

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİTYUM İYON BATARYALARDA KULLANILMAKTA OLAN
MEZOPORUS KARBON ANOT ELEKTROTLARIN ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNE FARKLI BAĞLAYICILARIN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak ORMANCI

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Cuma BİNDAL**

Nisan 2021

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Burak ORMANCI

04.04.2021

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım, bana maddi ve manevi her türlü imkânı sağlayan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışması, Prof. Dr. Hatem AKBULUT'un yürütücülüğünde gerçekleştirilen 2017-01-08-039 nolu "Sakarya Üniversitesi Ulusal Lityum İyon Pil Bataryası" BAPK proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Maddi ve manevi desteklerinden ötürü kıymetli hocam Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a ve BAPK çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresi boyunca benden bilgisini esirgemeyen ve her türlü imkanı sağlayan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımı yaparken benden manevi desteklerini esirgemeyen ve tezime katkıları bulunan değerli arkadaşlarım Engin ALKAN, Mustafa Mahmut SİNGİL, Aslıhan GÜLER ve Lütfullah ÖZDOĞAN'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve beni sevgiyle büyüten en değerli varlıklarım annem Fetiye ORMANCI'ya, babam Mustafa ORMANCI'ya, kardeşim Onur ORMANCI'ya tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
1.1. Li-İyon Pillerin Tarihçesi.....	2
1.2. Çalışma Prensibi.....	4
1.3. Hücre Tasarımı ve Konfigürasyonu.....	5
1.4. Pil Özellikleri.....	9
1.4.1. Kapasite ve hız kapasitesi.....	10
1.4.2. Döngü kararlılığı.....	11
1.4.3. Güvenlik.....	12
1.4.4. Maliyet.....	13
BÖLÜM 2.	
KARBON TABANLI ANOT ELEKTROTLAR.....	14
2.1. Li-İyon Pilin Çalışma Mekanizması.....	14
2.2. Karbonlu Malzemelerin Sınıflandırılması.....	17
2.2.1. Grafitik karbon.....	17
2.2.2. Grafitik olmayan karbon.....	18
2.3. Karbonlu Malzemelere Lityum İnterkalasyonu	19
2.3.1. Grafitik karbonlu malzemelere lityum interkalasyonu	19

2.3.1.1. Tanım.....	19
2.3.1.2. Grafitik karbon malzemelerin şarj/deşarj profili ...	21
2.3.2. Grafitik olmayan karbon malzemelere lityum interkalasyonu	22
2.3.2.1. Düşük spesifik şarj karbonu	22
2.3.2.2. Yüksek spesifik şarj karbonu	23
BÖLÜM 3.	
BAĞLAYICILAR.....	27
3.1. Li-İyon Bataryalarda Kullanılan Bağlayıcı Malzemeler.....	27
3.1.1. Elektrotların elektronik ve iyonik iletkenliği.....	27
3.1.2. Mekanik özellikler.....	28
3.1.3. Ömür.....	28
3.2. Lityum İyon Pil için Son Teknoloji Bağlayıcılar	29
3.2.1. Pozitif elektrotlar için bağlayıcılar.....	29
3.2.2. Negatif elektrotlar için bağlayıcılar	31
3.3. Kompozit Elektrot İşleme.....	32
3.3.1. Akışkanların reolojik davranışı	32
3.3.2. Pil elektrot çamurları için reolojinin uygulanması	39
3.3.3. Çamur süspansiyonunda parçacık etkileşimi.....	39
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	41
4.1. Anot Üretimi.....	41
4.2. Düğme Tipi Pil Üretimi	42
4.3. Malzeme Karakterizasyonu.....	43
4.3.1. X-ışınları difraksiyonu (XRD).....	43
4.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM).	43
4.3.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX).....	44
4.3.4. Raman spektroskopisi.....	44
4.4. Elektrokimyasal Yöntemler.....	45
4.4.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	45
4.4.2. Galvanostatik şarj/deşarj.....	45

4.4.3. Çevrimsel voltametri.....	46
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
6.1. Sonuçlar.....	55
6.2. Öneriler.....	58
KAYNAKLAR	60

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CMC	: Karboksimetil Selüloz
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
Hz	: Hertz
KHz	: Kilohertz
LA 133	: Laktik Esaslı Sıvı Bağlayıcı
mAh g ⁻¹	: Miliamper saat/gram
MCMB	: Mezoporoz Karbon
mV s ⁻¹	: milivolt/saniye
nm	: nanometre
NMP	: 1-metil-2-prolidin
PVDF	: Poliviniliden Florür
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
SEI	: Katı Elektrolit Arayüzeyi (Solid Electrolyte Interface)
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
µm	: Mikrometre
V	: Voltaj

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Çeşitli pil teknolojilerinin enerji yoğunluğu açısından karşılaştırılması.....	2
Şekil 1.2.	Lityum anotta dendrit oluşumu.....	3
Şekil 1.3.	Lityum ile interkalasyonlu grafitin yapısı	3
Şekil 1.4.	Şarj ve deşarj sırasındaki Li-iyon hücrenin şeması	4
Şekil 1.5.	Lityum İyon bir bataryada elektrot ve hücre reaksiyonları	5
Şekil 1.6.	Pil konfigürasyonları a) Silindirik b) Para c) Prizmatik ve d) İnce ve Düz polimer	6
Şekil 1.7.	Sony 18650 LiCoO ₂ pili için kaplamalı folyo düzeni	7
Şekil 1.8.	Tipik küçük ölçekli kaplama makinesi.....	7
Şekil 1.9.	Haddeleme makinesi.....	8
Şekil 1.10.	Sarma Makinesi.....	8
Şekil 1.11.	Pil üretimi için işlem akış şeması.....	9
Şekil 1.12.	Kapasite grafikleri (voltaja karşı kapasite).....	11
Şekil 1.13.	C/LiCoO ₂ 18650 piller için sabit akımdaki hız kapasitesinin karşılaştırılması	11
Şekil 2.1.	Li-ion pilde ayrıntılı şarj/deşarj işleminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.2.	Şarj / deşarj sırasında anot ve katodun potansiyel profili.	16
Şekil 2.3.	Büyük ölçüde yönlendirilmiş turbostratic pitch karbon fiberlere göre farklı metallere (M) şarj eğrileri	16
Şekil 2.4.	Sol: AB istifleme düzenine sahip altıgen grafitin kristal yapısının şemaları. Sağ: grafitin bazal düzlemine dik bakış.	18
Şekil 2.5.	(a) grafit ve (b) grafit olmayan (düzensiz) karbonlu malzemenin şematik göstergeleri.....	18
Şekil 2.6.	LiC ₆ 'nın yapı göstergeleri. (a) Sol: Li interkalasyonlu AA katman istifleme bölümünü gösteren şematik çizim. Sağ:	

	basitleştirilmiş temsil. (b) LiC6'nın bazal düzlemine dik bakış. (c) AA istifleme düzeninin genişletilmiş şeması.....	20
Şekil 2.7.	Grafit katmanlarına Li iyon interkalasyonu sırasında aşama oluşumunun şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.8.	Grafitin sabit akım şarj/deşarj eğrileri (Timrex KS 44, C_{irr} , geri dönüşü olmayan spesifik şarj ve C_{rev} geri dönüşümlü şarjdır) ...	21
Şekil 2.9.	Bir kokun (Conoco) sabit akım şarj/deşarj eğrileri. (C_{irr} , tersinir spesifik şarj, C_{rev} tersinmez spesifik şarjdır).....	23
Şekil 2.10.	a) Li iyonların grafitte depolanma mekanizmaları. b) Li^2 kovalent molekülleri formunda Li depolaması. c) Boşluklarda ve nanoporlarda Li depolamanın şematik modeli. d) İzole edilmiş bir grafen yaprağın iki tarafında Li adsorpsiyonu.....	24
Şekil 2.11.	700°C'de ısıtılma işlemi tabii tutulduktan sonra yüksek spesifik şarj karbon malzemesinin sabit akım şarj/deşarj eğrileri (1. ve 2. döngü). (C_{irr} , tersinmez spesifik şarj, C_{rev} tersinir spesifik şarjdır).	25
Şekil 3.1.	Akışkan elemanların (a) kayma ve (b) uzama akışındaki hareketi.	33
Şekil 3.2.	İki akışkan elemanın hareketi, kayma akışında L mesafesi ile ayrılmıştır.	33
Şekil 3.3.	Newtonyen bir akışkandaki kayma gerilimi - kayma oranı eğrisi..	34
Şekil 3.4.	Newtonyen olmayan akışkanlar için Bingham modelinde kayma gerilmesi - kayma gerilme eğrisi.....	35
Şekil 3.5.	Kayma incelmeye olan bir akışkan için kayma gerilmesine karşı (a) viskozite ve (b) kayma gerilmesi eğrisi.....	35
Şekil 3.6.	Kayma kalınlaşması olan bir sıvı için kayma oranına karşı (a) viskozite (b) kayma gerilmesi eğrisi.....	36
Şekil 3.7.	Viskoelastik akışkanı göstermek için farklı yay ve sönümleyici modellerinin şematik gösterimi.	37
Şekil 4.1.	Anot üretiminde kullanılan sol: vakumlu mikser ve sağ: Dr. Blade cihazı.....	41
Şekil 4.2.	Düğme pil üretiminde kullanılan glovebox.....	42
Şekil 4.3.	Gamry Reference 1000.....	46

Şekil 5.1.	a) MCMB tozların, b) MCMB- PVDF, c) MCMB-CMC+SBR, d) MCMB-LA 133 elektrotların FESEM görüntüleri.....	47
Şekil 5.2.	a) MCMB- PVDF, b) MCMB-CMC+SBR, c) MCMB-LA 133 elektrotların EDS analizleri.....	48
Şekil 5.3.	Ticari MCMB tozlarının elektrotların XRD analizleri.....	49
Şekil 5.4.	Ticari MCMB tozlarının elektrotların Raman analizleri.	50
Şekil 5.5.	a) PVDF, b) CMC+SBR ve c) LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrotların çevrimsel voltametri analizleri.....	51
Şekil 5.6.	a) PVDF, b) SBR-CMC ve c) LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.....	52
Şekil 5.7.	PVDF, CMC-SBR ve LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan anot elektrotlarının çevrimsel performansı.....	53
Şekil 5.8.	PVDF, CMC-SBR ve LA 133 bağlayıcılar ile hazırlanan MCMB anot elektrotlarının EIS spektrumları.....	54

ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-İyon Pil, Mezoporoz Karbon, Grafit, Bağlayıcılar

Lityum iyon piller, son yıllarda önemi giderek artan şarj edilebilir bir pil türüdür. Taşınabilir elektronik ürünlere olan ilginin artması ve elektrikli araçların günden güne rağbet görmeye başlamasıyla bu pil türü de ön plana çıkmaya başlamıştır. Değişen ve gelişen teknolojinin insanlığa hediye ettiği lityum iyon piller, günümüzdeki teknoloji ile ilgili alanların pek çoğunda kullanılan pil türleri arasındadır. Sunduğu pek çok avantaj, bu pil türünün yaygın bir kullanım alanına sahip olmasında önemli bir etkidir. Lityum iyon pil kullanım alanları arasında cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, küçük ev aletleri, tabletler ve elektrikli araçlar gibi pek çok ürün yer alır. Lityum iyon piller; hafif yapıları, en üst seviyede doldurulabilmeleri, küçük ve taşınabilir olmaları gibi önemli avantajlarından dolayı rağbet gören pil türleri arasındadır. Günümüzde kullanım alanı gitgide genişlemektedir.

Bu tez çalışmasında, lityum iyon bataryalarda kullanılan mezoporoz karbon(MCMB) anot elektrotlarının elektrokimyasal özelliklerine farklı bağlayıcıların etkisi araştırılmıştır. Bağlayıcı olarak PVDF, CMC+SBR ve LA 133 kullanılmıştır. Bağlayıcıların kullanıldığı anotlar, mezoporoz karbon tabanlı anot elektrot çamur yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen anot çamurları Dr. Blade yöntemiyle Cu folyo üzerine sıvanarak anot elektrotlar elde edilmiştir. Bağlayıcıların anota bağlanma performansları FESEM görüntüleri ile ortaya konulmuştur. Anotların performansları empedans spektroskopisi, çevrimsel voltametri ve galvanostatik şarj/deşarj eğrileriyle gösterilmiştir. LA 133 bağlayıcısı diğer bağlayıcılarla karşılaştırıldığında daha yüksek ve stabil spesifik kapasite ve çevrim performansı göstermiştir.

THE EFFECT OF DIFFERENT BINDERS ON THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF MESOPOROUS CARBON ANODE ELECTRODES USED IN LITHIUM ION BATTERIES.

SUMMARY

Keywords: Lithium Ion Battery, Mesoporous Carbon, Graphite, Binders

Lithium ion batteries are a type of rechargeable battery whose importance has been increasing in recent years. With the increasing interest in portable electronic products and the increasing popularity of electric vehicles day by day, this type of battery has also come to the forward. Lithium-ion batteries, which the changing and developing technology has given to humanity, are among the battery types used in many of today's technology-related fields. The many advantages it offers, are an important factor in the widespread use of this battery type. Lithium ion battery usage areas include many products such as mobile phones, laptops, small home appliances, tablets and electric vehicles. Lithium ion batteries; They are among the popular battery types due to their important advantages such as lightweight construction, top-notch charging, small and portable. Today, the usage area is expanding day by day.

In this thesis, the effects of different binders on the electrochemical properties of mesoporous carbon(MCMB) anode electrodes used in li-ion batteries were investigated. PVDF, CMC + SBR and LA 133 were used as binders. The anodes in which binders are used are produced by mesoporous carbon based anode electrode slurry method. The produced anode muds were plastered on Cu foil with Dr Blade method and anode electrodes were obtained. The anode binding performances of the binders were demonstrated with FESEM images. The performances of the anodes are demonstrated by impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and galvanostatic charge / discharge curves. LA 133 binder showed higher and stable specific capacity and cycle performance compared to other binders.

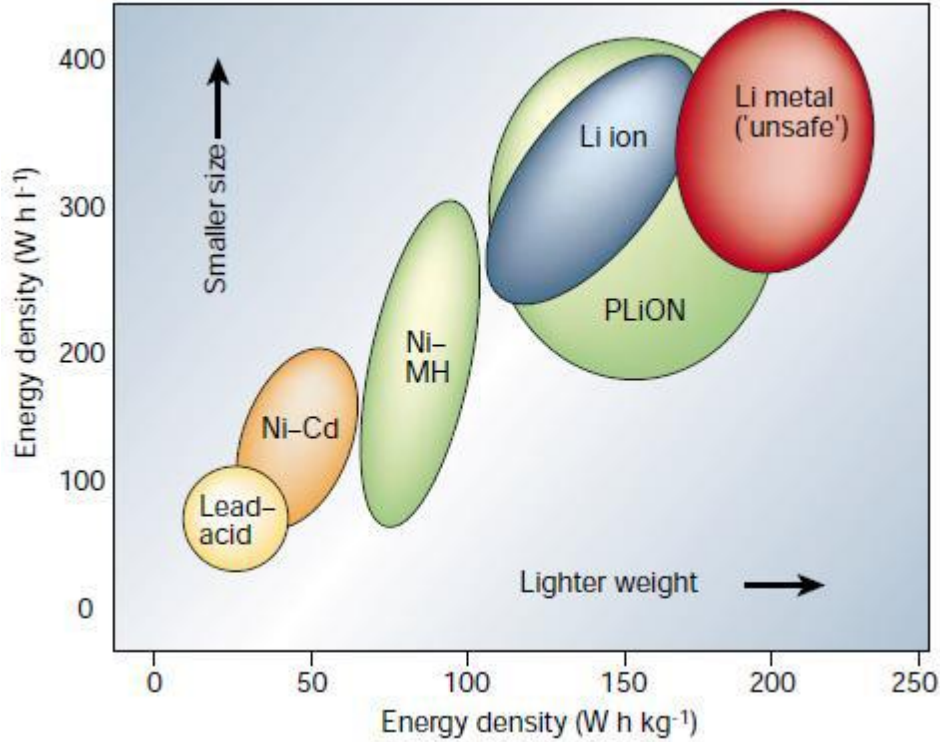
BÖLÜM 1. GİRİŞ

21. yüzyılda enerji ve çevre temelli meseleler, teknolojik gelişmeyle doğrudan bağlantılı olması nedeniyle en önemli ilgi alanları haline gelmiştir. Bu nedenle, alternatif enerji kaynakları arayışı günümüzde hala devam etmektedir. 21. yüzyılda enerji gereksinimleri ağırlıklı olarak fosil yakıtlara dayanmaktadır. Enerji ekonomisi, yenilenemeyen kaynaklardaki düşüş ve sürekli artan enerji talebinden dolayı risk altındadır. Ayrıca, fosil yakıtların kullanımına bağlı CO₂ emisyonları, küresel politikada önemli bir konu haline gelen küresel ısınmanın ana nedenlerinden birisi haline gelmiştir [1].

Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması için yapılan yatırımlar, güneş, rüzgar ve pil güç sistemlerine özellikle dikkat edilerek, dünya genelinde artmaktadır. Piller alternatif bir enerji depolama mekanizması kaynağı olarak birçok avantaja sahiptir. Halen kurşun-asit ve nikel kadmiyum gibi geleneksel pil teknolojileri, yavaş yavaş yerlerini lityum-iyon (Li-iyon) pillere, yakıt hücresi teknolojilerine ve nikel metal hidrit bataryaları ile değiştirilmektedir. Li-iyon pil teknolojisi, diğer olası enerji sistemlerine kıyasla öncü ve pazar lideri durumundadır.

Li-iyon batarya teknolojisinin kullanımındaki ana motivasyon, lityumun en hafif ve en elektropozitif metalik element olmasıdır. Bu nedenle, Şekil 1.1.'den de görülebileceği gibi çok yüksek enerji yoğunluğuna olanak tanımaktadır [2]. Li-iyon pillerin 500 döngü boyunca kararlı olduğu, farklı boyutlarda üretilebildiği ve diğer pil teknolojilerine kıyasla çok az bakım gerektirdiği bulunmuştur. Araştırmacılar, bu teknolojinin maliyetini düşürmek, çevrim ömrünü artırmak ve güvenliği artırmak gibi birçok farklı yönü üzerinde çalışmaya devam etmektedir. Bu teknoloji zaten son teknoloji elektroniklerde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle günümüzde

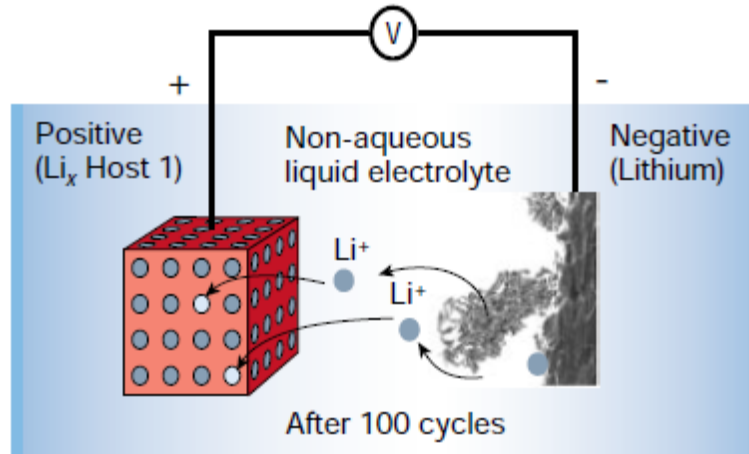
popüler hale gelmiş olan hibrit ve tam elektrikli taşıt pazarına girerek geleceğin elektrikli arabalarına da güç sağlamak için ciddi bir rakip haline gelmiştir.



Şekil 1.1. Çeşitli pil teknolojilerinin enerji yoğunluğu açısından karşılaştırılması [2].

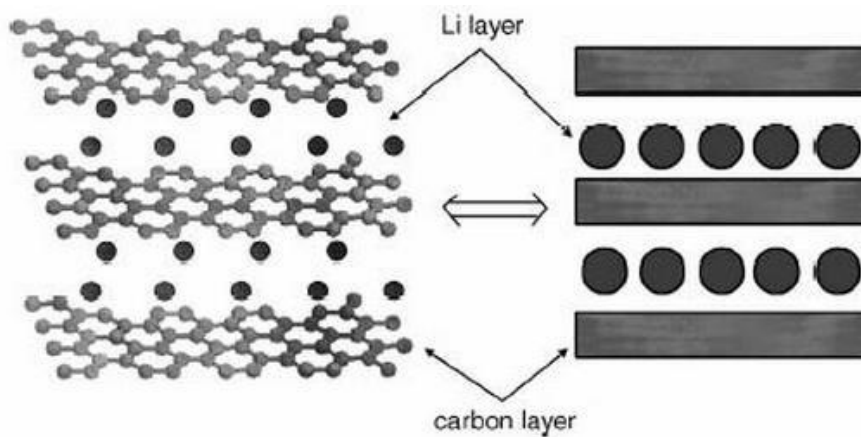
1.1. Li-İyon Pillerin Tarihçesi

Lityum tüm metallerin en hafifi olmasının yanı sıra en büyük elektrokimyasal potansiyele ve metaller arasında en büyük enerji içeriğine sahiptir. Li-iyon piller hususundaki ilk çalışma, 1912 yılında California Berkeley Üniversitesi'nden G.N Lewis tarafından başlatılmıştır [3]. 1970'lerin başlarında ise Exxon firması tarafından ilk şarj edilebilir pil üretilmiştir [4]. Bu bataryalar, katot olarak TiS_2 ve anot olarak ise metalik lityumdan oluşmaktaydı. Ancak söz konusu bataryada pozitif katot iyi çalışırken, lityum metal anodunun, çevrimler süresince Şekil 1.2.'den de görülebileceği gibi sonuçları tehlikeli olabilecek dendrit büyümesine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 1.2. Lityum anotta dendrit oluşumu [2].

1980'lerde lityum metal anot kullanan şarj edilebilir pillerin hem yüksek voltaj hem de mükemmel kapasite sağlayabildiği keşfedilmiştir ve bunu şarj edilebilir lityum pilleri geliştirme girişimleri takip etmiştir. Sahip olduğu yüksek nitelikli özelliklerden ötürü olağanüstü derecede yüksek bir enerji yoğunluğu açığa çıkmıştır. Ancak, sıcaklık değişimlerinden dolayı meydana gelen şiddetli kimyasal reaksiyonlar nedeniyle güvenlik endişeleri de açığa çıkmıştır. Bu nedenle, araştırmalar lityum metalden nispeten daha güvenli ve metalik olmayan lityum iyonları barındıran lityum pillere kaymıştır. 1986'da grafit içindeki lityum interkalasyonunun elektrokimyasal özellikleri Rachid Yazami ve ark. [5] tarafından gösterilmiştir.



