



Electrochemical performance analysis of Super P-based high-capacity anode with polyvinyl acetate binder for lithium-ion batteries

Bayram Devlet¹ , Ali Keçebaş^{2*}

¹Department of Energy Systems Engineering, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Mugla Sıtkı Kocman University, 48000, Mugla, Türkiye

²Department of Energy Systems Engineering, Faculty of Technology, Mugla Sıtkı Kocman University, 48000, Mugla, Türkiye

Highlights:

- Super P anode exhibited 43% higher capacity than graphite
- PVAc binder enhanced electrode wettability and stability
- Super P electrode ensured high energy density and cycle life

Keywords:

- Super P
- Polyvinyl Acetate
- Aqueous Binder
- Discharge Capacity
- Lithium-ion Battery

Article Info:

Research Article

Received: 03.02.2025

Accepted: 17.08.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1632377

Acknowledgement:

This study was partially supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK) under the 1512 BiGG program with project number 2210318

Correspondence:

Author: Ali Keçebaş
e-mail: alikecebas@mu.edu.tr
phone: +90 252 211 5471

Graphical/Tabular Abstract

Figure A summarizes the study's key findings, showing the superior performance of the Super P-based anode over graphite. Figures A(a)-(b) display SEM images at 200,000x magnification, where the Super P anode has a porous, well-distributed structure for better ion diffusion, while the graphite anode appears smooth and compact. Figures A(c)-(d) present Nyquist plots from EIS, indicating lower charge transfer resistance and higher conductivity for the Super P anode. Figure A(e) compares cycling performance, showing a higher discharge capacity of 534 mAh/g for the Super P anode versus 337 mAh/g for graphite after 200 cycles at 0.2 C. These results confirm the Super P anode's advantages in morphology, electrochemical performance, and long-term stability.

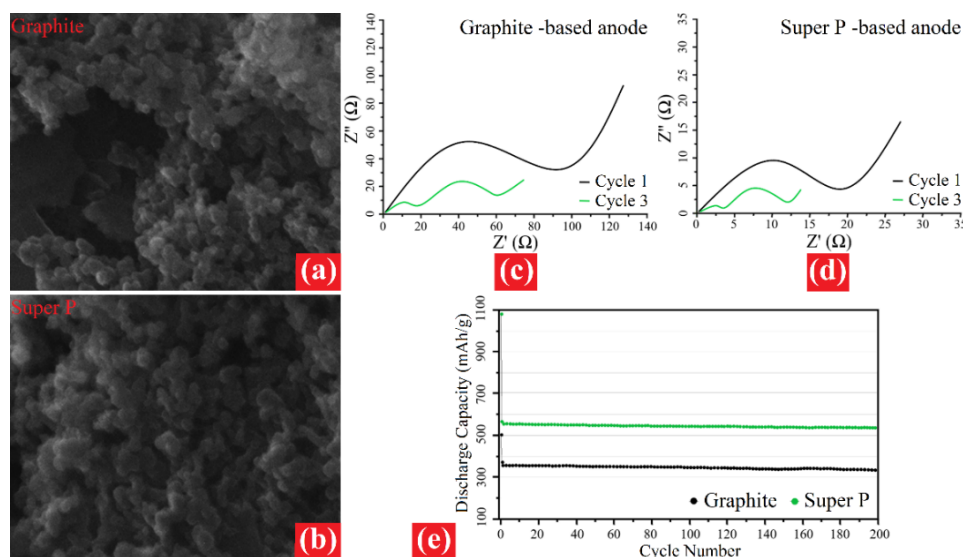


Figure A. Comparison of Super P- and graphite-based anodes in performance and morphology

Purpose: This study investigates the electrochemical performance of a Super P-based anode with a water-soluble PVAc binder for lithium-ion batteries. It compares this anode with graphite to evaluate Super P's energy storage potential and examines PVAc as a cost-effective, eco-friendly alternative to PVdF binders.

Theory and Methods: This study analyzes the electrochemical performance of Super P-based anodes with a water-soluble PVAc binder. Electrodes were prepared using a slurry mixing method with Super P and graphite. Charge-discharge cycling, CV, and EIS were used to evaluate capacity, rate capability, and resistance. SEM and EDX examined morphology and structure. The study assesses Super P's effect on anode capacity and PVAc as a sustainable alternative to PVdF binders in lithium-ion batteries.

Results: The Super P-based anode with a PVAc binder delivered a discharge capacity of 534 mAh/g at 0.2 C after 200 cycles, 43% higher than graphite's theoretical capacity. EIS showed lower charge transfer resistance and better conductivity. CV confirmed stable lithium-ion intercalation, and rate tests demonstrated strong capacity retention. SEM revealed a uniform Super P distribution, improving electrode stability. These findings highlight Super P as a high-capacity anode and PVAc as a sustainable binder for lithium-ion batteries.

Conclusion: The Super P-based anode with a PVAc binder improves lithium-ion battery performance by increasing capacity, enhancing rate capability, and ensuring stable cycling. The results confirm Super P as a high-capacity anode and PVAc as a sustainable binder, supporting high-energy-density battery development.



Lityum-iyon piller için polivinil asetat bağlayıcılı Süper P bazlı yüksek kapasiteli anotun elektrokimyasal performans analizi

Bayram Devlet¹ , Ali Keçebaş² *

¹Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 48000, Muğla, Türkiye

²Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 48000, Muğla, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Super P anot, grafitten %43 daha yüksek kapasite göstermiştir
- PVAc bağlayıcı, ıslanabilirliği ve kararlılığı artırmıştır
- Super P elektrot, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü sağlamıştır

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 03.02.2025

Kabul: 17.08.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1632377

Anahtar Kelimeler:

Süper P,
polivinil asetat,
sulu bağlayıcı,
deşarj kapasitesi,
lityum-iyon bataryası

ÖZ

Günümüzde ticari Lityum-iyon pillerin anot elektrot bileşeni için düşük kapasiteli standart Grafit aktif malzemesine ikame olarak yüksek kapasiteli anot aktif malzeme arayışı sürmektedir. Ayrıca geleneksel elektrotların sentezinde yüksek maliyetli poliviniliden florür bağlayıcısı ve ilgili bağlayıcıyı çözmek için toksik n-metil-2-pirolidon çözücüsü yerine düşük maliyetli ve çevre dostu suda çözünür bağlayıcıların kullanımıyla sürdürülebilir pillerin imal edilebilirliği öngörülmektedir. Bu hususlar çerçevesinde, suda çözünür polivinil asetat (PVAc) bağlayıcılı Grafit ve Süper P bazlı olmak üzere iki farklı anot elektrotunun karşılaştırmalı deneysel çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışma, Süper P iletken katkılayıcı maddesinin anot aktif malzemesi olarak kullanıldığı durumunda geleneksel Grafit'e göre anot elektrotunun kapasitesi üzerindeki etkisine odaklanmıştır. Süper P ve Grafit esaslı anotların etkinliğini kapsamlı bir şekilde değerlendirmek için bulamaç karıştırma tekniğinden yararlanarak sentezlenen elektrotlar çeşitli elektrokimyasal ve malzeme karakterizasyon teknikleri kullanılarak kapsamlı analizlere tabi tutulmuştur. Elektrokimyasal değerlendirmeler, Süper P anodun 200^üncü döngüde 0,2 C akım yoğunluğunda 534 mAh/g'likdeşarj kapasitesiyle Grafitin teorik kapasitesi olan 372 mAh/g'a göre %43 daha fazla kapasite sağladığını göstermiştir. Ayrıca, elektrotların EIS analizleri sonucunda Süper P anotun daha düşük yük transfer direnci ve daha yüksek çift katman kapasitesine sahip olduğu belirlenmiş, bu da elde edilen yüksek performansın yapısal kaynaklarını desteklemiştir. Bulgular, Super P'nin üstünlüğünü ve PVAc'nin çevreci, düşük maliyetli katkısını göstermektedir.

Electrochemical performance analysis of Super P-based high-capacity anode with polyvinyl acetate binder for lithium-ion batteries

H I G H L I G H T S

- Super P anode exhibited 43% higher capacity than graphite
- PVAc binder enhanced electrode wettability and stability
- Super P electrode ensured high energy density and cycle life

Article Info

Research Article

Received: 03.02.2025

Accepted: 17.08.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1632377

Keywords:

Süper P,
polyvinyl acetate,
aqueous binder,
discharge capacity,
lithium-ion battery

ABSTRACT

Currently, there is an ongoing search for high capacity anode active material as a replacement for low capacity standard Graphite active material for the anode electrode component of commercial Lithium-ion batteries. In addition, it is envisaged that sustainable batteries can be manufactured by using low-costly and environmentally friendly water-soluble binders instead of the high-costly polyvinylidene fluoride binder and the toxic n-methyl-2-pyrrolidone solvent to dissolve related binder in the synthesis of conventional electrodes. Within the framework of these issues, a comparative experimental study of two different anode electrodes has been carried out as Graphite and Super P based with water-soluble Polyvinyl acetate (PVAc) binder. The study has been focused on the effect of Super P conductive additive on capacity of the anode electrode compared to conventional Graphite when used as anode active material. To comprehensively evaluate the effectiveness of Super P and Graphite based anodes, the synthesized electrodes using slurry mixing technique have been subjected to comprehensive analysis using various electrochemical and material characterization techniques. Electrochemical evaluations demonstrate that Super P anode has been provided discharge capacity of 534 mAh/g at 0.2 C current density at the 200th cycle that is 43% more than the Graphite's theoretical capacity of 372 mAh/g. In addition, EIS analysis revealed that the Super P anode exhibited lower charge transfer resistance and higher double-layer capacitance, further confirming the structural origins of the observed superior performance. The findings demonstrate the superiority of Super P and the eco-friendly, cost-effective contribution of PVAc.

1. Giriş (Introduction)

Lityum-iyon bataryalar (LİB'ler), tüketiciler için elektronik cihazlardan elektrikli araçlara, rüzgar ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının şebeke bazlı depolama sistemlerine kadar çeşitli enerji uygulamalarındaki kritik rolleri nedeniyle giderek daha fazla araştırılmaktadır [1, 2]. Etkileyici alışma voltajları ve uzun çevrim ömürleriyle tanınan LİB'ler, enerji depolama için güvenilir bir çözüm olarak öne çıkmaktadır [3, 4]. Verdikleri vaatlere rağmen, LİB'lerin özellikle elektromobilité uygulamalarına daha iyi hizmet verebilmesi için özellikle enerji yoğunluğu ve maliyeti açısından hala iyileştirmelere ihtiyacı olup, bu durum da farklı aktif malzemeli elektrot tasarımlarını ve üretim süreçlerini gerektirmektedir. Pil enerji yoğunluğundaki artışın ve maliyetindeki düşüşün elde edilebilmesi ise yenilikçi malzeme ve imalat mühendisliğine ve optimizasyonuna bağlıdır [5]. Çeşitli malzemeler arasında grafit, mevcut pil teknolojilerinde kanıtlanmış verimliliği ve güvenilirliği nedeniyle öne çıkmaktadır. şu anda grafit, ticari LİB'lerdeki anot elektrotları için önde gelen aktif malzemedir. Grafitin LİB'lerdeki yerleşik rolü güvenilir lityum iyon dinamikleri ile vurgulanırken, sınırlı teorik kapasitesi, elektrikli araçlar gibi daha yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalar için önemli bir zorluk teşkil etmektedir [6]. Bilindięi üzere LİB'lerdeki grafit bazlı anot elektrotunun teorik kapasitesi 372 mAh/g ile sınırlıdır. Bu sınırlama, elektrikli araçlar gibi uygulamaların yüksek enerji gereksinimlerini karşılama yeteneklerini engellemektedir [7-10]. İlgili durum, farklı karbon bazlı malzemelerin grafit yerine anot elektrotunda aktif malzeme olarak kullanımıyla pil kapasitesinin artırılmasına yönelik araştırmaların yoğunlaştırılmasına yol açmıştır. LİB'lerde ideal bir anot aktif malzemesi arayışı, yalnızca kapasitenin artırılmasını değil aynı zamanda maliyet etkinliği ve pil çalışması sırasında malzemelerin stabilitesi gibi faktörlerin dengelenmesini de içermelidir. Anot elektrotunda kullanılabilen aktif malzemeleri, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarına göre interkalasyon (intercalation), dönüşüm (conversion) ve alaşım (alloying) reaksiyonları olmak üzere üç grupta sınıflandırılır [11, 12]. Grafit'in yanı sıra tek/çok duvarlı karbon nanotüpler, grafen, karbon nanofiberler gibi nano yapılar; interkalasyon özellikli karbon bazlı anot aktif malzemeleridir. Bazı metaller Lityum iyonu (Li⁺) reaksiyonu sonucu alaşım yapmaktadır. Bazı geçiş metal oksitler, sülfürler, fosfidler ve nitridler ise dönüşüm reaksiyonlu olanlardır [13]. Ticari Li-iyon pillerde kullanılan reaksiyon, Li⁺ iyonlarının şarj-deşarj esnasında aktif malzemenin yapısına eklenmesi (interkalasyon, insertion) ve geri çıkmasına (deinterkalasyon, extraction) dayalı olanlardır. Çeşitli malzeme yenilikleri yoluyla pil kapasitesinin artırılmasındaki ilerlemelere rağmen, her anot malzeme kategorisi, pratik uygulamalar için ele alınması gereken kendi zorluklarını içermektedir. Bu nedenle, LİB'lerde ideal bir anot malzemesi arayışı, yalnızca kapasitenin artırılmasını değil aynı zamanda maliyet etkinliği, dayanıklılık ve pil çalışması sırasında malzemelerin stabilitesi gibi faktörlerin dengelenmesini de içermelidir. Daha önce LİB kapasitesini arttırmak için anot aktif malzeme olarak bahsedilen interkalasyon/deinterkalasyon, alaşımlama/alaşım giderme ve dönüşüm reaksiyon tipi malzemelerin her birinin dezavantajları vardır. Örneęin, interkalasyon/deinterkalasyon kategorisi altında sınıflandırılan grafen, nanotüp ve nanofiberler gibi karbon esaslı nanomalzemeler etkileyici bilimsel sonuçlar ortaya koymasına rağmen anot aktif malzemeleri olarak yaygın uygulamaları yüksek üretim maliyetleri nedeniyle sınırlıdır. Öte yandan Silikon, Kalay, Fosfor gibi alaşımlanma/alaşım giderme reaksiyonlarına giren malzemeler önemli bir zorlukla karşı karşıyadır. Bu malzemelerle ilgili temel sorun, doldurma (şarj) ve boşaltma (deşarj) işlemleri sırasında uğradıkları önemli hacimsel değişiklikleridir. Bu değişiklikler elektrot malzemesinin toz haline gelmesine yol açabilmekte, bu da zayıf döngü özelliklerine ve pilin dayanıklılığının

