T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

HIZLI YÜK İLETEN YENİLİKÇİ POLİMER ELEKTROLİT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Ayça MÜFTÜLER

DANIŞMAN
Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Doktora Programı

Şubat, 2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Ayça MÜFTÜLER tarafından, **Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ** danışmanlığında hazırlanan **"HIZLI YÜK İLETEN YENİLİKÇİ POLİMER ELEKTROLİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU "** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **12/02/2025** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Doktora Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Mehmet Ali Faruk ÖKSÜZÖMER İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Atıf KOCA Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN Marmara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Gülşen ALBAYRAK ARI İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

İTHAF

Aileme ithaf ediyorum…

BÜTÇE DESTEKLERİ

HIZLI YÜK İLETEN YENİLİKÇİ POLİMER ELEKTROLİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 124M790 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesi ile bana yol gösteren ve desteğini her zaman hissettiren, öğrencisi olmaktan onur duyduğum çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

124M790 numaralı proje ile 1002-B Acil Destek Modülü kapsamındaki maddi desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Araştırma Destek Programları Başkanlığı'na (TÜBİTAK ARDEB) teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde yer alan değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet Ali Faruk ÖKSÜZÖMER ve Prof. Dr. Atıf KOCA'ya katkılarından dolayı teşekkür ederim. Çalışmalarım dâhilinde İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü'nde gerçekleştirdiğim analizlerimde destek ve katkı sağlayan kıymetli hocalarım Prof. Dr.Hulusi Kemal ULUTAŞ'a, Prof.Dr.Deniz ULUTAŞ'a, Doç.Dr.Şahin YAKUT'a, Öğr. Gör. Dr.Deniz BOZOĞLU PARTO'ya ve Arş.Gör.Hüseyin Furkan EMİNOĞLU'na yardımlarından dolayı içten teşekkürlerimi sunarım. Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü'nde yaptığım analizlerde destek olan değerli hocalarım Prof.Dr.Uğur YAHŞİ ve Prof.Dr.Cumali TAV'a katkılarından dolayı minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim boyunca katkıları ve rehberlikleriyle beni her zaman destekleyen başta Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Gülten GÜRDAĞ olmak üzere, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nın değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında hem yönlendirmeleri hem analiz destekleriyle ile katkı sağlayan saygıdeğer hocalarım Doç.Dr.Gülşen ALBAYRAK ARI, Doç.Dr.Merve OKUTAN ve Doç.Dr.Alper KAŞGÖZ'e teşekkür ederim. Kıymetli çalışma arkadaşlarım Arş.Gör.Dr. Göknur DÖNMEZ'e, Arş.Gör. Aleyna Nur BAŞEY'e, Öğr. Gör. Eren YILDIRIM'a, Arş.Gör. Oğuz YÜCEL'e ve Arş.Gör. Dilara GÜÇTAŞ GÜREL'e yardım ve desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim. Her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Dr.Hacer Yeşim CENGİZ'e, Kimya Yük. Müh. Eymen KONYALI DANIŞMAN'a ve Dr.Can Burak DANIŞMAN'a, tez sürecimdeki yardımlarından dolayı en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her anında destekçim olan başta annem, babam ve kardeşlerim olmak üzere sevgili kocaman aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Sevgisini her zaman derinden hissettiren, en büyük destekçim olan değerli eşim Ahmet Oktay MÜFTÜLER'e bu süreçteki fedakarlığı, bana olan inancı ve cesaretlendirmesi için sonsuz teşekkür ederim.

Şubat 2025 Ayça MÜFTÜLER

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
İTHAF ..... **iv**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
TABLO LİSTESİ ..... **xvii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xviii**
ÖZET ..... **xix**
ABSTRACT ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **5**
2.1. POLİMER MALZEMELER 5
2.1.1. Polimerlerin Tanımı 5
2.1.2. Polimerlerin Tarihçesi 5
2.1.3. Polimerlerin Morfolojisi 6
2.2. KÜRESEL ENERJİ İHTİYACI 9
2.3. LİTYUM İYON PİLLER 10
2.3.1. Lityum İyon Pillerin Tarihsel Gelişimi 10
2.3.2. Lityum İyon Pillerin Yapısı ve Kimyası 14
2.3.2.1. Açık Devre Voltajı (V_{OC}) ve Pil Ömrü *19*
2.3.3. Lityum İyon Pil Bileşenleri 22
2.3.3.1. Anot *22*
2.3.3.2. Katot *23*
2.3.3.3. Elektrolit *24*
2.3.4. Polimer Elektrolitler 26
2.3.4.1. Katı Polimer Elektrolitler (SPE) *28*

2.3.4.2. Jel Polimer Elektrolitler *30*
2.3.4.3. Kompozit Polimer Elektrolit *32*
2.3.5. Polimer Elektrolitlerde Kullanılan Lityum Tuzları 35
2.3.6. Polimer Elektrolitlerin İyon Taşınım Mekanizması ve Serbest Hacmin Etkisi 38
2.3.7. Polimer Elektrolitlerde İletkenlik ve Serbest Hacim İlişkisi 42
2.4. TEZ KONUSUNUN LİTERATÜRDEKİ YERİ VE ÖZGÜN DEĞERİ 44
3. YÖNTEM 48
3.1. KİMYASAL MALZEMELER 48
3.2. POLİMER ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI 49
3.2.1. Katı Polimer Elektrolitlerin (SPE) Hazırlanması 49
3.2.2. Jel Polimer Elektrolitlerin (GPE) Hazırlanması 50
3.2.3. Kompozit Polimer Elektrolitin (CPE) Hazırlanması 54
3.3. POLİMER ELEKTROLİTLERİN KARAKTERİZASYONU 54
3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi 54
3.3.2. X-ışını Kırınım (XRD) Analizi 54
3.3.3. Termogravimetrik (TGA) Analizleri 54
3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC) 54
3.3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 55
3.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi 55
3.3.7. İletkenlik Analizi 55
3.3.8. Pozitron Yokolma Ömür Spektroskopisi (PALS) 56
4. BULGULAR 59
4.1. SPE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU 59
4.1.1. FTIR Analizi Bulguları 59
4.1.2. XRD Analizi Bulguları 62
4.1.3. TGA Bulguları 65
4.1.4. DSC Analizi Bulguları 69
4.1.5. DMA Bulguları 71
4.1.6. SEM Analizi Bulguları 73
4.1.7. İletkenlik Analizi Bulguları 79
4.1.8. PALS Analizi Bulguları 86
4.2. ETİLEN KARBONAT İÇEREN GPE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU 91
4.2.1. FTIR Analizi Bulguları 91
4.2.2. XRD Analizi Bulguları 94

4.2.3. TGA Bulguları 97
4.2.4. DSC Analizi Bulguları 101
4.2.5. DMA Bulguları 103
4.2.6. SEM Analizi Bulguları 108
4.2.7. İletkenlik Analizi Bulguları 117
4.2.8. PALS Analizi Bulguları 120
4.3. İYONİK SIVI İÇEREN GPE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU 122
4.3.1. FTIR Analizi Bulguları 122
4.3.2. XRD Analizi Bulguları 131
4.3.3. TGA Bulguları 132
4.3.4. DSC Analizi Bulguları 135
4.3.5. DMA Bulguları 137
4.3.6. SEM Analizi Bulguları 138
4.3.7. İletkenlik Analizi Bulguları 141
4.3.8. PALS Analizi Bulguları 152
4.4. CPE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU 159
4.4.1. FTIR Analizi Bulguları 159
4.4.2. XRD Analizi Bulguları 160
4.4.3. TGA Analizi Bulguları 161
4.4.4. SEM Analizi Bulguları 162
4.4.5. İletkenlik Analizi Bulguları 163
5. TARTIŞMA 167
5.1. SPE FİLMLER 167
5.2. EC İÇEREN GPE FİLMLER 182
5.3. İYONİK SIVI İÇEREN GPE FİLMLER 196
5.4. CPE FİLMLER 207
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 211
6.1. SPE FİLMLER 211
6.2. EC İÇEREN GPE FİLMLER 213
6.3. İYONİK SIVI İÇEREN GPE FİLMLER 215
6.4. CPE FİLMLER 217
KAYNAKLAR 220
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 233
ETİK KURUL İZİN YAZISI 234

KURUM İZNİ YAZILARI **235**
ÖZGEÇMİŞ **236**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Goodenough katodunu temel alan Akira Yoshino, 1985 yılında ticari olarak uygulanabilir ilk lityum-iyon pili geliştirmiştir(Nishi, 2001).....13

Şekil 2.2: LIB'lerin çalışma mekanizması. 15

Şekil 2.3: Elektrolit penceresinin bağıl enerjileri (E_g) ve elektrot elektrokimyasal potansiyelleri μ_A ve μ_C, elektrot/elektrolit reaksiyonu olmaksızın: (a) katı elektrotlar ile sıvı elektrolit; (b) sıvı veya gaz haldeki reaktifler ile katı elektrolit(Goodenough & Park, 2013). 20

Şekil 2.4: Pilin eşdeğer devre modelini açıklamak için kullanılan Thevenin modelinin temsili. 21

Şekil 2.5: a) PEO matrisindeki Li^{+}'nin segmental hareket destekli difüzyonunun şeması(Meyer, 1998). Daireler PEO'nun eter oksijenini temsil etmektedir (b) Armand, Chabagno ve Duclot'un 'Polymeric Solid Electrolytes' eserindeki iyon taşınımı gösterimi (Wright, 1998). c) PEO'da iyon taşınım mekanizması (Papke vd., 1982).....39

Şekil 3.1: EC ile hazırlanan GPE filmlerin görüntüsü. 50

Şekil 3.2:Kütlece %30 EMIMTFSI ve BMPTFSI kullanılarak elde edilen filmlerin görüntüsü. 53

Şekil 3.3: Ölçüm hücresi ve empedans cihazı.....56

Şekil 3.4: Deney Tüpü, Numune Tutucusu ve Sıvı Banyosunun Şeması. 58

Şekil 3.5: Fotoçoğaltıcılar arasına yerleştirilen numunenin görüntüsü.....58

Şekil 4.1: PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin FTIR grafiği. 59

Şekil 4.2: PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ SPE filminin FTIR grafiği. 61

Şekil 4.3: PVdF-HFP ve harman yapılı PVdF-HFP/PMMA SPE filmlerinin XRD grafikleri. 62

Şekil 4.4: PVdF-HFP/PMMA harmanına %5-7,5-10 oranlarında $LiClO_4$ ilavesi ile oluşturulan filmlerin XRD grafikleri. 63

Şekil 4.5: PVdF-HFP/PMMA harmanına ağırlıkça %7,5 $LiPF_6$ ve %7,5 $LiClO_4$ ilavesi ile hazırlanan SPE filmlerin karşılaştırmalı XRD grafikleri. 64

Şekil 4.6: PVdF-HFP, PMMA ve PVdF-HFP /PMMA filmlerinin TGA grafiği. 65

Şekil 4.7: PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin TGA grafiği. 66

Şekil 4.8: PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ ve PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ filmlerinin TGA grafiği. 69

Şekil 4.9:PVdF-HFP, PMMA ve PVdF-HFP/PMMA ile hazırlanan numunelerin DSC analizleri. 70

Şekil 4.10: PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin DSC grafiği. 71

Şekil 4.11: PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin a) depolama modül (E′)-sıcaklık b) kayıp modül (E″)-sıcaklık c) PVdF-HFP filminin tanδ-sıcaklık, d) PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin tanδ-sıcaklık eğrileri. 72

Şekil 4.12: PVdF-HFP filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 74

Şekil 4.13: PVdF-HFP/PMMA harman polimer matrisin a)500x, b)1000x, c)2000x ve d)5000x büyütme oranlarında yüzey üzerinden SEM görüntüleri. 75

Şekil 4.14: PVdF-HFP/PMMA/ %5 $LiClO_4$ harman PE filminin a)500x, b)1000x, c)2000x, d)5000x ve e)10000x büyütme oranlarında yüzey üzerinden SEM görüntüleri. 76

Şekil 4.15:PVdF-HFP/PMMA/ %7,5 $LiClO_4$ harman PE filminin yüzeyden a)500x, b)1000x, c)2000x ve d)5000x büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 77

Şekil 4.16: PVdF-HFP/PMMA/ %10 $LiClO_4$ harman PE filminin a)500x, b)1000x, c)2000x ve d)2000x, e)5000x ve f)10000x büyütme oranlarında yüzey üzerinden SEM görüntüleri. .. 78

Şekil 4.17:(a) PVdF-HFP, (b) PMMA, (c) PVdF-HFP/PMMA filmleri için AC iletkenliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlı değişimleri. 79

Şekil 4.18:PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA filmlerinin AC iletkenliklerinin a)20°C, b)40°C, c)60°C, d)80°C sıcaklıklarda iletkenliğinin frekansa bağlı davranışı. 82

Şekil 4.19: a)%1, b)%2, c)%3, d)%5, e)%7,5 ve e)%10 oranlarında $LiClO_4$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin AC iletkenliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlı değişimleri. 83

Şekil 4.20: Farklı oranlarda $LiClO_4$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin a)20°C, b)40°C, c)60°C, d)80°C sıcaklıklarda iletkenliğinin frekansa bağlı davranışı. 85

Şekil 4.21: $LiPF_6$ içeren PVdF-HFP/PMMA/ $LiPF_6$ filmlerinin AC iletkenliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlı değişimleri. 86

Şekil 4.22: PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak $LiClO_4$ katkısının fonksiyonu olarak τ_3-Vf, I_3 ve f_Vf grafiği. 88

Şekil 4.23: PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak $LiClO_4$ katkısının sıcaklığın fonksiyonu olarak τ_3-Vf, I_3 ve f_Vf grafiği. 90

Şekil 4.24: PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları filmlerinin FTIR grafiği. 91

Şekil 4.25: Farklı oranlarda kullanılan EC ile hazırlanan PE filmlerin FTIR grafiği. 94

Şekil 4.26: PVdF-HFP/PMMA harmanına plastikleştirici ve çeşitli lityum tuzlarının katkılanması ile hazırlanan filmlerin XRD grafiği. 95

Şekil 4.27: PVdF-HFP/PMMA harmanına farklı oranlarda EC, LiTf ve LiTf-$LiBF_4$ katkılanması ile hazırlanan filmlerin XRD grafiği. 96

Şekil 4.28: PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları filmlerinin TGA grafiği. 97

Şekil 4.29: Farklı oranlarda kullanılan EC ile hazırlanan PE filmlerin TGA grafiği. 100

Şekil 4.30: PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları filmlerinin DSC grafiği. 102

Şekil 4.31:PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filmlerinin DSC grafiği. 103

Şekil 4.32:PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum tuzları filmlerinin a) depolanan modül (E′)-sıcaklık b) kayıp modül (E″)-sıcaklık c) PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/ EC/Lityum Tuzları filmlerinin tanδ-sıcaklık grafikleri. 105

Şekil 4.33: PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak farklı oranlarda EC içeren PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf ve PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$ filmlerinin depolanan modül (E′)-sıcaklık, b) kayıp modül (E″)-sıcaklık c) tanδ-sıcaklık grafikleri. 107

Şekil 4.34:PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ harman GPE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 108

Şekil 4.35:PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 109

Şekil 4.36:PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTFSI harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 110

Şekil 4.37: PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ harman GPE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 111

Şekil 4.38: PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 112

Şekil 4.39: PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$ harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 113

Şekil 4.40: PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 115

Şekil 4.41: PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri. 116

Şekil 4.42:PVdF-HFP/PMMA harmanına a) EC-DMC/$LiPF_6$, b)EC/$LiPF_6$, c)EC/LiTFSI, d)EC/$LiClO_4$, e)EC/LiTf, f) EC/LiTf-$LiBF_4$, g)30EC/LiTf, h)30EC/LiTf-$LiBF_4$ katkısı ile hazırlanan ürünlerin frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak AC iletkenlikleri. 118

Şekil 4.43: PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak EC ve farklı lityum tuzları katkısının fonksiyonu olarak τ_3-Vf ve I_3 grafiği..... 120

Şekil 4.44:PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak EC ve farklı lityum tuzları katkısının fonksiyonu olarak serbest hacim fraksiyonu (f_Vf) grafiği. 122

Şekil 4.45: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI filminin FTIR analizi..... 123

Şekil 4.46: PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filminin FTIR analizi. 125

Şekil 4.47: PVdF-HFP/PMMA/ $EMIMCH_3SO_3$ filminin FTIR analizi..... 127

Şekil 4.48: PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filminin FTIR analizi. 128

Şekil 4.49: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/ $LiPF_6$ filminin FTIR analizi. 130

Şekil 4.50:PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI, PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filmlerinin XRD analizi..... 131

Şekil 4.51: a)PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI, b)PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI, c) PVdF-HFP/PMMA/$EMIMCH_3SO_3$ ve d)PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin TGA analizi... 133

Şekil 4.52: PVdF-HFP/PMMA harmanına kütlece %30 EMIMTFSI ve %30 BMPTFSI katkısının TGA analizi..... 134

Şekil 4.53: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filminin TGA analizi. 135

Şekil 4.54: EMIMTFSI ve BMPTFSI iyonik sıvıları ile hazırlanan GPE'lerin DSC analizi. 136

Şekil 4.55: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filminin DSC analizi. 137

Şekil 4.56:PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI ve PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filmlerinin depolanan modül (E′)-sıcaklık, b) kayıp modül (E″)-sıcaklık c) tanδ-sıcaklık grafikleri. 138

Şekil 4.57: PVdF-HFP/PMMA/30EMIMTFSI filminin farklı büyütme oranlarında a-b-c-d) yüzey ve e)kesit alanı SEM görüntüleri. 139

Şekil 4.58:PVdF-HFP/PMMA/30BMPTFSI filminin farklı büyütme oranlarında a-b-c-d) yüzey ve e-f)kesit alanı SEM görüntüleri..... 140

Şekil 4.59: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filminin farklı büyütme oranlarında yüzey SEM görüntüleri. 141

Şekil 4.60: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin 20 °C'deki AC iletkenlikleri..... 142

Şekil 4.61: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin 40 °C'deki AC iletkenlikleri. 143

Şekil 4.62: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin 60 °C'deki AC iletkenlikleri. 144

Şekil 4.63: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin 80 °C'deki AC iletkenlikleri. 144

Şekil 4.64: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin frekansa bağlı olarak 20 °C'deki AC iletkenlikleri. 145

Şekil 4.65: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin frekansa bağlı olarak 40 °C'deki AC iletkenlikleri. 146

Şekil 4.66: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin frekansa bağlı olarak 60 °C'deki AC iletkenlikleri. 147

Şekil 4.67:PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin frekansa bağlı olarak 80 °C'deki AC iletkenlikleri. 148

Şekil 4.68: PVdF-HFP/PMMA harmanına %30 oranında EMIMTFSI ve BMPTFSI eklenmesiyle elde edilen ürünlerin a)20 °C, b)40 °C c)60 °C, d)80 °C'deki AC iletkenlikleri. 149

Şekil 4.69:PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$, PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/ EMIMTFSI/$LiPF_6$ ürünlerinin a)20 °C, b)40 °C c)60 °C, d)80 °C'deki AC iletkenlikleri. ... 151

Şekil 4.70:PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI filmlerinin katkı oranına bağlı olarak τ_3, V_f, o-Ps şiddeti grafiği. 152

Şekil 4.71:PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI filmlerinin katkı oranına bağlı olarak $\%f_{Vf}$ grafiği. 153

Şekil 4.72: PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filmlerinin katkı oranına bağlı olarak τ_3, V_f, o-Ps şiddeti grafiği. 154

Şekil 4.73:PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filmlerinin katkı oranına bağlı olarak serbest hacim fraksiyonu grafiği. 155

Şekil 4.74: a) Sıcaklığa bağlı olarak PVdF-HFP/PMMA/$EMIMCH_3SO_3$ filmlerinin τ_3-V_f grafiği ve b) PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/$EMIMCH_3SO_3$ filmlerinin katkı oranına bağlı olarak τ_3 grafiği. 155

Şekil 4.75:PVdF-HFP/PMMA/EMIMCH_3SO_3 filmlerinin katkı oranına bağlı olarak serbest hacim fraksiyonu (f_{Vf}) grafiği. 156

Şekil 4.76: a) Sıcaklığa bağlı olarak PVdF-HFP/PMMA ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin τ_3-V_f grafiği, b) PVdF-HFP/PMMA ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin katkı oranına bağlı olarak τ_3 grafiği. 157

Şekil 4.77:a)PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin I_3-Sıcaklık grafiği ve b) PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin katkı oranına bağlı olarak I_3 grafiği. 158

Şekil 4.78:PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin katkı oranına bağlı olarak serbest hacim fraksiyonu (f_{Vf}) grafiği. 158

Şekil 4.79:PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmlerinin karşılaştırmalı FTIR analizleri. 159

Şekil 4.80: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 CPE filminin XRD analizi. 160

Şekil 4.81: PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmlerinin karşılaştırmalı TGA grafiği. 162

Şekil 4.82: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmlerinin farklı büyütme oranlarında yüzey SEM görüntüleri. 163

Şekil 4.83:PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$, PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/ EMIMTFSI/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/ EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmlerinin a)20 °C, b)40 °C c)60 °C, d)80 °C'deki AC iletkenlikleri. 164

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Susuz, polimer ve seramik elektrolitlerin çeşitli özelliklerin karşılaştırılması. 27

Tablo 2.2: PE'lerde kullanılan polimer konaklar ve lityum tuzları. 35

Tablo 2.3: Lityum tuzlarının özelliklerinin karşılaştırılması(Sashmitha & Rani, 2023). 36

Tablo 3.1: Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri.....48

Tablo 3.2:PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA ve PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ PE filmlerinin hazırlanmasında kullanılan kompozisyonlar. 49

Tablo 3.3: PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ PE filminin hazırlanmasında kullanılan kompozisyon. 50

Tablo 3.4: PVdF-HFP/PMMA esaslı PE filmlerin EC miktarına ve lityum tuzu/miktarına bağlı olarak hazırlanan GPE'lerin kompozisyonları. 51

Tablo 3.5: PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları ile hazırlanan GPE'lerin kompozisyonları. 51

Tablo 3.6: PVdF-HFP/PMMA/EMIMCH_3SO_3 ile hazırlanan GPE filmlerin kompozisyonları. 52

Tablo 3.7: PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr ile hazırlanan GPE filmlerin kompozisyonları. 52

Tablo 3.8: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI ile hazırlanan GPE filmlerin kompozisyonları. .52

Tablo 3.9: PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI ile hazırlanan GPE filmlerin kompozisyonları.....52

Tablo 3.10: PVdF-HFP/PMMA/30EMIMTFSI veya PVdF-HFP/PMMA/30BMPTFSI adlandırılması ile hazırlanan GPE'lerin kompozisyonları.....53

Tablo 3.11: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE'nin kompozisyonu. 54

Tablo 3.12: PVdF-HFP/PMMA /EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 CPE'nin kompozisyonu.....54

Tablo 4.1: Hazırlanan SPE filmlerin belirli sıcaklıklardaki %ağırlık değişimleri.....67

Tablo 4.2:PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları filmlerinin belirli sıcaklıklardaki bozunma yüzdeleri. 99

Tablo 4.3: Farklı oranlarda kullanılan EC ile hazırlanan PE filmlerin bozunma yüzdeleri. .101

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
σ	: İyonik İletkenlik
f	: Frekans
τ_3	: o-Ps Yok Olma Ömrü
I_3	: o-Ps Şiddeti
V_f	: Serbest Hacim
f_{Vf}	: Serbest Hacim Fraksiyonu
E'	: Depolama Modülü
E″	: Kayıp Modülü

Kısaltmalar	Açıklama
PALS	: Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi
LIB	: Lityum İyon Pil
SPE	: Katı Polimer Elektrolit
GPE	: Jel Polimer Elektrolit
CPE	: Kompozit Polimer Elektrolit
IL	: İyonik Sıvı

ÖZET

DOKTORA TEZİ

HIZLI YÜK İLETEN YENİLİKÇİ POLİMER ELEKTROLİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Ayça MÜFTÜLER

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler, Doktora Programı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

Giderek artan sanayileşme, teknolojik gelişmeler ve gelişmekte olan ülkelerdeki ekonomik büyüme, enerji ihtiyacını önemli ölçüde arttırmıştır. Bu kapsamda, enerji depolama sistemleri ve enerji üreten sistemler önemli çalışma konuları arasında yer almakta olup bu alanlardan birisi olan Lityum iyon piller için (LIB) yüksek iyon iletimi sağlayan elektrolitlerin geliştirilmesi önem taşımaktadır. Tez kapsamında bu amaca yönelik olarak farklı yaklaşımlarla (i) katı polimer elektrolit (SPE), (ii) jel polimer elektrolit (GPE) ve (iii) kompozit polimer elektrolit (CPE) hazırlanarak karakterizasyonları ve serbest hacim ile iletkenlik arasındaki ilişkinin araştırılmasına çalışılmıştır.

Tezde gerçekleştirilen hızlı yük ileten elektrolitlerin tasarımında; *birinci yaklaşımda* SPE'lerin hazırlanması için PVdF-HFP/PMMA harman yapısına farklı oranlarda $LiClO_4$ katkılanarak hazırlanan filmlerin yapısal, termal, mekanik, morfolojik, iletkenlik ve serbest hacim özelliklerine etkileri incelenmiştir. *İkinci yaklaşımda*, GPE filmlerin hazırlanması için iki ayrı çalışma metodolojisi benimsenmiştir. Bu metotların ilkinde söz konusu polimer matrise plastifiyan olarak EC ve ticari EC-DMC kullanılarak farklı tuzların ($LiPF_6$, LiTFSI, $LiClO_4$, LiTf, $LiBF_4$) katkılaması yapılmış olup birinci yaklaşımda sunulan özelliklere etkileri incelenmiştir. Bu seri çalışmada ayrıca kullanılan plastifiyanın elektrolit kompozisyonundaki yüzdesi değiştirilerek GPE filmler elde edilmiştir. İkinci yaklaşımın diğer metodunda ise harman yapısına farklı katyon ve anyonlara sahip 4 farklı iyonik sıvı (EMIMTFSI, BMPTFSI, EMIMBr ve $EMIMCH_3SO_3$) çeşitli oranlarda katkılanarak lityum tuzu kullanım durumuna göre fizikokimyasal, morfolojik, termal, mekanik, iletkenlik ve serbest hacim özellikleri araştırılmıştır. *Üçüncü yaklaşımda* ise ilk iki yaklaşımda elde edilen sonuçlara göre model

olarak belirlenmiş bir filme TiO_2 katkısı yapılarak inorganik dolgu katkılamanın söz konusu özelliklere olan etkileri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Tez kapsamında elde edilen karşılaştırmalı sonuçların enerji üreten/depolayan sistemler için son derece önemli olan elektrolitlerin hazırlanma çalışmalarına bilimsel ve endüstriyel uygulama açısından katkı sağlaması beklenmektedir.]

Şubat 2025 , [259] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Polimer Elektrolit, İyonik İletkenlik, Serbest Hacim, Lityum İyon Pil]

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF NOVEL FAST CHARGE TRANSFERRING POLYMER ELECTROLYTE MATERIALS

Ayça MÜFTÜLER

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Chemical Technologies, Doctorate Program

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

The increasing industrialization, technological advancements, and economic growth in developing countries have significantly improved the demand for energy. In this context, energy storage and energy-generating systems have become crucial research topics, with the development of electrolytes providing high ionic conductivity for lithium-ion batteries (LIBs) being of particular importance. Within the scope of this thesis, different approaches were employed to achieve this objective, including (i) solid polymer electrolytes (SPE), (ii) gel polymer electrolytes (GPE), and (iii) composite polymer electrolytes (CPE). In addition to polymer electrolyte preparation, the characterization of these electrolytes was performed and the relationship between free volume and ionic conductivity were investigated.

In the design of fast ion-conducting electrolytes developed in this thesis, the first approach involved the preparation of SPEs by incorporating different ratios of $LiClO_4$ into the PVdF-HFP/PMMA blend matrix. The effects of these compositions on structural, thermal, mechanical, morphological, ionic conductivity, and free volume properties were examined. In the second approach, two different methodologies were adopted for preparing GPE films. In the first method, various lithium salts ($LiPF_6$, LiTFSI, $LiClO_4$, LiTf, $LiBF_4$) were incorporated into the polymer matrix using EC and commercial EC-DMC as plasticizers, and their effects on the aforementioned properties were evaluated. Additionally, GPE films were obtained by varying the percentage of plasticizer in the electrolyte composition. In the other method of second approach, four different ionic liquids (EMIMTFSI, BMPTFSI, EMIMBr, and $EMIMCH_3SO_3$), possessing different cations and anions, were added into the polymer blend in

various ratios, and their physicochemical, morphological, thermal, mechanical, ionic conductivity, and free volume properties were investigated in relation to lithium salt usage. In the third approach, based on the results of the first two approaches, a model film was selected, and the effect of TiO_2 incorporation as an inorganic filler on the aforementioned properties was explored. The comparative findings obtained in this thesis are expected to contribute to the scientific and industrial development of electrolyte preparation studies, which are crucial for energy storage and generation systems.

January 2025, [259] pages.

Keywords: [Polymer Electrolyte, Ionic Conductivity, Free Volume, Lithium Ion Battery]

1. GİRİŞ

Giderek artan sanayileşme, teknolojik gelişmeler ve gelişmekte olan ülkelerdeki ekonomik büyüme, küresel enerji tüketimini önemli ölçüde arttırmıştır. Enerji üretimi ile talebi arasında istikrarlı bir denge sağlanabilmesi için enerji depolama sistemleri (EDS'ler), enerji yönetimini optimize etmek ve enerji kayıplarını önlemek için en gerçekçi ve etkili çözüm olarak öne çıkmaktadır. EDS'ler, çeşitli enerji kaynaklarından elde edilen enerjiyi toplamak, dönüştürmek ve farklı uygulamalar için gerektiğinde depolamak üzere tasarlanmış yenilikçi sistemlerdir. Bu sistemler, enerji arzının sürekliliğini sağlayarak yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını daha verimli hale getirmektedir. EDS'lerden biri olan Lityum-iyon pillerin (LIB) ticarileştirilmesinden bu yana, diğer şarj edilebilir pillere göre daha yüksek şarj yoğunlukları, yüksek voltaj, uzun çevrim ömrü, az yer kaplaması gibi üstün özellikleri, onları mobil elektronikler, elektrikli araçlar ve büyük ölçekli şebeke depolaması için güç sistemlerinin tercihi haline getirmiştir. LIB, katot olarak lityum metal oksitten, anot olarak grafit karbondan ve elektrolit olarak inorganik çözünmüş lityum tuzundan oluşmaktadır. Lityum iyonları (Li^+) anot ve katot arasında hareket ettiğinde bir akım meydana gelmektedir. Şarj döngüsü sırasında, lityum katyonları elektrolit aracılığıyla grafit anoda doğru hareket ederek karbon katmanları arasına lityum atomları olarak yerleşmektedirler. Deşarj işlemi sırasında ise bu süreç tersine dönmektedir.

Elektrolit, iyon taşınımını sağlayan ana bileşenlerden biri olup, LIB'nın kapasitesi, çalışma sıcaklık aralığı, güvenlik sorunları ve çevrim özellikleri, seçilen elektrolit tarafından önemli ölçüde etkilenmektedir. Fiziksel durumlarına göre elektrolitler, sıvı elektrolitler ve katı elektrolitler olmak üzere sınıflandırılabilmektedir. Sıvı elektrolitler, yüksek iyonik iletkenlikleri nedeniyle LIB'de yaygın olarak kullanılmakla birlikte, lityum metal anotlarıyla ilişkili güvenlik sorunları, uçucu ve yanıcı organik çözücülerin reaksiyonu ve elektrolit sızıntısı, sıvı elektrolite dayalı herhangi bir LIB'nın ticarileştirilmesini sınırlamıştır. Katı elektrolitler ise, inorganik katı elektrolitler (iletken seramikler ve camlar gibi) ve polimer elektrolitleri kapsamaktadır. Bunlar arasında polimer elektrolitler, LIB, yakıt pilleri, vanadyum redoks akış pilleri vb. piller alanında giderek artan bir ilgi görmektedir. Polimer elektrolitler (PE), makromoleküler bir yapı içerisinde düşük kafes enerjisine sahip çözünmüş bir tuz içermektedir.

Bu tuz, düşük viskoziteli ve yüksek dielektrik sabitine sahip organik çözücüler içinde çözünmektedir. Bu çözücüler, iyi iyonik iletkenlik, yüksek kimyasal kararlılık, uygun fiyat ve güvenlik gibi istenilen özelliklere sahip olmalıdır. PE'lerde iyonik iletimin temel prensibi polimer omurgaları ile iyonlaştırıcı gruplar arasında kovalent bağların oluşmasına dayanmaktadır. Başlangıçta, polimerin elektron verici bileşeni, dopant tuzunun katyonik kısmı ile etkileşime girerek iyon ayrımına yardımcı olmaktadır. Bu süreç iyonik bir sıçrama mekanizmasına yol açarak iyonik iletkenliğin oluşmasını sağlamaktadır. Polimer ve tuz arasında başarılı bir kompleks oluşumu için, tuzun kafes enerjisinin küçük olması ve konakçı polimerin (polimer matrisin) yüksek bir dielektrik sabitine sahip olması önemlidir. PE'lerdeki iyonik iletim, katyon ve donör atom arasındaki güçlü Lewis tipi asit-baz etkileşimleriyle birlikte polimer matrisinin hızlı hareketi sayesinde gerçekleşmektedir. PE'ler, pozitif ve negatif elektrotları fiziksel olarak ayırarak doğrudan teması ve kısa devreleri önlerken aynı zamanda elektrotlar arasındaki iyon hareketini kolaylaştırmaktadır. Bu elektrolitlerin etkili olabilmesi için yüksek iyonik iletkenlik, mekanik dayanıklılık, kararlılık ve geniş bir sıcaklık aralığında performans sağlamaları gereklidir. Bu özelliklerin dengelenmesi, katı hal pillerinin performans ve güvenlik gereksinimlerini karşılamak için önemli olup PE'lerin enerji depolama teknolojilerindeki önemini vurgulamaktadır. PE'ler fiziksel durumlarına ve bileşenlerine göre üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar; (i) katı polimer elektrolit (SPE), (ii) jel polimer elektrolit (GPE) ve (iii) kompozit polimer elektrolit (CPE) olarak adlandırılmaktadır. Polimer elektrolitlerde Li^+ taşıma mekanizmaları, genellikle serbest hacim modeli ve iyon taşınım modelini kapsamakta ve bu olay genellikle T_g sıcaklığının üzerindeki amorf bölgelerde meydana gelmektedir. Li^+ iletiminin mekanizmasının açıklanmasında, serbest hacim modeli ile ilgili türetilmiş teoriler, amorf bölgelerde iyon taşınımını açıklamakla birlikte geniş bir kabul görmektedir. Bu kapsamda, lityum iyonları polimerin segmental zincirinde uygun koordinasyon sitelerinde bulunurken polimer zincirlerinin etrafındaki olası serbest hacme bağlı olarak yerel segmental hareketler gösterdiği, bunun da Li^+ iyonunun elektrik alanın etkisi altında, bir zincir içinde veya farklı zincirler arasında serbest hacim aracılığıyla bir koordinasyon noktasından diğerine atlamasına neden olduğu şeklinde açıklanmaktadır.

Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS), polimerlerin serbest hacim özelliklerini ölçmek için önemli bir tekniktir. Polimer çalışmalarında PALS ile iki önemli parametre ölçülmekte olup, bunlar orto-pozitronyumun (o-Ps) ömrü (τ_3) ve o-Ps şiddeti (I_3) olarak ifade edilmektedir. Bu parametreler, serbest hacim "boşluk" yarıçapı (örneğin, polimer

zincirleri arasındaki veya zincir boyunca bulunan boş alanlar) ve bu tür alanların göreceli yoğunluğu ile ilişkili olup belirli bir boşluk şeklinin varsayılmasıyla ampirik olarak tahmin edilebilmektedir.

LIB alanında en önemli problemlerden birinin hızlı yük iletimine sahip elektrolitlerin hazırlanması olduğu görülmekte olup bu husus pillerin şarj-deşarj sürelerini de doğrudan etkilemektedir. Hızlı yük iletimi veya diğer bir ifadeyle yüksek iyonik iletkenliğin, tuz katkılaması, kullanılan tuzun türü (lityum tuzu ve IL gibi), serbest hacim vb. parametrelere bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Farklı elektrolit tasarımlarının yanı sıra polimer matris içerisinde çeşitli iletken katkıların kullanılarak katı elektrolitlerin hazırlanması da bunun için bilinen bir yaklaşımdır. Bu kapsamda, en çok kullanılan iletken katkılar lityum tuzları ve son dönemde öne çıkan iyonik sıvılardır. Literatürdeki dikkat çeken bir diğer yaklaşım da polimer matrislerin harmanlanarak kullanılmasıdır. Polimer harmanlama ile iyonik iletkenliğin arttığı, ayrıca hem elektriksel hem de mekanik özelliklerde gelişme olduğu tespit edilmiştir.

Sunulan tez çalışmasında, PVdF-HFP/PMMA polimer matris harmanları hazırlanarak PVdF-HFP'nin gerekli yapısal kararlılığı sağlaması, amorf PMMA'nın ise mekanik özelliği ve iletkenliği desteklemesi ile iki polimerin de avantajlarından yararlanmak amaçlanmıştır. Bu çalışmalar ile birlikte farklı polimerik kompozitlerin iletkenlik özelliklerinin serbest hacim ve gözenek yoğunluğu ile ilişkilendirildiği çalışma sayısı son yıllarda artmakta olup pil uygulamasına yönelik katı formdaki PE'lerin iletkenlik özelliklerinin serbest hacim ve gözenek yoğunluğuna bağlılığını gösteren sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Tez kapsamında yapılması planlanan çalışmalar ile hızlı yük iletimine katkı sağlayacak bileşenlerin kombinasyonları ile PE'ler hazırlanacak olup, bunların serbest hacim ölçümleri (PALS) yapılarak aradaki ilişkinin açıklanması hedeflenmiştir.

Bu amaçla, hızlı yük ileten elektrolitlerin tasarımında farklı yaklaşımlarla (SPE, GPE, CPE) elektrolitlerin hazırlanmasına odaklanılmıştır. Bu kapsamda; *birinci yaklaşımda* SPE'lerin hazırlanması için PVdF-HFP/PMMA harman yapısına farklı oranlarda $LiClO_4$ katkılanarak hazırlanan filmlerin yapısal, termal, mekanik, morfolojik, iletkenlik ve serbest hacim özelliklerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu yaklaşımda literatürle karşılaştırabilir/üstün iyonik iletkenlik değerine sahip polimer elektrolitler için optimum % tuz miktarı belirlenerek LiPF6 içeren SPE'ler üzerinde detaylı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tezde vurgulanan *ikinci yaklaşımda,* GPE filmlerin hazırlanması için iki ayrı çalışma metodu

benimsenmiştir. Bu metotların ilkinde söz konusu polimer matrise plastifiyan olarak EC ve ticari EC-DMC kullanılarak farklı tuzların ($LiPF_6$, LiTFSI, $LiClO_4$, LiTf, $LiBF_4$) katkılaması yapılmış olup birinci yaklaşımda sunulan özelliklere etkileri incelenmiştir. Bu seri çalışmada ayrıca kullanılan plastifiyanın kompozisyondaki yüzdesi değiştirilerek GPE filmler elde edilmiştir. İkinci yaklaşımın diğer metodunda ise harman yapısına farklı katyon ve anyonlara sahip 4 farklı iyonik sıvı (EMIMTFSI, BMPTFSI, EMIMBr ve $EMIMCH_3SO_3$) çeşitli oranlarda katkılanarak lityum tuzu kullanım durumuna göre fizikokimyasal, morfolojik, termal, mekanik, iletkenlik ve serbest hacim özellikleri araştırılmıştır. *Üçüncü yaklaşımda ise* ilk iki yaklaşımda elde edilen sonuçlara göre model olarak belirlenmiş bir filme TiO_2 katkısı yapılarak inorganik dolgu katkılamanın söz konusu özelliklere olan etkileri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. POLİMER MALZEMELER

2.1.1. Polimerlerin Tanımı

Polimerler, çok sayıda küçük yapısal birim olan monomerlerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük bir makromolekül olarak tanımlanmaktadır. Küçük bir molekülün bir monomer ya da 'yapı taşı' olarak nitelendirilebilmesi için, her birinin polimer zinciri oluşturmak üzere diğer monomerlere bağlanabileceği iki veya daha fazla bağlanma noktasına sahip olması gerekmektedir (Cowie ve Arrighi, 2007). Polimerler farklı molekül ağırlıklarına sahip olup, birçok fiziksel özellikleri molekülün uzunluğuna, diğer bir ifadeyle molekül ağırlığına bağlıdır. Polimerlerin moleküler yapılarındaki değişiklikler, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli farklılıklara yol açabilmektedir. Bu esneklik, polimerleri çok çeşitli endüstriyel ve teknolojik uygulamalar için uygun hale getirmektedir (Ebewele, 2000).

2.1.2. Polimerlerin Tarihçesi

Polimer terimi, 1832 yılında Berzelius tarafından türetilmiştir. Kimyanın bir bilim dalı olarak gelişimine paralel olarak, polimer bilimi ve teknolojisinin endüstriyel önemi çok daha önce başlamıştır. Selüloz, on dokuzuncu yüzyıl boyunca ipek ve fildişine bir alternatif olarak izole edilip kimyasal olarak modifiye edilmiş olmasına rağmen doğal polimerlerin modifiye edilerek endüstriyel üretimindeki gerçek atılım 1839 yılında Goodyear tarafından doğal kauçuğun vulkanizasyonu ile gerçekleşmiştir. 1908 yılında Baekeland tarafından fenolik reçinelerin geliştirilmesiyle Bakelitler olarak bilinen maddelerle ilk kez tamamen sentetik polimerler elde edilmiştir (García ve diğ., 2022).

Ticari açıdan başarılı olmasına rağmen polimerlerin veya makromoleküllerin yapıları hakkında 1920'lerin başlarına kadar sınırlı bilgi bulunup o dönemde kabul gören kolloidal teori, polimerlerin düşük moleküler kütleye sahip küçük moleküllerin basitçe bir araya gelmesiyle oluştuğunu savunuyordu. 1920 yılında Zürih'teki ETH'de organik kimya profesörü olan Staudinger, “Über Polymerisation” başlıklı makalesinde ayrı moleküllerin birbirleriyle reaksiyona girerek konvansiyonel kovalent bağların oluşumu yoluyla tekrarlanan yapısal birimleri meydana getirdiği ve bunun da polimer oluşumuna neden olduğu şeklinde açıklanmaktadır. Staudinger'in 1922'de “Makromoleküle” olarak adlandırdığı polimerlerin bu radikal yeni kavramı hem sentetik hem de doğal veya modifiye edilmiş polimerleri kapsayarak, polimerlerin uzun zincirler olarak kabul edilmesi önerisini güçlendirmiş ve böylece

polimerizasyonun ve polimer bilimi ve teknolojisinin temellerini atmıştır (Cowie ve Arrighi, 2007; García ve diğ., 2022). Bu katkılarından ötürü, Prof. Staudinger 1953 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne aday gösterilmiştir(Ebewele, 2000). Bu gelişme ile birlikte Amerikalı kimyager W. T. Carothers'in naylonun keşfi aracılığıyla yaptığı temel araştırmalar, polimerlerin doğasının aydınlatılmasına önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Carothers'ın polimerleri "kondensasyon" veya "katılma" polimerleri olarak sınıflandırması günümüzde de kullanılmaktadır. Polimerlerin doğasının daha iyi anlaşılmasının ardından, 1925 ile 1950 yılları arasında ticari başarı elde eden polimerik ürünlerin sayısında olağanüstü bir artış yaşanarak, 1930'larda akrilik reçineler (tabelalar, kaplamalar), polistiren (oyuncaklar, ambalajlama ve ev eşyaları endüstrileri); ve melamin reçineleri (tabaklar, mutfak tezgâhları, boyalar) üretilmeye başlanmıştır.

Makromoleküllerin yapısının tanımlanması ve geliştirilmesi, günümüzün yüksek teknolojiye sahip toplumunun teknolojik ihtiyaçlarını karşılamak için hassas bir şekilde tasarlanmış sentetik polimer mimarisinin oluşturulmasına zemin hazırlamıştır (García ve diğ., 2022). Polimerler uzun yıllar boyunca elektriksel yalıtım malzemeleri olarak bilinmiş ve bu özellikleri, kullanımında ön plana çıkartılmıştır. Ancak son yıllarda, özellikle polimer elektrolitler ve polielektrolitlerin elektrokimyasal sistemlerde yaygın olarak kullanılmasıyla birlikte, elektronik iletkenliğe sahip polimerlerin sentezi ve geliştirilmesi, fizik ve kimya alanında yeni olanaklar sunmuştur (Inzelt, 2012). Geleneksel polimerlerden farklı olarak, elektrik iletimine imkân tanıyan konjuge çift bağlar içeren ve dışsal uyarıcılara karşı yapısal değişiklikler gösteren polimer esaslı bu yeni malzeme sınıfı araştırmacılar için gelecekteki uygulamalarda büyük bir potansiyele sahiptir.

2.1.3. Polimerlerin Morfolojisi

Polimer morfolojisi, polimerik malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirleyen, zincir yapılarının katı haldeki düzenlenme biçimlerini göstermektedir. Morfoloji, polimer zincirlerinin moleküler düzeydeki düzenliliği ile tanımlanmakla birlikte, bu düzenlilik genellikle amorf, kristalin veya yarı kristalin yapı formlarında olmaktadır. Polimerlerin moleküler yapısı, konformasyonu ve yönelimi, malzemenin makroskopik özellikleri üzerinde büyük etkiler yaratan parametreler açısından önem taşımaktadır (Drzeżdżon ve diğ., 2019; Murthy, 2016; Schultz, 2016).

Polimerler, erimiş hâlden soğutulduğunda ya da çözeltiden yoğunlaştırıldığında moleküller genellikle birbirine çekilip mümkün olduğunca yakın bir şekilde en düşük potansiyel enerjiye sahip bir katı oluşturma eğilimi göstermektedir (Ebewele, 2000; Hu, 2000). Bu süreçte, iki temel düzenleme mümkün olup ilk durumda, polimer zincirleri rastgele dolanarak birbirine karışır ve bu durumda oluşan katı amorf yapıda olup sert ve camsıdır (Sperling, 2005). İkinci durumda ise, katı bir yapı oluşturma sürecinde zincirler düzenli bir şekilde dizilerek ortaya çıkan katı, uzun zincirli, üç boyutlu, düzenli bir yapıya sahip bir kristalin polimeri oluşturmaktadır (Cowie ve Arrighi, 2007; Ebewele, 2000; Schultz, 2016). Ancak polimer zincirleri çok uzun olduğu için zincirlerin düşük moleküler ağırlıklı malzemelerde görülen mükemmel bir düzene tam olarak uyması mümkün değildir. Bu sebeple polimerik malzemelerin uzun zincirleri birbirine dolanmış ve bükülmüş halde olup, büyük ölçüde düzensiz yapılardan oluşmaktadır. Çoğu polimerin morfolojisi yarı kristalindir(Cowie ve Arrighi, 2007; Jasso-Gastinel ve diğ., 2017).