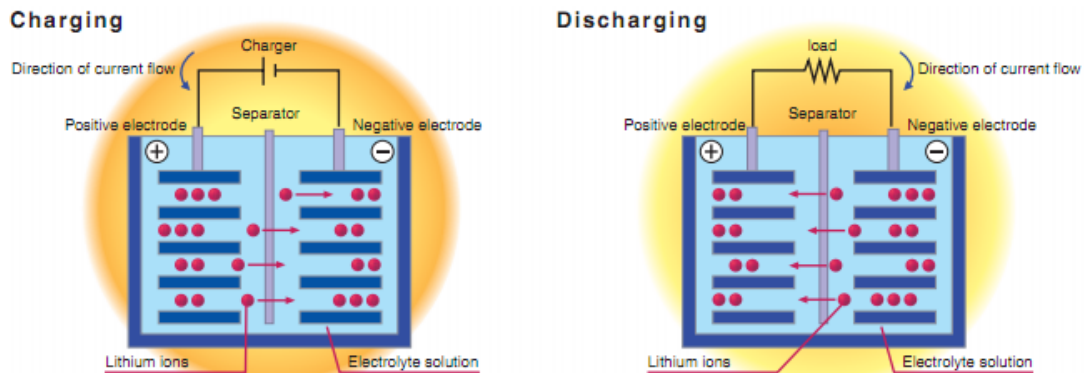
Şekil 1.3. Lityum ile interkalasyonlu grafitin yapısı [6].

Yazami ve arkadaşları [5], lityum/polimer elektrolit/grafit yarım hücrede lityumun grafit içine tersinir şekilde interkalasyonunu gerçekleştirdiğini göstermiştir. Birkaç yıl

sonra, Dr. J. Goodenough [7], bir katot materyali olarak Li_xMO_2 ailesi ($M = \text{Co}, \text{Mn}$ veya Ni) altındaki malzemeleri önermiş ve ayrıca Li metal anotlarının yerini alması için araştırmalar yapmıştır. Sonuçta, John Goodenough'un ekibinin araştırmasına dayanarak, ilk ticari lityum iyon pil 1991 yılında Sony tarafından piyasaya sürülmüştür [8, 9].

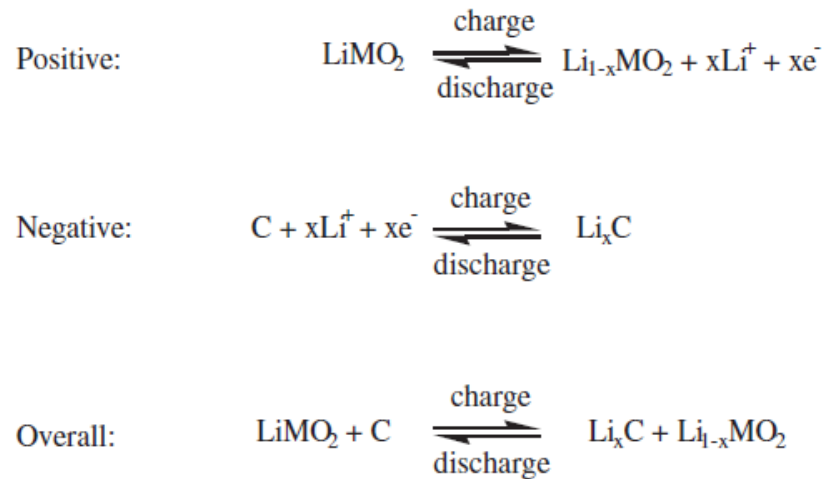
1.2. Çalışma Prensibi

Piller, depolanan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir veya daha fazla elektrokimyasal hücredir. Şarj edilebilme durumlarına göre de piller birincil veya ikincil piller diye iki sınıfa ayrılabilirler. Birincil piller, şarj edilemeyen pillerdir, çünkü pil içindeki kimyasal reaksiyon geri alınmaz ve bir kez kullanıldıktan sonra atılabilir. İkincil piller şarj edilebilir ve birçok kez tekrar kullanılabilen pillerdir. Bir Li-iyon pil genellikle, enerjinin, pozitif (katot) ve negatif (anot) elektrotlar arasında lityum interkalasyonu kullanan redoks reaksiyonları vasıtasıyla kimyasal olarak depolandığı ikincil bir pili ifade eder. Yani, bir batarya şarj edildiğinde ve boşaldığında, lityum iyonları katot ve anot arasında ileri ve geri hareket eder, bu nedenle "Sallanan koltuk" pilleri olarak da adlandırılır [10]. Temel olarak, bir lityum-iyon pilin dört ana bileşeni vardır: anot, katot, seperatör ve çeşitli malzemelerin kullanılabilmesi için elektrolittir. Katot, indirgeme sırasında elektronları kabul eden pozitif bir elektrot görevi görür ve anot, deşarj çevrimleri sırasında elektronları veren ve oksitleyen negatif bir elektrot görevi görür. Elektrotlar birbirine dokunmaz, ancak elektrolit ile elektriksel olarak bağlıdır, seperatör aralarındaki karışımı önlerken iyonların akmasına izin verir.



Şekil 1.4. Şarj ve deşarj sırasındaki Li-iyon hücrenin şeması [11].

Bu süreci kısaca anlamak için, LiCoO₂'nin bir katot görevi gördüğü standart bir LiCoO₂ pil örneğini düşünebiliriz. Şarj işlemi sırasında, lityum iyonları katottan anoda hareket eder ve elektronlar katottan harici bir alan tarafından çıkarılır ve daha sonra anotlara aktarılır. Bu redoks tepkimesi aşağıda gösterilmiştir;



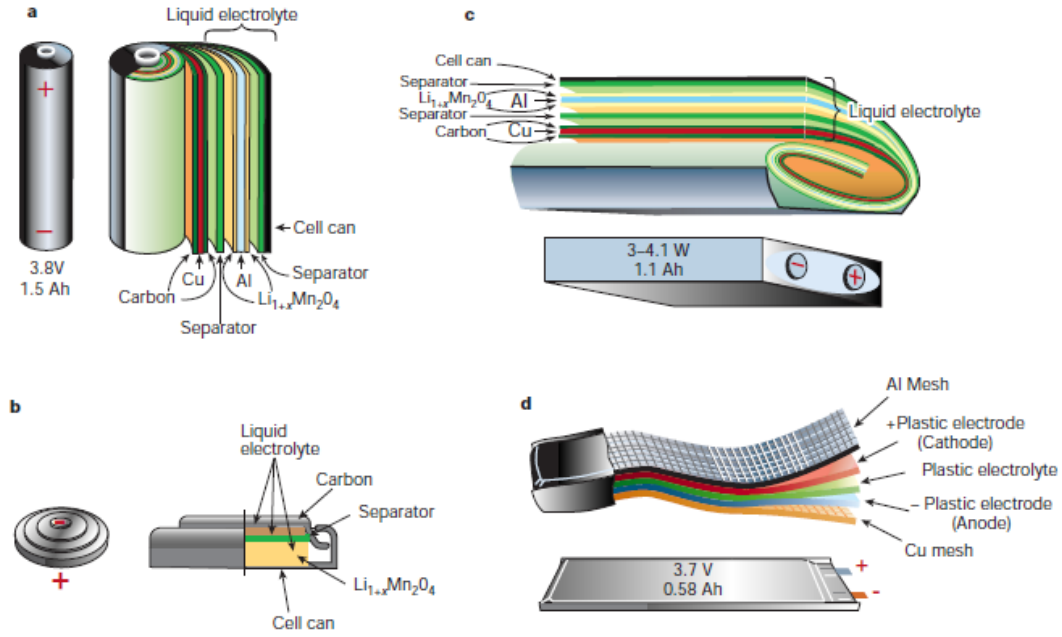
Şekil 1.5. Lityum İyon bir bataryada elektrot ve hücre reaksiyonları [9].

1.3. Hücre Tasarımı ve Konfigürasyonu

Hemen hemen tüm lityum-iyon pillerin temel yapılandırması dört ana bölümden oluşur:

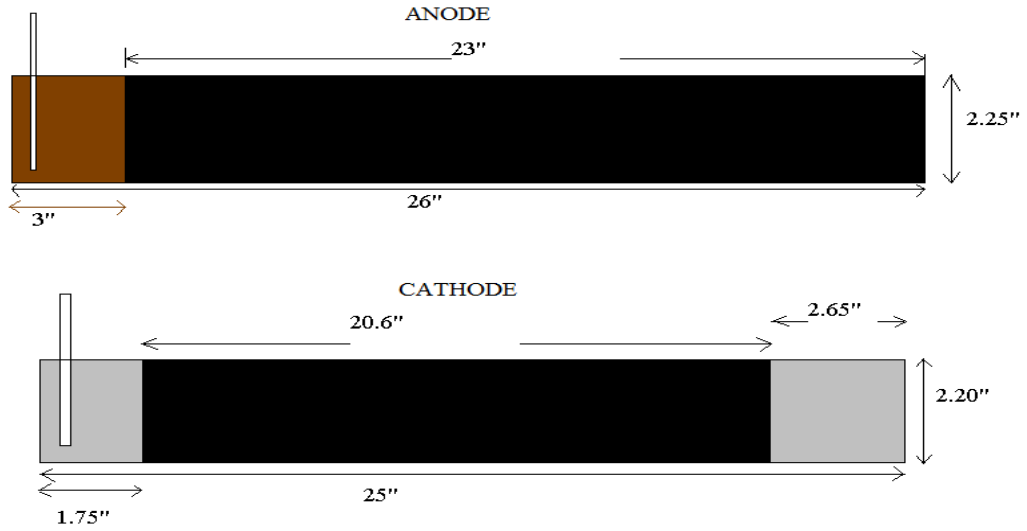
- Katot malzemesi genellikle bir alüminyum folyo üzerine kaplanmış LiCoO₂,
- Bakır folyo üzerine kaplanmış anot materyali olarak katmanlı mezokarbon mikro tanecikleri (MCMB),
- İyonik olarak iyi iletken bir elektrolit, genellikle organik çözücüler içindeki lityum tuzları çözeltisinden yapılan, genellikle karbonat olan bir sıvıdır ve
- Kısa devreyi önlemek için anot ve katot arasına yerleştirilmiş polietilen ve polipropilenden oluşan katmanlar ile yapılmış bir yalıtıcı seperatör.

Mevcut piyasada bulunabilecek dört farklı lityum iyon pil konfigürasyonu Şekil 1.6.'dan da görülebileceği gibi silindirik, ince ve düz polimer, para ve prizmatik pil konfigürasyonları vardır.



Şekil 1.6. Pil konfigürasyonları a) Silindirik b) Para c) Prizmatik ve d) İnce ve Düz polimer [2].

Bu pil konfigürasyonları arasında en yaygın olarak kullanılan silindirik 18650 yani (18 x 65 mm) tipidir. Şekil 1.7., Li-iyon 18650 Sony pilinin içinden elektrotları göstermektedir. Bunlar, dizüstü bilgisayarlarda ve elektrikli otomobillerde yaygın olarak bulunurken, cep telefonunda bulunan piller prizmatik bir yapıya sahiptir. Pozitif elektrot, aktif madde (LiCoO_2), asetilen siyahı ve polimer bağlayıcı PVDF (poliviniliden florür) karışımından yapılan bir çamurdan üretilir ve bir alüminyum substratın her iki tarafına kaplanır. Negatif elektrot her iki tarafta bir karbon aktif madde (MCMB) ve polimer bağlayıcı karışımı ile kaplanmış bir bakır folyodan oluşur. Şekil 1.8., laboratuvar ölçekli bir kaplama makinesini göstermektedir. Kaplama prosedüründen önce, hem pozitif hem de negatif elektrotların çamuru, homojen bir karışım elde etmek için iyice karıştırılmalı ve bu kaplamalar belirli bir kalınlıkta tutulmalıdır.



Şekil 1.7. Sony 18650 LiCoO₂ pili için kaplamalı folyo düzeni.



Şekil 1.8. Tipik küçük ölçekli kaplama makinesi.

Kaplamalar hazırlandıktan ve kurutulduktan sonra folyolar istenen boyutlarda kesilir. Bu folyolar daha sonra Şekil 1.9.'dan da görülebileceği gibi birkaç kez haddeleme makinesinden geçirilerek arzu edilen kalınlığa ulaşılır. Haddeleme temel olarak folyoların iki silindir arasında preslenmesi, böylece düzgün bir kalınlık elde edilmesini ve bulamacın folyoların üzerine yapışmasını sağlamak için yapılır.

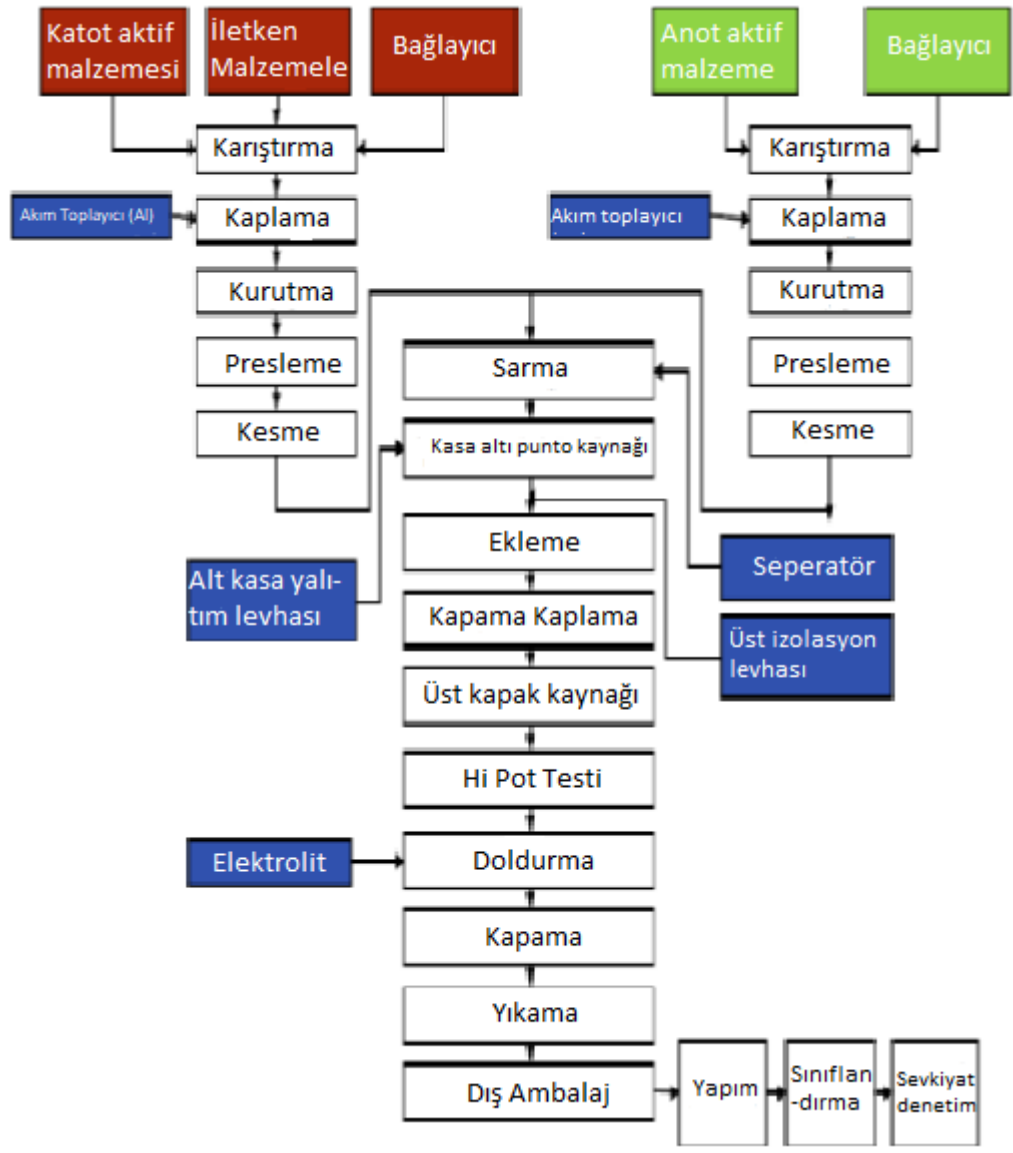


Şekil 1.9. Haddelme makinesi.

Son olarak, bu 18650 hücrenin imalat işlemi, bir anot ve katot kaplı folyoların seperatör ile birlikte bir sarma makinesi yardımıyla Şekil 1.10.'dan da görülebileceği gibi haddelenmesini ve daha sonra bunu 18 mm çap ve 65.0 mm uzunluğundaki bir silindirin içine yerleştirmeyi içerir.



Şekil 1.10. Sarma Makinesi.



Şekil 1.11. Pil üretimi için işlem akış şeması [11].

1.4. Pil Özellikleri

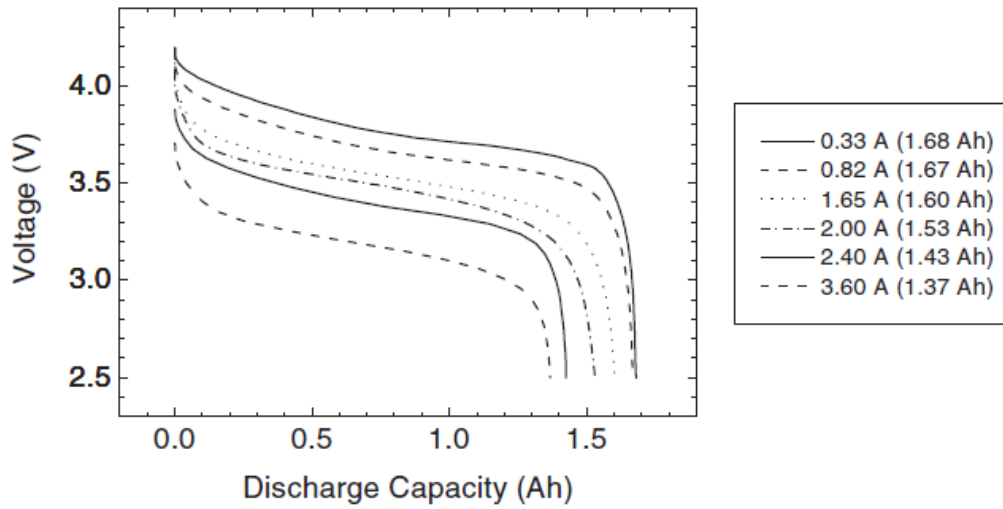
Tipik olarak bir pilin performansı, anot, katot ve elektrolit özelliklerine dayanır. Katot, genellikle lityum ile yüksek serbest reaksiyon enerjisine sahip olduğundan dolayı daha fazla araştırma alanı barındırmaktadır [10]. Bunun nedenlerinden biri, genellikle kullanılan anot malzemesinin, yani MCMB'nin, güvenlik konusunda endişe duymadan LiCoO_2 'e kıyasla iki katı kapasiteye sahip olmasıdır. Bir katodun malzeme seçimi için önemli faktörlerden biri, esas olarak bir hücrenin kendisiyle ilişkili herhangi bir yapısal değişiklik olmadan geri dönüşümlü bir şekilde büyük

miktarlarda lityum içermesi gerektiğinden, yapısal olarak stabil olup olmadığının görülmesidir. Ek olarak, katot malzemelerinin elektriksel olarak iletken olması, iyonik olarak difüzyon olması ve son olarak ucuz olmasını gerektirir. Anot seçimi için çeşitli malzemeler göz önüne alınsa bile, istenen özellikler bir katot için olanlarla aynıdır.

Yaygın olarak kullanılan elektrolit, organik bir çözücü içinde çözülmüş bir lityum tuzunun bir karışımıdır. Bir elektrolitin, elektriksel olarak iletken olmak yerine iyonik olarak iletken olması ve ayrıca anot ve katot arasındaki iyon taşınmasını desteklemesi gerekir. Ek olarak, farklı voltaj aralıklarında indirgenmemeli veya oksitlenmemelidir. Bir elektrolitin en önemli özelliği, anot veya katot ve hatta bir hücrenin diğer bileşenleri ile reaksiyona girmemesidir. Bir pilin performans özelliklerini anlamak için, spesifik kapasite ve hız kapasitesi, çevrilebilirlik, güvenlik ve maliyet gibi anlaşılması gereken birkaç terim vardır.

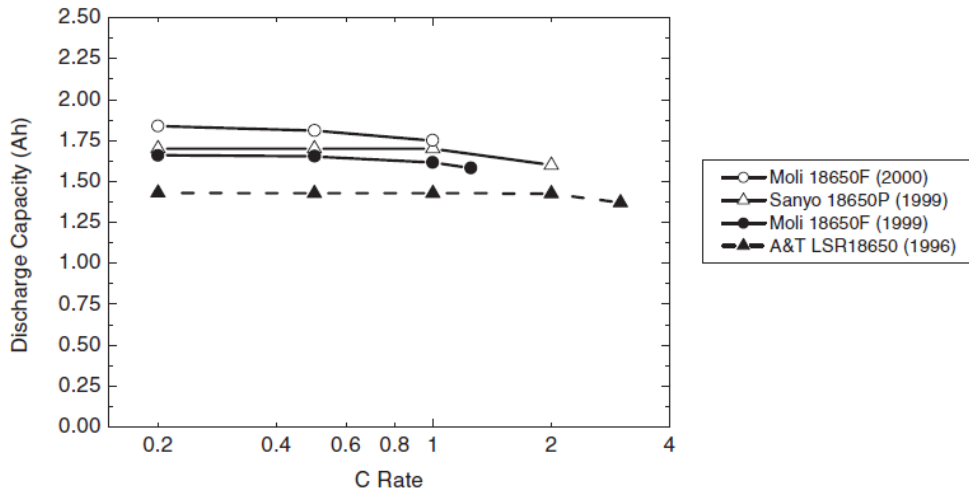
1.4.1. Kapasite ve hız kapasitesi

Spesifik kapasite, belirli bir hacimde veya kütlede depolanabilecek enerji miktarı olarak tanımlanır ve Amper-saat (Ah) cinsinden ölçülür, bir pilin hız kapasitesi ise hücrenin şarj edilme hızı olarak tanımlanabilir. C oranı, pilin kapasitesinin saatlik şarj oranına bölünmesidir. Örneğin, 4Ah batarya 2A'da şarj edilirse C/2 oranında şarj edildiği söylenir. Li-iyon pillerin hız kapasitesi ve kapasitesi tasarımlarına bağlıdır ve farklı üretimler arasında büyük ölçüde farklılık gösterir. Şekil 1.12.'de 18650 tipi C/LiCoO₂ Sony pil için tipik bir boşalma kapasitesi eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Kapasite grafikleri (voltaja karşı kapasite) [10].

Bir 18650 tip $C/LiCoO_2$ 'in hız kapasitesini temsil eden tipik bir grafik Şekil 1.13.'te gösterilebilir.



Şekil 1.13. $C/LiCoO_2$ 18650 piller için sabit akımdaki hız kapasitesinin karşılaştırılması [10].