azalmasına neden olabilmektedir. Zayıf kapasite tutma (capacity retention) ve büyük potansiyel histerezis nedeniyle, dönüşüm reaksiyonu tipi malzemeler ise pil endüstrisinde kullanılmamaktadır [14].

Ticari LİB'ler alanında, elektrot stabilitesini destekleyen kimyasal özellikleri nedeniyle Poliviniliden Florür (PVdF) baskın bir bağlayıcı malzeme seçimi olarak ortaya çıkmıştır. Ancak PVdF'nin özellikle pahalı olması ve geri dönüşümünde zorluklara yol açarak ekonomik ve çevresel endişelere neden olması gibi önemli dezavantajları mevcuttur. Ayrıca, PVdF'nin hem anot hem de katot elektrotlarının hazırlanma sürecinde çözücü olarak toksik özellikleri nedeniyle çevreye ve sağlığa verdiği zararları bilinen N-Metil-2-Pirolidon (NMP) özücüsü kullanılmaktadır [15-17]. Suda çözünebilen bağlayıcıların ise düşük maliyetle temin edilebilmeleri, toksik çözücülere olan ihtiyacı ortadan kaldırmaları ve endüstriyel üretim süreçlerine kolayca leçklenebilmeleri gibi avantajları mevcuttur [18]. Daha da önemlisi, kullanım ömürlerinin sonunda sulu bağlayıcı elektrotların geri dönüştürülmesinin kolaylığı, pil atıklarıyla ilişkili çevresel zorlukların ele alınmasında önemli bir çözüm sunmaktadır [19-21]. LİB elektrotlarının üretiminde sulu bağlayıcılara doğru bu paradigma değişimi, pil teknolojisinin ilerlemesinde önemli bir adımı işaret etmektedir [22]. Bu, yalnızca endüstrinin sürdürülebilir pil üretiminin çevresel ayak izini azaltma taahhüdünü vurgulamakla kalmıyor, aynı zamanda pil üretim süreçlerinde önemli maliyet tasarrufları ve verimlilik iyileştirmeleri potansiyelini de vurgulamaktadır. Örneğin suda özünür Polivinil asetat (PVAc) bağlayıcısının elektrot üretimindeki potansiyelleri bazı çalışmalarda kapsamlı araştırmanın konusu olmuştur [23, 24]. Araştırmalar, PVAc'nin katot elektrotları için sulu bir bağlayıcı olarak uygulanmasına, Lityum Demir Fosfat (LiFePO₄) [25] ve Lityum Nikel Mangenez Oksit (LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄) [26] katotlarına odaklanmıştır. İlgili alışmalar, PVAc bağlayıcı içeren katot elektrotlarının geleneksel bağlayıcılara göre elektrokimyasal üstünlüğünü göstermede etkili olmuştur. PVAc bağlayıcılı katotlar, gelişmiş elektrokimyasal performans sergilemiş ve PVAc'nin yalnızca geleneksel malzemeler tarafından belirlenen performans standartlarını karşılamakla kalmayıp, onları aşan alternatif bir bağlayıcı olarak uygulanabilirliğini vurgulamıştır.

Süper P iletken katkılayıcı malzemesi; kolay sentezi/hazırlanışı, yüksek yapısal stabilitesi, yüksek güvenliği, toksik olmayan yapısı ve doğal olarak bol miktarda rezervi bulunan karbondan dolayı uygun maliyetli olması nedeniyle ilgi çekmektedir. Gnanamuthu ve Lee [27], Süper P karbon siyahının PVdF bağlayıcısıyla anot malzemesi olarak elektrokimyasal özelliklerini araştırmış ve PVdF bağlayıcılı zift bazlı karbon fiber anot malzemesiyle karşılaştırmış ve elektrokimyasal testlerle Süper P karbon siyahı bazlı elektrotun karbon fiber bazlı elektrota göre deşarj kapasitesinin daha yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Araştırma kapsamındaki çalışmalarda, suda özünen PVAc bağlayıcılı Süper P iletken katkılayıcının elektrotta aktif malzeme olarak kullanımıyla LİB'lerdeki anot elektrot kapasitesinin artırılmasına yönelik yeni bir yaklaşım incelenmiş ve mevcut Grafit bazlı olan elektrotla karşılaştırması gerçekleştirilmiştir. Bu alışmada, Süper P bazlı anot elektrotunun, geleneksel grafit bazlı anota kıyasla kapasite açısından nasıl bir değişim sağladığı hipotezi test edilmiştir. Bu alışma önemli bir şekilde, literatürde daha önce bildirilmemiş bir metodoloji olan PVAc'nin LİB'ler için Grafit ve Süper P bazlı anotlarda bağlayıcı olarak kullanılmasına öncülük etmektedir. Yeni elektrotların etkinliğini kapsamlı bir şekilde değerlendirmek için, bulamaç karıştırma (slurry mixing) metodu kullanılarak üretilen elektrotlar çeşitli elektrokimyasal ve malzeme karakterizasyon teknikleri yoluyla kapsamlı analizlere tabi tutulmuştur. Ayrıca, Süper

P bazlı anotların daha düşük yük transfer direnci ve daha yüksek çift katman kapasitansı gibi elektrokimyasal avantajlarının, bu çalışmada EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) yöntemiyle sistematik olarak analiz edilmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında PVAc bağlayıcılı ilgili anotlar sentezlenerek karşılaştırma yapmak amacıyla Lityum (Li) metaline karşı düğme (coin) tipi yarım hücre (half-cell) şeklinde imal edilerek spesifik kapasitesi, Coulomb verimliliği, kapasite tutma (capacity retention), kapasite değişim performansı (rate performance), döngüsel voltametri (cyclic voltammetry) ve empedans özellikleri gibi elektrokimyasal testleri yapılmıştır. İlgili elektrotlar, enerji dağılımlı EDX, SEM ve ıslanabilirlik ölçümleri dahil olmak üzere bir dizi malzeme karakterizasyon yöntemlerine de tabi tutulmuştur.

2. DeneySEL Metot (Experimental Method)

Çalışma kapsamındaki araştırmalarda, deneysel sonuçların tutarlılığını ve güvenilirliğini sağlamak amacıyla Tablo 1'de özellikleri verilen malzemeler kullanılmıştır. Bu malzemelerin seçiminin ardındaki mantık, batarya performansına bireysel ve kolektif katkıları nedeniyle. Bu stratejik kombinasyonun seçilmesinin nedeni, araştırma konusu çalışmaların keşfetmeyi ve ölçmeyi amaçladığı hipotez olan pil hücre kapasitesini olumlu yönde etkilemesinin beklenmesidir.

Üretim süreçleri açısından, anot elektrotları, manyetik karıştırma ve ek sonikasyon içeren bir bulamaç karıştırma prosedürü kullanılarak üretilmiştir [31]. Bu prosedür, çeşitli formülasyonlarda Grafit gibi aktif malzeme, bağlayıcı ve iletken katkılayıcı gibi inaktif malzeme türlerinin seçilmesini, bu malzemelerin bir bulamaç oluşturmak için bir çözücü (solvent) ile karıştırılmasını, karıştırılmış ilgili bulamacın hem metalik bakır bazlı akım toplayıcı folyoların yüzeylerine film aplikatör ile kaplanmasını ve bu yöntemle sentezlenmiş elektrotların kurutma sürecinden sonra haddelenmesi, (perdahlanması, calendering) dahil olmak üzere çeşitli aşamalarını kapsamaktadır. Kurutma işlemiyle elektrot bünyesindeki çözücünün buharlaştırılarak kuru elektrot oluşturulması hedeflenmektedir. Daha sonra elektrotlardaki çözücüsünün buharlaşması sonucu oluşan gözenekliliğin (porozitenin) giderilmesi için haddeleme işlemi yapılmaktadır. Haddeleme, ayrıca, elektrot ile akım toplayıcı arasındaki yapıyı artırmak için de uygulanmaktadır. Elektrot kaplanmış akım toplayıcılar haddeleme esnasında, dönen bir çift silindir tarafından önceden ayarlanmış hadde basıncı uygulanarak sıkıştırılmaktadır [32-35].

Aktif malzemesi Grafit ve Süper P olmak üzere iki adet anot elektrotları aşağıdaki yöntemlerle hazırlanmıştır. Grafit anodu Infitek BP-3002-C hassas terazisinde ağırlıkça %90 grafit aktif madde numunesi, %5 PVAc bağlayıcı, %5 Süper P iletken karbon katkı maddesi olarak hazırlanmıştır. 7,2 gram Grafit aktif madde numunesi, 0,4 gram PVAc ve 0,4 gram iletken karbonun bir cam şişe içerisinde tartılmasıyla toplam 8 gramlık 1. bulamaç hazırlanmıştır. Belirlenen kimyasal oranlar, literatürde yaygın olarak karşılaşılan grafit bazlı anot elektrot formülasyonları dikkate alınarak belirlenmiştir. Grafit anot için %90 oranında aktif malzeme, %5 PVAc bağlayıcı ve %5 Süper P iletken katkı maddesi kullanımı, elektrotun yapısal bütünlüğü ile elektriksel iletkenliği arasında denge kurmayı amaçlayan çalışmalarla uyumludur [36]. Süper P elektrotunda ise, bu malzemenin bu kez aktif madde rolü üstlenmesi nedeniyle oranı %95 olarak belirlenmiş; bağlayıcı oranı ise karşılaştırılabilirlik açısından yine %5 seviyesinde tutulmuştur. Bu dağılım, her iki elektrot arasında eşdeğer bağlayıcı koşullarda karşılaştırma yapılabilmesine imkân tanımakta ve Süper P'nin yüksek yüzey alanı ve iletkenlik özelliklerinin gözlemlenmesine olanak sağlamaktadır. Süper P anodu ise hassas terazide ağırlıkça %95 Süper P aktif madde numunesi ve %5 PVAc bağlayıcı olarak hazırlanmıştır. 7,6 gram Süper P aktif

