Kadir Mert DÖLEKER, Dr. Öğr. Üyesi Sinem ÇEVİK, Dr. Öğr. Üyesi Tuğba MUTUK, Dr. Öğr. Üyesi İbrahim İNANÇ ve Dr. Mehmet KURU hocalarıma saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımda bu aşamaya gelene kadar bana bir harf veya bir sayı öğreten tüm öğretmenlerime saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgisini ve birikimini benimle paylaşan Nanobilim ve Nanoteknoloji Ana Bilim Dalı Doktora Programı öğrencisi Mohammed Abdulkareem Mansoor Mohammed AL-SAMET'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi tarafından PYO.MUH.1904.22.011 numaralı proje ile desteklenmiştir. Projemize finansal olarak destekte bulunan Ondokuz Mayıs Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımdaki varlıklarından ve desteklerinden dolayı sevgili anneme, babama, ablalarıma, yeğenlerime ve hayat arkadaşım Merve Şehnaz'a teşekkür ederim.

Eyüp AKBULUT

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	X
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTYUM-İYON PİLLER	3
2.1. Pil Terimleri	6
2.2. Pil Bileşenleri	7
2.2.1. Katot.....	8
2.2.2. Ayırıcı	8
2.2.3. Anot	8
2.3. Anot Olarak Lityum.....	9
2.3.1. Katı Elektrolit Arafaz Tabakası	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1. Anodun Kaplanması	13
3.2. Pilin Oluşturulması.....	18
3.3. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu	19
3.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD).....	20
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	21
3.3.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl-ötesi Spektroskopisi (FTIR)	22
3.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	22
3.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	23
3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	24
3.4.1. Çevrim Performansı Analizleri.....	24
3.4.2. Döngüsel Voltametri (CV)	25
3.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	26
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Bulguları	28
4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Bulguları.....	29
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl-ötesi Spektroskopisi (FTIR) Bulguları.....	35
4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Bulguları.....	36
4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Bulguları	37
4.6. Çevrim Performansı Analizleri Bulguları	39
4.7. Döngüsel Voltametri (CV) Bulguları	46
4.8. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Bulguları.....	47
5. SONUÇ	53
KAYNAKLAR	55
ÖZ GEÇMİŞ	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	: Amper
Al	: Alüminyum
ALD	: Atomik Katman Biriktirme (Atomic Layer Deposition)
HEV	: Hibrit Elektrikli Araçlar (Hybrid Electric Vehicles)
Li	: Lityum
LiFePO ₄	: Lityum Demir Fosfat
LiPF ₆	: Lityum Heksaflorofosfat
Mg	: Magnezyum
Na	: Sodyum
°C	: Santigrat derece
PEO	: Poli (etilen oksit)
PHEV	: Fişli Hibrit Elektrikli Araçlar (Plug In Hybrid Electric Vehicles)
ppm	: Milyonda bir (Parts per million)
rpm	: Dakikadaki devir sayısı (Revolutions per minute)
SEI	: Katı Elektrolit Arafaz/Arayüz (Solid Electrolyte Interphase)
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
SSE	: Katı Hal Elektrolit (Solid State Electrolyte)
TiO ₂	: Titanyum dioksit
V	: Voltaj

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Şarj edilebilir Lityum-iyon pillerin konfigürasyonunun şeması.....	5
Şekil 3.1. Eldivenli kutu ve cihaz içerisindeki değerler	14
Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı üzerinde PEO ve toluen çözeltisi	15
Şekil 3.3. Ultrasonik banyo içerisinde TiO_2 , PEO ve toluen çözeltisi	16
Şekil 3.4. Gece boyunca karışan çözelti a) PEO ve toluen b) TiO_2 , PEO ve toluen	16
Şekil 3.5. Anot olarak kullanılan lityum metalinin yüzeyinin mikro pipet yardımıyla damlatma yöntemi kullanılarak kaplanması	18
Şekil 3.6. Pil bileşenleri.....	19
Şekil 3.7. Kaplama tabakasının karakterizasyonu için hazırlanan filmler a) PEO b) TiO_2 katkılı PEO.....	20
Şekil 3.8. X-Işını Kırınımı cihazı.....	21
Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı	21
Şekil 3.10. Fourier Dönüştümlü Kızıl-ötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı	22
Şekil 3.11. Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı	23
Şekil 3.12. DSC analiz cihazı	23
Şekil 3.13. Şarj-deşarj test cihazı.....	24
Şekil 3.14. CV eğrileri örneği.....	25
Şekil 3.15. Döngüsel voltametri test sistemi	26
Şekil 3.16. Lityum-iyon hücreler için Nyquist çiziminde şematik empedans spektrumu	27
Şekil 4.1. Kaplama tabakalarına ait XRD desenleri.....	28
Şekil 4.2. PEO kaplamanın SEM görüntüleri; a) 200X, b) 1000X ve c) 10000X büyütme ...	31
Şekil 4.3. %1 TiO_2 katkılı PEO kaplamanın SEM görüntüleri; a) 200X, b) 1000X, c) 10000X ve d) 30000X büyütme.....	34
Şekil 4.4. PEO1 TiO_2 numunesinin EDS haritası	35
Şekil 4.5. PEO, TiO_2 ve PEO1 TiO_2 numunelerine ait FTIR grafikleri	36
Şekil 4.6. PEO ve PEO1 TiO_2 numunelerinin TGA grafikleri	37
Şekil 4.7. PEO ve PEO1 TiO_2 numunelerin DSC grafikleri	38
Şekil 4.8. Üretilen pillerin farklı C hızlarında kapasiteleri.....	40
Şekil 4.9. LİTYUM pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi.....	41
Şekil 4.10. PEO pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi	42
Şekil 4.11. PEO0,5 TiO_2 pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi	43
Şekil 4.12. PEO1 TiO_2 pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi	44
Şekil 4.13. PEO2,5 TiO_2 pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi	45
Şekil 4.14. Pillerin C/2 hızında 100 çevrim boyunca kapasite değerleri.....	46
Şekil 4.15. Üretilen pillerin döngüsel voltametri eğrileri	47
Şekil 4.16. LİTYUM, PEO ve PEO1 TiO_2 numunelerin çevrim öncesi Nyquist eğrileri	48

Şekil 4.17. LİTYUM, PEO ve PEO1TiO ₂ numunelerin çevrim sonrası Nyquist eğrileri	49
Şekil 4.18. LİTYUM numunesinin çevrim öncesi ve sonrası Nyquist eğrileri.....	50
Şekil 4.19. PEO numunesinin çevrim öncesi ve sonrası Nyquist eğrileri	51
Şekil 4.20. PEO1TiO ₂ numunesinin çevrim öncesi ve sonrası Nyquist eğrileri	52



TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1. Kaplama tabakası hazırlanırken kullanılan malzeme miktarlarını ve oranlarını kaplama adına göre gösteren tablo17

Tablo 4.1. DSC termogramlarından hesaplanmış malzemelere ait erime sıcaklıkları (T_m) ve % kristallik dereceleri38



1. GİRİŞ

İlk pili 1800'de icat eden İtalyan fizikçi Alessandro Volta; pili bakır ve çinkodan oluşan saplı disklerden hazırlamıştır. Birincil pillerde ters reaksiyon mümkün değildir. Lityum-iyon pilleri icat ettiğinde pil üretimine yeni bir boyut getiren John Goodenough'dur. Bu tip pillerde lityum iyonları bir elektrottan diğerine hareket eder. Lityum-iyon pillerin popülaritesi 1990'lardan sonra gelişmiştir. Sonrasında Goodenough lityum-iyon pilleri modifiye etmiştir. Lityum-iyon pillerin çalışmasının elektrotlarına bağlı olarak gelişiminden dolayı uygun anot malzemeleri için bir arayış yaşanmıştır. Yüksek teorik kapasite, kararlı kristal yapı ve yüksek iletkenlik arayışları sürmüştür (Pradeep et al., 2019).

Kömür, ham petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar, tüm yüksek teknolojiye bağlı insan faaliyetlerine güç sağlamak için birincil enerji kaynakları olarak kullanılmaktadır. Ancak fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan kirliliğin insan sağlığı ve doğal çevre üzerinde yıkıcı etkileri olmuştur. Ayrıca fosil yakıtların doğal rezervleri sınırlıdır ve sürdürülebilir değildir. Bu nedenle, araştırmaların odak noktası çevreye zararsız sürdürülebilir enerjiye kaymıştır. Bu bağlamda temiz enerji üç kısma ayrılabilir. İlk kısım güneş enerjisi, rüzgâr, mekanik titreşim ve atık ısı dahil olmak üzere sürdürülebilir temiz enerjinin hasadı ve dönüştürülmesi, ikinci kısım olarak piller, hidrojen ve biyoyakıtlar dahil olmak üzere tipik olarak kimyasal potansiyel biçiminde enerji depolaması, son kısım da akıllı binalar ve verimli aydınlatma sistemleri dahil olmak üzere enerjinin yönetimi ve verimli kullanımınıdır (Liu et al., 2016).

Elektrik enerjisi depolama teknolojileri, yeşil ve sürdürülebilir enerji talebinde önemli bir rol oynamaktadır. Li-iyon piller, Na-iyon piller ve Mg-iyon piller gibi şarj edilebilir piller veya ikincil piller; redoks reaksiyonları yoluyla elektrik ve kimyasal enerji arasında tersinir olarak dönüşmektedir, böylece enerjiyi elektrotlarında kimyasal potansiyel olarak depolamaktadır. Yeniden şarj edilebilir bir pilin enerji yoğunluğu; elektrotların özgül kapasitesi ve katot ile anot arasındaki diferansiyel potansiyel olan hücrenin çalışma voltajı tarafından belirlenmektedir (Liu et al., 2016).

Üstün özelliklerinden dolayı lityum-iyon pillerde anot elektrot olarak kullanılan lityum metalleri çoğu organik çözücü ile reaksiyona girebildiğinden ilk şarj/deşarj işlemleri sırasında bir yüzey filmi oluşmaktadır. Katı elektrolit arafaz olarak

adlandırılan bu film anodu ve elektrolidi tükettiği için pil performansını düşürmektedir. Ayrıca anot elektrot yüzeyinde oluşan lityum metalinin dendritik büyümesi kısa devreye yol açarak güvenlik sorunları oluşturabilmektedir. Lityum metalinin anot elektrot olarak kullanılması durumunda belirtilen sorunların üstesinden gelebilmek için bu tez çalışmasında anot elektrot yüzeyi iyonik olarak iletken ve mekanik olarak kararlı bir tabaka ile kaplanmıştır.



2. LİTYUM-İYON PİLLER

Günümüzde artan çevresel sorunlar, taşınabilir ve kesintisiz güç kaynaklarına bağımlılık nedeniyle ekonomik enerji dönüşümü ve depolama teknolojileri kadar sürdürülebilir enerji de önemli bir çalışma haline gelmiştir.

Piller, yüksek enerji yoğunluklarından dolayı uzun süredir taşınabilir elektronik cihazların yanı sıra otomobiller için kurşun asit piller gibi sabit ve mobil cihazlara güç sağlamak için de kullanılmaktadır. Son yirmi yılda, lityum-iyon piller, artan enerji yoğunluğu ve uzun döngüsel kararlılık ile hızla ilerlemiştir. Bu durum, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar dahil olmak üzere çoğu taşınabilir elektronik cihaz için faydalıdır. Li-, Na-, Mg- ve Al-iyon piller de dahil olmak üzere elektrotlarda iyon yerleştirme/çıkarma temelli mevcut şarj edilebilir piller hem akademide hem de endüstride giderek daha fazla çalışılmaktadır. Bununla birlikte, sodyum, magnezyum ve alüminyum lityumdan daha az indirgeyici etkiye (SHE'ye karşı Lityum için -3.04 V ile karşılaştırıldığında sırasıyla -2,71, -2,37 ve -1,66 V) ve düşük gravimetrik kapasitelere sahiptir (lityum 3850 mAh/g ile karşılaştırıldığında, sırasıyla; 1165, 2046 ve 2978 mAh/g). Bu nedenle, metalik sodyum, magnezyum veya alüminyum anotlara dayalı cihazlar, lityum metal anotlara göre daha düşük enerji yoğunluklarına ve çalışma voltajlarına sahiptir (Liu et al., 2016).

En elektropozitif element ve en hafif metal olan lityum, daha yüksek yoğunluklu enerji depolama sistemlerinin tasarımı için eşsiz bir elementtir. Alkali metallere tersinir bir şekilde reaksiyona giren farklı inorganik bileşiklerin keşfi, şarj edilebilir Lityum-iyon pillerin tasarımının kapılarını açmıştır.

Lityum-iyon pillerin sayısız avantajı vardır. Hafif olmaları son zamanlarda aranan taşınabilir teknolojiler için mükemmel adaylar haline getirmektedir. Yüksek açık devre voltajına ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bellek etkisinin olmayışı, düşük kendi kendine deşarj oranı ve daha az çevresel etki ile karakterize edilmektedirler (Mekonnen et al., 2016).

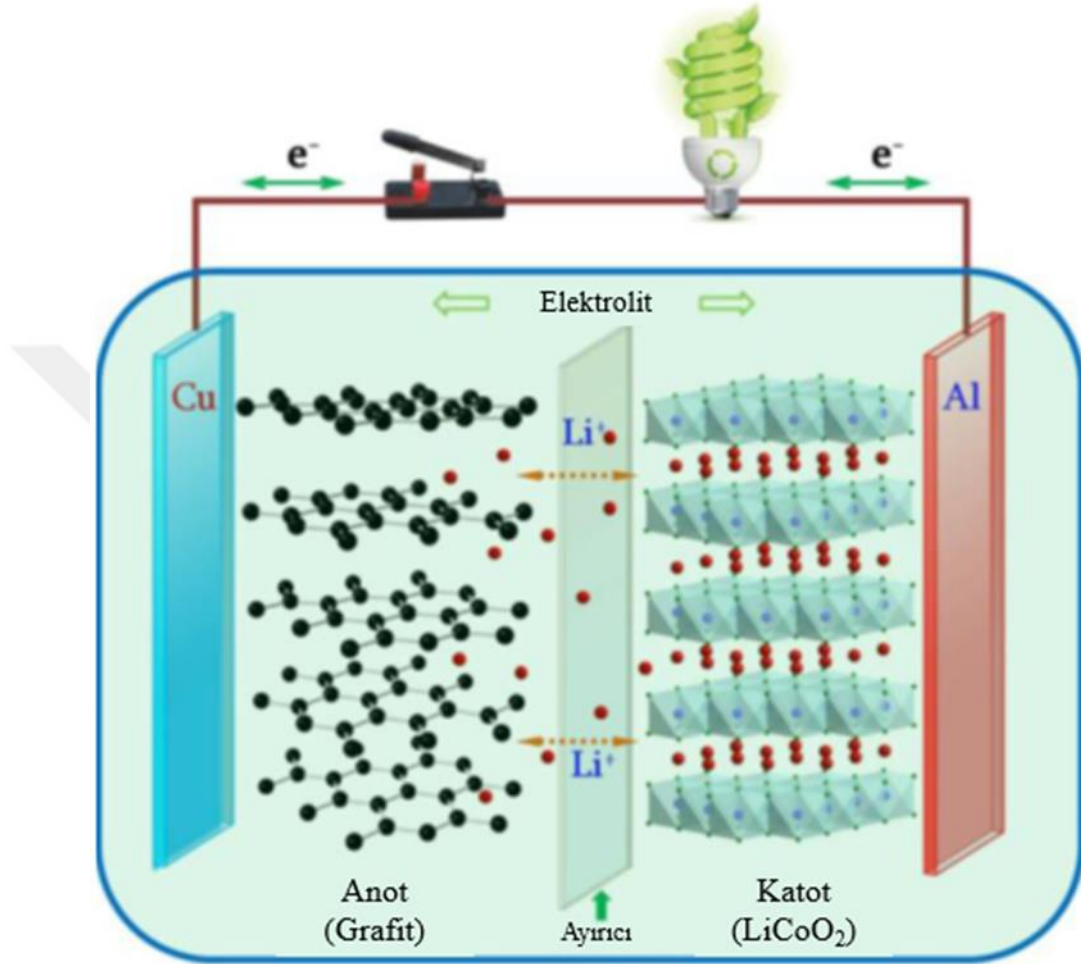
Gelecekteki enerji depolama uygulamaları için ikincil lityum-iyon pillerin hem enerji hem de güç taleplerini karşılamak için yenilikçi elektrot türlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Karbon, metal/yarı iletken, metal oksitler ve metal fosfitler/nitritler/sülfütlere dayalı nanoyapılı malzemeler; yüksek yüzey alanı, düşük difüzyon mesafesi, yüksek elektriksel ve iyonik iletkenlik gibi lityum-iyon pil

uygulamaları için takdire şayan çeşitli özellikler gösterir. Bu nedenle, nano boyutlu aktif malzemeler; yüksek tersine çevrilebilir kapasitelere, artırılmış güç kapasitesine, uzun döngü kararlılığına sahip ve güvenlik endişelerinden arındırılmış yeni nesil lityum-iyon pillerin gerçekleştirilmesine yönelik boşluğu doldurmak için son derece umut vericidir. Bu bağlamda, şarj edilebilir Li-iyon piller, yüksek gravimetrik ve hacimsel enerjileri, yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve düşük kendi kendinedeşarj özelliği nedeniyle önemli bir rol oynamaktadır. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve dijital elektronik cihazlar gibi çok çeşitli taşınabilir cihazlar için en verimli enerji depolama stratejisi olduklarını kanıtlamışlardır. Bununla birlikte, hibrit elektrikli araçlarda (HEV), fişli hibrit elektrikli araçlarda (PHEV) ve saf elektrikli araçlarda (PEV) Li-iyon pillerin kullanılması, mevcut lityum pil teknolojisinin sunabileceğinden (150 Wh/kg) iki ila beş kat daha fazla enerji yoğunluğu gerektirir (Goriparti et al., 2014).

Lityum-iyon piller ve geleneksel piller arasındaki benzerlikler, elektrolit içindeki iyonların difüzyonunun eşlik ettiği elektrolit ve elektrotlar arasındaki arayüzlerdeki redoks reaksiyonlarını içerir. Bununla birlikte, geleneksel piller veya galvanik hücreler ile Li-iyon piller arasındaki farklar da dikkate değerdir. Tipik galvanik pillerde, redoks reaksiyonları, elektrot yüzeylerinin gerilemesi veya ilerlemesi ile eşzamanlı olarak ilerler, ancak buna elektrotlardaki katı hal kütle difüzyonu veya kimyasal bileşimde ve yerel atomik çevrede bir değişiklik eşlik etmez. Tersine, Li-iyon pillerdeki heterojen redoks reaksiyonlarına her zaman katı hal kütle difüzyonunun yanı sıra hacim genişlemesi veya daralması eşlik eder, ancak elektrotların hacim değişimi dikkate alınmadığında elektrot yüzeyleri geri çekilmez veya ilerlemez. Bu nedenle, araştırmacıların Li-iyon pilleri geliştirirken farklı temel hususlar gerektiren farklı zorluklarla karşılaşmaları olası bir durumdur. Elektrokimyasal reaksiyonların çalışan iyonik bileşeni olan Li iyonları, elektrolit yoluyla anot ve katot arasında ileri geri aktarılır. Lityum iyonlarının konsantrasyonu, şarj veyadeşarj derecesine bakılmaksızın elektrolitte sabit kalırken, katot ve anotta şarj vedeşarj durumlarına göre değişir (Liu et al., 2016).

Bir lityum-iyon pil, iki elektrot arasındaki potansiyel fark nedeniyle bir elektrokimyasal hücre olarak işlev görmektedir. Elektrotlar arasındaki denge, bir elektrodun (anot olarak adlandırılır) oksidasyonu ve diğer elektrotun (katot olarak adlandırılır) indirgenmesiyle sağlanır. Deşarj sırasında, elektronlar anottan katoda dış

devre boyunca hareket eder. Aynı zamanda, Li^+ iyonları, elektronlarla aynı yönde elektrolit boyunca iki elektrot arasında hareket eder (Balogun et al., 2016). Şekil 2.1'de şarj edilebilir Lityum-iyon pillerin konfigürasyonunun şeması anot olarak grafit ve katot olarak da lityum kobalt oksit ile örneklendirilerek verilmiştir (Liu et al., 2016).



Şekil 2.1. Şarj edilebilir Lityum-iyon pillerin konfigürasyonunun şeması (Liu et al., 2016)

Şarj ve deşarj olurken, Li^+ iyonları, etilen karbonat gibi organik çözücü içinde çözülmüş tipik olarak LiPF_6 gibi bir lityum tuzu olan elektrolit yoluyla anot ve katot arasında hareket eder. Elektrolit serbest elektronların iletimini sağlamaz; bu nedenle yarı reaksiyonu tamamlayan elektronlar harici bir tel aracılığıyla hareket eder. Ticari olarak en yaygın katot malzemesi yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle 1990'ların başında piyasaya sürülmesinden bu yana lityum kobalt oksit olmuştur (De Las Casas and Li, 2012). Katot olarak lityum kobalt oksit ve anot olarak grafitten oluşan hücreler geliştirmiştir (Balogun et al., 2016). Lityum manganez oksit, daha yüksek akım yoğunluğunun bir endişe kaynağı olduğu katotlarda yaygındır (De Las Casas and Li,

2012).