1.4.2. Döngü kararlığı

Lityum-iyon pillerin en iyi avantajlarından biri, uzun ömürlü olmaları ve sürekli değişen sıcaklıklarda performans göstermeleridir. Örneğin, lityum-iyon pillerin, 500 çevrim gibi çok yüksek çevrimden sonra bile, nikel kadmiyum ve nikel metal hidrit piller gibi emsallerine kıyasla stabil olduğu bulunmuştur. Basit bir ifadeyle, yaşam döngüsü veya bir pilin kullanım ömrü boyunca maruz kalabileceği şarj döngüsü

sayısı olarak tanımlanabilir. Sadece kapasite değil aynı zamanda çevrilebilirlik bile dikkate alınması gereken çok önemli bir terimdir. Dizüstü bilgisayarlar, elektrikli el aletleri ve ayrıca elektrikli taşıtlar gibi yüksek kaliteli elektronik cihazların çoğunlukla uzun bir süre boyunca çalışması gerekir ve bu da çevrilebilirliğin ortaya çıktığı durumdur. Dizüstü bilgisayarlar, elektrikli el aletleri ve ayrıca elektrikli taşıtlar gibi yüksek teknoloji elektronik cihazların çoğunlukla uzun bir süre boyunca çalışması gerekir ve bu da döngü kararlılığının ortaya çıktığı yerdir. Döngü kararlılığı, kapasite ve C oranı birbiriyle ilişkilidir, çünkü C oranı bir pilin döngü kararlılığının üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Örneğin, akım daha yüksek bir C oranında deşarj olursa, pilin döngü kararlılığı, daha düşük bir C oranında pil deşarjına kıyasla oldukça azalır. Benzer şekilde, bir pilin deşarj kapasitesi çevrim sayısındaki artışla sürekli olarak azalır. Bu, şarj döngüsü sırasında katot malzemesindeki yapısal değişikliklerden kaynaklanır ve akünün anodik tarafına doğru hareket eden tüm lityum, deşarj döngüsü sırasında katot tarafına geri dönmez. Bu, şarj döngüsü sırasında pilin anodik tarafına doğru hareket eden, deşarj döngüsü sırasında katot tarafına geri dönmeyen lityum nedeniyle katot malzemesindeki yapısal değişikliklerden kaynaklanır. Bundan başka, çevrim sayısı arttığında empedansı da artırır, bu da voltajın düşmesine ve verilen enerjinin azalmasına neden olur [10].

1.4.3. Güvenlik

Lityum-iyon pillerle ilgili ana güvenlik kaygısı, termal kaçak ve hücre yırtılmasına neden olan aşırı ısınma veya aşırı şarj olmuştur. Bu, bu teknolojinin en büyük sakıncası olmuştur ve diğer batarya teknolojilerine kıyasla ana dezavantaj olarak kabul edilmektedir [1]. Dizüstü bilgisayarların ve cep telefonlarının patlamasıyla ilgili ciddi yaralanmalara neden olan birçok olay olmuştur. Yakın geçmişte Li-iyon pillerle ilgili tüm araştırma yayınlarının yaklaşık %80'i, dahili kısa devre, aşırı şarj etme ve pili farklı sıcaklıklarda çalıştırmanın etkileri gibi çeşitli güvenlik konularına odaklanmıştır [1].

1.4.4. Maliyet

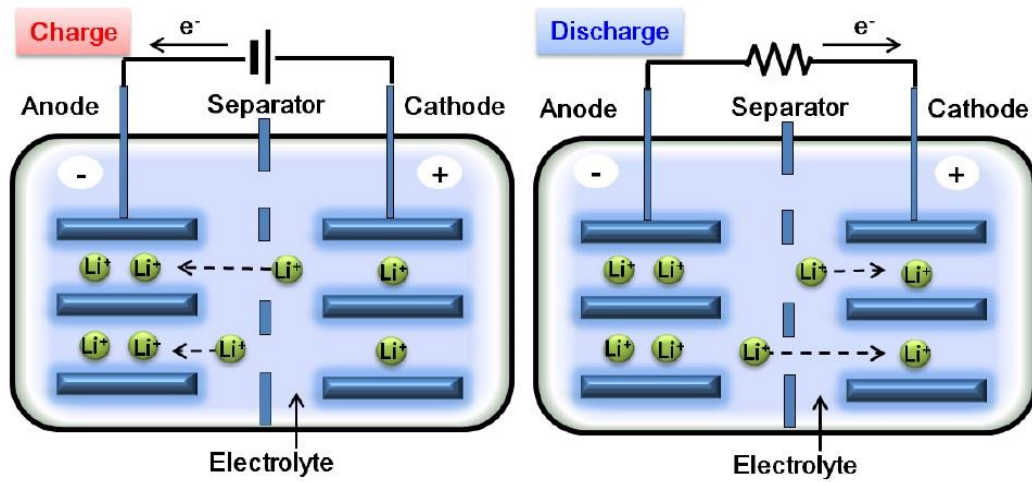
Ticari bir ürün için en önemli faktörlerden biri maliyettir. Li-ion piller şu anda piyasadaki en uygun maliyetli şarj edilebilir pil teknolojisi olsa da, hala yüksek fiyatlılar ve maliyetlerini düşürmek hibrit ve elektrikli araçlarda kullanımlarını artıracaktır. Geleneksel LiCoO₂ katot pillerde bulunan kobalt elementi çok nadir ve pahalıdır. Bu nedenle, bu elementi vanadyum, krom, manganez, demir ve nikel gibi +3 oksidasyon numarasına sahip başka elementlerle değiştirmek veya çeşitli pil kimyalarında kullanılan kobalt miktarını azaltmak için önemli araştırmalar yapılmaktadır [1].

BÖLÜM 2. KARBON TABANLI ELEKTOTLAR

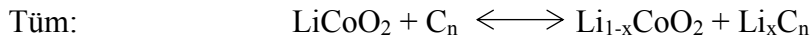
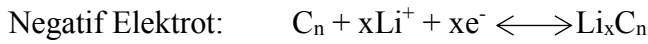
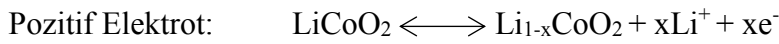
2.1. Li-İyon Pilin Çalışma Mekanizması

Dünyadaki en bol bulunan elementlerden biri olan karbon, insan toplumunun gelişiminde kritik bir rol oynamaktadır. Binlerce yıldır, insanlık tarihi karbon malzemelerden güç elde etme ve kullanma mücadelesi ile yakından ilişkilidir. Daha önce çeşitli elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde karbonlu malzemeler kullanılmıştır. Bu, sp^2 hibritleştirilmiş katı karbonun iyi elektriksel iletkenliği, yüksek kimyasal kararlılığı ve farklı ara yüz proseslerine muazzam adaptasyonu ile motive olmuştur [12]. Li-iyon pil, karbonlu malzemeleri enerji depolama aygıtlarında kullanmak için tipik bir örnektir. Ticarileştirilmiş lityum iyon pil genellikle bir katot olarak katmanlı $LiCoO_2$ ve bir anot olarak karbonlu malzemelerden oluşur. Bu iki elektrot genellikle gözenekli bir polimer membranla ayrılır ve hücre içindeki iyonik taşınma, iyi bir iyonik iletken ve elektronik yalıtkan olan aprotik bir organik elektrolit ile sağlanır [13]. Günümüzde, en yaygın elektrolit, yüksek geçirgenlik ve düşük viskozite sağlayan etilen karbonat, dietil karbonat ve dimetil karbonat gibi bir alkil karbonat karışımında bir $LiPF_6$ çözeltisidir.

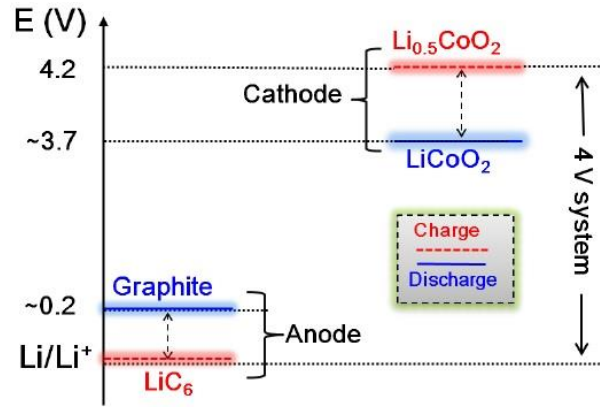
Yaygın Li-ion pil hücrelerinde, şarj işlemi sırasında, Li-iyonları $LiCoO_2$ elektrotundan (katot) elde edilir ve eşzamanlı olarak Şekil 2.1.'in sol tarafında gösterildiği gibi, toplam şarj nötrallitesini korumak için negatif yüklü elektronlarla çiftlenmiş Li_xC_n olarak belirtilen lityum/karbon interkalasyon bileşiği oluşturularak karbon elektrot tarafından konuk edilir. Deşarj işlemi sırasında, Li-iyonları negatif elektrottan geri dönüşümlü olarak çıkarılır ve Şekil 2.1.'in sağ tarafında gösterildiği gibi eş zamanlı olarak pozitif elektroda geri döner [14].



Şekil 2.1. Li-ion pilde ayrıntılı şarj/deşarj işleminin şematik gösterimi [14].

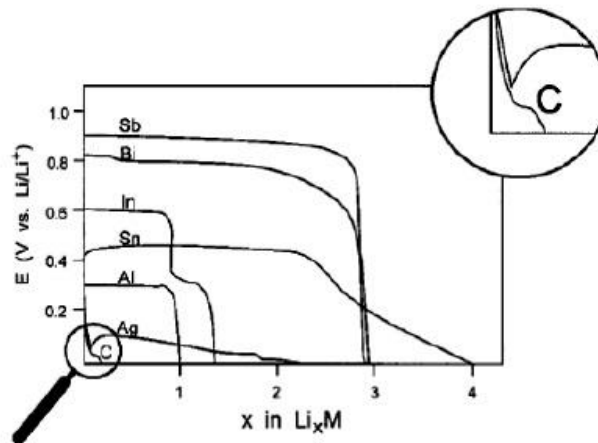


Elektrotları aynı potansiyeli sergileyen aynı malzemelerden oluşan EC'lara kıyasla, Şekil 2.2.'de basitçe gösterildiği gibi, Li-iyon pildeki LiCoO_2 ve karbonlu malzeme arasında doğal bir potansiyel farkı bulunmaktadır. LiCoO_2 ve karbon malzemelerin orijinal potansiyelleri genellikle Li/Li^+ karşısında sırasıyla $\sim 4\text{V}$ ve $\sim 0.2-0.5\text{V}$ 'dur. (Karbon tipine bağlı olarak) [13,15]. Şarj işlemi sırasında, katot harici gücün etkisi altında Li^+ serbest bırakacak ve katot potansiyeli 4.2V 'a yükselecek, oysa anot potansiyeli Li iyonunun girişi üzerine yaklaşık 0.01V 'a düşecek, böylece harici yüke yaklaşık 4V 'luk çıkış voltajı elde edilecektir. Burada, LiCoO_2 ve grafitin kesme gerilimi, yapısal kararlılığı korumak için genellikle 4.2V (0.5 mol Li'nin çıkarılmasına karşılık gelir) ve 0.01V ile sınırlıdır [16]. Öte yandan, kendiliğindendeşarj sürecinde, $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 'nin enerjik olarak daha kararlı olan orijinal potansiyel durumuna geri dönmesi gerekir ve bu nedenle, Li iyonları $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 'e ve elektrot potansiyeli orijinal durumuna geri döner. Böylece sistem bir sonraki şarj işlemi için hazırdır.



Şekil 2.2. Şarj / deşarj sırasında anot ve katodun potansiyel profili [17].

Nanobilim ve nanoteknoloji ile ilgili farklı karbon allotroplarının keşfedilmesi bize anot malzemesinin performansını daha da geliştirmek için bir alan sağlamıştır. Bu nedenle, Li-iyon pilde bir anot olarak kullanılan karbonlu malzeme bu çalışmada ana odak noktası olarak seçilmiştir. Ayrıntılara geçmeden önce, karbon tabanlı anot malzemesinin avantajlarını bir kez daha özetlenmelidir. Örneğin, birçok Li alaşımının potansiyeli Li/Li^+ 'ya karşı ~ 0.3 ile $\sim 1.0\text{V}$ iken, Şekil 2.3.'te belirtildiği gibi grafit için Li/Li^+ 'ya karşı sadece $\sim 0.1\text{V}$ 'tur [17].



Şekil 2.3. Büyük ölçüde yönlendirilmiş turbostratic pitch karbon fiberlere göre farklı metallere (M) şarj eğrileri [17].

İyi bir karbonlu anot malzemesinin yukarıda belirtildiği gibi yüksek enerji/güç yoğunluğu, iyi iletkenlik ve kararlılığa ek olarak yüksek kapasite, uzun çevrim ömrü, hızlı şarj vb. koşulları yerine getirmesi gerekir. Bir şarj/deşarj eğrisi, depolama kabiliyetini, çevrimsel kabiliyetini, şarj/deşarj hızını göstermek için en basit

araçlardan biri olarak kullanılabilir. Şarj/deşarj eğrisi (kapasite-gerilim eğrisi) önceden belirlenmiş bir veya birkaç sabit akım yoğunluğuna sahip bir voltaj-zaman profilinden dönüştürülür. Bu nedenle kapasite (mAh), akım (mA) ile sürenin (h) çarpımına eşittir. Şarj/deşarj eğrisi genellikle karbon malzemelerin yapısına göre çok farklı özellikler gösterir. Böylece, karbonlu anodun performansını daha da geliştirmek ve daha sonra nanokarbon esaslı anot olgusunun açıklanmasına yardımcı olmak için, karbon malzemelerin yapıya göre sınıflandırılmasının ve ayrıca bunlarla ilgili şarj/deşarj profillerinin önce detaylandırılması gerekir. İlgili konular aşağıdaki bölümde detaylı olarak açıklanmaktadır [17].

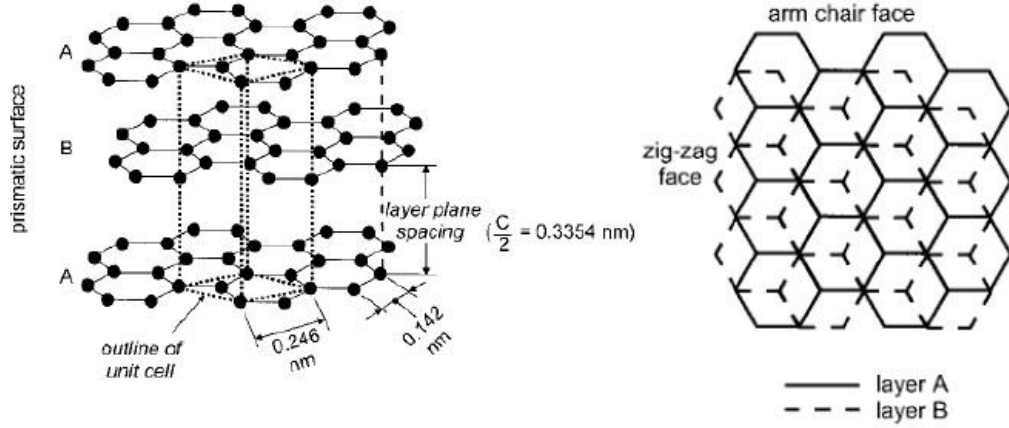
2.2. Karbonlu Malzemelerin Sınıflandırılması

Tersinir lityum reaksiyonu yapabilen karbonlu malzemeler, yapılarına göre kabaca iki kategoriye ayrılabilir: grafitik ve grafitik olmayan (düzensiz) karbon. Grafitik olmayan karbon, tersinir lityum depolama kapasitesine bağlı olarak tavlama ve yüksek spesifik şarjlı karbon/düşük spesifik şarjlı karbon olarak yumuşak karbon/sert karbon halinde de sınıflandırılabilir. Her bir karbon tipinin şarj/deşarj davranışları aşağıdaki bağlamda ayrıntılı olarak sunulmuş ve analiz edilmiştir [17].

2.2.1. Grafitik karbon

Grafit karbon, iyi tanımlanmış katmanlı bir yapıdır. Normal olarak, grafit karbondaki bir takım yapısal kusurlar görülebilir. “Grafit” terimi, yalnızca katmanlı kafes yapısı, mükemmel bir istifleme grafit katman düzeni izleyen karbonlara uygulanması gereken kristalografik bakış açısından türetilmiştir. Yani, bilinen AB (altıgen grafit, Şekil 2.4. ve Şekil 2.5.(a) veya oldukça nadir ABC (eşkenar dörtgen grafit) katman istifleme düzenini içerdiği söylenebilir. Bununla birlikte, AB istiflemesinden ABC istiflemesine (ve tersi) dönüşüm enerjisi oldukça küçük olduğundan, mükemmel istiflenmiş grafit kristalleri halihazırda mevcut değildir. Bu nedenle “grafit” terimi sıkça iyi tanımlanmış istifleme düzenine bakmaksızın kullanılır [18]. Malzemeler polikristal olmasına rağmen, doğal grafit, yapay grafit ve pirolitik grafit terimleri yaygın olarak kullanılmaktadır [19]. Karbonlu malzemelerin gerçek yapısı tipik

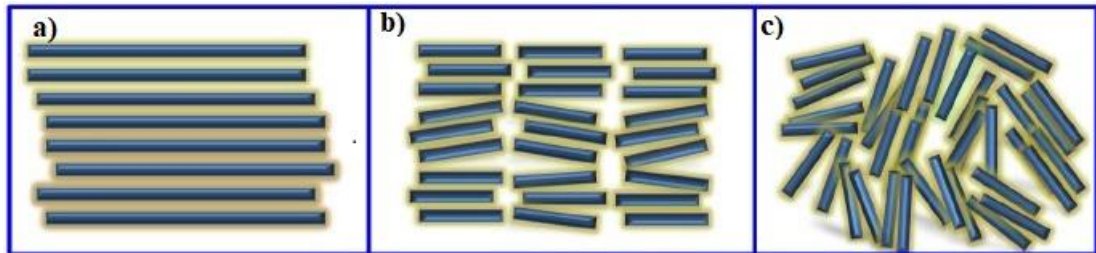
olarak ideal grafit yapısından az ya da çok sapma gösterir. Grafit kristalit agregalarından oluşan malzemelere de grafit denir.



Şekil 2.4. Sol: AB istifleme düzenine sahip altıgen grafitin kristal yapısının şemaları. Sağ: grafitin bazal düzlemine dik bakış [18].

2.2.2. Grafitik olmayan karbon

Grafitik olmayan (düzensiz) karbonlu malzemeler, esas olarak düzlemsel bir altıgen ağda düzenlenmiş, ancak Şekil 2.5.(c)'de gösterildiği gibi, c-yönünde grafitte göre hiçbir kristalografik düzen içermeyen karbon atomlarından oluşur [18,20]. Bu karbonların yapısı ağa gömülü ve çapraz bağlı amorf alanlar ile karakterize edilir. Grafitik olmayan karbonlar çoğunlukla, $\sim 1500^\circ\text{C}$ 'nin altındaki bir sıcaklıkta organik polimer veya hidrokarbon öncüllerinin pirolizi ile hazırlanır [21-23].



Şekil 2.5. (a) grafit ve (b) grafit olmayan (düzensiz) karbonlu malzemenin şematik göstergeleri [18].

Çoğu grafitik olmayan karbonun (~ 1500 ila $\sim 3000^\circ\text{C}$ arası) ısıl işleme tabi tutulması, grafitik olmayan karbonu iki alt kategoride daha sınıflandırmamızı sağlar: yumuşak karbon ve sert karbon. Yumuşak karbonlar söz konusu olduğunda, Şekil 2.5.(b)'de

gösterildiği gibi karbon tabakaları arasındaki çapraz bağlanma zayıftır ve bu nedenle tabakalar grafit benzeri kristalitler oluşturacak ve ısıtma işlemi sırasında sürekli olarak grafit yapısını geliştirecek kadar hareketlidir [20]. Sert karbonlar söz konusu olduğunda, karbon tabakaları çapraz bağlama ile hareketsiz hale getirildiğinden, 2500 ~ 3000°C sıcaklıklarda bile gerçek bir grafit yapısı gelişimini göstermezler [21]. Temsili şekil, Şekil 2.5.(c)'de gösterilmiştir.

2.3. Karbonlu Malzemelere Lityum İnterkalasyonu

2.3.1. Grafitik karbon malzemelere lityum interkalasyonu

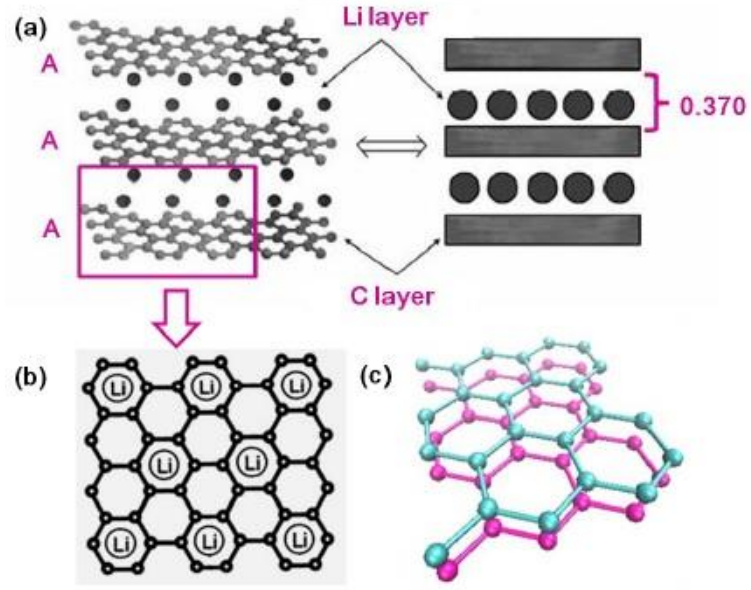
2.3.1.1. Tanım

Lityum-interkalasyonlu grafit karbon bileşikleri (GIC'ler) Li_xC_n konfigürasyonu ile bilinmektedir. Li interkalasyon reaksiyonunun sadece grafit düzleminin kenarında gerçekleştiği iyi bilinmektedir. Bazal düzlem boyunca, interkalasyon sadece kusur bölgelerinde mümkündür [24-27]. Büyük ölçüde kristalin grafitik karbonlar için maksimum lityum içeriği, ortam basıncında altı karbonlu konakçı atomu başına bir Li konuk atomudur (yani, LiC_n 'de $n \geq 6$ veya Li_xC_6 'da $x \leq 1$) [28]. Yani, aşağıdaki gibi denklemler izler:



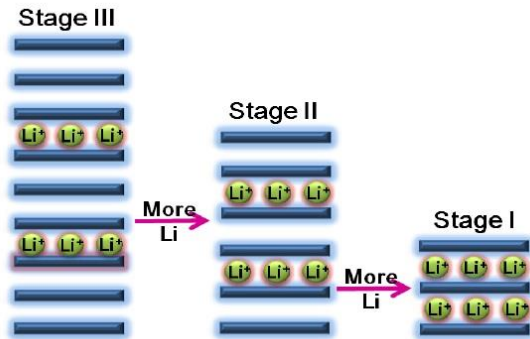
LiC_6 'da, Lityum, Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi, lityumun kolombik itme kuvveti nedeniyle en yakın komşu bölgeleri işgal etmekten kaçınır. Li grafit katmanları içine girdiğinde grafit yapı bakış açısında iki büyük değişiklik oluşur:

- Karbon katmanlarının (yani, grafen katmanları) istifleme sırası AA istiflemesine geçtiğinde.
- Şekil 2.6.(a)'da [18-21] sağ panelde gösterildiği gibi, grafen katmanları arasındaki katmanlar arası mesafe lityum interkalasyonu nedeniyle orta derecede (LiC_6 için %10,3 olarak hesaplanmıştır) artmıştır [29-32].



Şekil 2.6. LiC₆'nın yapı göstergeleri. (a) Sol: Li interkalasyonlu AA katman istifleme bölümünü gösteren şematik çizim. Sağ: basitleştirilmiş temsil. (b) LiC₆'nın bazal düzlemine dik bakış. (c) AA istifleme düzeninin genişletilmiş şeması [31-32].