madde numunesi ve 0,4 gram PVAc'nin bir cam şişe içerisinde tartılmasıyla toplam 8 gramlık 2. bulamaç hazırlanmıştır. Literatürde benzer anot elektrotlarının üretiminde yaygın olarak kullanılan karıştırma süresi ve sıcaklık değerleri dikkate alınarak, bu çalışmada iki aşamalı karıştırma ve kontrollü kurutma yöntemi uygulanmıştır. Kalafat ve Yuca [37], PVAc bağlayıcılı Si/grafit anot kompozisyonlarının sentezinde 2 saatlik manyetik karıştırma sonrası 2 saatlik ultrasonik karıştırma uygulamıştır. Benzer şekilde Zhang vd. [38], Li-iyon pil anotlarında yüksek dispersiyon elde edebilmek amacıyla 80 °C sıcaklıkta 24 saatlik fırın kurutma işlemi tercih etmiştir. Bu çalışmalar ışığında, kullanılan süre ve sıcaklık parametreleri literatüre dayalı olarak optimize edilmiştir. İki ayrı cam kaba konulan bulamaç karışımlara 10 ml deiyonize su ilave edilerek IKA C-MAG HS7 manyetik karıştırıcısında 2 saat karıştırılmıştır. Bunu, daha iyi bir dispersiyon elde etmek için HIELSCHER UP400St ultrasonik karıştırıcısında ilave iki saat karıştırma takip etmiştir. İlgili bulamaçlar daha sonra MSK-AFA-II-VC film kaplayıcısında mikrometre olarak ayarlanabilir EQ-Se-KTQ-250 film aplikatörü kullanılarak 60 µm (mikron) kalınlığında bakır folyo üzerine kaplanarak Grafit bazlı ve Süper P bazlı olma üzere iki adet farklı elektrot elde edilmiştir. İlgili elektrotlar 80 °C sıcaklıktaki Thermo Heraeus UT6060 fırınında 24 saat kurutulduktan sonra Gelon GN-MR100H haddeleme cihazında ilgili tüm elektrotlar %10 oranında haddeleme işlemine tabi tutulmuştur. Hazırlanan farklı elektrotlar daha sonra düğme pilinin montajı için MSK-T-10 disk kesme aleti ile kesilmiştir. Üretilen anot elektrotları, elektrokimyasal testler için Li metaline karşı yarım-hücre konfigürasyonunda yapılandırılmıştır. İlgili düğme pilin montajı şu aşamalardan oluşmaktadır: negatif (–) bir kasanın (case), bir ara parçanın (spacer), bir yayın (spring), lityum metalin, bir polipropilen bazlı ayırıcının (seperatör) (Celgard 2400), bünyesinde 50/50 etilen karbonat ve dietil karbonat (EC/DEC) karışımı içinde 1,0 Molariteli (M) lityum hekzaflorofosfat (LiPF₆) tuzu olan 1 mikrolitrelik geleneksel elektrolit ve daha önce sentezlenmiş ilgili elektrotların herhangi birinin seçilip üst üste yerleştirilerek pozitif (+) kasa ile kapatılması şeklindedir. İlgili düğme (coin) tipi yarım hücreli piller daha sonra argon gazıyla doldurulmuş MBraun MB10 Compact eldivenli kabinde (glove-box) MSK-110 pil kapatma aleti (punching tool) kullanılarak kapatılmıştır.

İyon blokajlı hücreler ile Grafit ve Süper P anot elektrotların elektronik iletkenlik değerleri, elektron blokajlı hücreler ile ise ilgili elektrotların iyonik iletkenlikleri tespit edilmiştir. Elektronik ve iyonik iletkenlik değerlerinin tespiti için Grafit ve Süper P olmak üzere iki adet anot elektrotları aşağıdaki yöntemlerle hazırlanmıştır. Grafit elektrotu ağırlıkça %90 grafit aktif madde numunesi, %5 PVAc bağlayıcısı ve %5 Süper P iletken karbon katkı maddesi olarak hazırlanmıştır. Böylece 7,2 gram Grafit aktif madde numunesi, 0,4 gram PVAc ve 0,4 gram iletken karbonun bir cam şişe içerisinde tartılmasıyla toplam 8 gramlık 1. bulamaç hazırlanmıştır. Süper P elektrotu ise ağırlıkça %95 Süper P aktif madde numunesi ve %5 PVAc bağlayıcı olarak hazırlanmıştır. Böylece 7,6 gram Süper P aktif madde numunesi ve 0,4 gram PVAc'nin bir cam şişe içerisinde tartılmasıyla toplam 8 gramlık 2. bulamaç hazırlanmıştır. İki ayrı cam kaba konulan bulamaç karışımlara 10 ml deiyonize su ilave edilerek manyetik karıştırıcısında 2 saat karıştırıldıktan sonra daha iyi bir dispersiyon elde etmek için ultrasonik karıştırıcısında ilave iki saat daha karıştırılmıştır. İlgili bulamaçlar daha sonra film kaplayıcısında film aplikatörü kullanılarak cam altlık üzerine 1 mm kalınlığında olacak şekilde kaplanarak Grafit bazlı ve Süper P bazlı olmak üzere iki adet farklı elektrotlar elde edilmiştir. İlgili elektrotlar, cam altlık ve kaplanmış elektrotun arasından tıraş bıçağı ile ayrılarak esnek (free-standing) yapısında katman/tabaka/film haline getirilmiştir. İlgili elektrotlar 80 °C sıcaklıktaki fırınında 24 saat kurutulduktan sonra swagelok tipi pil kabına yerleştirilmesi için disk kesme aleti ile yüzey alanı 2 cm² olarak kesilmiştir. 1 mm kalınlığında ve 2 cm² yüzey alanlı elektrotların her birinin her iki tarafına bakır folyolar

yerleştirilerek iyon blokajlı hücreler imal edilmiştir. Böylece swagelok tipi pil kabının içindeki iyon blokajlı hücreler, Bakır folyo | Grafit veya Süper P elektrotu | Bakır folyo konfigürasyonunda yapılandırılmıştır.

İyonik iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında kullanılacak LiFePO₄ katmanı ise aşağıdaki yöntemlerle hazırlanmıştır. LiFePO₄ katmanı ağrılıka %95 LiFePO₄ madde numunesi ve %5 PVAc bağlayıcısı olacak şekilde hazırlanmıştır. Böylece 7,6 gram LiFePO₄ madde numunesi ve 0,4 gram PVAc'in bir cam şişe içerisinde tartılmasıyla toplam 8 gramlık bulamaç hazırlanmıştır. Cam kaba konulan bulamaç karışıma 10 ml deiyonize su ilave edilerek manyetik karıştırıcısında 2 saat karıştırıldıktan sonra daha iyi bir dispersiyon elde etmek için ultrasonik karıştırıcısında ilave iki saat daha karıştırılmıştır. İlgili bulamaçlar daha sonra film kaplayıcısında film aplikatörü kullanılarak cam altlık üzerine 1 mm kalınlığında olacak şekilde kaplanarak LiFePO₄ katmanı elde edilmiştir. İlgili katman, cam altlık ve kaplanmış katman arasından tıraş bıçağı ile ayrılarak esnek yapıya kavuşturulmuştur. İlgili katman 80 C sıcaklıktaki fırınında 24 saat kurutulduktan sonra swagelok tipi pil kabına yerleştirilmesi için disk kesme aleti ile yüzey alanı 2 cm² olarak kesilmiştir. Bu hücrede, Lityum iyon kaynağı/rezervuarı olması amacıyla Lityum metal folyosu kullanılmıştır. Swagelok tipi pil kabındaki elektron blokajlı hücreler, Bakır folyo | Lityum folyo | LiFePO₄ katmanı | Grafit veya Süper P elektrotu | LiFePO₄ katmanı | Lityum folyo | Bakır folyo konfigürasyonunda yapılandırılmıştır. Lityum metalinin ortamdaki nem ve oksijenden olumsuz etkilenen doğası nedeniyle elektron blokajlı hücreler, argon gazıyla doldurulmuş eldivenli kabinin içinde yapılandırılarak swagelok pil kabıyla kapatılmıştır.

Bu çalışmalarda elektrot üretiminde kullanılan malzemelerin karakterizasyonuna yönelik kapsamlı bir yaklaşım benimsenmiştir. Morfolojik inceleme için Philips XL 30 SFEG SEM kullanılmıştır. SEM, malzemelerin yüzey yapılarını ve topografyasını mikro ölçekte

gözlemlemek için önemli bir araçtır. İlgili teknik, elektrokimyasal performansını ve yapısal bütünlüğünü anlamak için çok önemli olan elektrot yüzeyinin ayrıntılarını ortaya çıkaran yüksek çözünürlüklü görüntüler sağlamaktadır [39]. Elektrot malzemeleri içindeki element bileşimi ve dağılımı, EDX analizi kullanılarak belirlenmiştir. Bu analiz Rigaku EDXRF cihazı kullanılarak yapılmıştır. EDX, rnek (sample) mevcut olan elementlerin tanımlanmasına ve miktarının belirlenmesine olanak tanıyan gcl bir element analizi tekniğidir ve elektrot malzemelerinin homojenliğini ve sağlığını anlamak için özellikle yararlıdır [40]. Optik temas açısını ölçen OCA 15EC gonyometre cihazı kullanılarak farklı anot elektrotlarında ıslanabilirliğin nasıl değiştiği araştırılmıştır. Hazırlanan elektrotlara deiyonize su kullanılarak oda sıcaklığında ıslanabilirlik testleri uygulanmıştır.

Elektrokimyasal analiz kısmında farklı elektrot malzemelerine sahip yarı hücreli pillerin tipik deşarj/şarj eğrileri (discharge/charge curve), kapasite değişim (rate) performansı ve çevrim (döngü, cycle) performansı gibi elektrokimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. İlgili elektrotları içeren yarı hücreler için deşarj-şarj akımları ölçülmüş ve şu şekilde bulunmuştur: 0,1 C değeri 0,33 mA/g'ye, 0,2 C değeri 0,66 mA/g'ye, 0,5 C değeri 1,65 mA/g'ye, 1 C değeri 3,3 mA/g'ye ve 2 C değeri ise 6,6 mA/g'ye karşılık gelmektedir. Bu testler, ilgili yarı hücrelerin karřılařtırılmalđ analizinde tutarlılık ve güvenilirlik sağlayan aynı test koşulları altında MTI BST8-MA pil analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Test prosedürü, Li/Li⁺ya karşı 0,01 V ila 2,5 V potansiyel aralığında sabit bir akım yoğunluğunda toplam döngü sayısı 200 olarak ayarlanarak titizlikle yürütülen bir galvanostatik deşarj-şarj işlemini içermektedir. Bu yöntem, pilin çeşitli yük koşulları altında kapasitesini ve stabilitesini belirlemek için çok önemlidir [41]. Bu testlere ek olarak Döngüsel Voltmetri (CV) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) dahil olmak üzere elektrokimyasal karakterizasyon yöntemleri de kullanılmıştır.

Tablo 1. Malzemeler ve zellikleri (Materials and specs)

Malzemeler	zellikleri
Grafit	Yapay Grafit Tozu (NCZ-MT-119/24, Nanochemazone, Partikül ebatı: 1 ile 5 m): BET (Brunauer, Emmett ve Teller) yüzey alanı 20 m ² /g olan NCZ-MT-119/24 varyantı Grafit bazlı elektrot çalışmalarında anot aktif malzemesi olarak kullanılmıştır.
PVAc	Suda zneabilen bağlayıcı olarak; Smart Kimya'dan Polivinil asetat (PVAc) kullanılmıştır. İlgili bağlayıcı; evre dostu ve düşük maliyetli olması, suda çözünebilirliği ve geleneksel PVdF bağlayıcısına alternatif olma potansiyeli nedeniyle seçilmiştir. PVAc, Grafit ve Süper P bazlı elektrotlarda bağlayıcı malzemesi olarak kullanılmıştır.
Süper P	Süper P iletken karbon siyahı (Imerys, Partikül ebatı: 40 nm ve BET yüzey alanı: 62 m ² /g) [28]. İletken bir katkı maddesi olarak kullanılan Imerys'in Süper P'si, yüksek iletkenliğiyle bilinen bir karbon siyahı formudur. Bu, pilin genel verimliliği için çok önemli olan elektrotun elektron taşıma (elektronik iletkenlik) yeteneklerini artırmaktadır [29]. İlgili malzeme, Süper P bazlı elektrot çalışmalarında anot aktif malzemesi olarak kullanılırken Grafit bazlı elektrotta ise iletken katkılayıcı olarak kullanılmıştır.
Lityum metal	Lityum metal folyosu (Sigma Aldrich) pil yarı-hücresinde hem referans hem de karşı elektrot olarak kullanılmaktadır [30].
Elektrolit	Elektrolit olarak (Sigma Aldrich) bünyesinde 1,0 Molariteli (M) lityum hekzaflorofosfat (LiPF ₆) tuzu bulunan 50/50 etilen karbonat ve dietil karbonat (EC/DEC) karışımı kullanılmıştır.
Lityum Demir Fosfat	Lityum Demir Fosfat (LiFePO ₄) Tozu (NCZ-MN-183/20, Nanochemazone, Parçacık boyutu: 80 ila 100 nm): İyonik iletken ve elektronik yalıtkan özelliğindeki LiFePO ₄ , elektron blokajlı hücrelerde Grafit ve Süper P elektrotlarının her iki tarafına konularak ilgili elektrotların empedans analizleriyle iyonik iletkenlik değerlerinin tespiti amacıyla katman olarak kullanılmıştır.