Lityum-iyon pillerin enerji yoğunluğu, ilgili elektrot malzemelerinin kapasitesine ve çalışma potansiyeline bağlıdır, güç yoğunluğu ise elektrot malzemelerinin hız kapasitesine bağlıdır. Şu anda, ticari lityum kobalt oksit katotlarında teorik kapasitelerinin yalnızca %50'si kullanılmaktadır (gerçek kapasite yaklaşık 140 mAh/g ve teorik kapasite 274 mAh/g). Bir grafit anodun pratik kapasitesi ~300-320 mAh/g iken teorik kapasitesi 372 mAh/g'dir. Bu nedenle, yüksek enerji yoğunluğu elde etmek için daha yüksek kapasiteler sağlayabilen ve katotlar için yüksek voltajlarda ($\geq 4,0$ V lityuma karşı) ve anotlar için düşük voltajlarda ($\leq 0,5$ V lityuma karşı) çalışan elektrot malzemeleri için hala önemli bir gereksinim vardır. Ayrıca, bu elektrotların pratik kapasiteleri, yüksek akım yoğunluklarına maruz kaldıklarında büyük ölçüde azalır, bu da daha sonra güç yoğunluklarını azaltır. Bu nedenle, yüksek enerji yoğunluklu malzemelerde olduğu gibi, akım hızı arttığında daha yüksek kapasiteleri koruyabilen elektrot malzemeleri gereklidir. Nanomalzeme teknolojileri, özellikle anot malzemeleri için, yüksek akım yoğunluklarında yüksek kapasiteli elektrot malzemelerinin geliştirilmesinde büyük etkiye sahiptir. Şu anda, anot malzemeleri katot malzemelerinden daha yüksek kapasiteye ulaşır, ancak katot malzemeleri daha yüksek çalışma voltajları sergileme eğilimindedir. Bu nedenle, bu anotların ve katotların kombinasyonu, uygun şekilde yüksek enerji yoğunluğuna, güç yoğunluğuna ve yüksek çalışma voltajlarına sahip lityum-iyon pil hücrelerine olanak tanıyabilir (Balogun et al., 2016).

2.1. Pil Terimleri

Enerji depolama cihazlarının performans çalışmalarında kullanılan bazı terimler aşağıda sıralanmıştır (Arya and Sharma, 2017).

Pil; kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır. Aralarına bir ayırıcı yerleştirilmiş iki elektrottan (anot ve katot) oluşmaktadır.

Katot; pozitif bir elektrottur ve bir dış devreden elektronların kabulüyle birlikte içerisindeki kimyasal reaksiyonda bir azalma meydana gelmektedir.

Ayırıcı; pilin dahili kısa devre yapmasını önlemek için fiziksel bir bariyer sağlamaktadır. Katı, sıvı veya jel elektrolit olabilmektedir. Akış için bir ortam sağlayarak iyonların taşınmasına izin verir.

Anot; harici bir devrede elektronların salınmasıyla birlikte oksidasyon

reaksiyonlarının meydana geldiği negatif elektrottur.

Açık devre gerilimi; sistem içine herhangi bir dış akım akışı olmadığında cihazdaki termodinamik gerilimdir.

Kapalı devre gerilimi; sistemde harici bir akım aktığında cihazın gerilimidir.

Şarj; sistem geri döndüğünde enerji yükleme mekanizmasıdır.

Deşarj; depolanan enerjinin harici bir yük ile sisteme boşaltılması mekanizmasıdır.

Spesifik enerji; aktif maddenin kütlesi başına kullanılabilen bir hücrenin maksimum enerjisidir.

Enerji yoğunluğu; bir hücrenin birim hacim başına depolanabilecek maksimum enerjisidir.

Kolombik verimlilik; deşarj süresinin şarj süresine oranıdır.

C oranı, bir elektrokimyasal hücrenin şarj ve deşarj akımının ölçüsüdür.

2.2. Pil Bileşenleri

Genellikle kapasite, enerji yoğunluğu ve hücre potansiyeli ile ölçülen pil performansı pozitif ve negatif elektrotları oluşturan malzemelerin özellikleri ile doğrudan ilişkilidir (Mekonnen et al., 2016). Aktif malzemelerin lityum-iyon piller için uygun adaylar olarak kabul edilebilmesi için; tersinir kapasite, iyi iyonik ve elektriksel iletkenlik, uzun çevrim ömrü, aktif malzemeye yüksek lityum difüzyon hızı ve sonuç olarak düşük maliyet ve ekonomik uyumluluk gereksinimlerini karşılıyor olması gerekmektedir (Goriparti et al., 2014).

Laboratuvarda tam hücreli lityum-iyon pillerin montajı sırasında, özellikle bir düğme pil hücresinde anot ve katot miktarlarında doğruluğun sağlanması önemlidir. Yarı hücre düzeneğinde metalik Li, Li-iyonları için bir rezervuar görevi görürken, tam hücre konfigürasyonunda lityumlu katot malzemeleri Li-iyonları için tek kaynaktır. Bu nedenle, döngü sırasında elektrot malzemesinin tam kullanımını sağlamak için kapasite dengesi gereklidir. Çoğu durumda, anot malzemesinin deşarj kapasitesi genellikle katodun kapasitesini aşmaktadır (Balogun et al., 2016).

2.2.1. Katot

Tam hücreli lityum-iyon pillerin çalışmasındaki son gelişmeler, enerji yoğunluğunun, güç yoğunluğunun ve çalışma potansiyelinin sürekli olarak iyileştirilmesine dayanmaktadır. Bununla birlikte, anot malzemeleriyle ilgili çalışmalar, lityum-iyon pillerin enerji ve güç yoğunluklarını büyük ölçüde artırmıştır. Ancak istenen çalışma gerilimlerine ulaşmak için katot son derece önemlidir (Balogun et al., 2016).

Lityum-iyon şarj edilebilir pillerde lityum iyonlarını elektrokimyasal yerleşme yoluyla depolayan katotlar, çalışan iyonları geri dönüşümlü olarak depolamak ve serbest bırakmak için uygun kafes bölgeleri veya boşlukları içermelidir. Kararlı çevrimselenebilirliğe ve yüksek özgül kapasiteye sahip bir malzeme üretmek için yeterli depolama alanına sahip sağlam kristal yapılar gereklidir. Ek olarak, belirli bir anot ile yüksek enerji yoğunluklu bir pil geliştirmek için yüksek elektrokimyasal yerleşme potansiyeline sahip bir katot kullanılabilir. Bunun nedeni; cihazın enerji yoğunluğunun, elektrot malzemelerinin özgül kapasitesinin sonucuna ve katot ile anot arasındaki diferansiyel elektrokimyasal potansiyeller tarafından belirlenen çalışma voltajına eşit olmasıdır (Liu et al., 2016).

En yaygın katot bileşenlerinden bazıları Lityum Nikel, Manganez Kobalt Oksit, Nikel Oksit, Kobalt Oksit, Manganez spinel, Demir Fosfat ve Titanattır. Bunlar arasında Lityum Nikel ve Manganez Kobalt Oksit daha yüksek enerji yoğunluğuna ve hücre voltajına sahiptir (Mekonnen et al., 2016).

2.2.2. Ayırıcı

Elektrotlar genellikle elektrolit ile emdirilmiş mikro gözenekli poli(etilen) veya poli(propilen) ayırıcı film ile ayrılır. Ek olarak, organik elektrolitin bozunması nedeniyle ilk döngü sırasında elektrotların yüzeyinde bir katı elektrolit arayüz (SEI) tabakası oluşur. Elektrot malzemeleri bir lityum-iyon pilinin voltajını, kapasitesini, özgül enerjisini ve güç yoğunluğunu belirlerken çevrim ömrü çoğunlukla mevcut çeşitli arayüzlerin kalitesine ve kararlılığına bağlıdır (Balogun et al., 2016).

2.2.3. Anot

Geliştirilmiş enerji ve güç yoğunluğuna sahip lityum-iyon pillere giden yol, büyük bir zorluk ile yüksek kapasite sağlayabilen ve Li-iyonların anoda kolay difüzyonunu sağlayabilen, iyi çevrim ömrü ve güvenlik sorunu içermeyen uygun anot

malzemelerinin seçiminden geçmektedir. Lityum-iyon pillerde yüksek performans ve yüksek kapasiteli anot için hem karbon hem de karbon olmayan malzemelerin araştırılmasında birçok çaba sarf edilmiştir. Kısa bir liste şunları içermektedir: karbon nanotüpler (1100 mAh/g), karbon nanofiberler (450 mAh/g), grafen (960 mAh/g), gözenekli karbon (800-1100 mAh/g), SiO (1600 mAh/g), silisyum (4200 mAh/g), germanyum (1600 mAh/g), kalay (994 mAh/g) ve geçiş metal oksitleri (500-1000 mAh/g) (Goriparti et al., 2014).

Lityum-iyon pillerde anot yapmak için kullanılan üç yöntem; yerleştirme tabanlı yöntem, dönüşüm reaksiyonu tabanlı yöntem ve alaşımlama reaksiyonu tabanlı yöntemdir. Yerleştirmeye ve araya eklemeye dayalı yöntemde Li iyonları, malzeme katmanları arasındaki boşluğa elektrokimyasal olarak eklenir. Yüksek deşarj/şarj verimliliği ile birçok avantajı vardır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı, elektrolit bileşenlerinin katodik ayrışmasına neden olan lityumlama işlemi sırasında bazı tersinmez reaksiyonların meydana gelmesidir. Dönüşüm reaksiyonunun teorik kapasitesi oldukça yüksektir. Başlıca eksiklikleri elektrot yüzeyinin toz haline gelmesi ve elektrik izolasyonudur. Ancak hacim değişimini iyileştirmek için yüksek yüzey alanlı yapılar kullanılır (mezogözenekli malzemeler gibi). Alaşımlama reaksiyonuna dayalı yöntem; silisyum, germanyum ve kalayın Lityum ile alaşımlarından oluşur. Bu alaşım reaksiyonu bazlı malzemeler, yüksek özgül kapasiteleriyle bilinmektedir. Hacim genişlemesini azaltmak buradaki ana adımdır. Bunun için metal partikül boyutunun küçültülmesi bir seçenektir (Pradeep et al., 2019). Ayrıca uygun anot malzemelerin deşarj voltajı platosunun, 2 V'un altında olması gerekmektedir (Balogun et al., 2016).

2.3. Anot Olarak Lityum

Enerji depolama sistemleri için lityum (Li) metali, 1970'lerde titanyum disülfidin (TiS₂) katot olarak uyarlanmasıyla ideal bir anot olarak tanıtılmıştır (Han et al., 2021). Li metali, geleneksel grafit anodun teorik kapasitesinin (372 mAh/g) 10 katı olan en yüksek teorik kapasitesi (3860 mAh/g), düşük yoğunluğu (0.59 g/cm³) ve en düşük redoks potansiyeli (standart hidrojen elektroduna karşı -3,04 V) nedeniyle şarj edilebilir Li pillerde en umut verici anot malzemesi olarak kabul edilmektedir (Kim et al., 2020).

Lityum-iyon pillerde Li⁺ iyonlarının elektrolitten geçişi ve elektronların dış

devreden akışı genellikle çok hızlı olmaktadır. Li⁺ iyonlarının elektrolitten elektroda nüfuz etmesi ve bunların elektrot malzemeleri içindeki katı hal difüzyonu çok yavaş süreçlerdir. Bu nedenle, nispeten yavaş arayüz geçişleri genellikle lityum-iyon pillerin performansını belirlemektedir. Ek olarak; elektrolitin ayrışması, kararsız katı elektrolit arayüz (SEI) filmlerinin oluşumu ve elektrot korozyonu gibi yan reaksiyonlar meydana gelmektedir ve bu da elektrot malzemelerinin yapısal ve döngüsel kararlılığının bozulmasına neden olmaktadır. Lityum-iyon pillerin elektrokimyasal performansını iyileştirmek için elektrot malzemelerinin yüzeyi ve elektrot/elektrolit arayüzünün özelliklerinin iyi ayarlanması gerekmektedir (K. X. Wang et al., 2015).

2.3.1. Katı Elektrolit Arafaz Tabakası

Mevcut elektrolit sistemleri çoğunlukla çözücüler ve Li tuzları içermektedir. Yaygın çözümler; esterler (etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC), etilmetil karbonat (EMC)), eterler (1,2-dimetoksietan (DME), tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME), 1,3-dioksolan (DOL), tetrahidrofuran (THF)) ve sülfonlardır (dimetilsülfoksit ve trimetilen sülfid). Lityum tuzları ise; lityum bis(triflorometansülfonil)imid (LiTFSI), lityum bis(florosülfonil)imid (LiFSI), lityum hekzaflorofosfat (LiPF₆), lityum perklorat (LiClO₄) içermektedir (Xu, 2014).

Lityum metali çoğu organik çözücü ile reaksiyona girebildiğinden ilk şarj/deşarj işlemleri sırasında bir yüzey filmi oluşmaktadır. Lityum ve elektrolit türleri arasında ani reaksiyonlar milisaniye veya daha kısa bir zamanda gerçekleşmektedir. 1979 yılında yapılan bir çalışmada elektriksel olarak yalıtkan ve iyonik olarak iletken arayüz fark edilmiştir ve buna katı elektrolit arafazı (SEI) adı verilmiştir. Metalik anot yüzeyinde biriken Li iyonları, anyonlar ve çözücüler arasındaki parazitik reaksiyonların çözünmeyen ürünleri SEI olarak kabul edilmektedir. SEI tabakası yaklaşık 20 nm kalınlığındadır ve çeşitli organik ve inorganik bileşenler içermektedir. Yüksek elastik modüle sahip SEI oluşumu anodu ve elektrolidi tüketerek düşük verimliliğe yol açmaktadır (Cheng et al., 2015). Li/elektrolit arayüzündeki lityum çözünmesi çukurlara ve boşluklara neden olarak "ölü" lityum oluşumuna ve lityum elektrodun bozulmasına neden olmaktadır (Varzi et al., 2020).

Lityum-iyon pillerde kararlı bir yapıya ulaşmak için SEI tabakası pil kullanımından önce de oluşturulmaktadır. Örneğin mevcut ticari Li-iyon hücreler pazarlara sunulmadan önce kararlı SEI tabakası oluşturmak için 30-60 °C'de ön işleme

tabi tutulmaktadır. Li metali, organik çözücüler, Li tuzları ve elektrolit katkı maddeleri arasındaki reaksiyonlar, metalik Li anodunu koruyan SEI tabakasını oluşturmaktadır. SEI oluşumunun bir başka yaklaşımı, Li metalinin bir hücrede kullanılmadan önce seçilen kimyasallarla işlenmesidir. Böylece Li elektrot, bir koruyucu katman (veya “yapay” SEI katmanı) ile kaplanmaktadır (Cheng et al., 2015).

Lityum dendrit büyümesi problemini çözmek için sıvı elektrolitlere lityum tuzları veya katkı maddeleri eklemek, anodun yüzey modifikasyonu ve sıvı elektrolitleri katı elektrolitlerle değiştirmek gibi çok sayıda yöntem benimsenmiştir. Bunların arasında, tamamen katı hal pillerin keşfine yol açan, geleneksel organik sıvı elektrolitlerin yerini alan katı hal elektrolitleri (SSE) geliştirilmiştir (Y. Wang et al., 2020). Sağlam mekanik modüle sahip katı elektrolitler, yalnızca elektrolit olarak değil, aynı zamanda dendrit büyümesini engellemek için koruyucu “yapay” SEI tabakası olarak da işlev görebilmektedir (Cheng et al., 2015).

Yüksek mekanik mukavemete sahip katı elektrolitler, lityum dendritik büyümesini engelleme konusunda umut vericidir. Liebenow ve Lühder’ in 1996 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, lityum elektrot yüzeyi PEO ile kaplanarak elektrokimyasal testler yapılmış ve pasifleştirici SEI tabakasının değiştirildiği bilgisine ulaşılmıştır (Liebenow and Lühder, 1996). Wei ve arkadaşları ise polimer elektrolit olan PEO’ya altıgen yapılu Si_3N_4 partikülleri eklemiştir ve %10 Si_3N_4 katkılama ile katkısız polimere göre çok daha yüksek iyonik iletkenlik elde edildiği sonucuna varmıştır (Wei et al., 2021).

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada lityum metal anodu bal mumu ve PEO polimerinden oluşan kompozit malzeme ile kaplanmıştır. Bal mumu elektrolidin lityum metal anodu aşındırmasını önlerken PEO de iyon difüzyon yolu sağlamaktadır. Böylelikle su ve hava ile temas ettiği lityum metal anodun korunmasını sağlayan bir tabaka üretilmiştir (Zhang et al., 2019).

Varzi ve arkadaşları atomik katman biriktirme (ALD) yöntemi ile Al_2O_3 filmleri lityum yüzeyinde oluşturmuş ve iyonik olarak iletken bir $\text{Li}_x\text{Al}_2\text{O}_3$ alaşım katmanı elde etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise oda sıcaklığında lityum metali azot gazı (N_2) ile etkileşime sokularak 159 nm kalınlığında oldukça iletken Li_3N katmanı oluşturulmuştur (Varzi et al., 2020). Wang ve arkadaşları ise 2021 yılında yapmış oldukları çalışmada atomik katman biriktirme (ALD) yöntemi ile lityum metal anot

yüzeyini 5 nm kalınlığında TiO₂ ile kaplamıştır. Üretilen pillerin 0,5 C şarj-deşarj akım yoğunluğunda 100 döngüden sonra kaplanmamış elektroda kıyasla kapasite tutmasının %23,3 arttığı, daha iyi hız performansı ve uzun döngü performansı sergilediği görülmüştür (M. Wang et al., 2021).

Kim ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada lityum metali üzerinde dendritik büyümei engellemek için koruyucu bir tabaka olarak etilen oksit birimleri içeren çapraz bağlı bir poli(etilen glikol) dimetakrilat (c-PEGDMA) film kullanılmıştır (Kim et al., 2020). Pathak ve arkadaşları ise lityum metali yüzeyini 20 nm kalınlığındaki grafit ve 20 nm kalınlığındaki SiO₂ katmanları ile kaplamıştır (Pathak et al., 2019).

Organik polimer kaplama yapmak için döndürerek kaplama, sıyırma bıçağı ile kaplama, daldırma yöntemlerini içeren çözelti döküm yöntemleri ve sprej kaplama yöntemleri kolay ancak etkili yaklaşımlar olarak kullanılmaktadır (Qi et al., 2020). Jiang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada lityum-kükürt pilde kullanılmak üzere lityum metalinin yüzeyi damlatma yöntemi ile TiO₂ içerikli Nafion kompozit ile kaplanmıştır ve ağırlıkça %1 TiO₂ içerikli kaplama tabakası daha yüksek iyonik iletkenlik ve daha iyi mekanik özellik sergilemiştir (Jiang et al., 2018).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Üretilen lityum-iyon pillerde lityum metalinin dendritik büyüme sorununu hafifleterek pil performansını artırabilmek amacıyla anot olarak kullanılan lityum metalinin üzeri poli (etilen oksit) (PEO) ve titanyum dioksit (TiO₂) katkılı poli (etilen oksit) (PEO) nanokompozit ile kaplanmıştır. Kapanmamış, PEO ile kaplanmış ve TiO₂ katkılı PEO nanokompozit ile kaplanmış lityum metalleri anot elektrot olarak kullanılarak piller üretilmiştir.

Kaplama tabakası için hazırlanan çözeltilerde kullanılan malzemeler; toluen (C₇H₈, 92,14 g/mol), poli (etilen oksit) (PEO) (molekül ağırlığı=600.000 g/mol), titanyum dioksit (TiO₂) (nano partikül boyutu=21 nm) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Üretilen pillerde kaplama yönteminin etkisini gözlemleyebilmek amacıyla yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon analizleri yapılmıştır.

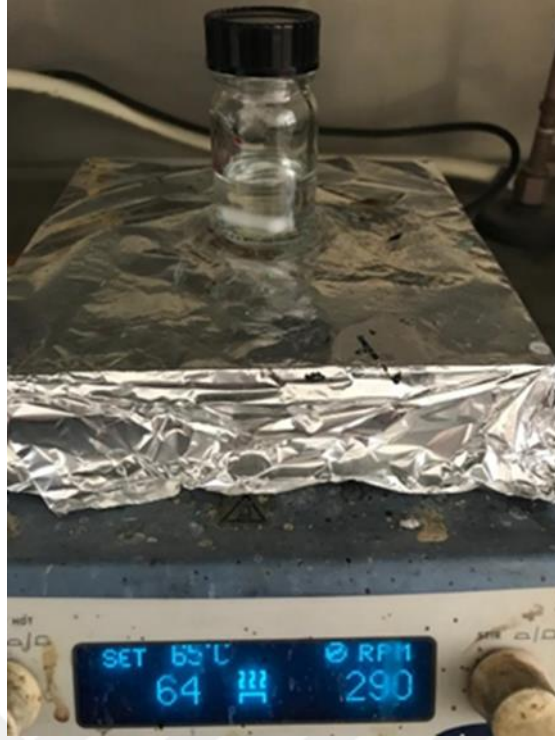
3.1. Anodun Kaplanması

Anodun kaplanmasında damlatma yöntemi kullanılmıştır (Kaliyaraj Selva Kumar et al., 2020). Lityum metali, yüksek aktiviteye sahip bir alkali metal olduğu için su veya nemli hava ile temas ettiğinde büyük miktarda ısı ve hidrojen üretimi nedeniyle yanma eğilimi gösterir. Bu nedenle lityum metalinin yüzeyine çözeltinin damlatılması işlemi şekilde verilen eldivenli kutu içerisinde yapılmıştır (Şekil 3.1). Damlatma işlemi sırasında eldivenli kutu içerisindeki nem ve oksijen seviyesinin 1 ppm değerinin altında kalmasına dikkat edilmiştir.



Şekil 3.1. Eldivenli kutu ve cihaz içerisindeki değerler

Damlatma yapılacak çözeltiler hazırlanırken çözücü olarak toluen kullanılmıştır (Ghosh et al., 2009; Lambert et al., 1998). Anot elektrot olarak kullanılan lityum metalini kaplamak için PEO:toluen oranı ağırlıkça 1:27'dir. Kaplama sonrasında çözücü uçarak çözeltiden uzaklaşacağı için oluşturulmak istenilen kaplama tabakası kalınlığına göre PEO miktarı belirlenmiştir. Belirlenen miktarda PEO, toluen içerisine eklenerek manyetik karıştırıcıda 65 °C'de 290 rpm hızında şekilde gösterildiği gibi gece boyunca karıştırılmıştır (Şekil 3.2).