Amorf polimer bölgeleri, zincirlerin bir kısmı polimer boyunca yönsüz olduğunda meydana gelmektedir. Kristalleşme sürecinde, nispeten kısa zincirlerin, uzun moleküllere göre kristalin yapılar oluşturmak üzere daha kolay bir şekilde kendi kendine organize olduğu gözlenmektedir. Bu nedenle, polimerleşme derecesi (DP), bir polimerin kristalliğini belirleyen önemli bir faktör olarak öne çıkmaktadır (Jasso-Gastinel ve diğ., 2017). Yüksek DP'ye sahip polimerlerin, zincirlerin dolanma eğilimi nedeniyle düzenli katmanlar oluşturmakta zorlandığı bilinmektedir. Öte yandan, düşük moleküler ağırlığa sahip polimerler (kısa zincirler), genellikle mekanik açıdan daha zayıf bir yapıya sahiptir. Bu polimerlerin kristalin özellikler sergilemesi durumunda, yalnızca zayıf ikincil kuvvetler kristal yapıyı bir arada tutmakta, bu da kristalin katmanların kayarak yapısal bütünlüğün bozulmasına neden olabilmektedir. Amorf yapılı ve yüksek DP'ye sahip moleküller ise, zincirlerin katmanlar arasında dolanarak birbirine kenetlenmesi sayesinde daha büyük bir mukavemet kazanmaktadır. Lifler söz konusu olduğunda, çekme kuvvetleri polimerin ilk uzunluğunun üç katına kadar uzamasına neden olurken, yarı kristalin durumda ise bu uzama zincirlerin yeniden düzenlenmesi, artan kristalinite nedeniyle mukavemetin artmasına neden olmaktadır. Polimer morfolojisini etkileyen diğer önemli parametreler ise tekrarlayan birimlerdeki yan grupların boyutu ve şekli olup, bu yan gruplar büyük ve ataktik ise, polimer zincirlerinin düzenli bir şekilde kendiliğinden organize olması zorlaşmakta, bu da daha amorf bir yapının meydana gelmesine neden olmaktadır. Benzer

şekilde, düzenli bir yapıya sahip kısa zincirlerin daha kristalin polimerler oluşturduğu da bilinmektedir (Jasso-Gastinel ve diğ., 2017).

Bir polimer örneği, farklı zincir uzunluklarına (moleküler ağırlıklara) sahip moleküllerin bir karışımından oluşmaktadır. Bu nedenle, basit moleküllerin aksine, bir polimerin katı ve sıvı formları arasındaki geçiş oldukça belirsiz olup, polimerin polidispersitesine bağlı olarak yaklaşık 2 ila 10°C'lik bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir(Ebewele, 2000). Polimerler eridiğinde oldukça viskoz (viskoelastik) sıvılar haline gelmekte ve zincir boyunca yapısal segmentler (atom grupları) arasındaki ve komşu zincirler arasındaki kohezyon kuvvetleri tarafından akış zorlaşmaktadır. Bu kohezyon kuvvetleri ve dolayısıyla polimerlerdeki termal geçişler, polimerin yapısına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Sperling, 2005).

Polimerlerin bazı fiziksel özelliklerinin keskin değişimlere uğradığı iki önemli sıcaklık bulunmaktadır. Bunlar camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalin erime noktası (T_m) olarak adlandırılmaktadır(Ebewele, 2000; Jasso-Gastinel ve diğ., 2017; Sperling, 2005). Polimer amorf yapıda ise, düşük sıcaklıklarda camsı halde bulunan polimerde serbest hacim oranı oldukça düşük olup sadece titreşim hareketleri mümkün olduğundan polimer sert bir halde bulunmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığında (T_g), polimer zincirinde koordineli moleküler hareketler başlayarak polimerin amorf kısımları yumuşamaktadır. Sert ve kırılgan cam durumundan daha yumuşak, kauçuk benzeri bir duruma geçiş, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak adlandırılan dar bir sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Yarı kristal bir polimerde ise bu dönüşüm yalnızca amorf bölgelerde gerçekleşmektedir. Kristalin bölgeler değişmeden kalırken, malzemeye sertlik ve dayanıklılık kazandıran takviye elemanları gibi işlev görmektedir. Isıtma devam ettikçe, kristalin bölgelerin erimesi meydana gelmektedir. Polimerler için denge kristalin erime noktası T_m, son kristalin erimeye başladığı sıcaklığa karşılık gelmektedir. Yine diğer malzemelerden farklı olarak polimerlerde T_m değeri kristallik derecesine ve kristallerin boyut dağılımına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Schultz, 2016; Sperling, 2005). Polimerlerin termal davranışları uygulama açısından büyük öneme sahip olup termal geçişlerin bilinmesi, uygun işleme ve üretim koşullarının seçilmesi, bir malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinin tanımlanması ve dolayısıyla uygun son kullanım alanlarının belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.

2.2. KÜRESEL ENERJİ İHTİYACI

Giderek artan sanayileşme, teknolojik gelişmeler ve gelişmekte olan ülkelerdeki ekonomik büyüme, küresel enerji tüketimini önemli ölçüde artırmıştır. Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) 2023 Enerji İhtiyacı Raporu'nda küresel enerji talebinin 2023'te %1,5 artarak 2020'deki pandemi öncesi seviyesini aştığı belirtilmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları, 2023'te küresel elektrik üretiminin %29'unu oluşturmuş ve hızla büyümesine devam etmiştir (International Energy Agency, 2023). Ayrıca, Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı'na (IRENA) göre, Paris Anlaşması hedefleri doğrultusunda ortalama küresel sıcaklık artışını 2°C'nin altında tutmak için fosil yakıt bazlı olmayan enerji üretim kaynaklarının, yani yenilenebilir enerji kaynaklarının, 2030 yılına kadar dünya genelinde %57'ye yükseltilmesi öngörülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji üretimindeki payı, 2021 yılında %30'a ulaşarak tüm zamanların en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Yenilenebilir enerji büyümesinde en büyük katkıyı sağlayan güneş ve rüzgâr enerjisi öne çıkmaktadır. Ancak, bu yenilenebilir enerji kaynaklarının süreklilik sorunu gibi önemli bir dezavantajı bulunmaktadır. Örneğin, güneş panelleri bulutlu havalarda yeterince verimli çalışamazken, rüzgâr türbinleri sakin hava koşullarında etkisiz kalabilmektedir. Bunun yanı sıra, yenilenebilir enerji kaynakları bazı durumlarda sistemin aşırı yüklenmesine neden olacak şekilde fazla enerji üretebilmektedir. Bu tür düzensizliklerin giderilmesi ve enerji üretimi ile talebi arasında istikrarlı bir denge sağlanabilmesi için enerji depolama sistemleri (EDS'ler), enerji yönetimini optimize etmek ve enerji kayıplarını önlemek için en gerçekçi ve etkili çözüm olarak öne çıkmaktadır. EDS'ler, çeşitli enerji kaynaklarından elde edilen enerjiyi toplamak, dönüştürmek ve farklı uygulamalar için gerektiğinde depolamak üzere tasarlanmış yenilikçi sistemlerdir. Bu sistemler, enerji arzının sürekliliğini sağlayarak yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını daha verimli hale getirmektedir (Mitali ve diğ., 2022).

Mevcut enerji depolama seçenekleri arasında, piller (bataryalar), süperkapasitörler ve yakıt hücreleri gibi kimyasal enerji depolama cihazları, üstün özellikleri nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Elektrostatik kapasitörlerin kısa süreli yüksek güç yoğunluğu sağlaması ve yakıt hücrelerinin uzun süreli yüksek enerji yoğunluğu sunması göz önüne alındığında, piller her iki teknolojinin arasında bir denge sağlayarak enerji ve güç yoğunluğu açısından ideal bir seçenek sunmaktadır(Arya ve Sharma, 2019). Piller birincil ve ikincil olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. İkincil piller, deşarj olduktan sonra tekrar şarj edilebildikleri ve bu nedenle uzun süre kullanılabildikleri için birincil pillere göre tercih edilmektedir. İkincil piller arasında

lityum-iyon piller (LIB'ler), yüksek güç yoğunluğu, yüksek depolama kapasitesi, düşük sızıntı akımı, sabit voltaj ve maliyet etkinliği gibi özellikleri sayesinde enerji depolama alanında en fazla tercih edilen seçeneklerden biridir. Günümüzde LIB'ler; hibrit elektrikli araçlar, akıllı elektronik cihazlar, telefonlar ve tıbbi cihazlar gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Sharma ve diğ., 2022). Enerji depolama ve dönüşüm alanındaki araştırmalar, malzeme ve cihaz mühendisliğinde önemli ilerlemelere yol açmış olsa da enerji yoğunluğu, hafiflik ve esneklik gibi üstün özellikleri nedeniyle LIB'ler, enerji depolama pazarında hakimiyetini sürdürmektedir. LIB pazarının, 2018 yılında 36,20 milyar ABD dolarından 2026 yılına kadar %13,4 bileşik yıllık büyüme oranı (CAGR) ile 109,72 milyar ABD dolarına ulaşması beklenmektedir (Raghavan ve Fatima M. J., 2021). Bu teknolojinin gelişimi, yeşil ve karbon salınımından arındırılmış bir topluma geçiş ihtiyacını karşılamaya yönelik olarak hızla artmaktadır.

2.3. LİTYUM İYON PİLLER

2.3.1. Lityum İyon Pillerin Tarihsel Gelişimi

1980'lerde, video kameralar, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik ürünlerin geliştirilmesiyle bilgi teknolojisi önemli ölçüde ilerleme göstermiştir. Bu teknolojik devrim, daha yüksek kapasiteli veya belirli bir kapasite için daha düşük boyut ve ağırlığa sahip şarj edilebilir pillere olan ihtiyacın artmasına neden olmuştur. O dönemde mevcut olan veya geliştirilmekte olan kurşun-asit, nikel-kadmiyum ve nikel-metal hidrür piller gibi geleneksel şarj edilebilir piller, enerji yoğunluğunu artırma ve hem boyut olarak hem de ağırlığı azaltma konusunda sınırlamalar getiren sıvı elektrolitleri içermekteydi. Pratik kullanıma sunulacak yeni, küçük ve hafif bir şarj edilebilir pil ihtiyacına yönelik olarak Lityum-iyon piller (LIB) üzerine araştırmalar 1980'lerin başında başlamış ve ilk ticarileştirme 1991 yılında gerçekleştirilmiştir. O zamandan bu yana LIB, taşınabilir bilgi teknolojileri cihazları için yaygın güç depolama çözümü haline gelmiştir(Yoshino, 2014).

Lityum pillerin tercih edilmesinin temel nedeni, lityumun en elektro-pozitif element olmasından kaynaklanmaktadır (−3,04 V, standart hidrojen elektrota karşı). Bu özellik, lityumun diğer pil tasarımlarına kıyasla (~1,5 volt olan NiMH pillere kıyasla tipik olarak ~3,6 volt) daha yüksek terminal voltajları üretebilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, lityumun tüm metaller içinde en hafif olması (eşdeğer ağırlık M=6,94 $g.mol^{-1}$ ve yoğunluk $\rho = 0,534$ $g.cm^{-3}$), yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolama sistemlerinin tasarımını mümkün kılmaktadır.

Lityumun yaklaşık 3860 $mAh.g^{-1}$ enerji depolama kapasitesi göstermesi, bu malzemeyi enerji depolama için ideal kılmaktadır (Reddy ve diğ., 2020).

Lithion/lithina olarak adlandırılan lityum, 1817 yılında Arfwedson ve Berzelius tarafından petalit cevheri ($LiAlSi_4O_{10}$) analiz edilerek keşfedilmiştir. Bu element, 1821 yılında Brande ve Davy tarafından lityum oksitin elektrolizi yoluyla izole edilmiş ve bu keşiften yaklaşık bir asır sonra, Lewis lityumun elektrokimyasal özelliklerini incelemeye başlamıştır. 1958 yılının başlarında Harris, çeşitli sulu olmayan (aprotik) elektrolitlerde lityum çözünürlüğünü incelemiştir. Bu elektrolitler arasında döngüsel esterler (karbonatlar, γ-butirolakton ve γ-valerolakton), erimiş tuzlar ve propilen karbonat (PC) içinde çözünmüş inorganik lityum tuzu ($LiClO_4$) yer almaktadır. Harris, lityum ile elektrolit arasında doğrudan bir kimyasal reaksiyonu önleyebilen, ancak iyonik taşınıma izin veren bir pasivasyon tabakasının oluştuğunu rapor etmiştir. Organik elektrolitin lityum metal anot ile etkileşimi, anot yüzeyinde elektrokimyasal olarak yalıtkan ve koruyucu bir katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumuna yol açmıştır. Bu katman, anotun daha fazla reaksiyona girmesini engelleyerek lityum pillerin güvenilirliğini artırmıştır. Bu bulgu, lityum iyon pillerin stabilitesine yönelik çalışmaları teşvik etmiştir. Ayrıca bu çalışmalar, birincil lityum iyon pillerin ticarileştirilmesine olan ilgiyi artırmıştır. 1960'ların sonlarından itibaren, 3 V'luk lityum iyon birincil piller piyasaya sunulmuştur (Reddy ve diğ., 2020). Bu piller arasında 1969'da kullanılan lityum–kükürt dioksit (Li/SO_2), 1973'te Matsushita tarafından ticarileştirilen lityum–polikarbon monoflorür ($Li/(CF_x)_n$), 1975'te Sanyo tarafından ticari olarak sunulan ve güneş enerjisiyle şarj edilebilen hesap makinelerinde kullanılan lityum–mangan oksit (Li/MnO_2), günümüzde hâlâ kullanılan lityum–bakır oksit (Li/CuO) piller yer almaktadır. Ayrıca, 1972 yılından bu yana kalp pillerinde kullanılan bir lityum metal anot, lityum iyodür elektroliti ve polivinil-piridin (PVP) polifaz katoduna sahip ($Li/LiI/Li_2PVP$) piller de bulunmaktadır(Brandt, 1994). Bu süreçle eşzamanlı olarak, farklı malzemelerde lityum interkalasyonunun anlaşılmasına yönelik ilerlemeler, yeniden şarj edilebilir (ikincil) lityum iyon pillerin gündeme gelmesine neden olmuştur.

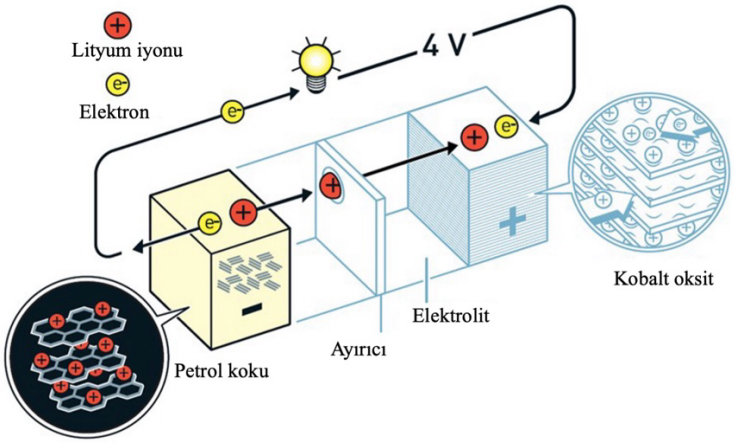
1970'lerde Exxonmobil için çalışan İngiliz kimyager Stanley Whittingham, şarj edilebilir lityum pilleri kavramını ortaya çıkararak, katot olarak titanyum disülfür (TiS_2) ve anot olarak lityum metali kullanan interkalasyon elektrotlarını keşfetmiştir(Whittingham, 1975). TiS_2'nin ortam sıcaklığında hızlı ve tersinir interkalasyon/deinterkalasyon reaksiyonları, onu döneminin en iyi interkalasyon bileşiği haline getirmiştir (Whittingham, 1975, 1978). Alkali

metalleri tersinir bir şekilde interkalasyona uğratabilen katotların piyasaya sürülmesi, enerji depolama alanındaki bilimsel araştırmalarda önemli bir kilometre taşı olup, şarj edilebilir lityum bazlı pillerin (yani Lityum Metal Piller) büyük çaplı üretiminin ve geliştirilmesinin başlangıcını oluşturmuştur. Ancak interkalasyon pozitif elektrodunun üstün özelliklerine rağmen lityum metal pilin sıvı elektrolit ile kombinasyonunda birtakım eksikliklerle karşılaşılmıştır(Lin ve diğ., 2017; Wang ve diğ., 2012). Lityum, katot tarafında yüksek verimlilikle eklenip çıkarılabilirken, lityum katyonunun sırasıyla lityum metal anot üzerine kaplaması veya lityum metal anottan sıyrılması süreçlerinde önemli sorunlar yaşanmıştır. Özellikle, yeni kaplanan lityum, sıvı elektrolit ile kolayca reaksiyona girebilmekte, bu da hücrenin toplam enerji depolama kapasitesini azaltmaktadır. Ayrıca, anot üzerinde lityum birikiminin homojenliği bozularak ciddi güvenlik sorunlarına yol açan dendrit oluşumuna neden olabilmektedir. Bu tür lityum metal çıkıntıları ya elektrokimyasal aktivitelerini kaybetmekte ya da separatörün içinden büyüyerek katot malzemesiyle temas ederek kısa devrelere ve hücrenin arızalanmasına neden olmaktadır. Son olarak, pasivasyon reaksiyonu oldukça ekzotermik olduğundan hücre aşırı ısınabilmekte ve lityumun düşük erime noktasından dolayı termal kaçak meydana gelerek ciddi yangın ve patlama tehlikelerine neden olabilmektedir (Kong ve diğ., 2018; Lin ve diğ., 2017; Wang ve diğ., 2012).

Metalik lityum kullanımına ilişkin tüm bu sorunlar, 1980'lerin başlarında anotta, katoda göre çok daha düşük kimyasal potansiyele sahip ikinci bir lityum interkalasyon bileşiği ile hızla değiştirilmesine yol açmıştır. $Li_xFe_2O_3$, umut verici ilk interkalasyon negatif elektrotlarından olarak değerlendirilmiş, TiS_2 ve V_2O_5 gibi çeşitli katot malzemeleri ile birleştirilerek Murphy ve arkadaşları tarafından ve daha sonra Scrosati ve diğ. tarafından ilk lityum "sallanan sandalye teknolojisi" (Rocking Chair Technology) hücrelerinin örnekleri elde edilmiştir (Di Pietro ve diğ., 1982). Bu tür bir sistemde, Li^+ iyonları şarj ve deşarj sırasında elektrotlar arasında ileri-geri hareket ederken, alternatif negatif elektrotun lityum-metal kaplamadan güvenli bir şekilde daha yüksek olan redoks potansiyeli sayesinde lityum metal kaplama ve buna bağlı sorunlar önlenmektedir.

Diğer taraftan, sıvı elektrolitlerle kombine edilmiş lityum metal anotun eksiklikleri, bu sistemin geniş çaplı üretimini sınırlamıştır. Bu eksiklikler, lityum metal anotun alternatif negatif elektrotlarla değiştirilmesine yol açmıştır. 1981'de John B. Goodenough TiS_2 yerine katot olarak lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) kullanarak pilin enerji potansiyelini iki katına çıkaran deneyler gerçekleştirmiştir(Manthiram ve Goodenough, 2021). 1987 yılında Japonya'dan Akira

Yoshino ve ekibi karbon içeren bir malzeme olan petrol kokunu kullanarak yeni bir hücre tasarımı geliştirmiştir(Yoshino, 2012, 2021). Bu çalışmalarla lityum iyon pillerin performansı önemli ölçüde arttırılmıştır. Birçok karbon bazlı malzemenin anot olarak uygunluğunu inceleyen Yoshino, belirli bir tabakalı kristal yapıya sahip karbon malzemelerinin, Li^+ iyonlarının interkalasyonuna olanak tanırken ciddi yapısal stres/gerilim ve elektrolit bozunması yaratmadığını keşfetmiştir. Sonuç olarak, karbon bazlı anot ve $LiCoO_2$ katot kombinasyonuyla ilk lityum iyon pil hücresi prototipi başarıyla üretilmiştir. Ayrıca bu gelişme, karbon bazlı anotun ve $LiCoO_2$'nin hava ortamındaki kararlılığı sayesinde, Li^+ iyonlarını içermesine rağmen özel bir atmosfer gerektirmeksizin, deşarj durumunda etkili ve basit bir montaj yapılmasına olanak tanımıştır. 1991 yılında Sony Energytec Inc. ve Asahi Kasei'den Yoshio Nishi liderliğinde ticari bir Lityum iyon pilerin piyasaya sürülmesiyle LIB alanında büyük bir adım atılmıştır (Yoshino, 2012). Ticarileştikten kısa bir süre sonra, lityum iyon pil depolama sistemi, yüksek enerji yoğunluğu ve iyi performansı nedeniyle hızla popülerlik kazanmıştır. 2019 Nobel Kimya Ödülü, hafif, şarj edilebilir ve güçlü bir LIB'lerin geliştirilmesindeki katkılarından dolayı John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham ve Akira Yoshino'ya verilmiştir (The Nobel Prize in Chemistry, 2019). Bu buluş, aynı zamanda fosil yakıtların kullanılmadığı bir toplum için bir temel taşı olarak kabul edilmiştir. Şekil 2.1'de Nobel ödülü kazanan bilim insanlarının tasarladığı bir LIB şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Goodenough katodunu temel alan Akira Yoshino, 1985 yılında ticari olarak uygulanabilir ilk lityum-iyon pili geliştirmiştir(Nishi, 2001).

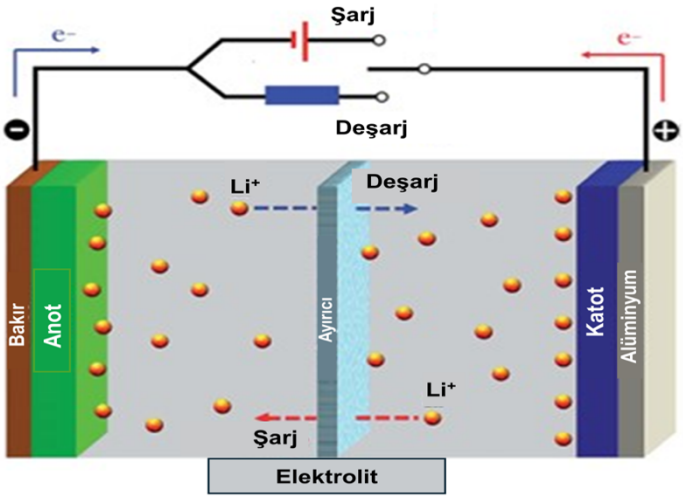
1995 yılına gelindiğinde, grafit ve sert karbon en yaygın kullanılan anot malzemeleri olarak dikkat çekmiştir. Grafit, nispeten yüksek özgül kapasitesi (372 $mAh.g^{-1}$), yaklaşık 0,2 V seviyesindeki düşük redoks potansiyeli (Li^+/Li) ve sert karbona göre üstün deşarj profili nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Babu ve diğ., 2020; S. Li ve diğ., 2022). Ancak anotta grafitin kullanıldığı durumlarda, yaygın organik elektrolit çözücülerinden biri olan propilen karbonatın (PC) şarj sırasında bozunduğu kısa sürede anlaşılmıştır. PC'de çözünmüş lityum iyonlarının grafit içine interkalasyonu tipik olarak gaz oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Grafit içinde gerçekleşen interkalasyon ve gaz oluşumu, grafen tabakalarının tek tek veya paketler halinde ayrılmasıyla malzemenin pul pul dökülmesine yol açmaktadır. Anot tarafında meydana gelen bu istenmeyen reaksiyonun bir sonucu olarak, grafitin iç hacminin sürekli olarak genişlemesi/daralması, aktif malzeme kaybı ve özgül kapasitede hızlı bir azalma gözlenmektedir. Bu sorun, koruyucu bir katı elektrolit arayüzü (SEI) tabakasının oluşmasına olanak tanıyan organik karbonat karışımlarının kullanılmasıyla çözülmüştür (Babu ve diğ., 2020).

2.3.2. Lityum İyon Pillerin Yapısı ve Kimyası

Genel olarak bir pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve gerekli voltaj veya kapasiteyi sağlamak üzere seri ve/veya paralel bağlanan birkaç elektrokimyasal hücreden oluşmaktadır. Her bir hücre, elektrolit çözeltisiyle ayrılmış pozitif (katot) ve negatif (anot) elektrotlar içerirken, elektrolit iki elektrot arasında iyon transferine olanak sağlamaktadır. Elektrotlar harici olarak bağlandığında, kimyasal reaksiyonlar eş zamanlı olarak her iki elektrot üzerinde gerçekleşmekte ve bu da elektrik akımının elde edilmesini sağlamaktadır. Birim ağırlık (Wh kg^{-1}) veya birim hacim (Wh l^{-1}) başına ifade edilen bir pilin sağlayabildiği elektrik enerjisi miktarı, her ikisi de doğrudan sistemin kimyasına bağlı olan hücre potansiyeli (V) ve kapasitesinin ($Ah.kg^{-1}$) bir fonksiyonudur(Torabi ve Ahmadi, 2020).

Lityum iyon piller de diğer şarj edilebilir pil türleri gibi çalışmaktadır. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, bir pil soldan sağa doğru katot akım toplayıcısı, negatif elektrot aktif malzemeleri, elektrolit, ayırıcı, pozitif elektrot aktif malzemeleri ve anot akım toplayıcısı bileşenlerinden oluşmaktadır. Şarj işlemi sırasında, Li^+ iyonları katot bileşiğinden ayrılarak anotun kafes yapısına yerleşmektedir. Katot, yüksek potansiyel ve düşük lityum durumu taşırken, anot düşük potansiyel ve zengin lityum durumundadır. Deşarj işlemi sırasında, Li^+ iyonları anottan ayrılır ve katota yerleşir, bu da katotta zengin lityum durumunu oluşturur. Bu nedenle, pilin şarj ve deşarj işlemi, lityum iyonlarının iki elektrot arasında ileri ve geri hareket

ettiği bir deinterkalasyon ve interkalasyon sürecini içermekte olup bu tür piller "rocking chair" (sallanan sandalye) pilleri olarak adlandırılmaktadır. Şarj dengesini sağlamak için, şarj ve deşarj işlemi sırasında Li^+ iyonları ile aynı sayıda elektron, katot ve anot arasında harici devre üzerinden hareket etmektedir. Böylece, katot ve anot arasında bir redoks reaksiyonu gerçekleşmektedir(Warner, 2015).



Şekil 2.2: LIB'lerin çalışma mekanizması.

Lityum kobalt oksit (LCO) pillerini bir örnek olarak ele alırsak; şarj sırasında Li^+ iyonları, katot olan $LiCoO_2$'ten ayrılıp elektrolit üzerinden geçerek grafitin karbon katmanına yerleşmekte ve böylece lityum iyonu ile karbon katmanları içsel olarak birleşmektedir. Deşarj sırasında ise, Li^+ iyonları anotun karbon katmanından ayrılarak ters bir süreçle hareket etmekte ve katot olan $LiCoO_2$'e yerleşmektedir. Bu pil reaksiyonları aşağıda gösterilmektedir (Olabi ve diğ., 2022):

Katotta gerçekleşen reaksiyon: $LiCoO_2 \Leftrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$

Anotta gerçekleşen reaksiyon: $C_6 + xLi^+ + xe^- \Leftrightarrow Li_xC_6$

Toplam Reaksiyon: $LiCoO_2 + C_6 \Leftrightarrow Li_{1-x}\ CoO_2 + Li_xC_6$

Anot ve katot, bir mıknatısın zıt kutupları gibi çalışmakta ve lityum iyonlarını aralarında ileri geri taşıyarak elektronların serbest kalmasına ve akım oluşmasına neden olmaktadır. Aslında, bir metal elektrot elektrolit içine daldırıldığında, metal üzerindeki elektronik yük zıt yüke sahip iyonları kendine çekmekte ve çözücüdeki elementlerin manyetik kutuplarını (dipollerini) hizalamaktadır. Bu durum, metal elektrot üzerinde bir yük tabakası ve elektrolit

içinde bir yük tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Bu yük ayrımı, yaygın olarak "elektriksel çift tabaka" olarak adlandırılmaktadır. Ancak bu küçük manyetik çekim miktarı, lityum iyonlarını ileri geri hareket ettirerek akım oluşturan itici kuvvetlerden sadece birini oluşturmaktadır. Anot ve katot, temel olarak lityum iyonlarının ileri geri hareket ederken tutunabileceği bir kafes çerçeve gibi işlev görmektedir. Lityum iyonları deşarj sırasında anottan katoda hareket etmekte ve katot malzemesi yüzeyine tutunmaktadır. Bu süreç, adsorpsiyon veya interkalasyon olarak adlandırılmaktadır. Lityum iyon hücresindeki bir molekülün adsorpsiyon reaksiyonunda, adsorbe olan lityum iyonları elektrot yüzeyindeki boş bölgeleri doldurmakta ve böylece yüzeyin bir kısmını kapatmaktadır(Warner, 2019).

Her bir elektrot, aktif malzeme, bağlayıcı, performans artırıcı katkı maddeleri, iletken dolgu malzemesi ve iletken bir alt tabakadan oluşan bir kompozit yapıya sahiptir. İletken alt tabakalar, genellikle bakır ve alüminyum, aktif malzemelerin alt tabakaya bağlanmasına yardımcı olan, genellikle bir karbon formuyla kaplanmaktadır. Genel olarak, hücre tasarımcıları, yüzey alanı büyük elektrotlar tasarlamayı tercih ederek SEI tabakası oluşumu sırasında elektrot yüzeyinde meydana gelen aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonları nedeniyle oluşan enerji kaybını en aza indirmekte ve elektrot verimliliğini veya kullanımını artırmaktadır. Bu durum genellikle gözenekli bir elektrot tasarımı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Gözenekli bir elektrot, katı ve boşluk alanlarından oluşan gözenekli matrislerden meydana gelip, elektrolit gözenekli matrisin boşluklarına difüze olmaktadır. Gözenekli bir elektrot, birim hacim başına ara yüzey alanını düz (planar) bir elektrota göre birkaç kat artırabilmektedir. Bu sebeple geniş bir yüzey alanının, daha fazla elektrolitin elektrota difüze olmasına imkân sağladığı ve lityum iyonlarının aktif malzemeye ulaşarak daha fazla enerji depolamasının mümkün kıldığını göstermektedir (Lefrou ve diğ., 2012).

Bir elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar hem kimyasal hem de elektriksel değişimlerle karakterize edilmektedir. Elektrot reaksiyonları, metal iyonlarının indirgenmesi ve oluşan atomların elektrot yapısına dahil edilmesi gibi basit bir şekilde gerçekleşebilmektedir. Ancak, bu tür aktif gözenekli bir kütlede, kütle transfer koşulları ile ara yüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar birleştiğinde süreç oldukça karmaşık hale gelebilmektedir. Reaktif ara yüzeyler, en az bir kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği yüzeyler olarak tanımlanmaktadır ve bir ara yüzeydeki akım dolaşımı bir veya daha fazla elektrokimyasal reaksiyonu içermektedir. Bu kimyasal reaksiyonlar, indirgen ve yükseltgen reaksiyonları içermekte, ancak hız ve sıcaklık gibi faktörlere bağlı olarak başka kimyasal reaksiyonlar da

meydana gelebilmektedir. Bu reaksiyonlar genellikle "yan reaksiyonlar" olarak adlandırılmaktadır. Bu ara yüzeylerde meydana gelen reaksiyonları incelemek, lityum iyon pillerin yüksek verimlilik ve uzun ömür sağlaması için son derece önem taşımaktadır. Ara yüzeylerdeki reaksiyonlar ne kadar verimli olursa, pil performansı da o kadar üstün olmaktadır (Warner, 2019).

Lityum iyonlarının hareketi, kütle taşınımı olarak adlandırılmakta ve üç kategoriye ayrılmaktadır. İlk kategori, iyonların bir elektrik alanı etkisiyle hareketi olan migrasyon olarak tanımlanmaktadır. İkinci kütle taşınımı süreci, konsantrasyon derecesine maruz kalan iyonların hareketi olan difüzyon olarak adlandırılmaktadır. Bu durumda, iyonlar yüksek konsantrasyonlu bölgelerden düşük konsantrasyonlu bölgelere doğru yayılmaktadır. Genellikle difüzyon tabakası, ara yüzey tabakasının hemen yanında bulunmakta ve burada migrasyon ile konveksiyon gibi diğer kütle taşınımı türleri de gözlenebilmektedir. Difüzyon tabakasının kalınlığı genellikle yalnızca birkaç nanometre olmaktadır. Üçüncü kütle taşınımı türü ise konveksiyon olup, sıvı formdaki ortamın hareketi ile gerçekleşmektedir. Kütle taşınımı sırasında meydana gelen bu süreçler, katyonların ve anyonların elektrot yüzeyine taşınması ve buradan uzaklaşmasını sağlamaktadır. Bu süreçler, lityum iyon hücresinde gerçekleşen en önemli süreçler arasında yer almaktadır(Breitkopf ve Swider-Lyons, 2017).

Elektrokimyasal lityum-iyon hücrelerinde, adsorpsiyon sürecinden sonra anlaşılması gereken bir diğer önemli süreç redoks mekanizmasıdır. Bu mekanizma, iyonların indirgenmesi ve yükseltgenmesi süreçlerini içermektedir. Günümüzde bu terimler, lityum iyonlarının anottan katoda ve katottan anoda taşınması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonları tanımlamaktadır. Bir atom elektron kazandığında indirgenmiş, elektron kaybettiğinde ise yükseltgenmiş kabul edilmektedir. Redoks süreçlerinde önemli bir nokta, indirgenme reaksiyonlarının her zaman katotta, yükseltgenme reaksiyonlarının ise her zaman anotta gerçekleşmesidir. Katot genellikle pozitif aktif malzeme (örneğin NMC veya LFP) ile, anot ise negatif aktif malzeme (genellikle grafit) ile ilişkilendirilirken, gerçek işlem sırasında bu kavramlar tersine işleyebilmektedir. Şarj sürecinde, katodik reaksiyon anotta meydana gelirken elektronlar serbest bırakılmakta ve yükseltgenme gerçekleşmektedir. Aynı anda, anot reaksiyonu ise elektronların kazanıldığı ve indirgenmenin meydana geldiği katotta gerçekleşmektedir. Deşarj sırasında ise katodik reaksiyon katotta gerçekleşmekte ve elektronlar katotta kazanılmakta, anotta ise elektronlar serbest bırakılarak anot reaksiyonu oluşmaktadır. Eğer bu reaksiyonlar elektrotlar arasında bu şekilde tersinir olmasaydı, hücrelerin yeniden şarj

edilebilmesi mümkün olamazdı; elektronların tükenmesi durumunda hücre tamamen işlevsiz hale gelirdi(Lefrou ve diğ., 2012; Warner, 2015; Warner, 2019).

Bir elektrokimyasal hücrede akım geçtiğinde, elektrotlardan biri anot, diğeri katot olarak işlev görmektedir; ancak bir elektrotun voltajı ile anot ya da katot rolü arasındaki ilişki her zaman sabit olmamaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi, sistemin çalışma koşullarına, yani şarj ya da deşarj durumuna bağlı olarak bir elektrot anotta veya katotta yer alabilmekte ve voltaj potansiyeli buna göre değişebilmektedir. Eğer elektrot yükseltgenme bölgesinde ise akım pozitif olmakta ve bu elektrot anot olarak adlandırılmaktadır. Elektrot indirgenme bölgesinde ise akım negatif olmaktadır ve bu elektrot katot olarak adlandırılmaktadır(Lefrou ve diğ., 2012).

Yükseltgenme, bir elementin daha elektronegatif bir elementle birleşmesi durumunda meydana gelirken indirgenme ise, bir elementin daha az elektronegatif bir elementle birleşmesi durumunda gerçekleşmektedir. Lityum iyonunun pozitif yüklü bir katyon olduğunu hatırlarsak, her zaman daha elektronegatif olan elektroda doğru çekilmektedir. Yükseltgenme, üç farklı şekilde meydana gelebilmektedir: oksijen kazanımı, hidrojen kaybı ya da elektron kaybı. İndirgenme ise tam tersi şekilde gerçekleşmekte; oksijen kaybı, hidrojen kazanımı ya da elektron kazanımı yoluyla olmaktadır. Yükseltgenme/indirgenme süreçleri genellikle birlikte gösterilmektedir; çünkü bir atom elektron kaybettiğinde, diğer atomun bu elektronu kazanarak dengeyi sağlaması gerekmektedir. Bu durum, hücre çalışırken katot ve anodun rollerini değiştirmesine neden olmaktadır. Deşarj sırasında, anottan serbest valans elektronları serbest bırakıldığında, bu elektronlar akım toplayıcıdan geçerek elektrik devresi aracılığıyla diğer elektroda, yani indirgenmenin gerçekleştiği katoda ulaşmaktadır. Bu nedenle, anottaki serbest elektronlar tamamen serbest bırakıldığında hücre deşarj olmuş sayılmaktadır. Şarj sırasında ise tam tersi reaksiyonlar gerçekleşmekte; katoda bir akım zorlanarak elektronlar serbest bırakılmakta ve bu elektronlar devre üzerinden anoda geçmektedir(Warner, 2019). Redoks reaksiyonu ve elektronların hareketi, pil hücresindeki elektrik alanını oluşturmaktadır. İki elektrot arasındaki üretilen elektrik akımı, elektronların transferinden kaynaklanan voltajın incelenmesiyle belirlenebilmektedir. Bu voltaj ölçüldüğünde, bir elementi indirgemek ya da yükseltmek için kaç volt gerektiği tespit edilebilmektedir. LIB'lerde, hücre indirgenmesinin katotta gerçekleşmesi ve yükseltgenmenin anotta meydana gelmesi nedeniyle, katodun daha pozitif bir indirgeme potansiyeline sahip olması istenmektedir(Warner, 2019).

Elektronların taşınabilme kapasitesi, atom/iyonun valans kabuğunda kaç "boş yer" kaldığına bağlı olarak belirlenmektedir. Lityum atomu üç elektron taşımakta olup bunlardan biri valans elektronu olarak bulunmaktadır. İyonun kaç elektron taşıyabileceğini belirleyen de valans elektronu olmaktadır. Elektriksel olarak nötr bir lityum atomunda, valans kabuğu ya da dış kabukta yalnızca bir elektron bulunmakta; ancak, şarj ve deşarj sırasında elektronlarla dolabilen yedi boş yer, ikinci enerji kabuğunda yer almaktadır. Bir atomun kaç elektron taşıyabileceğini etkileyen bir diğer faktör çekirdeğin çapı olup, atom yarıçapı ne kadar küçükse, taşıyabileceği elektron sayısı da o kadar az olmaktadır. Lityum, 151.9 pikometre (pm) atomik yarıçapına sahiptir (Goodenough ve Park, 2013).

Bir atomun fazla sayıda negatif yüklü elektron taşıması durumunda negatif bir iyon, yani anyon haline geldiği bilinmektedir. Negatif yüklü elektronlarını kaybettiğinde ise katyon haline dönüşmektedir. Lityum iyon hücresinde, aslında anottan katoda ve tersi yönde hareket eden lityum katyonudur. Bu reaksiyonlar sırasında, iyonlar aktif malzemelerle geçici bir bağ oluşturmaktadır. Bu durum, atomların elektron verdiği ya da aldığı durumlarda ortaya çıkan bir iyonik bağlanma biçimidir (Matson ve Orbaek, 2013) Örnek olarak lityum atomunu ele aldığımızda, çekirdekte üç adet pozitif yüklü proton bulunduğunu bilmekteyiz. Ayrıca, negatif yüklü üç elektronunun da olduğunu bilmekteyiz. Bu nedenle, temel durumunda elektriksel olarak nötrdür (3 "p+" ve 3 "e−"). Ancak bir elektronunu kaybettiğinde iyon, yani bir katyon haline gelmektedir. Bu durumda üç protonu ve yalnızca iki elektronu bulunmakta, bu da ona net olarak artı bir pozitif yük vermektedir (3 "p+" ve 2 "e−"). Diğer tarafta, bir ya da daha fazla elektron kazanarak iyon ya da anyon haline gelmektedir. Bu durumda, üç protonu ve dört elektronu olmakta, bu da ona net olarak eksi bir negatif yük vermektedir (3 "p+" ve 4 "e−")(Warner, 2019). Negatif yüklü anyonlar ve pozitif yüklü katyonlar zıt yönlerde hareket etmektedir. Pozitif yükler, elektrik akımı ile aynı yönde göç ederken, negatif yükler bunun tersi yönde hareket etmektedir. Basitçe ifade etmek gerekirse, pozitif yüklü katyon her zaman daha elektronegatif olan elektroda doğru çekilmektedir. Genel olarak, anyonlar katoda doğru göç ederken, katyonlar anoda doğru göç etmektedir (Matson ve Orbaek, 2013).

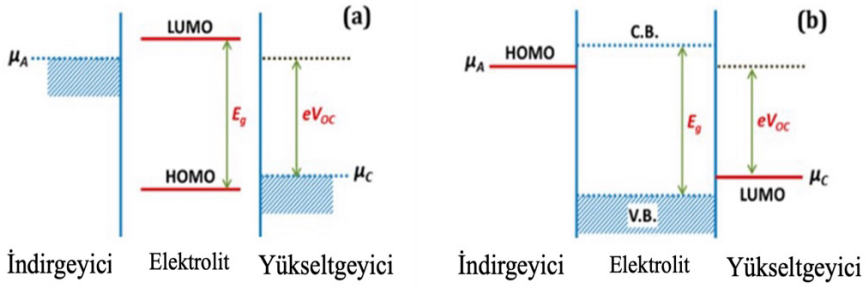
2.3.2.1. Açık Devre Voltajı (V_{OC}) ve Pil Ömrü

Bir pilin ömrünü tahmin etmek için en önemli parametrelerden biri olan açık devre voltajı (V_{OC}), özellikle elektrikli araçlar (EV'ler) için kritik bir öneme sahiptir. V_{OC}, kullanılabilir kapasite (Q(t)) ile bir pilde depolanabilecek maksimum yüklerin (nominal kapasite Q(n)) oranı olan şarj durumu (S_{OC}) ile ilişkilidir(Lee ve diğ., 2008). Voc pildeki pozitif

ve negatif elektrotlar arasındaki potansiyel fark olarak tanımlanmaktadır. Elektrolit, yalnızca lityum iyonlarını taşımak gibi pasif bir bileşen rolü oynamaktadır ve elektrokimyasal reaksiyona doğrudan dahil olmamaktadır. İdeal olarak, deşarj işlemi sırasında yalnızca elektrotlar redoks reaksiyonlarına katılmakta ve yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip olan elektrottan (anot) daha düşük değere sahip olana (katot) elektron akışı harici devreden gerçekleşmektedir. Bu nedenle, hücrenin açık devre voltajı Denklem (2.1) ile tanımlanmaktadır (Gao ve diğ., 2016):

$$FV_{OC} = -\Delta E_F = \mu^e_A - \mu^e_C \quad (2.1)$$

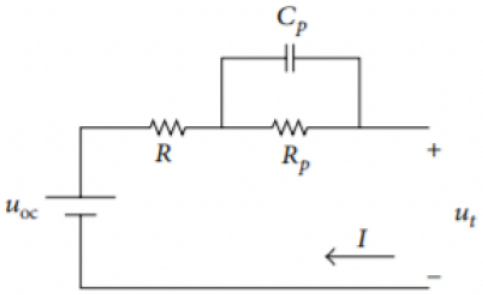
Burada, F Faraday sabiti, E_F ise Fermi enerji seviyesini temsil etmektedir. Fermi enerji seviyesi, yaygın katı elektrot malzemelerinin iş fonksiyonuna bağlıdır. Hücrenin çalışma voltajı, V_{OC} ve elektrolitin elektrokimyasal kararlılık voltaj aralığı tarafından etkilenmektedir. Voltaj aralığı, elektrolitin enerji aralığı (E_g) ile temsil edilmektedir; bu da sıvı bir elektrolitin en düşük dolmamış moleküler orbitalleri (LUMO) ile en yüksek dolu orbitalleri (HOMO) arasındaki enerji farkını (veya katı elektrolitte iletkenlik bandının altı ile değerlik bandının üstü) ifade etmektedir. Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, elektrolit indirgenmesini önlemek için LUMO enerji seviyesinin, anot potansiyel seviyesi olan μ_A 'dan daha düşük olması gerekmektedir. Aksine, eğer μ_A LUMO'nun üzerinde ise, arayüzdeki elektrolit, pasivasyon tabakasının oluşmasıyla sonuçlanan reaksiyonlarla stabilize olur. Benzer şekilde, katot potansiyel seviyesi olan μ_C 'nin HOMO'nun altında yer alması, elektrolitin oksidasyonuna yol açmakta ve reaksiyonlar SEI (katı elektrolit arayüz) tabakasının oluşmasıyla engellenmektedir (Gao ve diğ., 2016).



Şekil 2.3: Elektrolit penceresinin bağıl enerjileri (E_g) ve elektrot elektrokimyasal potansiyelleri μ_A ve μ_C, elektrot/elektrolit reaksiyonu olmaksızın: (a) katı elektrotlar ile sıvı elektrolit; (b) sıvı veya gaz haldeki reaktifler ile katı elektrolit(Goodenough ve Park, 2013).

V_{OC}, S_{OC} ve dolayısıyla pil performansı, doğrudan elektrottaki reaksiyonlarının mekanizması ve kinetiği ile bağlantılıdır. Bu reaksiyonlar, yük transferi ve taşınım süreçlerini içeren bir dizi fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal adımı kapsamaktadır. Pil, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi, dirençler, kapasitörler ve voltaj kaynaklarından oluşan bir eşdeğer devre modeli ile temsil edilebilmektedir. Bu modelin kullanımı, hücre içinde gerçekleşen olayların, pilin dinamik özellikleri ve çalışma prensipleri temelinde yorumlanmasına yardımcı olmaktadır(Winter ve Brodd, 2004). Pilin terminal voltajı (u_t), açık devre voltajı (u_{oc}), iç direnç (R) ve polarizasyon direnci (u_p) arasında ilişki Denklem (2.2) ile ifade edilmektedir:

$$u_t = u_{oc} - RI - u_p \tag{2.2}$$



Şekil 2.4: Pilin eşdeğer devre modelini açıklamak için kullanılan Thevenin modelinin temsili.

Thevenin modeli, çeşitli devre modellerinin temel dayanağını oluşturmakta ve elektrikli araç (EV) çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu model, aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır:

i. Açık Devre Voltajı (u_{oc}): Pilin açık devre durumundaki potansiyel farkını temsil etmektedir.
ii. İç Direnç (R): Ohmik direnç olarak bilinen, pil içinde meydana gelen elektriksel dirençtir.
iii. RC Dalı: Direnç (R_p) ve kapasitör (C_p) bileşenlerinden oluşur ve pilin polarizasyon etkilerini modellemek için kullanılmaktadır.
iv. Terminal Voltajı (u_t): Pilin harici devreye sağladığı gerçek voltajdır.