Pil hücresindeki elektrot tepkimelerin dönüşümlü olup olmadığını ve elektrokimyasal redoks reaksiyonu hakkında bilgi edinmek için V1-V2 (Voltaj) aralığında belirli mV/s tarama hızı ile döngüsel voltametri ölçümü yapılmaktadır. Anodik (oksidasyon, yükseltgenme) bölgesinde görülen pik aktif malzemenin deşarj prosesini, katodik (redüksiyon, indirgenme) bölgesinde görülen pik ise ilgili malzemenin şarj prosesini göstermektedir. CV yöntemi ile elde edilen voltamogram grafiklerinde hücrenin akım-potansiyel ilişkisi incelenebilmektedir [42]. Empedans spektroskopisi yöntemi, pil hücresine sinüzoidal voltaj sinyali uygulayarak akım cevabını ölçmeyi içermektedir. Elde edilen verilerle hayali değerlerin gerçek değerlere bağlı olduğu Nyquist eğrileri oluşturulabilmektedir [43]. Nyquist eğrisi, genellikle bir yarım daireden ve onu takip eden düz bir çizgiden oluşmaktadır. Alternatif akıma karşı gösterilen toplam dirence empedans denilmekte olup Z ile temsil edilir ve birimi Ohm'dur (Ω). Z'nin Z_{real} veya Z' ile gösterilen kısmına gerçek direnç, Z_{img} veya Z'' ile gösterilen hayali (sanal) kısmına da reaktans denilmektedir. CV, pil hücrelerinin redoks özelliklerini incelemek için değerli bir teknik iken, EIS ilgili hücrelerin iç direnci ve yük transfer süreçleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlamaktadır [44]. CV ve EIS analizleri Gamry Reference 1000 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CV değerlendirmeleri 1,0 mV/sn tarama hızıyla 0,01–1,5 V voltaj aralığında yapılmıştır. Elektrotların elektriksel ve iyonik iletkenliklerinin tespitinde kullanılan parametrelerin tespiti de dahil olmak üzere ilgili tüm hücrelerin EIS bulguları 10 mV alternatif akım (AC) voltajı uygulanarak 100 mHz ile 100 kHz frekans aralığında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir.

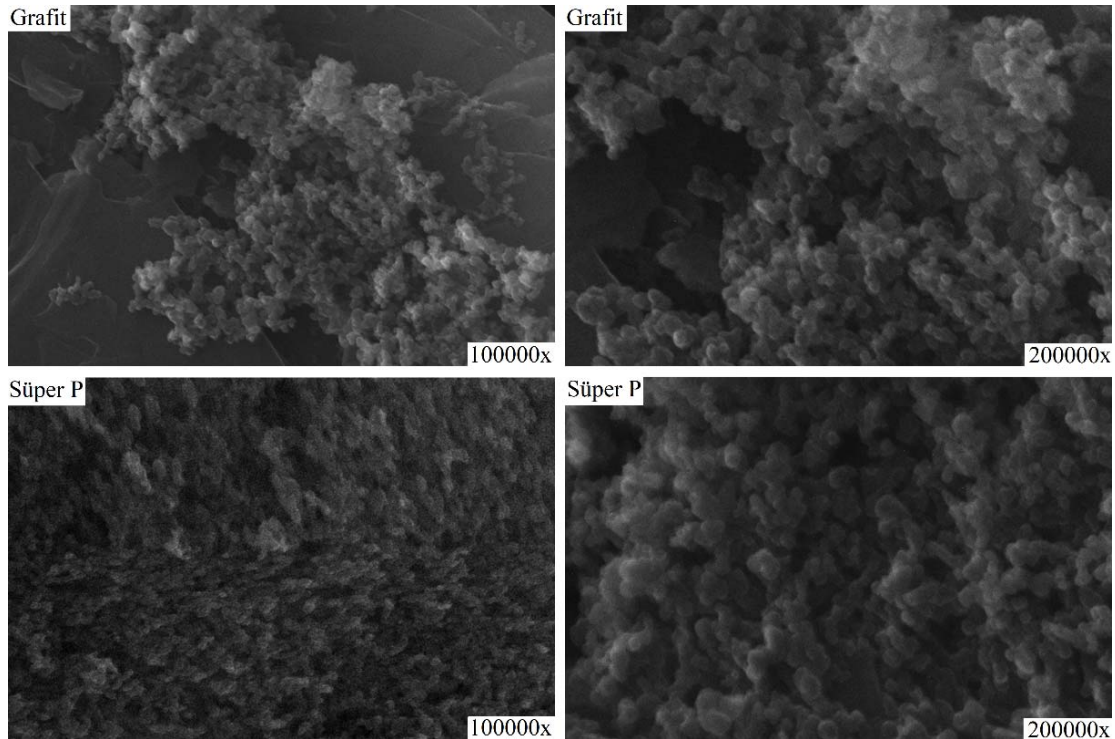
Bu yöntemlerin hepsi birlikte, ilgili yarı hücreli pillerin elektrokimyasal davranışı ve performans yetenekleri hakkında kapsamlı bir anlayış sunmaktadır. Genel olarak, bu gelişmiş karakterizasyon ve analiz teknikleri, elektrot malzemelerinin pil uygulamalarındaki performanslarını optimize etmek için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

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

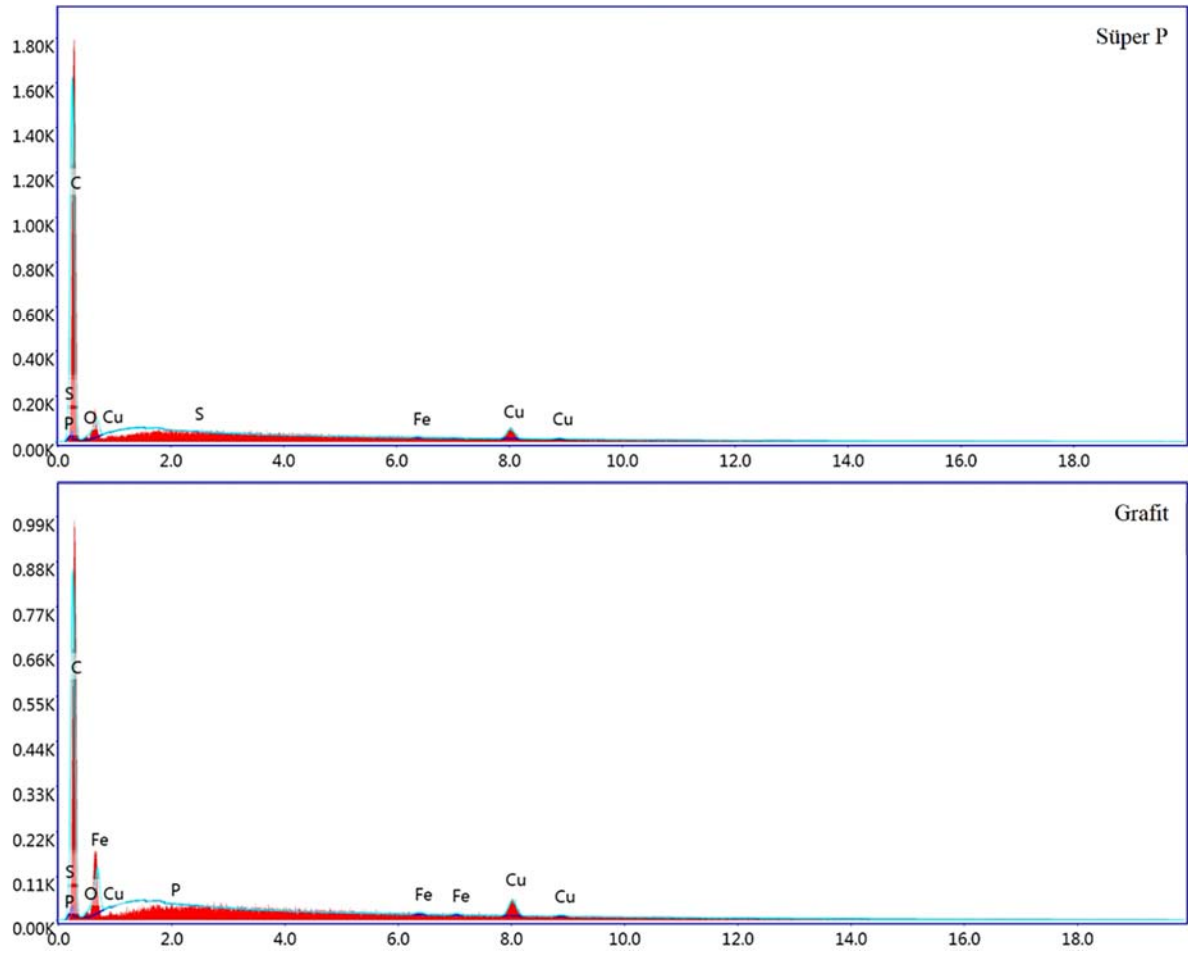
Bu alışma, lityum iyon pillerde kullanılmak üzere suda çözünür PVAc bağlayıcılı Süper P esaslı yeni bir yüksek kapasiteli anot aktif malzemesinin geliştirilmesine odaklanmıştır. Lityum-iyon pillerin anot elektrotları, PVAc bağlayıcısıyla bulamaç karıştırma prosedürü kullanılarak Grafit ve Süper P bazlı olacak şekilde imal edilmiştir. Bu anotlar morfolojik değerlendirme için SEM ve EDX gibi iki farklı yöntemle kapsamlı bir karakterizasyona tabi tutulmuştur.

şekil 1'de gösterildiği gibi SEM görüntüleri, ilgili anot elektrotlarının morfolojisi hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır. İlgili elektrotların SEM görüntüleri, numunelerin morfolojisinde fark edilir bir heterojen görünümün olmadığını göstermektedir. 100 000x olan daha düşük büyütmede gözlemlendiğinde, elektrotların yüzeylerinin düzgün olduğu açıktır. Bu düzgünlük, aktif malzemenin elektrot alt tabakası (substrate) olan bakır folyo üzerine uygulanmasını içeren kaplama işleminin etkili bir şekilde yürütüldüğünü göstermektedir. 200 000x olan daha yüksek büyütme altında incelendiğinde görüntüler elektrot yapısının daha ayrıntılı bir görünümünü sunmaktadır. Standart grafit bazlı elektrot olan birinci elektrotun karakteristik grafit yapısını koruduğu görülmektedir. Bu yapı, pilin çalışması sırasında verimli iyon taşınmasına izin verdiği için çok önemlidir. Diğer elektrotta, SEM görüntüsü Süper P partiküllerinin elektrot yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Bu homojen dağılım önemlidir çünkü Süper P'nin elektrot boyunca eşit şekilde dağılmasını sağlamakta ve potansiyel olarak pilin genel elektrokimyasal performansını artırmaktadır. Grafit ve Süper P'nin elektrot yapısı içindeki düzgün dağılımı, elektrot üretim işleminde kullanılan etkili karıştırma ve kaplama tekniklerine bağlanabilmektedir.

EDX analizi, şekil 2 ve Tablo 2'de gösterildiği gibi ilgili anotların ağırlıkça karışlaştırılmal elementel bileşimini sağlamıştır. EDX, SEM ile birlikte kullanılan bir kimyasal mikroanaliz tekniğidir. Bu yöntemde element bileşimini karakterize etmek için, elektron ışını bombardımanı sırasında numuneden yayılan X ışınları tespit



şekil 1. Anotların SEM görüntüleri (SEM images of anodes)



Şekil 2. Anotların EDX sonuçları (EDX results of anodes)

Tablo 2. Anotlardaki elementlerin ağırlıkça oranları (Weight ratios of elements in the anodes)

Süper P			Grafit	
Element	Ağırlık (%)	Atomik (%)	Ağırlık (%)	Atomik (%)
C	94,73	97,11	90,31	93,96
O	3,86	2,62	7,66	5,65
P	0,01	0,00	0,00	0,00
S	0,01	0,00	0,01	0,00
Fe	0,29	0,09	0,17	0,05
Cu	1,10	0,18	1,85	0,34

edilmektedir. Görüldüğü gibi, Süper P bazlı anot öncelikle yüksek bir Karbon (C) içeriğinden (ağırlıkça %94,73) ve ardından daha küçük bir oranda Oksijenden (O) (ağırlıkça %3,86) oluşmaktadır. Fosfor (P) (%0,01) ve Demir (Fe) (%0,29) gibi elementler bu anotta neredeyse yok denecek kadar azdır. Buna karşılık, Grafit anotu, sırasıyla C içeriğinde azalma (ağırlıkça %90,31) ve O içeriğinde artış (ağırlıkça %7,66) sergilemektedir.