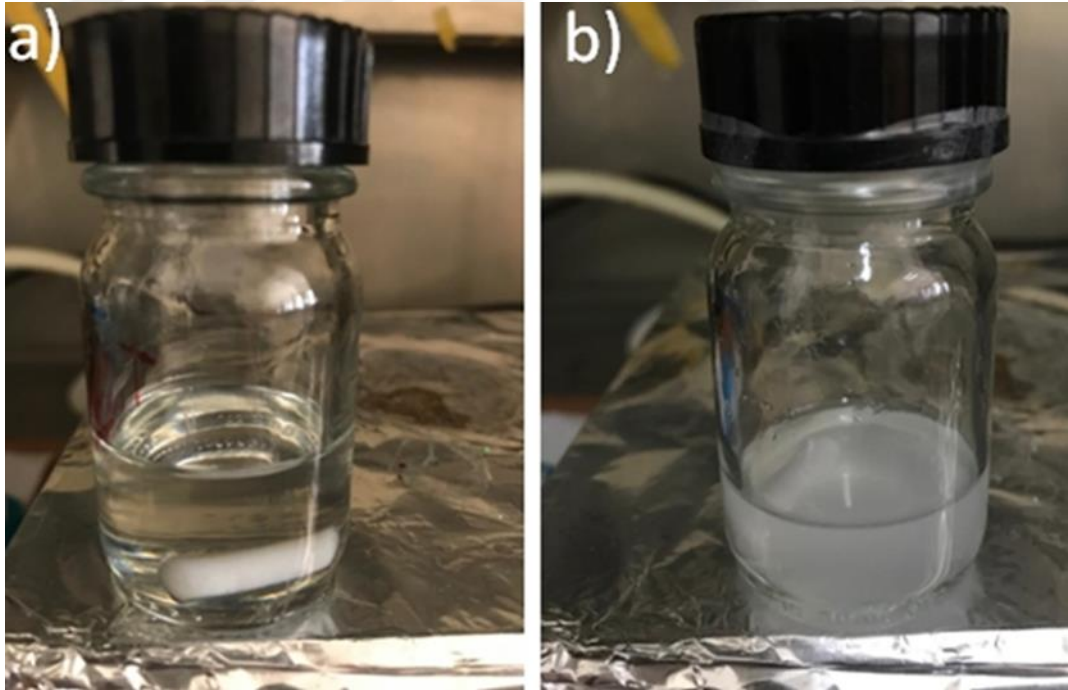


Şekil 3.2. Manyetik karıştırıcı üzerinde PEO ve toluen çözeltisi

Titanyum dioksit (TiO_2) katkılı poli (etilen oksit) (PEO) nanokompozit ile kaplama yapmak için; gece boyunca karışmış PEO ve toluen çözeltisine TiO_2 nano partikülleri eklenmiştir. TiO_2 eklenen çözelti 1 saat boyunca ultrasonik banyoda şekilde gösterildiği gibi tutulmuştur (Şekil 3.3). Ardından manyetik karıştırıcıda 65 °C’de 290 rpm hızında gece boyunca karıştırılmıştır. Şekil 3.4’te gece boyunca karışan çözeltilerin son halinin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.3. Ultrasonik banyo içerisinde TiO_2 , PEO ve toluen çözeltisi



Şekil 3.4. Gece boyunca karışan çözelti a) PEO ve toluen b) TiO_2 , PEO ve toluen

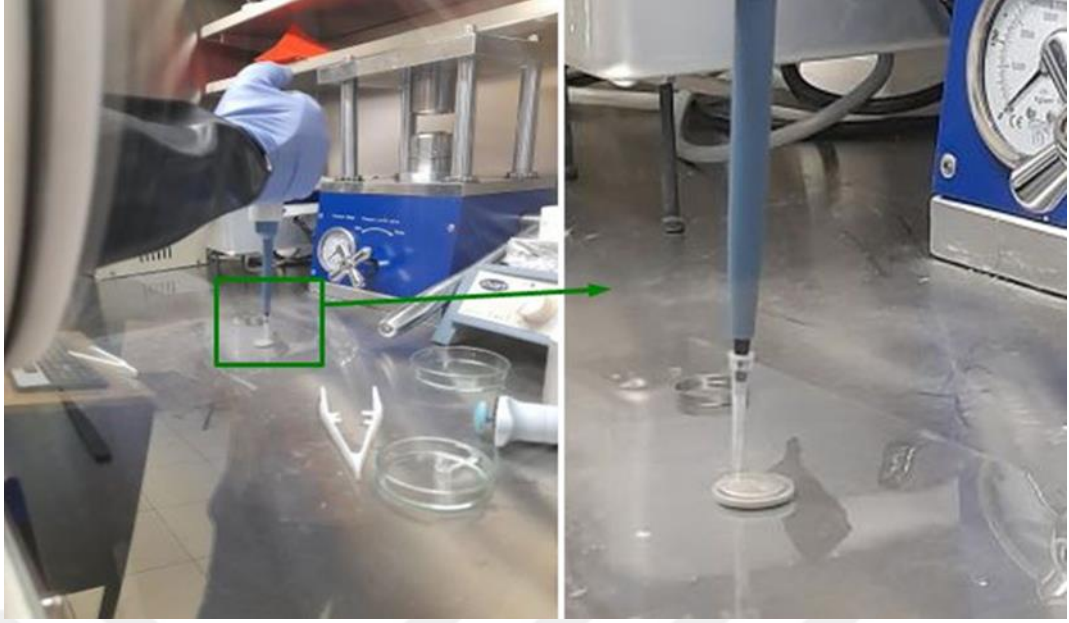
Kaplama tabakası için Tablo 3.1’de verilen oranlarda çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, eldivenli kutu içerisine alınırken cihaz içerisindeki oksijen ve

nem miktarını artırmaması için 2 ml hacimli santrifüj tüp içerisine tüpte hava kalmayacak şekilde tam olarak doldurularak alınmıştır. Bu nedenle de çözeltiler 3 g olacak şekilde hazırlanmıştır. TiO₂ oranı, kaplama tabakası içerisinde bulunan malzemenin toplam kütlesine göre ayarlanmıştır.

Tablo 3.1. Kaplama tabakası hazırlanırken kullanılan malzeme miktarlarını ve oranlarını kaplama adına göre gösteren tablo

Numune Adı	Malzeme Miktarı (g)			Ağırlıkça %TiO ₂
	PEO	Toluen	TiO ₂	
LİTYUM	0	0	0	0
PEO	0,10714	2,89278	0	0
PEO0,5TiO ₂	0,10714	2,89286	0,00054	0,5
PEO1TiO ₂	0,10714	2,89286	0,00108	1
PEO2,5TiO ₂	0,10714	2,89286	0,00275	2,5

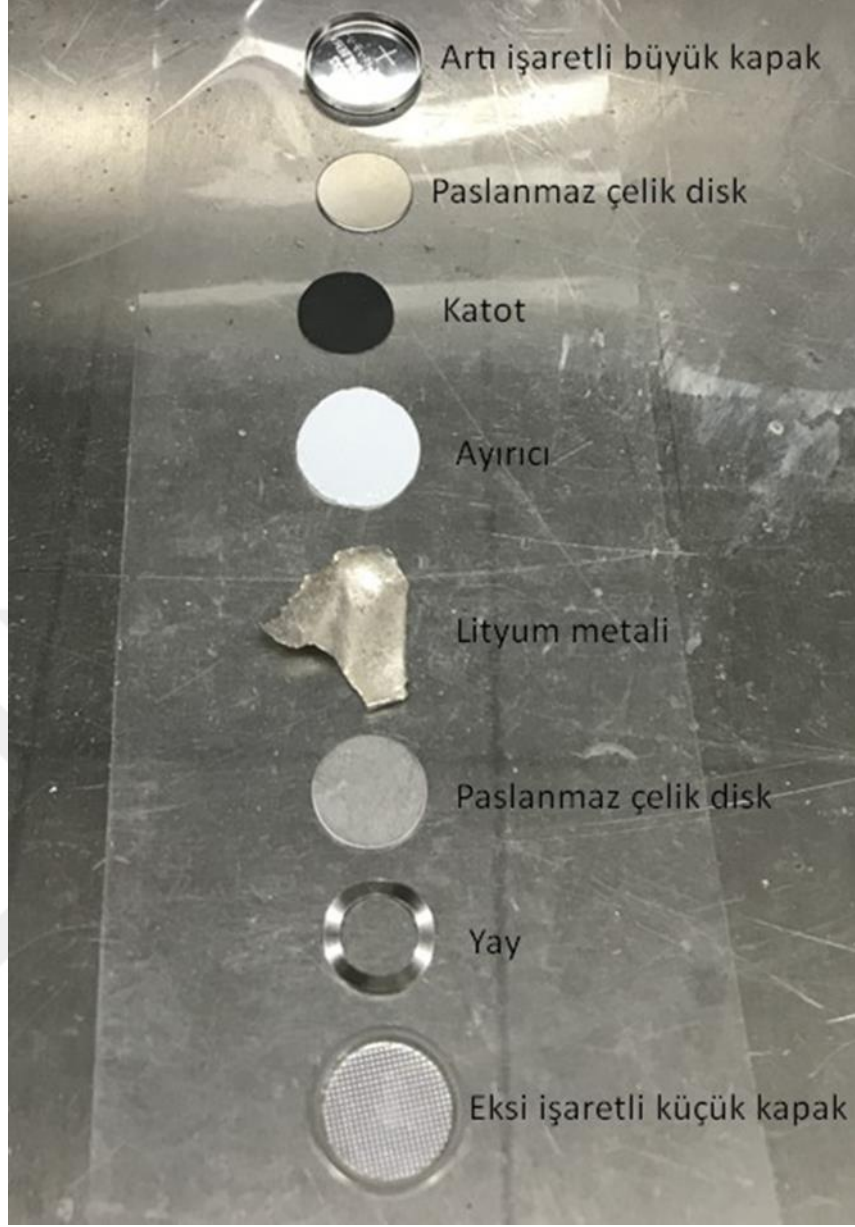
Anodun yüzeyinde yaklaşık 5 µm kalınlığında tabaka oluşturulmak istenilmiştir. Bu nedenle 10 µL hacimli mikro pipet yardımıyla yaklaşık 40 µL çözelti anot olarak hazırlanan lityum metalinin üzerine Şekil 3.5'te gösterildiği gibi damlatılmıştır.



Şekil 3.5. Anot olarak kullanılan lityum metalinin yüzeyinin mikro pipet yardımıyla damlatma yöntemi kullanılarak kaplanması

3.2. Pilin Oluşturulması

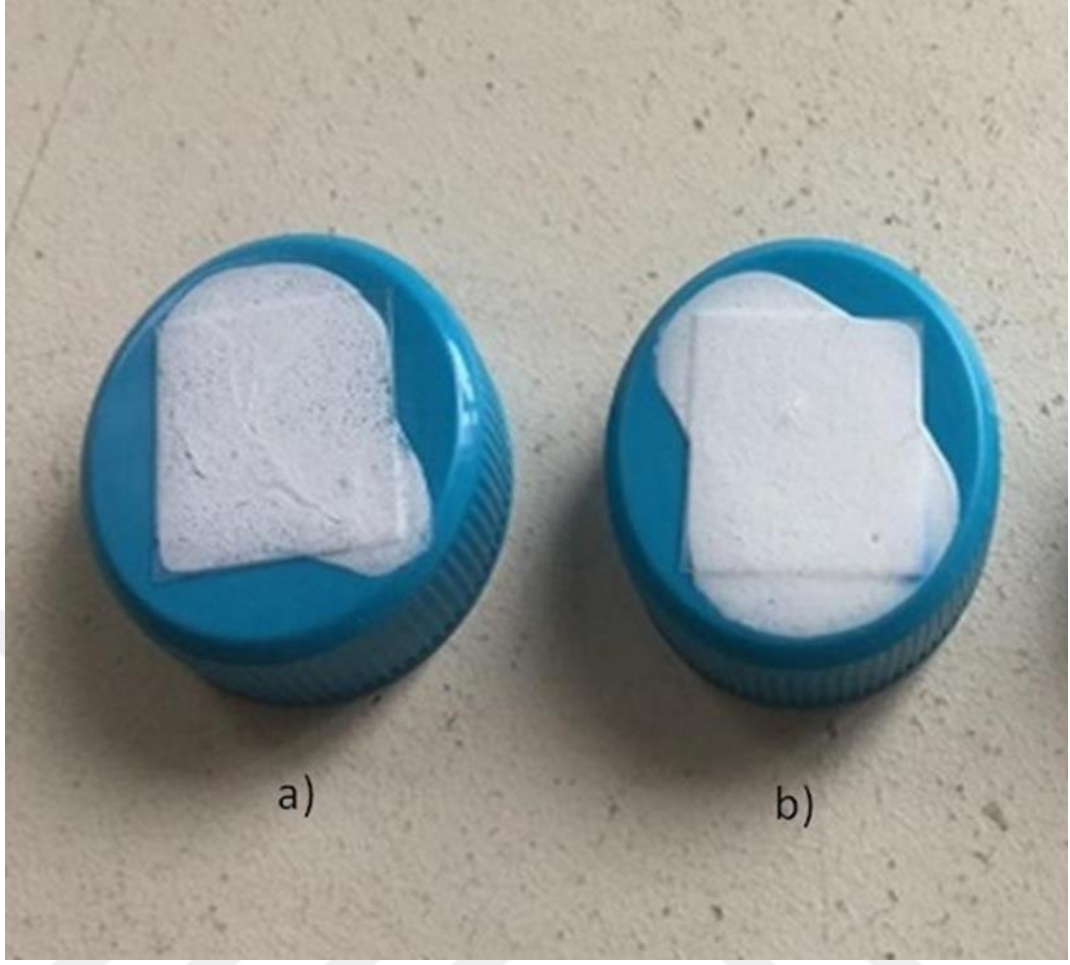
Pil bileşenlerinin oksijenden ve nemden olumsuz etkilenmesinden dolayı içerisinde argon gazı bulunan, nem ve oksijen seviyeleri 0,5 ppm değerinin altında tutulan eldivenli kutu içerisinde CR2032 düğme tipi lityum-iyon piller oluşturulmuştur. CR2032 düğme pillerin çapı 20 mm, kalınlığı ise 3,2 mm'dir. Şekil 3.6'da pil bileşenleri gösterilmiştir. Eksi işaretli küçük kapak üzerine yay konulmuştur, yayın üzerine lityum metali ile kaplanmış paslanmaz çelik disk konulmuştur. Kaplama işlemi bu aşamada lityum metalinin yüzeyine yapılmıştır. Yaklaşık 10 dakika çözücünün çözelti içerisinde uçuşması için beklenilmiştir. Lityum metali üzerine elektrolit ile ıslatılmış Celgrad 2400 polipropilen ayırıcı konulmuştur. Ayırıcı üzerine yaklaşık 60 μL elektrolit mikro pipet yardımıyla damlatılmıştır. Elektrolit olarak 1,0 M LiPF_6 'ın çözüldüğü etilen karbonat (EC), dimetil karbonat (DMC) ve dietil karbonat (DEC) (hacim olarak oranı 4:3:3) çözeltisi kullanılmıştır. Ayırıcı üzerine LiFePO_4 katot elektrodu konulmuş ve üzerine paslanmaz çelik disk konulmuştur. Son olarak artı işaretli büyük kapak kapatılarak hidrolik basınç sistemiyle yaklaşık 800-1000 psi basınç uygulanmıştır.



Şekil 3.6. Pil bileşenleri

3.3. Kaplama Tabakasının Karakterizasyonu

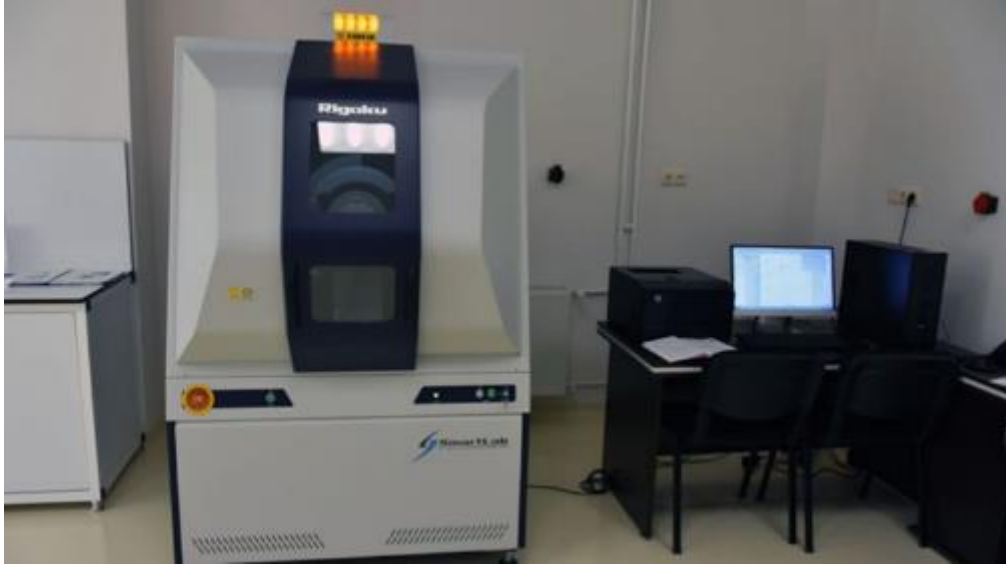
Anot olarak kullanılan lityum metalinin yüzeyinde oluşturulacak kaplama tabakasının karakterizasyonu, hazırlanan çözeltinin lam üzerine dökülmesiyle Şekil 3.7'de gösterildiği gibi elde edilen filmlerden numuneler oluşturularak yapılmıştır.



Şekil 3.7. Kaplama tabakasının karakterizasyonu için hazırlanan filmler a) PEO b) TiO₂ katkılı PEO

3.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

Kaplama tabakasının kristal yapı analizleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (KİTAM) bünyesinde bulunan Şekil 3.8'de gösterilen X-Işını Kırınımı cihazı ile (RIGAKU SMARTLAB, Japan) CuK α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler $2\theta=10-60$ dereceler aralığında 4 derece/dakika sabit tarama hızında alınmıştır. Malzemelere ait kristallik parametreleri Origin programıyla belirlenmiştir.



Şekil 3.8. X-Işını Kırınımı cihazı

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kaplama tabakasının morfolojik yapısının analizi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (KİTAM) bünyesinde bulunan Şekil 3.9'da gösterilen JEOL-JSM-7001F model, x-ışınları spektrometresi (EDS) dedektörüne, 0,1kV ile 30kV aralığında çalışma voltajına ve 10-1.000.000 kat büyütme özelliğine sahip taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı

3.3.3. Fourier DönüŖümlü Kızıl-ötesi Spektroskopisi (FTIR)

Kaplama tabakasının kimyasal analizi Ŗekil 3.10’da gösterilen Bruker Tensor 27 model Fourier DönüŖümlü Kızıl-ötesi Spektroskopisi cihazı ile 4000 cm^{-1} -650 cm^{-1} aralığında taranarak yapılmıŖtır.



Ŗekil 3.10. Fourier DönüŖümlü Kızıl-ötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı

3.3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kaplama tabakasının termal analizi Ŗekil 3.11’de gösterilen TA SDTQ600 termogravimetrik analiz cihazı ile 25 $^{\circ}\text{C}$ - 600 $^{\circ}\text{C}$ aralığında 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında azot gazı ortamında yapılmıŖtır.



Şekil 3.11. Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazı

3.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Kaplama tabakasının termal davranışları sonucu kristal oranı hakkında bilgi sahibi olabilmek için DSC analizleri Şekil 3.12’de verilen TA DSC Q 2000 model cihazla yapılmıştır. Testler azot ortamında 25 °C’den 100 °C’ye çıkıp 5dk beklendikten sonra 25 °C’ye inilmesi ve tekrar 100 °C’ye çıkılarak 5 dk beklenilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.12. DSC analiz cihazı

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

3.4.1. Çevrim Performansı Analizleri

Çevrim, bir elektrokimyasal hücrenin şarj edilmesi ve boşaltılması sürecini ifade eder ve yeni üretilmiş elektrot malzemelerinin değerlendirilmesi için gerçekleştirilen ilk deneştir. Lityumun elektrot malzemelerine yerleşmesi ve elektrot malzemelerinden ayrılması süreçlerinin tekrarlanmasıyla kapasite ölçümleri yapılır. Ölçümler galvanostatik olarak yani sabit bir akımda gerçekleştirilir. Uygulanan akımın büyüklüğü hücre performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ve galvanostatik döngü, uygulanan akımın tam kontrolünü sağlarken potansiyostatik (sabit voltaj) döngü sağlamamaktadır. Galvanostatik döngü sırasında, hücrenin çalışma elektroduna önceden belirlenmiş bir süre boyunca veya belirli bir potansiyel sınırına ulaşılan kadar sabit akım uygulanmaktadır (Hu et al., 2021).