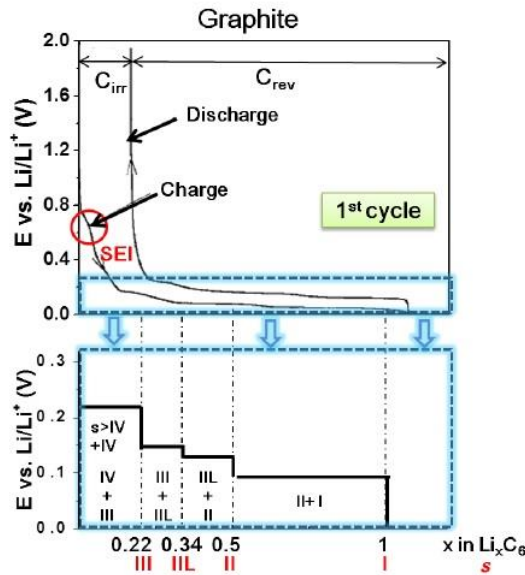
Grafit içine Li interkalasyonunun önemli bir özelliği “aşama oluşumu”dur. Aşama oluşumu, düşük Li konsantrasyonlarında, işgal edilmemiş grafitik tabaka boşluklarının periyodik bir deseninin aşamalı olarak biçimlenmesi anlamına gelir [34-42]. Bu aşamalı işlem, Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi en yakın iki konuk katmanı arasındaki grafit katmanlarının sayısına eşit olan s ($s = I, II, III, IV$) aşama indeksi ile tanımlanabilir. Şarj işlemi sırasında Li'nin grafitik katmanlardaki rastgele dağılımına kıyasla, Li iyonları enerjik olarak kararlı bir duruma ulaşmak için ilk önce yüksek yoğunluklu van der Waals boşluklarını işgal etmeyi tercih ederler [18].



Şekil 2.7. Grafit katmanlarına Li iyon interkalasyonu sırasında aşama oluşumunun şematik gösterimi [18].

2.3.1.2. Grafitik karbon malzemelerin şarj/deşarj profili

Yukarıda bahsedildiği gibi aşama oluşumu, grafitik karbon için şarj profilinin en önemli karakteristiklerinden biridir. Şekil 2.8.'de belirtildiği gibi sabit akım ölçümü ile (yani şarj/deşarj eğrisinde) platolar şeklinde kolayca gözlenebilir. İlişkili aşamalar, şeklin alt panelinde işaretlenmiştir. Platolar, iki fazın bir arada bulunduğunu göstermektedir [35,45]. Aşama II, IIL (aşama II ve aşama III'ün bir geçiş aşaması), III ve IV'ün oluşumu deneysel elektrokimyasal eğrilerden [29,46,48-51] tanımlanmış ve X-ışını kırınımı ve Raman spektroskopisi ile doğrulanmıştır [28,36,27-39,46-49]. Grafitin LiC_6 'ya galvanostatik indirgemesi için şematik bir potansiyel/bileşim eğrisi, Şekil 2.8.'deki alt panelde gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Grafitin sabit akım şarj/deşarj eğrileri (Timrex KS 44, C_{irr} , geri dönüşü olmayan spesifik şarj ve C_{rev} geri dönüşümlü şarjdır) [18].

İdeal olarak, karbonlara Li^+ interkalasyonu tamamen geri dönüşümlü olmalı ve LiC_6 konfigürasyonuna göre maksimum Li depolama kapasitesi 372 mAh/g'ı geçmemelidir. Ancak, ilk döngüde biriken yük, Şekil 2.8.'de gösterildiği gibi, genellikle maksimum teorik spesifik kapasiteden daha büyüktür. İlk şarj ile karşılaştırıldığında, ilkdeşarj kapasitesi çok daha küçüktür. İlk döngüde geri kazanılmayan aşırı yük, propilen karbonat ve etilen karbonat gibi Li^+ içeren elektrolitin ayrışmasından kaynaklanan katı elektrolit ara yüzünün (SEI) bir film oluşumuna bağlanabilir [52-57]. Elektrolitin ayrışması genellikle Li/Li^+ a karşı

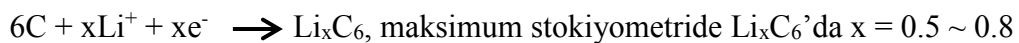
1V'tan daha az bir gerilimde gerçekleşir ve Şekil 2.8.'de belirtildiği gibi şarj eğrisindeki ilk plato olarak görünür [58]. SEI oluşumunun avantajı, daha fazla elektrolit ayrışmasını önleyebilmesi ve GIC yüzeyi için oldukça kararlı bir durum yaratabilmesidir [59-64]. Öte yandan, SEI'nin oluşumu, ilk birkaç Li^+ interkalasyon/deinterkalasyon döngüsünde, özellikle 1. şarj döngüsünde, şarj tüketen bir yan reaksiyondur. Pozitif elektrotun lityum iyon pildeki Li iyonunu sağlamaktan sorumlu olduğu düşünüldüğünde, şarj ve lityum kayıpları tüm hücrenin spesifik enerjisine zarar verir ve en aza indirilmelidir. Geri dönüşümsüz lityum ve elektrolit tüketiminden dolayı, Şekil 2.8.'de belirtildiği gibi “geri dönüşümsüz spesifik şarj” olarak adlandırılan ve buna karşılık gelen bir yük kaybı mevcuttur. Geri dönüşümlü lityum interkalasyonu “geri dönüşümlü spesifik şarj” olarak adlandırılır.

2.3.2. Grafitik olmayan karbon malzemelere lityum interkalasyonu

Tersinir lityum depolama kapasitesine göre, grafitik olmayan karbonlar ayrıca iki kategoriye ayrılabilir: yüksek spesifik şarj karbonu ve düşük spesifik şarj karbonu.

2.3.2.1. Düşük spesifik şarj karbonu

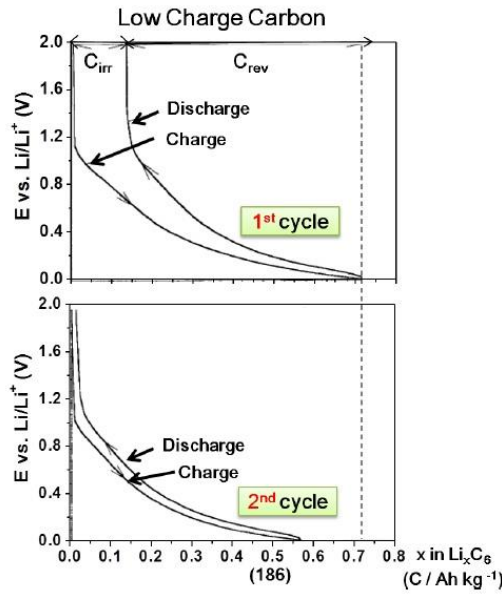
Düşük spesifik yük karbonları grafitten çok daha düşük miktarda lityum içeren karbonlu malzemelerdir. Yani, aşağıdaki gibi denklemi izler:



Koklar [79,88-94] ve karbon karaları [92,95-96] düşük spesifik şarjlara sahip tipik düzensiz karbonlardır. Şarj işlemi sırasında, Li interkalasyonu kaynaklı karbon tabakalarının çapraz bağlanmasının varlığı nedeniyle AA istifleme oluşumu engellenir. Bu, sonunda daha yüksek bir Li miktarının grafitik bölgelere yerleştirilmesini etkileyecek ve daha düşük bir spesifik şarj getirecektir [97-99]. Grafitleme/yumuşak karbon kategorisinde de sınıflandırılabilen turbostratik karbon [54,97-101], bir tür düşük spesifik şarj karbonudur. Grafitten daha düşük Li interkalasyon miktarı, sadece koklarda ve karbon karalarında belirtildiği gibi çapraz

bağlanmanın etkisinden değil, aynı zamanda yapı içinde mevcut olan daha büyük miktarda buruşuk ve bükük yapısal bölümlerin varlığından ve dolayısıyla mevcut lityum interkalasyon yerlerinin oldukça düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle spesifik şarj grafitten daha düşüktür [102, 103].

Şekil 2.9., kok içeren bir elektrotun ilk Li^+ interkalasyon/deinterkalasyon döngüsünü gösterir. Düşük spesifik şarj karbonun potansiyel profili, Li^+ 'nın tersinir interkalasyonu Li/Li^+ 'ya karşı yaklaşık 1.2 V'ta başladığı ve eğri ayırt edilebilir platolar olmadan eğildiği için grafitinkinden oldukça farklıdır. Bu davranış, elektronik ve geometrik olarak eşdeğer olmayan bölgelerin neden olduğu düzensiz yapının bir sonucudur; oysaki büyük ölçüde kristalin grafitteki belirli bir interkalasyon aşaması için siteler eşdeğerdir [104,105].



Şekil 2.9. Bir kokun (Conoco) sabit akım şarj/deşarj eğrileri. (C_{irr} , tersinir spesifik şarj, C_{rev} tersinmez spesifik şarjdır) [18].

2.3.2.2. Yüksek spesifik şarj karbonu

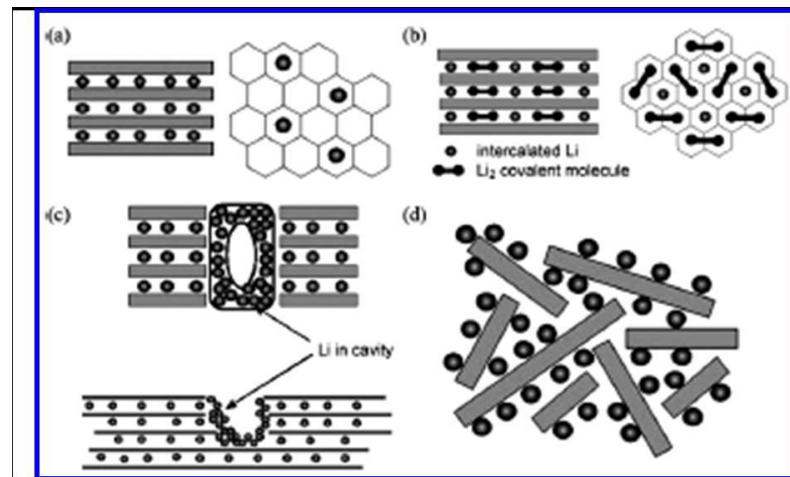
Yüksek spesifik yük karbonları grafitten daha fazla lityum depolayabilir. Yani, aşağıdaki gibi denklemi izler:



Yüksek spesifik şarj karbonlarının Li depolama kapasitesi Li_xC_6 'da $x = \sim 1.2$ ile ~ 5 'e karşılık gelen 400 Ah/kg ile ~ 2000 Ah/kg arasında değişebilir. Kapasitedeki fark, ısı işlem sıcaklığına, organik öncü ve elektrolite bağlıdır. Lityum iyon pilde daha yüksek spesifik kapasite (Ah/kg cinsinden) istense de, Ah/L bakımından daha düşük şarj yoğunluğuna işaret eden fazladan interkale Li'yi barındırmak için genellikle daha büyük miktarda karbonlu matris gerekir [18].

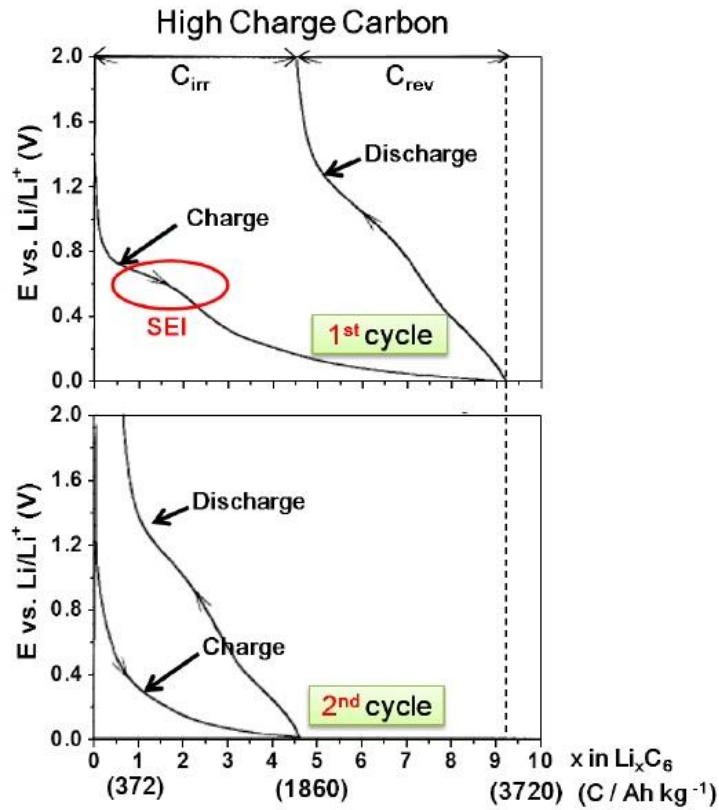
Fazla şarjların kaynağını açıklamak için birkaç farklı senaryo ileri sürülmüştür. Bu farklı modeller, bazıları hala tartışılabilir olsa bile, sezgisel bir anlayış sunar [65-69]. İyi bilinen birkaç örnek aşağıda listelenmiştir. Ekstra kapasite şu şekilde gerçekleştirilebilir:

- Lityum moleküllerinin interkale karbonlardaki en yakın komşu bölgeleri işgal ettiğini gösteren tabakalar arasında Li_2 moleküllerinin oluşumu [70].
- Boşluklarda yüklü Li^+ kümelerinin varlığı [71].
- tek katmanlı tabakaların her iki tarafında lityumun “adsorpsiyonu” [72]. Tüm mekanizmalar Şekil 2.10.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. a) Li iyonların grafitte depolanma mekanizmaları. b) Li_2 kovalent molekülleri formunda Li depolaması. c) Boşluklarda ve nanoporlarda Li depolamanın şematik modeli. d) İzole edilmiş bir grafen yaprağın iki tarafında Li adsorpsiyonu [14].

1000 $^\circ\text{C}$ 'nin altında hazırlanan hem grafitleyici (yumuşak) hem de grafitleyici olmayan (sert) karbonlar için tipik şarj/deşarj profili ise Şekil 2.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. 700°C'de ısıtılma tabi tutulduktan sonra yüksek spesifik şarj karbon malzemesinin sabit akım şarj/deşarj eğrileri (1. ve 2. döngü). (C_{irr} , tersinmez spesifik şarj, C_{rev} tersinir spesifik şarjdır) [18].

SEI ile ilgili bir platonun yaklaşık 0.6V'da görüldüğü ve Şekil 2.11.'deki üst panelde gösterildiği gibi, ilk şarj sırasında yaklaşık 3720 Ah/kg'lık bir spesifik şarj elde edildiği açıktır. Bu tür karbon malzemenin özelliği, şarj vedeşarj işlemleri arasında grafitinkine (Şekil 2.8.) kıyasla daha büyük bir voltaj histeresisi göstermesidir. Daha spesifik olmak gerekirse, ikinci şarj/deşarj, SEI'nin etkisini göstermeyen Şekil 2.11.'in altında gösterilmiştir. Li yerleştirme potansiyeli Li/Li^+ 'ya karşı 0 V'a yakındır, oysa Li çıkarma için olan ikinci şarj/deşarj sürecinde çok daha pozitifdir [65-66,73-76]. Önceki bir çalışmaya göre, Li'nin bir şekilde hidrojene bağlı olduğu için histeresiz genişliğinin karbondaki hidrojen içeriği ile orantılı olduğu gösterilmiştir [77-78].

Hidrojen artan sıcaklıkla çıkarılabildiğinden, hidrojenin uzaklaştırılmasından sonra elde edilen spesifik yüklerin ölçülmesi gerekir. Yüksek sıcaklıkta tavlama sonrası

spesifik şarj değerinin kuvvetle grafitik olmayan malzemenin yapısına bağlı olduğu bulunmuştur [66,76,79-86].

- Yumuşak karbon söz konusu olduğunda, $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılma tabii tutulduğunda düşük spesifik şarj karbonuna [65,86-87] benzer olan daha düşük bir spesifik şarj değeri (Li_xC_6 'da $x < \sim 0.5$) verecektir [84,85].
- Sert karbon durumunda, $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılma tabii tutulduğunda hala birkaç yüz Ah/kg'lık bir spesifik şarj gösterebilir.

Fakat Li, Li/Li⁺'ya karşı çok düşük bir potansiyelde birkaç milivolt ekler ve şarj/deşarj profilinde daha küçük bir histerezis gösterilir. Yumuşak karbonun aksine, sıcaklık $> 1000^{\circ}\text{C}$ olduğunda, spesifik şarjda ciddi bir azalma gözlenir [83,87].

Her ne kadar yüksek spesifik şarj karbonları grafitten çok daha yüksek spesifik kapasiteye sahip olsalar da, yüksek tersinmez spesifik yük, daha büyük histerezis ve grafitten daha zayıf çevrim performansı gibi ciddi dezavantajlara sahiptirler [65-66, 73, 106-107, 98, 111-112, 114-115]. Her ne kadar $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılma tabii tutulan grafitleştirmeyen (sert) karbonların çevrim performansı makul olsa ve neredeyse hiçbir histerezis olmasa da karbonların şarj potansiyelinin sonu metalik lityuma çok yakındır [73,86,113]. Böyle bir şarj rejimi altında, Li-metal bataryada olduğu gibi güvenlik sorununa sebep olacak lityum birikimi meydana gelir [18].

BÖLÜM 3. BAĞLAYICILAR

3.1. Li-İyon Bataryalarda Kullanılan Bağlayıcı Malzemeler

Li-iyon bataryalardaki kompozit elektrotlar çamur işleme tekniği ile üretilir. Bu işlemde aktif malzeme, iletken katkı maddesi ve bağlayıcı bir çamur elde etmek için bir çözücü içinde karıştırılır. Bu çamur, bulamacın bileşenlerinin daha iyi karışması ve kaplama işlemi sırasında aktif maddelerin çökmesinin önlenmesi için spesifik akış özelliklerine sahip olmalıdır. Geniş yüzey alanı ve van der Waals kuvvetlerinin varlığı nedeniyle aktif madde ve karbon katkı maddelerini dağıtmak zordur. Bu nedenle, parçacıkların topaklaşması son kaplamada aktif malzemenin topaklanmasına ve çökmesine neden olur. Bundan kaçınmak için, parçacıkların çamur içindeki dağınık halde kalması için birbirlerini itmeleri gerekir. Elektrostatik stabilizasyonda partikül yüzeyi yüklenir ve partiküller birbirlerini iterler, dağılmış halde stabilize olurlar. Öte yandan, aktif malzeme üzerindeki adsorbe edilmiş polimer bağlayıcı tabakaları ile sterik itme sağlanır. LiCoO_2 partiküllerinin, poli (amonyum akrilat) (PAA-NH_4) veya karboksimetil selüloz (CMC) bağlayıcı [116, 117] ilavesiyle çekici kuvvetten itici güce geçtiği gösterilmiştir. CMC ayrıca LiFePO_4 ve grafit parçacıkları için bir dağıtıcı olarak da işlev görür [118, 119]. Sulu olmayan çözücü durumunda, çekici ve itici kuvvetlerin prensibi aynı kalır ve bağlayıcı yüzeyi değiştirebilir.

3.1.1. Elektrotların elektronik ve iyonik iletkenliği

Kompozit elektrotların elektronik ve iyonik iletkenliği, bağlayıcıların türü ve miktarı ile kontrol edilir. Bağlayıcı, kompozit elektrot boyunca iletken katkı maddesi ve aktif madde dağılımını kontrol eder. Elektrotların elektriksel iletkenliği, aktif maddenin ve topakların etrafındaki karbon katkı maddelerinin dağılımına kuvvetle bağlıdır.

Elektronik taşınmanın, iletken karbon karası arasındaki yalıtıcı polimer tabakaları boyunca tünelleme mekanizmasıyla gerçekleştiği de gösterilmiştir [120]. Bu nedenle, polimerin tipi ve miktarı elektronun iletimini etkiler.

Kompozit elektrotun iyonik iletkenliği ve elektrolit alımı, bağlayıcı içeriğine ve bağlayıcı maddenin elektrolitle etkileşimine bağlıdır [121]. Poli (vinilidenflorür) (PVDF), poli (metil metakrilat) (PMMA) ve karboksimetil selüloz (CMC) gibi polar bağlayıcılar, elektrotun ıslanabilirliğini stiren-bütadien kauçuğu (SBR) veya polietilen gibi polar olmayanlara göre daha fazla artırır. LiCoO₂ kompozit elektrotta daha yüksek Li⁺ iyon iletkenliğinin elektrokimyasal performansını arttırdığı gösterilmiştir [122]. Ayrıca, elektrotların iyonik iletkenliği de gözenekliliğine bağlıdır [123]. Bağlayıcı miktarı ve tipi kompozit elektrotların gözenekliliğini ve böylece kompozit elektrot boyunca iyonik hareketi etkileyebilir [124].

3.1.2. Mekanik özellikler

Bağlayıcının orijinal işlevi, kompozit elektrotun kohezyonu ve akım toplayıcıya adhezyon kuvvetini sağlamaktır. Bu özellikler sırasıyla çekme testi ve soyma testi ile çalışılabilir. Bağlayıcı miktarı ve tipi, kompozit elektrotun hem kohezyon hem de adhezyon özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Babinec ve diğ. [121] PVDF ve LiCoO₂ elektrotlarının başarısızlık mekanizmasını inceledi ve kırılmadaki gerilme geriliminin %2'den az olduğunu ve kompozit elektrotun gerilme azaltma mekanizmasının parçacıkların PVDF matrisinden ayrılması olduğunu gösterdi. Porcher ve diğ. [117] CMC ve SRB bağlayıcı sistemi için akım toplayıcıdan kompozit elektrot arasındaki yapışmayı ölçtü. Yapışma mukavemeti ile temas direncini arttırmak için kaplamaya uygulanan calendaring pressure ile adhezyon kuvveti arasında bir ilişki bulmuşlardır.

3.1.3. Ömür

Kompozit elektrotun çevrim ömrü yapısı ve mekanik özelliklerine bağlıdır. Daha iyi bir ömür için, elektrotun akım toplayıcı ile yüksek bir kohezyon ve adhezyon

kuvvetine sahip olması gerekir. Bileşenlerin homojenliği ve karbon karası dağılımı, kompozit elektrotun çevrim ömrü üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Eğer iletken katkı maddeleri eşit olarak dağılmazsa, aktif malzemenin kullanımı üniform değildir ve eşit olmayan potansiyel dağılımına sahiptir [125-128]. Bu nedenle, bazı aktif malzemeler aşırı şarj veya aşırı deşarj nedeniyle bozulur. İletken katkı maddesi ile aktif malzeme arasındaki temas kaybı da kapasite kaybının bir nedenidir.