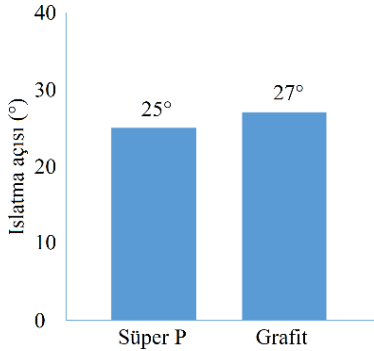
Tablo 2’de Fosfor (P) (%0,01) ve Demir (Fe) (%0,17) gibi elementler bu anotta da neredeyse yok denecek kadar azdır. Kükürt (S) içeriği (ağırlıkça %0,01 ve %0,01) ve Bakır (Cu) içeriği (ağırlıkça %1,10 ve %1,85) tüm anotlarda sırasıyla çok düşük kalmaktadır.

EDX analizi, Süper P anotun grafit bazlı olana kıyasla karbon çokluğu açısından farklı özellik sunduğunu göstermektedir.

Süper P’nin kimyasal bileşimindeki bu değişiklik ise elektrokimyasal performansı olumlu etkileyebilmektedir.

Bu çalışmada elektrot performansı üzerindeki bağlayıcı etkisini doğrudan izole eden bir kontrol grubu oluşturulmamıştır. Ancak PVAc’nin seçilmesinde, çevre dostu oluşu, düşük maliyeti ve suda çözünübilirliği gibi özelliklerinin yanı sıra, farklı bağlayıcılarla (PVAc, PVA, CMC/SBR, PVdF) hazırlanan grafit anotların karşılaştırmalı elektrokimyasal analizlerinin yer aldığı önceki bir çalışmanın [45] deneysel çıktıları esas alınmıştır. Bu kapsamda PVAc, geleneksel bağlayıcılara benzer performans sergileyerek işlevsel bir alternatif olarak değerlendirilmiştir. Sıvıların katıların yüzeyinde oluşturduğu ıslatma açısı, ilgili katının kullanılan sıvı ile ıslatma davranışını göstermektedir [46]. Bağlayıcı ile elektrot ıslatılabilirliği arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için hazırlanan elektrotlar üzerinde

ıslatma testleri gerçekleştirilmiştir. İlgili test, elektrot optimizasyonunda PVAc bağlayıcıya sahip anot elektrotlarının elektrolit ıslatma oranının ölçülmesini sağlamaktadır. Şekil 3'te, ilgili bağlayıcıya sahip anot elektrotlarının ıslatılabilirliğindeki değişiklikleri gösterilmektedir. Süper P elektrotunda 25° Grafit'te ise 27° ile ilgili sulu bağlayıcıya sahip anot elektrotlarının ıslatılabilirliğinde önemli bir değişiklik olmadığı gösterilmiştir. Hazırlanan anotlarda kullanılan ilgili bağlayıcının suda çözünürlüğü, ıslatma yeteneğinde önemli bir artışa neden olmuştur. Sonuçlar ayrıca, bu çalışma kapsamındaki elektrotlar arasında Süper P elektrotunun daha düşük ıslatma açısıyla daha yüksek elektrolit ıslatma oranını sağladığını göstermektedir.

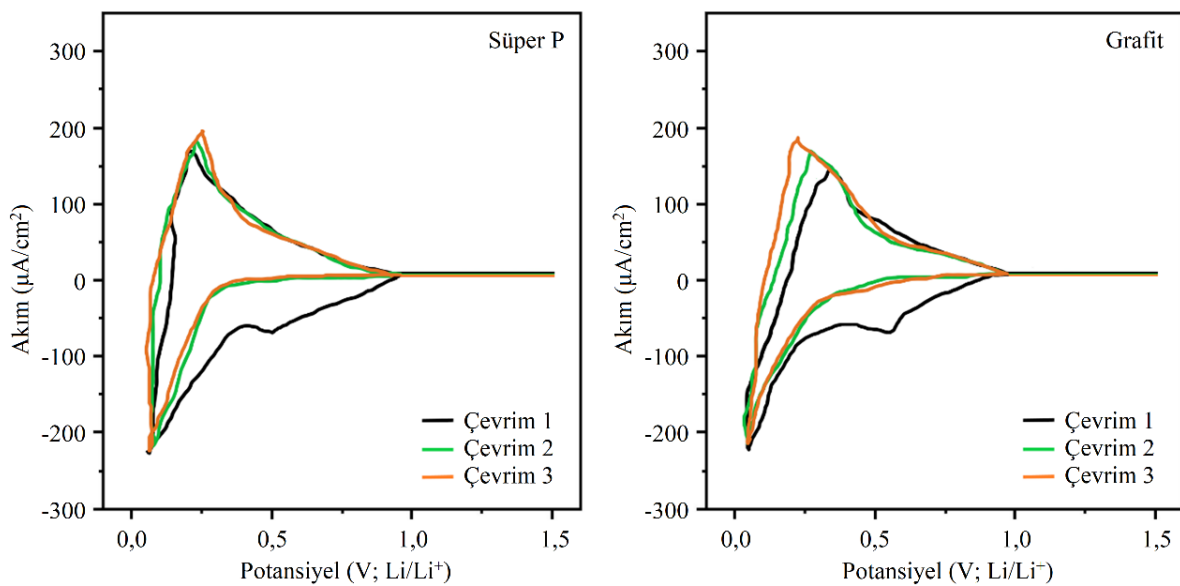


Şekil 3. Anotların ıslatma açıları (Wetting angles of anodes).

Şekil 4'teki CV deneylerinde, ilgili anotlara sahip Li^+ iyonlarının elektrokimyasal davranışı, 1,0 mV/s tarama hızıyla 0,01–1,5 V voltaj aralığında değerlendirilmiştir. İlgili anotlar için CV eğrilerindeki iki belirgin redoks tepe noktası interkalasyon/deinterkalasyon sürecini göstermektedir. Li^+ iyonları, CV eğrilerinde gösterildiği gibi ilgili anotlara pürüzsüz bir şekilde kolaylıkla girip çıkabilmektedir. Bununla birlikte, CV eğrisinde görülen 0,58–0,62 V aralığındaki ilk çevrim katodik tepesi, SEI film oluşumunu işaret etmektedir. Bu film, sonraki döngülerde kapasite tutulumunu etkileyebilecek şekilde elektrot yüzeyini kaplayarak iyon transferinde zayıflamalara neden olabilir. Süper P ve Grafit bazlı anotlar için anodik taramasında Li^+ iyonlarının deinterkalasyon (ekstraksiyon) voltaj değerleri farklı

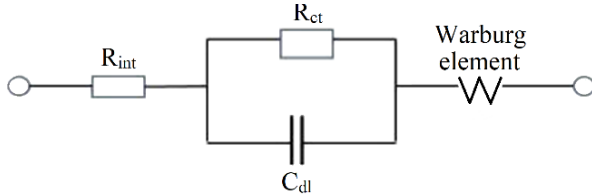
çevrimlerde sırasıyla 0,21–0,27 ve 0,23–0,32 V arasında değişir. Bu anodik tepelerin çevrimler ilerledikçe potansiyel olarak sola (daha düşük voltajlara) kayması, sistemdeki polarizasyonun azaldığını ve iyon transfer kinetiklerinin iyileştiğini göstermektedir [47]. Grafit anot özelinde, ilk çevrimlerde SEI tabakasının oluşumu ve elektrot-yüzey etkileşimlerinin stabilizasyonu birlikte, sonraki döngülerde Li^+ iyonlarının deinterkalasyon işlemi daha düşük enerji bariyerinde gerçekleşebilmekte, bu da anodik tepenin sola kaymasına neden olmaktadır. Süper P anot ise daha yüksek BET yüzey alanı ($62 \text{ m}^2/\text{g}$), daha düşük partikül boyutu ($\sim 40 \text{ nm}$) ve daha yüksek elektrik iletkenliği ($64,26 \text{ S/cm}$) gibi fiziksel avantajlara sahip olduğundan, Li^+ difüzyonu ve yük transferi daha verimli gerçekleşmekte, dolayısıyla anodik pik konumu çevrimlerle daha az değişmekte ve daha stabil kalmaktadır. Bu da Süper P anotun daha düşük polarizasyon ile çalıştığını ve elektrokimyasal reversibilitesinin daha güçlü olduğunu göstermektedir. Ayrıca, elektrotlar arasında oluşan SEI tabakasının bileşim ve yapısal farklılıkları da pik konumlarının kaymasına katkı sağlayabilmektedir. Süper P'deki karbon yüzeyinin farklı kimyasal etkileşimleri, daha kararlı ve ince SEI katmanları oluşumuna olanak tanıyarak Li^+ iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon süreçlerini daha düşük overpotential ile gerçekleştirmesini sağlar. Bu bağlamda, polarizasyon davranışları farklı anot malzemelerinin yüzey morfolojisi, elektrik iletkenliği ve iyon difüzyon yolları ile doğrudan ilişkilidir. Katodik taramasında Li^+ iyonlarının interkalasyon (eklenme, insertion) voltaj değerleri sırasıyla 0,14 ve 0,18 V'dur. Ayrıca, Katı Elektrolit Arayüzey/Arafaz (Solid Electrolyte Interphase, SEI) film oluşumlarıyla ilişkili büyük tepeler, ilgili anotlar için sırasıyla yaklaşık 0,58 ve 0,62 V'da birinci çevrim katodik taramasında gözlemlenmektedir. Pillerin ilk şarj/deşarj döngüsü sırasında anot elektrotu yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon sonucu elektrolitte kullanılan tuzlar ve Li^+ iyonları içeren SEI koruyucu katmanı (tabaka, film) oluşmaktadır [48]. İlgili anotlarda güçlü ve örtüşen deinterkalasyon ve interkalasyon tepeleri görülebilmekte olup ilgili durum iyi bir dönüşümlülüğü (tersinirliği, reversibility, tekrar şarj-deşarj edilebilirliği) göstermektedir.

Elektrot malzemelerinin arayüz özellikleri, direnç, kapasitans, elektronik/iyonik iletkenlikleri ve SEI film (katmanı) oluşumu gibi elektrokimyasal davranış özellikleri EIS yardımıyla incelenebilmektedir [49]. Elektrotların elektrokimyasal davranışını



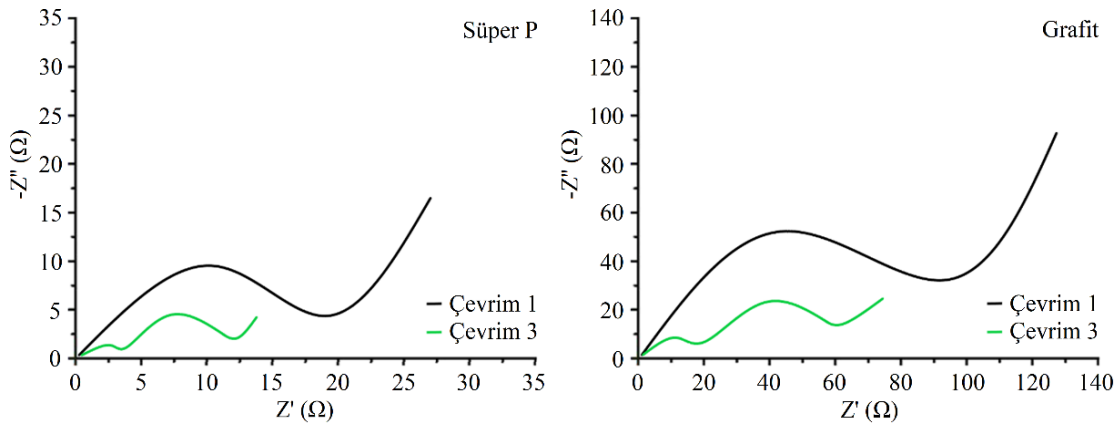
Şekil 4. Anotların döngüsel voltamogramları (Cyclic voltammograms of anodes)

daha derinlemesine anlamak amacıyla EIS analizi uygulanmış ve hücre iç direnci (R_{int}), yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift katman kapasitansı (C_{dl}) gibi parametreler hesaplanmıştır. Empedans spektroskopisi elektrokimyasal sistemleri incelemek için etkili bir tekniktir ve deneysel empedans spektrumuna karşılık gelen eşdeğer devre elemanları kullanılarak modellenenmektedir. Şekil 5'te çalışma kapsamında EIS ölçümleri için kullanılan ve Randles tarafından da önerilen batarya hücre eşdeğer devre modeli mevcuttur. Bu modelde R_{int} ; pil hücresinin iç direnci, R_{ct} ; yük transfer direnci, C_{dl} ; çift katman pseudokapasitesi ve Warburg Elementi ise katı hal difüzyon elemanıdır [50]. R_{int} , R_{ct} , C_{dl} Warburg element



Şekil 5. Pil hücre modelinin eşdeğer devresi (Equivalent circuit of battery cell model).