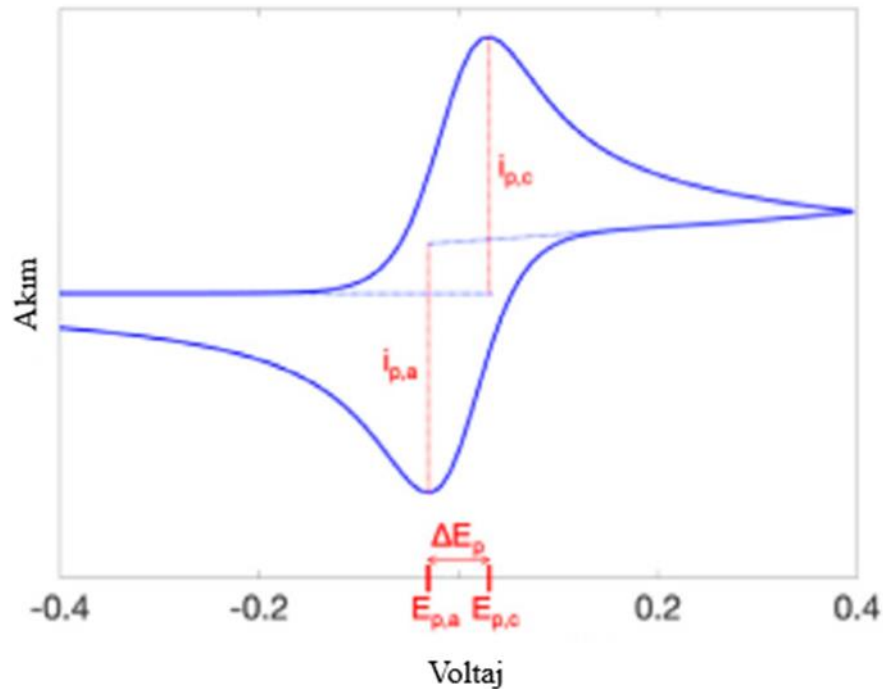
Üretilen CR2032 düğme tipi pillerin şarj-deşarj döngüleri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Şekil 3.13'te gösterilen MTI-BST8 marka pil test cihazı ile test edilmiştir. Testler; 2,5-4,2 V aralığında, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C akım hızlarında, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.13. Şarj-deşarj test cihazı

3.4.2. Döngüsel Voltametri (CV)

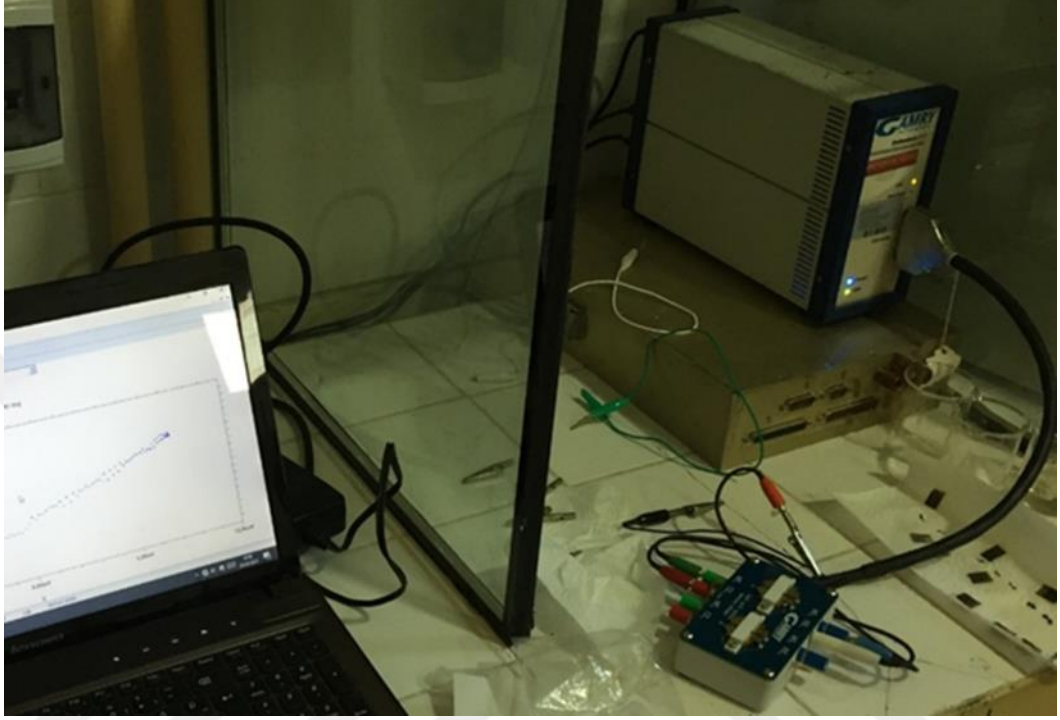
Döngüsel voltametri (CV) deneyinde, çalışan elektroda bir potansiyel uygulanır ve elektrot, anahtarlama potansiyeli adı verilen önceden belirlenmiş bir değere doğrusal olarak taranır. Anahtarlama potansiyelinde tarama tersine çevrilir ve uygulanan potansiyel başlangıç değerine döner. Akım yanıtı, tarama sırasında kaydedilir ve CV deneyinin sonuçları, uygulanan voltaja karşı akım yanıtı olarak çizilir. Her CV deneyi için rapor edilmesi gereken önemli bir parametre tarama hızıdır (V/s). Tarama hızı, potansiyelin başlangıç ve anahtarlama potansiyelleri arasında doğrusal olarak tarandığı hızı gösterir. Yaygın tarama hızları 0,1-10 mV/s arasında değişir ve daha yüksek tarama hızları daha yüksek tepe akımlarına neden olur. CV grafiğindeki akım tepe noktaları, elektron transferini gösterir ve tepe noktasının meydana geldiği voltaj, belirli bir redoks işlemine karşılık gelmektedir. Bir CV grafiğindeki pik konumları, bir sistemin indirgeme potansiyelleri için doğru bir tahmine izin verebilmektedir. Şekil 3.14'te verilen CV eğrileri örneği üzerinde katodik tepe akımı ($i_{p,c}$), anodik tepe akımı ($i_{p,a}$), katodik tepe potansiyeli ($E_{p,c}$), anodik tepe potansiyeli ($E_{p,a}$) ve tepeler arasındaki potansiyel fark (ΔE_p) gösterilmiştir (Hu et al., 2021).



Şekil 3.14. CV eğrileri örneği (Hu et al., 2021)

Üretilen CR2032 düğme tipi pillerin döngüsel voltametri testleri Ondokuz Mayıs

Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarında bulunan Gamry Referans 600 cihazı ile Şekil 3.15'te gösterilen test sistemi kullanılarak 2,5-4,2 V aralığında 0,1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Veriler, Gamry instruments framworke uygulaması ile toplanarak Gamry Echem Analtst uygulaması ile analiz edilmiştir.



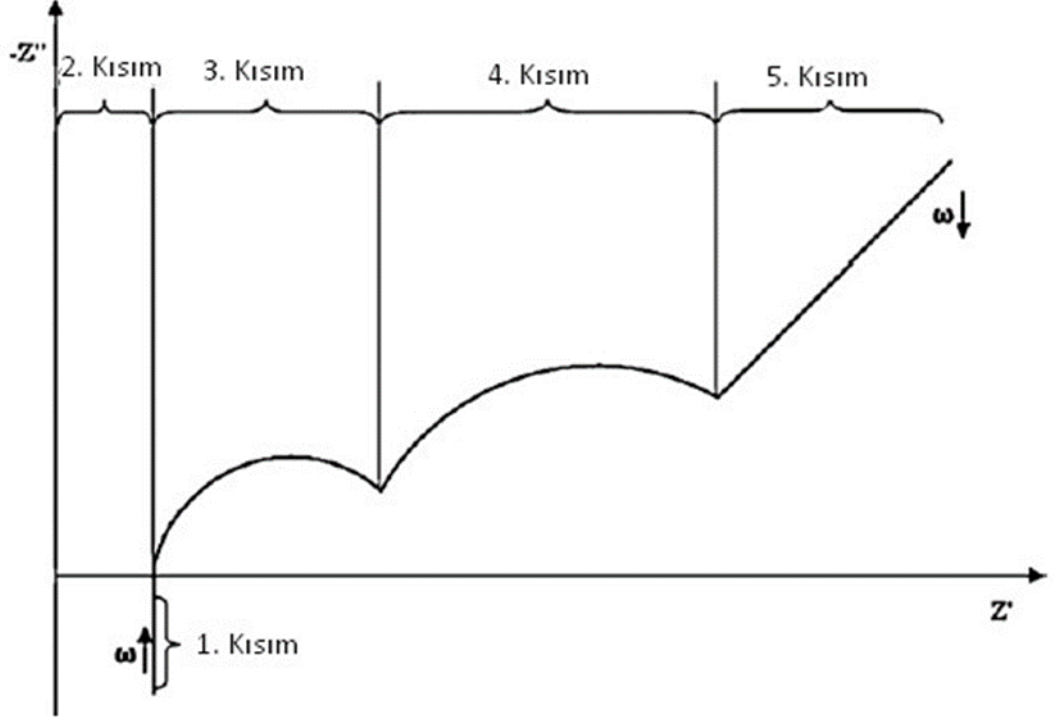
Şekil 3.15. Döngüsel voltametri test sistemi

3.4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Lityum iyon hücrelerinin empedans spektrumları, Nyquist çiziminde karakteristik bir davranış göstermektedir. Şekil 3.16'da bu teorik eğriyi göstermektedir. Literatürde belirli süreçlerle ilgili olan beş farklı kısım mevcuttur. Bununla birlikte, spektrumların yorumlanması zordur ve birçok süreç hala yeterince anlaşılammıştır. Bölümler ve varsayılan yanıt veren kinetik süreçler daha ayrıntılı olarak aşağıdaki gibi açıklanmaktadır.

- 1. Kısım: Çok yüksek frekanslarda spektrum; hücre ve tellerdeki metalik elementlerin endüktif reaktanslarının neden olduğu endüktif davranış gösterir.
- 2. Kısım: Hücrenin gerçek eksenle kesişme noktasındaki ohmik direnci R, akım toplayıcılar, aktif malzeme, elektrolit ve ayırıcı dirençlerinin toplamıdır.
- 3. Kısım: Tipik olarak katı elektrolit ara yüzü (SEI) ile ilişkili olan ve anot yüzeyinde döngü sırasında oluşan ilk yarım daire.

- 4. Kısım: Elektrotlardaki çift katman kapasitesini ve yük aktarma direncini temsil eden ikinci yarım dairedir.
- 5. Kısım: Çok düşük frekanslarda elektrotların aktif maddesinde difüzyon işlemleridir (Andre et al., 2011).



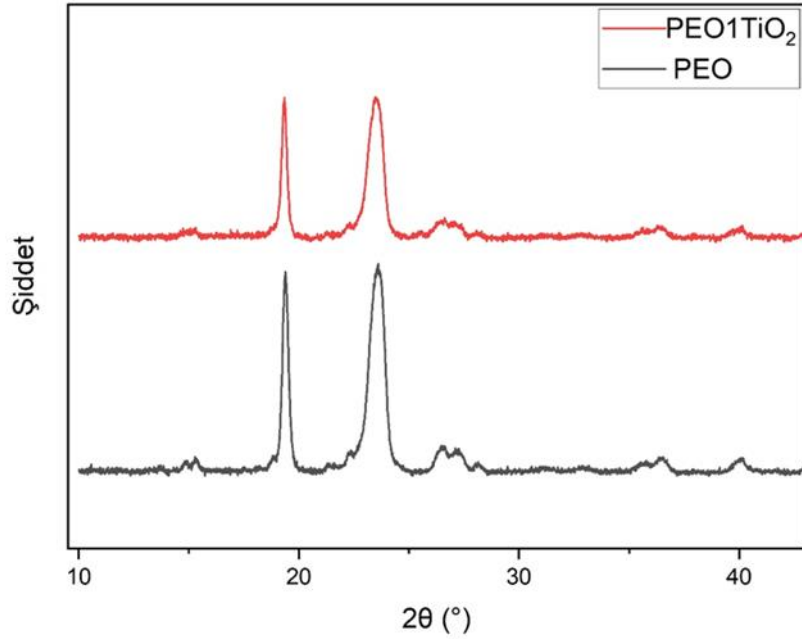
Şekil 3.16. Lityum-iyon hücreler için Nyquist çiziminde şematik empedans spektrumu (Andre et al., 2011)

Üretilen CR2032 düğme tipi pillerin empedans analizleri Şekil 3.15'te gösterilen test sisteminde yer alan Gamry Referans 600 test cihazı ile 100 kHz-0,1 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Bulguları

Kaplama tabakalarının kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olabilmek için XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.1'de katkısız PEO ve %1 TiO₂ katkılı PEO nanokompozit kaplama tabakalarına ait XRD desenleri verilmiştir. Elde edilen spektrumlardan kaplamaların yarı-kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür (Banitaba et al., 2019; Morsi et al., 2019).



Şekil 4.1. Kaplama tabakalarına ait XRD desenleri

PEO spektrumları, 18-20° ve 22-24° aralığındaki 2θ değerlerinde (120) ve (032) kristal düzlemlerine karşılık gelen güçlü kristal tepe noktaları sergilemiştir (Yang et al., 2013). PEO kristal halde sarmal bir yapıya sahiptir ve polimer zinciri, 19,3 Å kristalografik tekrar mesafesi ile sarmalın iki dönüşünde yedi CH₂CH₂O birimine sahiptir (Papke et al., 1981).

İki kırınım tepe noktasının şiddeti TiO₂ nano parçacıklarının eklenmesinden sonra daha düşük seviyelere inmiştir (Sun et al., 2014). TiO₂ nano partiküllerine ait belirgin tepe noktalarına ulaşılamamıştır. Bunun nedeni TiO₂ nano parçacıklarının nano kompozit içinde ağırlıkça %1 oranında bulunmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Kristalin ve amorf piklerin altında kalan alanlar dikkate alınarak verilen denklem yardımıyla kristallik derecesine ulaşılmıştır.

$$\text{Kristallik Derecesi} = (A_k) / (A_k + A_a) \times 100$$

A_k kristalin tepe noktası altında kalan alanı, A_a ise amorf kısımların altında kalan alanları ifade etmektedir (Anjum et al., 2006). Yapılan hesaplamalar sonucunda PEO numunesinin kristallik derecesine %68, PEO1TiO₂ numunesinin kristallik derecesine %66 olarak ulaşılmıştır. TiO₂ nano partiküllerin eklenmesinden sonra kristallik derecesinde çok az bir miktar azalma görülmüştür.

Kristallik derecesi için farklı analiz yöntemleri denendiğinde farklı sonuçlara ulaşılabilmektedir (Gupta et al., 2013). Bu nedenle DSC analizi sonuçları dikkate alınarak da kristallik derecesi hesaplaması yapılmıştır.

Organik ve inorganik nano partiküllerin dolgu maddesi olarak eklenmesiyle, polimer matrisinin kristal bölgelerinin ve camsı geçiş sıcaklığının azaldığı, sonuç olarak da iyonik iletkenliğin arttığına dair geniş çapta çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca, eklenen bu nano parçacıklar amorf fazların artmasıyla oluşan zayıf mekanik dayanımı da telafi edebilmektedir. Al₂O₃, TiO₂, MgO, ZnO, SiO₂ ve Y-LiAlO₂, literatürde iyonik iletim iyileştirmesi için bildirilen yaygın seramik nano katkı malzemeleridir (Banitaba et al., 2019).

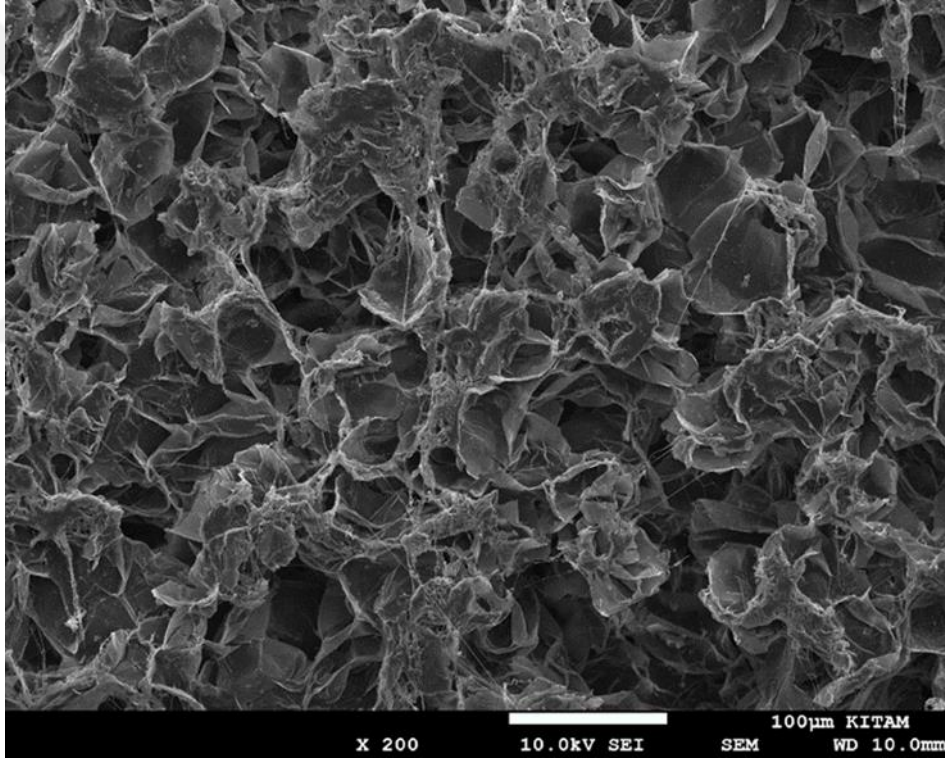
TiO₂ nano parçacıkları polimer segmentlerine bağlanır, göreceli kristallik derecesini azaltır ve böylece polimer zincirlerinin segmental hareket artışının bir sonucu olarak Li⁺ iyon hareketleri desteklenir (Banitaba et al., 2019). Katı polimer elektrolit içerisine nano boyutta katkı malzemesinin eklendiği bir çalışmanın XRD sonuçlarında gözlemlenen amorf/kristal fazlardaki küçük bir değişiklik, polimer elektrolitlerin iletkenliklerini arttırmıştır (Sharma et al., 2016).

4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Bulguları

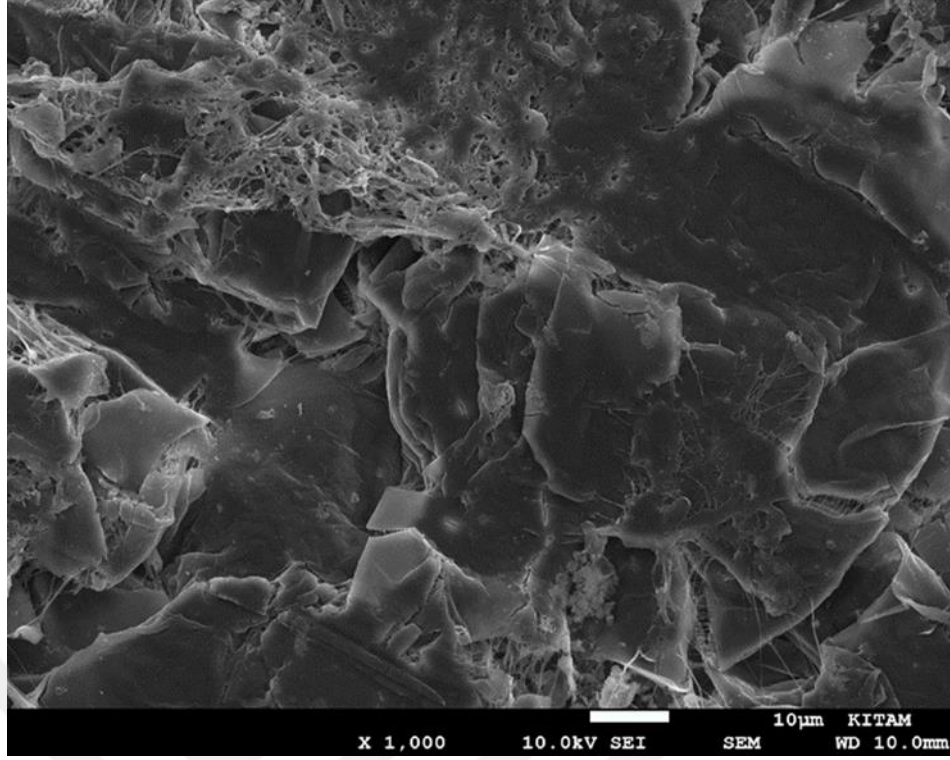
Sentetik polar polimerler arasında, yarı kristalli poli (etilen oksit) (PEO), diğer polimer matrislerle karşılaştırıldığında çok sayıda ümit verici özelliğinden dolayı katı polimer elektrolit hazırlanması için en yaygın kullanılan ana matristir. TiO₂ nano partiküllerin eklenmesi ile polimerin kristal oranı düşmekte ve iyonik iletkenliği artmaktadır (Dhatarwal and Sengwa, 2020).