3.2. Lityum İyon Pil için Son Teknoloji Bağlayıcılar

3.2.1. Pozitif elektrotlar için bağlayıcılar

PVDF ve poli (tetrafloroetilen) (PTFE), kompozit elektrotlar için en yaygın olarak kullanılan bağlayıcılardır. 4.5 V'a kadar kimyasal stabilite gösterirler ve iyi mekanik özelliklere ve elektrolit absorpsiyonuna sahiptirler. Bununla birlikte, sadece NMP çözücü ile çözülebilirler. Daha önce de belirtildiği gibi, NMP pahalıdır, yanıcı buharlar çıkarır ve oldukça toksiktir. Havada izin verilen sınır 20 ppm'dir [129]. NMP'nin yanıcı buharları, elektrotların üretimi sırasında tüm işleme ekipmanlarının patlamaya dayanıklı olmasını gerektirir. Bu durum ise üretim ekipmanlarının sermaye maliyetini önemli ölçüde artırır. PVDF'nin bağlanma mukavemeti yüksek olmasına rağmen, düşük bir esnekliğe sahiptir. Buna ek olarak florin esaslı polimerler, florin hidrojen bağının ayrışmasından dolayı zararlı HF üretir. Bu nedenle, yeni bir eğilim PVDF'nin alternatif suda çözünür bağlayıcılarla ikame edilmesidir. Su esaslı sistemler, düşük maliyet, zararlı işlem kimyasallarının serbest bırakılması açısından çevrenin az etkilenmesi ve işlem neminin sıkı kontrol edilmesini gerektirmemesi gibi birçok avantaja sahiptir [130]. Bununla birlikte, su esaslı bağlayıcı sisteme geçmeden önce bir takım konuların ele alınması gerekir. Bunlar, pozitif elektrotun sudaki kararsızlığını içerir, Bunlar, pozitif elektrotun sudaki kararsızlığını, çamurun akış davranışını incelemeyi, film işlemeyi ve kalan suyu ppm seviyesine sınırlamak için uzun süreli kurutma prosedürünü içerir. LiCoO₂, LiFePO₄ ve lityum nikel mangan kobalt oksit (NMC) gibi farklı pozitif elektrot aktif maddeleri, kaplama hazırlığı için suda çözünür bağlayıcılarla işlenmiştir.

LiCoO₂, keşfedilmesinden bu yana ticari lityum iyon piller için en yaygın malzeme olarak kalmıştır [131-133]. LiCoO₂ aktif bir madde olarak kullanıldığında, su esaslı bağlayıcı kullanımı birkaç zorlukla karşılaşır. Su ile önemli bir çözünme hızına sahiptir ve LiCoO₂'nin dispersiyon özelliklerini kontrol etmek çok zordur [134]. Ancak, LiCoO₂ ve CMC bağlayıcılı su esaslı bulamacın pH'ı kontrol edilebilirse, daha yüksek dispersiyon homojenliği ve hücre performansı elde edilebilir [135]. Trna ve diğ. polietilen glikol (PEG) esaslı bağlayıcılar kullanarak aktif kütle yükü 30 mg cm⁻² olan kalın elektrotlar bildirmişlerdir [136]. Sulu bağlayıcının LiCoO₂ tabanlı sistem için iyi bir seçim olabileceğini belirten %98.7'lik yüksek bir kulombik verim elde etmişlerdir.

CMC, aktif madde olarak LiFePO₄ içeren bir çamur kıvamlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Porcher ve diğ. [118], LiFePO₄'ın su ile temas ettiğinde biraz yaşlandığını göstermiştir. Aktif bir materyal olarak LiFePO₄ için CMC ve hidroksipropil metilselüloz (HPMC) esaslı çamurların akış davranışı da incelenmiştir. CMC esaslı çamur ile aktif madde çökeltisinin bulunmadığı, akış davranışının iyi kaplama koşulları için uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Lee ve diğ. [137] LiFePO₄ çamurları için CMC ile PAA kullanmışlardır. Bu şekilde çamurun viskozitesi daha da düşürülmüş ve hacimsel yoğunluk açısından deşarj kapasitesini arttırmıştır. Lux ve diğ. [138], CMC'yi konvansiyonel PVDF sistemine kıyasla bir bağlayıcı olarak kullanırken arttırılmış çevrimsel kapasite yeteneği bildirmiştir. Lityum nikel manganez kobalt oksit (NMC), yüksek çalışma voltajı, yüksek spesifik kapasite, yüksek çevrimsel kararlılık ve yapısal kararlılık gibi avantajlara sahip, umut verici bir ticari pozitif elektrot malzemesidir. CMC esaslı bağlayıcının, NMC pozitif elektrotları olan PVDF esaslı sistemden daha iyi çevrimsel kapasite gösterdiği görülmüştür. Bahsedilen neden, bağlayıcı olarak CMC'li elektrotların aktivasyon enerjisini düşürmekte ve PVDF'li elektrotlara kıyasla lityum iyonlarının taşınmasını kolaylaştırmaktadır [139].

3.2.2. Negatif elektrotlar için bağlayıcılar

Lityum iyon pilde negatif elektrotlar için kullanılan en yaygın karbon malzeme grafitir. CMC ilk olarak Lee ve diğ. [140] tarafından grafit kompozit elektrot için suda çözünür bir bağlayıcı olarak ileri sürülmüştür. CMC'nin 200 döngü için %90'a varan yüksek kapasite tutma ile iyi adhezyona yol açabileceği bildirilmiştir. Uzun süreli çevrim boyunca grafit küreler arasındaki elektriksel teması geliştirmek için asetilen siyahı ile kullanılması önerilmektedir [141].

Grafit için geleneksel PVDF esaslı bağlayıcılar CMC esaslı bağlayıcılarla karşılaştırıldığında elektrotların daha düzenli olarak elde edildiği görülmektedir. Bunun temelinde ise NMP'nin suya göre daha yavaş buharlaşma hızıdır. Bu nedenle, NMP ile hazırlanan esaslı elektrotlar için daha uzun bir kuruma süresi gereklidir [142]. Chong ve diğ. [143], küresel grafit için, lityum poli (akrilik asit) (PAALi) ve sodyum poli (akrilik asit) (PAANa) bağlayıcılarının, kompozit yapıda polimerlerin daha düzenli zincir yapılarına sahip olmaları nedeniyle PVDF bağlayıcıya göre kapasite ve kulombik verimliliği bakımından daha iyi hücre performansı sergilediğini göstermiştir. PAALi ve PAANa bağlayıcıları aktif malzeme yüzeyinde daha kararlı ve etkili bir SEI tabakası oluşturması bu sonucun elde edilmesini sağlamıştır PAA esaslı kaplamalar kırılabilir olmasına rağmen, esnek hale getirmek için stiren bütadien kauçuğu (SBR) (% 0.5-3) eklenebilir [141].

Si, doğada bolluğu ve kendine özgü yüksek 3579 mAhg^{-1} kapasitesi nedeniyle, lityum iyon pil negatif elektrotları için umut vaat eden malzemelerden biridir. Ancak lityum ile bileşik yapması sonucunda meydana gelen %300'lük hacimsel genişleme bataryanın hızlı bir şekilde bozulmasına sebebiyet vermektedir [144, 145]. Bu nedenle, bu negatif elektrotlar için kararlı bir SEI oluşturmak çok zordur. Etkili bir bağlayıcı malzeme Si negatif elektrotları ticari kullanıma getirmek için önemli bir rol oynayacaktır. Buqa ve diğ. [146], %1 CMC esaslı bağlayıcının, %10 PVDF bağlayıcı kompozisyonu ile aynı döngü performansına sahip olduğunu göstermiştir. Li ve diğ. [147] ise SEI'nin kararlılığının, negatif elektrot yüzeyinin CMC bağlayıcı ile modifikasyonu ile artırılabilirliğini raporlamışlardır.

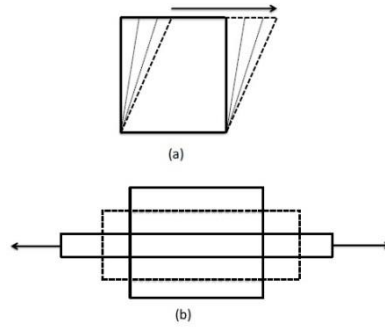
Polimerlerin özel bir sınıfı olarak iletken polimerler, polimerik bir yapının esnekliğine ve yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir. Kompozit elektrotlarda katkı maddesi olarak ilgi çekici olabilirler [148].

3.3. Kompozit Elektrot İşleme

Kompozit elektrotlar aktif madde, iletken katkı maddesi ve polimerik bağlayıcıdan oluşur. Genellikle çamur işleme tekniği ile hazırlanırlar. Bu yöntemde, bileşenlerin tümü bir çözücü içinde dağıtılır ve yüksek katı yükleme ile bir çamur üretmek için iyice karıştırılır. Çamurun düzgünlüğü, reolojik davranışından incelenebilir. Bu kuvvetle karıştırma sırasına, çözelti hazırlamaya, karıştırma cihazlarına ve çalışma koşullarına bağlıdır [127, 149-151]. Bulamacın kaplama davranışını tartışmaya devam etmeden önce, bulamacın akış davranışını, yani süspansiyonların reolojik davranışını anlamak önemlidir.

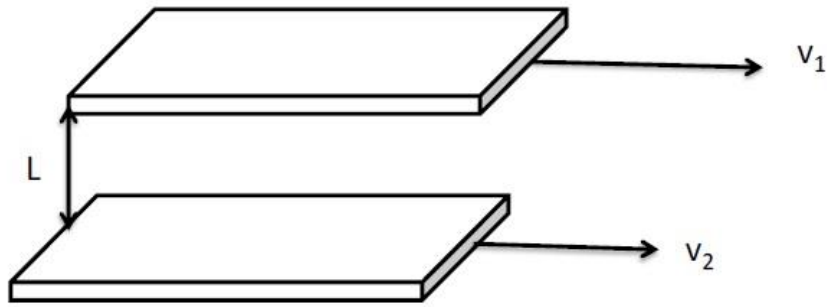
3.3.1. Akışkanların reolojik davranışı

Reoloji, deformasyonun neden olduğu akış davranışının incelenmesidir. Bir sıvıdaki bitişik parçacıklara göre kayma akışı ve uzama akışı olmak üzere iki tür akış vardır. Kayma akışında, sıvı elemanlar birbirinin üzerine akarken, sıvı elemanlar uzama akışında birbirlerine doğru veya birbirlerinden uzaklaşarak akarlar. Şekil 3.1.'de şematik gösterilmektedir. Tüm akışlar bir sıvının viskozitesi ile dirençlidir. Tüm akışlar sıvının viskozitesi tarafından dirence maruz kalırlar. Viskozite esasen sıvının iç sürtünmesidir. Akış yapamayan bir cisim sonsuz sürtünmeye sahiptir, oysa gaz iç sürtünmesi küçük olduğu için kolaylıkla akar. Sıvılar katı ve gaz arasındadır. Akış veya reoloji çalışması, bir sıvı sisteminin içyapısı hakkında bilgi sağlar. Tersine, içyapı kontrol edilerek istenen kalitede akış elde edilebilir [152,153].



Şekil 3.1. Akışkan elemanların (a) kayma ve (b) uzama akışındaki hareketi.

Kayma hızı ve kayma gerilimi: Daha önce de belirtildiği gibi kayma akışı, sıvı elemanların birbirlerinin üzerindeki akışına karşılık gelir. Sıvı hareketi, farklı hızlarda birbirine paralel hareket eden çok sayıda levhaya benzetilebilir [152, 153]. Şekil 3.2.'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. İki akışkan elemanın hareketi, kayma akışında L mesafesi ile ayrılmıştır.

Bu basit geometride, sıvının hızı bir katmandan diğerine doğrusal olarak değişir. Kayma oranı veya hız gradyanı ise aşağıdaki eşitlik ile belirlenebilir;

$$\text{Kayma oranı} = \frac{\text{iki katman arasındaki hız farkı}}{\text{iki katman arasındaki mesafe}} \quad \frac{dv}{dx} = \frac{v_1 - v_2}{L} \quad (3.1)$$

İfadesinde, v_1 ve v_2 , iki katmanın hızı ve L , iki katman arasındaki mesafedir. Kayma oranı birimi, $(\text{uzunluk} \times \text{zaman}^{-1}) / \text{uzunluk} = \text{zaman}^{-1}$ γ . Olarak ifade edilir [152,153].

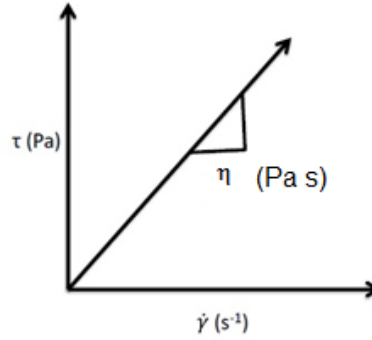
Üst tabakaya uygulanan kuvvet, τ olarak ifade edilen kayma kuvvetine neden olmuştur.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3.2)$$

Bir akışkanın viskozitesi (η), kayma gerilmesinin τ , kayma oranına $\dot{\gamma}$ oranıdır. SI biriminde Pascal \times sn (Pa.s) olarak ifade edilir.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.3)$$

Newtonyen akışkan: Newtonyen bir akışkan, viskozitenin sıcaklık ve basınçla değişmekle birlikte deformasyon hızı ya da zamanla değişmediği akışkandır. Böyle bir sıvı herhangi bir elastik özellik veya uzamsal anomaliyi göstermez. Davranış, Şekil 3.3.'te gösterilmiştir. Kayma gerilimine karşı kayma geriliminin bir kayma eğiminin kayma oranının sabit olduğu, yani viskozitenin sabit olduğu görülebilir. Newtonyen tip davranış gösteren sıvılar normalde düşük moleküler ağırlıklı sıvılardır. Örneğin, su, benzin, silikon yağları [152, 153].



Şekil 3.3. Newtonyen bir akışkandaki kayma gerilimi - kayma oranı eğrisi [153].

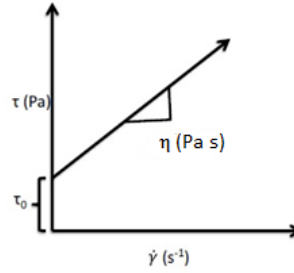
Newtonyen olmayan sıvı: Newtonyen sıvıdan farklı olarak, Newtonyen olmayan sıvılar, viskozitenin bir kayma oranına ve zamana bağlı olduğunu gösterir. Bu nedenle kayma gerilimi-kayma hızı eğrisi, orijinden geçmez. Sıvı akmaya başlamadan önce belli bir stres seviyesinin üstesinden gelinmelidir. Üstelik Newtonyen olmayan bir sıvı, herhangi bir kayma kuvveti yokluğunda katı gibi davranır. Newtonyen olmayan sıvının davranışı farklı modeller tarafından tanımlanmıştır. Bingham plastik model 3.1, 3.2 denkleminde gösterilmiştir [152].

Bingham modelinde açıklanan iki parametre

- $\dot{\gamma}$ değeri sıfır olduğunda τ değeri τ_0 'dır.
- Düz çizginin eğimi plastik viskozite olarak bilinir ve η_p olarak tanımlanır.

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}, \tau > \tau_0 \quad (3.4)$$

$$\dot{\gamma} = 0, \tau \leq \tau_0 \quad (3.5)$$



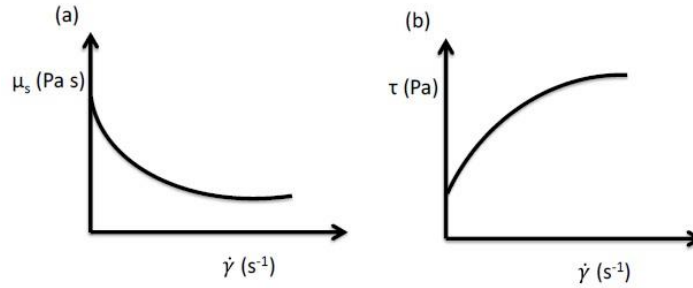
Şekil 3.4. Newtonyen olmayan akışkanlar için Bingham modelinde kayma gerilmesi - kayma gerilme eğrisi.

Bazı sıvılar, güç yasası davranışı olarak ifade edilen farklı bir davranış türünü takip eder. Bu durumlarda, denklem 3.3'te gösterildiği gibi viskozite sabit değildir, daha çok kayma oranı ile değişir.

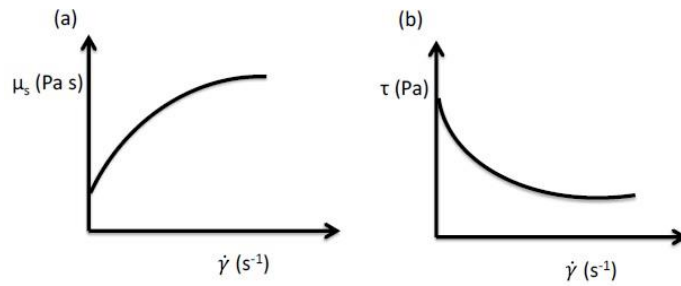
$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (3.6)$$

K ve n, güç yasası parametreleridir. n, akışkanların sınıflandırılabilceği akış davranış endeksini temsil eder. $n < 1$ olması durumunda, sahte plastik davranış gösterir (kayma incelme davranışı).

Bir akışkan görünen sıvı viskozitesi, kayma hızı ile düştüğünde, kayma incelmesi olur. Bu, Şekil 3.5.'te gösterilmiştir. Kayma kalınlaştırıcı malzemelerin viskozitesi, kayma oranının artmasıyla artar (Şekil 3.6.) [152, 153].



Şekil 3.5. Kayma incelmesi olan bir akışkan için kayma gerilmesine karşı (a) viskozite ve (b) kayma gerilmesi eğrisi.



Şekil 3.6. kayma kalınlaşması olan bir sıvı için kayma oranına karşı (a) viskozite (b) kayma gerilmesi eğrisi.

Bir Herschel-Bulkley sıvısı, aşağıdaki formülü kullanarak güç yasasını ve akışkanların Bingham plastik davranışlarını birleştirir:

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (3.7)$$

Burada τ_0 , akma gerilmesidir, yani akışkan, akışkanın akışı için gereken minimum gerilme, K ve n güç yasası parametreleridir. Lityum iyon batarya için elektrot bulamacı bu modeli ifade etmektedir [154, 155].

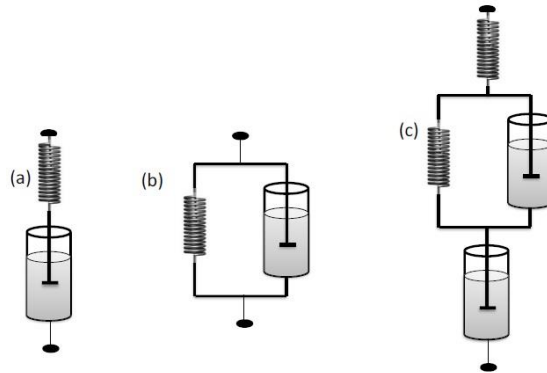
Doğrusal viskoelastik reoloji: Akışkanlar akışa karşı gelen viskoziteye sahiptir. Ancak deformasyona karşı koyabilecek herhangi bir durumları bulunmamaktadır. Katılar, elastisiteleri nedeniyle deformasyona karşı direnç gösterir. Polimer eriyiği, parçacık süspansiyonları ve emülsiyonları gibi mühendislik sıvılarının çoğu, deformasyona karşı elastikliğe ve akışa karşı viskoziteye sahiptir. Bundan dolayı viskoelastik sıvılar denir. Viskoelastik akışkanlar için deformasyon davranışı, kaplama ve kalıplama gibi uygulamaları için çok önemlidir. Bu sıvılar deforme olduğunda, termodinamik kuvvetler, tıpkı yaylardaki gibi bu dinlenme durumunu geri yüklemek için hemen çalışmaya başlar. Aynı zamanda bir yay gibi, dinlenme durumundan hareket enerji depolanmasını temsil eder. Bu tür bir enerji, yapılandırılmış sıvılarda esnekliğin kaynağıdır. Bu elastik kuvvetlerin yanı sıra viskoz kuvvetler, deformasyon derecesine değil deformasyon hızına orantılı olan enerjinin dağılmasından dolayı mevcuttur.

Viskoelastik davranış, saf elastik bir yay ile saf viskoz akışkan rezervuarını, yani yayları ve sönümleyicileri birleştiren basit bir mekanik modelle taklit edilebilir (Şekil

3.7.). Yay, astar elastik bir elemandır ve Hook kanununu takip eder. Dolayısıyla, gerilme uygulanan gerilme ile orantılıdır.

$$\sigma = G\gamma \quad (3.8)$$

G kayma modülünü ve γ ise yüzey gerilimini ifade etmektedir. Zaman teriminin olmadığı belirtilebilir. Bu nedenle, γ gerilmesinin gerilmesiz modele uygulanmasıyla ortaya çıkan σ gerilmesi aniden ortaya çıkar ve daha sonra gerilme çıkarılırsa σ gerilmesi hemen sifıra düşer. Sıvının sadece viskoz davranış gösterdiği bir sönümleyici modeli için, gerilme genlemesi davranışı denklem 3.1 ile açıklanabilir. Bu nedenle, viskoz sıvı durumunda, sıvı, τ gerilmesi uygulandığında hemen γ^1 kayma hızıyla deforme olmaya başlar. Gerilme giderildiğinde, deformasyon durur (Şekil 3.7.).



Şekil 3.7. Viskoelastik akışkanı göstermek için farklı yay ve sönümleyici modellerinin şematik gösterimi.

Şekil 3.7., seri halinde bir sönümleyiciye bağlı bir yay modelini göstermektedir. Bu Maxwell modeli olarak bilinir. Bu viskoelastik bir sıvının davranışını temsil eder. Şekil 3.7., bir sönümleyiciye paralel ve Kelvin-Voigt modeli olarak adlandırılan bir yayı göstermektedir. Bu viskoelastik bir katı davranışını temsil eder. Şekil 3.7.(c), seri olarak bir Maxwell modelini ve bir Kelvin-Voigt modelini, Burgers modelini temsil etmektedir. Bu model, viskoelastik bir malzeme için ilgilenilen tüm temel özellikleri tanımladığı için en karmaşık olanıdır.

Doğrusal viskoelastik davranışı ölçmenin birkaç yolu vardır. En basit yöntemlerden biri, test edilen sıvıya sabit bir gerilimin ani uygulanması ve ortaya çıkan gerginliğin izlenmesidir. Buna sürünme testi denir. Sıkça kullanılan bir başka yöntem, osilasyon testidir, yani, sıvıya bir girdi olarak bir osilasyon gerilimi veya yükü uygulamak ve elde edilen osilatör yükü veya gerilimi çıktısını izlemekle gerçekleştirilebilir. Küçük genlikli osilasyon ölçümleri, batarya elektrot bulamacıları için özel bir öneme sahiptir çünkü çamur kaplama işlemi, reometre aletinde çok iyi bir şekilde simüle edilebilir ve bulamaçtaki aktif maddenin çökelme davranışı incelenebilir [118, 154].

Salınım testi: Bu durumda, akışkan maddeye sinüzoidal bir kesme yükü uygulanır ve kesme gerilimi tepkisi ölçülür. Bir viskoelastik akışkanın tepkisini anlamak için, bir yay ve sönümleyici modelinin tepkisi ayrı olarak düşünülür.

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (3.9)$$

Yay modelinde, uygulanan gerilme,

$$\tau = \tau_0 \sin \omega t \quad (3.10)$$

τ_0 ise gerilme genliği ve model gerilmesi ve yükü birbirleri ile aynı fazdadır.

Sönümleyici modeli için,

$$\dot{\gamma} = d\gamma/dt = \omega \gamma_0 \cos \omega t \quad (3.11)$$

elde edilir,

Uygulanan gerilme ile kayma gerilmesinin faz dışında 90° olduğu görülebilir.

$$\tau = d\gamma/dt = \eta \gamma_0 \omega \cos \omega t \quad (3.12)$$

Viskoelastik sıvı için, iki davranış birleştirilebilir. Bu nedenle, bu denklem

$$\tau = \tau_0 \sin \omega t + \eta \gamma_0 \omega \cos \omega t \quad (3.13)$$

$$\tau = G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t \quad (3.14)$$

olarak basitleştirilebilir, G' elastik davranışı tanımlayan depolama modülüdür. Ve G'' kayıp modülü olup viskoz veya akışkan davranışı tanımlar [118, 155].