Şekil 6'da, Süper P ve Grafit bazlı elektrotların ilk ve 3. çevrimlerden sonraki empedans spektroskopisi Nyquist eğrileri şeklinde gösterilmektedir. Tüm elektrotların başlangıç çevrimlerindeki grafiklerdeki çizgilerde, elektrokimyasal kinetik ve difüzyon süreçlerini gösteren bir kuyruk ve yarım daire bulunmaktadır. Tablo 3'te ilgili anotların farklı çevrimlerdeki empedans parametreleri verilmiştir. Başlangıç çevrimlerine ait bulgular, Süper P esaslı anotlu hücrenin, Grafit esaslı anotlu hücreye göre sırasıyla 1,32 Ω ve 1,47 Ω ile daha düşük hücre iç direncine sahip olduğunu göstermektedir. Süper P elektrotu, başlangıç çevrimleri içerisinde 127,3 Ω ile en düşük yük transfer direncine sahipken, bunu 136,5 Ω ile Grafit elektrotu takip etmektedir. Başlangıç çevrimlerde Süper P anotun kapasitansının Grafit anotdan daha yüksek olduğunu gösterecek şekilde anotların çift katmanlı pseudokapasitesi sırasıyla $5,29 \times 10^{-6}$ F ve $5,04 \times 10^{-6}$ F olarak bulunmuştur.



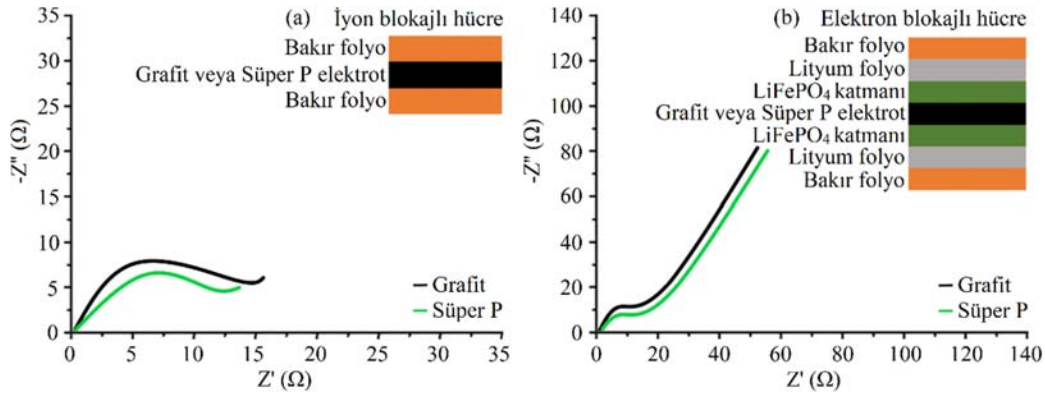
Şekil 6. Anotların Nyquist eğrileri (Nyquist plots of anodes)

Tablo 3. Anotların empedans parametreleri (Impedance parameters of anodes)

Elektrot	Parametre	Çevrim 1	Çevrim 3
Süper P	R_{int} (Ω)	1,32	1,59
	R_{ct} (Ω)	127,3	125,6
	C_{dl} (F)	$5,29 \times 10^{-6}$	$5,33 \times 10^{-6}$
Grafit	R_{int} (Ω)	1,47	2,05
	R_{ct} (Ω)	136,5	133,7
	C_{dl} (F)	$5,04 \times 10^{-6}$	$5,11 \times 10^{-6}$

Şekil 6'da görüldüğü üzere 3'üncü döngüden sonra her iki hücrede de iki yarım daire oluşmuş, yüksek frekans bölgesindeki küçük yarım daire SEI katmanının oluşumuna işaret etmiştir. Bu yapı başlangıçta koruyucu bir rol oynasa da, çevrim sayısının artmasıyla birlikte SEI kalınlaşması ve iç direnç artışı gözlemlenmiştir (Tablo 3), bu da kapasite kaybında rol oynamaktadır. Bu yapısal farklılıkları değerlendirmek amacıyla uygulanan Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizinde; Süper P ve Grafit anotlara ait hücre iç dirençleri (R_{int}) sırasıyla 1,59 Ω ve 2,05 Ω ; yük transfer dirençleri (R_{ct}) 125,6 Ω ve 133,7 Ω ; çift katmanlı kapasitansları (C_{dl}) ise $5,33 \times 10^{-6}$ F ve $5,11 \times 10^{-6}$ F olarak ölçülmüştür. Bu farklılıkların temelinde Süper P'nin fiziksel özellikleri yatmaktadır. Yaklaşık 40 nm'lik partikül boyutu sayesinde Süper P, 1-5 μ m aralığında parçacıklara sahip Grafit'e göre çok daha küçük yapıdır. Daha küçük partiküller, iyonların yüzeye erişimini kolaylaştırarak hızlı kinetik reaksiyonları teşvik eder. Ayrıca Süper P'nin 62 m²/g olan BET yüzey alanı, Grafit'in 20 m²/g değerine kıyasla çok daha yüksektir. Bu durum, elektrolit ile daha geniş bir etkileşim yüzeyi sağlayarak hem yük transferini hızlandırmakta hem de kapasitansı artırmaktadır. Öte yandan, anot bileşiminde %95 oranında aktif malzeme içeren Süper P elektrot, %90 oranında aktif malzeme içeren Grafit anoda göre daha yüksek aktif yüzey alanı sunarak kapasiteyi olumlu yönde etkilemiştir. Süper P'nin 64,26 S/cm elektriksel iletkenliği de, 50,23 S/cm iletkenliğe sahip Grafit'e göre daha yüksek olup [51], bu fark R_{int} değerlerine de yansımıştır. EIS verileri ışığında, Süper P anotun hem ilk hem de sonraki döngülerde daha düşük R_{ct} ve daha yüksek C_{dl} değerleriyle üstün kapasitif davranış sergilediği açıkça görülmektedir. Bu özellikler, Süper P hücresinin yüksek enerji kapasitesine ulaşmasını sağlamakta, deşarj/şarj eğrileri, kapasite değişim eğrileri ve çevrim performanslarında kendini göstermektedir.

Elektrotların elektriksel ve iyonik iletkenliklerinin tespitinde kullanılan EIS ölçümleri için Şekil 5'teki Randles'ın batarya hücre eşdeğer devre modeli kullanılmıştır. Şekil 7'deki hücrelerin empedans verilerinin Nyquist gösterimi bir yarı çember ve bir kuyruktan oluşmaktadır. Yarı çemberin reel eksenini kestiği yer hücrenin toplam ohmik direncini, düşük frekanslarda ortaya çıkan kuyruk kısmı ise Li^+



Şekil 7. Anotların (a) iyon blokajlı hücredeki ve (b) elektron blokajlı hücredeki Nyquist eğrileri (Nyquist plots of anodes in (a) ion-blocking cell and (b) electron-blocking cell).

Tablo 4. Hücrelerin empedans verilerinin fit analiz sonuçları (Fit analysis results of impedance data of cells)

Hücre	Elektrot	R_{int} (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)	R_w (Ω)
İyon blokajlı	Süper P	1,3	-	-	-
	Grafit	2,9	-	-	-
Elektron blokajlı	Süper P	1,5	18,9	$6,3 \times 10^{-3}$	155,3
	Grafit	3,1	20,3	$5,8 \times 10^{-3}$	227,5

iyonlarının elektrota doğru difüzyonundan kaynaklanan difüzyon direncini ifade etmektedir. Devre modelindeki C_{dl} ve R_{ct} değerleri, elektrot/elektrolit arayüzündeki yük transfer kinetiğini göstermektedir. R_{int} değeri, hücrenin toplam ohmik direncini ifade etmektedir. Warburg elementi ise elektrotlardaki iyon difüzyonunu göstermektedir. Tablo 4'te ilgili anotların farklı hücrelerdeki EIS ölçümlerinin empedans parametreleri verilmiştir.

Elektrotların iyonik ve elektronik iletkenlikleri Eş. 1 kullanılarak hesaplanıp sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir.

$$\sigma = (1/R)(l/a) \quad (1)$$

Burada R elektrotun direnci, l elektrotun kalınlığı ve a elektrotun alanıdır. Elektrotların, elektronik iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında R değerleri için iyon blokajlı hücrelerin ohmik direnci olan R_{int} değerleri kullanılırken; iyonik iletkenliklerinin hesaplanmasında ise elektron blokajlı hücrelerin Warburg iyon empedansı olan R_w değerleri kullanılmıştır.

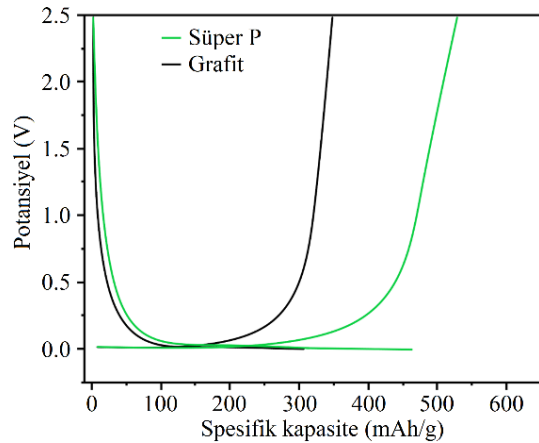
Tablo 5. Elektrotların elektronik ve iyonik iletkenlikleri (Electronic and ionic conductivities of electrodes)

Elektrot	Elektronik iletkenlik σ_e (S/cm)	İyonik iletkenlik σ_i (S/cm)
Süper P	3,8	$3,2 \times 10^{-2}$
Grafit	1,7	$2,1 \times 10^{-2}$

Süper P elektrotunun 3,8 S/cm'lik değeriyle 1,7 S/cm olan Grafit elektrotundan 2,1 S/cm daha yüksek elektronik iletkenliğine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Aynı şekilde Süper P elektrotunun $3,2 \times 10^{-2}$ S/cm'lik değeriyle $2,1 \times 10^{-2}$ S/cm olan Grafit elektrotundan $1,1 \times 10^{-2}$ S/cm daha yüksek iyonik iletkenliğine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Böylece, Süper P elektrotlu hücrenin Grafit elektrotlu hücreye göre elektrokimyasal performansındaki artışın diğer nedeninin de ilgili Süper P'li hücrenin Grafit'li hücreye göre yüksek elektronik ve iyonik iletkenliği olduğu gösterilmiştir.

Şekil 8'de 0,2 C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ilgili yarı hücreler için deşarj/şarj eğrileri gösterilmektedir. Farklı kapasitelerin

yanı sıra elektrotların tipik deşarj/şarj eğrileri, Li/Li⁺ya karşı 0,01–2,5 V arasındaki voltaj aralıklarında benzer bir plato göstermektedir. Ölçülen 200'üncü döngü deşarj/şarj kapasiteleri Süper P elektrotu için 534/486 mAh/g ve Grafit elektrotu için ise 337/311 mAh/g olarak bulunmuştur. İlgili yarı hücreler söz konusu olduğunda, deşarj için 534, 337 mAh/g ve şarj için 486, 311 mAh/g spesifik kapasiteler göstermektedir; bu da ilgili elektrotlar için sırasıyla %91 ve %92 başlangıç Coulomb verimliliğine karşılık gelmektedir. Değerler, Süper P anodu için enerji depolama kapasitesi ve verimlilik açısından umut verici bir başlangıca işaret etmektedir. Bu yüksek spesifik kapasite değerleri, Süper P anotun Grafit anottan daha fazla enerji depolayabildiğini ve nerdeyse eşdeğer Coulomb verimliliği sağladığını göstermektedir.