Bu model, pillerin iç dinamiklerini ve davranışını anlamak ve analiz etmek için etkili bir araç olarak bilinmektedir.

Denklem (2.2), harici devre kapandığında ve akım altında terminal voltajını ifade etme imkânı sağlamaktadır. Bu durumda, polarizasyon etkileri nedeniyle V_{oc} azalır ve bu azalma farklı kinetiklerden etkilenmektedir:

i. Aktivasyon polarizasyonu: Elektrot/elektrolit arayüzlerinde gerçekleşen elektrokimyasal redoks reaksiyonlarının kinetiği ile ilişkilidir.

ii. Ohmik polarizasyon: Hücre bileşenlerinin direnci ve bu bileşenler arasındaki kusurlu temas nedeniyle oluşan problemlerle doğrudan bağlantılıdır.

iii. Konsantrasyon polarizasyonu: Hücre çalışması sırasında kütle taşınımı sınırlamaları nedeniyle meydana gelmektedir.

Pillerde akım hızının hücre voltajı üzerindeki etkisi tüm bu üç polarizasyon türü tarafından kontrol edilmektedir. Dahası, hücre içi elektrokimyasal reaksiyonları incelemek için çeşitli deneysel teknikler kullanılmaktadır(Goodenough ve Park, 2013; Winter ve Brodd, 2004). Bu teknikler arasında, deşarj eğrisinin karakteristik akım-gerilim profili analizi en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Detaylı profil analizi ile aşırı potansiyeli ve sıcaklık ile akım hızının performans üzerindeki etkisini tahmin ederek hücre kapasite değerinin öngörülmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) de sıkça kullanılan bir teknik olup hücre çalışması ile ilgili malzeme özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır(Dai ve diğ., 2018).

2.3.3. Lityum İyon Pil Bileşenleri

2.3.3.1. Anot

Anot, aktif iyonları yüksek enerjili bir durumda tutmak için tasarlanmış olup, enerji durumunun yüksekliğine göre hücrenin nihai voltajı büyük olmaktadır. Genel olarak saf metal mümkün olan en yüksek enerji durumunu sağladığı ve en küçük hacimde en fazla metal atomunu barındırdığı için en iyi anot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Ancak, elektrot bozunması (veya kararlılığı), elektrot malzemeleri için önemli bir sorun teşkil etmektedir (Marom ve diğ., 2011). Şarj/deşarj sırasında elektrot malzemeleri elektrot/elektrolit arayüzünde bir dizi karmaşık kimyasal ve fiziksel olayı içermektedir. Bu süreçte, elektrot malzemeleri hacim genişlemesi, düşük iletkenlik, zayıf kararlılık ve katmanlaşma gibi çeşitli zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır. Elektrokimyasal olarak aktif malzemelerin bozunmasının ve bu bozunmaya karşı geliştirilmesi gereken yaklaşımların anlaşılması elektrolit ortamının

sınırlamaları, katı elektrolit ara fazı (SEI) katmanının karmaşıklığı vb. hususlar nedeniyle oldukça karmaşık bir süreçtir. Bu tür metal bozunma reaksiyonları, düşük elektronik iletkenlik ve yüksek aşırı potansiyelli yalıtkan bileşiklerin oluşumuna yol açarak elektrokimyasal tersinirliği azaltmaktadır. Bu sorunları çözmek için elektrot yüzeylerini modifiye etmek ve elektrotlar üzerinde elektrolit katkı maddesi katmanları oluşturmak gibi çeşitli çözüm yaklaşımları gösterilmiştir (Bhatt ve Lee, 2019).

Genellikle lityum-iyon anotlarında pil sınıfı grafit kullanıldığı bilinmektedir. Geniş yüzey alanına sahip biyo-temelli karbon malzemeler, lityum ve sodyum iyon pillerde yüksek özgül kapasiteli anotlar için potansiyel sunmaktadır (Sagues ve diğ., 2020). Ancak, elektrot kalınlığı, tersinmez kapasite kaybı ve çevrim sırasında dayanıklılık gibi zorlukları ele almak için çalışmalar halen devam etmektedir.

2.3.3.2. Katot

Katotta yer alan malzeme, deşarj sırasında metal oksitlendiğinde ve oluşan iyon anottan katoda geçtiğinde, anot durumuna göre çok daha düşük bir enerji seviyesinde yer alırken, bu enerji farkı, elektronlara bir devre boyunca hareket etmeleri ve iş yapmaları için termodinamik itici gücü sağlamaktadır. Enerji farkı ne kadar büyükse, pilin ürettiği voltaj ve güç de o kadar yüksek olmaktadır. Lityum iyon pil uygulamalarında katot malzemeleri olarak katmanlı oksitler, olivinler ve spineller gibi çeşitli malzemelerin kullanıldığı literatürde bildirilmiştir (Manthiram, 2020). Katot malzemeleri, en yeni lityum-iyon pil teknolojisini, hücre voltajını ve kapasitesini belirlemektedir. Bu nedenle, katot malzemeleri günümüzde oldukça önemli hale gelmiş ve daha büyük bir ilgi görmüştür. Mevcut lityum-iyon pillerin enerji verimliliğini artırmanın en büyük engellerinden biri, sınırlı spesifik katot malzemelerinin kapasitesidir. Taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli veya hibrit araçların ağırlığını, maliyetini ve çevresel etkisini azaltmak için uzun çevrim ömrüne ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip yeni lityum-iyon pillerin üretilmesi kritik öneme sahiptir(Huang ve diğ., 2016). Güvenlik açısından, katot yüzeyindeki koruyucu kaplama kalınlığını oksijen salınımını engelleyecek bir seviyeye çıkarmak önerilmektedir(Mohamed ve Allam, 2020). Uygun kalınlığa sahip bir katot yüzeyi, verimlilik artışını teşvik etmek için iyonik ve elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır. Örneğin, $LiCoO_2$ parçacıklarının yüzeyine bir metal oksit kaplanarak ve pil 2.75-4.3 V arasında çevrim yaptığında, $LiCoO_2$'nin özgül kapasitesi 170 mAh'ye kadar artırılabilmektedir(Shobana, 2019). Bu iyileştirmenin temel nedeni, elektrolit içerisindeki asidik H^+ ile Co^{+4}'ün şarj sırasında reaktivitesinin azaltılmasından kaynaklanabilmektedir. Ayrıca, 250 $mAhg^{-1}$ kapasitenin

üzerinde değerlere ulaşabilen lityum içeren katmanlı geçiş metali oksitleri de kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır (Shobana, 2019).

2.3.3.3. Elektrolit

Elektrolit, temel olarak iyon transfer ortamı olarak işlev görmektedir. Yeni nesil pillerin doğru çalışabilmesi için en önemli unsurlar, kararlı elektrolitler ve arayüzlerdir (Olabi ve diğ., 2022). LIB'lerde elektrolit, elektrotlardan sonra en maliyetli bileşenler arasında yer almaktadır. Tek çözücülü formülasyonlar oldukça nadir görülmekte ve çoğu kompozisyon, lityum tuzunun en az iki veya daha fazla çözücüyle karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Çeşitli organik çözücülerin birleştirilmesi, düşük viskozite, yüksek dielektrik sabiti ve kararlı bir katı elektrolit ara yüzey oluşumu açısından en iyi uyumu sağlamaktadır. Sıvı elektrolit çözeltilerinde, çözücünün dielektrik sabiti, zıt yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetine karşı koyma verimliliğini ölçmektedir. LIB elektrolitlerinde kullanılan yaygın organik çözücüler arasında oksijen içeren eterler ve karbonat esterleri yer almakta olup, elektronegatif heteroatom nedeniyle dipol moment oluşturmaktadır(Xu, 2004). Spektroskopik ve hesaplamalı veriler, karbonatlarda bulunan karbonil oksijenin Li^+ katyonunun bağlanma noktası olduğunu ve çözücü moleküllerinin doğasının iyon hareketliliğinde baskın bir rol oynadığını göstermektedir(Xu, 2014). Son yıllarda, florlanmış karbonatlar dahil olmak üzere çeşitli karbonatlar, anodun ayrışmasına karşı gösterdikleri üstün direnç sayesinde popülerlik kazanmıştır. Bu durum, yüksek voltajlı katot malzemelerinin kullanılmasına olanak sağlasa da lityum metal anot ile sınırlı katot stabilitesi nedeniyle yapay SEI oluşumu gerekmektedir (Xia ve diğ., 2022; Z. Zhang ve diğ., 2013).

Karbonat bazlı çözücüler oldukça yanıcı olup, 30°C'nin altında parlama noktalarına sahiptir(Goodenough ve Kim, 2010; Hess ve diğ., 2015). Günümüzde tercih edilen lityum heksaflorofosfat ($LiPF_6$) gibi tuzlar, LiF ve PF_5'e otomatik katalitik ayrışmaya uğrayarak suyla son derece reaktif hale gelebilmektedir(Campion ve diğ., 2005). Bu reaksiyonlar genellikle hücre içinde bozulmaya ve güvenlik risklerine yol açmaktadır. LIB'lerin otomotiv sektöründe uygulanması için gerekli olan yüksek güvenlik hedeflerine ulaşmak amacıyla florlanmış sülfonlar, sülfoksitler, fosfor ve silisyum bazlı çözücüler gibi yenilikçi çözümlerin kullanımı araştırılmaktadır(Jia ve Xu, 2021; Kusachi ve diğ., 2011; Xu, 2014).

Aprotik oda sıcaklığı iyonik sıvılar (RTIL) ve son yıllarda türeyen protik iyonik sıvılar (PRTIL), bilim camiasında giderek daha fazla dikkat çeken bir başka ilginç elektrolit

kategorisidir (Lingua ve diğ., 2021; Nair ve diğ., 2019). RTIL'ler, karbonat bazlı elektrolitlere kıyasla yüksek oksidasyon potansiyeli (~5 V vs Li^+/Li), yanmazlık, düşük buhar basıncı, yüksek termal stabilite, düşük toksisite, yüksek kaynama noktaları ve yüksek Li-tuz çözünürlüğü gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Ancak yüksek viskozite genel Li^+ iyon hareketliliğini azaltmaktadır. vinilen karbonat (VC) veya florlu etilen karbonat (FEC) gibi katkı maddelerinin kullanımı, yüksek viskoziteyi hafifleterek iyon hareketliliğini artırabilmekte ve özellikle PRTIL'ler için katot stabilitesini geliştirebilmektedir (Falco ve diğ., 2020). Ayrıca, küçük miktarlardaki karbonat katkı maddeleri, RTIL elektrolitlerinin yanmazlık özelliklerini olumsuz yönde etkilememektedir(Nakagawa ve diğ., 2007).

Seramik elektrolitlerde lityum iyonları, kristalin bir anyon çerçevesindeki yerlerden başka bir yere atlamaktadır. Bu yerlerin erişilebilirliği ve enerji bariyerleri, spesifik kristal yapı ve çerçeve tarafından belirlenmektedir. En çok çalışılan seramik iletkenler arasında oksitler (perovskit, NASICON, LISICON vb.) ve sülfürler (tio-LISICON, LGPS, vb.) bulunmaktadır(Zheng ve diğ., 2018). Çoğu süper Li^+ iletken seramik elektrolit, gövde merkezli kübik anyon çerçevelerine sahiptir. Bu materyallerde yapılan elementel ikameler, defekt yoğunluğunu, lityum katyon sıçrama enerji bariyerini ve göç yollarını etkileyebilmektedir. Polikristalin seramik elektrolitlerin sınır bölgeleri, lityum katyon göçünü genellikle engellemektedir ve bu durum iletkenliği olumsuz etkileyen saf olmayan yapılar oluşturabilmektedir(Wang ve diğ., 2015).

Benzer şekilde, polimer elektrolitler, iyon-polimer etkileşimi sayesinde tuz çözünürlüğü sağlamaktadır. 1973 yılında Wright ve ekibinin ilk iyon iletken polimerik malzemeyi keşfetmesinden bu yana, polimer elektrolitler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır(Payne ve Wright, 1982). En çok çalışılan polimer matrisleri (konakları) eter oksijen ve karbonil oksijenin iyon-dipol etkileşimleri yoluyla lityum katyonlarını koordine ettiği polieterler, polyesterler ve polikarbonatlardır. Koordineli katyonlar, polimer segmentleri arasında geçici çapraz bağlanma noktaları olarak hareket ederek T_g'yi artırabilir(Armand, 1990). Öte yandan, yarı kristal polimerlerde kristalleşme, özellikle lityum bis(triflorometansülfonil)imid (LiTFSI) veya bis(florometansülfonil)imid (LiFSI) gibi delokalize yüke sahip büyük anyonlar kullanıldığında, konsantrasyona bağlı olarak çözünmüş tuz varlığında kinetik olarak engellenebilmektedir. Lityum-iyon hareketliliği esas olarak oksijen atomlarının koordinasyon yeteneğine ve T_g'nin üzerindeki amorf fazdaki segmental harekete dayanmaktadır. Bu nedenle,

düşük T_g değerine sahip amorf polimerler iyon hareketliliğini artırmaktadır (Long ve diğ., 2016).

2.3.4. Polimer Elektrolitler

Polimer elektrolitler (PE), bir polimer içinde çözünmüş tuzlardan oluşan bir membran sistemi olarak tanımlanmaktadır. Polietilen oksit (PEO) ve poli (metil metakrilat) (PMMA) gibi bazı polimer matrisler, polimer zincirindeki oksijen atomu ve tuzdaki katyon arasındaki etkileşim nedeniyle tuzları çözerek tuz-polimer kompleksleri oluşturabilmektedir. Bu çözücü içermeyen ve iyon iletkenliği sağlayan sistemin, özellikle yeniden şarj edilebilir LIB gibi katı hal pillerinde yaygın olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Son yıllarda, PE'ler ileri düzey elektrokimyasal ve elektronik cihazlarda, yakıt hücreleri, süperkapasitörler, elektrokimyasal sensörler ve elektrokromik cihazlar gibi çeşitli uygulamalar için de umut vaat etmektedir (Kotobuki, 2019).

Sulu elektrolitlerin dar elektrokimyasal pencere özellikleri nedeniyle şu ana kadar sulu olmayan elektrolitler tercih edilmiştir. Sulu olmayan elektrolitler, düşük viskoziteye sahip dimetil karbonat (DMC) ve etil metil karbonat (EMC) gibi çözücülerle yüksek dielektrik sabitine sahip etilen karbonat (EC) gibi siklik çözücülerin karışımında çözünmüş lityum tuzunu (genellikle $LiPF_6$) içermektedir. Ancak bu sulu olmayan organik çözücülerin yanıcı olması, yangın tehlikesi ve elektrolit sızıntısı gibi ciddi güvenlik sorunlarına yol açabilmektedir. Buna karşın, katı polimer elektrolitler (SPE'ler) bu sızıntı sorununu çözmek üzere tasarlanmıştır. Ayrıca PE'ler düşük buhar basıncı nedeniyle organik elektrolitlere kıyasla çok daha düşük yanıcılık özelliklerine sahiptir(Kotobuki, 2019; Kotobuki ve diğ., 2011).

PE'lerin aşağıdaki fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklere sahip olması beklenmektedir. (Thangadurai ve Weppner, 2005):

- Elektronik iletkenlik ihmal edilebilirken, çalışma sıcaklığında (genellikle oda sıcaklığı) yüksek iyonik iletkenlik,
- Çalışma sıcaklığında yeterli mekanik dayanım,
- Yüksek elektrokimyasal bozunma voltajı (geniş elektrokimyasal pencere),
- Yüksek katyonik veya anyonik transfer sayısı,
- Çevresel, nem tutmayan, düşük maliyetli ve kolay hazırlanabilirlik,

- Pilin hazırlanması ve çalıştırılması sırasında her iki elektrotla (katot ve anot) kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlara karşı kararlılık ve
- PE ve elektrotlar arasında iyi temas sağlamak için termal genleşme katsayısının elektrotlarınkiyle uyumlu olması.

Polimerik elektrolitler yüksek esnekliğe, iyi viskoelastisiteye ve film oluşturma özelliğine sahip olmasına rağmen oda sıcaklığında iyonik iletkenliği (σ) ve iyon aktarım sayısı (*t*) genellikle sınırlıdır (sırasıyla $\sigma < 10^{-6}$ S.cm^{-1} ve $t \approx 0{,}2–0{,}4$) (Hou ve diğ., 2024). Tablo 2.1, geleneksel susuz elektrolit ve PE'lerin özelliklerinin bir karşılaştırmasını özetlemektedir. Katı elektrolitlerin bir başka türü olan seramik elektrolitler de karşılaştırmaya dahil edilmiştir. Seramik elektrolitler, yanmaz yapıları sayesinde mükemmel bir güvenlik sunmaktadır. Ancak, yapısal esneklikleri çok düşüktür ve yüksek tane sınırı direnci nedeniyle iletkenlikleri düşüktür. Buna karşın, PE'ler genellikle yüksek iletkenlik ve yapısal esnekliğin yanı sıra nispeten geniş bir elektrokimyasal pencereye sahiptir (Kotobuki, 2019).

Tablo 2.1: Susuz, polimer ve seramik elektrolitlerin çeşitli özelliklerin karşılaştırılması.

	Susuz Elektrolit	**Polimer Elektrolit**	**Seramik Elektrolit**
İletkenlik	Yüksek	Orta	Düşük
Güvenilirlik	Düşük	Yüksek	Yüksek
Yapısal Esneklik	Orta	Yüksek	Düşük
Elektrokimyasal çalışma aralığı	Orta	Orta	Geniş

PE'ler fiziksel durumlarına ve bileşenlerine göre üç gruba ayrılabilmektedir. Bunlar; (i) katı polimer elektrolit (SPE), (ii) jel polimer elektrolit (GPE) ve (iii) kompozit polimer elektrolit (CPE) şeklinde sınıflandırılmaktadır (Bloise ve diğ., 2001; Stephan, 2006). Ayrıca, PE'ler sentetik polimer ve doğal polimer esaslı olarak iki gruba da ayrılabilmektedir. PEO ve polikarbonat gibi sentetik polimerler matris olarak kullanılmıştır. Doğal polimerler, örneğin kitosan, genellikle düşük maliyetli, çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilir ve bol miktarda bulunabilir özelliklere sahip olup PE olarak kullanılabilmektedir. Son yıllarda PE'ler için doğal polimerler üzerine yapılan araştırmalar yoğun bir şekilde artmıştır.

2.3.4.1. Katı Polimer Elektrolitler (SPE)

SPE'ler, polimer matris(ler) ve lityum tuzlarından oluşmaktadır. Tuzlar polimer matris içinde çözünmekte ve iyonik iletkenlik sağlamaktadır. Lityum tuzları bir polimer matris içerisinde yer alan polar gruplarla (–O–, =O, –S–, –N–, –P–, C=O ve C=N gibi) çözünerek polimer tuz kompleksleri halini almaktadır (Zheng ve diğ., 2023). SPE'ler üzerine araştırmalar yaklaşık otuz yıl önce başlamış olup, ilk olarak PEO bazlı SPE'ler incelenmiş ve bugüne kadar en yaygın çalışılan sistemler olmuştur. PEO matrisi içerisindeki eter oksijen atomları, lityum iyonları ile kompleks oluşturarak tuzların çözünmesini sağlamaktadır. Yaygın bir görüşe göre, katyon taşınımı, PEO zincirinin kompleks oluşturan segmental hareketi ile ilişkilidir(Meyer, 1998; Wright, 1998). Yaygın bir şekilde araştırılan PEO tabanlı SPE'ler dışında PVdF, poli (viniliden florür-ko-heksafloropropilen) (PVdF-HFP), PMMA, poli(vinil klorür) (PVC), poli(akrilonitril) (PAN), poli(akrilik asit) (PAA), poli(etil metakrilat) (PEMA) polimerleri de Li^+ iyonu ile bir kompleks oluşturabilen oksijen, azot, klor veya flor atomu içerdiği için yapıdaki segmental hareketlerin iyon iletimine neden olduğu görülmektedir (Kotobuki, 2019).

Yapısal esneklik, iyon iletkenliği ile doğrudan ilişkilidir. Başka bir deyişle, SPE'lerin amorf fazları iyon iletkenliğini desteklemektedir. Amorf zincirin sürekli segmental hareketi T_g sıcaklığı üzerinde meydana gelmektedir(Fullerton-Shirey ve Maranas, 2009). PE'lerin T_g'si oda sıcaklığından düşük olmalıdır. Ayrıca, yükselen sıcaklıkla birlikte amorf bölgelerin artması iyon iletkenliğini iyileştirmektedir. Kristalin fazdan amorf faza geçiş nedeniyle iyonik iletkenliğin aktivasyon enerjisi önemli ölçüde düşmektedir. SPE sistemlerinin mekanik dayanımı polimer zincirlerinin hareketi ile ilişkilidir. Amorf bölgelerin artması, polimer zincirlerinin daha aktif hareket etmesine yol açarak iyon iletkenliğini artırmakta ancak mekanik dayanımı azaltmaktadır. Bu ters etki, polimer pillerin oluşturulmasında ve mekanik kararlılıklarında olumsuz etkilere neden olabilmektedir. Bu sorunu çözmek için, polimerlerin harmanlanması, çapraz bağlama, kopolimerizasyon gibi amorf durum içeren yeni polimer matrisleri geliştirilmesine yönelik birçok çaba gösterilmiştir. Bu yaklaşımlar, SPE sistemlerinin kristalliğini veya T_g'sini düşürerek iyonik iletkenliği ve mekanik dayanımı artırmaktadır (Porcarelli ve diğ., 2016).

Polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin sıcaklığa bağımlılığının genellikle iki baskın iletim mekanizmasını takip ettiği bildirilmektedir. Bunlar Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) tipi ve Arrhenius tipidir. Ampirik VTF tipi, Denklem (2.3) ile ifade edilebilmektedir(Long ve diğ., 2016; Zheng ve diğ., 2023):

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \tag{2.3}$$

Burada, σ_0 yük taşıyıcılarının sayısıyla ilişkili olan ön-üstel faktörü ifade etmektedir, B iletkenlik için pseudo-aktivasyon enerjisini temsil etmekte ve T_0 referans sıcaklığını (yaklaşık $T_0 \approx T_g$ - 50 K) göstermektedir. VTF denklemi, 20. yüzyılın başlarında camsı ve düzensiz malzemelerdeki difüzyon sürecini tanımlamak için geliştirilmiştir. Polimer elektrolitler için, σ ile 1/T arasındaki grafikler tipik olarak doğrusal olmamakta, bu da iletkenlik mekanizmasının, polimer zincirlerinin gevşeme veya segmental hareketi ile birleşen iyonik sıçrama hareketini içerdiğini göstermektedir. VTF davranışı genellikle T_g'nin üzerindeki katı polimer elektrolitlerde (SPE), jel polimer elektrolitlerde (GPE), iyonik sıvılarda vb. gözlenmektedir. Arrhenius denklemi ise Denklem (2.4) ile ifade edilebilmektedir:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \tag{2.4}$$

Burada, E_a aktivasyon enerjisi olup, logσ ile 1/T grafiğinden elde edilen verilerin doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemiyle hesaplanabilmektedir. Doğrusal Arrhenius değişimleri sergileyen malzemeler, iyon taşınımının polimer zincirlerinin gevşemesinden bağımsız basit bir sıçrama mekanizmasıyla gerçekleştiğini göstermektedir(Long ve diğ., 2016; F. Zheng ve diğ., 2023).

Harman PE'ler, iki veya daha fazla türde moleküler zincirin karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Zincirler arasında kimyasal bağ oluşması veya oluşmaması mümkün olup, söz konusu karışım bir polimer zincirinin düzenliliğini bozmakta ve yeniden düzenlenmesini engelleyerek amorf bir yapı oluşmasına neden olmaktadır. Tanaka ve diğ., PEO ve polietilenimin (PEI) karışımını içeren bir polimer hazırlamış ve [(8:2) PEO/PEI]–$LiClO_4$ sisteminin iyonik iletkenliğinin 30°C'de yaklaşık 10^{-4} S/cm olduğunu bulmuşlardır (Tanaka ve diğ., 2001). Bu yüksek iyonik iletkenliğin, PEI ile karıştırılarak PEO'nun kristalleşmesinin engellenmesi ve daha kullanışlı matrisler elde edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

PVdF-HFP, PE olarak araştırılan en yaygın kopolimer olup PVdF-HFP kopolimeri, PVdF ve HFP'nin kopolimerizasyonu ile elde edilmektedir. Kopolimerler, tek bir monomerden hazırlanan homopolimerlere göre monomerlerin olası sinerjik etkileri nedeniyle daha iyi özellikler sergileyebilirler. Ayrıca, PVdF iyi elektrokimyasal kararlılığı ve yüksek dielektrik

sabiti nedeniyle büyük ilgi görmektedir(Gopalan ve diğ., 2008; Jiang ve diğ., 1997). Bu polimer yapısında güçlü elektron çeken flor atomlarının (C-F) varlığı tuzların ayrışmasını teşvik ederek yük taşıyıcılarının konsantrasyonunu arttırıp yüksek iyonik iletkenliğe yol açmaktadır. Jiang ve diğ., PVdF tabanlı SPE'lerin oda sıcaklığında 10^{-4} $S.cm^{-1}$'in üzerinde iyonik iletkenliğe sahip olduğunu bildirmiştir(Jiang ve diğ., 1997).

2.3.4.2. Jel Polimer Elektrolitler

Jel polimer elektrolitler (GPE), ilk olarak 1975'te Feuillade ve Perche tarafından çalışılmıştır ve plastikleştirilmiş PE olarak da bilinmektedir(Feuillade ve Perche, 1975). GPE'ler plastikleştiricilerin eklenmesi ile şişen, çözücü ile polimer ve lityum tuzu karışımının basitçe ısıtılmasıyla hazırlanabilen elektrolitlerdir(Saikia ve diğ., 2008). Genel olarak, polimerler birbirine bağlı mikro gözeneklerden oluştuğunda, GPE'lerin iyonik iletkenliği esas olarak sıkışmış sıvı elektrolitin özelliklerine bağlı olmaktadır. Öte yandan, polimer çok sayıda birbirine bağlı gözenek içermiyorsa iyon taşınması şişmiş jelleşmiş fazda gerçekleşmektedir. GPE'lerin iyi mekanik mukavemete, sıvı elektrolit tutma kapasitesine, yüksek iyonik iletkenliğe ve hem katot hem de anot için elektrokimyasal karalılığa sahip olması beklenmektedir. PEO, PMMA, PAN, PVC, PVdF ve PVdF-HFP kopolimeri gibi birçok polimer matrisi GPE'ler için bir ana iskelet olarak geniş çapta incelenmiştir(Kotobuki, 2019).

Genellikle düşük molar kütleli organik maddeler, organik çözücüler veya iyonik sıvılar (IL'ler) olan plastikleştiriciler, GPE'lerin özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Bir plastikleştirici, iyon çiftlerinin ayrışmasını sağlamakla birlikte, PE'deki amorf faz içeriğini artırarak segmental hareketi teşvik edebilmektedir(Rajendran ve diğ., 2004). Sonuç olarak, yük taşıyıcılarının sayısı artmakta ve bu sayede GPE'lerin iyonik iletkenliği artmaktadır (Kim ve Smotkin, 2002). PEG, düşük mol kütleli bir plastikleştirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. PEO-$LiCF_3SO_3$ kompleksinin iyonik iletkenliğinin, PEG'in moleküler ağırlığının düşürülmesi ve PEG içeriğinin fazlalaştırılmasıyla arttığı bildirilmiştir (Ito ve diğ., 1987). Ancak PEG'deki hidroksil uç grupları lityum metal gibi elektrot malzemeleriyle reaksiyona girmektedir. Bu nedenle, PEG'deki aktif oksijen atomlarının monometoksi (MMPEG), dimetoksi (DMPEG) grupları veya lityum (LPEG) iyonları ile değiştirilmesiyle çeşitli modifiye PEG formları sentezlenmiştir (Yang ve diğ., 1990). LPEG plastikleştirici PE'nin lityum metal anot ile uyumluluğunu artırabilmesine karşın PEO-PMMA gibi bazı polimer sistemlerinde PEG ilavesiyle iyonik iletkenlikte önemli bir gelişme rapor edilmemiştir(Stephan, 2006). Diğer düşük molar kütleli plastikleştiriciler olarak polietilen

glikol dimetil eter (PEGDME), PEG borat ester, tris(2-(2-metoksietoksi)etil) borat (B_2) ve tris(2-(2-(2-metoksietoksi)etil borat (B_3), dibütil ftalat (DBP), dimetil ftalat (DMP), dioktil ftalat (DOP), süksinonitril (SN) ve benzerleri de incelenmiştir(Kotobuki, 2019).

Genellikle plastikleştirici olarak kullanılan organik çözücüler, EC, propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC) ve DMC gibi polar ve uçucu olmayan çözücülerdir. Çözücüler iyonların çözünmesine ve taşınmasını kolaylaştırmaya yardımcı olurlar. Bu nedenle, çözücülerin için yüksek dielektrik sabitine ve düşük viskoziteye sahip olması gerekmektedir. Bir çözücünün tek başına tüm gereksinimleri karşılaması zor olduğundan genellikle çözücü karışımları kullanılmıştır. Çözücü karışımları, dielektrik sabiti ve viskozitenin birleşik etkisinden dolayı, tek bir çözücüye kıyasla iyonik iletkenliği arttırmak için daha etkilidir(Kotobuki, 2019). İyonik iletkenlik, uygun çözücüler ilave edilerek ~10^{-3} $S.cm^{-1}$'e kadar arttırılabilmektedir. Choi ve diğ., 1M $LiPF_6$ ve PAN kullanarak çeşitli çözücü karışımlarında iyonik iletkenliği incelemiş ve iyonik iletkenlikleri sırasıyla EC/DMC/DEC (1:1:1)>EC/DMC(1:1)>EC/EMC (1:1)> EC/DEC (1:1) > EC/DMC (2:1) olarak raporlamışlardır (Choi ve diğ., 2005).

IL'ler, hacimli bir organik katyon ve büyük bir delokalize inorganik anyondan oluşan oda sıcaklığında erimiş tuzlardır. IL'ler, yüksek kimyasal ve termal kararlılık, yanmazlık, ihmal edilebilir uçuculuk ve yüksek elektrokimyasal kararlılık gibi bazı benzersiz özelliklere sahiptirler (Wetjen ve diğ., 2013). 2003'te Passerini ve diğ. tarafından oda sıcaklığı iyonik sıvılarının (RTIL'ler) PE'lere dahil edilmesi önerilmiş ve bu sayede SPE'lerde iyonik iletkenliğin geliştirilebileceği tespit edilmiştir (Shin ve diğ., 2003). Bu kapsamda, piridium, imidazolyum, piperidinyum, kuaterner amonyum ve benzeri bazlı katyonlar ile $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[N(CF_3SO_2)_2]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[C_4F_9SO_3]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[CF_3CO_2]^-$, $[CF_3CONCF_3SO_2]^-$ vb. anyonlar kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Çoğu durumda IL'ler, $LiPF_6$'daki $[PF_6]^-$ gibi anyon içeren tuzlarla aynı anyonu içermektedir. Bunun nedeni, aynı anyonu içeren tuzun IL içine çözünürlüğünün, farklı anyonlar içeren sistemden çok daha yüksek olmasıdır. Shin ve diğ. pirolidinyum bazlı katyonlar ve TFSI anyonları içeren bir dizi IL üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir. PE'ler için yaygın olarak kullanılan IL'ler, PYR_{13}TFSI (1-propil-1-metilpirolidinyum bis(florosülfonil) imid) ve PYR_{14}TFSI (1-butil-1-metilpirolidinyum bis(triflorosülfonil) imiddir. Yapılan çalışmada PEO/LiTFSI/PYR_{13}TFSI PE'lerin iyonik iletkenliği 20 ºC'de ~10^{-4} $S.cm^{-1}$ olarak tespit edilmiş ve bu değerin IL içermeyene göre yaklaşık iki kat daha büyük olduğu saptanmıştır (Shin ve diğ., 2006).

$PYR_{13}TFSI$'nin PVdF bazlı polimerin iyonik iletkenliğini de arttırdığı bildirilmiştir. PVdF-HFP/LiTFSI/$PYR_{13}TFSI$'den oluşan GPE'nin iletkenlik değeri yüksek olup $2{,}7\times10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak tespit edilmiştir(Ye ve diğ., 2007). Ek olarak, PVdF-HFP/LiTFSI PE'e $PYR_{14}TFSI$ plastikleştiricisinin dahil edilmesi durumunda yüksek termal kararlılık göstermiş ve iyonik iletkenliği $4.0x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur (Li ve diğ., 2013).

GPE'lerdeki katyon yapısındaki alkil grubu, iyonik iletkenliği önemli ölçüde etkilemektedir. PVdF-HFP matrisi bazlı GPE'lerin oluşturulmasında EMIMTFSI, PMIMTFSI ve BMIMTFSI plastikleştiricileri kullanılmıştır(Raghavan ve diğ., 2014). Bu GPE'lerin tamamı, $2{,}4\times10^{-3}$ ile $4{,}5x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ arasında değişen yüksek iyonik iletkenlik değerleri sergilemiştir. Bu gruptaki GPE'ler arasında, EMIMTFSI içeren ürün en yüksek iletkenliği göstermiştir. Ayrıca, PEO bazlı GPE'lerin iyonik iletkenliğine anyonların etkisi de BMIM katyonu içeren iyonik sıvılar (IL'ler) kullanılarak incelenmiştir(Choi ve diğ., 2007). Bir diğer çalışmada, iki farklı anyon ($TFSI^-$, BF_4^-) ile BMIM katyonu değerlendirilmiştir. PEO/LiTFSI/BMIMTFSI elektroliti, hem en yüksek iyonik iletkenlik ($2{,}3\times10^{-3}$ $S.cm^{-1}$) hem de iyi elektrokimyasal kararlılık sergilemiştir(Cheruvally ve diğ., 2007). Wei ve diğ. tarafından LiTFSI/EMIMTFSI/PVdF-HFP kullanarak geliştirilen jel elektrolitlerin oda sıcaklığında iyonik iletkenliğinin $10{,}3x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ olduğu raporlanmıştır(Wei ve diğ., 2023).

2.3.4.3. Kompozit Polimer Elektrolit

Kompozit polimer elektrolitler (CPE'ler), PE'lerin bazı dezavantajlarının ve kullanım sınırlamalarının üstesinden gelmek amacıyla geliştirilmiştir. Genel olarak CPE'ler, polimer matrise yalıtkan seramik dolgu maddeleri (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, vb.), ferroelektrik seramik dolgu maddeleri ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $LiNbO_3$ vb.), kil, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve hızlı iyonik iletkenlerin tozlarının dağıtılması ile hazırlanmaktadır. Bu yöntem PE'lerin mekanik özelliklerini ve iyonik iletkenliğini artırabilmektedir. Dolayısıyla, dolgu maddelerinin parçacık boyutu, içeriği ve yüzey fonksiyonel grupları, CPE'lerin özelliklerini belirleyen kritik faktörlerdir (Fan ve diğ., 2021).

İnorganik dolgu maddelerinin iyonik iletkenliği artırıcı etkisi, çeşitli CPE sistemlerinde gözlemlenmiştir. Ancak, CPE'lerde üçüncü bir bileşenin polimer-lityum tuzu kompleksi içine dahil edilmesiyle oluşan karmaşık çok fazlı yapı nedeniyle, iyonik iletkenlik artış mekanizmasını tam olarak anlamak zordur. Bugüne kadar iyonik iletkenlik artışını açıklamak için iki temel mekanizma önerilmiştir. Birincisi, iyonik iletkenlik artışının, inorganik dolgu

maddelerinin polimer elektrolitlerin kristalliğini azaltmasına bağlanmasıdır. Polimer elektrolitler içine dağıtılmış inorganik dolgu maddeleri, parçacıkların çevresindeki polimerlerin kristalleşmesini baskılayarak elektrolitlerdeki amorf faz oranını artırmakta ve böylece lityum iyonlarının taşınmasını kolaylaştırmaktadır(Croce ve diğ., 1998; Wieczorek ve diğ., 1989). Birçok çalışma, inorganik dolgu maddelerinin polimer elektrolitlerin kristalliğini gerçekten azalttığını kanıtlamıştır. Ancak, bu mekanizma ile ilgili iki durum daha fazla dikkate alınmalıdır. Bunlardan birincisi, iletkenlik artışının, iyonik iletkenliğin kristallikten en az etkilenmesi gereken yüksek sıcaklıklarda açıkça gözlemlenmesidir(Croce ve diğ., 2001). İkincisi ise, farklı türdeki inorganik dolgu maddelerinin (örneğin, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2 vb.) iyonik iletkenlik üzerindeki belirgin etkileridir(Stephan ve Nahm, 2006). Bu nedenle, ikinci bir mekanizma, Lewis asit-baz etkileşim teorisi, lityum iyon taşınım özelliklerindeki iyileşmeyi açıklamak için geliştirilmiştir(Croce ve diğ., 2001; Stephan ve Nahm, 2006). İnorganik dolgu maddelerinin yüzey gruplarının, polimer segmentleri ve solvate olmuş katyonlar veya anyonlarla etkileşime girerek yerel olarak indüklenmiş yapısal modifikasyonlar oluşturduğu varsayılmaktadır. Bu durum, inorganik dolgu maddelerinin genişletilmiş yüzeyinde hızlı bir şekilde taşınabilen “serbest” lityum iyonlarının oranını artırmaktadır (Stephan ve Nahm, 2006).

Günümüzde genel kabul gören bir görüş, bu iki mekanizmanın etkilerinin aynı anda iyonik iletkenlik artışına katkıda bulunduğudur. SPE’lerin amorf fazı, yaşlanma ile birlikte yeniden kristalleşme geçirerek iyonik iletkenlikte önemli bir düşüşe neden olmaktadır (Stephan ve Nahm, 2006). CPE’lerdeki inorganik dolgu maddeleri, polimer zincirlerinin yeniden düzenlenmesini engelleyerek yeniden kristalleşmeyi yavaşlatabilmekte veya baskılayabilmektedir (Scrosati ve diğ., 2000). Bahsedilen mekanizmalar, esas olarak pasif dolgu maddelerinin kullanıldığı "polimer içinde seramik" tipi CPE’lere yöneliktir. Pasif dolgu maddelerinden farklı olarak, "polimer içinde seramik" tipi CPE’lerdeki aktif dolgu maddeleri, lityum iyonlarını içeren hızlı iyon iletkenleridir. Bu nedenle, aktif dolgu maddeler ile polimer fazlar arasındaki arayüz etkileşimleri veya uzay yükü etkisi nedeniyle arayüzde daha yüksek bir lityum iyon konsantrasyonu oluşturabilmekte ve bu da daha büyük bir iyon iletkenliği artışına yol açabilmektedir (Zou ve diğ., 2020). "Seramik içinde polimer" tipi CPE’ler, aktif dolgu maddelerin konsantrasyonu eşik değeri aştığında, bu dolgu maddelerinden oluşan tamamen perkolasyonlu bir ağdaki yüksek iletkenlik yolları aracılığıyla iyonik iletkenliği artırabilmektedirler(Fan ve diğ., 2021).

Yoon ve diğ. PEO-PVdF–$LiClO_4$–2wt% silika aerojel bazlı bir GPE hazırlayarak iyonik iletkenliğin arttığını raporlamışlardır(Yoon ve diğ., 2013). PEO:PVdF=3:1 ve polimer:tuz = 6: 1'den oluşan kompozitte 30°C'de en yüksek iletkenlik değeri $1,7x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. İyonik iletkenliğin silika aerojel içeriğinin artmasıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin, silika aerojel parçacıklarının agregasyonundan dolayı iyon hareketliliğin bozulması olarak düşünülmüştür. Dolgular üzerindeki yüzey fonksiyonel grupları CPE'lerin özelliklerini etkilemekte olup asit modifiyeli nano-SiO_2 ilavesinin arayüzey direncini azalttığı ve lityum metalinin dendrit oluşumunu önemli ölçüde engellediği bildirilmiştir (Liu ve diğ., 2010).

Nanoboyutlu seramik dolgu maddeleri arasında TiO_2'nin CPE'ler için en iyi adaylardan biri olduğu düşünülmüştür. Lin ve diğ. TiO_2'nin parçacık büyüklüğünün PEO bazlı kompozit elektrolitlerin iyon taşıma özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlar ve iyonik iletkenliğin TiO_2'nin parçacık boyutundaki azalma ile arttığını gözlemlemişlerdir(Lin ve diğ., 2005). PEO–10wt%$LiClO_4$–5wt%TiO_2 (3,7 nm) elektrolit için iletkenlik değeri $1,40x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuş ve lityum transfer sayısının da TiO_2 ilavesiyle 0,21'den 0,51'e yükseldiği tespit edilmiştir. Bu sonuç, PEO-$LiClO_4$ matrisindeki nanoboyutlu TiO_2 partiküllerinin, Li iyonu taşınması için yeni bir yol oluşturduğunu göstermiştir. TiO_2-Li^+ etkileşiminin Li iyon ortamını değiştirdiği ve dolgu maddeleri ile polimer arasındaki arayüzde hızlı bir Li iyonu ileten yol sağladığı düşünülmektedir(Adebahr ve diğ., 2003).

Tablo 2.2'de literatürde sıklıkla yer alan polimer matrislerin tekrarlanan birimleri ve SPE/GPE/CPE örnekleri özetlenmektedir.

Tablo 2.2: PE'lerde kullanılan polimer konaklar ve lityum tuzları.

Polimer Matrisler	Tekrarlayan Birim	Polimer Elektrolit	İyonik İletkenlik ($S.cm^{-1}$, oda sıcaklığı)	Referans
PEO	–(CH_2CH_2O)n–	(PEO-HBP)–LiTFSI–$BaTiO_3$	2,6 x 10^{-4}	(Itoh ve diğ., 2003)
PVdF	–(CH_2CF_2)n–	PVdF–PEO–LiTFSI	5,4 x 10^{-4}	(Gören ve diğ., 2015)
PVdF-HFP	–[(CH_2CF_2)–(CF_2CFCF_3)m]–	PVdF-HFP–SiO_2–BMImTFSI-LiTFSI	4,3 x 10^{-3}	(J. K. Kim ve diğ., 2008)
PMMA	–[($CH_2C(CH_3)$–$COOCH_3$)n]–	PMMA–$LiClO_4$–DMP–CeO_2	7,3 x 10^{-6}	(Rajendran ve diğ., 2002)
PVC	–(CH_2CHCl)n–	PVC–$Li_2B_4O_7$–DBP	2,83 x 10^{-6}	(Ramesh ve diğ., 2011)
PAN	–[$CH_2CH(CN)$]n–	PAN–$LiClO_4$–Al_2O_3	5,7 x 10^{-4}	(Chen-Yang ve diğ., 2002)
PAA	–($CH_2CH(COOH)$)n–	PAA–$LiClO_4$–Sb_2O_3	3,0 x 10^{-6}	(Kam ve diğ., 2014)
PEMA	–[($CH_2(C(CH_3)$–$COOCH_2CH_3$)]n–	PEMA–LiTf–IL	1,17 x 10^{-5}	(Ramesh ve diğ., 2014)

2.3.5. Polimer Elektrolitlerde Kullanılan Lityum Tuzları

Tuz, bir elektrolitin temel parçalarından birisi olup su veya organik çözücülerde çözüldüğünde tuz iyonlarına ayrışmaktadır. Çözeltideki katyon ve anyonların hareketliliği elektrik iletiminin oluşmasına neden olmaktadır. Verimli bir lityum-iyon pil için kritik faktör, mükemmel bir elektrolitin seçilmesidir. Tuzun etkinliği, kullanılan çözücünün konsantrasyonuna ve türüne bağlı olarak değişmektedir. Elektrolitlerdeki iyonlar, pilin çalışmasında büyük bir rol oynamaktadır Tablo 2.3'te lityum tuzlarının türlerine bağlı olarak özelliklerinin karşılaştırılması sunulmuştur. Buna göre;

- Büyük anyon yarıçaplarının delokalizasyonu, iyonların hareketliliği ve ayrışmasından sorumludur.
- Polimer ve tuz konsantrasyonu, iyonik iletkenlik için önemli bir faktördür.
- İletkenlik, 1 M tuz konsantrasyonunda maksimum olup, viskozite ve yük taşıyıcılarının konsantrasyonu arasında bir optimizasyon sağlanmakta ve en iyi iletkenlik ve elektrokimyasal özellikler elde edilebilmektedir (Mauger ve diğ., 2018)

Tablo 2.3: Lityum tuzlarının özelliklerinin karşılaştırılması(Sashmitha ve Rani, 2023).

Özellikler	En iyi → En kötü
İyon hareketliliği	$LiBF_4$ > $LiClO_4$ > $LiPF_6$ > $LiAsF_6$ > LiTf > LiTFSI
İyon çifti disosiyasyon sabiti	LiTFSI > $LiAsF_6$ > $LiPF_6$ > $LiClO_4$ > $LiBF_4$ > -
Çözünürlük	LiTFSI > $LiPF_6$ > $LiAsF_6$ > $LiBF_4$ > -
Termal kararlılık	LiTFSI > LiTf > $LiAsF_6$ > $LiBF_4$ > $LiPF_6$ > -
Kimyasal inertlik	LiTf > LiTFSI > $LiAsF_6$ > $LiBF_4$ > $LiPF_6$ > -
SEI oluşumu	$LiPF_6$ > $LiAsF_6$ > LiTFSI > $LiBF_4$ > -
Al korozyonu	$LiAsF_6$ > $LiPF_6$ > $LiBF_4$ > $LiClO_4$ > LiTf > LiTFSI

Lityum-iyon pillerde elektrolit olarak kullanılan tuzların aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenmektedir.

i. Geliştirilmiş termal ve kimyasal kararlılık.
ii. İstenilen konsantrasyonda uygulanan çözücüde tamamen çözünebilmeli ve iyonlar (özellikle Li iyonları) çözelti boyunca transfer olabilmelidir.
iii. Her iki elektrotta da iyonik olarak iletken ve kararlı arayüz katmanlarının oluşumunu desteklemelidir.
iv. Anyon, her iki elektrotta da oksidatif veya indirgeyici ayrışmaya karşı kararlı olmalıdır.

Ayrıca, inorganik tuzların polimer matrislerde disosiyasyonunu kolaylaştırmak için, tuzun kafes enerjisi nispeten düşük ve polimerin dielektrik sabiti nispeten yüksek olmalıdır(Long ve diğ., 2016). Pillerde yaygın olarak kullanılan lityum tuzlarından bazıları $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiTFSI, $LiClO_4$, $LiAsF_6$ ve LiBOB'dur. Bunların içinden tez çalışmasında kullanılan lityum tuzları aşağıda detaylı olarak tartışılmaktadır.