3.3.2. Pil elektrot çamurları için reolojinin uygulanması

Bağlayıcı, kompozit kaplama hazırlanmasında önemli bir rol oynar. Elektrot üretimi sırasında kompozit çamurun gereken akış özelliklerini belirler [118, 155, 156]. PVDF ve CMC gibi farklı bağlayıcılar, dağılma özellikleri ve akış davranışları için aktif malzeme süspansiyonları ile çalışılmıştır [118, 155]. Porcher ve diğ. LiFePO₄ pozitif elektrotların bağlayıcı olarak PVDF, CMC ve hidrokispropil metilselüloz (HPMC) ile işlenmesi için tasarım düşünceleri önermiştir [118]. Sıvı benzeri akış davranışları nedeniyle aktif maddelerin HPMC'li çamurlarda çökeldiğini elde etmişlerdir. Ancak, PVDF ve CMC bağlayıcıları kaplamanın enine kesiti boyunca homojen bir yapı veren aktif malzemelerin çökmesini önleyebilir. Ligneel ve diğ.[154] çözücü konsantrasyonunun çamurların özellikleri ve Li_{1.1}V₃O₈ ve poli (metil metakrilat) (PMMA) bağlayıcı için işleme davranışları üzerindeki etkisini incelemişlerdir [154]. Elde edilen elektrotların maksimum performans gösterdiği 0.006 mL mg⁻¹'lik bir çözücü konsantrasyonunu optimize etmişlerdir.

3.3.3. Çamur süspansiyonunda parçacık etkileşimi

Çözeltideki parçacıkların varlığı nedeniyle süspansiyonun viskozitesi değişmektedir. Parçacıkların etkisini anlamak için bağıl viskozite terimi kullanılır. Süspansiyonun viskozitesinin, çözücünün viskozitesine oranıdır.

$$\eta_r = \eta / \eta_s \quad (3.15)$$

Nispi viskozite, Baxter etkileşim parametresi τ_B cinsinden tanımlanabilir,

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + (6.2 + 2.1/\tau_B)\phi^2 \quad (3.16)$$

φ Süspansiyondaki katının hacim oranıdır. Baxter etkileşim parametresi çekici kuvvetlerin bir ölçüsüdür. Değeri, sert küreler durumunda sonsuz olma eğilimindedir ve çekici kuvvetin gücü arttıkça, yapışkan sert küreler durumunda sıfıra düşer [157]. Denklem, deneysel olarak süspansiyondaki partiküllerin hacim yüzdesi %15'ine kadar deneysel olarak doğrulanmıştır. Daha da yüksek katı yükleme için ($\varphi = 0.495$), bağlı viskozite,

$$\eta_r = (1 - \varphi/\varphi_m)^{-\eta\varphi m} \quad (3.17)$$

Olarak tanımlanabilir. φ_m , akışın mümkün olduğu maksimum konsantrasyondur. Bu konsantrasyonun üzerinde, süspansiyonun katı gibi davrandığını göstermektedir [157].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Anot Üretimi

Kullanılan anotlar, mezopoz karbon (MCMB) tabanlı anot elektrot çamur yöntemi ile elde edilmiştir. %10 oranında PVDF, NMP çözücüsünde 2 saat süreyle vakumlu mikser yardımıyla karıştırılmıştır. Karışıma daha sonra sırasıyla %10 oranında iletken karbon ve %80 oranında MCMB eklenerek karıştırma işlemi 2 saat süresince devam etmiştir. Elde edilen çamur, Dr. Blade yardımıyla bakır folyo üzerine 50 µm kalınlığında sıvanmıştır. Sıvanan çamur, 24 saat 80°C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur. Anot üretiminde Şekil 4.1.'de gösterilen cihazlar kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Anot üretiminde kullanılan sol: vakumlu mikser ve sağ: Dr. Blade cihazı.

CMC+SBR ile hazırlanan elektrotta, saf su içerisinde %3 oranında CMC ve %2 SBR 2 saat boyunca vakumlu mikser kullanılarak karıştırılmıştır. Karışıma daha sonra sırasıyla %85 oranında MCMB ve %10 oranında iletken karbon eklenerek karıştırma işlemi 2 saat daha devam etmiştir. Elde edilen çamur Dr. Blade yardımı ile bakır folyo üzerine 50 µm kalınlığında sıvanmıştır. Sıvanan çamur 24 saat süreyle 70°C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

LA 133 ile hazırlanan elektrotta %7 oranında LA 133 saf su içerisinde vakumlu mikser yardımıyla 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışıma daha sonra sırasıyla %83 oranında MCMB ve %10 oranında iletken karbon eklenerek karıştırma işlemi 2 saat daha devam etmiştir. Elde edilen çamur Dr. Blade yardımıyla bakır folyo üzerine 50µm kalınlığında sıvanmıştır. Sıvanan çamur 70°C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuştur.

4.2. Düğme Tipi Pil Üretimi

Elde edilen elektrotlar Şekil 4.2.'de gösterilen Argon dolu eldivenli kutu (glovebox) içinde CR2032 para tipi hücre içerisinde birleştirilmiştir. Katot olarak lityum metali ve anot olarak ise üretilen elektrotlar pozitif ve negatif başlıklar arasına yerleştirilmiştir. Mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) anot ile katodun birbirine temas ederek kısa devre oluşumunu önleyecek ancak iyonların geçişini de sağlayabilecek bir separatör olarak kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan 1M'lık LiPF₆ tuzu + hacimce %50 dimetil karbonat (DMC) ve %50 etilen karbonat (EC) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır ve bu elektrolit seperatör üzerine damlatılmıştır.



Şekil 4.2. Düğme pil üretiminde kullanılan glovebox.

4.3. Malzeme Karakterizasyonu

4.3.1. X-ışınları difraksiyonu (XRD)

X-ışını kırınımı, bir numunenin bileşimini ve kristal yapısını belirlemek için kullanılan tahribatsız bir analiz tekniğidir. X-ışınlarının dalga boyu (1 ila 100 angstrom), atomik düzlemler arasındaki boşlukla aynı büyüklükte olduğundan, kristalin kırınım desenleri elde etmek için kullanılabilirler. X-ışınları cihazının çalışması sırasında, bir monokromatik X-ışını kaynağı, numuneyi bombardıman etmek için bir dizi açı üzerinden taranır ve kırılan X-ışınları, yoğunluğu farklı açılarda ölçmek için numune etrafında dönen bir detektör tarafından toplanır. Kırınım açısı, aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi (Denklem 4.1) Bragg [158] yasası ile belirlenir;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

İfadesinde d , θ , n ve λ sırasıyla X-ışınlarının kırınım düzlemlerini, X-ışını geliş açısı, spektrum sırasını (herhangi bir tam sayı) ve dalga boyunu temsil etmektedir. Elde edilen kırınım modelleri, numunedeki fazları tanımlamak için teorik kırınım modellerine sahip veri tabanı ile karşılaştırılır. Yapılarındaki sıralı kristal düzlemlerin olmamasından dolayı amorf malzemelerin XRD tarafından araştırılmayacağına dikkat etmek önemlidir.

4.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), mikro ve nano ölçekte örneklerin morfolojisini araştırmak için güçlü bir karakterizasyon tekniğidir. FESEM'nun optik mikroskoptan temel farkı, büyütülmüş görüntüyü oluşturma yeteneğine sahip olmasıdır. Numune ile etkileşime girmek için görünür ışığı kullanan bir optik mikroskobun aksine, FESEM, nano yapıları numunelerin yüksek çözünürlüklü görüntülerini elde etmek için bir elektron demeti kullanır. Elektron ışını bir bölmede hızlandırılır ve daha sonra bir alanı raster bir şekilde taramak için bir

dizi elektromanyetik mercekle numuneye odaklanır. Işın numuneye çarptıktan sonra, numunenin yüzeyinden saçılan ikincil elektronlar tespit edilir ve nihai görüntüyü üretmek için bir elektrik sinyaline dönüştürülür. Görüntü çözünürlüğü 0,5 nm 48 nm'ye kadar çıkabilir [159]. Bu projede, elektrotların morfolojisini araştırmak için FESEM kullanılmıştır.

4.3.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX)

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX), bir numunenin temel bileşimini tanımlayabilen analitik bir tekniktir. EDX genellikle cihaza fazladan bir EDX detektörü eklenerek SEM ile birleştirilir. Numunenin elektron bombardımanı üzerine, ikincil elektronların yanında numuneden de x-ışınları yayılır. Her bir elementin spesifik bağlanma enerjileri olduğundan, yayılan x-ışınlarının enerjisi ve yoğunluğu elementel tanımlama ve miktar tayini için parmak izi olarak kullanılabilir. Ayrıca, seçilen bir alandan yayılan x-ışınları, elementlerin dağılımının temel haritalaması için kullanılabilir. Bu tez çalışmasında elektrotların performansını araştırmak için elektrot içindeki empürüte atomlarının haritalanmasında kullanılmıştır.

4.3.4. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, monokromatik ışığın inelastik saçılmasına dayanan bir titreşim spektroskopi tekniğidir. Bir molekül ışıkla etkileşime girdiğinde, molekül temel durumdan sanal bir enerji durumuna uyarılır. Molekülün gevşemesi üzerine bir foton salınır ve molekül farklı bir titreşim durumuna geri döner. Temel durum ile bu son titreşim durumu arasındaki enerji farkı, yayılan foton frekansında uyarma dalga boyundan kaymaya neden olur. Stokes kayması, son titreşim durumu temel durumdan daha fazla enerjiye sahipse gerçekleşir. Son titreşim durumu, temel durumdan daha az enerjili ise, sistemin toplam enerjisini dengelemek için bir anti-stokes kayması meydana gelir. Böylece, enerjideki değişim, bir numunedeki titreşim modları hakkında bilgi sağlar. Bu projede, farklı bağlayıcılarla hazırlanmış katot

elektrotlarında meydana gelen değişiklikleri belirlemek için Raman spektroskopisi kullanılmıştır [160].

4.4. Elektrokimyasal Yöntemler

4.4.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), bir Li-iyon hücrenin iç direncini test etmek için önemli bir deneysel ölçüm tekniğidir. EIS yöntemi ile bir hücrenin yük transfer direnci, çift tabaka kapasitansı ve ohmik direnci tespit edilebilir. Normalde bir hücrenin empedans spektrumu sırasıyla yüksek frekanslı ve düşük frekanslı bir yarım daire ve ucunda doğrusal bir kuyruktan meydana gelmektedir. Yarım daire, kinetik işlemleri ve çift tabaka kapasitansını yansıtan yük transfer direncini gösterir. Doğrusal kuyruk, alkali iyonların elektrolitten elektrot malzemelerinin içersine difüzyonuyla ilgilidir. Ayrıca EIS, alkali iyonu (Li^+ , Na^+) difüzyonunu ve elektrodun görünür enerji aktivasyonunu ölçebilir.

4.4.2. Galvanostatik şarj/deşarj

Galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri, belirli bir voltaj aralığında malzemelerin kapasite ve çevrim performansını test etmek için sabit akım yoğunluğu modunda yürütülmektedir. Bu test tekniği, çeşitli akım yoğunlukları kullanarak elektrot malzemelerinin hız yeteneklerini tahmin etmek için de kullanılabilir. Şarj veyadeşarj kapasitesi, ilgili işlemdeki toplam elektron yüküne eşittir ve uygulanan akım ve toplam süreden hesaplanabilir. Ölçümler için kullanılan cihaz Şekil 4.3.'te gösterilmiştir.



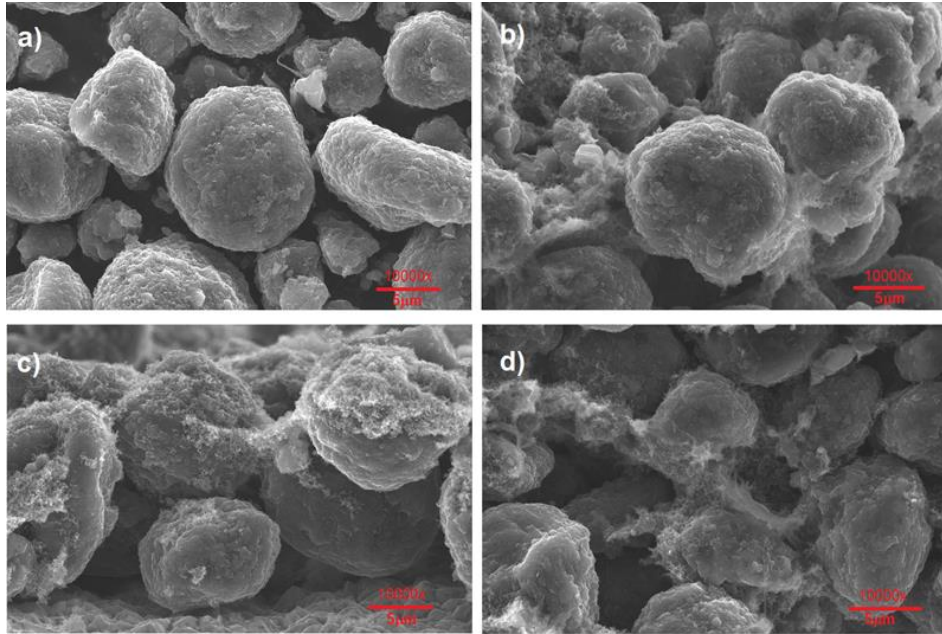
Şekil 4.3. Gamry Referance 1000.

4.4.3. Çevrimsel voltametri

Elektrokimyasal pil performanslarını test etmek için 0,01-1V aralığında şarj deşarj işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltogram testleri 0,01-1.2 V potansiyel aralığında $0,3 \text{ mV s}^{-1}$ hızında yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01–100 kHz frekans aralığında alınmıştır. Çevrimsel voltogram (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Gamry Referance 1000 cihazı ile yapılmıştır. Pil kapasite testleri C/10 hızında ve oda sıcaklığında (25 °C) yapılmıştır. Toplam çevrim sayısı 100 olarak belirlenmiştir.

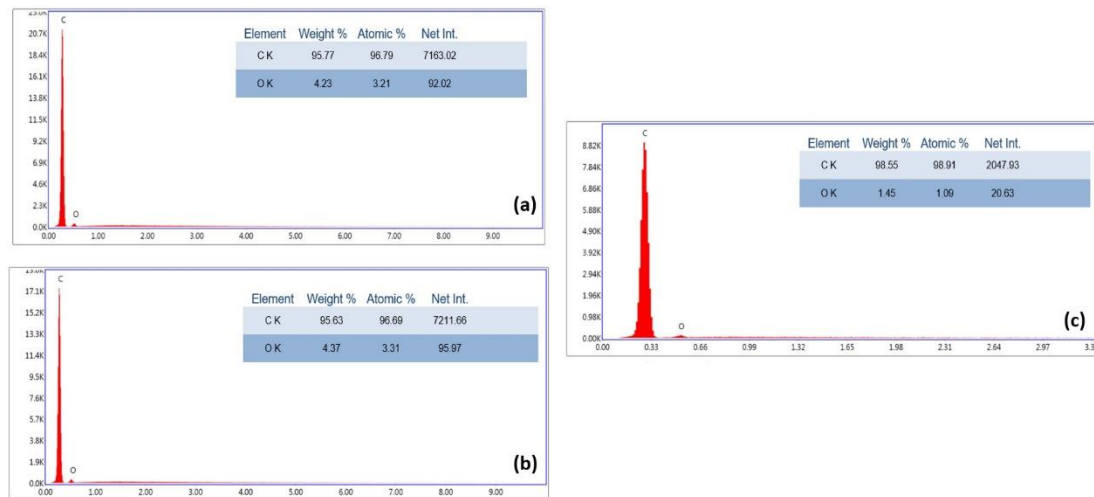
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Üretilen elektrotların alan emisyonlu taramalı elektron mikroskop (FESEM) görüntüleri Şekil 5.1.'de gösterilmektedir. Şekil 5.1. a, b, c ve d'de sırasıyla saf, PVDF, SBR-CMC ve LA 133 bağlayıcılar ile hazırlanan MCMB anot elektrotların yüzey görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 5.1.(a)'dan da anlaşılacağı üzere MCMB tozları küresel yapıda olup tane boyutları ise 2 ile 10 µm arasında değişmektedir. PVDF ile hazırlanan MCMB elektrotta PVDF bağlayıcının MCMB tanelerini bağlayarak iletken bir ağ oluşturduğu Şekil 5.1.(b)'den açıkça görülmektedir. Şekil 5.1.(c)'de görüldüğü gibi SBR-CMC bağlayıcılar iletken karbonu MCMB üzerine bağlayarak iletken bir tabaka meydana getirmiştir. LA 133 bağlayıcı ise aynı şekilde MCMB ile iletken karbonu birbirine bağlayarak iletken bir ağ oluşturmuştur. Her üç elektrotta da iletken karbon tozları MCMB taneleri üzerinde ve arasında birikim göstermiştir.



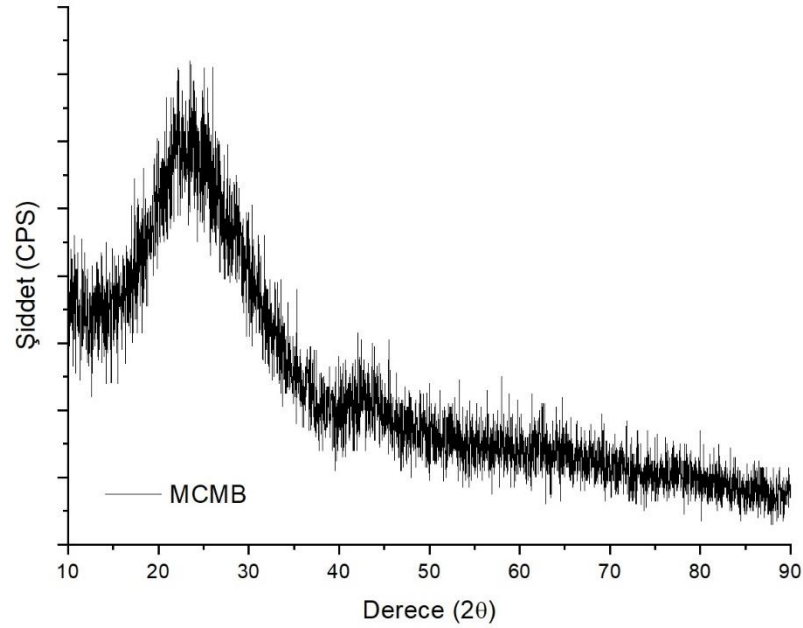
Şekil 5.1. a) MCMB tozların, b) MCMB- PVDF, c) MCMB-CMC+SBR, d) MCMB-LA 133 elektrotların FESEM görüntüleri.

Hazırlanan elektrotların morfolojisi göz önüne alındığında, elektrot hazırlama sırasında sulu tabanlı bağlayıcıların kullanımının bir başka önemli avantajı da görülmektedir. Şekil 5.1.'de bildirilen taramalı elektron mikroskobu SEM görüntülerinde gösterildiği gibi, CMC ve LA133 içeren elektrotlar, Şekil 5.1.(c) ve Şekil 5.1.(d)'den de görülebileceği gibi, Şekil 5.1.(b)'de gösterilen PVDF tabanlı elektrota göre farklı bir morfoloji sergilemektedir. CMC ve LA133 içeren elektrot, akım toplayıcı üzerinde daha homojen bir yüzey ve daha düzgün bir dağılım gösterirken, PVDF içeren elektrotlar daha az homojen bir morfolojiye sahiptir. Bu fark, üretim sürecinden sonra CMC ve LA133 tabanlı elektrotların PVDF'e dayalı olanlardan daha kompakt olduğunu göstermektedir. CMC ve LA133 içeren elektrotların daha yüksek kompaktlığı, pillerde kullanımları açısından kesinlikle bir avantajdır. Çünkü PVDF'e dayalı MCMB elektrotları için gerekli olan ek işleme haddelemeye de ihtiyaç duymayacaktır. Haddelme prosesinin elektrot hazırlama işlemindeki temel amacı, pillerin içindeki performanslarını iyileştirmek için elektrotların kompaktlığını artırmak, yani gözenekliliği azaltmak için gereklidir. CMC ve LA133'e dayalı elektrotlar, üretim işlemi sırasında bu haddelme safhasının ortadan kaldıracak ve bunun sonucunda piller için maliyet ve işlem süresinde bir ciddi bir azalma sağlayacaktır.



Şekil 5.2. a) MCMB- PVDF, b) MCMB-CMC+SBR, c) MCMB-LA 133 elektrotların EDS analizleri.

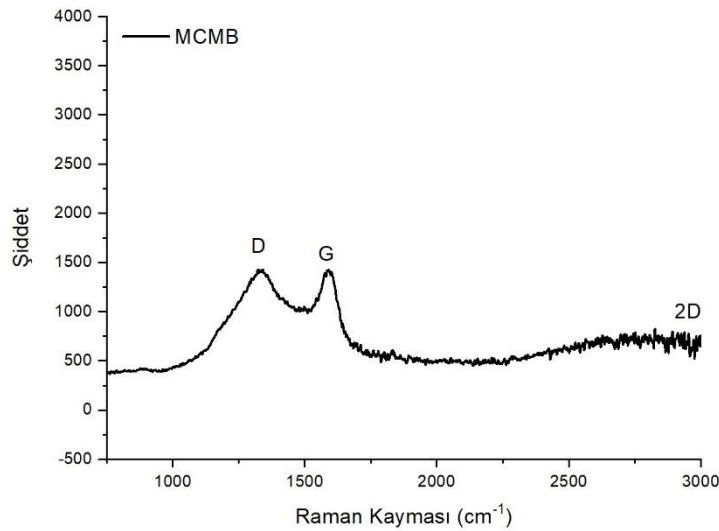
Bakır folyolar üzerine kaplanmış olan PVDF, CMC ve LA133 ticari bağlayıcılarından elde edilmiş olan numunelere yapılmış olan EDS analizi ise Şekil 5.2.'deki gibidir. Şekilden de anlaşılacağı üzere yüksek oranda Karbon ve bağlayıcılardan gelen oksijen elementleri görülmektedir. Bu ise elde edilmiş ürünlerde herhangi bir empürite unsuruna rastlanmadığını göstermektedir.



Şekil 5.3. Ticari MCMB tozlarının elektrotların XRD analizleri.

Bu tez çalışmasında kullanılmış olan ticari MCMB anot elektrotlarının XRD desenleri Şekil 5.3.'te verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere temelde 15° , 26° ve 43° 'de pik görülmektedir. Özellikle bu üç 2θ açısından elde edilmiş pik düzensiz karbon yapılarından elde edilmiş piklerle benzerlik göstermektedir. Literatür çalışmalarına göre düzensiz karbon terimi düzenli karbon yapılarına nazaran daha yüksek gerilimli bölgeler içerir. Bunun yanı sıra, düzensiz karbon yapıları dört yüzlü olarak bağlı karbon veya yüksek oranda bükülmüş grafitik tabakalar içerirken, organize karbon, turbostratik veya sıralı kayıtlar ile istiflenmiş katmanları içermektedir [162]. Bunun yanı sıra, karbon dışında yapıda herhangi bir farklı fazın bulunmadığı da anlaşılmaktadır.