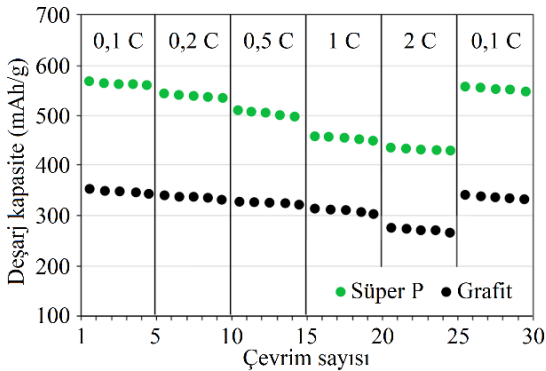


Şekil 8. Anotların deşarj/şarj eğrileri (Discharge/charge curves of anodes)

Şekil 9'da, ilgili anot elektrotlara sahip hücrelerin, SEI katmanı oluşması için 0,1 C'de gerçekleştirilen 3 deşarj/şarj döngüsü sonrasındaki kapasite değişim performansı (rate performance) ve geri kazanım kapasiteleri gösterilmektedir. Süper P anotun spesifik kapasiteleri 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C ve 2 C akım yoğunluklarında sırasıyla 587; 549; 503; 472 ve 435 mAh/g'dır. Süper P anotun akım

yoğunluğu tekrar 0,1 C'ye döndüğünde ise spesifik kapasitesi 576 mAh/g'ye kadar bir geri kazanım göstermektedir. Grafit elektrot için ilgili akım yoğunluklarında gözlemlenen spesifik kapasiteler ise sırasıyla 361; 342; 323, 311 ve 284 mAh/g'dır. Grafit anodun akım yoğunluğu tekrar 0,1 C'ye döndüğünde ise spesifik kapasitesi 352 mAh/g'ye kadar bir geri kazanım göstermektedir. Bu sonuçlar, iki elektrotun da daha yüksek akım yoğunluklarında strese maruz kaldıktan sonra kapasitelerini yeniden kazanma yeteneğini göstermektedir. Aynı zamanda Süper P anodun Grafit anottan daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğu ve değişen akım yükleri altında bile performans verimliliğini koruduğu görülebilmektedir. Bununla birlikte geri kazanım (recovery) değerleri, Süper P anodunun Grafit anodunu geride bırakan olağanüstü kapasite değişim performansının da göstergesidir.

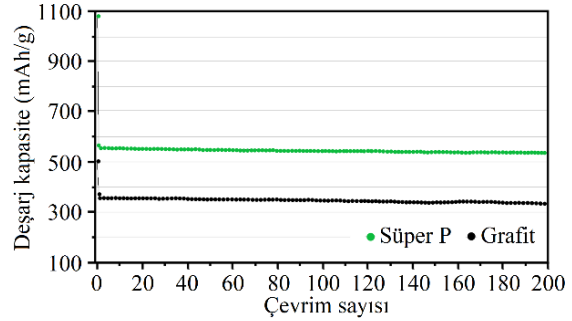
Şekil 10'da 0,01–2,5 V voltaj aralığında 0,2 C akım yoğunluğunda ilgili elektrotlar arasındaki döngü performansı karşılaştırılmaktadır. SEI katmanının oluşumu nedeniyle, başlangıç döngülerinde Süper P anodu için 1095 mAh/g ve Grafit anodu için 510 mAh/g olan deşarj kapasite değerleri sonraki döngülerde düşüş göstermiştir. 200 döngüden sonra, Süper P ve Grafit elektrotların elde edilen deşarj kapasiteleri sırasıyla 534 ve 337 mAh/g'dır. Süper P bazlı anottaki bu sonuç, grafitin teorik kapasitesine (372 mAh/g) göre ilgili elektrotun %43 daha fazla kapasite koruması/tutması (capacity retention) sağladığını göstermektedir. Süper P'nin elektrokimyasal reaksiyon mekanizması, Grafitte olduğu gibi Li^+ iyonlarının şarj-deşarj esnasında aktif malzemenin yapısına eklenmesi (interkalasyon) ve geri çıkmasına (deinterkalasyon) dayalıdır [52].



Şekil 9. Anotların kapasite değişim performansı (Rate performance of anodes)

Bu interkalasyon/ deinterkalasyon mekanizmasında, kapasite kayıplarının temel nedenleri olarak SEI (Solid Electrolyte Interphase) tabakasının zamanla kalınlaşması, iletkenlikte azalma ve bağlayıcı yapının kısmen bozulması öne çıkmaktadır. Özellikle ilk döngülerde gözlemlenen kapasite kaybı, elektrot yüzeyinde lityum iyonlarının elektrolit ile reaksiyonu sonucu oluşan SEI tabakasıyla ilişkilidir. Şekil 4'te görülen 0,58–0,62 V civarındaki katodik tepe, SEI oluşumunun göstergesidir. Bu tabaka her ne kadar iyon transferini düzenleyici bir bariyer oluştursa da, döngüler ilerledikçe kalınlaşarak iyon difüzyonunu kısıtlamakta ve kapasite kaybına yol açmaktadır. Ayrıca, bağlayıcı olarak kullanılan PVAc'nin elektrot boyunca yapıyı koruma kapasitesi sınırlı olabileceğinden, yüksek akım yoğunluklarında mikroskobik çatlaklara veya yapıya kayba neden olarak aktif malzeme-parçacık ayrışmalarını artırabilir. Bu durum da çevrimler ilerledikçe kapasite azalmasına katkıda bulunmaktadır. Ancak, SEM ve EDX analizlerinde bağlayıcı ve aktif malzeme arasında belirgin bir ayrışma tespit edilmemesi, PVAc'nin bağlayıcılık performansının belirli bir stabilite düzeyi sunduğunu göstermektedir. Grafitin parçacık boyutu 1-5 mikron ile parçacık boyutu 40 nanometre olan Süper P'den daha büyük olduğundan

ayrıca, Grafitin yüzey alanı 20 m²/g ile yüzey alanı 62 m²/g olan Süper P'den daha küçük olduğundan, Grafitli hücre, Süper P'li hücreye kıyasla daha düşük enerji kapasitesine sahip olmuştur. Ayrıca bünyesinde Süper P bazlı hücrede olduğu gibi %95 yerine %90 olarak daha az aktif malzeme içeren Grafitli hücre, Süper P'li hücreye kıyasla deşarj/şarj eğrilerinde, kapasite değişim ve çevrim performanslarında da görüleceği üzere kapasite kaybına uğramıştır.



Şekil 10. Anotların çevrim performansı (Cycling performance of anodes)

Araştırma kapsamındaki çalışmanın bulgularına bakıldığında, anot elektrotta bağlayıcı olarak PVAc'nin ve aktif malzeme olarak Süper P'nin kullanımı ilgili elektrotun elektrokimyasal performansını geliştirmiştir. SEM analizlerine göre her iki elektrot yapısındaki malzemeler homojen dağılım göstermektedir. Elektrokimyasal analizlerin kritik gözlemlerine göre özellikle ıslanabilirlik, empedans, deşarj/şarj eğrilerinde, kapasite değişim ve döngü performansı verilerinde açıkça görülen sonuç; Süper P anodun standart Grafit anotla karşılaştırıldığında üstün performansındır. Süper P bazlı anot elektrotu, hem ilk hem de sonraki döngülerde daha yüksek spesifik kapasite değerleri sergilemenin yanı sıra kapasite değişim performanslarında da dikkate değer bir esneklik göstermektedir. Bu bulgular, PVAc bağlayıcılı Süper P anodunun iyileştirilmiş elektrokimyasal performansını vurgulamaktadır ve bu da ilgili elektrotu geleneksel grafit bazlı elektrodla kıyasla lityum iyon pil uygulamaları için daha enerji yoğun ve verimli bir opsiyon haline getirmektedir. Bu çalışmada kullanılan potansiyostat-galvanostat sistemleri, yarı hücre düzenğinde spesifik anot elektrot performansını hücre bazında değerlendirir. Bu sistemler; kapasite, döngü ömrü gibi elektrokimyasal performans parametrelerini elektrot bileşenlerinin bireysel katkılarından bağımsız olarak bütüncül olarak ölçmektedir [53, 54]. Grafit içeren elektrot bileşiminde, Süper P katkısı yalnızca %5 oranında iletken katkılayıcı olarak bulunmakta ve aktif malzeme olarak değerlendirilmemektedir. Diğer yandan Süper P esaslı anot elektrot, %95 oranında aktif malzeme olarak Süper P içermekte ve herhangi bir ek iletken katkı içermemektedir. Bu bağlamda, Süper P'nin kapasite katkısı, sadece iletken katkılayıcı olarak kullanıldığı grafit elektrotla değil, aynı zamanda aktif malzeme olarak değerlendirildiği kendi elektrodundaki performansı ile karşılaştırılmıştır. Nitekim benzer üretim koşullarında ve aynı bağlayıcı oranında (PVAc %5) sentezlenen bu iki elektrotun karşılaştırılması, Süper P'nin elektrokimyasal kapasiteye aktif malzeme olarak anlamlı bir katkı sunduğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle, kapasite farklılıklarının esas nedeni, Süper P'nin elektrot yapısındaki aktif rolüdür. Ayrıca, literatürde Süper P'nin düşük potansiyel aralıklarında belirli düzeyde kapasiteye sahip olduğu, ancak bu katkının genellikle katkılayıcı seviyede kaldığı belirtilmiştir [52]. Bu çalışmada Süper P'nin %95 oranında kullanılması, geleneksel katkılayıcı rolünün ötesinde aktif bir işlev üstlendiğini göstermektedir. Kullanılan karakterizasyon yöntemleri (EDX, SEM, EIS, CV) ile Süper P'nin homojen dağılımı, düşük yük transfer direnci, yüksek kapasitans ve çevrimsel kararlılık gibi özellikleri, bu materyalin yalnızca katkılayıcı değil aynı zamanda yüksek verimli aktif anot malzemesi olduğunu ortaya koymuştur.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışma, modern enerji depolama teknolojilerinin önemli bileşenleri olan lityum iyon piller için geleneksel Grafit malzemesine göre daha yüksek kapasiteli, suda çözünür polivinil asetat bağlayıcılı ve Süper P bazlı yeni bir anot aktif malzemesi geliştirmek üzere iddialı bir araştırmadır. Titiz bir bulamaç karıştırma prosedürü kullanılarak, Grafit ve Süper P aktif malzemelerinden oluşan farklı anotlar, ilgili malzemelerin en iyi özelliklerinden faydalanılması ve özelliklerinin karşılaştırılması hedeflenerek tasarlanmıştır. İlgili anotlar, çeşitli malzeme karakterizasyonu ve elektrokimyasal analizler gibi gelişmiş analitik tekniklerin kullanıldığı sıkı bir değerlendirme süreçlerinden geçmiştir. Bu yaklaşım, yalnızca ilgili anotların uygulanabilirliğini vurgulamakla kalmamış, aynı zamanda lityum-iyon pillerde performans ölçümlerini önemli ölçüde artırma potansiyelini de ortaya çıkarmıştır. Bu çalışma, Süper P anot elektrotunun, geleneksel Grafit anot elektrotuna göre en yüksek özgül/spesifik kapasitesini, kapasite tutma ve kapasite değişim performansını sağladığını ortaya koymaktadır. Elde edilen sonuçlar, Süper P bazlı anodun grafitte kıyasla daha yüksek kapasite ve çevrim kararlılığı sunarak, çalışmada test edilen hipotezi doğrulamaktadır. Deneysel çalışma, aşağıda sıralanan ana sonuçları ortaya koymuştur:

- Kapasite değişim performansı ve geri kazanım kapasitesi açısından bakıldığında Süper P anodun 2 C akım değerinde 435 mAh/g değeri ile yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğu ve değişen akım yükleri altında performans verimliliğini koruduğu görülürken Grafit anodu ise aynı akım yoğunluğunda daha düşük olan 284 mAh/g değeri sergilemiştir.
- 200 döngüden sonra, Süper P anodu 534 mAh/g kapasitesine sahipken, Grafit anodun kapasitesi 337 mAh/g olmuştur.
- Hazırlanan anotlarda kullanılan PVAc bağlayıcının suda çözünürlüğü nedeniyle ilgili elektrotlar düşük ıslatma açısıyla daha yüksek elektrolit ıslatma oranına sahip olmuştur.
- Bu bulgular, Süper P'nin üstün elektrokimyasal performansının yalnızca yüksek yüzey alanı ve küçük partikül boyutu gibi yapısal özelliklerden değil, aynı zamanda bu yapısal özelliklerin kapasitif ve kinetik avantajlara dönüşmesinden kaynaklandığını doğrulamaktadır. Ancak, uzun vadeli çevrim stabilitesini etkileyen faktörler arasında SEI tabakasının ilerleyen döngülerde kalınlaşması ve bağlayıcı yapının maruz kaldığı elektrokimyasal stresler de dikkate alınmalıdır. Bu etkiler, özellikle daha yüksek C oranlarında test edilerek daha kapsamlı şekilde ortaya konabilir.