PEO ve %1 TiO₂ katkılı PEO nanokompozit kaplamaların yüzey morfolojileri

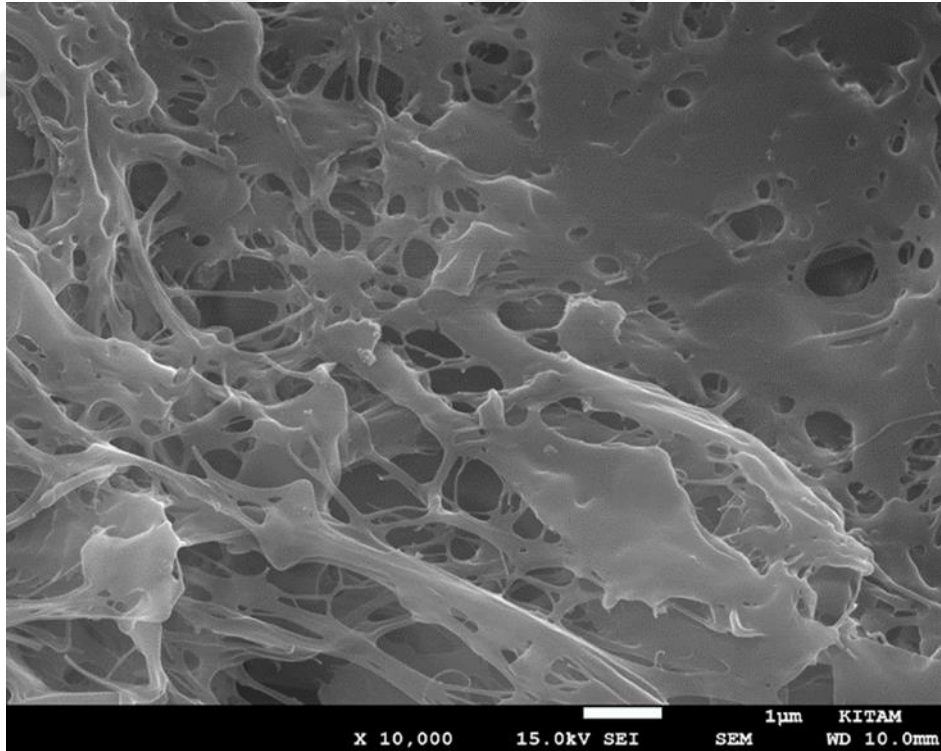
SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.2 (a, b ve c)'de farklı büyütmelerde PEO kaplamanın yüzey morfolojik görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.3 (a, b, c ve d)'te farklı büyütmelerde PEO kaplamanın yüzey morfolojik görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.2-a'da ve Şekil 4.3-a'da, PEO1TiO₂ kaplamanın ve %1 TiO₂ katkılı PEO nanokompozit kaplamanın gözenekli yüzey yapısı sırasıyla gösterilmektedir. Nanokompozit kaplamanın yüzey görüntülerinde gözenekli yapıların genişlediği gözlemlenmiştir. PEO kaplamanın sahip olduğu pürüzlü yüzey yapısının TiO₂ katkısıyla pürüzsüzleştiği görülmektedir (Şekil 4.2-b ve Şekil 4.3-b). Pürüzsüz morfoloji, TiO₂ katkısı ile PEO kristalliğinin azalmasıyla yakından ilişkilendirilmektedir (Chu and Jaipal Reddy, 2003; Gurusiddappa et al., 2016). Nanokompozit kaplama ile elde edilen homojen gözenekli yapı iyon transferini kolaylaştırmaktadır (Li et al., 2022).



a)



b)

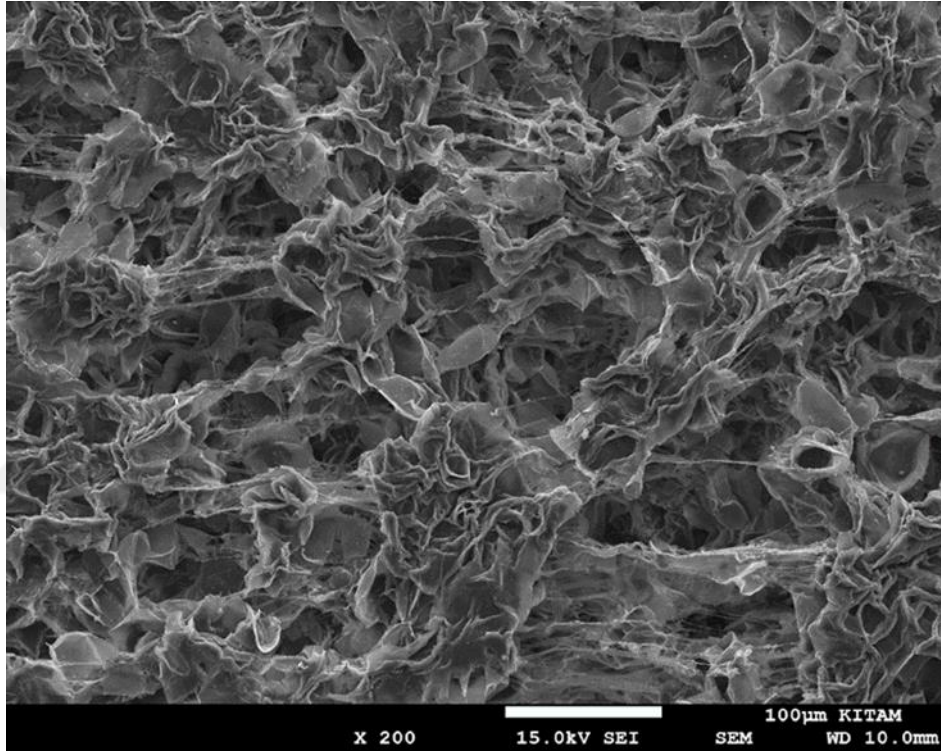


c)

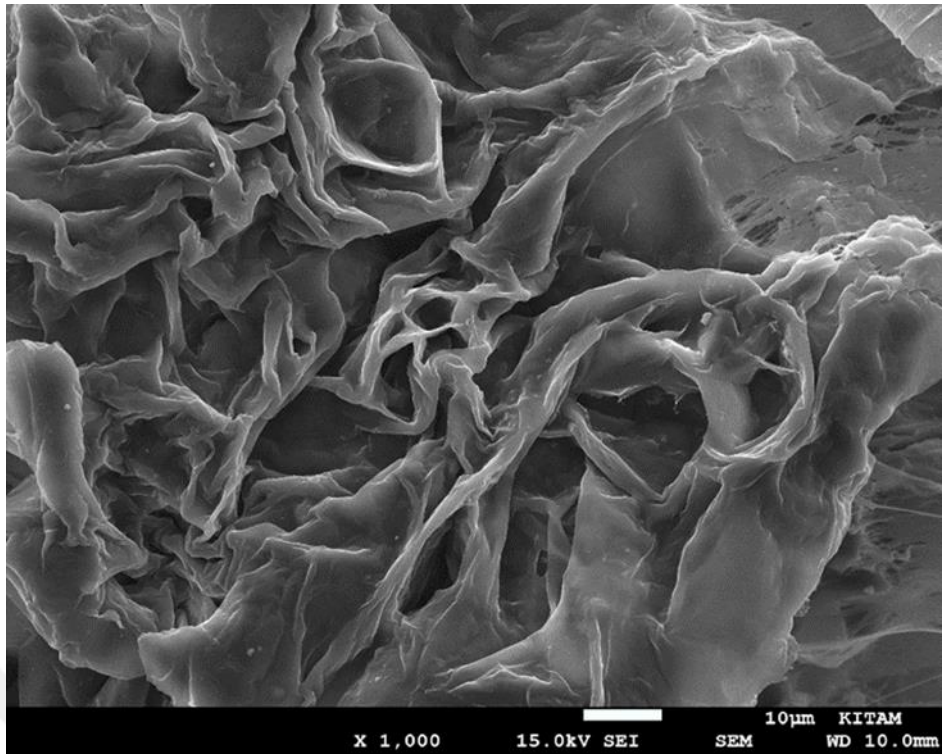
Şekil 4.2. PEO kaplamannın SEM görüntüleri; a) 200 X, b) 1000 X ve c) 10000X büyütme

Şekil 4.2-c ve Şekil 4.3-c’de sırasıyla PEO ve nanokompozit kaplamanın 10000 büyütmede görüntüleri verilmiştir. %1 TiO₂ nano partiküllerin yüzey boyunca rastgele dağıldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.3-c). Ayrıca Şekil 4.3-c’de PEO kaplama içerisinde %1 TiO₂ partiküllerinin nispeten amorf bölgelerde topaklandığı görülmektedir (Dhatarwal and Sengwa, 2020).

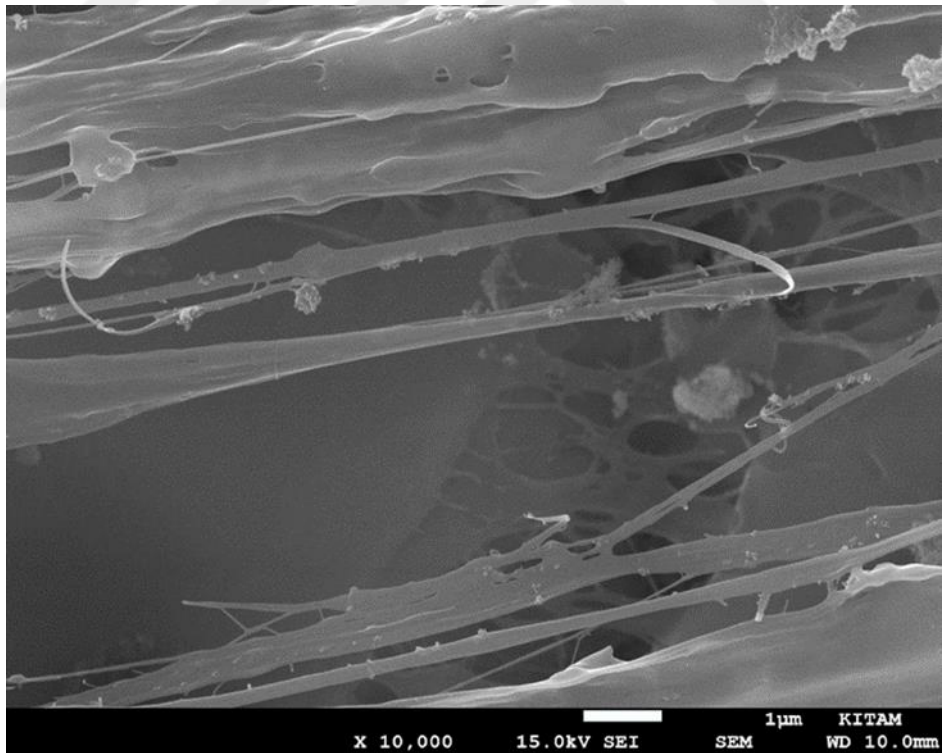
Topaklanmanın engellenmesi için nano partiküllere yüzey modifikasyon işlemi yapılabilir. Bu durumda daha yüksek pil performanslarına ulaşılabileceği düşünülmektedir.



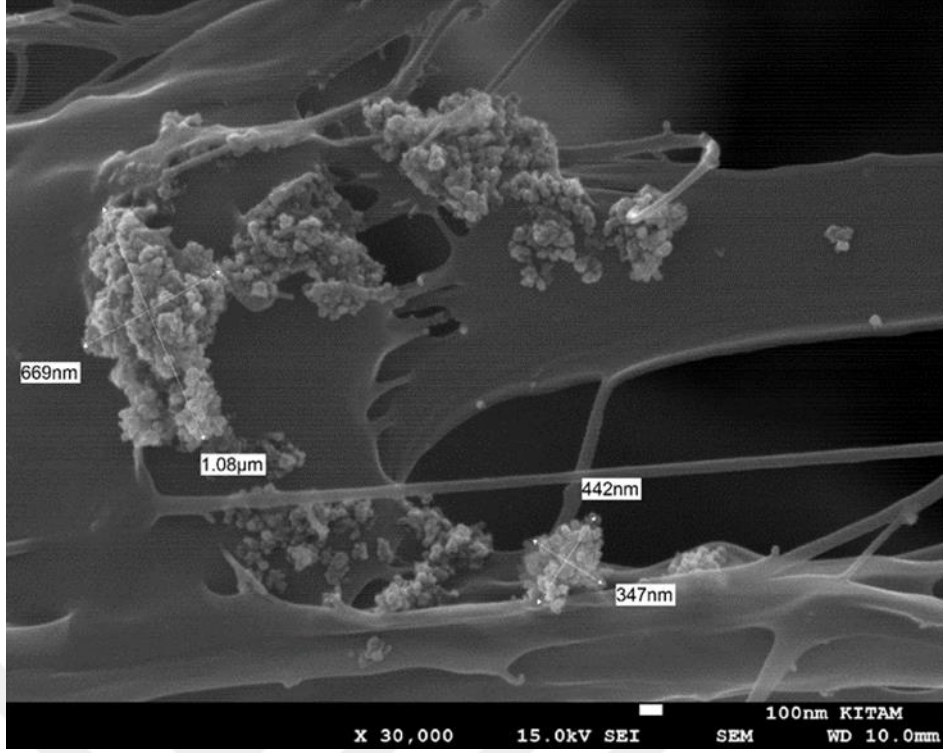
a)



b)



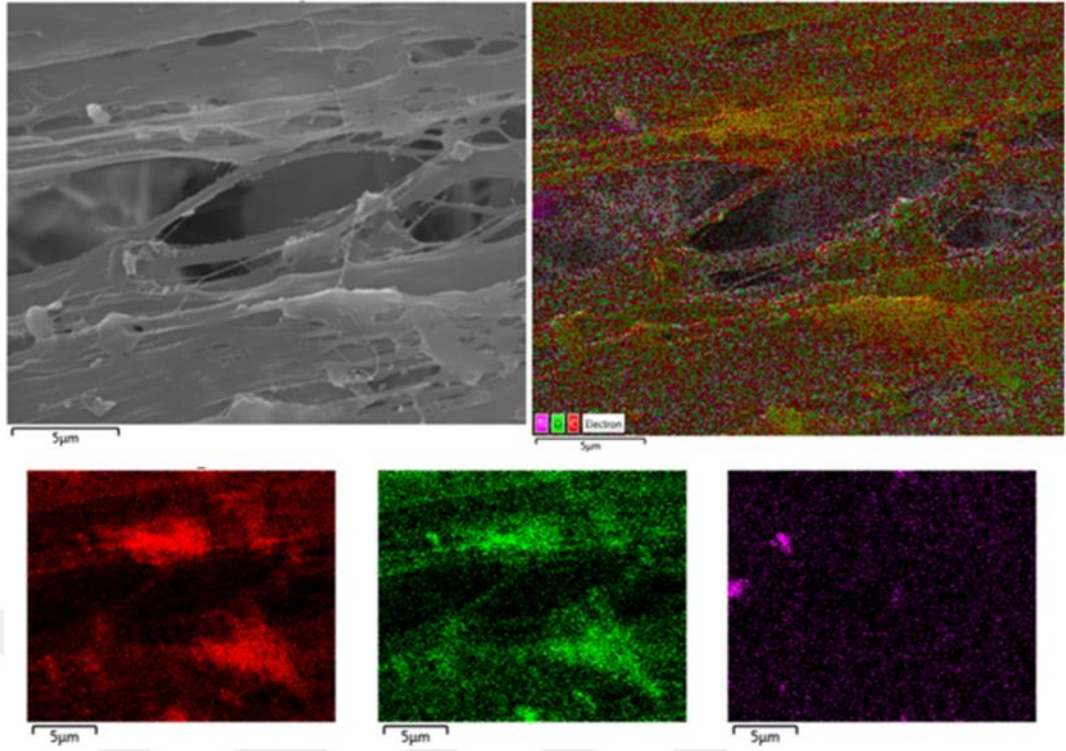
c)



d)

Şekil 4.3. %1 TiO₂ katkılı PEO kaplamının SEM görüntüleri; a) 200X, b) 1000X, c) 10000X ve d) 30000X büyütme

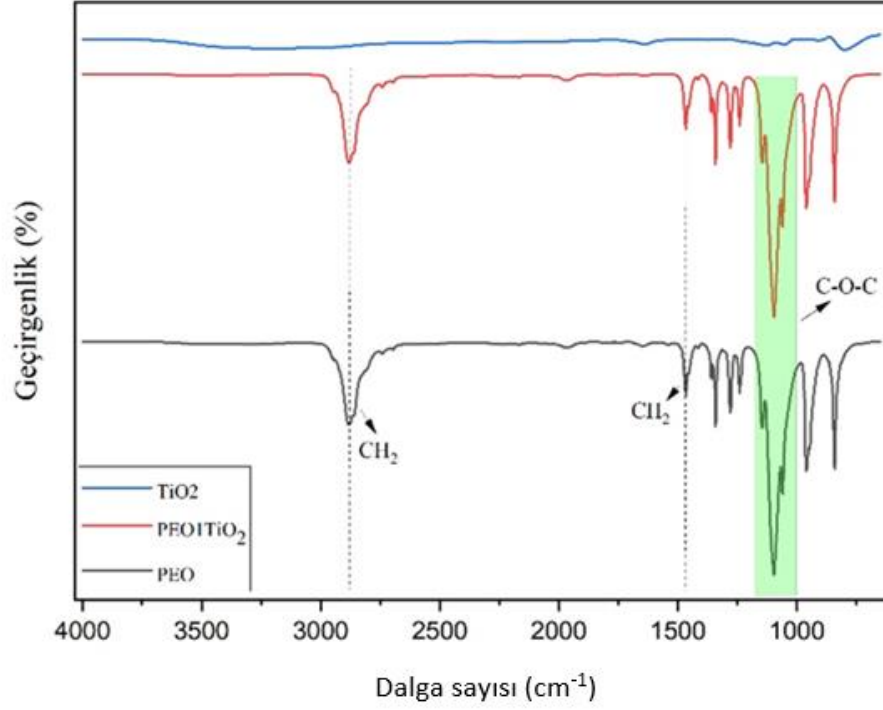
TiO₂ nano partiküllerinin PEO polimer matrisi içinde dağılımlarını gözlemleyebilmek amacıyla SEM, Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi yapılmıştır. Şekil 4.4'te SEM-EDS analiz sonuçları verilmiştir. Nanokompozit kaplama içerisindeki TiO₂ nano partiküllerin (mor noktalar) homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. PEO/TiO₂ numunesinin EDS haritası

4.3. Fourier Dönüşümlü Kızıl-ötesi Spektroskopisi (FTIR) Bulguları

Fourier Dönüşümlü Kızıl-ötesi Spektroskopisi (FTIR) çalışmaları, lityum-iyon pillerde PEO polimeri özelinde kompozit polimer elektrolitin çeşitli bileşenleri arasındaki mikroskobik seviyedeki iyon-iyon etkileşimlerini araştırmak için yapılmaktadır (Dey et al., 2011). Polimer ve tuzlar arasındaki etkileşimi doğrulamak için en sık yapılan gözlem; bantların yoğunluğundaki değişiklikleri, bantların tuz içeriğine göre kaymasını ve polimerde tuz bulunmasına bağlı olarak yeni bantların görünümünü içermektedir (Ni'Mah et al., 2015). PEO polimeri anot olarak kullanılan lityum metalinin yüzeyini kaplamak için kullanılmıştır. Pillerin üretiminde ayrı olarak sıvı elektrolit ve ayırıcı kullanılmıştır. Bu nedenle PEO polimerine eklenen TiO₂ nano parçacıklarının etkisini gözlemleyebilmek için FTIR analizleri yapılmış ve analize ait grafikler Şekil 4.5'te verilmiştir.



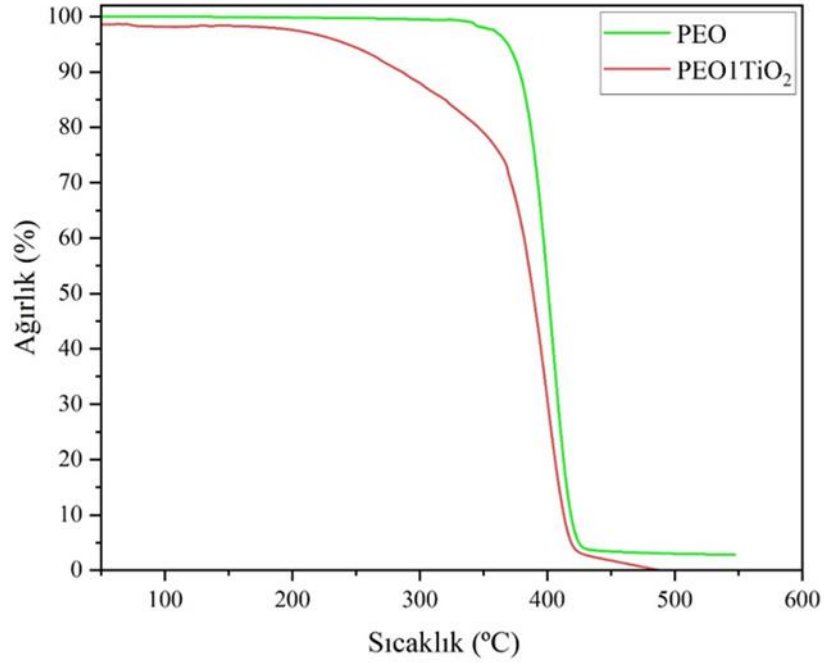
Şekil 4.5. PEO, TiO₂ ve PEO/TiO₂ numunelerine ait FTIR grafikleri

Grafik yardımıyla PEO zincirlerindeki CH₂ titreşimleri incelendiğinde; 2881 cm⁻¹ dalga sayısında görülen bant gerilmeyi, 1466 cm⁻¹ dalga sayısında görülen bant ise dalgalanmayı işaret etmektedir. 1146, 1096 ve 1060 cm⁻¹ dalga sayılarında görülen pikler C-O-C gerilme üçlüsüne aittir (Morsi et al., 2019; Ni'Mah et al., 2015).

Bantların yoğunluğunda herhangi bir değişim, bantlarda herhangi bir kayma ve yeni bir bant gözlemlenmemiştir. Bu durum PEO ile içerisine eklenen malzeme arasında iyonik bir etkileşimin olmadığını göstermektedir.

4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Bulguları

Üretilen kaplama tabakalarının termal dayanımlarını incelemek ve TiO₂ nano partiküllerin etkisini gözlemleyebilmek amacıyla TGA testi yapılmıştır. Şekil 4.6'da PEO ve PEO/TiO₂ numunelerinin TGA grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.6. PEO ve PEO1TiO₂ numunelerinin TGA grafikleri

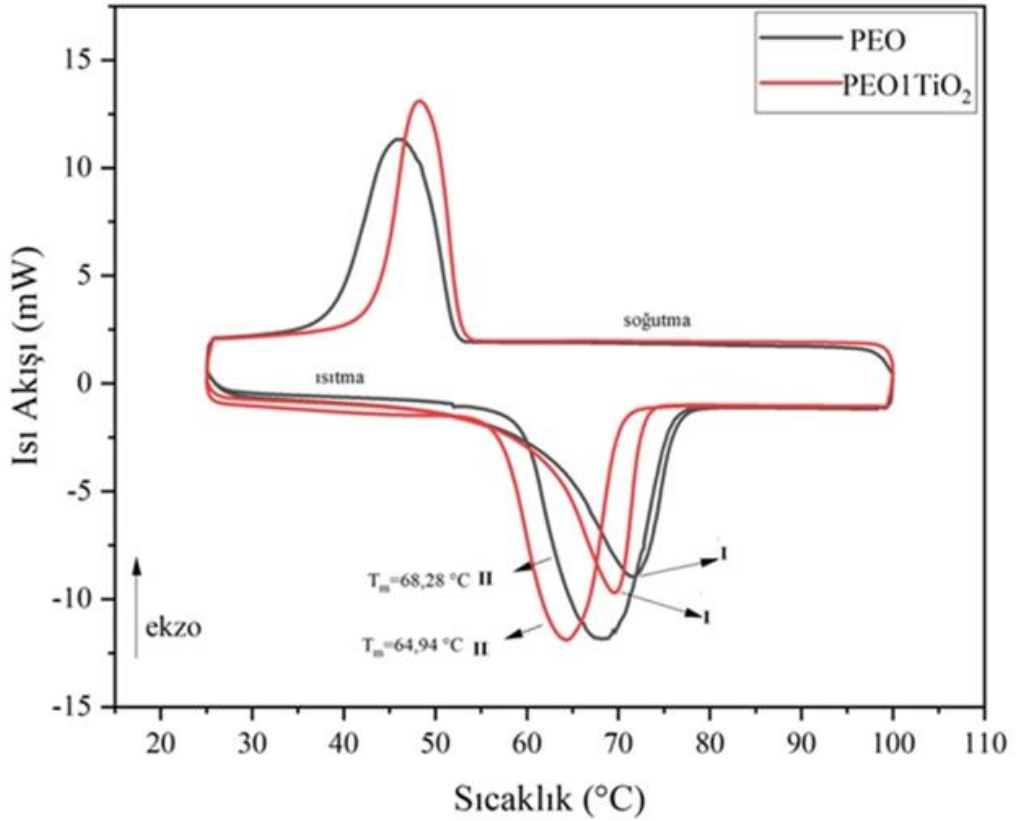
PEO numunesi için %5 ağırlık kaybının yaşandığı degregasyon yani bozulma sıcaklığı 370 °C, %50 ağırlık kaybının yaşandığı degregasyon sıcaklığı ise 400 °C'dir. PEO1TiO₂ numunesi için %5 ağırlık kaybının yaşandığı degregasyon sıcaklığı 243 °C, %50 ağırlık kaybının yaşandığı degregasyon sıcaklığı ise 390 °C'dir. TiO₂ nano partiküllerinin eklenmesi ile PEO polimerinin degregasyon sıcaklıkları düşmüştür. Bunun nedeni eklenen organik nano partiküllerin polimerin kristallik derecesini düşürmesidir (Jeon et al., 2006). Böylece daha fazla amorf yapıya sahip olan polimerin termal dayanımı düşmektedir ve daha düşük sıcaklıklarda degregasyona uğramaktadır.