Lityum hekzaflorofosfat ($LiPF_6$), üstün özellikleri sayesinde lityum iyon pillerde sıklıkla kullanılan bir tuzdur. $LiPF_6$ sık kullanılan dipolar aprotik organik çözücüler, siklik karbonatlar (örneğin, etilen karbonat) veya doğrusal karbonatlar (örneğin, dimetil-, dietil- ve etil metilkarbonat) dahil olmak üzere birçok çözücüde kolayca çözünebilmekte ve yüksek iyonik iletkenlik sağlamaktadır. $LiPF_6$'nın anyonik boyutu 0,255 nm olmakla birlikte iyonik iletkenlikteki artış anyonik boyutun azalmasına bağlıdır. $LiPF_6$ önemli bir elektrokimyasal özelliğe sahip olup yüksek elektrokimyasal inertlik göstermesi ve Al akım toplayıcısı üzerinde

bir pasifleştirme filmi oluşturarak onu korozyona karşı koruyabilmektedir. Bunların yanı sıra, $LiPF_6$, etilen karbonat/dimetil karbonat (1:1) içinde çözüldüğünde 10,7 $mS.cm^{-1}$ iletkenlik sergilemektedir. Bu özelliklerine karşın $LiPF_6$'nın 55 °C'nin üzerindeki termal kararlılığı zayıftır. Ayrıca son derece zayıf nem kararlılığına sahip olması da diğer tuzlara göre düşük anodik kararlılık göstermesine neden olmaktadır (Sashmitha ve Rani, 2023).

Lityum tetrafloroborat ($LiBF_4$), 0.227 nm'lik daha küçük anyon boyutu nedeniyle geniş çapta araştırılmıştır. Diğer tuzlarla karşılaştırıldığında $LiBF_4$'ün iyon hareketliliği yüksek olup geniş bir elektrokimyasal kararlılık penceresine sahiptir. Dimetil karbonat/etilen karbonat (70:30) karışımında $LiBF_4$'ün orta düzeyde iyonik iletkenliği yaklaşık 4,9 $S.cm^{-1}$'dir. $LiBF_4$, yüksek ve düşük sıcaklıklarda iyileştirilmiş performans sergilemektedir. Ancak, $LiBF_4$'ün yaygın olarak kullanılan karbonat tipi çözücülerde düşük çözünürlüğü bulunmaktadır. Bu sebeple çoğu çözücüde $LiBF_4$ yeterince yüksek iletkenlik sağlamamaktadır. Ayrıca, $LiBF_4$ nem varlığında bozunmakta ve yüksek sıcaklıklarda elektrolitlerle reaksiyona girerek HF oluşumuna neden olmaktadır(Zhang ve diğ., 2003).

Lityum bis(trifluorometilsülfonil)imid (LiTFSI), etkileyici özelliklere sahip olup, lityum iyon pil uygulamalarında umut vericidir. LiTFSI tuzuna olan ilgi, PE'ler oluşturmak için PEO ile karıştırıldığında kristal fazlar yerine amorf kısımlar içeren bir yapı meydana getirmesinden kaynaklanmaktadır. LiTFSI'nin daha büyük anyon boyutu, yüksek iyonik iletkenliğe yol açmaktadır. $TFSI^-$ gibi bis(perfloroalkansülfonil)imid anyonları, $–CF_3$ gruplarının birbirine cis (C1) veya trans (C2) olduğu iki düşük enerjili konformasyona sahip olup, son derece esnektir. LiTFSI yapısında yer alan flor atomlarının güçlü elektron çekici özelliği ve sülfonil gruplarının rezonans yapıları, anyonun $–SO_2–N–SO_2–$ omurgası boyunca geniş bir negatif yük delokalizasyonuna neden olmaktadır(Henderson, 2014). Bu tuz ile hazırlanan elektrolitler, genellikle $LiPF_6$ elektrolitlerinden biraz daha düşük iletkenlik gösterse de termal olarak kararlı olan LiTFSI, 360°C'ye kadar bozunmamaktadır(Walker ve diğ., 1996). Oldukça kararlı C–F bağları nedeniyle hidrolize karşı da duyarlı olmayan LiTFSI'nın dietil karbonat/etilen karbonat (1:1) karışımında Li/Li^+ karşısında 4,3 V oksidasyon potansiyeli bulunmaktadır. LiTFSI, düşük dielektrik sabitine sahip çözücülerde yüksek çözünür olması iyonların daha yüksek oranda disosiyasyonuna yol açmaktadır(Sashmitha ve Rani, 2023). Ancak LiTFSI Al akım toplayıcılar üzerinde pasivasyon tabakası oluşturmakta verimsiz olup, bu da güçlü korozyon ve bozulmaya neden olmaktadır(Brox ve diğ., 2017). Öte yandan, $TFSI^-$ anyonuna sahip iyonik sıvılar içeren elektrolitlerin Al akım toplayıcısını aşındırmadığı ve çok

yüksek LiTFSI konsantrasyonlarına sahip elektrolitlerin de aynı şekilde Al akım toplayıcısını aşındırmadığı gerçeğini de göz önünde bulundurmak gereklidir(Henderson, 2014).

Lityum perklorat ($LiClO_4$), oda sıcaklığında yaklaşık 9 $mS.cm^{-1}$'lik dikkat çekici bir iyonik iletkenlik sergilemektedir. PC ve EC içinde çözüldüğünde, $LiClO_4$'ün iyonik iletkenliği maksimum 15 $mS.cm^{-1}$ değerine ulaşabilmektedir(Chen ve diğ., 2000). $LiClO_4$, üstün bir lityum pasivasyonu sağlayarak şarj/deşarj döngü verimliliklerini %96-98'e kadar artırmaktadır. $LiClO_4$'ün elektrokimyasal stabilitesi 4,5 V'un (Li/Li^+) üzerinde olup anot kararlılığı 5,1 V'a kadar önemli bir performans sergilemektedir. Bu üstün özelliklerine karşın $LiClO_4$ yaygın olarak kullanılan karbonat tipi çözücülerde düşük çözünürlüğe sahiptir. Ayrıca, hücrenin şarj/deşarj döngüsü sırasında kötü koşullarda patlamaya neden olabilmektedir(Sashmitha ve Rani, 2023).

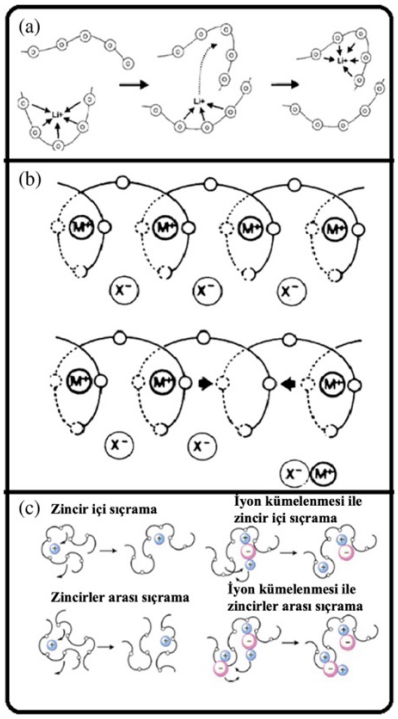
Ticari olarak temin edilebilen "yeni" lityum triflorometansülfonat ($LiCF_3SO_3$; lityum triflat, LiTf) birçok lityum tuzundan yüksek termal kararlılığa sahip olup C–F bağının kararlılığı nedeniyle hidrolize duyarlı değildir. Bununla birlikte, bu tuza sahip elektrolitlerin $LiPF_6$ içeren elektrolitlere göre daha az iletken olduğu bulunmuştur. LiTf bazlı elektrolitler yüksek potansiyelde Al akım toplayıcısının aşınmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, bu tuz araştırma amaçlı yaygın olarak kullanılmış olsa da ticari Lityum iyon pillerde kullanımı bulunmamaktadır (Henderson, 2014).

2.3.6. Polimer Elektrolitlerin İyon Taşınım Mekanizması ve Serbest Hacmin Etkisi

Tipik olarak, iyonik iletkenlik, hareketli iyonların etkin sayısı, temel elektrik yükü ve iyon hareketliliği ile orantılıdır. Hareketli iyonların (serbest iyonlar) etkin sayısı, tuzun polimer matrislerde ayrışma derecesine bağlıdır. Daha önce de bahsedildiği gibi katı polimer elektrolitlerde iyon taşınımı yalnızca T_g üzerindeki amorf bölgelerde gerçekleşmekte ve zincirlerin segmental hareketi iyonik iletkenlikte önemli bir rol oynamaktadır. İyonik iletkenliğin ayrıntılı mekanizması şu şekilde ifade edilebilmektedir: lityum iyonları, polimerin polar zincirlerinde uygun koordinasyon noktalarında (örneğin, polietilen oksitte –O–, poliakrilonitrilde –CN, poliamidde –NR, vb.) bulunmaktadır. Polimer zincirleri sürekli yerel segmental hareketler yapmakta ve bu da serbest hacimlerin oluşmasına neden olmaktadır. Polimer zincirlerinin serbest hacim içerisindeki hareketlerine bağlı olarak çözünmüş iyonun etrafındaki koordinasyon, bir elektrik alanın varlığında yer değiştirmektedir. Lityum iyonları, bir elektrik alanının etkisi altında, bir koordinasyon noktasından polimer zincirleri boyunca

yeni noktalara göç etmekte veya bu serbest hacimler aracılığıyla bir zincirden diğerine atlamaktadır(Long ve diğ., 2016). Bu nedenle, polimer zincir hareketliliğini ve serbest yük taşıyıcılarının sayısını artıran herhangi bir yapısal veya kimyasal değişiklik Li^+ iyon iletkenliğini önemli ölçüde arttırabileceği bildirilmiştir (Sand ve diğ., 2025).

Polimer elektrolitlerde iyon taşınımı oldukça karmaşık bir olay olmakla birlikte, katyon boyutu, polimer matrisin dielektrik sabiti, iyon eşleşmesi (ion pairing), amorf faz karakteri ile hem katyonların hem de anyonların hareketine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu mekanizmayı açıklamak için, birçok tanınmış bilimsel grup tarafından serbest hacim teorisi, konfigürasyonel entropi modeli, VTF (Vogel-Tammann-Fulcher) davranışı, WLF (Williams-Landel-Ferry) davranışı ve EMT (Etkin Ortam Teorisi) gibi çeşitli modeller önerilmiştir. Katı bileşiklerde katyon taşınımı için ise iki ana mekanizma öne sürülmektedir. Bunlar; (i)Grotthuss mekanizması (proton sıçraması veya yapısal difüzyon) ve (ii) taşıyıcı mekanizması (vehicle) olarak bildirilmektedir. Plastik kristal katkılı iyon difüzyonu belirli rotasyonel hareketlerle ilişkilendirilirken, polimer elektrolitlerde yapısal dinamikler tüm polimer zincirinin hareketinden kaynaklanmaktadır(Arya ve Sharma, 2017).



Şekil 2.5: a) PEO matrisindeki Li^+'nin segmental hareket destekli difüzyonunun şeması(Meyer, 1998). Daireler PEO'nun eter oksijenini temsil etmektedir (b) Armand, Chabagno ve Duclot'un 'Polymeric Solid Electrolytes' eserindeki iyon taşınımı gösterimi (Wright, 1998). c) PEO'da iyon taşınım mekanizması (Papke ve diğ., 1982).

Armand ve diğ., PEO-alkali metal tuzu komplekslerinde (PEO-KSCN ve PEO-NaSCN) iyon taşınım mekanizmasını ilk kez açıklamıştır. Bu çalışmaya göre tuzun katyonu, polioksieterin zincirlerinin tek veya çift sarmallarının içinde yer almakta ve taşınımın, katyonların sarmal yapılar boyunca sıçramasıyla gerçekleştiği öne sürülmektedir. Anyonlar ise neredeyse hareketsiz olup sarmal yapının dışında konumlanmıştır (Şekil 2.5a). Moleküler dinamik simülasyonları, Li^+ iyonlarının PEO zincirindeki yaklaşık beş eter oksijen atomu ile kompleksleştiğini ve bu kompleksleşmenin katyon hareketliliğini önemli ölçüde azalttığını göstermektedir. Sonuç olarak, Li^+ iyonlarının hareketliliği, PEO zincirinin kompleksleşen segmentlerinin hareketine bağlıdır. Bu nedenle katyon taşınımı, PEO matrisindeki segmental hareket tarafından desteklenen kompleksleşme noktaları arasında Li^+ türlerinin hareketi olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.5b). Daha sonra Papke ve diğ., sarmal bölgelerde kompleksleşmiş katyonların taşınımının, polimer elektrolitin düzensiz amorf fazı boyunca gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir(Papke ve diğ., 1982). Polimer elektrolitlerde, lityum iyonları PEO'da olduğu gibi elektron verici gruplar tarafından koordine edilmektedir (Şekil 2.5c). Polimer zincirlerinin hareketi sayesinde katyonlar, bir zincir üzerindeki koordinasyon noktaları arasında veya komşu zincirler arasında hareket edebilmektedir. Bu hareketler, zincir içi sıçrama ve zincirler arası sıçrama olarak adlandırılmaktadır. Ek olarak, iyon–iyon etkileşimlerinden kaynaklanan iyon birleşmeleri göz önüne alındığında, iyon kümelerini içeren başka sıçrama mekanizmaları da bulunmaktadır (Şekil 2.5c). Bu mekanizmalar, polimer elektrolitlerde iyon taşınımını anlamada önemli bir çerçeve sunmaktadır(Arya ve Sharma, 2017)

Serbest hacim, polimer elektrolitlerde iyon taşınımını ve segmental hareketliliği anlamak için kullanılan en basit mekanizmalardan birisi olup 1959 yılında Cohen ve Turnbull tarafından geliştirilmiştir. Bir polimer elektrolitin sıcaklığındaki artış malzemeyi genişletmekte ve boşlukların oluşması polimer segmental hareketine daha fazla boş alan sağlayan serbest hacim artışına yol açmaktadır. Serbest hacimdeki bu artış, polimer zincirinin serbestçe dönme kabiliyetini artırırken iyon taşınımını doğrudan etkilemektedir. Mekanizma, Denklem (2.5) ile ifade edilen bir ilişkiye dayanmaktadır:

$$V_f = V_g(0{,}025 + \alpha(T - T_g)) \tag{2.5}$$

Burada V_g, T_g'de mol başına kritik hacmi, α termal genleşebilirliği ve T deney sırasındaki sıcaklığı temsil etmektedir. Bu modelin karşılaştığı en büyük dezavantaj, uzun zincirli molekülle ilişkili kinetik etkileri göz ardı etmesi ve dielektrik gevşeme, molekül ağırlığının

taşınım özellikleri üzerindeki etkisi gibi mikroskobik davranışları içermemesidir. Bu modeldeki eksikliklerin üstesinden gelmek için Konfigürasyonel entropi modeli, Vogel–Tamman–Fulcher modeli (VTF) (Denklem 2.3), amorf faz modeli, efektif ortam teorisi gibi teoriler geliştirilmiştir(Arya ve Sharma, 2017).

Polimer, bir seramikle kompozit oluşturduğunda veya temas ettiğinde, iyon iletkenliğini artırabilecek iki tür yapısal değişiklik meydana gelebilir. Bunlar; (i) polimerin genel kristalinitesindeki azalma ve (ii) serbest hacminin artış şeklinde ifade edilmektedir. Polimerin yapısında bu tür değişikliklerin meydana gelmesini açıklamak için üç olası mekanizma öne sürülmüştür(Sand ve diğ., 2025):

1. Polimer zincirlerinin paketlenmesini bozma: Parçacıklar, polimer zincirlerinin düzenli bir şekilde paketlenmesini bozarak serbest hacmi arttırmakta ve kristallenmeyi azaltmaktadır.

2. Zincir düzenlenmesini engelleme: Parçacıklar, polimer zincirlerinin yeniden düzenlenmesini engelleyerek kristalleşme olasılığını kinetik olarak azaltmaktadır.

3. Çapraz bağlama merkezleri oluşturma: Parçacıklar, zincirlerin sıkı paketlenmesini azaltan çapraz bağlama merkezleri oluşturarak serbest hacmi artırabilmektedir.

Polimer fazına iletken olmayan dolgu parçacıkları eklendiğinde bile iyonik iletkenliğin artması yapıda kristalinitenin azalması ve yeni amorf bölgelerin oluşmasına, bunun da iyonik iletkenlikte artışa neden olmasını doğrulayan en önemli sonuçlardır. Bu durum, 1998 yılında Croce ve diğ. tarafından gösterilmiş ve dolgu maddelerinin kristalleşmeyi kinetik olarak engellediği ileri sürülmüştür. Bu sonuç, dolgu parçacıklarının polimer matristeki yapısal değişiklikler yoluyla iyonik iletkenliği nasıl artırabileceğini göstermektedir (Sand ve diğ., 2025). Polimer matrisine dolgu maddeleri eklendiğinde, lityum iyon iletimiyle ilişkili daha fazla etkileşim gerçekleştiği ve bunun da iletkenliğin artmasına yardımcı olduğu bildirilmiştir (Zheng ve diğ., 2023). Serbest hacim ve iyon iletimi birlikte değerlendirildiğinde, PE'lerin yüksek sıcaklıklarda daha iyi bir iletkenlik sergilediği bilinmektedir. Çünkü bu koşullarda segment hareketliliği artmasına bağlı olarak iyon taşınımı için enerji bariyerlerinin azalması ve iyon hareketliliğinin iyon konsantrasyonu ile artması beklenmektedir. Ayrıca, iyon konsantrasyonu polimer matrisinin dielektrik sabitinden de etkilenmektedir. Polimerin

dielektrik sabiti ne kadar yüksekse, yük taşıyıcı konsantrasyonu da o kadar artmakta ve bu durum elektrolitin iyonik iletkenliğine katkı sağlamaktadır(Zheng ve diğ., 2023).

2.3.7. Polimer Elektrolitlerde İletkenlik ve Serbest Hacim İlişkisi

Polimerlerdeki serbest hacim modeli, viskozite, iyonik iletkenlik, camsı geçiş sıcaklığı, mekanik ve termodinamik özellikler gibi bazı önemli fiziksel nicelikler hakkında açıklama sağlamaktadır. Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS), polimerlerin serbest hacim özelliklerini ölçmek için önemli bir tekniktir. Radyoaktif bir kaynak (örneğin ^{22}Na) tarafından polimerik bir matrise yayılan pozitronlar, termal dengeye ulaşıp elektronlarla anhilasyona uğrayabilmekte veya pozitronyum (Ps) adı verilen bir elektron-pozitron bağlı durumu oluşturabilmektedir. Para-pozitronyum (p-Ps), pozitron ve elektronun ters spinli olduğu kısa ömürlü bir durum olup hızla kendiliğinden anhilasyon ile bozunmaktadır. Orto-pozitronyum (o-Ps) ise, pozitron ve elektronun paralel spinli olduğu daha uzun ömürlü bir durumu olup moleküllerle çarpışmalar sırasında "pick-off" anhilasyonu adı verilen süreçle bozunmaya uğramaktadır. Matriste oluşan o-Ps, polimer içindeki serbest hacim boşluklarına lokalize olmaktadır. Polimerdeki serbest hacim boşluklarında o-Ps'nin lokalize olduğuna dair kanıtlar, sıcaklık, basınç ve kristallenme derecesine bağlı olarak değişen özelliklerden elde edilmektedir. Vakum ortamında o-Ps'nin ömrü 142,1 ns olup, polimer matriste bu ömür, çevresindeki moleküllerden gelen elektronlarla pick-off anhilasyonu sonucu 2-4 ns arasına düşmektedir. Polimerlerin boşluk boyutlarının belirlenmesinin yanı sıra serbest hacim fraksiyonunun (f_{Vf}) değişimlerin belirlenmesi de oldukça faydalı olup, bu parametre doğrudan polimerin mekanik özellikleriyle ilişkilidir. Serbest hacim boşlukları açısından bakıldığında, f_{Vf}, ortalama boşluk boyutu ile boşluk konsantrasyonunun çarpımı olarak düşünülebilmektedir. Polimer matrisinde oluşan toplam o-Ps şiddetinin (I_3), matristeki serbest hacim boşluklarının sayısı ile ilişkili olduğu öne sürülmüştür. o-Ps meydana gelme olasılığının, düşük elektron yoğunluğuna sahip bölgelerin sayısı ile orantılı olduğu varsayılmaktadır. Buna göre; f_{Vf} Denklem (2.6) ile hesaplanabilmektedir.

$$f_{Vf} = C.I_3.V_f \tag{2.6}$$

Burada, V_f ($Å^3$), küresel bir boşluk modeli varsayılarak belirlenen ortalama boşluk hacmi olup, C ise serbest hacimden bağımsız olarak o-Ps oluşma olasılığını yansıtan deneysel bir sabittir. Bu sabit genellikle belirli basınç-hacim-sıcaklık (PVT) ölçümleri kullanılarak, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) hem altında hem de üstünde belirlenmektedir(Jean ve diğ., 2003).

PALS, polimerlerde gaz geçirgenliği, fiziksel yaşlanma, plastikleşme, su emilimi, polimer harmanlarının uyumluluğu ve camsı geçiş gibi serbest hacimle ilişkili olayların incelenmesinde kullanılmaktadır (Forsyth ve diğ., 1995). Serbest hacim modeli, o-Ps'nin bir serbest hacim boşluğundaki ömrünün, o-Ps dalga fonksiyonunun ve boşluk duvarının çevresindeki elektron dalga fonksiyonunun örtüşme olasılığına bağlı olduğunu öngörmektedir. Serbest hacim boşluğunun boyutunun artmasıyla o-Ps çevresindeki yerel elektron yoğunluğunun azaldığı ve bu nedenle o-Ps'nin yok olma hızının azaldığı, yani ömrünün (τ_3) uzadığı bildirilmiştir. o-Ps yok olma yoğunluğu (I_3), serbest hacim bölgelerinin popülasyonundaki artışa bağlı olarak, o-Ps oluşum ve yakalanma hızının artmasıyla birlikte artış göstermektedir(Forsyth ve diğ., 1995).

Bamford ve diğ., polimerlerdeki taşıma olaylarının amorf polimerlerdeki yapısal bozukluklardan kaynaklanan serbest hacim terimiyle açıklandığını yorumlamışlardır (Bamford ve diğ., 2001). İyonik iletkenlik mekanizmasını yorumlamak için Yahşi ve diğ., serbest hacim fraksiyonunun bir ölçüsü olarak sıcaklık ve basınca bağlı boşluk fraksiyonunu içeren bir model önermiştir(Yahsi ve diğ., 2008). Utpalla ve diğ, PEO bazlı nanokompozitlerin saf PEO'ya kıyasla daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada, PEO'nun elektriksel iletkenliği üzerinde amorf bölgenin serbest hacim yapısının rolünü araştırmak amacıyla farklı silika yüklemelerine sahip PEO-silika nanoparçacık kompozit filmlerin serbest hacim fraksiyonunun, silika yüklemesindeki artışla doğrusal olmayan bir şekilde arttığı PALS tekniği kullanılarak gözlenmiştir. Silika yüklemesi ile artan serbest hacim, PEO-silika arayüzünün yanı sıra yeni oluşturulan amorf PEO'ya bağlanmaktadır. PEO-silika nanokompozit filmler, gelişmiş AC iletkenliği ve mekanik özellikler (daha yüksek Young modülü ve süneklik) sergilemiştir. Çalışma, ağırlıkça %10 silika yüklemesine karşılık gelen yaklaşık %1,7'lik kritik bir serbest hacimden sonra iletkenliğin büyük ölçüde arttığını göstermektedir (Utpalla ve diğ., 2019).

Bu konuda yapılan bir diğer çalışmada, PVdF-HFP/$LiClO_4$ örnekleri hazırlanarak $LiClO_4$'ın ağırlık yüzdesi ile sıcaklığın iyonik iletkenlik üzerindeki etkileri araştırılmıştır. PVdF-HFP/$LiClO_4$'ün iletkenliklerinin, oda sıcaklığında uygulanan frekansın 0,1 Hz ile 20 MHz arasında değişmesiyle önemli ölçüde artığı belirtilmiştir. Bununla birlikte, iletkenliğin yaklaşık %3 $LiClO_4$ ilavesiyle artan bir trende sahip olduğu raporlanmıştır. Çalışmada PALS parametreleriyle serbest hacim fraksiyonları incelenmiş, o-Ps ömrünün (veya boşluk serbest hacmi) sıcaklıkla doğrusal olarak arttığı; ancak $LiClO_4$ katkı yüzdesinin artmasının, o-Ps

ömründeki artışta eşit bir değişime yol açmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca incelenen örnekler için sıcaklığa bağlı olarak, 10^{-11}-10^{-3} $S.cm^{-1}$ aralığında iletkenlik artışını sağladığı görülmektedir(Yahsi ve diğ., 2019).

Ningaraju ve diğ. tarafından yapılan diğer bir çalışmada, dolgu maddesinin polimer nanokompozitlerin elektriksel iletkenliği üzerindeki etkisi incelenmiştir (Ningaraju ve diğ., 2018). Bu amaçla, polistiren-ko-akrilonitril matrisi ve farklı ağırlık oranlarına sahip TiO_2 (% kütlece) dolgu maddesi içeren (PSAN/TiO_2) nanokompozitler hazırlanmıştır. Pozitron ömür parametreleri olan o-Ps ömrü (τ_3) ve serbest hacim boyutu PALS kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada, %0,6'ya kadar olan TiO_2 konsantrasyonunda o-Ps ömrünün azalması ve serbest hacim boyutunun düşmesi ile Ti^{+3} ve O^{-2} iyonlarının boşlukları doldurduğunu ve kompleks oluşumunu öne sürmüşlerdir. TiO_2 konsantrasyonunun %0,6'nın üzerine çıkması durumunda ise serbest hacim boyutunun arttığını gözlemişlerdir. Düşük TiO_2 konsantrasyonunda, serbest hacim boyutundaki düşüş iyon hareketliliğini engellediği için iletkenliğin düşmesine neden olmuş ancak yüksek konsantrasyonda TiO_2 nanokümelerinin arayüzde daha fazla boşluk alanının oluşmasına sebep olduğunu ve bu durumun iletkenliği arttırdığını bildirmişlerdir.

2.4. TEZ KONUSUNUN LİTERATÜRDEKİ YERİ VE ÖZGÜN DEĞERİ

LIB alanında en önemli problemlerden birinin hızlı yük iletimine sahip elektrolitlerin hazırlanması olduğu görülmekte olup bu husus pillerin şarj-deşarj sürelerini de doğrudan etkilemektedir. Hızlı yük iletimi veya diğer bir ifadeyle yüksek elektriksel iletkenliğin, tuz katkılaması, kullanılan tuzun türü (lityum tuzu ve IL gibi), serbest hacim vb. parametrelere bağlı olarak değiştiği önceki bölümlerde detaylı olarak bahsedilmiştir. Bu kapsamda, farklı elektrolit tasarımlarının yanı sıra polimer matris içerinde çeşitli iletken katkıların kullanılarak katı elektrolitlerin hazırlanması da bilinen bir yaklaşımdır(Long ve diğ., 2016). Literatürde en çok kullanılan iletken katkılar lityum tuzları ve son dönemde öne çıkan iyonik sıvılardır(Z. Li ve diğ., 2023). Literatürdeki dikkat çeken bir diğer yaklaşım da polimer matrislerin harmanlanarak kullanılmasıdır (Dhatarwal ve diğ., 2018; Ramesh ve diğ., 2013; Yi ve diğ., 2022). Polimer harmanlama ile iyonik iletkenliğin arttığı, ayrıca hem elektriksel hem de mekanik özelliklerde gelişme olduğu raporlanmıştır (Gohel ve diğ., 2020; L. L. Liu ve diğ., 2012; Yi ve diğ., 2022).

Tez kapsamında yapılan detaylı literatür araştırmalarından tespit edildiği üzere, polimer elektrolitlerin aynı anda hem yüksek iyonik iletkenlik hem de mekanik dayanım özelliklerini sağlaması oldukça zor bir hedeftir. Moleküler mimari mühendisliği ile tasarlanan polimerler, birden fazla polimerin avantajlarını bir araya getirirken, bireysel zayıflıkları ortadan kaldırabilmektedir. Örneğin, iki veya daha fazla farklı monomerin birlikte polimerleşmesiyle düzenli supramoleküler yapılar oluşturan kopolimerize polimerler, farklı özelliklere sahip polimerlerin avantajlarını etkili bir şekilde bir araya getirebilmektedir. Bu yapılarda, esnek olan kısım iyonik iletken olarak görev yaparken, kopolimerleşmiş bölümler elektrolite istenilen diğer özellikleri, örneğin iyi mekanik dayanım ve elektrokimyasal kararlılık kazandırmaktadır. Dolayısıyla, moleküler mimari mühendisliği, polimer elektrolitlerin diğer özelliklerinden (mekanik dayanım ve elektrokimyasal kararlılık) ödün vermeksizin dikkat çekici bir iyonik iletkenlik elde etmeyi mümkün kılmaktadır. Moleküler mimari mühendisliği için genel bir konsept, alkali metal tuzları ile kompleksleşme yeteneğine sahip kısa zincirli polar oligomerlerin bağlandığı esnek bir omurga kullanmaktır. Bu tasarım, polimer segmentlerinin yerel termal hareketini ve gevşemesini hızlandırarak iyonik iletkenliği artırabilmektedir (Z. Li ve diğ., 2023). Tipik polimer molekül yapıları, çapraz bağlı polimerler, kopolimerize polimerler, blok polimerler, tarak benzeri polimerler, dallanmış polimerler ve harman yapılı polimerler bu yaklaşımlarda öne çıkmaktadır.

Tez kapsamında kullanılan poli(viniliden florür-heksafloro propilen) PVdF-HFP kopolimeri kristal olmayan (PHFP) ve kristalin (VdF) monomerlerinden oluşturulmuştur. Amorf fazın rolünün önemli miktarda sulu elektroliti hapsetmek olduğu ve kristalin tarafın filmler için mekanik destek olarak davrandığı bilinmektedir. Böylece PVdF-HFP'nin kopolimeri iyi iyonik iletkenlik, üstün mekanik mukavemet ve yüksek dielektrik sabiti (~7 ila 9) sağlamaktadır. Ayrıca yüksek polar fonksiyonel gruplara da (–C–F) sahip olup plastifiyan olarak PC ve EC ilavesiyle çeşitli lityum tuzları ($LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$ ve $LiBF_4$) kombinasyonları birleştirilerek PVdF-HFP bazlı PE'ler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu PE'ler arasında PVdF-HFP/$LiBF_4$'ün düşük kafes enerjisi nedeniyle yüksek iletkenlik sergilediği raporlanmıştır(Sashmitha ve Rani, 2023). Saika ve Kumar tarafından yürütülen karşılaştırmalı bir çalışmada, PVdF-HFP içeren polimer filmin, PVdF ile karşılaştırıldığında daha yüksek iletkenlik gösterdiğini tespit etmiştir (Saikia ve Kumar, 2004). PVdF-HFP filmlerinin daha yüksek iletkenliği ise hareketli Li^+ iyonuna serbestlik sağlayan iki rastgele karıştırılmış monomerden meydana geldiği için daha yüksek amorfluk sağlamasına atfedilmiştir. PVdF-

HFP, lityum iyon pil gibi çeşitli uygulamalar için umut verici elektrolitlerden biri olarak belirtilmiştir (Stephan, 2006a).

Poli (metil metakrilat) (PMMA), amorf yapıya sahip termoplastik bir malzemedir. PMMA bazlı polimer elektrolitler, düşük mekanik bütünlük, lityum iyonu için yüksek afinite ve iyi boyutsal kararlılık sergilemektedir. PMMA ile ilgili araştırmalar, diğer polimerlere göre ekonomik olması ve arayüzey kararlılığı nedeniyle gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, PMMA bazlı polimer matrisinin nispeten kırılgan olması hedeflenen şekil, boyut ve esnekliğe sahip tamamen katı hal iyon ileten cihazların imalatında ve kullanımında sınırlama getirmektedir(Sashmitha ve Rani, 2023). Gohel ve diğ. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, PVdF-HFP/PMMA harmanı $LiClO_4$ tuzu varlığında ve plastikleştirici olarak PC ve DEC ile bir polimer elektrolit hazırlanmıştır. Bu çalışmada ağırlıkça %60 PC:DEC'ye sahip polimer elektrolit için $3,97x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$'lik maksimum iyonik iletkenlik elde edilmiştir(Gohel ve diğ., 2020). Bir diğer önemli çalışmada, iyonik sıvı ($BMIPF_6$) ile plastikleştirilmiş PVdF-HFP/PMMA harmanı, 25 °C'de $0,45x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ ve 75 °C'de $1,73x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ iyonik iletkenlik sergilemiştir. Ayrıca, bu harman 4,43 V Li-/Li elektrokimyasal kararlılık penceresine sahiptir. Bu sonuçlar, PMMA'nın farklı polimerlerle iyi bir uyumluluk gösterdiğini ortaya koymaktadır (Liu ve diğ., 2012)

Bu çalışmalar ile birlikte farklı polimerik kompozitlerin iletkenlik özelliklerinin serbest hacim ve gözenek yoğunluğu ile ilişkilendirildiği çalışma sayısı son yıllarda artmakta olup pil uygulamasına yönelik katı formdaki polimer elektrolit filmlerin iletkenlik özelliklerinin serbest hacim ve gözenek yoğunluğuna bağlılığını gösteren sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Bakar ve diğ., 2023; Guan ve diğ., 2016; Y. Zheng ve diğ., 2020).

Bu tez kapsamında, LIB'larda kullanılmak üzere hızlı yük ileten ve mekanik dayanıma sahip olan çeşitli PElerin geliştirmesine çalışılmış olup literatürde yer alan lityum tuzlarının geniş bir yelpazede polimerik matrislerde dolgu maddesi olarak kullanımı araştırılmıştır. Ayrıca, literatürde LIB polimer elektrolitler için araştırılmaya başlanan iyonik sıvıların da yine polimer matris içerisinde kullanımları incelenmiştir. Bu amaca yönelik olarak PE'lerin üç farklı (SPE, GPE ve CPE) yaklaşımla hazırlanması ve literatürde oldukça sınırlı sayıda yer alan PE'lerin elektriksel özellikleri ile serbest hacim davranışları arasındaki ilişkinin uygulanan PE hazırlama yaklaşımına, tuz türü ve miktarına bağlı olarak araştırılmasına yönelik detaylı çalışmalar gerçekleştirilerek aradaki ilişki açıklanmaya çalışılmıştır. Bu kapsama yönelik

olarak, tez çalışmasında PVdF-HFP/PMMA polimer harman matrisler hazırlanarak, PVdF-HFP'nin PE'lerde gerekli yapısal kararlılığı sağlaması, amorf PMMA'nın ise esnekliği ve iletkenliği desteklemesi ile iki polimerin de avantajlarından yararlanmak amaçlanmıştır. PE filmlerin elde edilmesi için çeşitli lityum tuzları ($LiPF_6$, EC-DMC $LiPF_6$, LiTFSI, $LClO_4$, LiTf, $LiBF_4$) ve iyonik sıvılar (EMIMTFSI, BMPTSI, $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr) polimer harman matrislerine ilave edilmiştir. Elde edilen PE filmlerin yapısı, morfolojisi, termal kararlılığı ve iletkenliği hakkında bilgi edinebilmek amacıyla FTIR, DMA, XRD, PALS, SEM, TGA, DSC ve empedans analizlerinden faydalanılmıştır.

Bu çalışmanın özgün değeri, literatürde bilinen polimer matris ve yaklaşımlar kullanarak üç farklı yaklaşımla polimer elektrolitler hazırlanmış ve bu ürünlerin kompozisyonlarına bağlı olarak özellikle iletkenlik, serbest hacim, DMA ve DSC analizlerinin birlikte değerlendirilmesi sağlanmıştır. Bu kapsama yönelik olarak, polimer matris sabit tutularak çeşitli lityum tuzları ($LiPF_6$, EC-DMC $LiPF_6$, LiTFSI, $LClO_4$, LiTf, $LiBF_4$), plastifiyanlar (EC ve EC-DMC karışımı), iyonik sıvılar (EMIMTFSI, BMPTSI, $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr) ve inorganik dolgu maddesi (TiO_2) çeşitli oranlarda kullanılarak yapı-boşluk hacmi-iletkenlik arasındaki etkilerin araştırılmasına çalışılmıştır. Özellikle serbest hacim ve iletkenlik çalışmalarının geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilmesi, polimer elektrolitteki ısıl faz değişimlerine bağlı olarak irdelenmeye çalışılmış, elde edilen sonuçlar analizler toplamında bir bütünlük oluşturacak şekilde sunulmuştur. *Bilgimiz dahilinde literatürde PVdF-HFP/PMMA harmanlarının ve bunlardan üç farklı yaklaşımla hazırlanan polimer elektrolitlerin yapı-serbest hacim-iletkenlik özellikleri irdelendiği bir çalışma bulunmamaktadır.* Ek olarak, iyonik sıvıların farklı katyon ve anyon çapına sahip olacak şekilde tercihi ile hem seçilen polimer matrisindeki plastikleştirme ve dolayısıyla serbest hacim üzerinde değişiklik etkisi hem de pozitif ve negatif iyonların bu boşluklarda kontrol edilebilir difüzyonunun sağlanması hedeflenmiştir. Tüm bu hususlar nedeniyle, tez konusunun ve elde edilen sonuçların bilimsel literatüre katkısının yanı sıra kapsamlı bir çalışma olması bakımından polimer elektrolitlerin kullanıldığı tüm sektörler için yararlı olması beklenmektedir.

3. YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Tez kapsamında polimer elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılan tüm kimyasallara ait bilgiler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve özellikleri.

Kimyasal Malzeme	Üretici	Özellik
Poliviniliden florür-ko-hekzafloropropilen (PVdF-HFP)	Sigma-Aldrich	M_W = 400.000 g/mol
Polimetilmetakrilat (PMMA)	Sigma-Aldrich	M_W = 15.000 g/mol
Etilen Karbonat (EC)	Merck	M_W = 88,06 g/mol
Lityum hekzaflorofosfat ($LiPF_6$)	TCI Chemicals	>%97 saflık M_W = 151,90 g/mol
1 M EC/DMC içinde $LiPF_6$	Sigma-Aldrich	EC/DMC=50/50 (v/v) içinde 1,0 M $LiPF_6$, pil sınıfı saflık
Lityum bis(triflorometansülfonil)imid (LiTFSI)	TCI Chemicals	>%98 saflık, M_W = 287,08 g/mol
Lityum Perklorat ($LiClO_4$)	Sigma-Aldrich	%99,99 saflık, M_W = 106,39 g/mol
Lityum triflorometansülfonat (LiTf)	Sigma-Aldrich	%96 saflık, M_W = 156,01 g/mol
Lityum tetrafloroborat ($LiBF_4$)	Sigma-Aldrich	%98 saflık, M_W = 93,75 g/mol
1-Etil-3-metilimidazolyum metansülfonat ($EMIMCH_3SO_3$)	Fluka	>%95 saflık, M_W = 206,26 g/mol
1-Etil-3-metilimidazolyum bromür (EMIMBr)	Fluka	%97 saflık, M_W = 191,07 g/mol
1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid (EMIMTFSI)	TCI Chemicals	%98 saflık M_W = 391,30 g/mol
1-Bütil-1-metilpirolidinyum bis(triflorometilsülfonil)imid (BMPTFSI)	TCI Chemicals	%98 saflık M_W = 422,40 g/mol
Tetrahidrofuran (THF)	Sigma-Aldrich	≥%99 saflık, M_W = 72,11 g/mol
Dimetilformamid (DMF)	Sigma-Aldrich	>%99,8 saflık, M_W = 73,09 g/mol
Titanyum dioksit (TiO_2)	Molar Kimya	%98 saflık M_W = 79,87 g/mol

3.2. POLİMER ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI

Tez çalışması kapsamında katı polimer elektrolit (SPE), jel polimer elektrolit (GPE) ve kompozit polimer elektrolit (CPE) yapıları polimer matris olarak harman yapılı ve birbirlerine göre kütlece %50-%50 PVdF-HFP ve PMMA kullanılarak elde edilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan tüm filmlerde çözücü/katı madde oranı 10/1 alınmış olup THF-DMF oranı hacimce %50-%50 olarak kullanılmıştır. Bu PE'lerin tez çalışması içindeki adlandırması ve kompozisyonları aşağıdaki bölümlerde detaylandırılmıştır.

3.2.1. Katı Polimer Elektrolitlerin (SPE) Hazırlanması

SPE harman yapılı polimer matrisleri hazırlamak için çözeltiden dökme tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla, DMF ve THF çözücüleri içinde belirlenen miktarlarda sırasıyla PVdF-HFP ve PMMA polimer matrislerinin ayrı ayrı çözünmesi sağlanmıştır. Çözünme işlemi için polimer matrisler ısıtıcılı karıştırıcıda 45 °C'de 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözünen polimer matrisler birleştirildikten sonra 45 °C'de 16 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından 100 °C'de vakum etüvünde kurutulan lityum tuzları bu polimer harmanına belirlenen oranlarda ilave edilerek 16 saat boyunca karıştırılmıştır. Son olarak, karışım teflon petri kabına dökülerek çözücülerin uzaklaştırılması için vakum etüvünde 70 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Hazırlanan polimer elektrolitlere ait liste Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA ve PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ PE filmlerinin hazırlanmasında kullanılan kompozisyonlar.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	$LiClO_4$ (% w/w)
PVdF-HFP	100	-	-
PVdF-HFP/PMMA	50	50	-
PVdF-HFP/PMMA/ 1 $LiClO_4$	49,5	49,5	1
PVdF-HFP/PMMA/ 2 $LiClO_4$	49	49	2
PVdF-HFP/PMMA/ 3 $LiClO_4$	48,5	48,5	3
PVdF-HFP/PMMA/ 5 $LiClO_4$	47,5	47,5	5
PVdF-HFP/PMMA/ 7,5 $LiClO_4$	46,25	46,25	7,5
PVdF-HFP/PMMA/ 10 $LiClO_4$	45	45	10

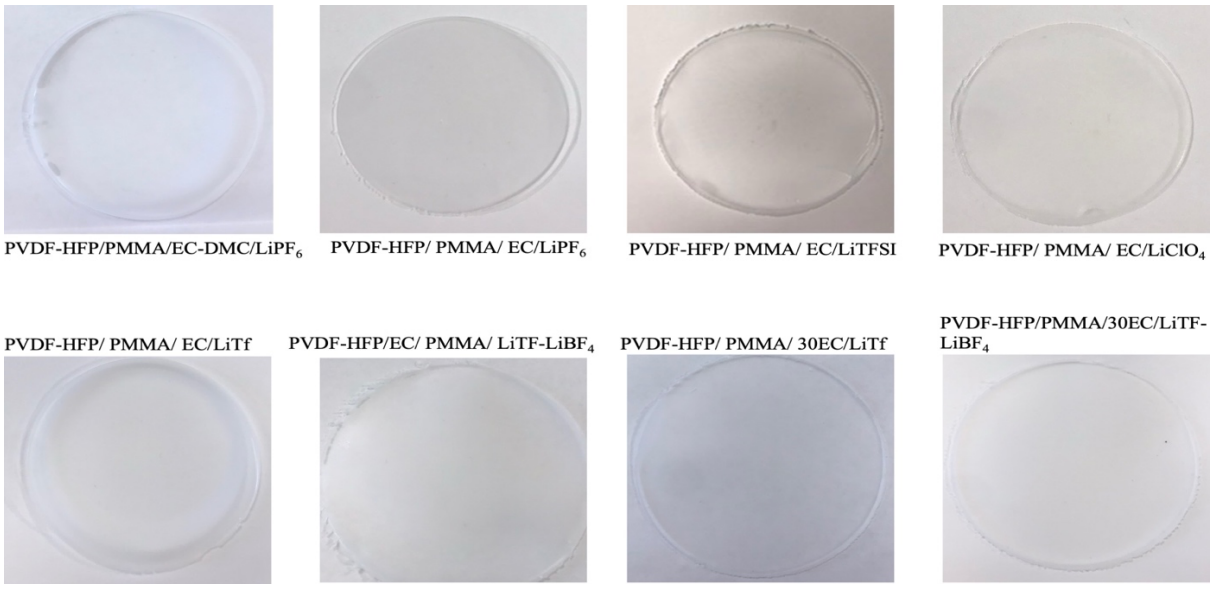
Bir diğer çalışmada ise iletken katkı olarak $LiPF_6$ tuzu kullanılarak hazırlanan SPE'nin kompozisyonu Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3: PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ PE filminin hazırlanmasında kullanılan kompozisyon.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	$LiPF_6$ (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA/ 7,5 $LiPF_6$	46,25	46,25	7,5

3.2.2. Jel Polimer Elektrolitlerin (GPE) Hazırlanması

GPE harman yapılı polimer matrisleri hazırlamak için çözeltiden dökme tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla DMF ve THF çözücüleri içinde belirlenen miktarlarda sırasıyla PVdF-HFP ve PMMA polimer matrislerinin ayrı ayrı çözünmesi sağlanmıştır. Çözünme işlemi için polimer matrisler ısıtıcılı karıştırıcıda 45 °C'de 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Çözünen polimer matrisler birleştirildikten sonra 45 °C'de 16 saat boyunca karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından formülasyona göre EC veya iyonik sıvılar ve 100 °C'de vakum etüvünde kurutulan lityum tuzları bu karışıma eklenerek yine 16 saat süresince karıştırılmıştır. Son olarak, karışım teflon petri kabına dökülerek çözücülerin uzaklaştırılması için vakum etüvünde 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Hazırlanan polimer elektrolitlere ait liste Tablo 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.1: EC ile hazırlanan GPE filmlerin görüntüsü.

Tablo 3.4: PVdF-HFP/PMMA esaslı PE filmlerin EC miktarına ve lityum tuzu/miktarına bağlı olarak hazırlanan GPE'lerin kompozisyonları.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	EC (% w/w)	LiTf (% w/w)	$LiBF_4$ (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA /30EC/LiTf	31,25	31,25	30	7,5	-
PVdF-HFP/PMMA /30EC/LiTf-$LiBF_4$	31,25	31,25	30	5	2,5
PVdF-HFP/PMMA /EC/LiTf	23,125	23,125	46,25	7,5	-
PVdF-HFP/PMMA /EC/LiTf-$LiBF_4$	23,125	23,125	46,25	5	2,5

Tez çalışmaları kapsamında hazırlanan bir diğer seride tüm polimer matrisler, EC ve lityum tuzu miktarı sabit tutularak çeşitli farklı anyonlara sahip lityum tuzları ile GPE'ler elde edilmiştir. Bu kapsamda kullanılan lityum tuzları sırasıyla $LiPF_6$, 1 M EC-DMC içinde $LiPF_6$ çözeltisi, LiTFSI, $LiClO_4$ olarak belirlenmiştir. Çeşitli lityum tuzları ile hazırlanan GPE'lerin kompozisyonları Tablo 3.5'te sunulmuştur.