PvAc bazlı bağlayıcının Süper P ile sinerjik etkisinin, lityum iyon pil teknolojisinin ilerlemesi için umut verici bir yol sunduğu açıkça ortaya çıkmıştır. İlgili bağlayıcılı Süper P bazlı anodun üstün enerji depolama kapasitesi, değişen akım yoğunlukları altında artırılmış esnekliği ve uzun çevrimli stabilitesi, ilgili malzemenin geleneksel Grafit anottan daha verimli ve dayanıklı alternatif olma potansiyelini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, pil teknolojilerinde gelecekteki araştırma ve geliştirmelerin, özellikle yüksek enerji yoğunluğu gerektiren uygulamalarda PvAc ve Süper P malzemelerinin kullanımının dikkate alınması tavsiye edilmektedir. Sonuçta, bu tür malzemelerin ticari lityum iyon pillerde kullanılması, çeşitli üst düzey teknolojik uygulamaların artan taleplerini karşılayarak verimliliklerini ve kapasitelerini önemli ölçüde artırabilmektedir. Yukarıdaki verilere göre ileride ilgili konularda yapılacak deneysel çalışmalar için aşağıdaki yöntemler önerilebilir:

- Süper P ve PVAc malzemelerinin anot aktif malzeme olarak farklı karbon bazlı nanomalzemelerle birlikte kompozit olarak kullanılması daha yüksek değerli elektrokimyasal sonuçların elde edilmesini sağlayabilir.
- İlgili malzemelerin katot aktif malzemelerle birlikte tam hücre olarak kullanımları analiz edilebilir.

- İlgili elektrotların %10 haddeleme oranı yerine farklı kalenderleme yüzdellerinde deneylerinin yapılması farklı empedans değerlerini sağlayabilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından 1512 BiGG programı kapsamında 2210318 numaralı proje ile kısmen desteklenmiştir.

Kaynaklar (References)

1. Li, Y., Song, J., Yang, J., A review on structure model and energy system design of lithium-ion battery in renewable energy vehicle, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 627-633, 2014.
2. Zhang, W.J., A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 196, 13-24, 2011.
3. Roy, P., Srivastava, S.K., Nanostructured anode materials for lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 2454-2484, 2015.
4. Balogun, M.S., Qiu, W., Luo, Y., Meng, H., Mai, W., Onasanya, A., Olaniyi, T.K., Tong, Y., A review of the development of full cell lithium-ion batteries: The impact of nanostructured anode materials. *Nano Research*, 9, 2823-2851, 2016.
5. İnan R., Güçkiran M., Altınışık Y.E., Tek S.E., Potuk M., Real-time implementation of battery management system designed with improved passive balancing technique for electric vehicles, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1757-1768, 2023.
6. Shim, J., Striebel, K.A. Cycling performance of low-cost lithium ion batteries with natural graphite and LiFePO₄, *Journal of Power Sources*, 119-121, 955-958, 2003.
7. Shen, B., Zeng, J., Fu, N., Wang, X., Yang, Z., High reversible capacity silicon anode by segregated graphene-carbon nanotube networks for lithium ion half/full batteries, *Journal of Energy Storage*, 55, 105767, 2022.
8. Liu, H., Ge, R., A novel in-situ fabrication of N-doped carbon fibers wrapped nano-LiFePO₄ composites as cathode of advanced Li-ion batteries, *Journal of Energy Storage*, 73, 108923, 2023.
9. Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M., Zhang, X., Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy and Environmental Science*, 4, 2682-2689, 2011.
10. Akçıl M., Ekici M.B., Study of the effect of calendaring parameters on physical and electrochemical properties in lithium-ion battery electrodes, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 39 (3), 1427-1438, 2024.
11. Lu J., Chen Z., Pan F., Cui Y., Amine, K., High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochemical Energy Reviews*, 35-53, 2018.
12. Barlak C., Özkazanç Y., Battery capacity estimation, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 26 (1), 185-191, 2011.
13. Lu, Y., Yu, L., Lou, X.W., Nanostructured conversion-type anode materials for advanced lithium-ion batteries, *Chem*, 4 (5), 972-996, 2018.
14. Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti-Zaccaria, R., Capiglia, C., Review on recent progress of nanostructured anode materials for li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 257, 421-443, 2014.
15. Ludwig, B., Zheng, Z., Shou, W., Wang, Y., Pan, H., Solvent-free manufacturing of electrodes for lithium-ion batteries, *Scientific Reports*, 6, 23150, 2016.
16. Liu, J., Ludwig, B., Liu, Y., Pan, H., Wang, Y., Strengthening the electrodes for Li-ion batteries with a porous adhesive interlayer through dry-spraying manufacturing, *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*, 11, 25081-25089, 2019.
17. Liu, Y., Zhang, R., Wang, J., Wang, Y., Current and future lithium-ion battery manufacturing, *IScience*, 24, 102332, 2021.
18. Morali U., Erol S., Electrochemical impedance analysis of 18650 lithium-ion and 6HR61 nickel-metal hydride rechargeable batteries, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (1), 297-309, 2020.
19. Salini, P.S., Gopinadh, S.V., Kalpakasseri, A., John, B., Thelakkattu-

- Devassy, M., Toward greener and sustainable li-ion cells: An overview of aqueous-based binder systems, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8, 4003-4025, 2020.
20. Cholewinski, A., Si, P., Uceda, M., Pope, M., Zhao, B., Polymer binders: Characterization and development toward aqueous electrode fabrication for sustainability, *Polymers*, 13, 631, 2021.
 21. Yoon, J., Lee, J., Kim, H., Kim, J., Jin, H.J., Polymeric binder design for sustainable lithium-ion battery chemistry, *Polymers*, 16, 254, 2024.
 22. Kök C., Alkaya A., Numerical investigation of different cooling applications for pouch type lithium ion battery cells, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (1), 381-397, 2023.
 23. Prosini, P.P., Carli, D.M., Seta, D.L., Carewska, M., Nerini, F.I., Long-term performance of electrodes based on vinyl acetate homo-polymer binder, *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 6 (3), 68-75, 2017.
 24. Maazi, S., Navarchian, A.H., Khosravi, M., Chen, P., Effect of poly (vinylidene fluoride)/poly (vinyl acetate) blend composition as cathode binder on electrochemical performances of aqueous Li-ion battery, *Solid State Ionics*, 320, 84-91, 2018.
 25. Prosini, P.P., Carewska, M., Cento, C., Masci, A., Polyvinyl acetate used as a binder for the fabrication of a LiFePO_4 -based composite cathode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 150, 129-135, 2014.
 26. Prosini, P.P., Carewska, M., Masci, A., A high voltage cathode prepared by using polyvinyl acetate as a binder, *Solid State Ionics*, 274, 88-93, 2015.
 27. Gnanamuthu, R., Lee, C.W., Electrochemical properties of Super P carbon black as an anode active material for lithium-ion batteries, *Materials Chemistry and Physics*, 130, 831-834, 2011.
 28. Lee, S.M., Lee, S.H., Roh, J.S., Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis, *Crystals*, 11, 153, 2021.
 29. Nam, K.H., Chae, K.H., Choi, J.H., Jeon, K.J., Park, C.M., Superior carbon black: High-performance anode and conducting additive for rechargeable Li- and Na-ion batteries, *Chemical Engineering Journal*, 417, 129242, 2021.
 30. Bi, S., Kuksenko, S., Li, R., Pan, X., Zhang, J., An, M., Yang, P., A lithium metal foil counter/reference electrode with surface enriched by Li_{1+x}Al alloy, *Journal of Power Sources*, 581, 233492, 2023.
 31. Liu, H., Cheng, X., Chong, Y., Yuan, H., Huang, J.Q., Zhang, Q., Advanced electrode processing of lithium ion batteries: A review of powder technology in battery fabrication, *Particuology*, 57, 56-71, 2021.
 32. Ponrouch, A., Palacin, M.R., On the impact of the slurry mixing procedure in the electrochemical performance of composite electrodes for li-ion batteries: A case study for mesocarbon microbeads (MCMB) graphite and Co_3O_4 , *Journal of Power Sources*, 196, 9682-9688, 2011.
 33. Niri, M.F., Reynolds, C., Ramírez, L.A.R., Kendrick, E., Marco, J., Systematic analysis of the impact of slurry coating on manufacture of Li-ion battery electrodes via explainable machine learning, *Energy Storage Materials*, 51, 223-238, 2022.
 34. Zhang, Y., Lu, S., Wang, Z., Volkov, V., Lou, F., Yu, Z., Recent technology development in solvent-free electrode fabrication for lithium-ion batteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 183, 113515, 2023.
 35. Fernandez-Diaz, L., Castillo, J., Sasieta-Barrutia, E., Arnaiz, M., Cabello, M., Judez, X., Terry, A., Otaegui, L., Morant-Minana, M.C., Villaverde, A., Mixing methods for solid state electrodes: Techniques, fundamentals, recent advances, and perspectives, *Chemical Engineering Journal*, 464, 142469, 2023.
 36. Singh, M., Kaiser, J., Hahn, H., A systematic study of thick electrodes for high energy lithium ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782, 245-249, 2016.
 37. Kalafat, I., Yuca, N., Determination of Si/graphite anode composition for new generation Li-ion batteries: A case study, *Turkish Journal of Chemistry*, 46 (6), 2012-2122, 2022.
 38. Zhang, G., Deng, H., Xiao, B., Hou, T., Song, Y., Shida, N., Qi, H., Deepatana, A., Tang, S., Comparison study on anode materials of lithium-ion battery applied in Tibet, *Journal of Power and Energy Engineering*, 7, 42-50, 2019.
 39. Bodalbhai, L., Brajter-Toth, A., Scanning electron microscopy in the analysis of the activity of graphite electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 231, 191-201, 1990.
 40. Grissa, R., Fernandez, V., Fairley, N., Hamon, J., Stephant, N., Rolland, J., Bouchet, R., Lecuyer, M., Deschamps, M., Guyomard, D., Moreau, P., XPS and SEM-EDX study of electrolyte nature effect on Li electrode in Lithium metal batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 1 (10), 5694-5702, 2018.
 41. Catenaro, E., Onori, S., Experimental data of lithium-ion batteries under galvanostatic discharge tests at different rates and temperatures of operation, *Data Brief*, 35, 106894, 2021.
 42. Kim, T., Choi, W., Shin, H.C., Choi, J.Y., Kim, J.M., Park, M.S., Yoon, W.S., Applications of voltammetry in lithium ion battery research, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11 (1), 14-25, 2020.
 43. Choi, W., Shin, H.C., Kim, J.M., Choi, J.Y., Yoon, W.S., Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for lithium-ion batteries, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11 (1), 1-13, 2020.
 44. Yang, X., Rogach, A.L., Electrochemical techniques in battery research: A tutorial for nonelectrochemists, *Advanced Energy Materials*, 9 (25), 1900747, 2019.
 45. Devlet, B., Yenilikçi yaklaşımlarla enerji depolama sisteminin performans değerlerinin artırılması, *Doktora Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla*, 2025.
 46. Szyszka, D., Study of contact angle of liquid on solid surface and solid on liquid surface, *Mining Science*, XVIII, 131-146, 2012.
 47. Kim, T., Choi, W., Shin, H.C., Choi, J.Y., Kim, J.M., Park, M.S., Yoon, W.S., Applications of voltammetry in lithium ion battery research, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11 (1), 14-25, 2020.
 48. Warner J.T., (2019) *Lithium-Ion Battery Chemistries: A Primer*. Elsevier, United Kingdom, 2019.
 49. Zabara, M.A., Katırcı, G., Civan, F.E., Yürüm, A., Gürsel, S.A., Ülgüt, B., Insights into charge transfer dynamics of Li batteries through temperature-dependent electrochemical impedance spectroscopy (EIS) utilizing symmetric cell configuration. *Electrochimica Acta*, 485, 144080, 2024.
 50. Wu, J.J., Bennett, W.R., Fundamental investigation of silicon anode in lithium-ion cells. *IEEE Energytech*, Cleveland-USA 1-5, October, 2012.
 51. Rey-Raap, N., Calvo, E.G., Bermúdez, J.M., Cameán, I., García, A.B., Menéndez, J.A., Arenillas, A., An electrical conductivity translator for carbons. *Measurement*, 56, 215-218, 2014.
 52. See, K.A., Lumley, M.A., Stucky, G.D., Grey, C.P., Seshadri, R., Reversible capacity of conductive carbon additives at low potentials: caveats for testing alternative anode materials for Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164, A327-A333, 2017.
 53. Fan, C., Liu, K., Ren, Y., Peng, Q., Characterization and identification towards dynamic-based electrical modeling of lithium-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry*, 92, 738-758, 2024.
 54. Lyu, Y., Liu, Y., Cheng, T., Guo, B., High-throughput characterization methods for lithium batteries, *Journal of Materiomics*, 3, 221-229, 2017.