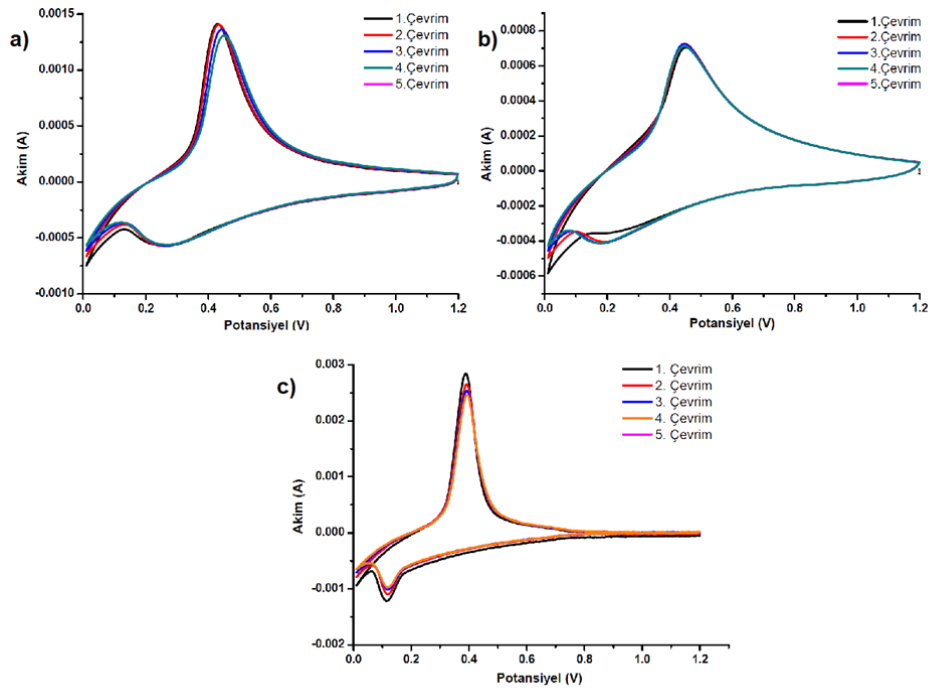
Şekil 5.4., MCMB tozlarının Raman spektrumlarını göstermektedir. Raman spektrumları, karbon tabanlı malzemelerin karakterize edilmesinde kullanılan en yaygın analiz tekniğidir. D ve G bantları kusurlara ve bozukluklara karşı hassastır. D bandı, karbonların kusuru ve düzensiz yapısı ile ilgilidir, oysa G bandı, sp² bağlı karbon sırasına karşılık gelen grafit kristalinin Brillouin bölgesi merkezinde E_{2g} moduna karşılık gelmektedir [161]. Ticari MCMB, yaklaşık 1332 ve 1580 cm⁻¹'de iki pik göstermektedir. MCMB karbonun yapısal kusurları ayrıca hesaplanmıştır. Elde edilen spektrumdan (I_D / I_G) yoğunluk oranı hesaplanmıştır. Bu oran kullanmış olduğumuz ticari üründe 0.87 olarak elde edilmiştir. Elde edilen bu yüksek değer yapının oldukça düzensiz olduğunu göstermektedir. Ayrıca elde edilen spektrumda başka herhangi bir enerji bandının elde edilmemesi ticari tozun safiyetinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.4. Ticari MCMB tozlarının elektrotların Raman analizleri.

Şekil 5.5., PVDF, SBR-CMC ve LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrotların çevrimsel voltametri analiz grafiklerini göstermektedir. Beklendiği gibi, PVDF bağlayıcı, kararlı bir Li_xC₆ oluşumuna karşılık gelen 0,239 V'da iyi tanımlanmış bir redüksiyon piki ve 0.486V'da Li çıkışına karşılık gelen bir oksidasyon piki sağlamaktadır. CMC-SBR bağlayıcı ile hazırlanan elektrotta ise 0,19 V'da bir redüksiyon piki ve 0,432 V'da ise bir oksidasyon piki tanımlanmıştır. LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan elektrotta ise 0.15V'da redüksiyon piki ve 0.37V'da

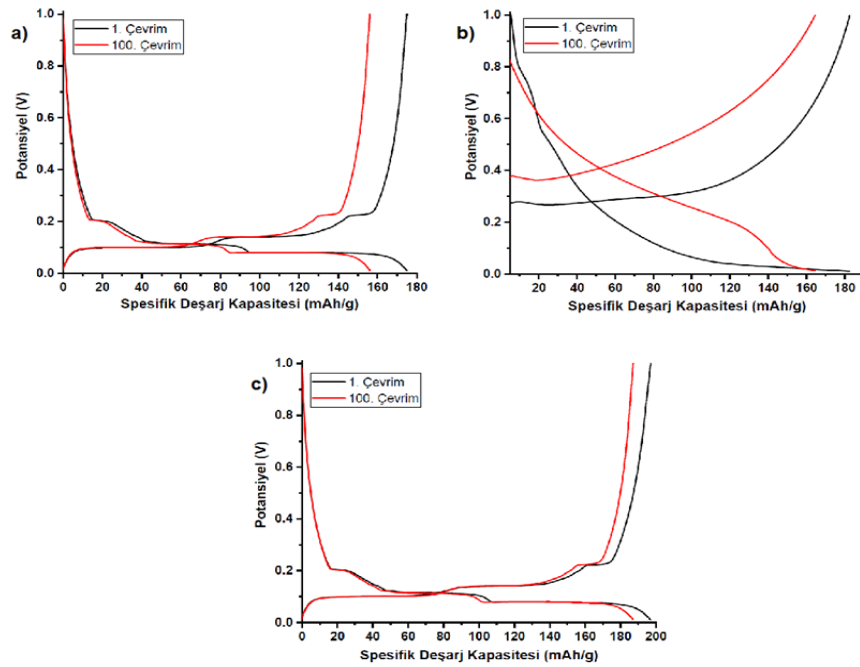
oksidasyon piki tanımlanmıştır. MCMB'nin oksidasyon pikinin pozisyonu kullanılan bağlayıcı maddenin yapısına bağlı olarak hafifçe kaymaktadır. MCMB partikülleri, çoğunlukla organik bir tabaka ile kaplandığından, bağlayıcı maddenin yapısının elektrot/elektrolit ara yüzünü güçlendirmesi beklenmektedir [158]. CV testinde en iyi eğriye sahip olan LA 133 bağlayıcısı PVDF ve CMC-SBR'den daha iyi olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 5.5. a) PVDF, b) CMC+SBR ve c) LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrotların çevrimsel voltametri analizleri.

MCMB'nin farklı bağlayıcılar kullanılarak oluşturduğu katodik ve anodik pikler, sırasıyla lityumun giriş ve çıkışına karşılık gelen oksidasyon ve indirgeme işlemleri arasındaki potansiyel farkı ΔE ($E_{\text{oksidasyon}} - E_{\text{redüksiyon}}$) göstermektedir. Sonuç olarak, LA 133 bağlayıcı kullanılan MCMB 0.22 V'luk potansiyel fark ile, sırasıyla 0.247 ve 0.242V potansiyel farkı olan PVDF ve CMC-SBR bağlayıcılardan daha az elektrokimyasal polarizasyon göstermektedir. MCMB elektrot için daha düşük polarizasyon, MCMB elektrotlarında LA133 bağlayıcısının yüksek iyonik iletkenliğine atfedilmektedir [159].

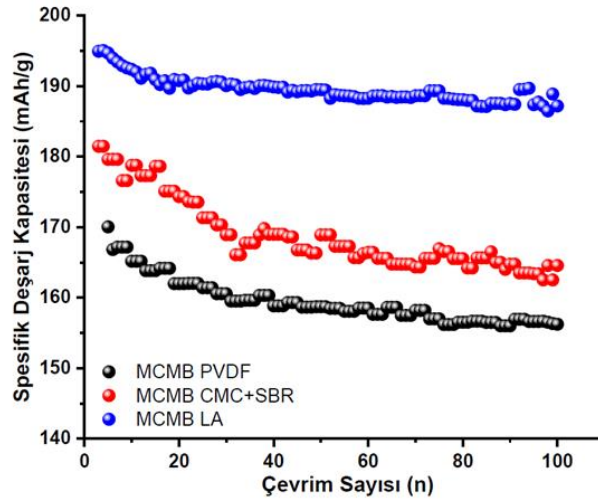
0.01 ile 1V potansiyel aralığında ve C/10 hızında gerçekleşen PVDF, SBR-CMC ve LA 133 bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan MCMB elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri Şekil 5.6.'da gösterilmektedir. PVDF bağlayıcı ile hazırlanan elektrot 100 çevrim sonrası 158.9 mAh/g'lık spesifik kapasite göstererek %7'lik kapasite kaybına uğramıştır. SBR-CMC ile hazırlanan MCMB elektrot ise 100 çevrim sonrası 169.3 mAh/g'lık spesifik kapasite değeri göstermiş ve %5.94'lük kapasite kaybına uğramıştır. LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan MCMB elektrot 100 çevrim sonra bile 190.2 mAh/g'lık kapasite değeri göstererek sadece %2.46'lık kapasite kaybına uğramıştır. LA 133 bağlayıcı kullanılarak hazırlanan elektrot, diğer numunelerle karşılaştırıldığında daha stabil çevrim performansı göstermektedir.



Şekil 5.6. a) PVDF, b) SBR-CMC ve c) LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan MCMB elektrotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

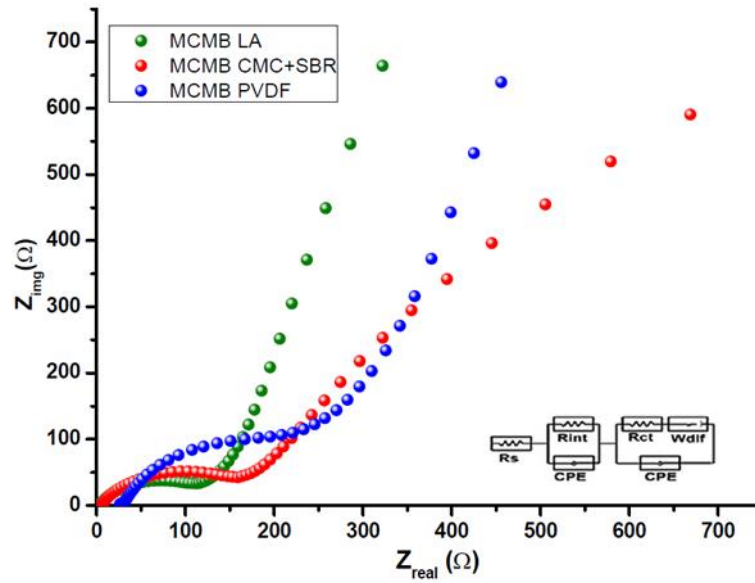
Şekil 5.7.'de gösterildiği gibi, LA 133 bağlayıcılı MCMB elektrot 195.4 mAh/g'lık başlangıç spesifik kapasitesiyle 181.7 mAh/g'lık CMC-SBR ve 170 mAh/g ile PVDF bağlayıcılı elektrotlardan daha yüksek spesifik kapasiteye sahiptir. 100 çevrim sonrası LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan MCMB elektrot kapasitesinin %97.54'ünü

korurken CMC-SBR bağlayıcılı elektrot %94.06'sını ve PVDF'li elektrot ise %93'ünü korumaktadır.



Şekil 5.7. PVDF, CMC-SBR ve LA 133 bağlayıcılarla hazırlanan anot elektrotlarının çevrimsel performansı.

Şekil 5.8., PVDF, CMC-SBR ve LA 133 bağlayıcılar ile hazırlanan MCMB elektrotların empedans spektroskopisi Nyquist eğrileri ile gösterilmiştir. Empedans spektrumları (EIS), yüksek frekanslı alanda bir daire ve düşük frekans bölgesinde bir eğik çizgiden oluşmaktadır. Z_{real} eksenini üzerindeki kesişme elektrolit direncine karşılık gelen ohmik direnci (R_s) temsil ederken yüksek frekanstaki yarım daire, SEI filmine (R_{int}) ve şarj transfer direncine (R_{ct}) karşılık gelmektedir. Eğim ise, aktif malzemelerdeki Li^+ difüzyonu ile bağlantılı olan Warburg empedansını (W_{dif}) temsil etmektedir. Şekil 5.5.'ten de görüldüğü üzere LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan numune 120Ω ile en düşük şarj transfer direncine sahipken onu sırasıyla 160Ω ile CMC-SBR ve yaklaşık 240Ω ile PVDF izlemektedir. Bu küçük direnç, LA 133'ün bağlayıcı olarak kullanılmasının, hızlı bir elektrokimyasal reaksiyona ve aktif malzemelerin tercih edilen kapasite tutmasına yardımcı olacağını göstermiştir. Ayrıca W_{dif} incelendiğinde LA 133 bağlayıcının Li^+ difüzyonunu arttırdığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.8. PVDF, CMC-SBR ve LA 133 bağlayıcılar ile hazırlanan MCMB anot elektrotlarının EIS spektrumları.

Bu çalışmada, ticari MCMB tozlarından PVDF, SBR-CMC ve LA 133 bağlayıcılar kullanılarak üç farklı çamur hazırlanmıştır. Hazırlanan çamurlar Dr. Blade yöntemi ile Cu folyo üzerine sıvanmış ve kurutularak anot elektrotlar elde edilmiştir. Kullanılan tüm bağlayıcılar başarılı bir şekilde MCMB etrafında iletken bir ağ oluşturmuştur. C/10 hızında gerçekleşen galvanostatik elektrokimyasal şarj deşarj testlerine göre LA 133 bağlayıcı MCMB karbonun etrafını sararak iletken bir ağ oluşturmuş, uygun yapışma kuvveti ve elektrotun uygun elektrokimyasal kinetiği nedeniyle diğer bağlayıcılarla karşılaştırıldığında daha yüksek ve stabil spesifik kapasite ve çevrim performansı göstermiştir. Ayrıca CV analizleri LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan elektrotun daha düşük polarizasyon özelliği ve EIS analizi sonucu ise yine LA 133 ile hazırlanan elektrotun daha iyi iyonik iletkenlik özelliği gösterdiği gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Sony tarafından piyasaya sürülmüş grafit negatif elektrot içeren ilk Li-iyon pili piyasaya sürüldüğünde, pilin kararlı bir şekilde çalışmasına izin veren karbonat esaslı elektrolit içermekteydi. Elektrolitte bulunan çözücünün elektrokimyasal prosesler boyunca ayrışması sonucu kararlı bir elektrot-elektrolit ara fazının oluşmaktadır. Uzun çevrim ömrü, güvenli çalışma ve yüzlerce döngü boyunca kararlı kapasite sağlayan yapı ise elektrolitin elektrot yüzeyinde oluşturduğu ara yüzeydir. Karbonat çözücüler bu arayüze büyük ölçüde katkıda bulunur. Literatürde yapılan diğer çalışmalarda ise çeşitli karbonat ve sülfüroksit tabanlı elektrolit katkı maddelerinin SEI büyümesini iyileştirdiği gösterilmiştir. Kırılgan polimerlerin karboksimetil selüloz sodyum tuzu (CMC-Na) ve Laktik esaslı sıvı bağlayıcı (LA133)'nin ticari grafit elektrotların çevrim ömrünü önemli ölçüde uzatabildiği keşfedilene kadar, bağlayıcılar çoğunlukla inaktif elektrot bileşenleri ve potansiyelleri faydalı katkı maddeleri olarak kabul edilmiştir.

Bu tez çalışmasında, bağlayıcıların, devam eden yüzey reaksiyonlarını, özellikle hücre reaksiyonunun kendisini ve bir katı-elektrolit arayüzey (SEI) oluşumunu etkileyen, elektrolitin hareketsizleştirilmiş lokal bileşenleri olarak görülmesi gerektiği gösterilmiştir.

Ticari bataryalarda yaygın olarak kullanılan poli (viniliden diflorür) (PVDF) bağlayıcı ve ilgili kopolimerler, alternatif polimerlere kıyasla elektrot bağlayıcı olarak kullanıldıklarında zayıf özellikler sergiler. PVDF esaslı bağlayıcılar, elektrot kaplamalarının imalatı sırasında toksik organik çözücüler gerektirir. Ticari pil sistemlerde kullanılan gözenekli malzemelerde, zayıf bir şekilde şişebilen PVDF

bağlayıcı (eter çözücü ile kullanılanlarda) gözenek tıkanmasına neden olabilir ve böylece elektrot yüzeyine sınırlı erişimin bir sonucu olarak kapasitelerin azalmasına yol açabilir. Diğer yandan karbonat çözücülerdeki büyük şişme derecesi, özellikle ağırlıkça % 10'dan az bağlayıcı içeriği uygulandığında zayıf mekanik özelliklere ve yüzey yapışmasına neden olur.

Bunun aksine, suyla işlenebilir bağlayıcılar CMC-Na, stiren-bütadien kauçuk (SBR) ve Laktik asit (LA133) daha küçük şişme dereceleri sergiler. CMC-Na ve LA133 gibi bağlayıcılar hem akım toplayıcıya aktif malzemenin daha iyi yapışmasını hem de kompozit elektrotlardan daha iyi mekanik özellikler elde edilmesini sağlamışlardır. Elektrolit içindeki zayıf şişebilirliklerinden dolayı, halkalı grafit elektrotlarda daha iyi bir ara yüzey direncinin elde edilmesini sağlamışlardır. Böylelikle, elektrolit çözeltisi içerisindeki etilen karbonat (EC) gibi parazitik elektrolit çözücülerin varlığında da kararlılığı büyük ölçüde geliştirmiştir. Toplam çözücü karışımındaki etilen karbonat (EC) miktarının azaltılması, düşük sıcaklık uygulamaları açısından avantajlıdır. Yoğun bir fonksiyonel (karboksil) grup popülasyonu nedeniyle, bu iki polimer, yüzey kapsama derecesi yüzey alanının bir fonksiyonu olan yüzey aktif maddeler olarak da görülebilir. Bağlayıcı içeriği azaldığında, PVDF, kompozit elektroda eklenen iletken katkı maddesinin yüzeyini kaplamış ve böylelikle koruyucu özelliğini de kaybetmiştir. Karbonhidrat omurgası nedeniyle çok daha sert bir polimer olan CMC-Na ve LA133 bağlayıcılarını içeren numunelerde, en az ağırlıkça % 5 bağlayıcı içeriği için grafit partiküllerinin EC'a karşı korunması sağlamıştır.

LA133 bağlayıcılı bir grafit elektrotun eter bazlı bir elektrolit içinde kararlı bir şekilde çalıştığı görülmüştür. Daha yüksek Kulombik verimleri, benzer deşarj kapasitelerinde önemli ölçüde daha uzun çevrim ömrünün elde edilmesini sağlamıştır. Düşük kendi kendine deşarj oranı, grafit elektrotlarda üstün SEI özelliklerinin varlığını göstermektedir. Lityum negatif elektrotların aksine, grafit elektrot, küçük elektrolit hacimlerinin (pratik olarak ilgili hacimlere daha yakın) kullanımını çok daha iyi tolere etmiştir. Buna karşılık, lityum metali yaygın olarak 2000 döngüden fazla kullanılabilir ve böylece yapay olarak sistemin döngü ömrünü ve Kulombik verimliliğini artırır.

Bu tez çalışması sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Yüksek sıcaklıklarda, PVDF'nin lityum metal ve LiC_6 ile reaksiyona girerek LiF ve bazı $(-\text{C}=\text{C}-\text{F})$ - türleri, ekzotermik bir reaksiyon yoluyla termal kaçak başlangıcı riskine neden olduğu bildirilmiştir [160, 161]. Bu riski önlemek için, bu tez çalışmasında NaCMC ve laktik asit türevi olan ticari LA133 bağlayıcılara odaklanılmıştır.
- PVDF kullanmanın diğer bir dezavantajı da Kuzey Amerika'da kg başına yaklaşık 20 ABD doları iken Avrupa'da ise birim maliyetinin yaklaşık olarak kg başına 15-18 € olmasıdır [162]. Bu ise toplam hücre maliyetinin yaklaşık olarak %12,5'na tekabül etmektedir. Su bazlı NaCMC veya LA133 ticari bağlayıcıları söz konusu maliyeti %85 oranında azaltmakadır.
- PVDF, elektrot formülasyonunu metalik folyolar üzerine kaplamak için N-metil-2-pirolidon (NMP) gibi çevre dostu olmayan çözücülerin kullanılmasını gerektirir. Bu çözücünün malzeme güvenlik veri sayfasına göre, bilinen bir mutajen, tümörijen ve üreme organlarına doğrudan zarar veren bir kimyasal yapıya sahiptir. El üzerindeki tahriş oranını ifade eden LD50 değeri ise 8 mg kg^{-1} 'dir. Dolayısıyla insan için oldukça toksik bir yapıya sahiptir.
- Bunun yanı sıra, Lux ve ark.[162] pil servis ömrünün sonunda PVDF'nin katot yada anot elektrodundan bertaraf edilmesi kolay bir proses değildir [162]. Bu nedenle, Li-iyon piller için elektrot malzemeleri hazırlamak için daha çevre dostu bozunma ürünleri içeren bağlayıcılara ihtiyaç vardır. Bu bağlamda gerek NaCMC gerekse LA133 oldukça avantajlıdır.
- Sırasıyla PVDF, CMC ve LA133 bağlayıcıları ile hazırlanmış olan anot elektrotlarına yapılan CV testleri sonucunda LA 133 bağlayıcı kullanılan MCMB 0.22 V'luk potansiyel fark ile diğer bağlayıcılardan daha düşük elektrokimyasal polarizasyon göstermiştir.
- LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan MCMB elektrot 100 çevrim sonra bile 190.2 mAh/g'lık kapasite değeri göstererek sadece %2.46'lık kapasite kaybına uğramıştır. LA 133 bağlayıcı kullanılarak hazırlanan elektrot, diğer numunelerle karşılaştırıldığında daha stabil çevrim performansı göstermiştir.

- LA 133 bağlayıcılı MCMB elektrot 195.4 mAh/g'lık başlangıç spesifik kapasitesiyle 181.7 mAh/g'lık CMC-SBR ve 170 mAh/g ile PVDF bağlayıcılı elektrotlardan daha yüksek spesifik kapasiteye sahiptir. 100 çevrim sonrası LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan MCMB elektrot kapasitesinin %97.54'ünü korurken CMC-SBR bağlayıcılı elektrot %94.06'sını ve PVDF'li elektrot ise %93'ünü korumuştur.
- LA 133 bağlayıcı ile hazırlanan numune 120 Ω ile en düşük şarj transfer direncine sahipken onu sırasıyla 160 Ω ile CMC-SBR ve yaklaşık 240 Ω ile PVDF izlemektedir. Bu küçük direnç, LA 133'ün bağlayıcı olarak kullanılmasının, hızlı bir elektrokimyasal reaksiyona ve aktif malzemelerin tercih edilen kapasite tutmasına yardımcı olacağını göstermiştir. Ayrıca W_{dif} incelendiğinde LA 133 bağlayıcının Li^+ difuzyonunu arttırdığı gözlemlenmiştir.