Tablo 3.5: PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları ile hazırlanan GPE'lerin kompozisyonları.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	EC (% w/w)	Lityum Tuzu (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA /EC-DMC/$LiPF_6$	23,125	23,125	46,25	7,5
PVdF-HFP/PMMA /EC/ $LiPF_6$	23,125	23,125	46,25	7,5
PVdF-HFP/PMMA /EC/ LiTFSI	23,125	23,125	46,25	7,5
PVdF-HFP/PMMA /EC/$LiClO_4$	23,125	23,125	46,25	7,5

GPE'lerin hazırlanmasında bir diğer yaklaşım olan iyonik sıvı etkisinin incelenmesi amacıyla $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları polimer harman matrislerine eklenmiştir. Çeşitli iyonik sıvılar ile hazırlanan GPE'lerin kompozisyonları Tablo 3.6-3.9'da sunulmuştur.

Tablo 3.6: PVdF-HFP/PMMA/$EMIMCH_3SO_3$ ile hazırlanan GPE filmlerin kompozisyonları.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	$EMIMCH_3SO_3$ (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA 1 $EMIMCH_3SO_3$	49,5	49,5	1
PVdF-HFP/PMMA 3 $EMIMCH_3SO_3$	48,5	48,5	3
PVdF-HFP/PMMA 5 $EMIMCH_3SO_3$	47,5	47,5	5

Tablo 3.7: PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr ile hazırlanan GPE filmlerin kompozisyonları.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	EMIMBr (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA 1 EMIMBr	49,5	49,5	1
PVdF-HFP/PMMA 3 EMIMBr	48,5	48,5	3
PVdF-HFP/PMMA 5 EMIMBr	47,5	47,5	5

Tablo 3.8: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI ile hazırlanan GPE filmlerin kompozisyonları.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	EMIMTFSI (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA 1 EMIMTFSI	49,5	49,5	1
PVdF-HFP/PMMA 3 EMIMTFSI	48,5	48,5	3
PVdF-HFP/PMMA 5 EMIMTFSI	47,5	47,5	5

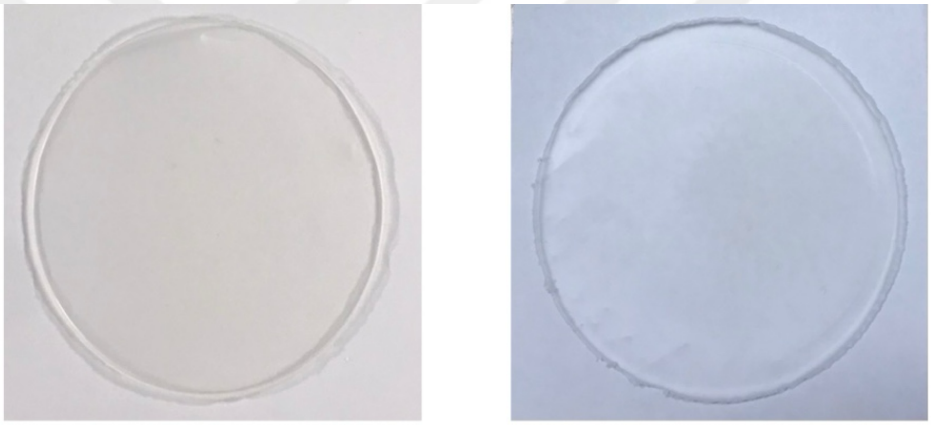
Tablo 3.9: PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI ile hazırlanan GPE filmlerin kompozisyonları.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	BMPTFSI (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA 1 BMPTFSI	49,5	49,5	1
PVdF-HFP/PMMA 3 BMPTFSI	48,5	48,5	3
PVdF-HFP/PMMA 5 BMPTFSI	47,5	47,5	5

Bu denemeler sonucunda en iyi iletkenlik performansı sergileyen iyonik sıvılar olan EMIMTFSI ve BMPTFSI'nin kompozisyondaki oranının arttırılmasıyla hazırlanan GPE'ler Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10: PVdF-HFP/PMMA/30EMIMTFSI veya PVdF-HFP/PMMA/30BMPTFSI adlandırılması ile hazırlanan GPE'lerin kompozisyonları.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	IL (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA 30 EMIMTFSI	35	35	30
PVdF-HFP/PMMA 30 BMPTFSI	35	35	30



Şekil 3.2:Kütlece %30 EMIMTFSI ve BMPTFSI kullanılarak elde edilen filmlerin görüntüsü.

İyonik iletkenliğin geliştirilmesi amacıyla hazırlanan son GPE'te ise harman yapılı polimer matrislerin içine EMIMTFSI ve $LiPF_6$ iyonik katkıları eklenmiştir. Tablo 3.11'de PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ adlandırması ile hazırlanan GPE'nin kompozisyonu verilmiştir.

Tablo 3.11: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE'nin kompozisyonu.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	EMIMTFSI (% w/w)	$LiPF_6$ (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA /EMIMTFSI/$LiPF_6$	31,25	31,25	30	7,5

3.2.3. Kompozit Polimer Elektrolitin (CPE) Hazırlanması

Tez çalışmaları kapsamında en iyi iletkenlik performansı sergileyen GPE'ye TiO_2 ilave edilmesiyle geliştirilen CPE'nin kompozisyonu Tablo 3.12'de sunulmuştur.

Tablo 3.12: PVdF-HFP/PMMA /EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 CPE'nin kompozisyonu.

Polimer Elektrolit	PVdF-HFP (% w/w)	PMMA (% w/w)	EMIMTFSI (% w/w)	$LiPF_6$ (% w/w)	TiO_2 (% w/w)
PVdF-HFP/PMMA /EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2	28,75	28,75	30	7,5	5

3.3. POLİMER ELEKTROLİTLERİN KARAKTERİZASYONU

3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Tez kapsamında elde edilen PE filmlerin yapılarının yapısal karakterizasyonu için FTIR analizi yapılmıştır. JASCO FT/IR 4700 (ATR) cihazı kullanılarak, 360-4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında PE'lerin FTIR spektrumları incelenmiştir.

3.3.2. X-ışını Kırınım (XRD) Analizi

Örneklerin kristal fazlarının incelemesi, 2 ila 80° arasında 2θ aralığında Cu Kα radyasyonu ile tek boyutlu XRD (Bruker D8 Discovery) uygulanarak test edilmiştir.

3.3.3. Termogravimetrik (TGA) Analizleri

Sentezlenen PE'lerin ısıl davranışlarını incelemek amacıyla SII Exstar TG/DTA 6300 cihazı kullanılmıştır. Tüm ölçümler 25-600°C aralığında 10°C.dk^{-1} ısıtma hızı ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)

PE'lerin faz geçiş sıcaklıkları ve davranışları Hitachi Nexta DSC200 marka cihaz ile incelenmiştir. Numuneler -60 °C'den 300 °C'ye kadar 5 °C.dk^{-1} ısıtma hızıyla ısıtılarak azot atmosferinde analizler gerçekleştirilmiştir.

3.3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Hazırlanan harman PE'lerin katı-hal viskoelastik davranışları Discovery Hybrid, DHR-1, TA Instruments model dinamik mekanik analiz test cihazıyla incelenmiştir. Sıcaklık taraması testleri 25 °C ile 160 °C arasında, 0,5 °C.dk^{-1} ısıtma hızında gerçekleştirilmiş olup, numunelerin saklanan modül (E'), kayıp modül (E") ve faz farkı (Tanδ) değerleri sıcaklığa bağlı olarak bulunmuştur.

3.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Tez kapsamında hazırlanan PE filmlerin morfolojisini incelemek amacıyla TESCAN VEGA3 cihazı ile görüntüler alınmıştır. PE filmlerin yüzeyleri SEM ile inceleme öncesinde SC7620 Sputter Coater kaplama cihazında altın ile kaplanmıştır. Ardından SEM cihazına yerleştirilen numunelerin yüzeyleri farklı büyütme oranlarında incelenmiş ve elde edilen görüntüler kaydedilmiştir.

3.3.7. İletkenlik Analizi

Hazırlanan PE filmlerin iletkenliklerini tespit etmek amacıyla Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity and Impedance Analyzer (Novocontrol Technologies) kullanılarak değişken alan altında geniş frekans (1 Hz- 1 MHz) ve sıcaklık 20–80°C) aralığında örneklerin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Analiz sırasında PE filmlere tutturulabilen iki elektrot kullanılarak ölçümler alınmıştır. Tez kapsamında iletkenlik ölçümleri alınan cihaz Şekil 3.1'de gösterilmektedir.

Geniş bant dielektrik spektroskopi (BDS) ya da empedans spektroskopisi, sabit veya değişen frekansta uygulanan bir elektrik alanına maruz kalan bir numunenin tepkisini incelemek için kullanılmaktadır. Uygulanan değişken elektrik alan sonucunda malzemelerde yeniden yönelim hareketliliğine sahip dipollerle etkileşimi de BDS tarafından incelenmektedir. BDS temel olarak malzemenin frekansa bağlı kapasite ve enerji kaybını ölçerek, dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin belirlenmesi için güçlü bir araçtır.

Alternatif iletkenlik (σ_{AC}) değerleri Denklem (3.1)'de verildiği şekilde ifade edilmiştir.

$$\sigma_{AC}=\omega\varepsilon'' \tag{3.1}$$

Bu denklemde σ_{AC} alternatif iletkenliği, ω açısal frekansı, ε'' dielektrik kaybı ifade etmektedir.

Toplam iletkenlik (σ_t), doğru akım (DC) iletkenliği (σ_{DC}) ve frekansa bağlı alternatif akım (AC) iletkenliğinin (σ_{AC}) toplamı olarak tanımlanmakta olup Denklem (3.2)'de verildiği şekilde yazılmaktadır.

$$\sigma_{total}(\omega)=\sigma_{DC}+\sigma_{AC} \quad (3.2)$$

Ek olarak Jonscher'ın güç yasası, σ_{AC}'nin frekansa bağlı değişimini Denklem (3.3) ile ifade etmektedir:

$$\sigma_{total}(\omega)=\sigma_{DC}+A.\omega^{s} \quad (3.3)$$

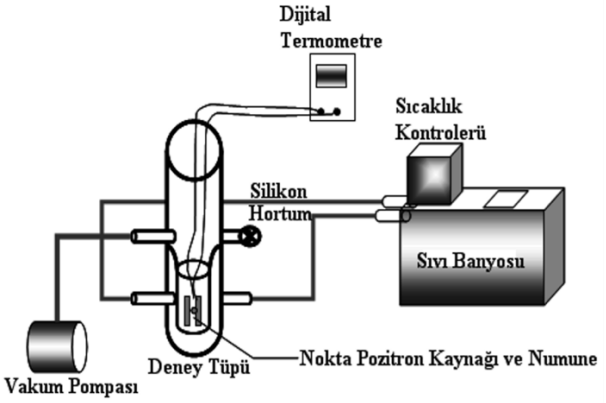
Bu denklemde, A sıcaklığa bağlı bir sabit olup ω açısal frekansı temsil etmektedir, s ise 0<s<1 aralığında yer alan bir frekans katsayısıdır. AC iletkenliğin sıcaklıkla değişimi, Kuantum Mekanik Tünelleme (Quantummechanical tunneling, QMT), örtüşen büyük polaron tünelleme (overlapping-large polaron tunneling, OLPT) ve korelasyonlu bariyer sıçraması (correlated barrierhopping, CBH) gibi modellerle açıklanabilmektedir. AC iletkenliğin davranışına bağlı olarak deneysel sonuçları açıklamak için hangi modelin uygun olduğu belirlenebilmektedir. Ayrıca s parametresinin sıcaklıkla olan ilişkisi, farklı malzemelerdeki iletim mekanizmasının açıklanmasında anahtar bir rol oynamaktadır(Qashou ve diğ., 2017).

Şekil 3.3: Ölçüm hücresi ve empedans cihazı.

3.3.8. Pozitron Yokolma Ömür Spektroskopisi (PALS)

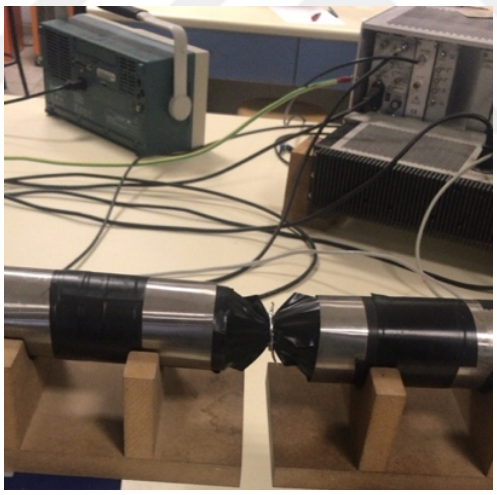
Pozitron kaynağını hazırlamak için 5 μm kalınlığında alüminyum folyo üzerinde, yaklaşık 25 μCi aktiviteye sahip 22NaCl (sodyum-22 klorür) sulu çözeltisi ile enjekte edilmiştir. Daha sonra bu folyo, 0.5x0.5 cm^2 boyutlarında dörtgen şeklinde kesilen PE filmlerin iki parçası arasına yerleştirilerek bir "sandviç" oluşturulmuştur. Bu sandviç, alüminyum folyo ile sarılarak deney düzeneğine yerleştirilmiştir. Her malzeme için yüksek sıcaklıkta çalışma

şartları sağlamak amacıyla sıvı banyo sistemi kullanılmış olup silikon yağı içeren bu sistem Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Deney tüpü, pyreks malzemesinden yapılmış olup dış çapı 2 cm'dir. Numuneyi taşıyan tutucu iç tüpün çapı ise yaklaşık 1 cm'dir. Numunenin istenilen sıcaklıkta tutulabilmesi için iki tüp arasına kimyasal sıvı geçirilecek şekilde bir sıvı banyo sistemi kullanılmıştır. Bu sıvının sıcaklığı, sıvı banyosuna entegre edilmiş olan sıcaklık kontrol cihazıyla elektronik olarak ±0.02°C hassasiyetle sağlanmıştır. Sıvı banyosunun sıcaklığı ile numune sıcaklığı arasında fark bulunmaktadır. Bu nedenle, numune sıcaklığı bir termokupl kullanılarak ölçülmüş ve elde edilen değerler dijital termometre üzerinden okunmuştur. Sıvı banyosu destekli düzeneğe yerleştirilen sandviçten çıkan gamma ışınlarını saptamak için 2-2,5 cm uzunluğunda BaF_2 kristali kullanılmıştır. Fotoçoğaltıcı (PMT) olarak XP2020Q Philips kullanılmış ve BaF_2 kristalleri fotoçoğaltıcılara optik bağlantı ile bağlanmıştır. Fotoçoğaltıcıya bağlanan kristal ile tüpün baş kısmı folyo ile sarılarak, tüm tüp izolasyon bandı ile bantlanmıştır. Bu sisteme ait görsel Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Fotoçoğaltıcılara sabit negatif 2100 V gerilim uygulanmıştır. Pozitronların ortaya çıkışı 1274 keV enerjili γ-ışını ile birlikte gelen başlangıç sinyali olarak tanımlanmıştır. Pozitronların örnek içindeki elektronlarla yok olmasını (anihilasyonunu) belirten durdurma sinyali ise 511 keV enerjili γ-ışınları ile tespit edilmiştir. Zamanlama sinyalleri için 1274 keV ve 511 keV enerji pencerelerinin konfigürasyonu amacıyla iki Ortec CFDD 583B sabit kesirli diferansiyel ayırıcı (CFDD) kullanılmıştır. Ortec 566 TAC (Zaman-Amplitüd Dönüştürücüsü), CFDD'lerden gelen iki sinyal arasındaki zaman farkını, farklı genlikteki darbelere dönüştürmektedir. Bu darbe sinyalleri, Ortec ASPEC-927 MCB (Çok Kanallı Bellek) cihazına aktarılarak pozitron yaşam sürelerinin bir zaman spektrumu elde edilmiştir. MCB'den elde edilen spektroskopik verilerden pozitron ömürleri (ns) ve yoğunlukları LT Polymer yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Pozitronun (o-Ps'in) ömrü ve şiddeti (I) yapı içerisindeki moleküler boşlukların boyutları ve yoğunlukları hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 3.4: Deney tüpü, numune tutucusu ve sıvı banyosunun şeması.

PALS analizi 20, 40, 60, 80 °C sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Kararlı bir sonuç elde etmek adına deney, tüm sıcaklık değerleri ve tüm malzemeler için bir milyon sayım için yapılmıştır. Bir milyon sayımları yaklaşık 45-60 dakika sürmüştür.



Şekil 3.5: Fotoçoğaltıcılar arasına yerleştirilen numunenin görüntüsü.

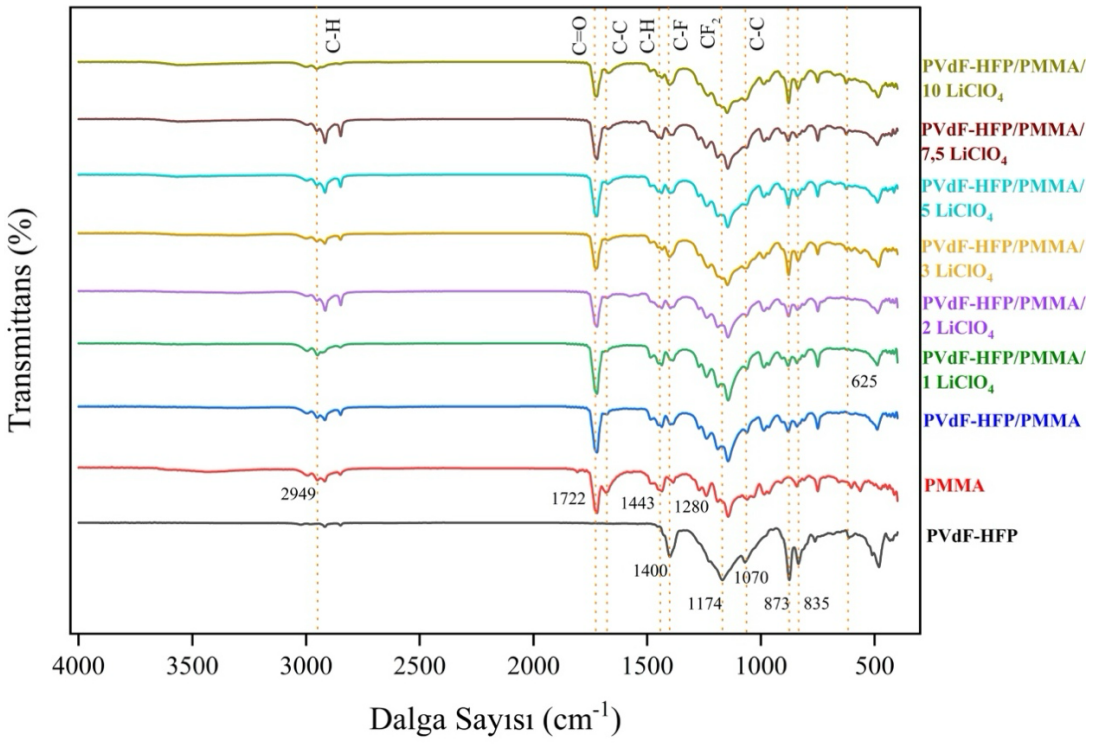
4. BULGULAR

Tez kapsamında, yukarıda belirtilen sistematiğe göre hazırlanan PE'lerin karakterizasyonu için çeşitli test ve analizler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, hazırlanan PE filmlerinin kimyasal yapıları ve tuz ilavesinin yapıda meydana getirdiği değişimleri incelemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte PE'lerin kristalinite durumları, ısıl davranışları, mekanik davranışları, morfolojik özellikleri de kullanılan tuz tipi/miktarı ve hazırlanan PE'nin fiziksel durumuna bağlı belirlenmiş olup tezin muhtemel uygulama alanı özelinde öne çıkan iletkenlik analizleri ve serbest hacim analizleri detaylı olarak yapılmıştır. Söz konusu bu analizlerin tümünde elde edilen sonuçlar takip eden bölümlerde önce SPE sonra GPE ve CPE için sırasıyla detaylı olarak sunulmuştur.

4.1. SPE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. FTIR Analizi Bulguları

Tez kapsamında farklı oranlarda $LiClO_4$ kullanılarak hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin kimyasal yapılarının karakterizasyonları için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



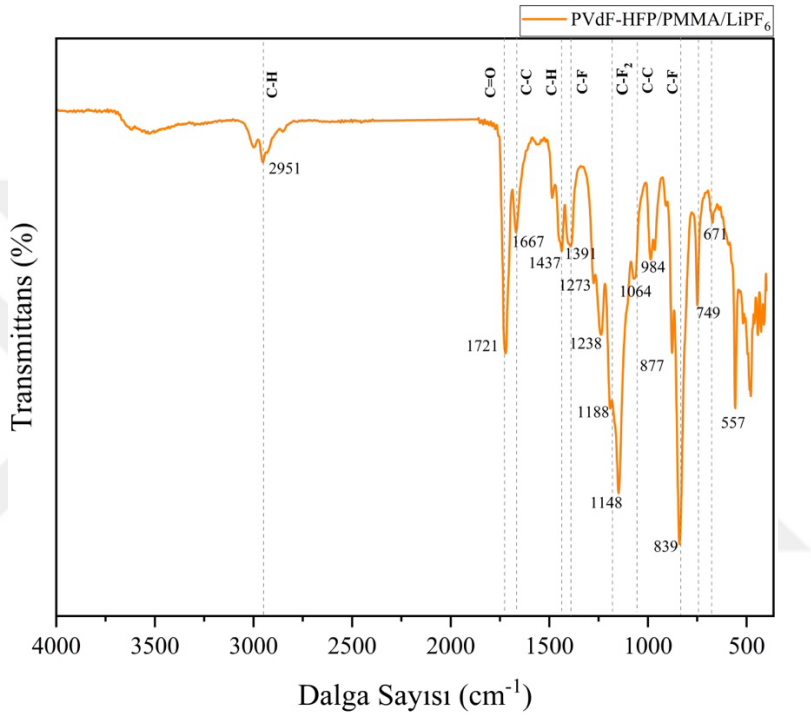
Şekil 4.1: PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin FTIR grafiği.

PVdF-HFP'den elde edilen kopolimer yapılı filmin FTIR spektrumunda florlu gruplara ait karakteristik titreşimler dikkat çekmektedir. 1174 cm^{-1}'deki CF_2 gerilme titreşimleri, PVdF-HFP'nin florlanmış yapısını doğrulamaktadır. 1400 cm^{-1}'deki C-F gerilme titreşimleri ve 873 cm^{-1}'deki amorf fazı temsil eden titreşimler, polimerin yarı-kristalin yapısını göstermektedir. Toz haline getirilen PMMA filminin spektrumunda ise 1722 cm^{-1}'de karbonil gruplarına ait C=O gerilme titreşimleri, polimerin ester gruplarını doğrulamaktadır. Ayrıca, 1143 cm^{-1}'deki C-O-C gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimleri, 1280 cm^{-1}'deki metil karbonil grubuna ait C-C-O gerilme titreşimleri, 1443 cm^{-1}'de C-H deformasyon titreşimleri ve 2947 cm^{-1}'deki C-H gerilme titreşimleri, PMMA'nın karakteristik piklerini taşımaktadır. PVdF-HFP ve PMMA'nın harmanından hazırlanan filmin mavi renkle gösterilen FTIR spektrumunda ise her iki polimere ait karakteristik pikler görülmektedir. Bu kapsamda, PMMA'da gözlenen ve C=O titreşimlerine atfedilen 1722 cm^{-1}'deki pikin PVdF-HFP/PMMA harman yapısında da belirgin şekilde yer aldığı; 1667 cm^{-1}'deki PMMA'daki C-C bağına ait pikin ise belirginliğini kaybetse de omuz şeklinde yer aldığı tespit edilmiştir. Bu durum PMMA'nın amorf yapısının PVdF-HFP'nin yarı-kristalin fazıyla etkileşimde olduğunu göstermektedir (X. Wang ve diğ., 2021).

Şekil 4.1'den görüleceği üzere, $LiClO_4$'ün artan oranlarda karışıma eklenmesiyle spektrumda belirgin değişiklikler meydana gelmiştir. $LiClO_4$'ün ClO_4^- anyonuna ait asimetrik gerilme titreşimleri 1080-1100 cm^{-1} aralığında gözlenmiş olup, bu aralıktaki pikin kullanılan tuzun konsantrasyonundan bağımsız olarak benzer şiddetlerde olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, ClO_4^- iyonunun simetrik gerilme titreşimlerine ait pik de 620-630 cm^{-1} aralığında olup şiddetlerinin benzer olduğu değerlendirilmiştir (Prabakaran ve Manimuthu, 2016). Bu pikler, $LiClO_4$'ün karışıma başarıyla dahil olduğunu ve iyonik katkının polimer matris içinde düzenli bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca, tuz ilavesiyle PMMA'nın karbonil grubuna ait 1722 cm^{-1} pikinin, Li^+ iyonlarının karbonil gruplarıyla koordinasyonundan kaynaklanan kaymalar ve genişlemeler sergilediği saptanmıştır. Bu etkinin polimer-iyon etkileşimlerinin bir göstergesi olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir. PVdF-HFP'ye ait C-F ve CF_2 piklerinde ise (1174-1400 cm^{-1}) $LiClO_4$ katkısıyla birlikte hafif değişiklikler ve kaymalar olmakla birlikte piklerin genişliğinde artan $LiClO_4$ miktarına bağlı olarak kısmen de olsa bir artış gözlenmiştir. Bu durum, $LiClO_4$'ün PVdF-HFP'nin florlu yapısıyla etkileşim içinde olduğunu ve iyon-polimer etkileşimlerinin oluştuğunu göstermektedir. Genel olarak, $LiClO_4$'ün artan konsantrasyonları, polimer zincirleri arasındaki düzenliliği azaltmış ve amorf bölgelerin

oranını artırmıştır. Bu bulgu, spektrumda pik genişlemeleri ve yoğunluk değişiklikleri olarak yansımıştır.

Hazırlanan SPE filmler arasında $LiClO_4$ içeren harman yapılı ürünlere muadil olarak iletkenlik ölçümlerinde görece en yüksek değerleri sergileyen $LiPF_6$ tuzu ile bir SPE film oluşturulmuştur. %7,5 $LiPF_6$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ SPE filminin FTIR analizi Şekil 4.2'de sunulmuştur.

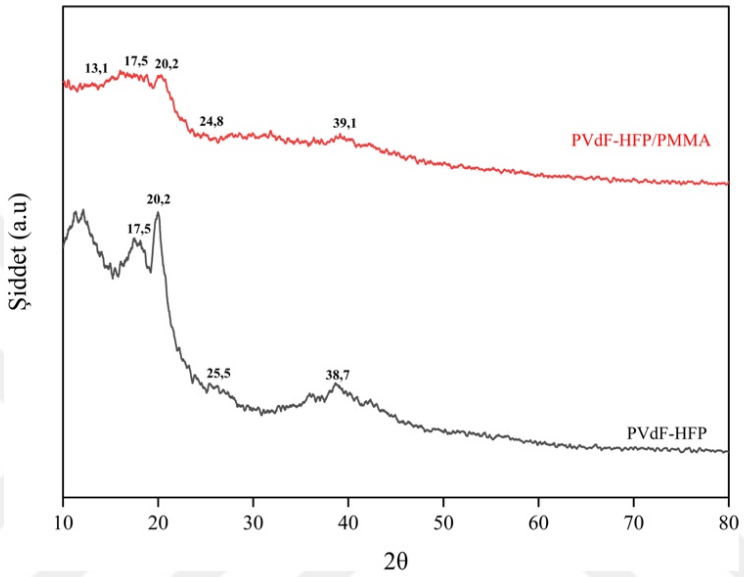


Şekil 4.2: PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ SPE filminin FTIR grafiği.

Şekil 4.2'den görüleceği üzere, ilgili SPE filmi oluşturan ve yukarıda bahsedilen PVdF-HFP ve PMMA polimer matrislerinin karakteristik pikleri belirgin biçimde tespit edilebilmektedir. Polimer matrisi ve anyon arasındaki etkileşimi incelemek için, serbest PF_6^- anyonunun simetri gerilmesine karşılık gelen titreşim piki 749 cm^{-1}'de saptanmıştır (Kang ve Kim, 2016). Bu durum, $LiPF_6$'ın karışıma başarıyla dahil olduğunu göstermektedir. $LiPF_6$ ilavesiyle PMMA'nın karbonil grubuna ait pik, Li^+ iyonlarının karbonil gruplarıyla koordinasyonundan kaynaklanan hafif bir kayma göstererek 1721 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Bu etkinin polimer-iyon etkileşimlerinin bir göstergesi olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir. PVdF-HFP'ye ait C-F ve CF_2 piklerinde ise (1174-1400 cm^{-1}) $LiPF_6$ katkısıyla birlikte hafif değişiklikler ve kaymalar meydana gelmiştir. Bu durum, $LiPF_6$'ın PVdF-HFP ile arasında iyon-polimer etkileşimlerinin oluştuğunu göstermektedir.

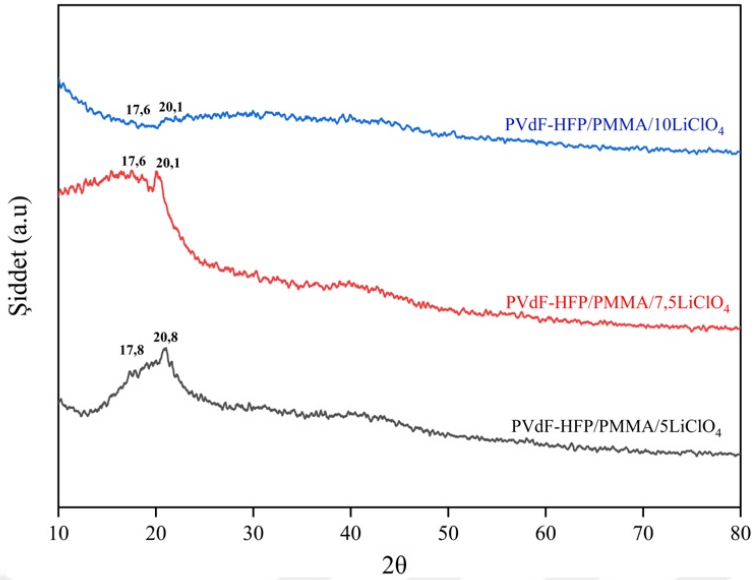
4.1.2. XRD Analizi Bulguları

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA ve farklı oranlarda $LiClO_4$'ın harman yapısına eklenmesi ile oluşturulan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ SPE filmlerinin kristalin yapısının varlığını değerlendirmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla ilk olarak PVdF-HFP ve harman yapılı PVdF-HFP/PMMA filmlerine ait grafikler Şekil 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.3: PVdF-HFP ve harman yapılı PVdF-HFP/PMMA SPE filmlerinin XRD grafikleri.

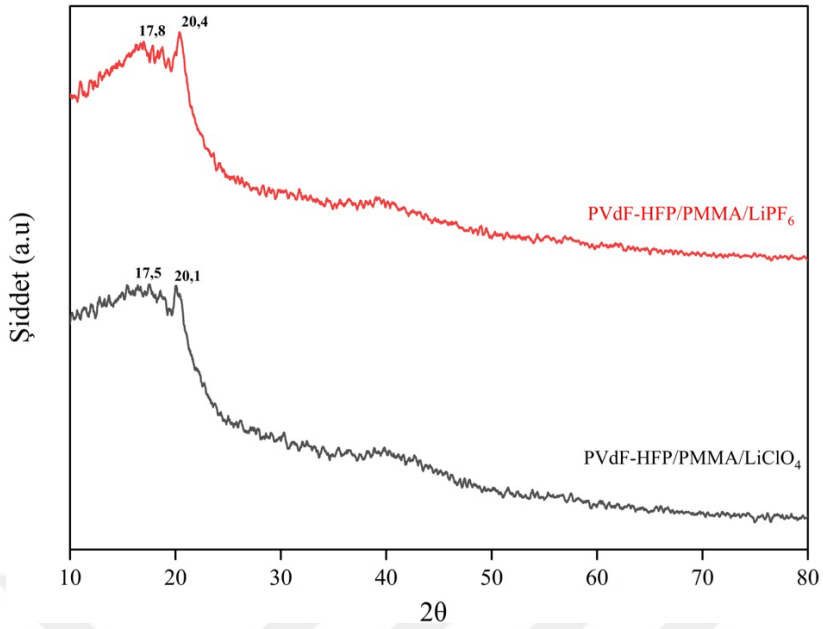
Şekil 4.3'ten görüleceği üzere, PVdF-HFP filmi için 2θ=17,5° ve 2θ=25,5°'de tespit edilen pikler α-fazına karşılık gelirken, 2θ=20,2° pik ise β-fazına ait olup 2θ=38,7°'de görülen pik ise γ-fazına atfedilmektedir(Gradišar Centa ve diğ., 2022). PVdF-HFP ile PMMA harmanlandığında, β-fazına ait olan omuz tepe noktasının hala mevcut olduğu, ancak PVdF-HFP'nin α-faz kristalin tepe noktasının, PMMA'nın amorf yapısı nedeniyle 2θ=15° ve 2θ=18° arasındaki geniş tepe noktası şeklinde çok daha düşük yoğunlukta olduğu gözlenmiştir. PMMA'nın amorf geniş tepe noktalarına rağmen β-fazının tepe noktasının korunmasının nedeni, PVdF-HFP omurgalarındaki izotaktik zincir segmentlerinin ve CF_2 gruplarının arasında güçlü etkileşime atfedilebilmektedir(Polat, 2020). PMMA'nın karakteristik amorf piki ise harman filmde 2θ=13,1°'de saptanmış olup, 2θ=24,8° ve 2θ=39,1°'de görülen ve kristalin faza ait olan piklerin yoğunluğunun azaldığı ve kaymalar gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, harman yapılı polimer matrisin beklenildiği üzere kristalin fazlarının azalarak amorflaştığına işaret etmektedir.



Şekil 4.4: PVdF-HFP/PMMA harmanına %5-7,5-10 oranlarında $LiClO_4$ ilavesi ile oluşturulan filmlerin XRD grafikleri.

Şekil 4.4'te sunulan XRD desenleri, $LiClO_4$ katkı oranına bağlı olarak harman yapının kristal ve amorf faz değişimini değerlendirmek için incelenmiştir. PVdF-HFP/PMMA harmanına $LiClO_4$ ilavesiyle SPE filmlerin kristallik seviyesinde belirgin değişimler meydana gelmiştir. Özellikle, PVdF-HFP'nin yukarıda bahsedilen karakteristik pikleri hafif kaymalar göstermiş ve 2θ=20,1°-20,8° aralığında β-fazına ait pikler ile 2θ=17,6°-17,8° aralığında α-fazına ait pikler tespit edilmiş olup, bu piklerin genişliği ve şiddeti lityum tuzu konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Şekil 4.4'ten görüleceği üzere, $LiClO_4$ katkısının %5'ten %10'a çıkarılmasıyla α-fazı piki belirgin şekilde zayıflarken, β-fazı piki genişlemiş ve şiddeti oldukça azalmıştır. PVdF-HFP/PMMA harman yapısında $LiClO_4$ oranının artmasıyla özellikle α-faz piklerinin yoğunluğunun azalması, PVdF-HFP'nin düzenli kristal yapı düzeninin bozulduğunu ve amorf fazın giderek arttığını göstermektedir.

Hazırlanan SPE filmler arasında $LiClO_4$ içeren harman yapılı ürünlere analog olarak %7,5 $LiPF_6$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ SPE filminin XRD analizi aynı oranda $LiClO_4$ içeren analog ürünle karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.5'te sunulmuştur.



Şekil 4.5: PVdF-HFP/PMMA harmanına ağırlıkça %7,5 $LiPF_6$ ve %7,5 $LiClO_4$ ilavesi ile hazırlanan SPE filmlerin karşılaştırmalı XRD grafikleri.

Şekil 4.5 incelendiğinde, PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ filminde PVdF-HFP'nin α-fazına ait 2θ=17,8° ve β-fazına ait olan 2θ=20,4° piklerinin aynı orandaki $LiClO_4$ katkısıyla hazırlanan SPE filme göre daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Bu sonuç, $LiClO_4$ tuzu ile hazırlanan SPE filmin $LiPF_6$ tuzu ile hazırlanan filme göre daha amorf bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, $LiPF_6$'ın PVdF-HFP polimer matrisi ile daha güçlü elektrostatik etkileşimler oluşturması ve kristal yapıyı stabilize etmesi ile açıklanabilmektedir. PVdF-HFP'nin kristalliği büyük ölçüde flor içeren CF_2 grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimlerine bağlı olup, $LiPF_6$ ile PVdF-HFP'nin florlu segmentleri daha uyumlu bir yapıda etkileşime girebileceği ve polimer zincirleri arasındaki düzeni koruyarak kristal fazları destekleyebileceği düşünülmektedir.

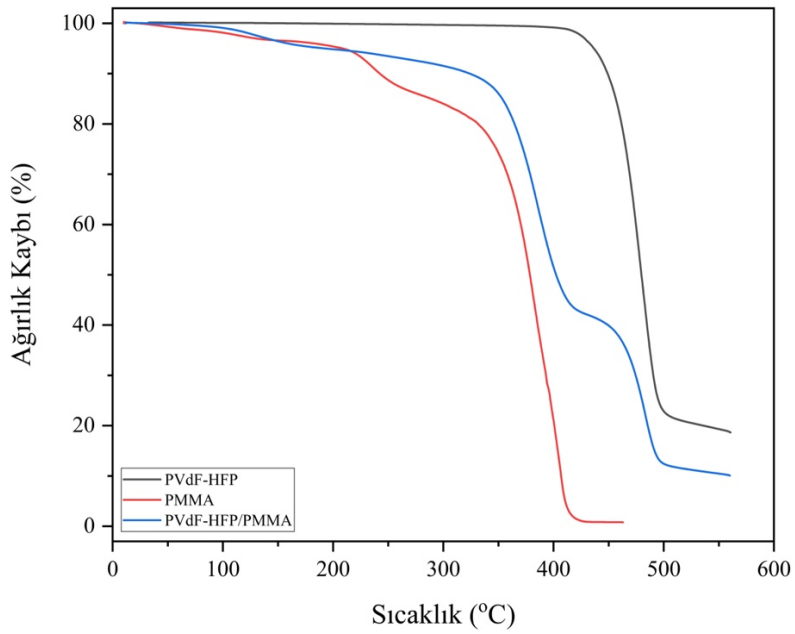
Öte yandan, $LiClO_4$ içeren üründe ise kristalin fazların belirginliğinin azalması ve daha amorf bir yapı gözlenmesi, $LiClO_4$'ın PVdF-HFP/PMMA matrisi ile daha fazla iyon-dipol etkileşimi kurarak polimer zincirlerinin düzenli kristal yapılarını bozmasından kaynaklanabilmektedir. Li^+ iyonlarının ClO_4^- anyonu ile birlikte polimerin amorf bölgelerine daha fazla entegre olması zincir hareketliliğinin artmasına neden olup, filmin amorf kısımlarının artmasına olanak sağlayabileceği öngörülmektedir.

Tez kapsamında hazırlanan SPE filmlerin harman polimer matriste öne çıkan karakteristik pikleri önemli oranda etkilediği ve lityum tuzu ilavesinin yapıda düzenliliğin bir ölçüsü olan kristaliniteyi belli oranda bozduğunu göstermiştir. Özellikle $LiClO_4$ tuzu

kullanımında %7,5'in ötesinde söz konusu SPE filmin tamamen amorf hale geldiği ve kristalin alanlara tekabül eden piklerin ortadan kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum beklenen bir durum olup, söz konusu tuzun polimer matrise ilavesiyle polimer zincirleri arasındaki düzeni bozması bir tür çözücü etkisi yapmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Ayrıca SPE filmlerde lityum tuzu olarak $LiPF_6$ kullanımının da PVdF-HFP matrisi ile uyumuna bağlı olarak kristalin pikleri daha belirgin hale getirdiği gözlenmiştir. Her ne kadar amorf kısımların varlığının gerek boşluk hacmini gerekse iletkenliği olumlu yönde etkilediği bilinse ve bu yönde çalışmalar gerçekleştirilse de nihai elektrolitin mekanik özellikleri üzerine olabilecek olumsuz etkilerinin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

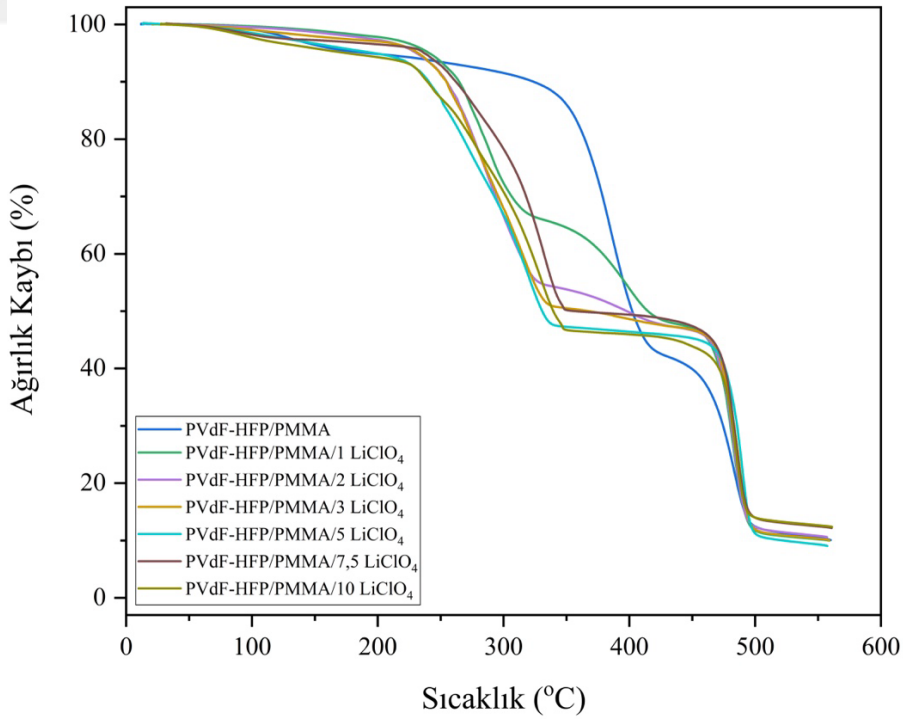
4.1.3. TGA Bulguları

Termogravimetrik analiz, uygulama koşulları altında polimerik sistemlerin termal kararlılığını incelemek açısından önem taşımaktadır. Hücre reaksiyonları sırasında, hücrede oluşan ısının hücre içindeki polimer elektrolite zarar verebileceği ve dahili kısa devrelere neden olabileceği bilinmektedir. Bu nedenle, bir polimer elektrolitin termal kararlılığının belirlenmesi, güvenli ve dayanıklı bir elektrokimyasal hücre için gerekmektedir. Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ve farklı oranlarda $LiClO_4$'ın harman yapısına eklenmesi ile hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin ısıl davranışlarını değerlendirmek amacıyla TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.6-4.7'de gösterilmekte olup detaylı sonuçlar Tablo 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.6: PVdF-HFP, PMMA ve PVdF-HFP /PMMA filmlerinin TGA grafiği.

Tablo 4.1'den görüleceği üzere gerçekleştirilen TG analizleri sonucunda, 200-230 °C aralığında gözlenen ağırlık kaybının yaklaşık olarak %1 ile %6,5 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Saf PVdF-HFP, bu sıcaklık aralığında %98,9 oranında kütlesini koruyarak hazırlanan filmler arasında en yüksek termal kararlılığı gösterdiği, PMMA'nın ise aynı sıcaklık aralığında %95,3 kütlesini koruyabildiği saptanmıştır. PMMA'nın PVdF-HFP'ye göre daha düşük termal kararlılık göstermesinin kullanılan polimerlerin molekül ağırlığı farklarından kaynaklanabileceği gibi PMMA'nın amorf yapısının termal bozunma sıcaklığını etkileyebileceği değerlendirilmiştir. Diğer taraftan, PVdF-HFP/PMMA harmanı ise bu sıcaklık aralığında %5,5 ağırlık kaybı göstermekte olup harmanlama ile PMMA'nın termal dayanımında bu sıcaklık aralığı için kısmi bir iyileşme sağlanmıştır. Harman yapılı polimerlere farklı oranlarda $LiClO_4$ katkılanması ile hazırlanan filmlerin ise bu aralıkta genellikle daha düşük ağırlık kayıpları gösterse de %5 ve %10 $LiClO_4$ içeren harman filmlerinde bozunmanın $LiClO_4$ içermeyen PVdF-HFP/PMMA harmanına göre %0,3 ve %0,9 daha fazla ağırlık kaybettiği görülmektedir. Bu durumun, 200-230°C aralığında, başta nemin ve yapıda kalmış olabilecek çözücünün uzaklaşmasından kaynaklı olabileceği değerlendirilmiş olup artan $LiClO_4$ içeriğine bağlı olarak görece daha fazla ağırlık kaybının meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.7: PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin TGA grafiği.

Bozunmanın daha belirgin olduğu T_2 (300-450°C) sıcaklık aralığında ise PMMA ağırlığının %59'unu kaybetmektedir. PMMA'nın karbonil ve metil gruplarının ayrıştığı, yapısal parçalanmanın meydana geldiği bu sıcaklık aralığında PVdF-HFP yapısındaki flor nedeniyle daha kararlı bir davranış sergileyerek 420°C'ye kadar kütlesinin yaklaşık %2,8'sini kaybetmiştir. Harman yapılı filmler bu sıcaklık aralığında PMMA'ya kıyasla daha iyi bir termal kararlılık göstermekte, $LiClO_4$ katkısı ile filmlerin bozunmaya başladığı sıcaklığın yükseldiği tespit edilmiştir. Bu durum, $LiClO_4$'ün polimer harmanlarının sıcaklık karşısında kütle kaybını azalttığını göstermektedir. Buna karşın PMMA 430°C'de tamamen bozunmuş, $LiClO_4$ içeren diğer tüm filmler bu sıcaklıkta %45-%50 aralığında bozunma göstermiştir. Hazırlanan filmlerin 560°C'de bıraktığı bakiyeler incelendiğinde $LiClO_4$ içeren filmlerin bakiyelerin %9,1-12,4 aralığında değiştiği tespit edilirken en yüksek bakiye oranının PVdF-HFP'ye ait olduğu Tablo 4.1'den görülmektedir. Bununla birlikte, $LiClO_4$ içeren harman yapılı filmlerde artan tuz içeriğine bağlı olarak genel olarak daha fazla bakiyenin kaldığı görülmüştür. Bu gözlem inorganik bir tuz olan $LiClO_4$ kullanımının bakiye miktarını beklenildiği şekilde arttırdığını doğrulamaktadır.