4.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Bulguları

DSC analizleri için tüm numuneler 25 °C'den 10 °C/dk ısıtma hızıyla 100 °C'ye ısıtılmıştır, orada 5 dk bekletilip aynı hızda 25 °C'ye soğutulmuştur, bu sıcaklıkta 5 dk bekletilip tekrar 100 °C'ye aynı hızda ısıtılmıştır. Birinci ısıtma, kalıntı nemin giderilmesi için uygulanmıştır. PEO ve %1 TiO₂ katkılı PEO nanokompozit kaplamaların DSC termogramları Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Göreceli kristallik yüzdesi (χ), saf PEO %100 kristal olarak alınarak ve $\chi = (\Delta H_m) / (\Delta H_m^0)$ denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (PEO'nun erime entalpisi (ΔH_m) ve %100 kristal PEO erime entalpisi (ΔH_m^0) (162 J/g)). Hesaplanan göreceli kristallik (χ) ve erime sıcaklığı

(T_m) değerleri Tablo 4.1’de özetlenmiştir. Ayrıca tabloda XRD analizinden hesaplanan göreceli %kristallik derecesi değerleri verilmiştir (Bhide and Hariharan, 2006).

%1 TiO_2 katkısı ile PEO kaplamanın erime sıcaklığı (T_m) 68,28 °C'den 64,94 °C'ye düşmüştür. Bunun yanında %1 TiO_2 katkısı ile PEO kaplamanın kristallik derecesi %45,84'ten %38,45'e düşmüştür.



Şekil 4.7. PEO ve PEO1TiO₂ numunelerin DSC grafikleri

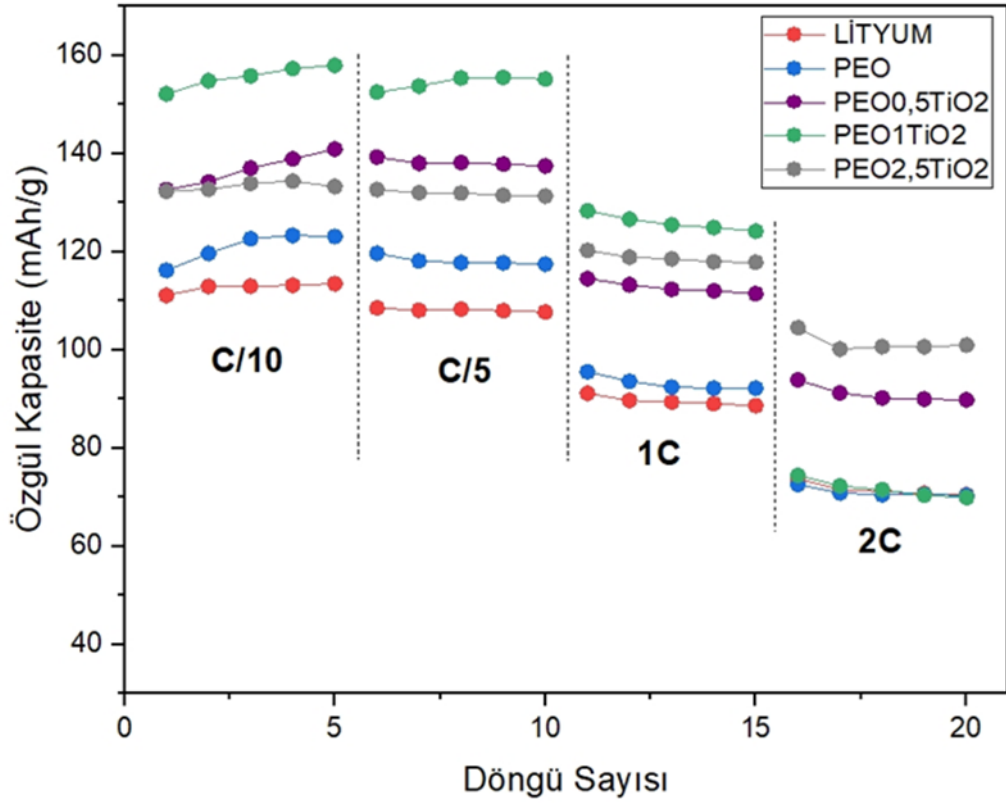
Tablo 4.1. DSC termogramlarından hesaplanmış malzemelere ait erime sıcaklıkları (T_m) ve % kristallik dereceleri

Malzeme	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Kristallik derecesi (%) (DSC)	Kristallik yüzdesi (%) (XRD)
PEO	68,28	74,27	45,84	68
PEO1TiO ₂	64,94	62,29	38,45	66

4.6. Çevrim Performansı Analizleri Bulguları

Üretilen LİTYUM, PEO, PEO_{0,5}TiO₂, PEO₁TiO₂, PEO_{2,5}TiO₂ numunelerinin elektrokimyasal davranışları farklı C hızlarında, oda sıcaklığında, galvanostatik döngü ile ölçülmüştür. Numuneler için C hızları belirlenirken LiFePO₄ katotların teorik kapasitesi (170 mAh/g) dikkate alınarak CR2032 pil yapımında kullanılan her bir LFP katottaki aktif malzeme ağırlığı kullanılmıştır. Örneğin; 0,0154 g ağırlığındaki LiFePO₄ katottan 0,00875 g alüminyum folyonun ağırlığı çıkartılarak sonuç, aktif malzeme oranı olan 0,8 ile çarpılmıştır ve 5,32 mg aktif malzeme ağırlığına ulaşılmıştır. Aktif malzeme ağırlığı da 170 mAh/g olan teorik kapasite ile çarpılarak pilin 1 saat içinde tam şarj olması için gereken akıma $1C=0,9044$ mA olarak ulaşılmıştır.

Farklı C hızlarında kapasite değerleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Her bir C hızında 5 çevrim yapılarak kapasite sonuçlarına ulaşılmıştır. Üretilen piller arasında en yüksek performans C/10 hızında 158 mAh/g deşarj kapasitesi ile PEO₁TiO₂ numunesine aittir. C hızı arttıkça pillerin kapasiteleri düşmüştür. Bu durum lityum iyonlarının akışı ve elektrotlara yerleşmesi ile ilgilidir. Daha yavaş C hızlarında lityum iyon akışı ve elektrotlara konuşlanması daha düzenli olmaktadır.



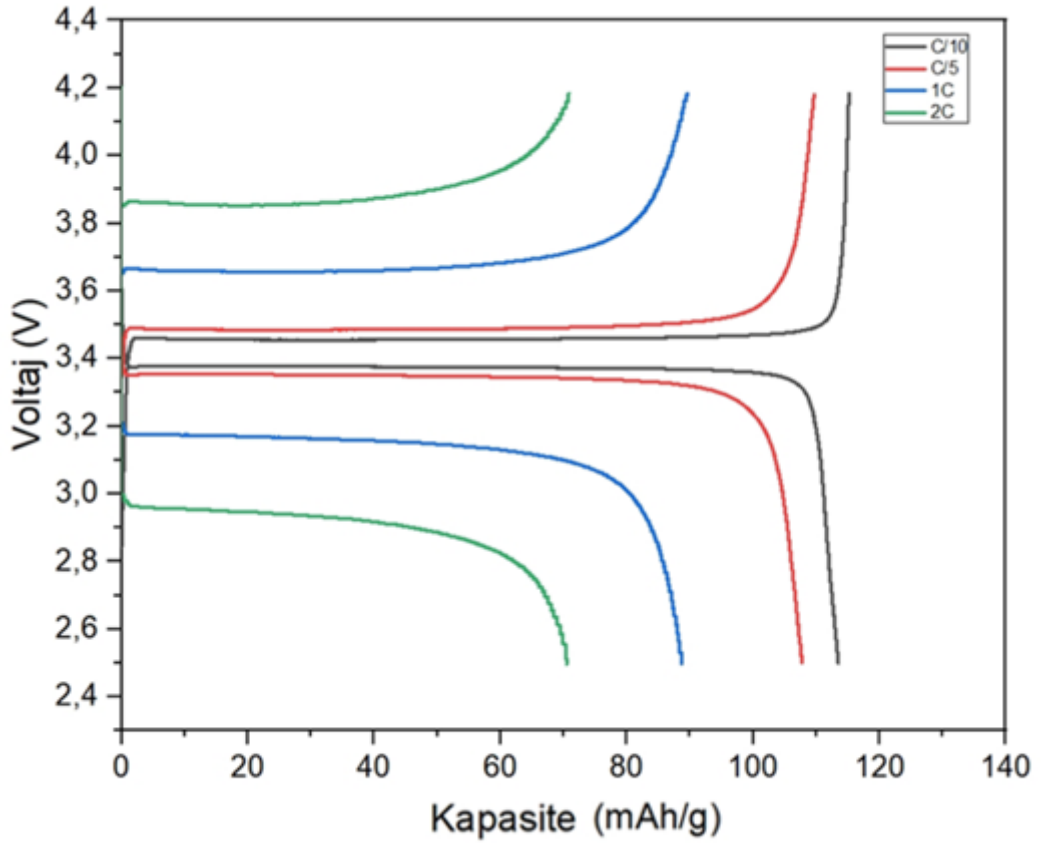
Şekil 4.8. Üretilen pillerin farklı C hızlarında kapasiteleri

PEO1TiO₂ numuneleri C/10, C/5 ve 1C hızlarında en yüksek kapasiteye sahip numunelerdir. Bunun nedeni; ağırlıkça %1 TiO₂ katkısı ile PEO içerisinde iyon akışını sağlayacak daha uygun amorf yapının oluşması ve nispeten uygunda eklenen TiO₂ nano parçacıklarının daha az toplanarak polimer zincirlerinde yer alması sayesinde iyonik iletkenliği desteklemesidir.

PEO2,5TiO₂ numuneleri diğer numuneler ile kıyaslandığında farklı C hızları uygulandığında deşarj kapasitesinde düşüş daha az miktarda görülmektedir. Yavaş C hızlarında TiO₂ katkılı diğer numunelere göre daha düşük kapasite performansı sergilese de en yüksek hız olarak uygulanan 2C hızında diğer pillere göre daha yüksek kapasite değerlerine ulaşmıştır. TiO₂ nano parçacıklarının polimer içerisine eklenmesi PEO polimerinin daha amorf bir yapıya ulaşmasını sağlamış ve böylelikle lityum iyon akışını kolaylaştırmıştır. TiO₂ katkılı kaplama tabakasıyla kaplanmış anot malzemesiyle oluşturulan piller, sadece PEO ile kaplanmış veya kaplanmamış anot malzemesi ile oluşturulan pillere göre daha yüksek çevrim performansı sergilemiştir. Anot olarak kullanılan lityum metalinin sadece PEO polimeri ile kaplanması bile kapasite değerlerinde artış göstermiştir. Bu durum anot malzemenin yüzeyini kaplama işleminin, lityum metalinin elektrolit ile etkileşimi sonucu oluşan katı elektrolit

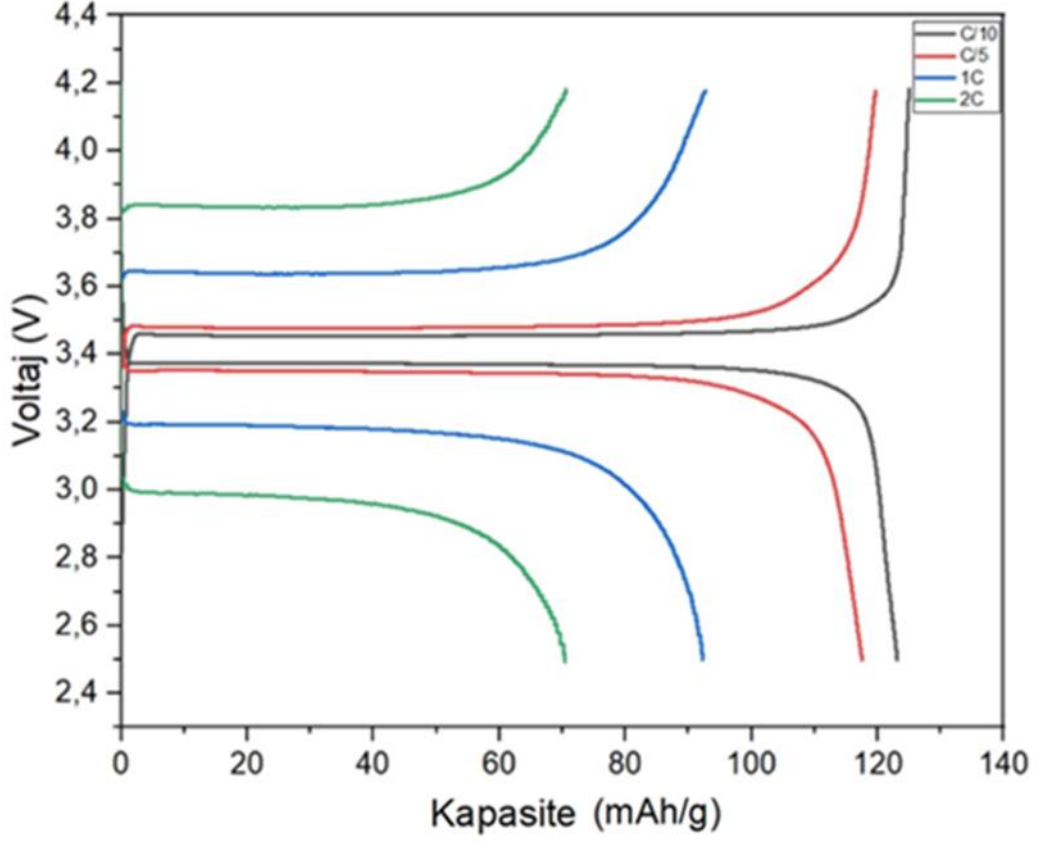
arayüzeyinin oluşmasının engellenmesinde etkili olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.9’da kaplanmamış lityum metalinin anot olarak kullanıldığı LİTYUM numunesi ile üretilen pilin C/10, C/5, 1C, 2C hızlarında şarj-deşarj kapasitelerine ait grafik verilmiştir. Grafikten anlaşıldığı üzere LİTYUM numunesi C/10 hızında 115,2 mAh/g şarj ve 113,5 mAh/gdeşarj kapasitesine, C/5 hızında 109,8 mAh/g şarj ve 107,7 mAh/gdeşarj kapasitesine, 1C hızında 89,6 mAh/g şarj ve 88,7 mAh/gdeşarj kapasitesine, 2C hızında 71,2 mAh/g şarj ve 70,5 mAh/gdeşarj kapasitesine sahiptir.



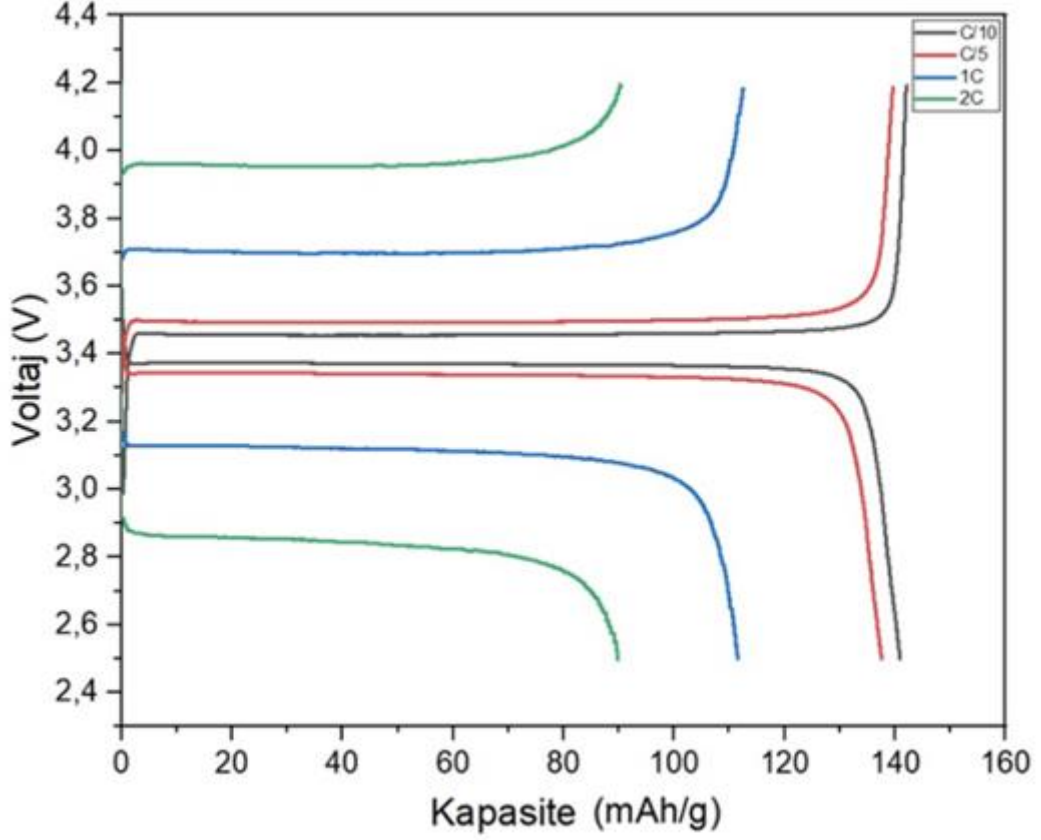
Şekil 4.9. LİTYUM pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi

Şekil 4.10’da poli (etilen oksit) (PEO) ile kaplanmış lityum metalinin anot olarak kullanıldığı PEO numunesi ile üretilen pilin C/10, C/5, 1C, 2C hızlarında şarj-deşarj kapasitelerine ait grafik verilmiştir. Grafikten anlaşıldığı üzere PEO numunesi C/10 hızında 125 mAh/g şarj ve 123,1 mAh/gdeşarj kapasitesine, C/5 hızında 119,7 mAh/g şarj ve 117,5 mAh/gdeşarj kapasitesine, 1C hızında 93 mAh/g şarj ve 92,2 mAh/gdeşarj kapasitesine, 2C hızında 70,9 mAh/g şarj ve 70,4 mAh/gdeşarj kapasitesine sahiptir.



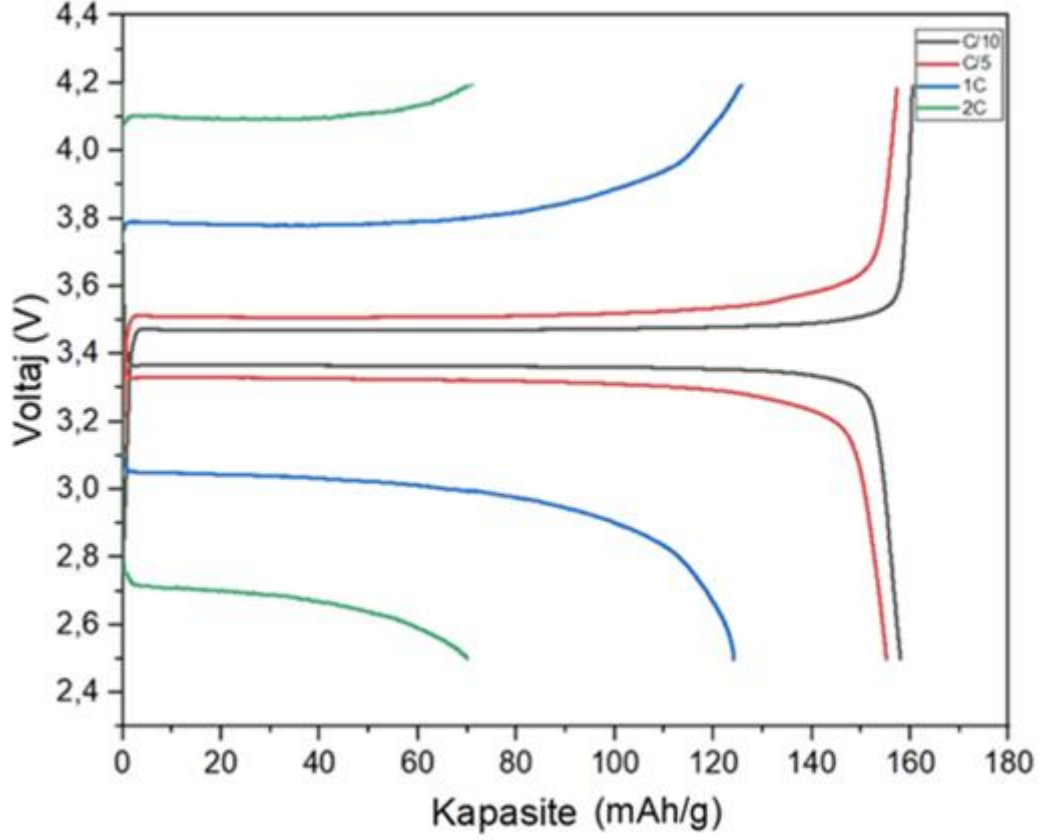
Şekil 4.10. PEO pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi

Şekil 4.11’de ağırlıkça %0,5 titanyum dioksit (TiO_2) katkılı poli (etilen oksit) (PEO) nanokompozit ile kaplanmış lityum metalinin anot olarak kullanıldığı $\text{PEO}_{0,5}\text{TiO}_2$ numunesi ile üretilen pilin C/10, C/5, 1C, 2C hızlarında şarj-deşarj kapasitelerine ait grafik verilmiştir. Grafikten anlaşıldığı üzere $\text{PEO}_{0,5}\text{TiO}_2$ numunesi C/10 hızında 142 mAh/g şarj ve 140,9 mAh/g deşarj kapasitesine, C/5 hızında 139,6 mAh/g şarj ve 137,5 mAh/g deşarj kapasitesine, 1C hızında 112,5 mAh/g şarj ve 111,5 mAh/g deşarj kapasitesine, 2C hızında 90,3 mAh/g şarj ve 89,8 mAh/g deşarj kapasitesine sahiptir.