6.2. Öneriler

Bu araştırmanın belki de en heyecan verici sonucu, ticari ve su bazlı olan LA133 bağlayıcısının anot araştırması alanında daha fazla çalışmayı teşvik etme sonucunu ortaya çıkarmasıdır. LA133, potansiyel penceresinin dışındaki elektrolit ile yan reaksiyonlara karşı koruyan MCMB anot üzerinde pasifleştirici bir katman sağladığından, bu araştırma, LTO tabanlı anot elektrotlarında da kullanılabileceğini göstermektedir. LiPAA, bu çalışmada MCMB karbon ile test edildiğinden, atılması gereken bir sonraki adım, farklı bir yüksek potansiyele sahip ve oldukça kararlı olan LTO tabanlı anot elektrotlarında da denenmesi olacaktır. Özellikle LTO ve elektrolit arayüzeyinde oluşacak pasivasyon tabakasının pilin spesifik enerji yoğunluğundaki etkisi detaylı bir şekilde çalışılmalıdır.

Yüksek toksik etkiye sahip NMP'nin atmosferdeki nemle bile reaksiyona girerek hızlı bir şekilde bozunur olması ticari ürünler için ciddi bir problem teşkil etmektedir. Hali hazırda zaten su tabanlı olan LA133 ve CMC gibi bağlayıcılar bu bağlamda endüstriyel Li-iyon pil üretimi için önemli bir aday olmaktadır. Böylelikle özellikle

hava şartlarına bağlı olarak değişen atmosferik nem oranından bu tür bağlayıcılar etkilenmektedir.

Bu tez çalışmasından elde edilen diğer önemli bir husus ise bu tür bağlayıcıların karşıit elektrot olan LiCoO_2 , Li-NMC ve LiNCA gibi PVDF-NMP'den hazırlanan elektrotlara da uygulanabilme durumlarının araştırılması gereğidir. Benzeri problemlerinde katot elektrotlarında da ortadan kaldırılması endüstriyel üretim için ciddi bir inovasyon alanı açacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Scrosati, Garche B. and J., Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9): 2419-2430, 2010.
- [2] Armand M., J.M.T.a.. Issue and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861): 359-367, 2001
- [3] Lewis. G. N., The potential of lithium electrode *Journal of the American Chemical Society*, 192: 1126-1127, 1913.
- [4] Whittingham M.S., *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. Science*, 192(4244): 1126-1127, 1976.
- [5] Touzain P., R.Y., Insertion compounds of graphite with improved performances and electrochemical applications of those compounds, US, 1986.
- [6] Lee H. H., C.C.W., Wang Y. Y., *Journal of power sources with press*, 1-7, 2003.
- [7] Mizushima K., $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0 < x < 1)$: A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15: 783-789, 1980.
- [8] Tozawa K., T.N.a.. Lithium Ion Rechargeable battery. *Progress in batteries and solar cells*, 9: 209-217, 1990.
- [9] Ozawa K., Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system. *Solid State Ionics*, 69(3): 212-221, 1994.
- [10] Ehrlich, G.M.. *Lithium-ion batteries*, 2002.
- [11] Shimadzu, *Rechargeable Lithium-Ion Battery Evaluation*.
- [12] Candelaria S. L., Shao Y. Y., Zhou W., Li X. L., Xiao J., Zhang J. G., Wang Y., Liu J., Li J. H., Cao G. Z.. *Nano Energy*, 1,195, 2012.
- [13] Tarascon J. M., Armand M., *Nature*, 414, 359, 2001.
- [14] Su D. S., Schlögl. R., *ChemSusChem*, 3, 136, 2010.

- [15] Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y., *Materials Science and Engineering R*, 73, 51, 2012.
- [16] Ohzuku T., Ueda A., Nagayama N., Iwakoshi Y., Komori H., *Electrochim Acta*, 38, 1159, 1993.
- [17] Besenhard J. O., Yang J., Winter M., *J. Power Sources*, 68, 87, 1997.
- [18] Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novák P., *Adv. Mater.*, 10, 725, 1998.
- [19] Pierson H. O., *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes, Park Ridge, NJ, 43, 1993.
- [20] Mochida I., Yoon S., Qiao W., *J. Braz. Chem. Soc.*, 17 (6), 1059, 2006.
- [21] Franklin R. E., *Proc. R. Soc., London A*, 209, 196, 1951.
- [22] Kinoshita K., *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties* Wiley, New York, 1987.
- [23] Inada K., Ikeda K., Sato Y., Itsubo A., Miyabashi M., Yui H., *Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries* (Eds: Gabano J.-P., Takehara Z., Bro P.), *Electrochemical Society*, Pennington, NJ, 88-6, 530, 1988.
- [24] Tran T., Kinoshita K., *J. Electroanal. Chem.*, 386, 221, 1995.
- [25] Persson K., Sethuraman A. V., Hardwick J. L., Hinuma Y., Meng S. Y., Ven A., Srinivasan V., Kostecki R., *G. Ceder Phys. Chem. Lett.*, 1, 1176, 2010.
- [26] Placke T., Siozios V., Schmitz R., Lux S. F., Bieker P., Colle C., Meyer H.-W., Passerini S., Winter M., *J. Power Sources*, 200, 83, 2012.
- [27] Jungblut B., Hoinkis E., *Phys. Rev. B*, 40, 10810, 1989.
- [28] Tran T. D., Kinoshita K., *J. Electroanal. Chem.*, 386, 22, 1995.
- [29] Billaud D., McRae E., Hérold A., *Mater. Res. Bull.*, 14, 857, 1979.
- [30] Song X. Y., Kinoshita K., Tran T. D., *J. Electrochem. Soc.*, 143, L120, 1996.
- [31] Lee H. H., Wan C. C., Wang Y. Y., *Journal of Power Sources*, 1, 7, 2003.
- [32] Casas C., Li W., *Journal of Power Sources*, 208, 74, 2012.

- [33] Jomehzadeh E., Saidi A. R., Pugno N. M., *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44 (10), 1973, 2012.
- [34] Besenhard J. O., Fritz H. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 95,950, 1983.
- [35] Hérold A., *Chemical Physics of Intercalation* (Eds: Legrand A. P., Flandrois S.), NATO ASI Series B, 172, 3, 1987.
- [36] Hérold A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 187, 999, 1955.
- [37] Rüdorff W., Hofmann U., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 238, 1, 1938.
- [38] Daumas N., Hérold A., *C. R. Acad. Sci. Paris*, 268C, 373, 1969.
- [39] Daumas N., Hérold A., *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1598, 1971.
- [40] Ebert L. B., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 6, 181, 1976.
- [41] Rüdorff W., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, (Eds: Eméleus H. J., Sharpe A. G.), Academic, New York, 1, 223, 1959.
- [42] Schlögl R., *Progress in Intercalation Research* (Eds: W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 83, 1994.
- [43] Billaud D., Henry F. X., Lelauraint M., Willmanns P., *J. Phys. Chem. Solids*, 157(6-8), 775, 1996.
- [44] Besenhard J. O., Winter M., *Proc. of the 2. Ulmer Elektrochemische Tage, Ladungsspeicherung in der Doppelschicht* (Ed: Schmickler W.), Universitätsverlag Ulm, Germany, 47, 1995.
- [45] Dahn J. R., *Phys. Rev. B*, 44, 9170, 1991.
- [46] Fisher J. E., *Chemical Physics of Intercalation* (Eds: A. P. Legrand, S. Flandrois), NATO ASI Series B, 172, 59, 1987.
- [47] Bagouin M., Guerard D., Hérold A., *C. R. Acad. Sci. Paris*, 262C, 557, 1966.
- [48] Casas C., Li W., *Journal of Power Sources*, 208, 74, 2012.
- [49] Pfluger P., Geiser V., Stolz S., Güntherodt H.-J., *Synth. Met.*, 3, 27, 1981.
- [50] Billaud D., Henry F. X., Willmann P., *Mater. Res. Bull.*, 28, 477, 1993.
- [51] Billaud D., Henry F. X., Willmann P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 245, 159, 1994.

- [52] Dahn J. R., Sleigh A. K., Shi H., Way B. M., Weydanz W. J., Reimers J. N., Zhong Q., Sacken U. von, *Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives* (Ed: Pistoia G.), Elsevier, Amsterdam, 1, 1994.
- [53] Fong R., Sacken U. von, Dahn J. R., *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2009, 1990.
- [54] Yokoyama K., Nagawa N., *New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors* (Eds: Barnett B. M., Dowgiallo E., Halpert G., Matsuda Y., Takehara Z.), Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV93-23, 270, 1993.
- [55] Kanno R., Kawamoto Y., Takeda Y., Ohashi S., Imanishi N., Yamamoto O., *J. Electrochem. Soc.*, 139, 3397, 1992.
- [56] Winter M., Novák P., Monnier A., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 428, 1998.
- [57] Joho F., Novák P., Haas O., Monnier A., Fischer F., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
- [58] Bruce P. G., Scrosati B., Tarascon J. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 2930, 2008.
- [59] Mori S., Asahina H., Suzuki H., Yonei A., Yasukawa E., *J. Power Sources*, 68, 59, 1997.
- [60] Ein-Eli Y., Markovsky B., Aurbach D., Carmeli Y., Yamin H., Luski S., *Electrochim. Acta*, 39, 2559, 1994.
- [61] Aurbach D., Ein-Eli Y., Markovsky B., Zaban A., Schechter A., Luski S., Carmeli Y., Yamin H., *Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries* (Eds: Megahed S., Barnett B. M., Xie L.), Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV94-28, 26, 1995.
- [62] Aurbach D., Ein-Eli Y., Markovsky B., Zaban A., Lusky S., Carmeli Y., Yamin H., *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2882, 1995.
- [63] Aurbach D., Ein-Eli Y., Chusid O., Carmeli Y., Babai M., Yamin H., *J. Electrochem. Soc.*, 141, 603, 1994.
- [64] Aurbach D., Ein-Eli Y., *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1746, 1995.
- [65] Zheng T., Xue J. S., Dahn J. R., *Chem. Mater.*, 8, 389, 1996.
- [66] Zheng T., Liu Y., Fuller E. W., Tseng S., Sacken U. von, Dahn J. R., *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2581, 1995.
- [67] Ebert L. B., *Carbon*, 34, 671, 1996.

- [68] Dahn J. R., Zheng T., Liu Y., Xue J. S., *Science*, 270, 590, 1995.
- [69] Zhou P., Papanek P., Bindra C., Lee R., Fischer J. E., *J. Power Sources*, 68, 297, 1997.
- [70] Sato K., Noguchi M., Demachi A., Oki N., Endo M., *Science*, 264, 556, 1994.
- [71] Winter M., Besenhard J. O., *Lithium Ion Battery: Fundamentals and Performance* (Eds.: Wahihara M., Yamamoto O.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [72] Zheng T., Xing W., Dahn J. R., *Carbon*, 34, 1501, 1996.
- [73] Xue J. S., Dahn J. R., *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3668, 1995.
- [74] Dahn J. R., Xue J. S., Xing W., Wilson A. M., Gibaud A., *Extended Abstracts of the 8th Int. Mtg. on Lithium Batteries*, Nagoya, Japan, 89, 1996.
- [75] Zheng T., Dahn J. R., *J. Power Sources*, 68, 201, 1997.
- [76] Zheng T., McKinnon W. R., Dahn J. R., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2137, 1996.
- [77] Wang S., Zhang Y., Yang L., Liu Q., *Solid State Ionics*, 86, 919, 1996.
- [78] Zhou P., Papanek P., Lee R., Fisher J. E., Kamitakahara W. A., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1744, 1997.
- [79] Satoh A., Takami N., Ohsaki T., *Solid State Ionics*, 80, 291, 1995.
- [80] Satoh A., Takami N., Ohsaki T., Kanda M., *Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries* (Eds: Megahed S., Barnett B. M., Xie L.), Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV94-28,143, 1995.
- [81] Tatsumi K., Mabuchi A., Iwashita N., Sakaebe H., Shioyama H., Fujimoto H., Higuchi S., *Batteries and Fuel Cells for Stationary and Electric Vehicle Applications* (Eds: Landgrebe A. R., Takehara Z.) Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV 93-8, 64, 1993.
- [82] Mabuchi A., Fujimoto H., Tokumitsu K., Kasuh T., *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3049, 1995.
- [83] Tokumitsu K., Mabuchi A., Fujimoto H., Kasuh T., *Rechargeable Lithium AND Lithium-Ion Batteries* (Eds: Megahed S., Barnett B. M., Xie L.), Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV94-28,136, 1995.

- [84] Tatsumi K., Akai T., Imamura T., Zaghbi K., Iwashita N., Higuchi S., Sawda Y., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1923, 1996.
- [85] Tatsumi K., Iwashita N., Sakaebe H., Shioyama H., Higuchi S., Mabuchi S., Fujimoto H., *J. Electrochem. Soc.*, 142, 716, 1995.
- [86] Liu Y., Xue J. S., Zheng T., Dahn J. R., *Carbon*, 34, 193, 1996.
- [87] Iomoto H., Omaru A., Azuma A., Nishi Y., *Lithium Batteries* (Eds: Surampudi S., Koch V. R.), Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV93-24, 9, 1993.
- [88] Dahn J. R., Sleigh A. K., Shi H., Reimers J. N., Zhong Q., Way B. M., *Electrochim. Acta*, 38, 1179, 1993.
- [89] Jean M., Desnoyer C., Tranchant A., Messina R., *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2122, 1995.
- [90] Moshtev R. V., Zlatilova P., Puresheva B., Manev V., *J. Power Sources*, 56, 137, 1995.
- [91] Chen J. M., Yao C. Y., Cheng C. H., Hurng W. M., Kao T. H., *J. Power Sources*, 54, 494, 1995.
- [92] Sleigh A. K., Sacken U. von, *Solid State Ionics*, 57, 99, 1992.
- [93] Ma S., Li J., Jing X., Wang F., *Solid State Ionics*, 86-88, 911, 1996.
- [94] Alcuntara R., Jimin Oz-Mateos J. M., Lavela P., Morales J., Tirado J. L., *Mater. Sci. Eng.*, B39, 216, 1996.
- [95] Takei K., Terada N., Kumai K., Iwahori T., Uwai T., Miura T., *J. Power Sources*, 55, 191, 1995.
- [96] Takei K., Kumai K., Kobayashi Y., Miyashiro H., Iwahori T., Uwai T., Miura T., *J. Power Sources*, 54, 171, 1995.
- [97] Zheng T., Dahn J. R., *Synth. Met.*, 73, 1, 1995.
- [98] Zheng T., Dahn J. R., *Phys. Rev. B*, 53, 3061, 1996.
- [99] Zheng T., Reimers J. N., Dahn J. R., *Phys. Rev. B*, 51, 734, 1995.
- [100] Di Pietro B., Patriarca M., Scrosati B., *J. Power Sources*, 8, 289, 1982.
- [101] Sawai K., Iwakoshi Y., Ohzuku T., *Solid State Ionics*, 69, 273, 1994.

- [102] Besenhard J. O., Progress in Intercalation Research (Eds: Müller-Warmuth W., Schöllhorn R.), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 457, 1994.
- [103] Besenhard J. O., Soft Chemistry Routes to New Materials (Eds: Rouxel J., Tournoux M., Brec R.), Materials Science 152, Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland, 13, 1994.
- [104] Dahn J. R., Sleight A. K., Shi H., Way B. M., Weydanz W. J., Reimers J. N., Zhong Q., Sacken U. Von, Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives (Ed: Pistoia G.), Elsevier, Amsterdam, 1, 1994.
- [105] Besenhard J. O., Winter M., Proc. of the 2. Ulmer Elektrochemische Tage, Ladungsspeicherung in der Doppelschicht (Ed: Schmickler W.), Universitätsverlag Ulm, Germany, 47, 1995.
- [106] Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N., Kanno R., New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors (Eds: Barnett B. M., Dowgiallo E., Halpert G., Matsuda Y., Takehara Z.), Electrochemical Society, Pennington, NJ, PV93-23,302, 1993.
- [107] Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T., J. Power Sources, 54, 440, 1995.
- [108] Tokumitsu K., Mabuchi A., Fujimoto H., Kasuh T., J. Power Sources, 54, 444, 1995.
- [109] Yata S., Kinoshita H., Komori M., Ando N., Kashiwamura T., Harada T., Tanaka K., Yamabe T., Synth. Met., 62, 153, 1994.
- [110] Yata S., Sakurai K., Osaki T., Inoue Y., Yamaguchi K., Synth. Met., 33, 177, 1990.
- [111] Yata S., Hato Y., Kinoshita H., Ando N., Anekawa A., Hashimoto T., Yamaguchi M., Tanaka K., Yamabe T., Synth. Met., 73, 273, 1995.
- [112] Mori Y., Iriyama T., Hashimoto T., Yamazaki S., Kawakami F., Shiroki H., Yamabe T., J. Power Sources, 56, 205, 1995.
- [113] Zheng T., Zhong Q., Dahn J. R., J. Electrochem. Soc., 142, L211, 1995.
- [114] Alamgir M., Zuo Q., Abraham K. M., J. Electrochem. Soc., 141, L143, 1994.
- [115] Iijima T., Suzuki K., Matsuda Y., Synth. Met., 73, 9, 1995.
- [116] Li C.-C., Lee J.-T., Peng X.-W., J. Electrochem. Soc., 153, A809, 2006.

- [117] Li C.-C., Lee J.-T., Lo C.-Y., Wu M.-S., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A509, 2005.
- [118] Porcher W., Lestriez B., Jouanneau S., Guyomard D., *J. Electrochem. Soc.*, 156, A133, 2009.
- [119] Porcher W., Lestriez B., Jouanneau S., Guyomard D., *J. Power Sources*, 195, 2835, 2010.
- [120] Lestriez B., *C. R. Chim.*, 13, 1341, 2010.
- [121] Choi N.-S., Lee Y.-G., Park J.-K., *J. Power Sources*, 112, 61, 2002.
- [122] Sisbandini C., Brandell D., Gustafsson T., Thomas J. O., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12, A99, 2009.
- [123] Punckt C., Pope M. A., Aksay I. A., *J. Phys. Chem. C*, 117, 16076, 2013.
- [124] Xun S., Song X., Battaglia V., Liu G., *J. Electrochem. Soc.*, 160, A849, 2013.
- [125] Hong J. K., Lee J. H., Oh S. M., *J. Power Sources*, 111, 90, 2002.
- [126] Takamura T., Saito M., Shimokawa A., Nakahara C., Sekine K., Maeno S., Kibayashi N., *J. Power Sources*, 90, 45, 2000.
- [127] Cheon S. E., Kwon C. W., Kim D. B., Hong S. J., Kim H. T., Kim S. W., *Electrochim. Acta*, 46, 599, 2000.
- [128] Joho F., Rykart B., Imhof R., Novák P., Spahr M. E., Monnier A., *J. Power Sources*, 81–82, 243, 1999.
- [129] SIGMA-ALDRICH. Safety Data Sheet for NMP, 2015.
- [130] Chou S.-L., Pan Y., Wang J.-Z., Liu H.-K., Dou S.-X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 20347, 2014.
- [131] Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B., *Mater. Res. Bull.*, 15, 783, 1980.
- [132] Whittingham M. S., *Chem. Rev.*, 104, 4271, 2004.
- [133] N. T. a. T. K., *Prog. Batteries Sol. Cells*, 9, 209, 1990.
- [134] Saeki S., Lee J., Zhang Q., Saito F., *Int. J. Miner. Process.*, 74, Supplement, S373, 2004.

- [135] Li C.-C., Lee J.-T., Tung Y.-L., Yang C.-R., *J. Mater. Sci.*, 42, 5773, 2012.
- [136] Tran B., Oladeji I. O., Wang Z., Calderon J., Chai G., Atherton D., Zhai L. *J. Electrochem. Soc.* , 159, A1928, 2012.
- [137] Lee J.-H., Kim J.-S., Kim Y. C., Zang D. S., Paik U., *Ultramicroscopy*, 108, 1256, 2008.
- [138] Lux S. F., Schappacher F., Balducci A., Passerini S., Winter M., *J. Electrochem. Soc.*, 157, A320, 2010.
- [139] Xu J., Chou S.-L., Gu Q.-f., Liu H.-K., Dou S.-X., *J. Power Sources*, 225, 172, 2013.
- [140] Lee J.-H., Paik U., Hackley V. A., Choi Y.-M., *J. Electrochem. Soc.*, 152, A1763, 2005.
- [141] Wang H., Umeno T., Mizuma K., Yoshio M., *J. Power Sources*, 175, 886, 2008.
- [142] Jean J.-H., Wang H.-R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 267, 2001.
- [143] Chong J., Xun S., Zheng H., Song X., Liu G., Ridgway P., Wang J. Q., Battaglia V. S., *J. Power Sources*, 196, 7707, 2011.
- [144] Szczech J. R., Jin S., *Energ. Environ. Sci.* , 4, 56, 2011.
- [145] Kasavajjula U., Wang C., Appleby A. J., *J. Power Sources*, 163, 1003, 2007.
- [146] Buqa H., Holzappel M., Krumeich F., Veit C., Novák P., *J. Power Sources*, 161, 617, 2006.
- [147] Li J., Lewis R. B., Dahn J. R., *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, A17, 2007.
- [148] Novák P., Müller K., Santhanam K. S. V., Haas O., *Chem. Rev.*, 97, 207, 1997.
- [149] Ponrouch A., Palacín M. R., *J. Power Sources*, 196, 9682, 2011.
- [150] Kim K. M., Jeon W. S., Chung I. J., Chang S. H., *J. Power Sources*, 83, 108, 1999.
- [151] Lee G.-W., Ryu J. H., Han W., Ahn K. H., Oh S. M., *J. Power Sources*, 195, 6049, 2010.

- [152] Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K., An Introduction to Rheology, Elsevier, 1997.
- [153] Gebhard S., A Practical Approach to Rheology and Rheometry, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 2000.
- [154] Ligneel E., Lestriez B., Hudhomme A., Guyomard D., J. Electrochem. Soc., 154, A235, 2007.
- [155] Bauer W., Nötzel D., Ceram. Int. , 40, 4591, 2014.
- [156] Tadors T. F., Applied Surfactants: Principles and Applications, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [157] Goodwin J., Hughes R., Rheology for Chemists : An Introduction, in, p. P001, 2008.
- [158] Rui W., Lili F., Wenrong Y., Yinyin Z., Yanli Z., Wei B., Bo L., Wei Z., Yongming C., Ziguang Z., Hongjin G., Effect of Different Binders on the Electrochemical Performance of Metal Oxide Anode for Lithium-Ion Batteries. Nanoscale Research Letters; 12:1-11, 2017.
- [159] Haoxiang Z., Minghao S., Yong L., Jiarong H., Jianwen Y., Lingzhi Z., The polyacrylic latex: an efficient water-soluble binder for LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode in li-ion batteries. J Solid State Electrochem; 20:1-8, 2016.
- [160] Du Pasquier A., Disma F., Bowmer T., Gozdz A. S., Amatucci G., Tarascon J. M., Thermal stability studies of Li-ion cells and components. J. Electrochem. Soc., 145 (2), 472-477, 1998
- [161] Maleki H., Deng G., Kerzhner-Haller I., Anani A., Howard J. N., Thermal stability studies of binder materials in anodes for lithium-ion batteries. J. Electrochem. Soc., 147 (12), 4470-4475, 2000
- [162] Lux S. F., Schappacher F., Balducci A., Passerini S., Winter M., Low cost, environmentally benign binders for lithium-ion batteries. J. Electrochem. Soc., 157 (3), A320-A325, 2010.