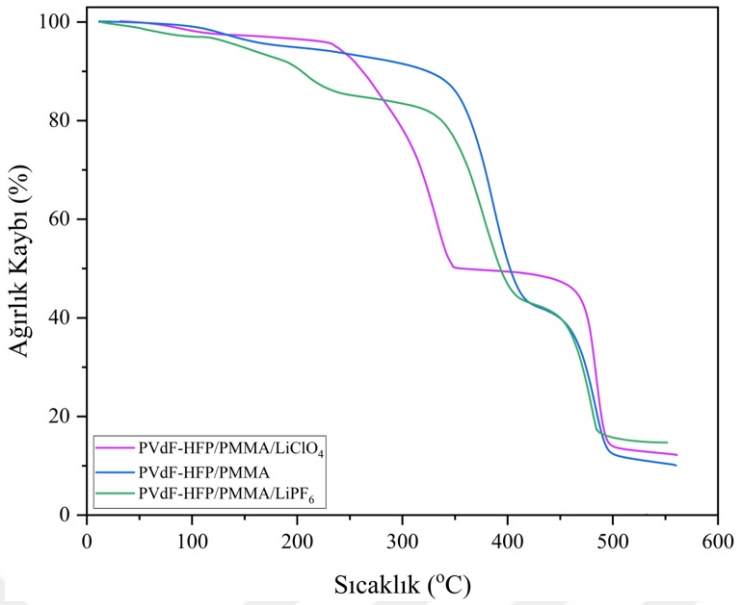
Tablo 4.1: Hazırlanan SPE filmlerin belirli sıcaklıklardaki %ağırlık değişimleri.

PE Filmler	T_1 (°C) (%kalan)	T_2 (°C) (%kalan)	T_{son} (°C) (%kalan)
PVdF-HFP	98,9	98,9	18,65
PMMA	95,3	81	0,8
PVdF-HFP/PMMA	94,5	41	10
PVdF-HFP/PMMA/ 1 $LiClO_4$	96,7	47,6	10
PVdF-HFP/PMMA/ 2 $LiClO_4$	96,6	47,1	10
PVdF-HFP/PMMA/ 3 $LiClO_4$	97,0	47,2	10,6
PVdF-HFP/PMMA/ 5 $LiClO_4$	94,2	45,3	9,1
PVdF-HFP/PMMA/ 7,5 $LiClO_4$	95,8	47,4	12,2
PVdF-HFP/PMMA/ 10 $LiClO_4$	93,6	44,7	12,4

T_1 sıcaklığı 200-230°C aralığında, T_2 sıcaklığı 300-450°C ve T_{son} değeri PMMA için 461°C, diğer filmler için 560 °C olarak belirlenmiştir.

Hazırlanan SPE filmler arasında $LiClO_4$ içeren harman yapılı ürünlere muadil olarak iletkenlik ölçümlerinde görece en yüksek değerlere sahip %7,5 $LiPF_6$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ PE filminin TG analizi aynı oranda $LiClO_4$ içeren analog ürünle

karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.8'de sunulmuştur. Şekilden görüleceği üzere, $LiClO_4$ içeren SPE filmin bozunması daha net bir şekilde iki kademe üzerinden gerçekleşirken $LiPF_6$ içeren analog filmin ısıl bozunmasının iç içe geçmiş üç aşama içerisinden meydana geldiği gözlenmiştir. Birinci aşama olarak değerlendirilebilecek ve SPE film yapısında kalmış olabilecek çözücü ve adsorplanan nemin uzaklaşmasından kaynaklı olabilecek ağırlık kayıpları gözlenmiş, takibinde $LiClO_4$ içeren filmin ikinci aşama bozunmasının 250°C civarında başlarken, $LiPF_6$ içeren ürünün bu kademedeki ağırlık kaybının yaklaşık 350°C civarında başladığı tespit edilmiştir. İlginç olarak, $LiClO_4$ içeren SPE son bozunma kademesini yaklaşık 450°C civarında meydana gelirken PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ filminin bu aşamadaki ağırlık kaybının yaklaşık 400°C sonra başladığı saptanmıştır. Bu filmlerin ısıl bozunma sıcaklıklarının değişkenlik göstermesinin kullanılan tuzun bozunma esnasında meydana getirdiği ara ürünlerin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. PVdF-HFP/PMMA harman filmine göre hazırlanan $LiClO_4$/$LiPF_6$ içeren SPE'lerin ısıl bozunma davranışlarında farklılıklar olsa da tüm bu filmlerde 560 °C'de yaklaşık %15-%20 aralığında bakiye bıraktığı tespit edilmiştir. Bu ürünlerin ilk aşamadaki film içinde kalmış olabilecek çözücü ve nem adsorpsiyonundan kaynaklı ağırlık kayıpları dışında kullanılan tuz türüne bağlı olarak 250 °C'ye kadar herhangi bir kimyasal bozunmanın meydana gelmediği değerlendirilmiş olup bu sıcaklığın da SPE'lerin kullanıldığı birçok uygulama için (piller, yakıt pilleri, süperkapasitörler gibi) yeterli olduğu değerlendirilmiştir.

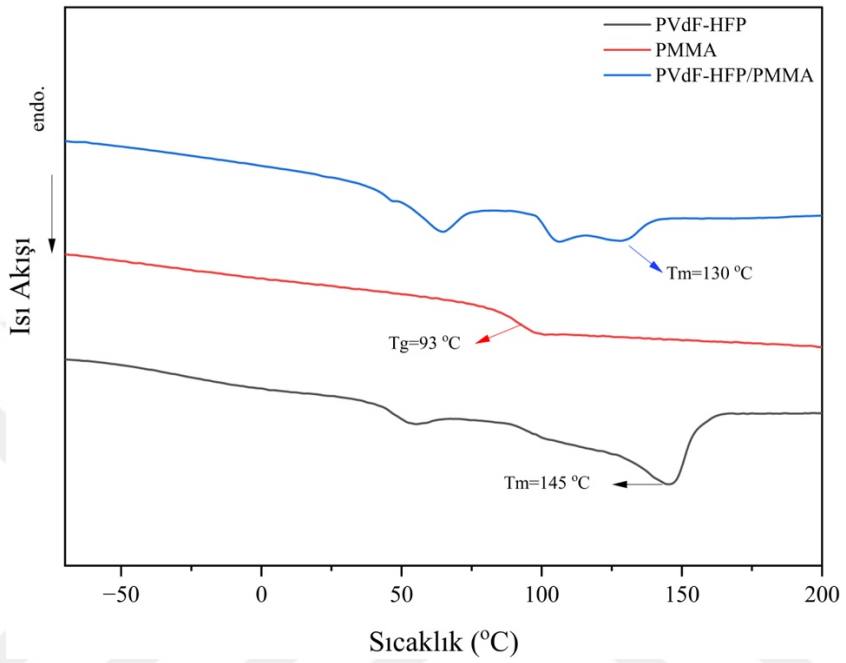


Şekil 4.8: PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ ve PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ filmlerinin TGA grafiği.

4.1.4. DSC Analizi Bulguları

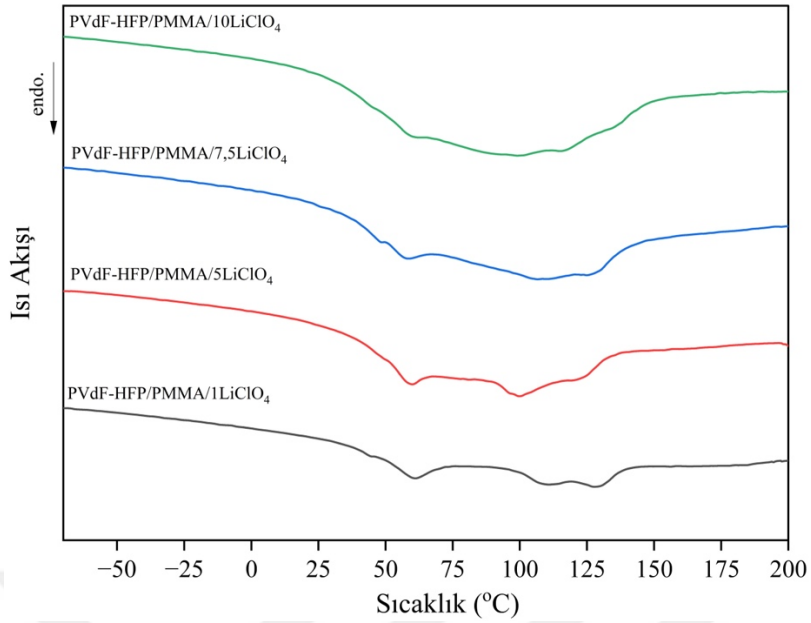
Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ SPE filmlerin ısıl faz geçişlerini incelemek için DSC analizleri gerçekleştirilerek Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Bu kapsamda, $LiClO_4$ tuzu içeren SPE filmlerin yanı sıra karşılaştırma amacıyla PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA filmlerinin DSC analizleri yapılmıştır. Literatürden bilindiği üzere PVdF-HFP'nin T_g sıcaklığı yaklaşık -37 °C ve T_m sıcaklığı ise 145°C'dir(Elamin ve diğ., 2019). Tez kapsamında gerçekleştirilen DSC analizlerinde ise PVdF-HFP için T_g sıcaklığının küçük bir omuz şeklinde -40°C'de olduğu ve 145°C'de belirgin bir endotermik pikin yer aldığı tespit edilmiştir. Söz konusu bu pikler literatürle birebir uyumlu olup 145°C'de meydana gelen şiddetli endotermik pikin kristalin fazın erimesine tekabül ettiği değerlendirilmiştir. Ayrıca, PVdF-HFP'nin DSC termogramında yaklaşık 50°C'de yine literatüre uyumlu olacak şekilde kristal faz değişimlerine atfedilebilen endotermik bir pik tespit edilmiştir (Polat, 2020). Buna karşın, PMMA'nın amorf yapıda olması nedeniyle çalışılan sıcaklık aralığında camsı geçiş sıcaklığı 93°C olarak bulunmuştur. PVdF-HFP/PMMA harmanında ise her iki polimerin özelliklerini yansıtan faz geçişleri mevcut olup yeni pikler de meydana gelmiştir. Bu iki polimerin harmanlanmasıyla hazırlanan PVdF-HFP/PMMA filminin DSC eğrisinde ise PVdF-HFP'nin kristal yapısının erimesine tekabül eden pikin şiddetinin azalarak yaklaşık 130°C'ye kaydığı, PMMA harmanlanmasıyla oluşan yeni yapının faz değişim sıcaklığının 65°C civarına kaydığı ve yaklaşık 101°C civarında PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığına ithaf edilebilecek

omuz-pik karşımı bir görüntünün oluştuğu belirlenmiştir (Karim ve diğ., 2015). Söz konusu harman yapının DSC termogramında ayrıca yaklaşık 46°C'de yeni bir pik oluşumu gözlenmiş olup bu pikin harman polimer yapısının T_g'si olduğu değerlendirilmiş ve bu durum harman yapı oluşurken polimerlerin önemli oranda karışabildiğini göstermiştir.



Şekil 4.9:PVdF-HFP, PMMA ve PVdF-HFP/PMMA ile hazırlanan numunelerin DSC analizleri.

PVdF-HFP/PMMA harmanına kütlece %1-5-7,5-10 oranlarında $LiClO_4$ katkılanmasıyla hazırlanan SPE'lerin DSC grafikleri Şekil 4.10'da sunulmaktadır. Grafikten görüleceği üzere yapıya $LiClO_4$ eklenmesi ile SPE'lerin harman yapılı filme göre ısıl geçiş sıcaklıkları oldukça belirsizleştiği ve PVdF-HFP'nin kristalin bölgelerinin erimesine tekabül eden yaklaşık 130°C'deki pikin şiddetini önemli oranda kaybettiği, %7,5 ve %10 oranında $LiClO_4$ içeren filmin bu sıcaklıkta önemli bir endotermik pik vermediği, benzer şekilde PVdF-HFP'nin faz değişim sıcaklıkları olarak tanımlanan endotermik durumun 57-61°C arasında gerçekleştiği ve en yüksek değerin %1 $LiClO_4$ içeren filmde gözlendiği tespit edilmiştir. Söz konusu bu filmlerin T_g'leri incelenecek olursa %1 tuz içeren film için 43,8°C iken %5 ve %10 $LiClO_4$ katkılı filmler için bu değerler sırasıyla 47°C ve 43,8°C olarak bulunmuştur. PVdF-HFP/PMMA filmin T_g değerinin yaklaşık 46°C olduğu göz önüne alındığında, tuz ilavesinin özellikle SPE filmlerde T_g üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı ancak kristalin alanlara tekabül eden erime noktasının görülmemesi veya bir omuz haline gelmesi beklenildiği üzere polimer zincirlerinin düzeninin bozularak amorf bölgelerin daha yoğun varlığına işaret etmektedir.

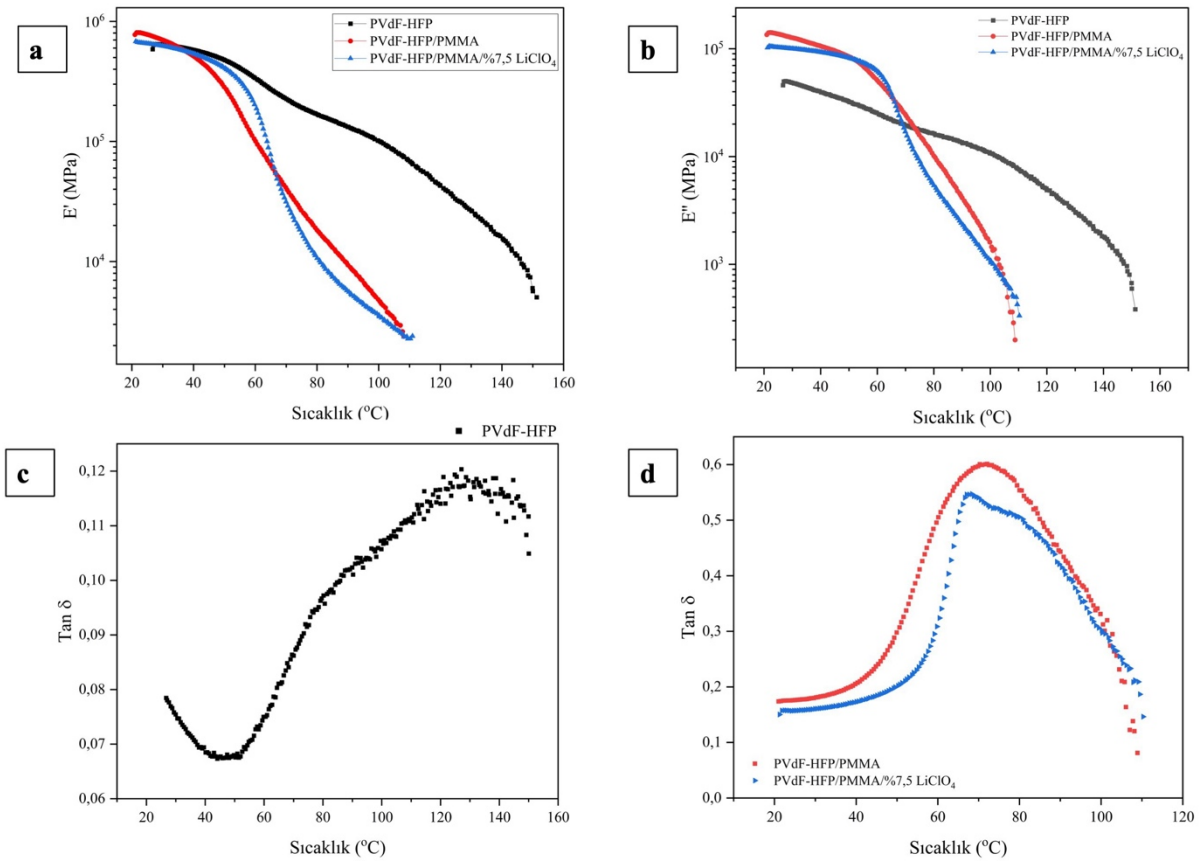


Şekil 4.10: PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin DSC grafiği.

4.1.5. DMA Bulguları

Tez çalışmasında hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerin katı-hal viskoelastik davranışları DMA cihazında gerçekleştirilen testler ile incelenmiştir. Şekil 4.11'de harman SPE filmlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak depolama modülü (E′), kayıp modül (E″) ve tanδ değerlerinin değişimleri verilmiştir. Şekil 4.11a'da, ana zincirlerin kısıtlı hareketleri nedeniyle tüm filmlerin depolanan modülünün artan sıcaklıkla azaldığı gözlenmektedir. 20°C-40°C arasında harman filmin depolama modülü, saf PVdF-HFP ve PVdF-HFP/PMMA/7,5$LiClO_4$ filmlerinden daha büyük olsa da yaklaşık 40°C'den itibaren keskin bir düşüş meydana geldiği görülmektedir. Bu kapsamda harman filmin E′ değeri 40°C'de yaklaşık 5,06 MPa iken depolama modülünün hızlıca düştüğü ve 100°C'de 4,5 kPa olduğu bulunmuştur. Buna karşın, kristalin bölgelere sahip PVdF-HFP polimerinin 40°C'deki E′ değeri 5,78 MPa iken, 100°C'deki değerinin yaklaşık 100 kPa olduğu bulunmuştur. Harman yapıyı oluşturan PMMA'nın ise DMA analizi malzemenin aşırı kırılgan olması nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Harman yapılı filmin E′ değerlerinin aynı sıcaklıklarda PVdF-HFP'ye göre daha düşük olmasının nedeninin yapının PMMA ile harmanlanması olduğu düşünülmektedir. Söz konusu harman filmi %7,5 oranında $LiClO_4$ ilave edildiğinde 40°C'de depolama modülü 5,38 MPa iken, 100°C 'de bu değerin 36 kPa değerine düştüğü belirlenmiştir. Söz konusu bu değerler harman yapılı polimerin E′ değerleri ile karşılaştırıldığında tuz

ilavesinin XRD sonuçlarına göre yapısal amorfluğu ve 20°C'deki PALS sonuçlarından belirtileceği şekilde %serbest hacim fraksiyonlarını (%f_{Vf}) arttırsa bile zincirler arası yeni etkileşimlerin oluşması nedeniyle gelişme olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Şekil 4.11a'da görülen ve polimer segmentlerin belirgin oranda yumuşamasına tekabül eden E′ değerlerindeki düşüşlerin PVdF-HFP için 51°C'de başlarken, %7,5 $LiClO_4$ içeren harman film için 53°C'de yer aldığı gözlenmiştir. Herhangi bir katkı içermeyen harman filmde ise uygulanan sıcaklık aralığında E′ değerinin sürekli düştüğü ve moleküler hareketliliğin daha fazla olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.11: PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin a) depolama modül (E′)-sıcaklık b) kayıp modül (E″)-sıcaklık c) PVdF-HFP filminin tanδ-sıcaklık, d) PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin tanδ-sıcaklık eğrileri.

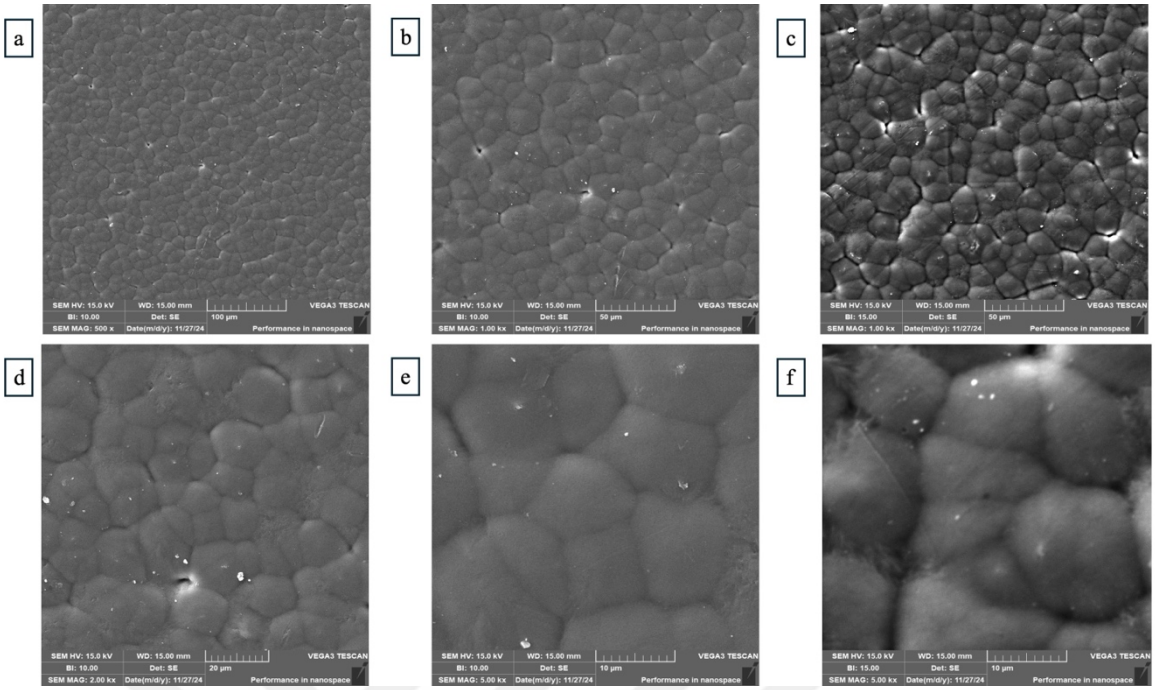
Söz konusu SPE filmlerin uygulanan mekanik enerjiyi moleküller arası hareketlerle polimer matris içerisinde dağıtabilmesinin bir belirteci olan kayıp modülünün (E″) harman SPE film için en yüksek değerleri gösterirken, kristal gruplara sahip PVdF-HFP için en düşük olduğu tespit edilmiştir. Buna göre; harmanı oluşturan PVdF-HFP'nin 40°C ve 100°C'lerdeki E″ değerleri sırasıyla 40 kPa ve 11 kPa iken, harman yapılı filmin aynı sıcaklıklardaki kayıp

modülleri 105 kPa ve 1,5 kPa olarak belirlenmiştir. Buna karşın, %7,5 $LiClO_4$ içeren harman filmin E″ değerlerinin harman filmin değerlerinden biraz daha düşük olduğu; 40°C'de 93 kPa ve 100°C'de yaklaşık 1 kPa olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.11b'de gözlenen bu sonuç, Şekil 4.11a'da belirtilen, kristalin bölgelere sahip olan PVdF-HFP'ye göre E" değerlerinin harman ve %7,5 $LiClO_4$ içeren SPE filmler için daha yüksek olduğu, diğer bir ifadeyle yapının daha esnek olduğu DMA analizlerinden anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, %%7,5 $LiClO_4$ içeren filmin kayıp modülünün harman yapılı filmden daha düşük olması, ilgili tuzun polimer matris ile etkileşimine bağlı olarak nispeten de olsa polimerin zincirsel hareketliliğini sınırladığı şeklinde değerlendirilmiştir.

DMA analizlerinden elde edilen önemli bir çıktı olan ve kayıp modülünün depolama modülüne oranı olarak belirtilen tanδ değerlerinin Şekil 11(c)-(d)'deki pik noktaları hedef alınarak açıklamalar yapılmıştır. Buna göre; harman yapılı film ve buna %7,5 oranında $LiClO_4$ ilavesiyle hazırlanan filmin T_g noktasına atfedilebilecek pik noktaları sırasıyla 71,6°C ile 67,7°C olarak bulunmuştur. Kayıp modülünün yükseldiği bu sıcaklığın doğrudan polimer zincirlerinin molekül hareketliliğine ve diğer mekanik relaksasyonlara bağlı olduğu bilinmektedir. Bu kapsamda, PVdF-HFP'nin tanδ pik değeri 127°C olup bu sıcaklık polimerin akışının meydana geldiği, diğer bir ifadeyle erimesinin gerçekleştiği nokta olarak değerlendirilmiştir. İlginç olarak, %7,5 oranında $LiClO_4$ içeren SPE filmin %serbest hacim fraksiyonu (%f_{Vf}) harman yapılı polimere göre sıcaklıktan bağımsız olarak daha düşükken bu filmin T_g'sinin PVdF-HFP/PMMA'dan yaklaşık 46°C daha düşük olması tuz ilavesinin yapıya amorfluk katması ile açıklanabilmektedir. Bu durum XRD analiz sonuçları ile de doğrulanmıştır.

4.1.6. SEM Analizi Bulguları

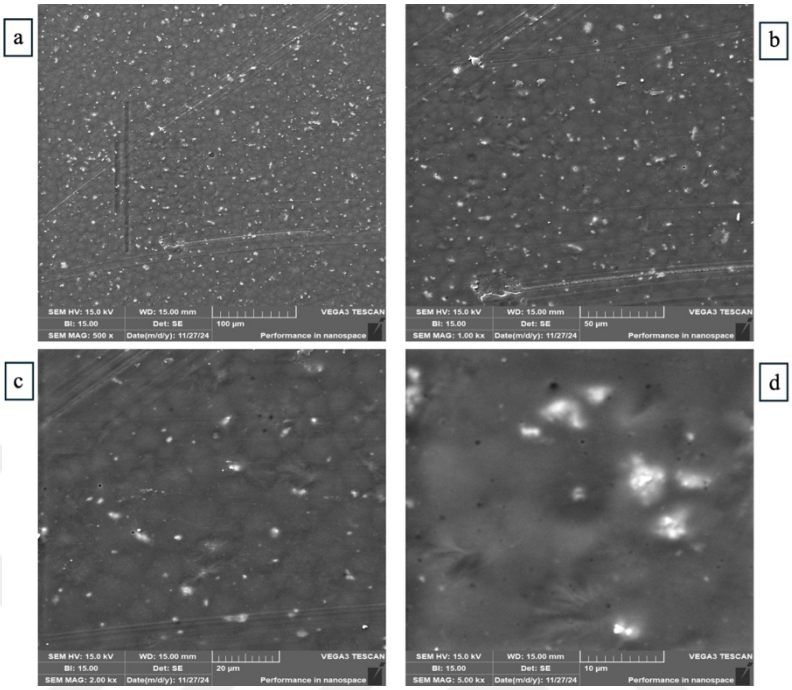
Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ve farklı oranlarda $LiClO_4$'ın harman yapısına eklenmesi ile hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin morfolojisini değerlendirmek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiş olup ilgili fotoğraflar farklı büyütme oranlarında (500x-5000x) Şekil 4.12-4.16'da sunulmaktadır.



Şekil 4.12: PVdF-HFP filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Şekil 4.12'de farklı büyütme oranlarında verilen saf PVdF-HFP filmin yüzey SEM analizi görüntüleri incelendiğinde film yüzeyinde önemli bir kusur gözükmemekle birlikte özellikle 1000x ve 2000x büyütmede bazı kılcal boşluklar olduğu görülmüştür. Saf PVdF-HFP filmi büyük kristalin tanelerden oluşmakta olup, görece eşit olarak dağılmış düzenli bir yapıya sahiptir. Bu filmin 20°C'de gerçekleştirilen PALS ölçümleri o-Ps yok olma süresinin 2,7 ns gibi tez kapsamında hazırlanan ürünler içerisinde en yüksek olanlardan biri olup, görece büyük gözenekliliğin varlığını göstermektedir. Her ne kadar PVdF-HFP kısmen kristalinite düzenliliğine sahip olsa da T_g değerinin düşük olması (-37°C) ve çözücünün buharlaşma sırasında boşluklar meydana getirmesi literatürde de benzer şekilde gözlenen SEM fotoğraflarının elde edilmesine neden olmuştur.

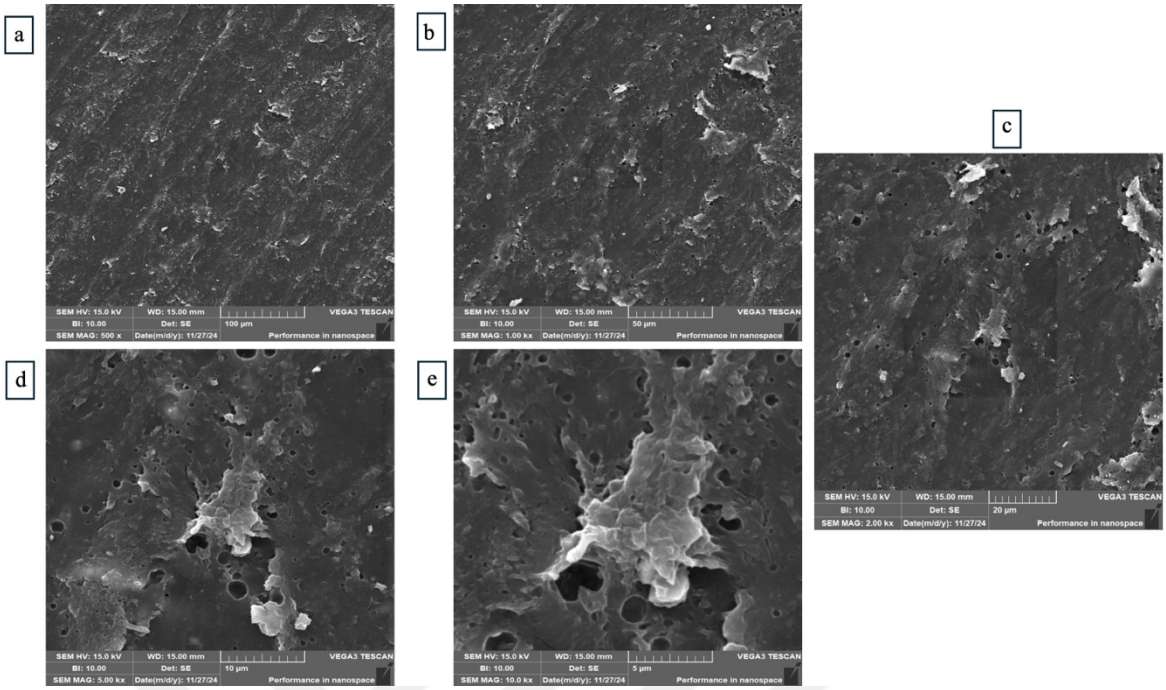
PVdF-HFP/PMMA harman polimer matrisinin yüzey morfolojisi incelenerek Şekil 4.13'te farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 4.13: PVdF-HFP/PMMA harman polimer matrisin a)500x, b)1000x, c)2000x ve d)5000x büyütme oranlarında yüzey üzerinden SEM görüntüleri.

Şekil 4.13a-13b'deki 500x ve 1000x büyütme oranındaki görüntülerde, film yüzeyinin genel olarak homojen olduğu, ancak yüzey üzerinde bazı küçük parçaların varlığı dikkat çekmektedir. Harman yapısında PVdF-HFP'nin küresel oluşumları barındıran matrisi içerisinde beyaz tanecikler halinde dağılmış polimerin PMMA olduğu düşünülmekle birlikte bu durumun PMMA'nın düşük yüzey enerjisi ve polimer sistemlerle uyum problemi nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. 5000x büyütmede (Şekil 4.13(d)), yüzeyde parlak ve belirgin şekilde gözlenen PMMA'nın varlığı dikkat çekmekte olup, beyaz parlak noktalar halinde gözlenen oluşumların, PMMA'nın PVdF-HFP matrisi ile karışmada bazı problemler olduğunu düşündürmektedir.

PVdF-HFP/PMMA polimer harmanı içerisine ağırlıkça %5 $LiClO_4$ eklenerek elde edilen SPE filminin yüzey morfolojisi farklı büyütme oranlarında (500x, 1000x, 2000x, 5000x ve 10.000x) incelenmiş ve SEM görüntüleri Şekil 4.14'te sunulmuştur.

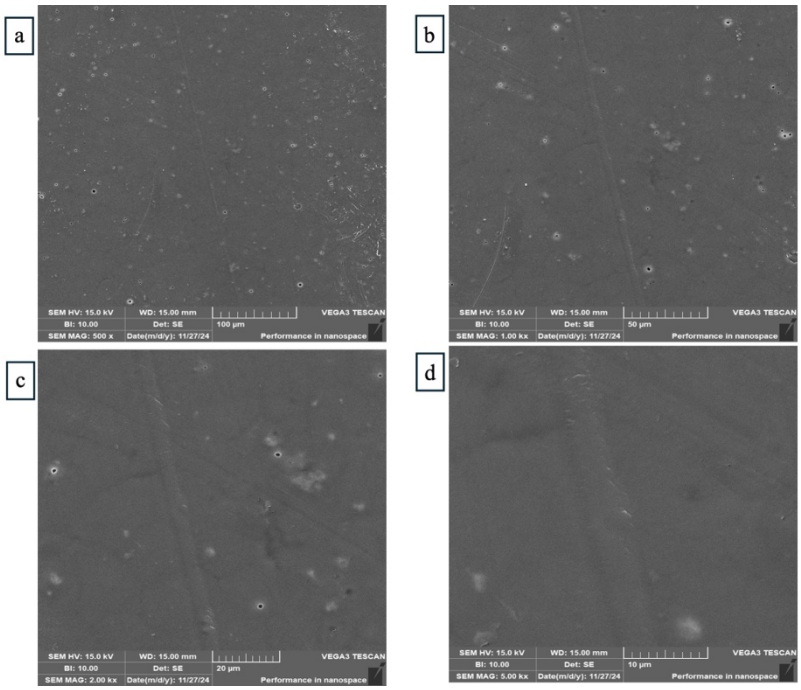


Şekil 4.14: PVdF-HFP/PMMA/ %5 $LiClO_4$ harman PE filminin a)500x, b)1000x, c)2000x, d)5000x ve e)10.000x büyütme oranlarında yüzey üzerinden SEM görüntüleri.

Şekil 4.14(a) ve (b)'de, %5 $LiClO_4$ içeren PVdF-HFP/PMMA harman PE filminin düşük büyütme oranlarında (500x ve 1000x) polimer matrisi üzerinde gözenekli ve heterojen bir yapı oluştuğu görülmektedir. SEM görüntülerine göre, $LiClO_4$ katkılanması ile film yüzeyinde bazı düzensiz morfolojik oluşumların ortaya çıktığı belirlenmiştir. Yüzeyde belirgin yönelimli çizgisel morfolojinin varlığı, çözücü buharlaşmasının kontrollü gerçekleştiğini ve polimer zincirlerinin belirli bir doğrultuda yönlendiğini göstermektedir. Şekil 4.14(c) ve (d)'de, 2000x ve 5000x büyütme oranlarında elde edilen görüntülerde, gözenekli yapı daha belirgin hale gelmekte ve polimer-elektrolit sistemi içinde $LiClO_4$ ile etkileşime giren alanların dağılımı dikkat çekmektedir. $LiClO_4$ içeren filmde, polimer yüzeyinde düzensiz şekilli boşluklar ve mikro gözenekler meydana gelmiş olup, bu gözenekler polimer matristeki iyon hareketliliği açısından önem taşımaktadır. Şekil 4.14(e) görüntüsü, 10.000x büyütmede incelenmiş olup yüzeyde daha detaylı olarak gözlenen düzensiz amorf faz bölgeleri ve $LiClO_4$ katkısından kaynaklanan yoğun beyaz kristaller dikkat çekmekte ve $LiClO_4$ tuzunun polimer matris ile tam olarak homojenize olmadığını düşündürmektedir. Bununla birlikte, tuz katkısıyla gözenekli amorf fazın belirginleşmesinin iyon taşınımı açısından avantaj sağlayarak elektrolitin iletkenlik özelliklerinin artmasına olanak sağlayabileceği öngörülmüştür. Bu sonuç PALS analizleri sonucunda elde edilen %serbest hacim değerleri (f_{Vf}) ile karşılaştırıldığında 20°C'de PVdF-HFP/PMMA için %10,11 olarak belirlenen değerin %5$LiClO_4$ içeren ürün için yaklaşık %9,4'e

düşmesine karşın SEM analizinde özellikle yüksek büyütme oranlarında gözenekler görülebilmektedir.

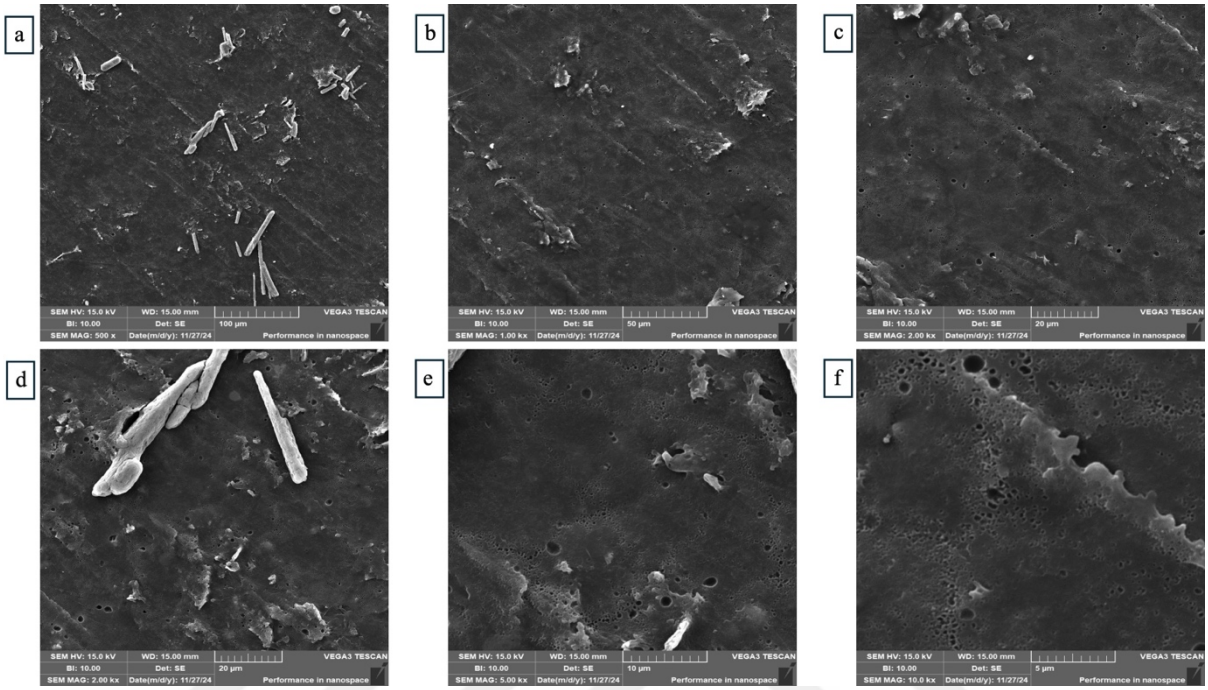
Diğer bir SPE film olan PVdF-HFP/PMMA polimer harmanına ağırlıkça %7,5 oranında $LiClO_4$ katkılanmasıyla oluşturulan filmin yüzey ve kesit morfolojisi, farklı büyütme oranlarındaki (500x, 1000x, 2000x, 5000x) yüzey görüntüleri ile 200x büyütmedeki kesit görüntüsü Şekil 4.15'te sunulmuştur.



Şekil 4.15: PVdF-HFP/PMMA/ %7,5 $LiClO_4$ harman PE filminin yüzeyden a)500x, b)1000x, c)2000x ve d)5000x büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Şekil 4.15(a) ve (b) incelendiğinde, polimer yüzeyinin genel olarak PVdF-HFP/PMMA harmanına benzer şekilde homojen bir yapı sergilediği, ancak belirli bölgelerde mikrogözeneklerin bulunduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.15 (c) ve (d), polimer yüzeyinde düzensiz şekilde dağılmış daha büyük gözeneklerin olduğu tespit edilmiştir. Bu gözenekler hem çözücünün hızlı buharlaşması sırasında oluşabileceği gibi hem de $LiClO_4$ katkısının artmasıyla birlikte, polimer-elektrolit etkileşim bölgelerinde çözünmeyen iyon kümelerinin yüzeye yerleşmesiyle meydana gelebilmektedir. Bu durumun, iyon taşınımı için mikro yolların oluşmasına katkı sağlayarak elektrolitin iletkenlik özelliklerini iyileştirebileceği düşünülmektedir.

PVdF-HFP/PMMA polimer harmanına %10 ağırlık oranında $LiClO_4$ eklenerek oluşturulan SPE filminin farklı büyütme oranlarında (500x, 1000x, 2000x, 5000x ve 10000x) yüzey morfolojisi incelenmiş olup, elde edilen görüntüler Şekil 4.16'da sunulmaktadır.

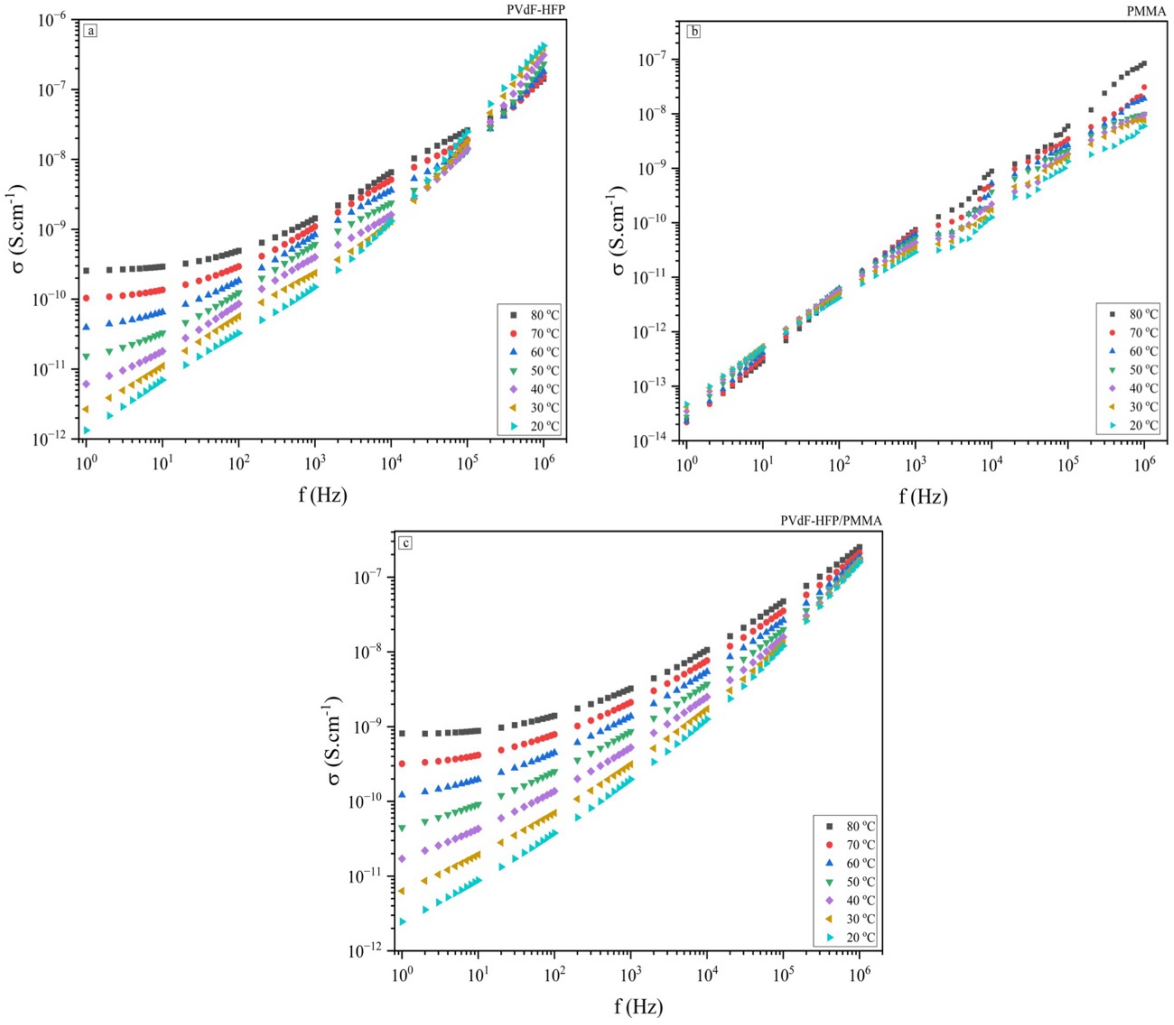


Şekil 4.16: PVdF-HFP/PMMA/ %10 $LiClO_4$ harman PE filminin a)500x, b)1000x, c)2000x ve d)2000x, e)5000x ve f)10000x büyütme oranlarında yüzey üzerinden SEM görüntüleri.

Şekil 4.16(a) ve (b) incelendiğinde, polimer yüzeyinin önceki %5 ve %7,5 $LiClO_4$ katkılı filmlere kıyasla daha heterojen bir görünüme sahip olduğu ve yüzeyde belirgin parçacıkların bulunduğu gözlenmiştir. Özellikle, %10 $LiClO_4$ katkısının, film yüzeyinde büyük olasılıkla tuz kümelenmelerine yol açtığı görülmektedir. Bu durum, yüksek miktarda tuz kullanılması durumunda polimer matris içerisinde iyi dağılamadığını düşündürmektedir. Önceki çalışmalarda da belirtildiği üzere, aşırı iyon konsantrasyonu, belirli bölgelerde tuzun çözünememesine ve tuz kümelerinin oluşmasına yol açabilmektedir. Şekil 4.16 (e) ve (f)'de ise gözenekli yapı daha belirgin hale gelmiş ve polimer-elektrolit matrisi içerisinde gözeneklerin çapında da bir artış gözlenmiştir. Bu gözenekler, tuzun matrise daha fazla hapsolmasına yardımcı olabilecek potansiyel yapılar oluştursa da yüzeyin belirli bölgelerinde büyük agregaların oluşması, polimer-elektrolit etkileşiminin homojenliğinin azaldığını düşündürmektedir. %10 $LiClO_4$ katkılanması durumunda PALS analizlerinden de görüleceği üzere I_3 şiddetinin yükselişine bağlı olarak (%14) küçük ancak yoğun gözenekli bir yapının oluştuğu düşünülmektedir.

4.1.7. İletkenlik Analizi Bulguları

Tez çalışmasında uygulama alanı olarak pil, kapasitör vb. elektrokimyasal sistemlerde elektrolit olarak kullanılacak polimer esaslı malzemelerin tasarımı amaçlandığında öncelikli olarak iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bu amaca yönelik olarak farklı yaklaşımlarla hazırlanan SPE filmlerin geniş bir frekans ve sıcaklık aralığında empedans ölçümleri alınarak AC iletkenlik sonuçları elde edilmiştir. İlk olarak saf PVdF-HFP, PMMA ve bu polimerlerin kütlece %50-%50 harmanlanması ile hazırlanan PVdF-HFP/PMMA filmlerinin 20 °C ile 80 °C arasında AC iletkenlik ölçümleri 1 Hz-1 MHz arasında gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar Şekil 4.17-4.18'de verilmiştir.