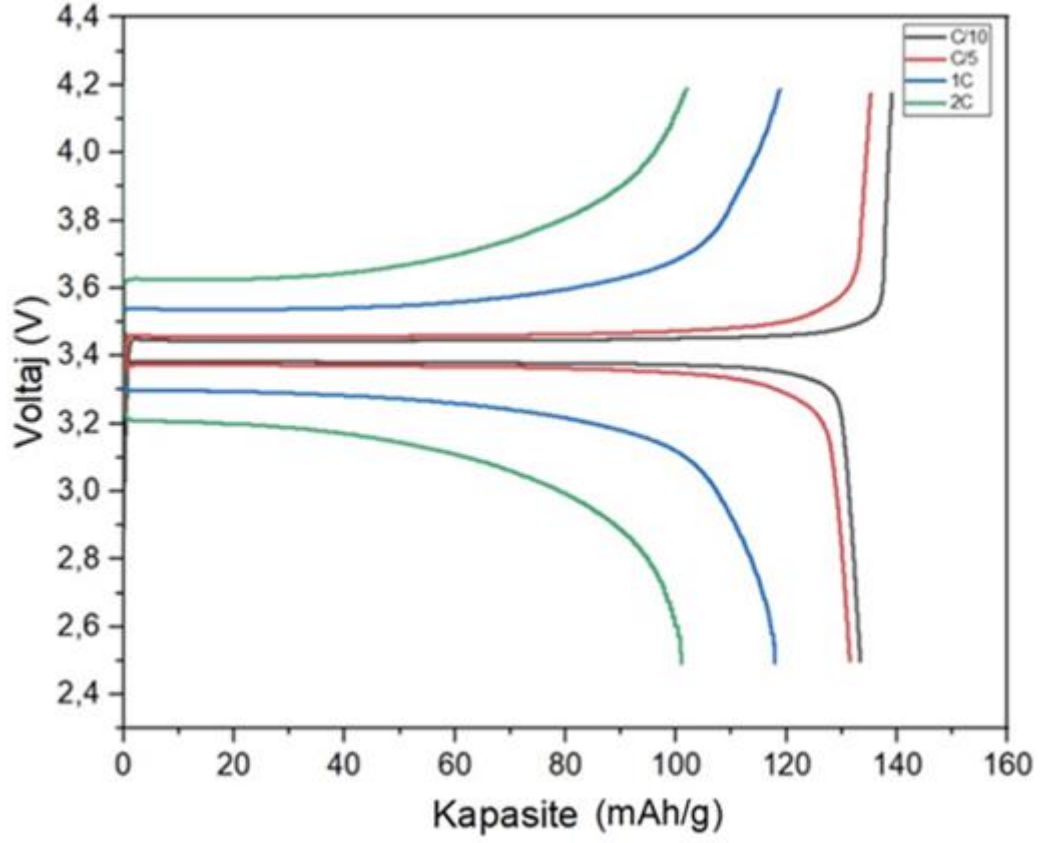
Şekil 4.11. PEO_{0,5}TiO₂ pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi

Şekil 4.12’de ağırlıkça %1 titanyum dioksit (TiO₂) katkılı poli (etilen oksit) (PEO) nanokompozit ile kaplanmış lityum metalinin anot olarak kullanıldığı PEO₁TiO₂ numunesi ile üretilen pilin C/10, C/5, 1C, 2C hızlarında şarj-deşarj kapasitelerine ait grafik verilmiştir. Grafikten anlaşıldığı üzere PEO₁TiO₂ numunesi C/10 hızında 160,5 mAh/g şarj ve 158 mAh/gdeşarj kapasitesine, C/5 hızında 157,4 mAh/g şarj ve 155,2 mAh/gdeşarj kapasitesine, 1C hızında 125,7 mAh/g şarj ve 124,2 mAh/gdeşarj kapasitesine, 2C hızında 71 mAh/g şarj ve 70 mAh/gdeşarj kapasitesine sahiptir.



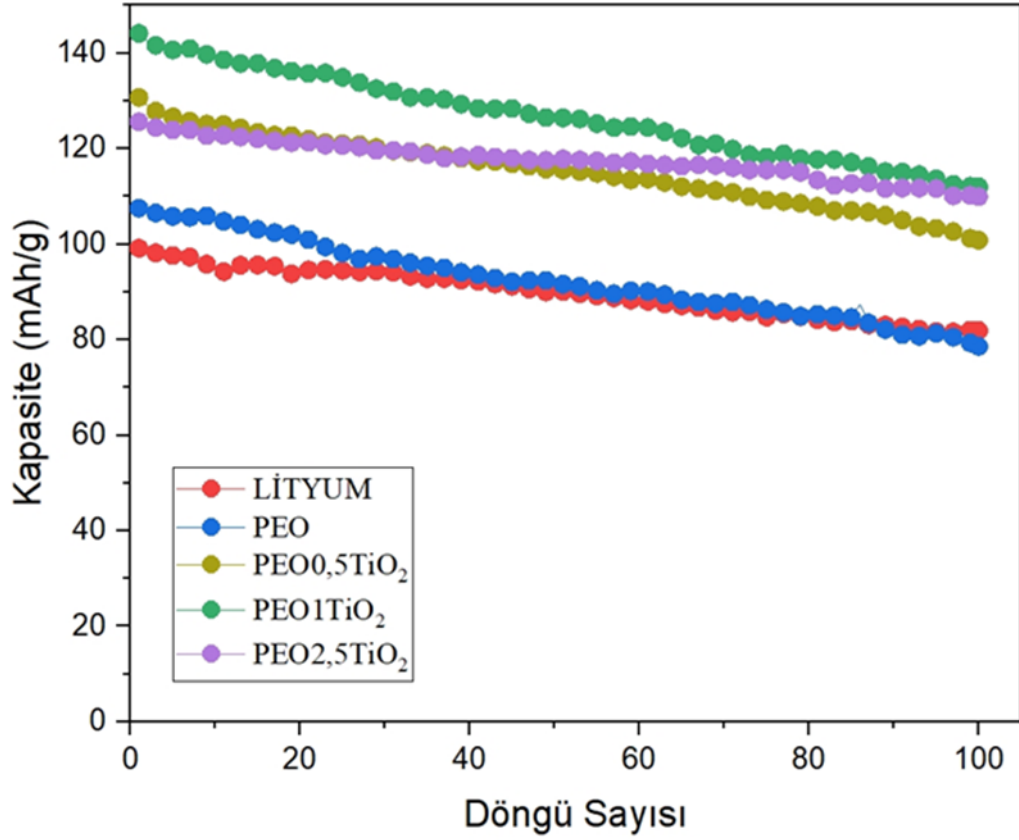
Şekil 4.12. PEO1TiO₂ pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi

Şekil 4.13'te ağırlıkça %2,5 titanyum dioksit (TiO₂) katkıli poli (etilen oksit) (PEO) nanokompozit ile kaplanmış lityum metalinin anot olarak kullanıldığı PEO_{2,5}TiO₂ numunesi ile üretilen pilin C/10, C/5, 1C, 2C hızlarında şarj-deşarj kapasitelerine ait grafik verilmiştir. Grafikten anlaşıldığı üzere PEO_{2,5}TiO₂ numunesi C/10 hızında 139,1 mAh/g şarj ve 133,3 mAh/g deşarj kapasitesine, C/5 hızında 135,4 mAh/g şarj ve 131,4 mAh/g deşarj kapasitesine, 1C hızında 118,9 mAh/g şarj ve 117,9 mAh/g deşarj kapasitesine, 2C hızında 101,9 mAh/g şarj ve 101 mAh/g deşarj kapasitesine sahiptir.



Şekil 4.13. PEO_{2,5}TiO₂ pilin farklı C hızlarında şarj-deşarj eğrisi

Üretilen pillere C/2 hızında uzun çevrim performans testleri yapılmıştır. Şekil 4.14'te pillerin 100 çevrim boyunca kapasite değerlerine ait grafik verilmiştir.

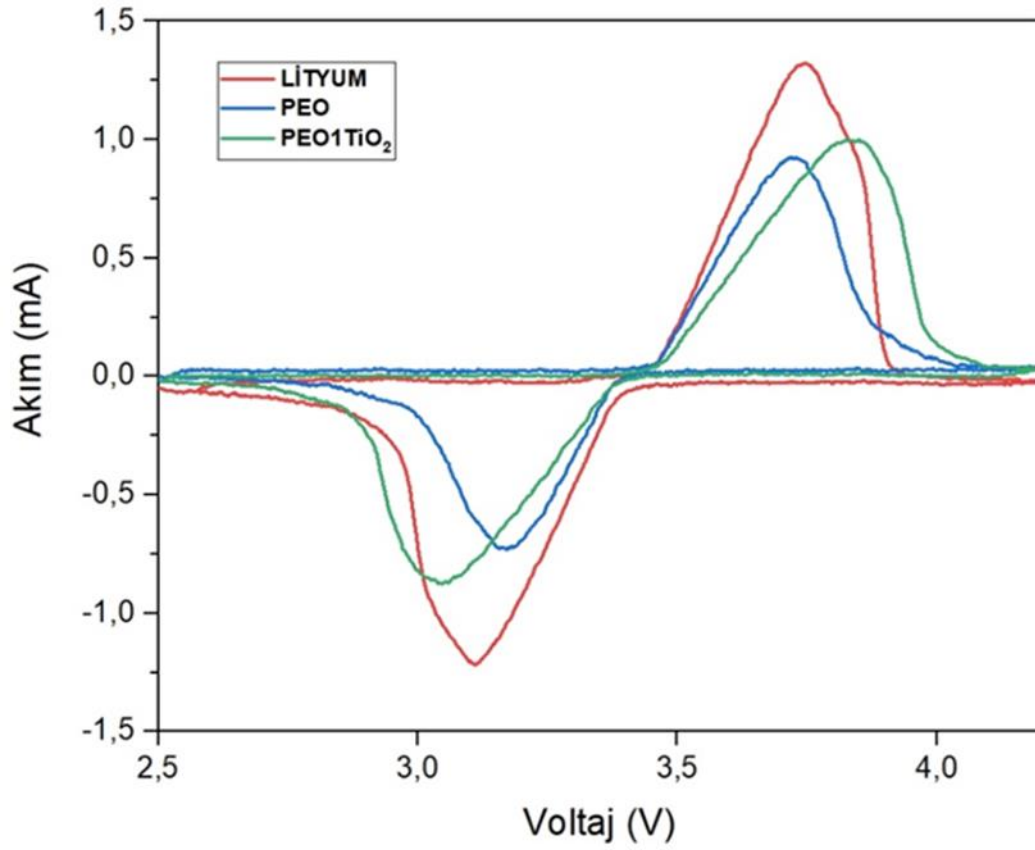


Şekil 4.14. Pillerin C/2 hızında 100 çevrim boyunca kapasite değerleri

Anodun titanyum dioksit (TiO₂) katkılı poli (etilen oksit) (PEO) nanokompozit ile kaplanarak Lityum-iyon pilin performansında artışa ulaşıldığı 100 çevrim boyunca görülmektedir. TiO₂ nano parçacıkların kaplama tabakasına eklenmesi kaplama tabakasına mekanik olarak destek sağlamıştır. Ağırlıkça %1 TiO₂ katkılı kaplama tabakasının kullanıldığı pil 100 çevrim boyunca en yüksek performansı sergilemiştir. Ağırlıkça %2,5 TiO₂ katkılı kaplama tabakasının kullanıldığı pil 100 çevrimin sonunda kapasitesinde en az oranda düşüş görülen pildir. Anot elektrot yüzeyinin kaplanması ile lityum iyon akışı desteklenmiş ve lityum iyon akışını engelleyen katı elektrolit arayüz oluşumu en aza indirilerek 100 çevrim sonunda bile yüksek kapasite değerlerine ulaşılmıştır.

4.7. Döngüsel Voltametri (CV) Bulguları

Üretilen LİTYUM, PEO ve yavaş C hızlarında TiO₂ içerikli diğer numunelere göre daha yüksek performansa sahip PEO1TiO₂ numunelerin döngüsel voltametri (CV) eğrileri Şekil 4.15'te verilen grafikte gösterilmektedir.



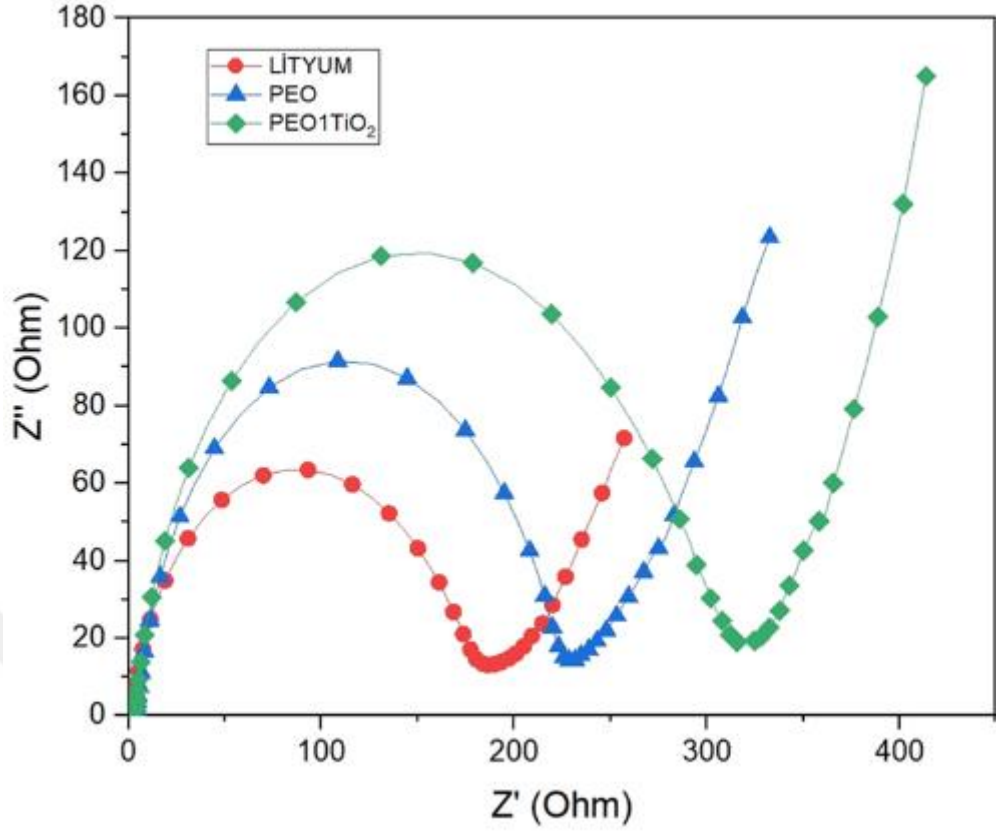
Şekil 4.15. Üretilen pillerin döngüsel voltametri eğrileri

Şekil 4.16'da verilen CV eğrilerinde katodik ve anodik piklere ulaşılmaktadır (Kissinger and Heineman, 1983). LİTYUM numunesi 3,75 V'da 1,32 mA'e denk gelen katodik piki ve 3,11 V'da -1,22 mA'e gelen anodik piki sergilemiştir. PEO numunesi 3,72 V'da 0,92 mA'e denk gelen katodik piki ve 3,17 V'da -0,73 mA'e denk gelen anodik piki sergilemiştir. PEO1TiO₂ numunesi ise 3,82 V'da 0,99 mA'e denk gelen katodik piki ve 3,04 V'da 0,87 mA'e denk gelen anodik piki sergilemiştir.

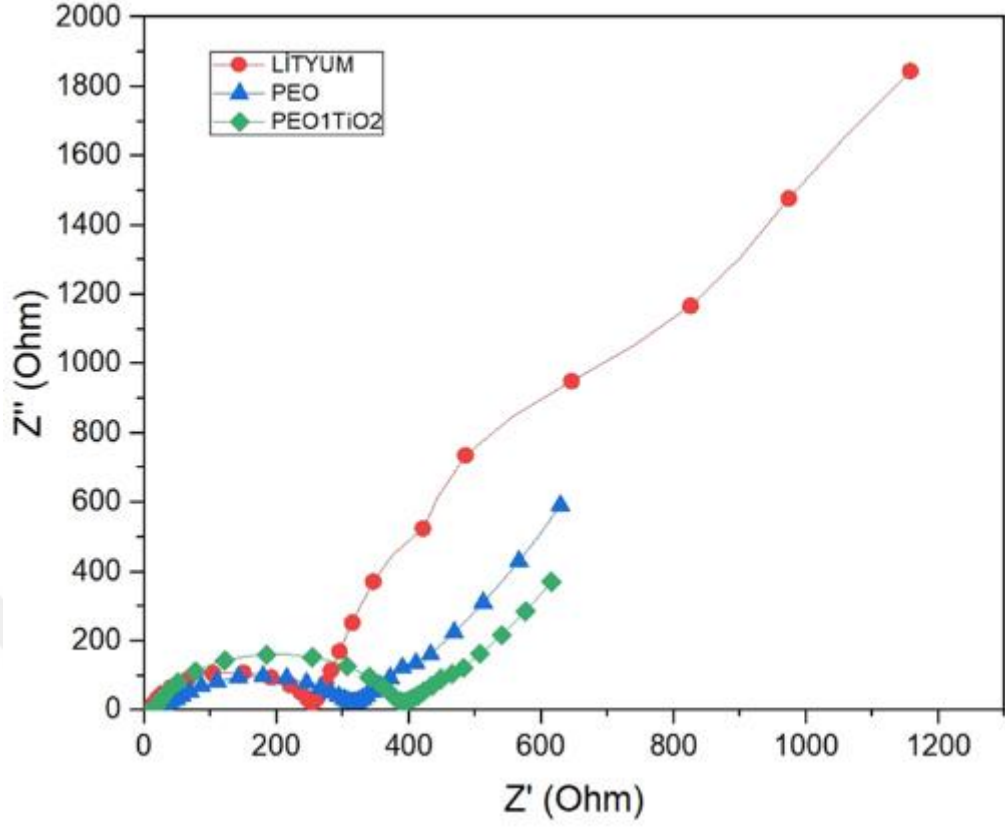
Anodik ve katodik tepe noktaları arasındaki daha dar potansiyel farkı, şarj/deşarj işleminin iyi bir tersinirliğine işaret eder (Al-Samet and Burgaz, 2023).

4.8. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Bulguları

Üretilen LİTYUM, PEO ve PEO1TiO₂ numunelerine EIS analizleri yapılmıştır. EIS testleri piller çevrim performans testlerinden önce ve sonra gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16 ve 4.17'de LİTYUM, PEO ve PEO1TiO₂ numunelerine ait Nyquist eğrileri verilmiştir.