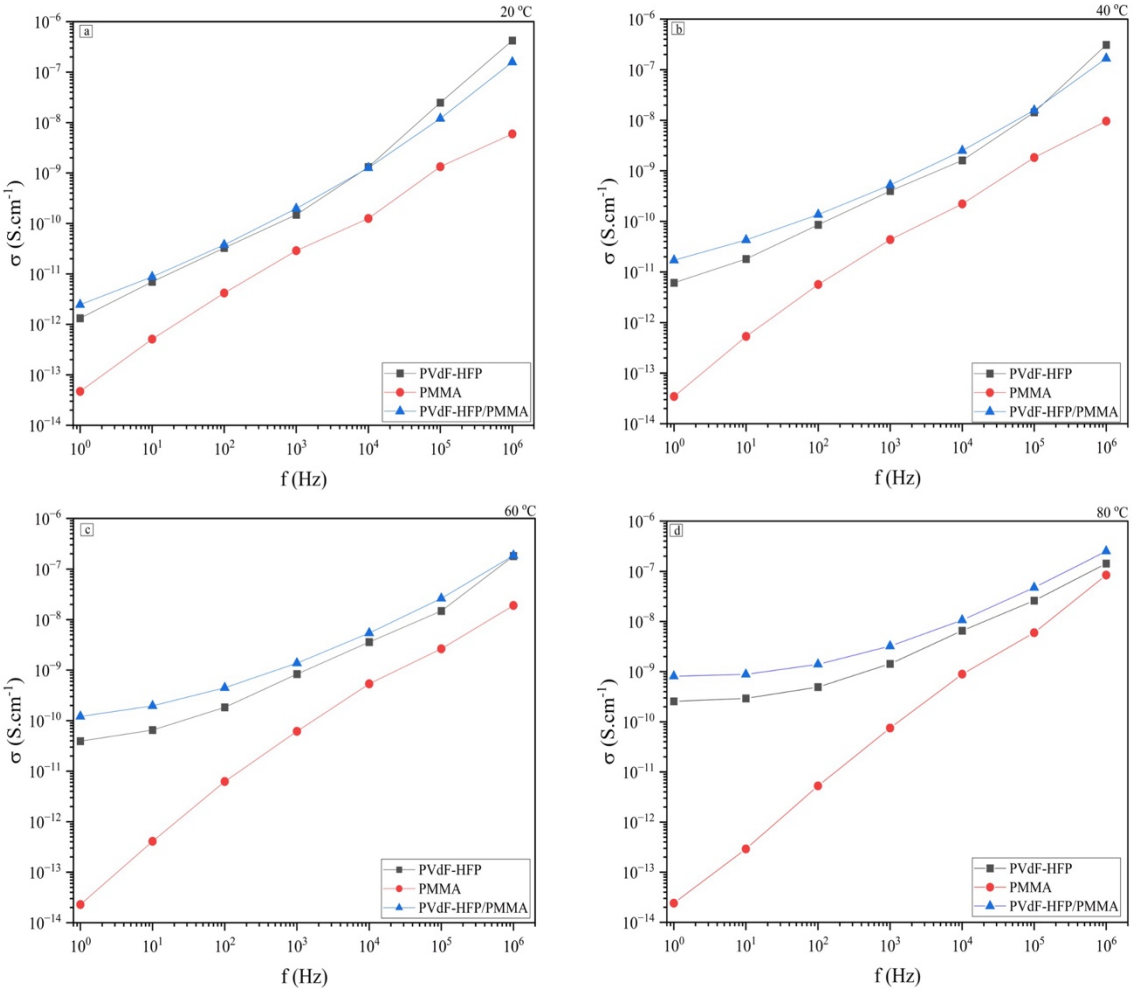
Şekil 4.17:(a) PVdF-HFP, (b) PMMA, (c) PVdF-HFP/PMMA filmleri için AC iletkenliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlı değişimleri.

Şekil 4.17a'dan görüleceği üzere PVdF-HFP polimerinin AC iletkenlikleri 1Hz-1MHz aralığında sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Buna göre; PVdF-HFP'nin iletkenliği düşük frekans bölgesinden yüksek frekans bölgesine giderken gelişmekte ve 20 °C sıcaklık için 10^{-12} S.cm^{-1}'den 10^{-7} S.cm^{-1} seviyesine değişmektedir. 80 °C 'de gerçekleştirilen çalışmalarda ise iletkenliklerin düşük frekanslarda 10^{-9} S.cm^{-1} seviyesinden başladığı ve yüksek frekans bölgesinde 10^{-7} S.cm^{-1} seviyesine çıktığı görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak iletkenliğin artması, iletkenlik mekanizmasının sıcaklıkla aktive olduğunu göstermekle birlikte, 100 kHz'nin üzerinde iletkenlik davranışının sıcaklığa bağlı olarak tersine döndüğü saptanmıştır. Diğer bir ifadeyle, 100 kHz'nin üzerinde artan sıcaklığa bağlı olarak AC iletkenliğinin gerilediği tespit edilmiştir.

Tez kapsamında kullanılan diğer bir polimer olan PMMA'nın ise PVdF-HFP'ye benzer şekilde artan frekans ve sıcaklığa bağlı olarak iletkenliğinin arttığı Şekil 4.17b'den belirlenmiştir. Yukarıda belirtildiği üzere polimerik yapılarda iletkenlik mekanizması için çeşitli yaklaşımlar bulunmakla birlikte sıcaklıkla aktive olan mekanizmalarda iletkenliğin artması beklenen bir durumdur. Bununla birlikte, Şekil 4.17a'dan farklı olarak yüksek frekans bölgesinde herhangi bir yer değiştirme görülmemekte, diğer bir ifadeyle yüksek frekans bölgesinde olunsa bile yüksek sıcaklıkta daha üstün iletkenlik değerleri elde edilebilmektedir. Örneğin; 1Hz ve 1MHz'te PMMA'nın 20°C'deki iletkenliği sırasıyla 10^{-14} S.cm^{-1} ve 10^{-9} S.cm^{-1} seviyesindeyken sıcaklığın 80°C'ye yükselmesiyle birlikte 10^{-14} S.cm^{-1}'den 10^{-8} S.cm^{-1} yükseldiği belirlenmiştir. Bu durumun başlıca nedeni, PMMA'nın T_g'sinin çalışılan sıcaklık aralığının üzerinde olması (105°C) ve yapıda uygulanan sıcaklığa bağlı olarak herhangi bir ısıl geçişin olmamasıdır. Burada dikkat çekici diğer bir sonuç, PMMA'nın düşük frekans bölgesindeki iletkenlik değerinin PVdF-HFP'ye göre daha düşük olmasıdır ki bu durum PMMA'nın uygulanan sıcaklık aralığı boyunca tamamen camsı halde bulunması ve bunun da polimerlerde AC iletkenliğe neden olan dipol hareketlerini kısıtlamasıyla açıklanabilmektedir. Sonuç olarak, PMMA'nın ve PVdF-HFP'nin iletkenliğinin sıcaklıkla aktivasyonun farklı mekanizmalar üzerinde ilerleyebileceği ve bu konudaki çalışmaların detaylandırılabileceği düşünülmektedir. Bu polimerlerin yanı sıra, tez kapsamında farklı yaklaşımlarla hazırlanan elektrolitlerin tasarımında PVdF-HFP/PMMA harmanı kullanılmıştır. Bu harmanın iletkenlik değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimini gösteren Şekil 4.17(c)'de verilmiştir. Buna göre; harman yapılı polimer, kendisini oluşturan polimerlere benzer şekilde sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik değerleri artmış ve 20°C'de 1 Hz ve 1 MHz için sırasıyla 10^{-12} S.cm^{-1} ve

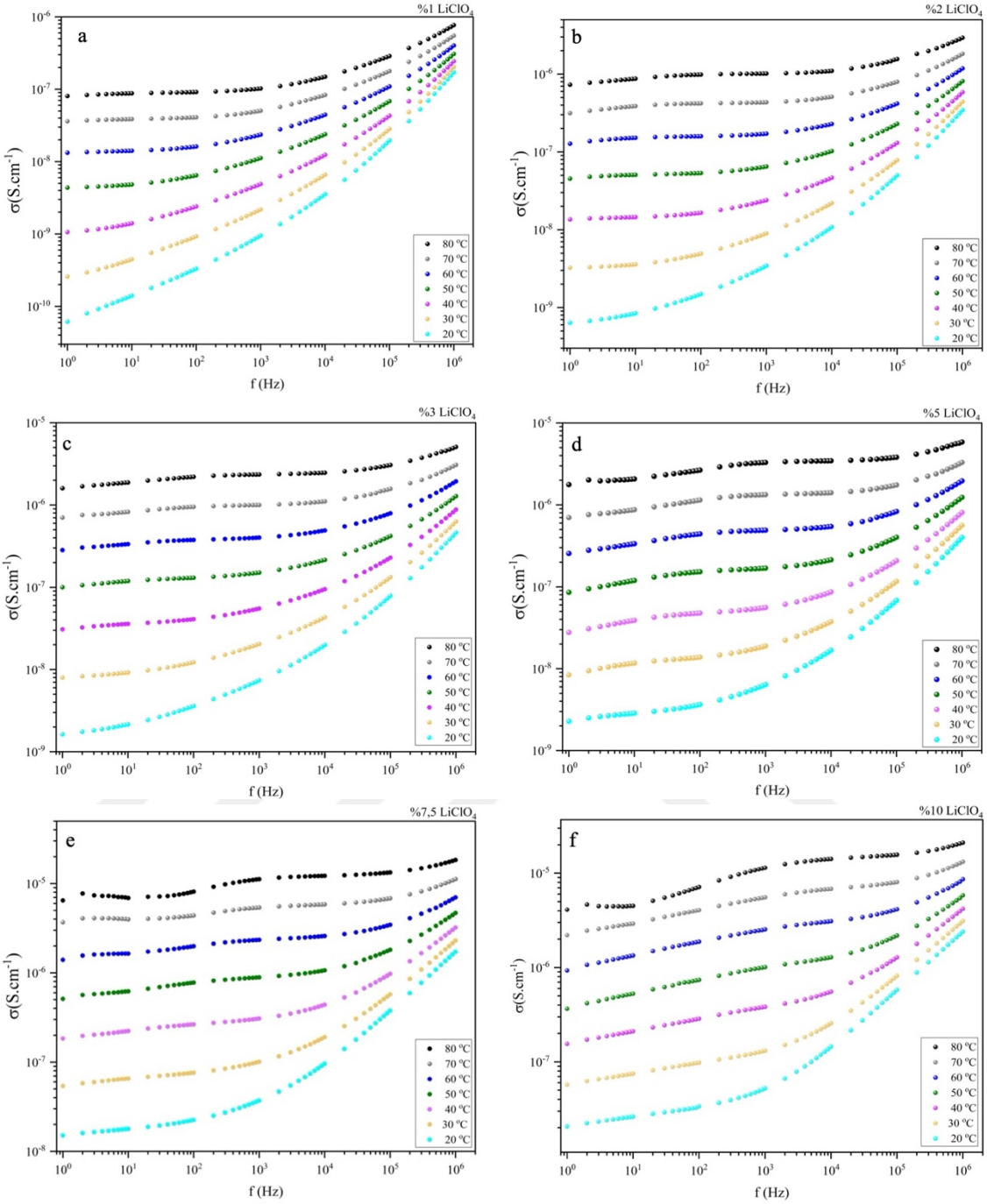
$1{,}6x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ değerine ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu harman polimerin 80 °C'de artan frekansa bağlı olarak iletkenlik değerinin ise $2{,}5x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ değerine yükseldiği saptanmıştır. Harman yapılı polimerde de PMMA'ya benzer şekilde frekans aralığından bağımsız olarak yüksek sıcaklıklarda daha üstün iletkenlik sonuçları elde edilirken düşük frekans bölgesinde ise PVdF-HFP'ye yakın iletkenlik sonuçları elde edilmiştir. Genel olarak harman yapılı polimerin iletkenlik sonuçlarının PVdF-HFP ve PMMA'nın benzer özelliklerini taşıdığı anlaşılmıştır.

Bu açıklamaları daha da pekiştirmek için iletkenlik değişimleri 20-40-60-80°C için belirli frekanslarda grafik haline getirilerek Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Buna göre PMMA'nın uygulanan sıcaklık rejimlerinde iletkenliklerinin frekansa bağlı olarak lineere yakın bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Buna karşın hem PVdF-HFP hem de PVdF-HFP/PMMA'nın artan frekansa bağlı olarak görece lineer bir gelişme gösterirken 60°C ve 80°C'de iletkenlik değerlerinin frekans aralığına bağlı iki farklı alandan oluştuğu değerlendirilmiştir. Benzer sonuçlar polimerik sistemler için bulunmakla birlikte düşük-yüksek frekans bölgesindeki iletkenlik mekanizmalarının bu farklılığa yol açtığı düşünülmektedir.



Şekil 4.18:PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA filmlerinin AC iletkenliklerinin a)20°C, b)40°C, c)60°C, d)80°C sıcaklıklarda iletkenliğinin frekansa bağlı davranışı.

Tez kapsamında üstün elektriksel iletkenliğe sahip polimer elektrolit esaslı malzemelerin geliştirilmesine çalışılmış olup bu konuda ilk çalışmalarda $LiClO_4$ katkılaması gerçekleştirilmiştir. $LiClO_4$ katkılama oranının bir fonksiyonu olarak AC iletkenliğin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimleri Şekil 4.19'da sunulmuştur. Bu çalışmalarda $LiClO_4$ %1-%2-%3-%5-%7,5 ve %10 oranlarında katkılanarak 1Hz-1MHz aralığında 20-80°C skalasında çeşitli ölçümler alınmıştır.

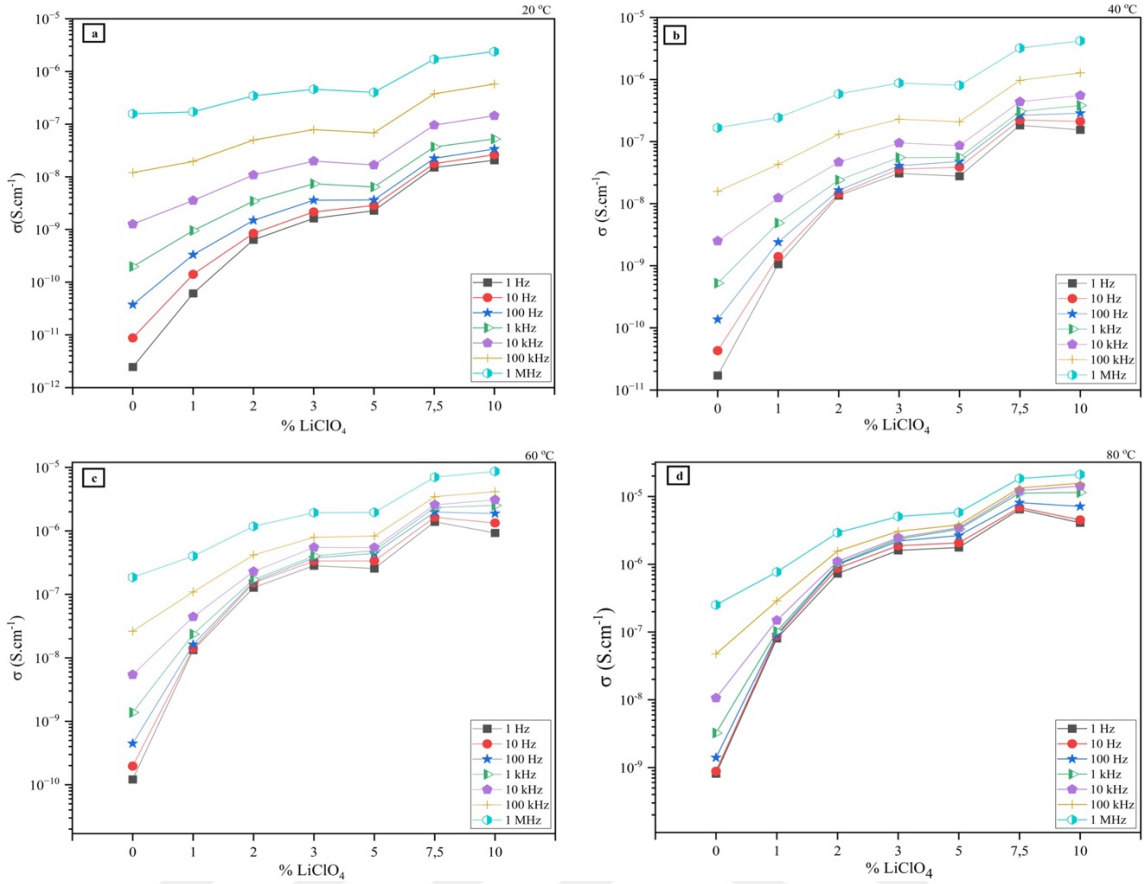


Şekil 4.19: a)%1, b)%2, c)%3, d)%5, e)%7,5 ve e)%10 oranlarında $LiClO_4$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin AC iletkenliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlı değişimleri.

Şekil 4.19'dan görüleceği üzere, artan sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak iletkenlik değerlerinin belirgin oranda arttığı ve pratik uygulama için kabul edilebilir sınırlara yaklaştığı tespit edilmiştir. Buna göre; harman polimer yapısına %1 oranında $LiClO_4$ ilavesi durumunda 1MHz frekansta 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $1{,}71 \times 10^{-7}$ S.cm^{-1} ve $7{,}68 \times 10^{-7}$ S.cm^{-1} olarak belirlenirken, $LiClO_4$ katkısının %5'e çıkarılması durumunda aynı koşullarda 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $4{,}01 \times 10^{-7}$ S.cm^{-1} ve $5{,}83 \times 10^{-6}$ S.cm^{-1} olarak

bulunmuştur. Diğer bir ifadeyle, %5 oranında $LiClO_4$ katkılanmış SPE filmin 1MHz'de sıcaklığın 20°C'den 80°C'ye çıkarılması ile AC iletkenliğinin 10 kattan daha fazla geliştiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde %7,5 ve %10 oranında $LiClO_4$ katkılı SPE filmlerin 80°C'de ve 1 MHz'de iletkenlik değerlerinin ise sırasıyla $1,84x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $2,11x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu saptanmıştır. $LiClO_4$ ilavesinin SPE filmlerde iyonların taşınımına bağlı olarak iletkenliği arttırması beklenen bir sonuç olup özellikle $LiClO_4$ katkılamasının yüksek olduğu bölgede iletkenlik değişiminin uygulanan frekanstan belli bölgelerde bağımsız olarak hareket ettiği belirlenmiş ve bu durum AC iletkenliğin yanı sıra DC iletkenliklerinin de ilgili grafiklerden bulunabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. Ayrıca farklı iletkenlik geçiş alanlarının çeşitli hesaplamalar yapılarak ve literatürde mevcut iletkenlik mekanizmaları irdelenerek daha detaylı araştırılması mümkündür.

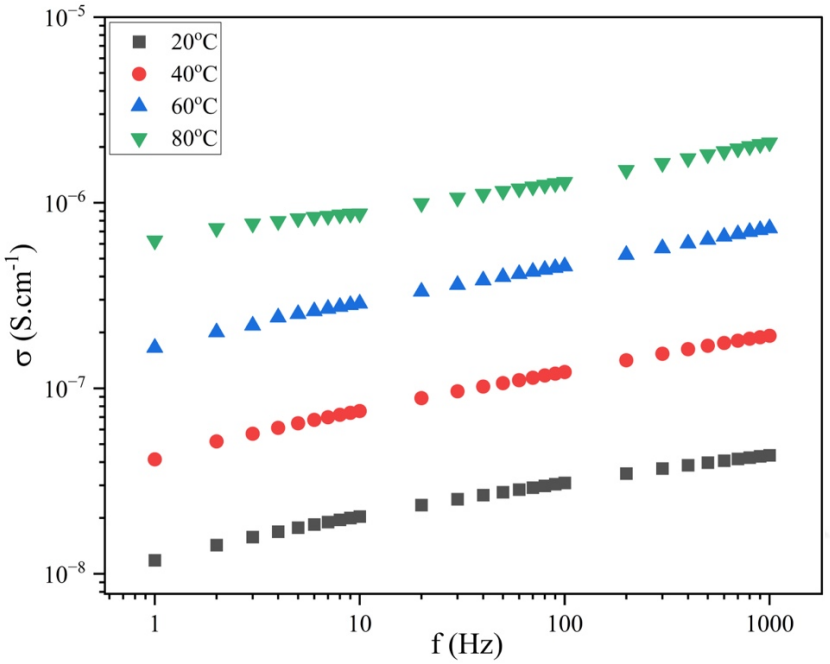
SPE filmlerde $LiClO_4$ içeriğine bağlı olarak iletkenlik davranışının sıcaklık ve frekansa bağımlılığını incelemek amacıyla Şekil 4.20'deki grafikler oluşturulmuştur. Birbirine oldukça benzeyen iletkenlik değişim davranışını düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıklarda farklı olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, sıcaklık arttıkça AC iletkenliğin dopant miktarına bağımlılığı net olarak gözlenmiş, buna karşın frekansa bağımlılığı azalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda (60°C ve üzeri) frekanstan bağımsız olarak iletkenlik değerlerinin birbirine yaklaştığı ve artan tuz miktarı ile AC iletkenlik değerlerinin yükseldiği saptanmıştır. Diğer taraftan, düşük frekans bölgesinde %10 $LiClO_4$ ilaveli SPE filmin iletkenlik değerinin %7,5 katkılı ürünle hemen hemen aynı olduğu, hatta bazı sıcaklıklarda (40°C ve üstü) daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yukarıda da ifade edildiği şekilde farklı bölgelerden oluşan iletkenlik davranışının farklı mekanizmalar üzerinden ilerlediği anlaşılmakla birlikte artan sıcaklık ve katkılanan tuz miktarının artışına bağlı olarak iletkenlik değerinin kontrol edilebildiği sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4.20'de görülen sonuçlardan yola çıkılarak takip eden denemelerde SPE, GPE ve CPE filmlerin hazırlanmasında iyonik tuz katkılaması %7,5 olarak tercih edilmişitir.



Şekil 4.20: Farklı oranlarda $LiClO_4$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin a)20°C, b)40°C, c)60°C, d)80°C sıcaklıklarda iletkenliğinin frekansa bağlı davranışı.

Bir diğer seri çalışmada yukarıda belirtildiği şekilde %7,5 oranında $LiPF_6$ içeren SPE'nin 1Hz-1kHz aralığında 20-40-60-80 °C sıcaklıklarda AC iletkenlikleri hesaplanarak aşağıdaki Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Buna göre; $LiClO_4$ içeren SPE filmlerine benzer şekilde artan sıcaklığa bağlı olarak iyonik iletkenlik değerinin yükseldiği tespit edilmiştir. PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ filminin 1 kHz frekansta 20°C ve 80°C'lerdeki AC iletkenlikleri sırasıyla $4{,}35 \times 10^{-8}$ S.cm^{-1} ve $2{,}11 \times 10^{-6}$ S.cm^{-1} olarak bulunmuştur. Karşılaştırma amacıyla aynı miktarda $LiClO_4$ içeren SPE filmin iletkenlik değerleri aynı frekans ve sıcaklıklar için karşılaştırıldığında bu değerlerin $3{,}7 \times 10^{-8}$ S.cm^{-1} ve $1{,}1 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1} olduğu bulunmuştur. Diğer bir ifadeyle, $LiClO_4$ içeren SPE filmin iletkenlik değerinin 20°C'de $LiPF_6$ içeren filmle benzer seviyede olduğu görülse de sıcaklığın 80°C'ye çıkarılmasıyla iletkenlik değerleri arasındaki farkın $LiClO_4$ içeren film lehine 10 kat iyileştiği belirlenmiştir. Bu durum farklı anyonlara sahip lityum tuzunun anyonik gruplarının çapına, dolayısıyla hareketliliğine bağlı olarak açıklanabilmektedir. Burada bir başka yaklaşım da tuzların ayrışma sabitinin iyonik iletkenlik

üzerindeki etkisi olup PF_6^- için (0,51 nm) (Kato ve diğ., 2019) daha büyük anyonik yarıçapların etkisini dengelemek amacıyla daha büyük ayrışma derecesi beklenebilir ki bizim gözlemlediğimiz sonuçlarda özellikle düşük sıcaklık bölgesinde benzer iletkenlik değerlerine sahipken yüksek sıcaklık bölgesinde $LiClO_4$ içeren filmin daha üstün iletkenlik sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuç dolaylı olarak bize polimer segmentlerinin artan sıcaklıkla birlikte zincirsel hareketliliğinin kullanılan tuzların iyon hareketlilik yeteneğinin iletkenlik üzerine daha dominant rol oynayacağı şeklinde değerlendirilmiştir.

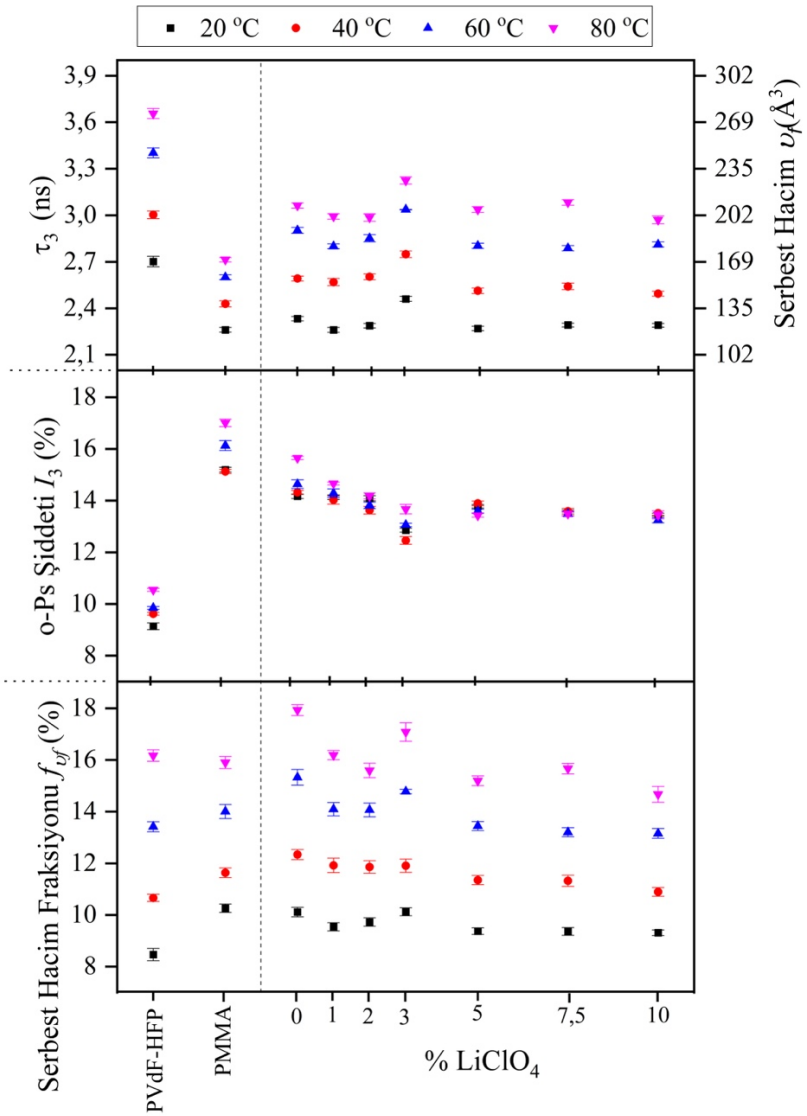


Şekil 4.21: $LiPF_6$ içeren PVdF-HFP/PMMA/ $LiPF_6$ filmlerinin AC iletkenliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlı değişimleri.

4.1.8. PALS Analizi Bulguları

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ve farklı oranlarda $LiClO_4$'ın harman yapısına eklenmesi ile hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ SPE filmlerin PALS analizi doğrultusunda elde edilen o-Ps yok olma ömrü (τ_3), serbest hacim (V_f), o-Ps şiddeti (I_3) ve %serbest hacim fraksiyonu (%f_{Vf}) parametreleri Şekil 4.22-4.23'te sıcaklığın ve $LiClO_4$ miktarının fonksiyonu olarak karşılaştırmalı biçimde sunulmuştur. Grafikten görüleceği üzere τ_3, diğer bir ifadeyle o-Ps ömrü, yapıdaki serbest hacimle doğrudan bağlantılı olup, τ_3 seviyesinin yüksek olması serbest hacmin de yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Tez kapsamında kullanılan ve polimer matrisi oluşturan PVdF-HFP ve PMMA'nın τ_3 değerleri incelendiğinde, sıcaklığa bağlı olarak her iki polimerde de τ_3 değeri artarken PVdF-HFP için bu değerin daha yüksek olduğu, diğer bir ifadeyle serbest hacmin daha geniş olduğu

gözlenmiştir. Bu iki polimer değerlendirilecek olursa, PVdF-HFP yarı kristalin bir polimer olup her ne kadar kristalin yapısında düzenli de olsa serbest hacmin yüksek çıkmasının nedeni ilgili polimerin PMMA'ya göre T_g sıcaklığının çok daha düşük olmasıdır. Diğer bir açıdan bakılacak olursa, PMMA her ne kadar amorf olsa da ve amorf yapı düzensizlikten dolayı serbest hacimde bir artış beklentisi yaratsa da PMMA'nın yüksek T_g'si (105°C) nedeniyle camsı durumda serbest hacim değerleri düşük çıkmaktadır. Şekil 4.22'den de görüleceği üzere, uygulama sıcaklığı olarak tercih edilen 20-80°C aralığında PMMA'nın sınırlı oranda o-Ps ömrü (τ_3) değerinde artış olsa da PVdF-HFP'nin o-Ps ömrü (τ_3) değerinde özellikle 40°C'nin üzerinde daha belirgin bir sıçrama meydana gelmektedir. Bu durum da yukarıda yapılan açıklamayı doğrular niteliktedir. Bu polimerler kullanılarak hazırlanan harman filmin o-Ps ömrü (τ_3) değerleri incelendiğinde ise PVdF-HFP ve PMMA arasına denk düşen değerler olduğu gözlenmekte olup aynı PVdF-HFP yapısına benzer şekilde 40°C ve 60°C derece arasındaki pozitronun yok olma süresinde bir sıçrama meydana geldiği ve τ_3 değerinin arttığı bulunmuştur. Söz konusu bu harman film ve bu harman filmleri oluşturan polimerlerin τ_3 ve serbest hacim değerleri referans olarak alındığında $LiClO_4$ yüklemesinin bir fonksiyonu olarak SPE filmlerin τ_3 değerlerinin sıcaklıkla belirgin oranda arttığı ve %3 $LiClO_4$ katkılaması dışındaki tüm τ_3 ve serbest hacim değerlerini harman yapılı filmin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu SPE filmde %3 oranında katkılama durumu, polimer segmentlerinin hareketlenmesi ile birlikte zincirsel distorsiyona neden olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiş olup, düşük oranda $LiClO_4$ veya yüksek oranda $LiClO_4$ kullanılmasını τ_3 ve serbest hacim üzerinde çok belirgin bir farkının olmadığı değerlendirilmiştir. Aslında düşük oranda $LiClO_4$ ilavesinin her ne kadar sıcaklığa bağlı olarak τ_3 değerinde artış olsa da mevcut boşluklara yerleşerek serbest hacim ve τ_3 değerini düşürdüğü değerlendirilmiştir. Bu durum, sıcaklığa bağlı olarak irdelendiğinde de özellikle yüksek sıcaklıklarda (60°C ve 80°C) τ_3 değerlerinin görece birbirine yaklaştığı, bunun da zincirsel hareketliliğin başlamasına bağlı olarak iyonlaşabilen $LiClO_4$'ın polimer boşluklarına yerleşmesi ile açıklanabileceği değerlendirilmiştir. Yapısal boşlukların sayısı ile ilişkili olan o-Ps şiddeti (I_3), artan sıcaklıkla birlikte boşlukların miktarında belirgin bir değişme olmadığını göstermektedir. Ayrıca %3 $LiClO_4$ kullanımı durumunda %I_3 değerinde görece bir düşüş olmakla birlikte, bu düşünün nedeni ise yapıda daha büyük çapta boşlukların oluşmasıyla boşluk sayısının düşmesine bağlı olarak pozitronyumun lokalize olacağı sitelerin azlığına işaret etmektedir.



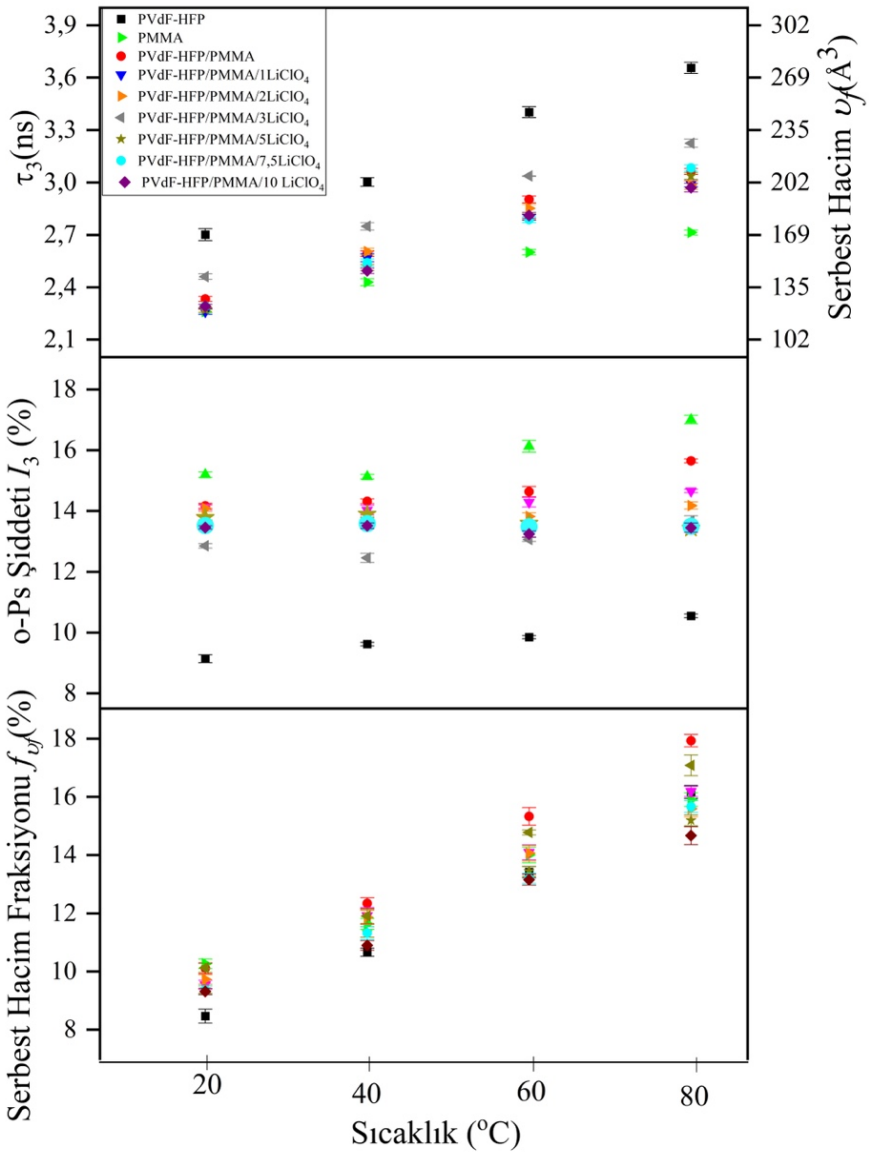
Şekil 4.22: PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak $LiClO_4$ katkısının fonksiyonu olarak τ_3-Vf, I_3 ve f_{vf} grafiği.

Hazırlanan filmlerin %serbest hacim fraksiyonları (% f_{Vf}) Şekil 4.22'den incelendiğinde beklenildiği üzere artan sıcaklığa bağlı olarak %f_{Vf}'nın belirgin biçimde arttığı değerlendirilmiştir. Öncelikle polimerlerin serbest hacim fraksiyonları yüzdeleri incelenecek olursa, yarı kristalin bir PVdF-HFP'nin 20°C'de yaklaşık %8,5 olan % f_{Vf} değeri, 80°C'de yaklaşık iki katına çıkarak %16,2 yükseldiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte PMMA'nın ise düşük sıcaklıkta PVdF-HFP'ye oranla %f_{Vf} değeri daha yüksek iken 80°C sıcaklıkta %15,9 olduğu ve aynı sıcaklıktaki PVdF-HFP'nin biraz altında kaldığı görülmüştür. PMMA'nın düşük sıcaklıkta yüksek ve yüksek sıcaklıkta görece düşük %f_{Vf} değerinin polimerin camsı yapısından ve uygulanan sıcaklık itibariyle T_g'nin geçilmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan, harman yapılı PVdF-HFP/PMMA'nın 20°C ve 80°C'deki yüzde serbest hacim

değerleri sırasıyla %10,1 ve %17,9 olarak ölçülmüştür. Bu değerler özellikle 40°C ve üzerindeki sıcaklıklarda harmanın kendisini oluşturan polimerlerin $\%f_{Vf}$ değerlerinden daha yüksek olarak gözlenmiştir. Bu durumun gerekçelerinden birisinin kullanılan polimer matrisleri arasında homojen karışma olsa dahi oldukça minimal faz ayrımlarından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Örneğin, bu polimerin 40°C ve 80°C'deki $\%f_{Vf}$ değerleri sırasıyla %12,3 ve %17,9 iken PMMA'nın aynı sıcaklıktaki değerleri %11,6 ve %15,9; PVdF-HFP'nin ise ilgili sıcaklıklardaki % f_{Vf} değerleri %10,7 ve %16,2 olarak bulunmuştur.

Söz konusu polimere farklı oranlarda $LiClO_4$ katkılanmasıyla hazırlanan SPE filmlerin sıcaklığa ve katkılama miktarına bağlı olarak $\%f_{Vf}$ oranları Şekil 4.23'ten incelenecek olursa, tüm örneklerde artan sıcaklığa bağlı olarak $\%f_{Vf}$ oranının arttığı gözlenmiştir. Uygulanan sıcaklık aralığı dikkate alındığında en düşük ve en yüksek sıcaklıkta en fazla serbest hacim yüzdesine sahip film %3 $LiClO_4$ katkılı ürün olarak dikkat çekmektedir. Bu film için 20°C 'deki $\%f_{Vf}$ oranı %10,1 iken 80°C'de %17,8 olarak bulunmuş olup bu oranın yaklaşık %69 arttığı hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak $\%f_{Vf}$'nun artmasının ana gerekçesi polimerin ısıl geçiş sıcaklıkları üzerinde zincirsel hareketliliğin artması ve bunun da serbest hacim oranına yansıması şeklinde değerlendirilmiştir. Benzer şekilde, %1 oranında $LiClO_4$ içeren SPE filmin de sıcaklıkla $\%f_{Vf}$'nun arttığı ve bu artışın da yaklaşık %70 seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Yüksek miktarda $LiClO_4$ katkılanması durumunda, SPE filmin $\%f_{Vf}$ oranının sıcaklıkla artarken bu artışın $\%LiClO_4$ içeren SPE filmde %62 civarındayken %10 $LiClO_4$ içeren üründe ise %58 olduğu belirlenmiştir. Yukarıda da ifade edildiği üzere artan sıcaklığa bağlı olarak her ne kadar $\%f_{Vf}$ oranı artsa da yüksek oranda tuz kullanılması durumunda (%5 ve %10 $LiClO_4$ kullanımı) %15,2 ve %14,7 olarak bulunmuştur. Tüm bu sonuçlar $\%f_{Vf}$ oranının sıcaklığa bağlı olduğunu göstermekle birlikte artan polimer zincirsel hareketliliğine ve $LiClO_4$ tuzlarının oluşabilecek boşluklara yerleşmesine bağlı olarak $\%f_{Vf}$ değerlerinin değişebileceği görülmüştür.

Serbest hacim fraksiyonunun ($\%f_{Vf}$) artışının tez kapsamında önemli bir yeri olan iletkenlik özelliğine etkilerinin incelenmesi amacıyla birlikte değerlendirildiğinde düşük $LiClO_4$ yüklemesi durumunda en üstün iletkenliğin %3 katkılı SPE filmde olduğu (80°C 1MHz $5{,}07 \times 10^{-6}$ $S.cm^{-1}$) belirlenmiştir. $LiClO_4$ ilavesinin artışına bağlı olarak iletkenlik değerlerinin yükselmesi ve aynı koşullarda belirlenen değerlerin 10^{-5} $S.cm^{-1}$ mertebesine ulaşması, iletkenlik olayı içerisinde serbest hacim etkisinin ötesinde yük taşıyıcı türlerin konsantrasyonunun da son derece önemli olduğunu da göstermektedir.



Şekil 4.23: PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak $LiClO_4$ katkısının sıcaklığın fonksiyonu olarak τ_3-V_f, I_3 ve f_{Vf} grafiği.

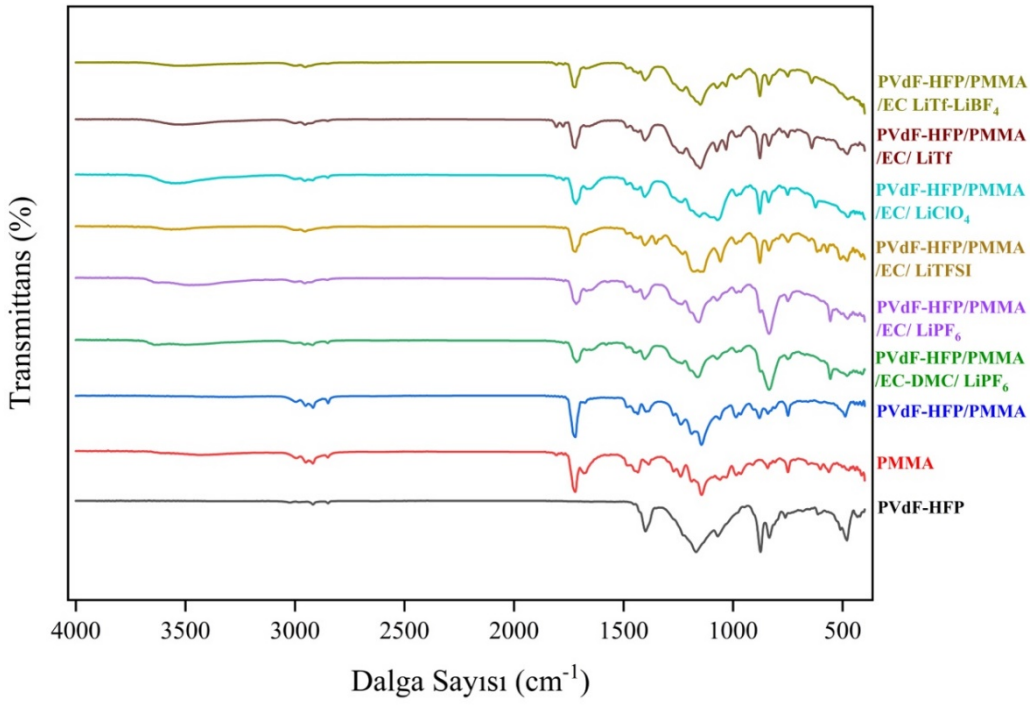
Ayrıca söz konusu filmlerin sıcaklığa bağlı olarak τ_3, V_f, I_3 ve $\%f_{Vf}$ değerleri grafikte gösterilerek sıcaklığa bağımlılık incelenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.23'te görülen değerler incelendiğinde PVdF-HFP'den hazırlanan filmin sıcaklığa bağlı τ_3 değerleri lineer olarak artarken en yüksek değerlere sahip olduğu ve o-Ps şiddetinin (I_3) düşük olması ise filmin görece daha büyük gözeneklerden oluştuğu ve bu sebeple boşluk sayısının düşük olduğu sonucunu göstermektedir. Buna karşın, saf PMMA'nın o-Ps ömrünün sıcaklıkla artsa dahi SPE ürünler içerisinde en düşük olduğu, o-Ps şiddetinin de tersine bir şekilde en yüksek olması mevcut gözeneklerin oldukça küçük olması anlamına gelmektedir. Benzer şekilde, harman yapılı filmlerin sıcaklığa bağlı τ_3, V_f, I_3 ve $\%f_{Vf}$ değerlerinin bu iki polimerin değerleri arasında yer

aldığı görülmüştür. Hazırlanan $LiClO_4$ katkılı SPE filmlerin tümünde sıcaklığa bağlı olarak değişen eğimlerde olsa da lineer bir artışın gözlendiği tespit edilmiş olup, %3 oranında $LiClO_4$ içeren SPE filminin τ_3 ve V_f açısından en yüksek değerleri verdiği belirlenmiştir. %3 $LiClO_4$ katkılı SPE film dışındaki tüm SPE filmlerde $LiClO_4$ içeriğinin sıcaklığa bağlı τ_3 ve V_f değerlerine etkisinin sınırlı olduğu tespit edilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan SPE filmlerin sıcaklığa bağlı serbest hacim fraksiyonları incelendiğinde ise beklendiği üzere sıcaklıkla lineer bir artış gözlenmiş ve 20°C'de yaklaşık %9-10 seviyesinde olan serbest hacim değerlerinin %14-17 aralığına yükseldiği hesaplanmıştır.

4.2. ETİLEN KARBONAT İÇEREN GPE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

4.2.1. FTIR Analizi Bulguları

Tez kapsamında, polimer harman matrislere EC ve çeşitli lityum tuzları ilavesiyle hazırlanan PE filmlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonları ve çeşitli lityum tuzlarının yapı üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 4.24'te gösterilmiştir.



Şekil 4.24: PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları filmlerinin FTIR grafiği.

Bölüm 4.1.1'de verildiği üzere PVdF-HFP'nin karakteristik titreşimleri FTIR spektrumda net şekilde görülmektedir. Buna göre 1174 cm^{-1} pikinde CF_2 gruplarına ait simetrik gerilme titreşimleri ve 1400 cm^{-1} 'de C-F gerilme titreşimleri yer almaktadır. Bununla birlikte PVdF-HFP yapısındaki kristalin fazı temsil eden 835 cm^{-1} (β faz) ve amorf faza ait 873 cm^{-1} pikleri belirgin şekilde gözlenmiştir. PMMA'nın spektrumu ise ester gruplarına ait karakteristik pikleri içermekte olup 1722 cm^{-1}'de karbonil (C=O) gerilme titreşimleri, PMMA'nın ester yapısını doğrulamaktadır. 1143 cm^{-1}'de C-O-C grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri ve 1280 cm^{-1}'de metil karbonil grubunun C-C-O titreşimleri PMMA'nın yapısını tanımlamaktadır. Ayrıca, 1440 cm^{-1}'deki C-H deformasyon titreşimleri ve 2949 cm^{-1} bölgesindeki C-H gerilme titreşimleri de yer almaktadır. PVdF-HFP ve PMMA'nın eşit oranlarda karıştırıldığı harman yapısında, her iki polimere özgü karakteristik pikler bir arada gözlense de PVdF-HFP'nin florlu gruplarına ait piklerinin şiddetinde (1174 ve 1400 cm^{-1}) belirgin bir düşüş görülmektedir(Sangeetha ve diğ., 2017; X. Wang ve diğ., 2021).