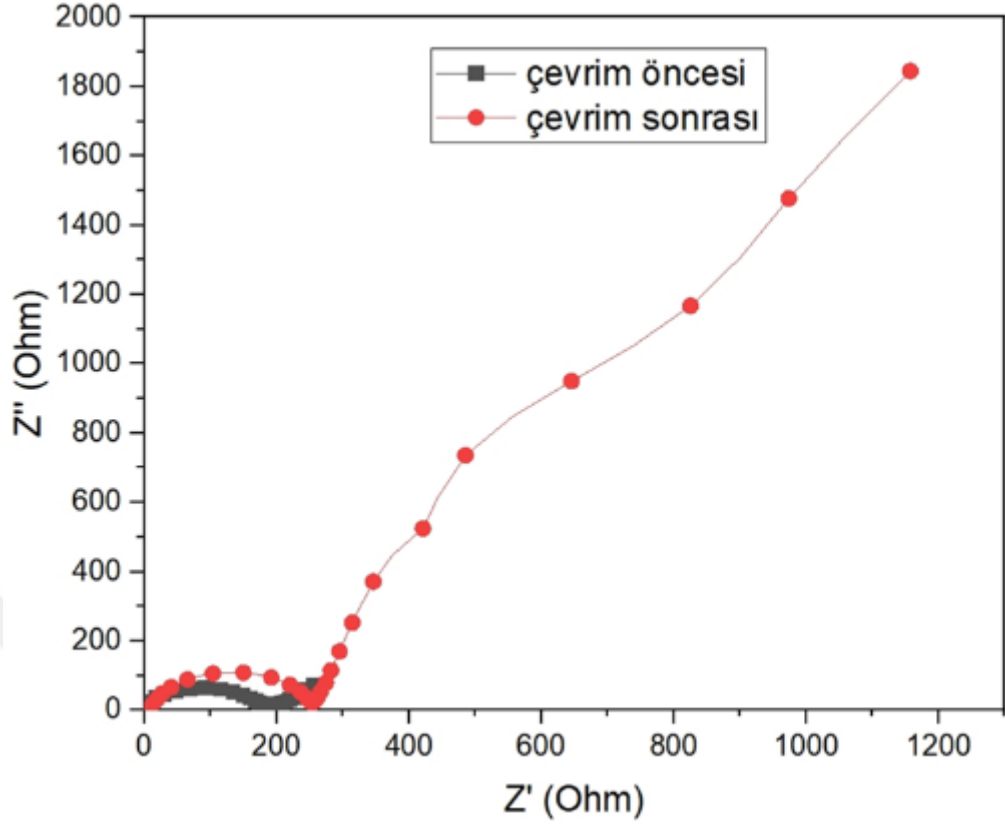


Şekil 4.16. LİTYUM, PEO ve PEO1TiO₂ numunelerin çevrim öncesi Nyquist eğrileri



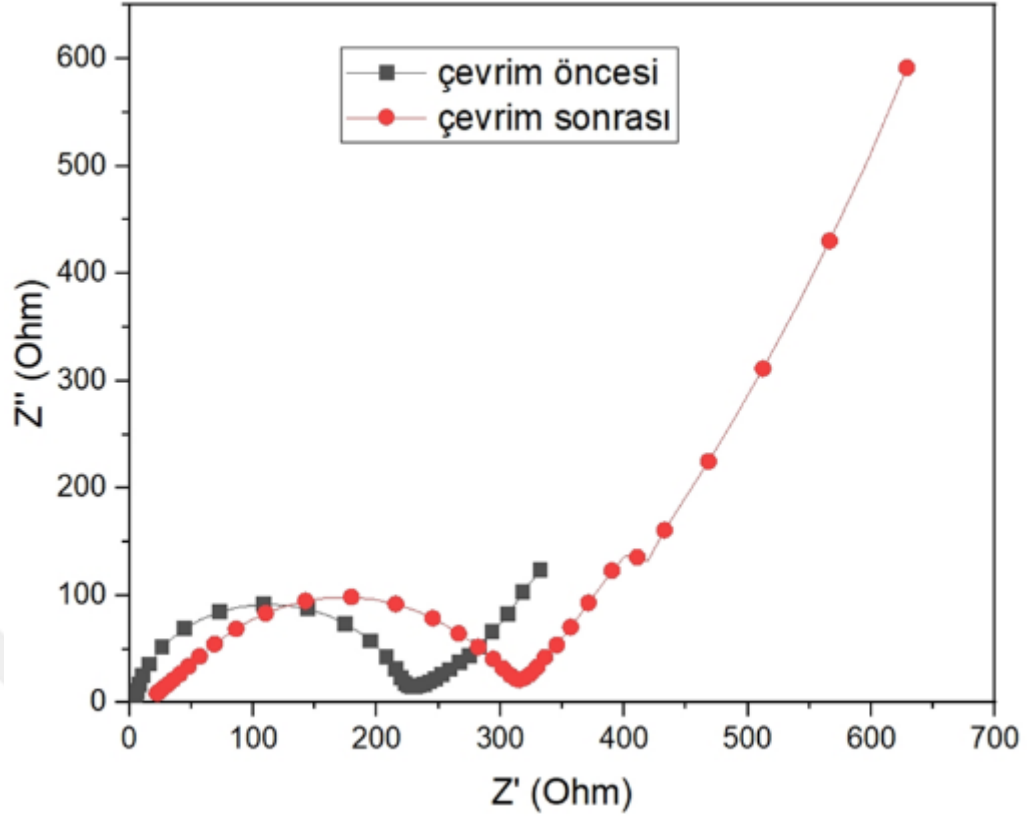
Şekil 4.17. LİTYUM, PEO ve PEO1TiO₂ numunelerin çevrim sonrası Nyquist eğrileri

Elde edilen Nyquist eğrileri üzerinden elektrolit direnci ($R\Omega$) ve polarizasyon direnci (R_{ct}) değerlerine ulaşılmıştır (Kaypmaz ve Tuncay, 2011). Şekil 4.18'de LİTYUM numunesine ait Nyquist eğrisi verilmiştir. LİTYUM numunesi için R_{ct} değeri çevrim öncesi 182,38 Ω , çevrim sonrası ise 245,91 Ω 'dur. LİTYUM numunesi için R_{ct} değerinde %34,83 artış görülmektedir.



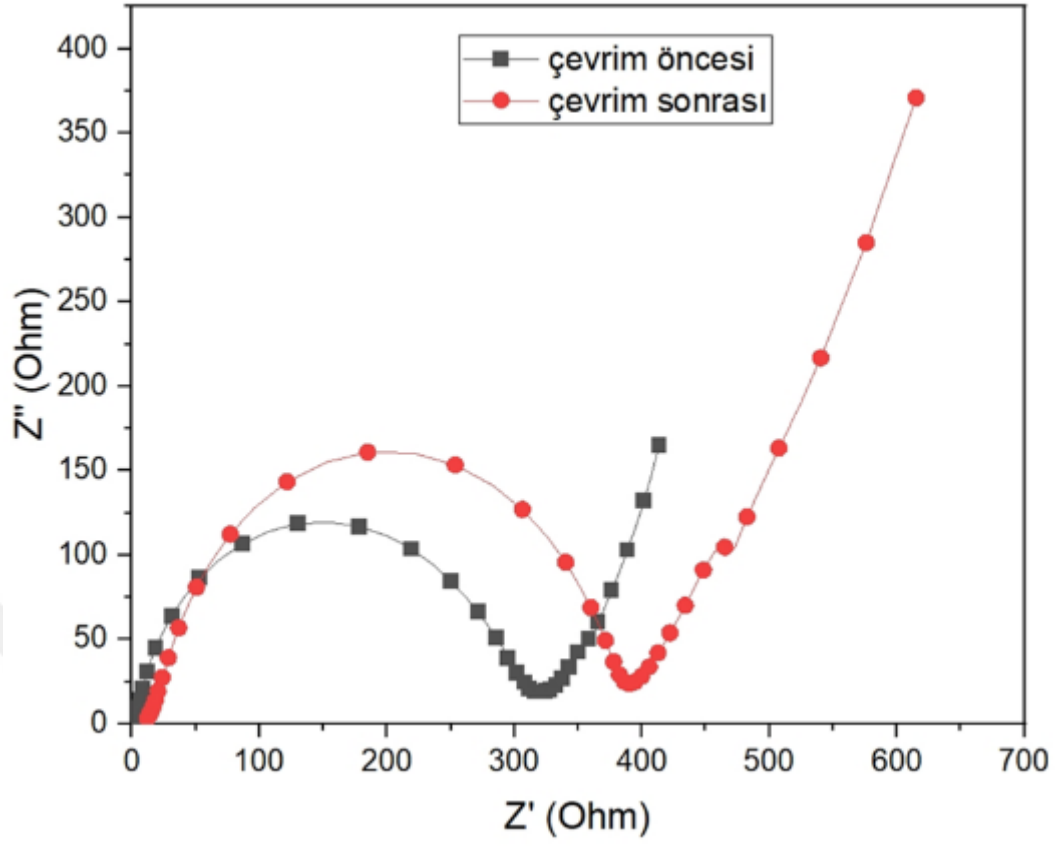
Şekil 4.18. LİTYUM numunesinin çevrim öncesi ve sonrası Nyquist eğrileri

Şekil 4.19'da PEO numunesine ait Nyquist eğrisi verilmiştir. PEO numunesi için R_{ct} değeri çevrim öncesi 225,59 Ω , çevrim sonrası ise 293,3 Ω 'dur. PEO numunesi için R_{ct} değerinde %30,01 artış görülmektedir.



Şekil 4.19. PEO numunesinin çevrim öncesi ve sonrası Nyquist eğrileri

Şekil 4.20'de PEO1TiO₂ numunesine ait Nyquist eğrisi verilmiştir. PEO1TiO₂ numunesi için R_{ct} değeri çevrim öncesi 312,61 Ω, çevrim sonrası ise 377,65 Ω'dur. PEO1TiO₂ numunesi için R_{ct} değerinde %20,80 artış görülmektedir.



Şekil 4.20. PEO1TiO₂ numunesinin çevrim öncesi ve sonrası Nyquist eğrileri

5. SONUÇ

Üstün özelliklerinden dolayı lityum-iyon pillerde anot elektrot olarak kullanılan lityum metalleri çoğu organik çözücü ile reaksiyona girebildiğinden ilk şarj/deşarj işlemleri sırasında bir yüzey filmi oluşmaktadır. Katı elektrolit arafaz olarak adlandırılan bu film anodu ve elektrolidi tükettiği için pil performansını düşürmektedir. Ayrıca anot elektrot yüzeyinde oluşan lityum metalinin dendritik büyümesi kısa devreye yol açarak güvenlik sorunları oluşturabilmektedir. Lityum metalinin anot elektrot olarak kullanılması durumunda belirtilen sorunların üstesinden gelebilmek için bu tez çalışmasında anot elektrot yüzeyi iyonik olarak iletken ve mekanik olarak kararlı bir tabaka ile kaplanmıştır.

Kaplama tabakasının etkisini gözlemleyebilmek için kaplanmamış, PEO ile kaplanmış ve ağırlıkça %0,5, %1, %2,5 TiO₂ katkılı PEO nanokompozit ile kaplanmış lityum metalleri anot olarak kullanılarak piller üretilmiştir. Nano boyutlu TiO₂ katkılı kaplama tabakasıyla üretilen pillerin çevrim performanslarında daha yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir. Böylelikle iyonik iletkenliğin arttığına ulaşılabilmektedir. Üretilen pillere 100 çevrim boyunca şarj/deşarj uygulanmış ve 100 çevrimin sonunda TiO₂ katkılı kaplama tabakasıyla üretilen pillerindeşarj kapasitesinde daha az oranda düşüş görülmüştür. Bu durum üretilen kaplama tabakasının mekanik kararlılığını göstermektedir. Elde edilen veriler yapısal karakterizasyon ve elektrokimyasal testler ile desteklenmiştir. SEM, XRD ve DSC testleri sonucunda TiO₂ katkısı ile PEO polimerinin kristallik derecesinin düştüğüne ve amorf bölgelerin arttığına ulaşılmıştır. Böylelikle lityum iyonları PEO içerisindeki amorf bölgeler ile kendisine difüzyon yolu bulmuştur ve iyonik iletkenlik artmıştır.

Ağırlıkça %1 TiO₂ katkılı PEO nanokompozit ile kaplanmış lityum metallerinin anot olarak kullanıldığı piller yavaş C akım hızlarında 157,98 mAh/g ile en yüksek özgül kapasiteye sahip olmuştur. 2C akım hızında ise ağırlıkça %2,5 TiO₂ katkılı PEO nanokompozit ile kaplanmış lityum metallerinin anot olarak kullanıldığı piller 100,99 mAh/g ile en yüksek özgül kapasiteye ve 100 çevrim sonunda da en düşük orandadeşarj kapasitesi kaybına sahip olmuştur.

Anodun titanyum dioksit (TiO₂) katkılı poli (etilen oksit) (PEO) nanokompozit ile kaplanması Lityum-iyon pilin performansında artış sağlamıştır. Polimer malzemenin amorf yapısıyla lityum iyon difüzyonu geliştirilmiş ve TiO₂ organik

nanopartiküllerin eklenmesi ile mekanik kararlılık sağlanarak dendritik büyüme bastırılmıştır. Anot olarak kullanılan lityum metalinin damlatma yöntemi gibi kolay bir yöntem ile kaplanmasının; üretilen pillerden elde edilen kapasite artışı da göz önünde bulundurulduğunda oldukça avantaj sağlayan bir işlem olduğuna da ulaşılabilmektedir.



KAYNAKLAR

- Al-Samet, M. A. M. M. and Burgaz, E. (2023). Improving the lithium-ion diffusion and electrical conductivity of LiFePO₄ cathode material by doping magnesium and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 947, 169680. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169680>
- Andre, D., Meiler, M., Steiner, K., Wimmer, C., Soczka-Guth, T. and Sauer, D. U. (2011). Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation. *Journal of Power Sources*, 196(12), 5334–5341. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.102>
- Anjum, N., Gulrez, S. K. H., Singh, H. and Gupta, B. (2006). Development of antimicrobial polypropylene sutures by graft polymerization. I. influence of grafting conditions and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 3895–3901. <https://doi.org/10.1002/app.24582>
- Arya, A. and Sharma, A. L. (2017). Insights into the use of polyethylene oxide in energy storage/conversion devices: A critical review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(44). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8675>
- Balogun, M. S., Qiu, W., Luo, Y., Meng, H., Mai, W., Onasanya, A., Olaniyi, T. K. and Tong, Y. (2016). A review of the development of full cell lithium-ion batteries: The impact of nanostructured anode materials. *Nano Research*, 9(10), 2823–2851. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1171-1>
- Banitaba, S. N., Semnani, D., Rezaei, B. and Ensafi, A. A. (2019). Evaluating the electrochemical properties of PEO-based nanofibrous electrolytes incorporated with TiO₂ nanofiller applicable in lithium-ion batteries. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(5), 1234–1242. <https://doi.org/10.1002/pat.4556>
- Bhide, A. and Hariharan, K. (2006). A new polymer electrolyte system (PEO)_n:NaPO₃. *Journal of Power Sources*, 159(2), 1450–1457. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.11.096>
- Cheng, X. B., Zhang, R., Zhao, C. Z., Wei, F., Zhang, J. G. and Zhang, Q. (2015). A review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode. *Advanced Science*, 3(3). <https://doi.org/10.1002/advs.201500213>
- De Las Casas, C. and Li, W. (2012). A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Journal of Power Sources*, 208, 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013>
- Dey, A., Das, K., Karan, S. and De, S. K. (2011). Vibrational spectroscopy and ionic conductivity of polyethylene oxide-NaClO₄-CuO nanocomposite. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1), 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.08.050>
- Dhatarwal, P. and Sengwa, R. J. (2020). Dielectric relaxation, Li-ion transport, electrochemical, and structural behaviour of PEO/PVDF/LiClO₄/TiO₂/PC-based plasticized nanocomposite solid polymer electrolyte films. *Composites Communications*, 17(December 2019), 182–191. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.12.006>
- Ghosh, S., Gomathi, A. and Rao, C. N. R. (2009). Stable dispersions of metal oxide nanowires and nanoparticles in water, dimethylformamide and toluene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(9), 5214–5222. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1135>
- Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti Zaccaria, R. and Capiglia, C. (2014). Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion

- batteries. *Journal of Power Sources*, 257, 421–443. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>
- Gupta, B., Agarwal, R. and Sarwar Alam, M. (2013). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-polyethylene oxide-carboxymethyl cellulose blend membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(2), 1301–1308. <https://doi.org/10.1002/app.37665>
- Han, S. A., Qutaish, H., Park, M. S., Moon, J. and Kim, J. H. (2021). Strategic Approaches to the Dendritic Growth and Interfacial Reaction of Lithium Metal Anode. *Chemistry - An Asian Journal*, 16(24), 4010–4017. <https://doi.org/10.1002/asia.202101108>
- Hu, Y., Wayment, L. J., Haslam, C., Yang, X., Lee, S. hee, Jin, Y. and Zhang, W. (2021). Covalent organic framework based lithium-ion battery: Fundamental, design and characterization. *EnergyChem*, 3(1), 100048. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2020.100048>
- Jeon, J. D., Kim, M. J. and Kwak, S. Y. (2006). Effects of addition of TiO₂ nanoparticles on mechanical properties and ionic conductivity of solvent-free polymer electrolytes based on porous P(VdF-HFP)/P(EO-EC) membranes. *Journal of Power Sources*, 162(2 SPEC. ISS.), 1304–1311. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.08.022>
- Jiang, S., Lu, Y., Lu, Y., Han, M., Li, H., Tao, Z., Niu, Z. and Chen, J. (2018). Nafion/Titanium Dioxide-Coated Lithium Anode for Stable Lithium–Sulfur Batteries. *Chemistry - An Asian Journal*, 13(10), 1379–1385. <https://doi.org/10.1002/asia.201800326>
- Kaliyaraj Selva Kumar, A., Zhang, Y., Li, D. and Compton, R. G. (2020). A mini-review: How reliable is the drop casting technique? *Electrochemistry Communications*, 121(September), 106867. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>
- Kaypmaz, T. C. ve Tuncay, R. N. (2011). Li-iyon polimer pillerde sağlamlık durumu değerlendirmesi. *İTÜDERGİSİ/d*, 9(1).
- Kim, H., Kim, Y. S. and Yoo, J. (2020). Solventless thermal crosslinked polymer protective layer for high stable lithium metal batteries. *Sustainable Energy and Fuels*, 4(2), 522–527. <https://doi.org/10.1039/c9se01046g>
- Lambert, O., Jada, A. and Dumas, P. (1998). Adsorption of triarm starblock copolymers based on polystyrene, poly(ethylene oxide) and poly(ϵ -caprolactone) at the solid-solution interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 136(3), 263–272. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00352-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00352-X)
- Li, C., Xue, P., Chen, L., Liu, J. and Wang, Z. (2022). Reducing the crystallinity of PEO-based composite electrolyte for high performance lithium batteries. *Composites Part B: Engineering*, 234. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109729>
- Liebenow, C. and Lühder, K. (1996). Electrochemical characterization of polymer precoated lithium electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(7), 689–692. <https://doi.org/10.1007/BF00241509>
- Liu, C., Neale, Z. G. and Cao, G. (2016). Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2), 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009>
- Mekonnen, Y., Sundararajan, A. and Sarwat, A. I. (2016). A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. *Conference Proceedings - IEEE SOUTHEASTCON, 2016-July*(1541108), 1–6. <https://doi.org/10.1109/SECON.2016.7506639>
- Morsi, M. A., Rajeh, A. and Al-Muntaser, A. A. (2019). Reinforcement of the optical, thermal and electrical properties of PEO based on MWCNTs/Au hybrid fillers: Nanodielectric materials for organoelectronic devices. *Composites Part B: Engineering*, 173. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106957>

- Ni'Mah, Y. L., Cheng, M. Y., Cheng, J. H., Rick, J. and Hwang, B. J. (2015). Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO₂/PEO/NaClO₄ for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 278, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.047>
- Papke, B. L., Ratner, M. A. and Shriver, D. F. (1981). VIBRATIONAL SPECTROSCOPY AND STRUCTURE OF POLYMER ELECTROLYTES, POLY(ETHYLENE OXIDE) COMPLEXES OF ALKALI METAL SALTS. In *Phys. Chem. Solids* (Vol. 42).
- Pathak, R., Chen, K., Gurung, A., Reza, K. M., Bahrami, B., Wu, F., Chaudhary, A., Ghimire, N., Zhou, B., Zhang, W. H., Zhou, Y. and Qiao, Q. (2019). Ultrathin Bilayer of Graphite/SiO₂ as Solid Interface for Reviving Li Metal Anode. *Advanced Energy Materials*, 9(36), 1–10. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901486>
- Pradeep, N., Sivasenthil, E., Janarthanan, B. and Sharmila, S. (2019). A review of anode material for lithium ion batteries. *Journal of Physics: Conference Series*, 1362(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1362/1/012026>
- Qi, L., Wu, Z., Zhao, B., Liu, B., Wang, W., Pei, H., Dong, Y., Zhang, S., Yang, Z., Qu, L. and Zhang, W. (2020). Advances in Artificial Layers for Stable Lithium Metal Anodes. *Chemistry - A European Journal*, 26(19), 4193–4203. <https://doi.org/10.1002/chem.201904631>
- Sharma, S., Dhiman, N., Pathak, D. and Kumar, R. (2016). Effect of nano-size fumed silica on ionic conductivity of PVdF-HFP-based plasticized nano-composite polymer electrolytes. *Ionics*, 22(10), 1865–1872. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1721-2>
- Sun, H., Ma, C., Wang, T., Xu, Y., Yuan, B. and Kong, Y. (2014). Satellite TiO₂ nanoparticles induced by silver ion in polymer electrolytes membrane for propylene/propane separation. *Materials Chemistry and Physics*, 148(3), 790–797. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.050>
- Varzi, A., Thanner, K., Scipioni, R., Di Lecce, D., Hassoun, J., Dörfler, S., Altheus, H., Kaskel, S., Prehal, C. and Freunberger, S. A. (2020). Current status and future perspectives of lithium metal batteries. *Journal of Power Sources*, 480(July). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228803>
- Wang, K. X., Li, X. H. and Chen, J. S. (2015). Surface and interface engineering of electrode materials for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 27(3), 527–545. <https://doi.org/10.1002/adma.201402962>
- Wang, M., Cheng, X., Cao, T., Niu, J., Wu, R., Liu, X. and Zhang, Y. (2021). Constructing ultrathin TiO₂ protection layers via atomic layer deposition for stable lithium metal anode cycling. *Journal of Alloys and Compounds*, 865, 158748. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158748>
- Wang, Y., Wang, G., He, P., Hu, J., Jiang, J. and Fan, L. Z. (2020). Sandwich structured NASICON-type electrolyte matched with sulfurized polyacrylonitrile cathode for high performance solid-state lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 393(January), 124705. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124705>
- Wei, W. Q., Liu, B. Q., Gan, Y. Q., Ma, H. J. and Cui, D. W. (2021). Protecting lithium metal anode in all-solid-state batteries with a composite electrolyte. *Rare Metals*, 40(2), 409–416. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01501-6>
- Xu, K. (2014). Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 23, pp. 11503–11618). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
- Yang, S., Liu, Z., Jiao, Y., Liu, Y. and Luo, W. (2013). Study on the compatibility and crystalline morphology of NBR/PEO binary blends. *Journal of Materials Science*, 48(19), 6811–6817. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7486-3>

Zhang, Y., Lv, W., Huang, Z., Zhou, G., Deng, Y., Zhang, J., Zhang, C., Hao, B., Qi, Q., He, Y. B., Kang, F. and Yang, Q. H. (2019). An air-stable and waterproof lithium metal anode enabled by wax composite packaging. *Science Bulletin*, 64(13), 910–917. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.05.025>



ÖZ GEÇMİŞ

Eyüp AKBULUT, Samsun Atatürk Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünden 27.05.2020 tarihinde mezun oldu. 2020 yılında OMÜ LEE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi. 2022 yılından itibaren Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Temel ilgi alanları; malzeme bilimi, nanoteknoloji, lityum-iyon pillerdir (05.07.2023).

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0000-0002-6819-6877

Yayımlar:

1. Eyüp Akbulut, Engin Burgaz (2022) "Enhancing the performance of the anode electrode by surface modification in lithium-ion batteries" Poster Presentation Cooperation for Climate and Green Deal Symposium Samsun, TURKEY