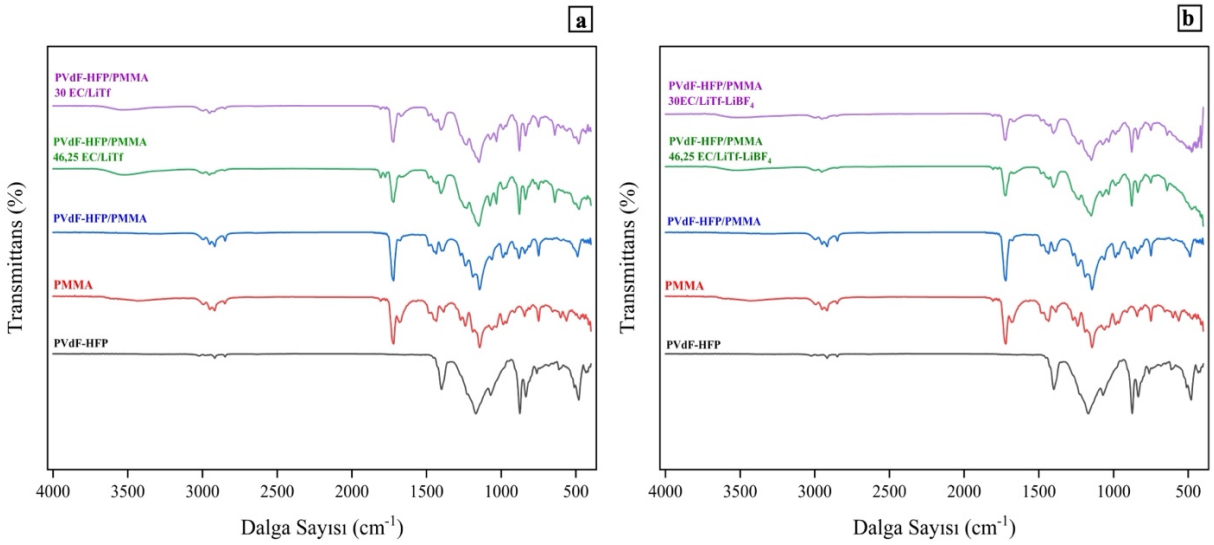
Polimer harman matrise EC ve %7,5 oranında farklı lityum tuzları eklendiğinde oluşan filmin FTIR grafiklerinde bazı piklerin küçük kaymalar gösterdiği ve lityum tuzunun anyonuna bağlı olarak farklı dalga sayılarında pik oluşumları bulunduğu tespit edilmiştir. Buna göre EC ilavesine bağlı olarak hazırlanan PE filmlerde O-C-C asimetrik gerilime atfedilen 1071 cm^{-1}'deki pik, C-H eğilme piki olarak değerlendirilen 1376 cm^{-1}'deki pik ve yine 774 cm^{-1} ve 834 cm^{-1}'deki C=O eğilme piklerinin kısmen kayarak yer aldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte 1720-1740 cm^{-1}'deki değişkenlik gösteren pikin C=O gerilmesinden kaynaklandığı ancak hazırlanan yapı gereği bu piklerin hem PMMA'dan hem de EC ilavesinden kaynaklı olabileceği değerlendirilmiştir. Lityum tuzunun türüne bağlı olarak kullanılan anyon karakteri öne çıkmış olup özellikle PF_6 anyonuna sahip tuzları içeren PE filmlerin FTIR spektrumlarının oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. PMMA'nın karbonil piki olan 1722 cm^{-1} de $LiPF_6$'nin varlığıyla birlikte genişlemiş ve hafif bir kayma göstermiştir. Bu durum Li^+ iyonlarının PMMA'nın karbonil gruplarıyla koordinasyon oluşturduğunu ve EC'nin çözücü etkisiyle bu etkileşimin daha da güçlendiğini göstermektedir (Saqib ve diğ., 2018; Sasikumar ve diğ., 2019). Söz konusu filmler GPE sınıfındaki diğer filmlerin FTIR spektrumları ile karşılaştırıldığında 838 cm^{-1}'deki piklerin çok daha belirgin ve şiddetli olduğu tespit edilmiştir. Bir diğer husus, GPE yapısındaki polimer filmlerin 2900 cm^{-1} civarındaki alifatik CH_2 gruplarına atfedilen piklerin önemli ölçüde kaybolduğu ve belirsiz hale geldiği saptanmıştır. Benzer şekilde hazırlanan GPE filmler arasında PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ filmi dışında

3200-3400 cm^{-1} aralığında belirgin bir pikin olmaması da hazırlanan filmlerin hiçbir şekilde nem içermediği, diğer bir ifadeyle uygun biçimde kurutulduğu şeklinde yorumlanmıştır. PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ filminin ise diğerlerine göre daha hızlı nem çekebilir yapıda olmasından kaynaklı olarak söz konusu aralıkta omuz şeklinde bir pik sergilediği belirlenmiştir. Özellikle, 1174-1400 cm^{-1} aralığında görülen C-F titreşimlerinde genişlemeler ve yoğunluk artışı, EC ve $LiPF_6$'nın matris düzenliliğini değiştirdiğini ve amorf yapı oranını artırdığını göstermektedir.

Literatürle karşılaştırmalı olarak LiTFSI'nın karakteristik FTIR pikleri arasında yer alan ve SO_3 grubunun simetrik ve asimetrik bükülme titreşimlerine atfedilen piklerin 654 ve 510 cm^{-1}'de, CF_3 grubunun asimetrik bükülme titreşimlerinin 565-570 cm^{-1} aralığında ve S–N–S bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ise 753 cm^{-1} ve 1060 cm^{-1}'de belirlenmiştir. Ancak belirtmek gerekir ki kullanılan tuzun miktarına ve yapıda homojen dağılımına bağlı olarak söz konusu pikler minimal seviyede gözlenmiştir (Sasikumar ve diğ., 2019). Bu pikler, LiTFSI'nin polimer matrisle bir etkileşim içinde olduğunu ve amorf yapı oranını artırdığını göstermektedir.

$LiClO_4$ katkısı olan GPE filmin FTIR spektrumunda tuzun varlığı 1102 cm^{-1} bölgesinde ClO_4^- iyonunun asimetrik gerilme titreşimleri ve 624 cm^{-1}'de simetrik gerilme titreşimleriyle kendini göstermiştir. $LiClO_4$ katkısı, karbonil piklerinin genişlemesine neden olmuş ve polimer matrisin yapısal düzenliliğini etkileyerek amorf yapı oranını artırmıştır(Sangeetha ve diğ., 2017). LiTf ve LiTf-$LiBF_4$ tuzlarının spektrumda gözlemlenen pikleri de bu sistemler üzerindeki etkilerini net bir şekilde ortaya koymuştur. LiTf'nin spektral etkileri özellikle 1207 ve 1237 cm^{-1} CF_3 gruplarının asimetrik gerilme titreşimi, 1047 ve 1246 cm^{-1} pikleri SO_3 gruplarının simetrik gerilme titreşimlerine atfedilmektedir (Ali ve diğ., 2008). LiTf-$LiBF_4$ karışımında ise BF_4^- anyonuna ait simetrik titreşimler 752 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir(Prabakaran ve Manimuthu, 2016). Bu katkılar, polimer matrisle güçlü etkileşimler oluşturarak amorf yapı oranını artırmıştır.

Bir diğer çalışmada, PVdF-HFP ve PMMA polimer harman yapısına farklı oranlarda (ağırlıkça %30 ve %46,25) EC katkılanarak elde edilen PE filmlerin FTIR analizi grafikleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Bu PE filmlerde lityum tuzları olarak LiTf ve çift lityum tuzu (LiTf-$LiBF_4$) kullanılmıştır. Karşılaştırmalı olarak incelenen filmlerin yapısı üzerinde EC ve lityum tuzlarının etkileri kapsamlı bir şekilde tartışılmıştır.

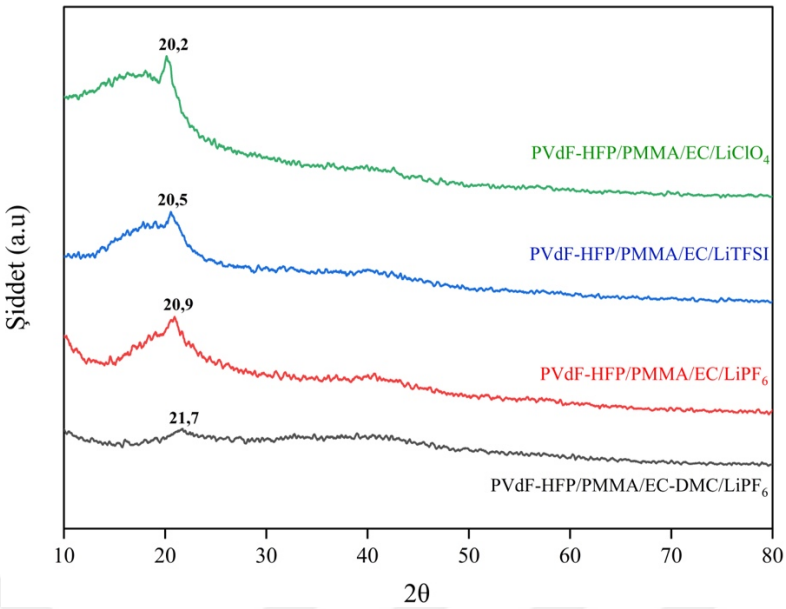


Şekil 4.25: Farklı oranlarda kullanılan EC ile hazırlanan PE filmlerin FTIR grafiği.

Şekil 4.25'ten görüleceği üzere EC oranının %46,25'ten %30'a düşürülmesi durumunda FTIR piklerinin hemen hemen aynı olduğu ve piklerin şiddetlerinde de önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Buna göre, analog tuzları içeren benzer PE filmlere göre LiTf'nin karakteristik pikleri olan 1207 ve 1237 cm^{-1} CF_3 gruplarının asimetrik gerilme titreşimi, 1047 ve 1246 cm^{-1} pikleri SO_3 gruplarının simetrik gerilme titreşimleri saptanmıştır (Ali ve diğ., 2008). LiTf-$LiBF_4$ karışımında ise BF_4^- anyonuna ait simetrik titreşimler 752 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir(Prabakaran ve Manimuthu, 2016). Bu durum farklı oranlarda PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf ve PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$ filmlerinin FTIR spektrumların oldukça benzer olduğu ve tuz varlığının spektrumlarda açıkça görüldüğü sonucuna ulaşılmıştır.

4.2.2. XRD Analizi Bulguları

Tez kapsamında, polimer harman matrislere plastikleştirici olarak EC ve ticari ürün olan EC-DMC ile çeşitli lityum tuzlarının ilavesiyle hazırlanan GPE filmlerin kristalin ve amorf yapıların belirlenmesi ve çeşitli lityum tuzlarının etkilerini değerlendirmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafik karşılaştırmalı olarak Şekil 4.26'da sunulmuştur.

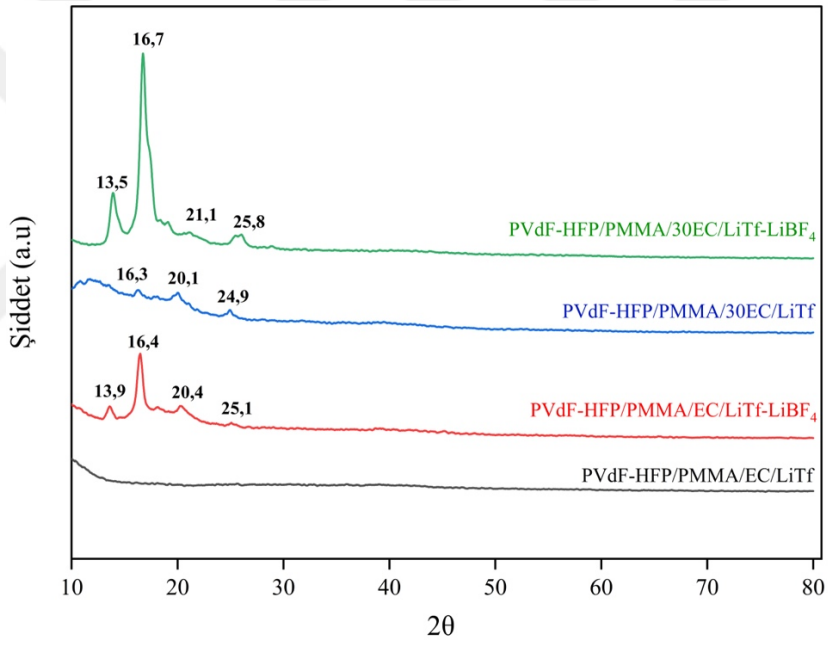


Şekil 4.26: PVdF-HFP/PMMA harmanına plastikleştirici ve çeşitli lityum tuzlarının katkılanması ile hazırlanan filmlerin XRD grafiği.

Şekil 4.26 incelendiğinde, tüm GPE ürünlerde PVdF-HFP'nin β-fazına karşılık gelen karakteristik piklerin minimal farklarla değişik açılarda gözlendiği belirlenmiştir. Plastikleştirici olarak EC ve ticari EC-DMC eklenmesiyle birlikte β-fazına ait 2θ açılarında belirgin kaymalar meydana gelmiş olup, bu durum polimer matris içindeki iyonik etkileşimlerin ve amorf faz artışının bir göstergesidir. $LiClO_4$, LiTFSI ve $LiPF_6$ içeren filmlerin kristalin faz şiddetleri farklılık göstermekte olup, kullanılan lityum tuzunun anyon türüne bağlı olarak kristal yapıdaki değişimler gözlenmektedir. Bunun yanı sıra, PVdF-HFP filmi için α-fazına karşılık gelen 2θ=17,5° ve 2θ=25,5°'deki pikler ile 2θ=38,7°'de görülen γ-fazı piki şiddetlerinin belirginliği oldukça düşerek filmlerin amorf yapısının artışını desteklemektedir. PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ GPE filminde kristalin β-fazı temsil eden 2θ=20,2°'deki pik belirgin şekilde korunmuş olup, pik genişliği nispeten düşük kalmıştır. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTFSI ürününde ise, β-faz piki 20,5°'ye hafif bir kayma göstermiş olup, pik şiddeti de azalma göstermiştir. Bu pik kayması ve şiddet değişimi, LiTFSI'nin daha güçlü iyon-polimer etkileşimleri nedeniyle kristalin fazın azalarak amorf fazın arttığını göstermektedir. PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ GPE filminde ise β-fazına ait pikin 2θ=20,9°'ye kaydığı ve pik genişliğinin belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç, $LiPF_6$'ın polimer matrisi ile daha güçlü etkileşime girerek PVdF-HFP'nin kristal fazlarını bozduğunu ve amorf yapı içeriğini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ ürününde β-fazı temsil eden pikin 2θ=21,7°'ye kaydığı tespit edilmiş olup bu

kayma ve genişleme, EC-DMC karışımının PVdF-HFP matrisini daha fazla amorf hale getirdiğini ve polimer zincirleri arasındaki düzenli yapıyı büyük ölçüde bozduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen XRD sonuçları, plastikleştirici kullanımının ve lityum tuzunun anyon türünün, GPE filmlerinin kristal yapı oluşumları üzerinde önemli etkiler yarattığını göstermektedir. Plastikleştirici eklenmesiyle, kristalin yapıların belirgin şekilde değiştiği, özellikle EC-DMC içeren GPE filmin kristaliniteyi daha fazla azaltarak amorf faz oranını artırdığı saptanmıştır.

Bir diğer çalışmada, PVdF-HFP/PMMA polimer matrisine farklı oranlarda EC ve çift lityum tuzu (LiTf-$LiBF_4$) eklenerek hazırlanan GPE filmlerinin kristal yapılarını karşılaştırmalı olarak incelemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiş olup Şekil 4.27'de sunulmuştur.



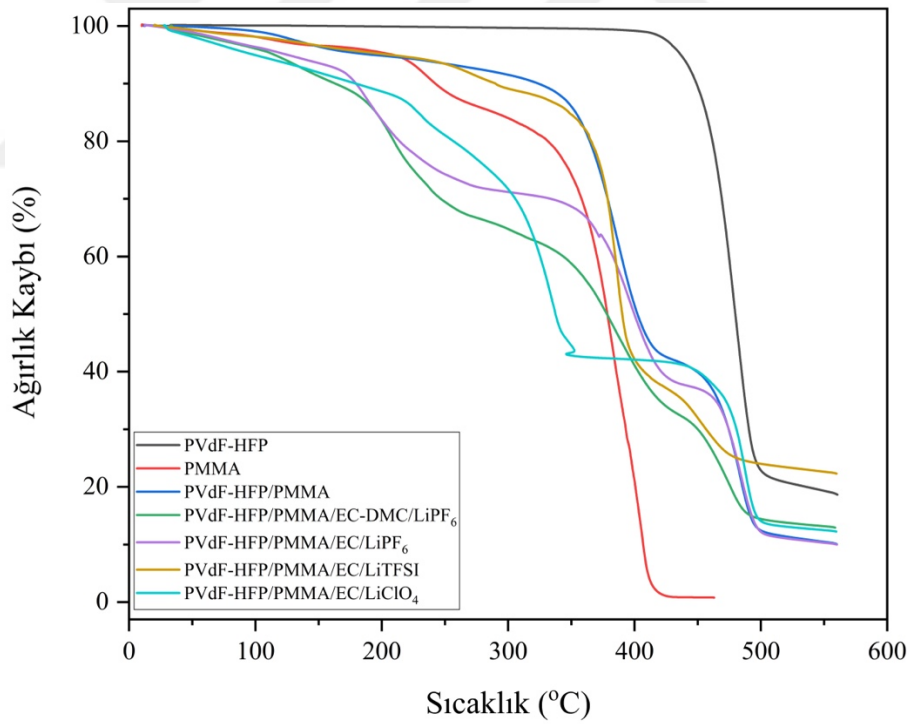
Şekil 4.27: PVdF-HFP/PMMA harmanına farklı oranlarda EC, LiTf ve LiTf-$LiBF_4$ katkılanması ile hazırlanan filmlerin XRD grafiği.

Genel olarak, PVdF-HFP/PMMA harman yapısındaki EC oranının kütlece %30'dan %46,25'e çıkarılmasıyla elde edilen GPE filmlerin kristalin fazlarının önemli ölçüde azalarak filmlerin amorflaştığı Şekil 4.27'den belirlenmiştir. Bu durum, EC'nin yüksek konsantrasyonda olması nedeniyle polimer zincirleri arasındaki boşlukların artarak amorf fazın baskın hale geldiğini göstermektedir. PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ filminde, $LiBF_4$'ın kristal pikleri 2θ=13,5°-16,7°-25,8° açılarında belirgin olarak tespit edilebilmektedir(Prabakaran ve Manimuthu, 2016). Bu filmin EC oranının %46,25'e arttırılmasıyla $LiBF_4$'ın kristal pikleri 2θ=13,9°-16,4°-25,1° açılarında şiddetleri azalmış olarak saptanmaktadır. PVdF-HFP'nin β-

fazına ait pikin %46,25 EC ve %7,5 LiTf içeren film haricinde 2θ=20,4°-21,1° arasında değiştiği görülmektedir. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf filminde β-fazına ait pikin görünmemesi ise bu GPE'nin analog olarak hazırlanan diğer filmlere kıyasla daha amorf bir yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular, EC ve lityum tuzu kombinasyonunun polimer elektrolitlerin kristalliği üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. EC oranının artmasıyla birlikte amorf fazda önemli bir artış gözlenirken, $LiBF_4$ içeren filmlerin kristalinitesini nispeten daha fazla koruduğu görülmüş olup özellikle LiTf içeren ürünlerde kristallik belirgin şekilde azalmıştır.

4.2.3. TGA Bulguları

Tez kapsamında, polimer harman matrislere EC ve çeşitli lityum tuzları ilavesiyle hazırlanan GPE filmlerin ısıl davranışlarını ve çeşitli lityum tuzlarının etkilerini değerlendirmek amacıyla TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafik karşılaştırmalı olarak Şekil 4.28'de gösterilmekte olup detaylı sonuçlar Tablo 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.28: PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları filmlerinin TGA grafiği.

PE'lerin hazırlanmasında polimer matrisler olarak kullanılan PVdF-HFP ve PMMA'nın ısıl bozunma davranışları da şekilde gösterilerek karşılaştırma yapılması imkanı sağlanmıştır. Bu kapsamda PVdF-HFP'nin net bir şekilde tek kademede bozunduğu ve bu bozunmanın 415°C civarında başlayarak 503°C'de sonlandığı tespit edilmiştir. PVdF-HFP 'nin 415°C'ye

kadar ağırlık kaybının sadece %1,6 olduğu tespit edilmiş olup bu filmin nem çekmediği değerlendirilmiştir. Polimer ana omurgasının bozunmaya başladığı sıcaklık 400°C'nin üzerinde olup 500°C civarında tek kademede bozunma gerçekleşmekte ve 560°C'de %18,7 bakiye bırakmaktadır. Buna karşın PMMA ise üç kademeli olarak bozunmakta olup ilk kademe yaklaşık 220°C'ye kadar düşük bir kütle kaybına tekabül etmektedir. Bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı yaklaşık %6 civarındadır. İkinci ağırlık kaybı ise 330°C civarında başlayıp (bu sıcaklıktaki ağırlık kaybı yaklaşık %20) 417°C'ye kadar devam etmekte ve %2 civarında bakiye kalmaktadır. Bu iki polimer matrisi kulanılarak hazırlanan harman yapılı filmlerin ise hem PVdF-HFP hem de PMMA esaslı ağırlık kayıplarını gösterdiği ve ısıl dayanım açısından bu iki polimerin arasında yer aldığı saptanmıştır. Buna göre 220°C'ye kadar yaklaşık %5,5 ağırlık kaybı varken 331°C'de ağırlık kaybı %10,7'ye tekabül etmektedir. Bir diğer bozunma kademesi 417°C ve 454°C aralığında gözlenmiş olup 560°C'de yaklaşık %10'luk bir bakiye bıraktığı belirlenmiştir. Bu sebeple harman yapılı filmin kullanılan polimer matrislerin bıraktığı bakiyelerinin de ortasında bir kalıntı gösterdiği bulunmuştur.

GPE'lerin hazırlanmasında formülasyona göre ağırlıkça %46,25 EC ve %7,5 oranında farklı anyonlara sahip lityum tuzları kullanılmakla birlikte hazırlanan bu filmlerin ısıl dayanımları incelenerek elde edilen sonuçlar Şekil 4.28 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Buna göre farklı anyonlara sahip lityum tuzlarını içeren GPE'lerin ısıl dayanım davranışları birbirlerine benzemekle birlikte, meydana gelme sıcaklıklarında farklılıklar bulunmaktadır. Ancak net olarak tuz ve EC içeren GPE'lerin ısıl dayanımlarının harman yapılı tuz ve EC içermeyen filmlerden daha düşük olduğu söylenebilmektedir. Bu durum beklenilmekle birlikte gerek EC gerekse lityum tuzlarının polimer matrisin kristalinitesini değiştirebileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı anyonlara sahip olan tuzların etkisi incelendiğinde ise LiTFSI içeren GPE'lerin daha yüksek ısıl dayanıma sahip olduğu değerlendirilmiştir. Buna göre; PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTFSI ürününde yaklaşık 300°C'ye kadar %10,6 ağırlık kaybı meydana gelirken 358°C'de başlayıp 406°C'de sonlanan bozunma sonucunda filmin toplam kütlesinin yaklaşık %60'ının uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bir diğer bozunma kademesi ise 440°C'de başlayarak 477°C'de sonlanmış ve ilgili filmin ağırlığının yaklaşık ¾'ünün kaybolduğu belirlenmiştir. Bu ürünün 560°C'deki bakiyesinin %22,3 olduğu gözlenmiş olup PVdF-HFP/PMMA'ya göre bakiyenin yüksek olmasının kullanılan inorganik tuz yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna karşın hazırlanan GPE'ler arasında en düşük ısıl dayanımı veren ürün ise ticari tuz karışımının kullanıldığı PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$

filmidir. Bu film 200°C'de ağrılığının %16,6'ini kaybederken kademeli olarak ağırlık kayıplarının devam ettiği ve 341°C'de başlayıp 442°C'de sonlanan bozunma kademesinde orijinal ağırlığının yaklaşık %70'ini kaybettiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklığın hemen ardından başlayan bir bozunma ile de kütle kaybı %85'lere ulaşmıştır. Ticari tuzun kullanıldığı PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ ürünün 560°C'deki bakiyesinin %13 olduğu belirlenmiştir.

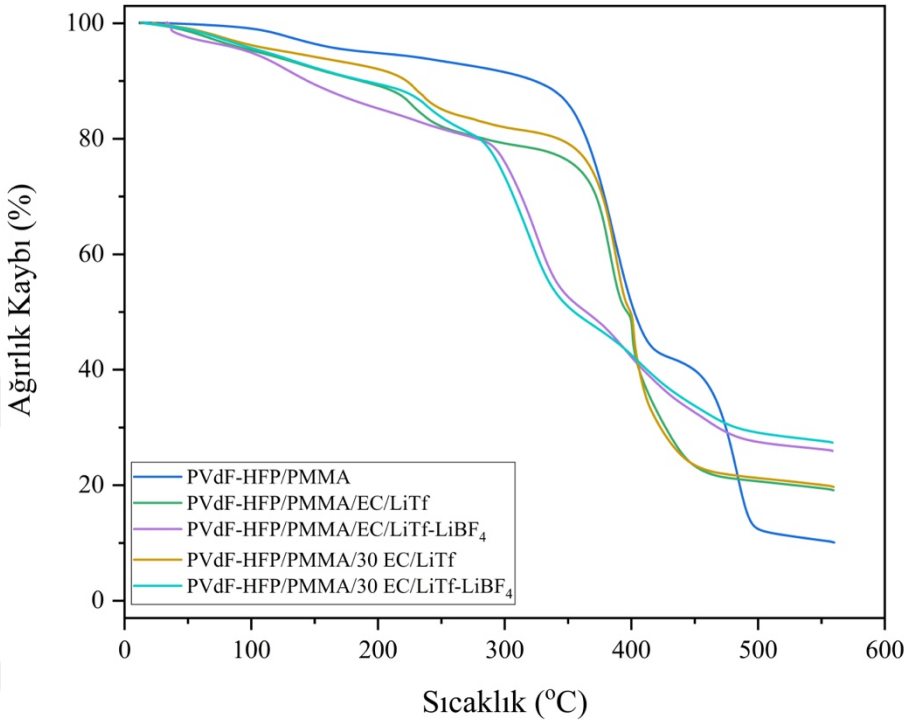
Tablo 4.2:PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları filmlerinin belirli sıcaklıklardaki bozunma yüzdeleri.

PE Filmler	T_1 (°C) (%kalan)	T_2 (°C) (%kalan)	T_{son} (°C) (%kalan)
PVdF-HFP	98,9	98,9	18,65
PMMA	95,3	81	0,8
PVdF-HFP/PMMA	94,5	41	10
PVdF-HFP/PMMA/ EC-DMC/$LiPF_6$	95,4	61	13
PVdF-HFP/PMMA/ EC/$LiPF_6$	95,8	70,4	10
PVdF-HFP/PMMA/ EC/LiTFSI	98,0	86,4	22,3
PVdF-HFP/PMMA/ EC/$LiClO_4$	87,3	41,5	12,3
PVdF-HFP/PMMA/ EC/LiTf	88,5	76,6	19,1
PVdF-HFP/PMMA/ EC/LiTf-$LiBF_4$	86,1	79,4	25,9

T_1 sıcaklığı 100-230°C aralığında, T_2 sıcaklığı 230-335°C ve T_{son} değeri PMMA için 461°C, diğer filmler için 560 °C olarak belirlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, PVdF-HFP ve PMMA polimer harman yapısına farklı oranlarda EC eklenmesinin ve LiTf esaslı tuz harmanlarının kullanılmasının ısıl bozunma davranışı üzerine etkilerini gözlenmiştir. Bu amaçla formülasyona göre ağırlıkça %46,25 oranında olan EC miktarı %30'a düşürülmüş, %7,5 oranında kullanılan LiTf ise %5-%2,5 LiTf-$LiBF_4$ şeklinde denenmiştir. Elde edilen TGA grafikleri Şekil 4.29'da sunulmuştur. Buna göre daha yüksek oranda EC kullanımının birinci kademe bozunmada daha yüksek ağırlık kaybına neden olduğu ve bu durumun daha fazla miktarda EC kullanımından kaynaklandığı belirlenmiştir. Örneğin, %46,25 EC/LiTf içeren filmin 200°C'de yaklaşık %10'u uzaklaşırken EC içeriğinin %30'a düşürülmesi durumunda yaklaşık %8'inin kaybolduğu belirlenmiştir. Söz konusu GPE'ler arasında $LiBF_4$ içeren ürünlerin kullanılan EC miktarından bağımsız olarak daha yüksek ısıl dayanıma sahip olduğu ve LiTf-$LiBF_4$ harmanı içeren GPE'lerin ise daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. LiTf içeren GPE'lerin çözücü, nem ve EC

kaynaklı kaybından sonra polimer zinciri bozunmasının 354°C civarında olduğu gözlemlenirken LiTf içeren ürünler için bu değerin daha düşük sıcaklığa (280°C) kaydığı saptanmıştır. Bu durumun EC kullanımından bağımsız olarak ikili tuz kombinasyonundan kaynaklandığı değerlendirilmiştir.



Şekil 4.29: Farklı oranlarda kullanılan EC ile hazırlanan PE filmlerin TGA grafiği.

Ayrıca Şekil 4.29'dan ve Tablo 4.3'ten görüleceği üzere yine kullanılan EC oranından bağımsız olarak ikili lityum tuzu kullanılması durumunda bakiye miktarlarının yaklaşık %20 seviyesinden %27,5 seviyesine yükseldiği belirlenmiştir. Bu durumun, $LiBF_4$ yapısındaki Bor'un ısıl bozunma süresi sonunda yüksek oranda Bor bakiyesi bırakmasıyla açıklanabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.3: Farklı oranlarda kullanılan EC ile hazırlanan PE filmlerin bozunma yüzdeleri.

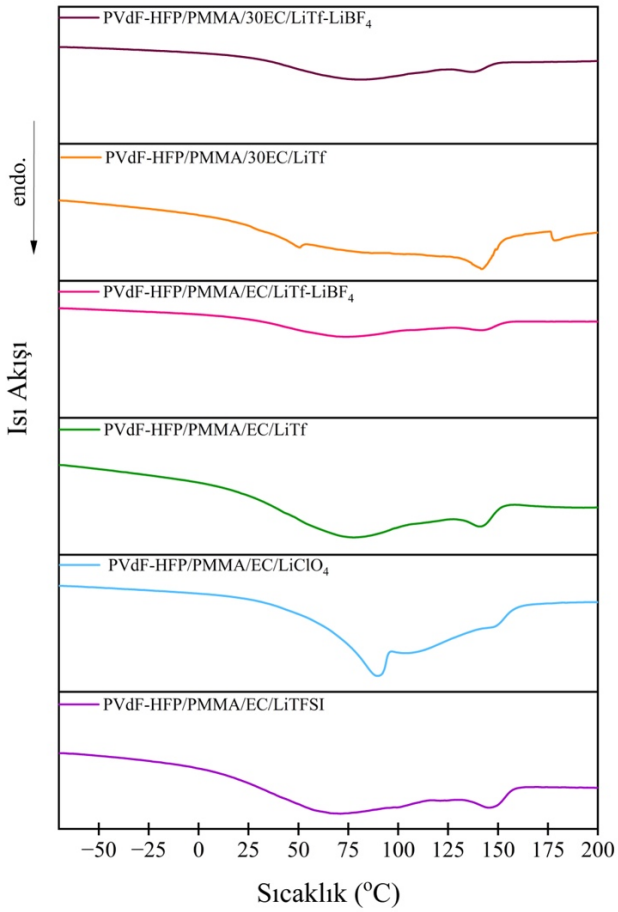
PE Filmler	T_1 (°C) (%kalan)	T_2 (°C) (%kalan)	T_{son} (°C) (%kalan)
PVdF-HFP/PMMA/ EC/LiTf	88,4	77,5	19,1
PVdF-HFP/PMMA/ EC/LiTf-$LiBF_4$	85,9	79,9	25,9
PVdF-HFP/PMMA/ 30EC/LiTf	91,4	80,2	19,7
PVdF-HFP/PMMA/ 30EC/LiTf-$LiBF_4$	89,9	80,5	27,5

T_1 sıcaklığı 180-210°C aralığında, T_2 sıcaklığı 270-350°C ve T_{son} değeri 560 °C olarak belirlenmiştir.

4.2.4. DSC Analizi Bulguları

PVdF-HFP/PMMA harmanına EC ve farklı lityum tuzları (LiTFSI, $LiClO_4$, LiTf ve $LiBF_4$) eklenerek hazırlanan GPE filmlerin DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.30'da sunulan DSC eğrileri, harman yapısına katkı maddelerinin etkilerini detaylı bir şekilde göstermekte ve her bir GPE filmin ısıl geçişleri üzerindeki etkilerini ortaya koymaktadır. Buna göre; iki farklı oranda EC içeren GPE filmler %7,5 oranında farklı anyonlara sahip lityum tuzları içerecek şekilde hazırlanmıştır. Yüksek oranda EC içeren GPE filmlerin DSC termogramları incelendiğinde PVdF-HFP'nin kristalin erime pikine atfedilen 140°C civarındaki endotermik pikin 141-148°C aralığında omuz veya küçük pik halinde gözüktüğü belirlenmiştir. Örneğin; lityum tuzu olarak trifilat anyonu barındıran LiTf kullanıldığında 141°C'de omuz gözükürken, LiTf ve $LiBF_4$ ikili tuz karışımı kullanıldığında yine aynı sıcaklıkta fakat bu sefer belirgin bir pik gözlenmiştir. İlgili filmlerin 45-50°C'de yaygın bir plato şeklinde endotermik oluşumu gözlenirken bunun daha önce de belirtildiği şekilde PVdF-HFP'nin kristal faz değişimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, bazı çalışmalar 50°C civarındaki bu piki PVdF-HFP'den kaynaklanan camsı geçiş sıcaklığı olarak değerlendirse bile, çalışmaların önemli bir kısmı 50-65°C aralığında bu polimer için kristal faz değişimlerine bağlı bir pik oluşumu olduğunu bildirmektedir(Polat, 2020). Bununla birlikte, ilgili filmlerin %46,25 gibi oldukça yüksek EC içermesi ve bunun da plastifiyan özellik göstererek filmin ısıl geçiş sıcaklığını düşürmesi beklentisi olsa dahi yapılan DSC analizi ve detaylı incelemede 0°C'nin altında T_g'ye atfedilebilecek bir pik gözlenmemekle birlikte biraz önce bahsedilen ve yaklaşık 50°C civarında olan kristal faz değişimleri pikinin öncesinde net olmasa da 20-30°C aralığında bir hal değişimi olduğu değerlendirilmiştir. Tezin ilgili analizlerinde PVdF-HFP/PMMA'dan hazırlanan tuz içermeyen harman filmin T_g değeri (46°C)

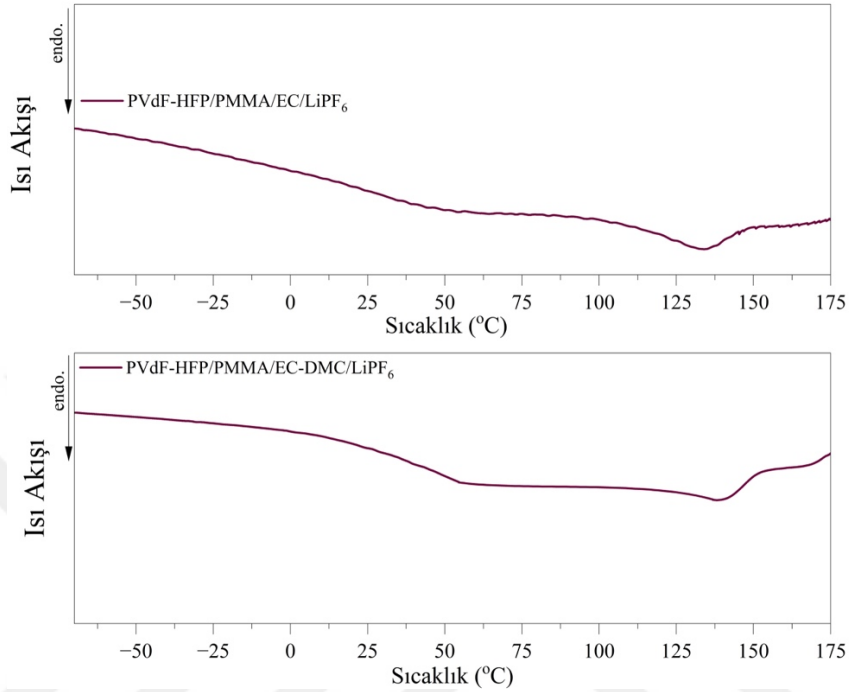
dikkate alındığında EC varlığının belli bir miktar moleküler hareketliliği arttırdığı DSC analizlerinden de desteklenmiştir.



Şekil 4.30: PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum Tuzları filmlerinin DSC grafiği.

GPE filmlerin hazırlanmasında EC miktarının %30'a düşürülmesi durumunda LiTf tuzunun kullanıldığı filmin harmandaki PVdF-HFP'nin kristalin bölgelerinin erime sıcaklığına atfedilen endotermik pikin 142°C'de şiddeti kaybolmuş bir şekilde gözlenirken; LiTf-$LiBF_4$ kullanımı durumunda T_m'nin daha belirgin bir pik halinde 138°C'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durum LiTf'nin polimer matrisle etkileşimine bağlı olarak zincirsel yapıdaki kristalin bölgeleri bozduğu ve ilgili kristalin bölgelere tekabül eden pikin şiddetinin azalarak omuz haline dönüştüğünü göstermektedir. %30 oranında EC kullanılarak hazırlanan bu GPE filmlerin PVdF-HFP yapısının kristalin faz geçiş sıcaklıklarının 50°C civarında olduğu gözlenmiş olup T_g'ye atfedilebilecek oluşumların 25-30°C aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Hazırlanan filmler, kullanılan tuz türüne ve EC miktarına bağlı olarak değerlendirilecek olursa, EC ilave miktarının T_g sıcaklığı üzerine etkisinin az olduğu ve bu serideki tüm filmler için ilgili sıcaklıkların 20-30°C olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan

lityum tuzunun farklılığına bağlı olarak PVdF-HFP yapısına atfedilen kristalin pikin belirgin veya omuz halinde olmasına etki ettiği, dolayısıyla polimer matris ile etkileşimleri sonucu olarak kristalinite miktarının değişkenlik gösterdiği saptanmıştır.



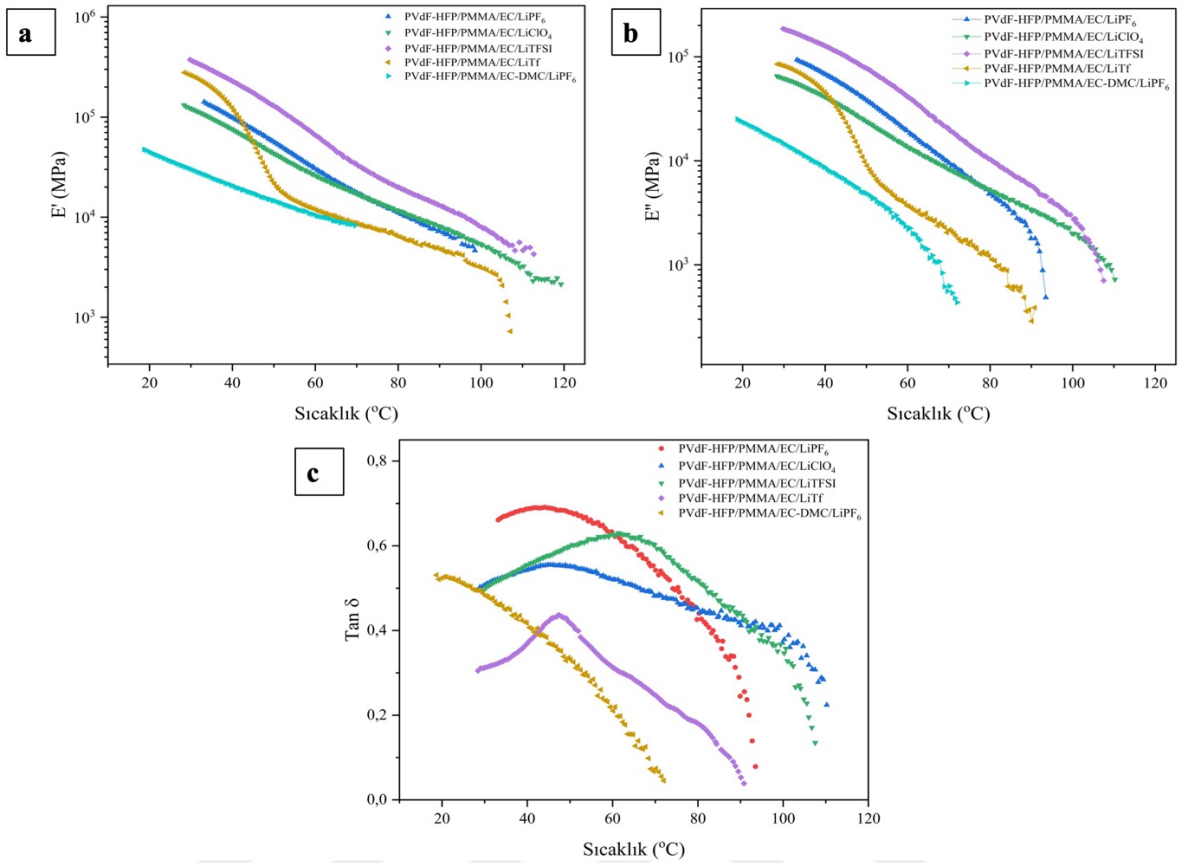
Şekil 4.31: PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filmlerinin DSC grafiği.

$LiPF_6$ içeren GPE filmlerin iletkenlik sonuçları üstün olup, özellikle bu filmlerin DSC'leri kullanılan plastifiyan türüne bağlı olarak Şekil 4.31'de incelenmiştir. Bu kapsamda, plastifiyan olarak EC ve ticari EC-DMC %46,25 oranında kullanılarak $LiPF_6$ varlığında filmler hazırlanmıştır. Buna göre; polimer harman yapısındaki PVdF-HFP'nin kristal erime piki olarak değerlendirilen piklerin 135-140°C aralığında şiddeti azalmış bir şekilde gözlenmiştir. Filmlerde sadece $LiPF_6$ içeren örneğin T_g'si görece daha belirgin olup diğer lityum tuzlarına benzer şekilde 47°C olarak belirlenmiştir. Ticari plastifiyanın kullanıldığı filmin ise T_g'sinin net olmadığı ancak DMA analizi sonucunda tanδ-sıcaklık grafiğinde gözlenen maksimum pikin bulunduğu 19,3°C'nin altında olabileceği düşünülmektedir.

4.2.5. DMA Bulguları

Tez çalışmasında PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum tuzlarından hazırlanan filmlerin depolanan modül (E′), kayıp modül (E″) ve tanδ değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak DMA cihazında incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.32'de gösterilmiştir. Öncelikle depolama modülünün sıcaklığa bağlı değişimini gösteren Şekil 4.32a grafiği incelendiğinde, LiTf tuzu

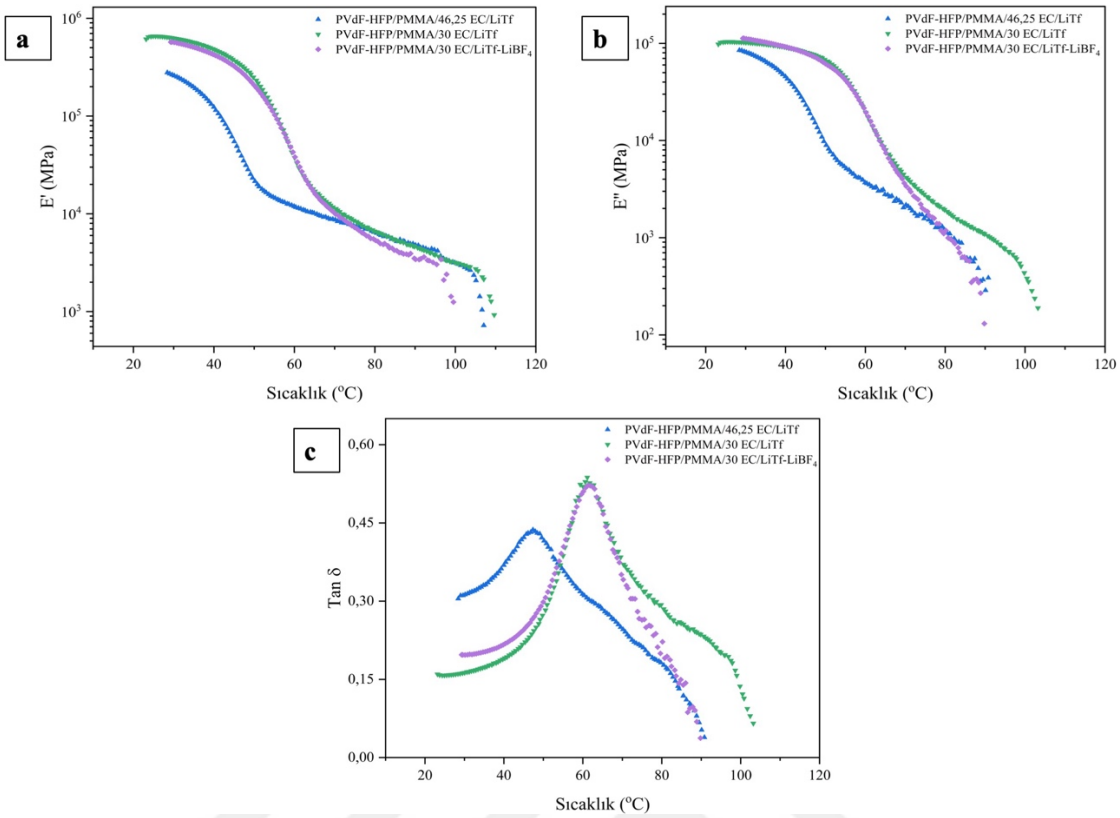
içeren GPE film dışında benzer davranışı gösterdiği ve tuz türünden bağımsız olarak depolama modülünün sıcaklıkla çok belirgin oranda düştüğü, hatta sıvı forma geçmeye başladığı şeklinde değerlendirilmiştir. Söz konusu GPE filmlerin E′ değerleri son derece düşük olup 40°C'de kullanılan tuzun anyon çapına ve polimer matrisle etkileşimine bağlı olarak E′ değerinin 226 kPa ile 20,3 kPa arasında değiştiği tespit edilmiştir. Depolama modülünün kPa seviyesinde olması polimerik sistemler için oldukça düşük olup bu durumun ana nedeninin ağırlıkça %46,25 oranında EC kullanımından kaynaklandığı ve EC'ın bu tür polimerik sistemlerde plastifiyan etkisine bağlı olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca Şekil 4.32a'da pillerin elektrolit sistemleri için hazırlanmış ticari EC-DMC $LiPF_6$ karşımı kullanıldığında E′ değerinin 40°C'de en düşük olduğu ve 20,3 kPa seviyesinde gerçekleştiği saptanmıştır. Bu durum ticari plastifiyan karışımını polimer segmentlerinin hareketliliğini önemli oranda arttırdığı ve dolayısıyla uygulama üzerinde iyonların hareketine imkân sağlarken mekanik özelliklerde de esneklik ve gevşemeye neden olduğu belirlenmiştir. Kullanılan lityum tuzunun anyon çapına bağlı olarak, özellikle TFSI anyonunun görece biraz daha yüksek E′ değerine neden olduğu ve bunun da TFSI anyon çapının 0,79 nm olmasına bağlı olarak ayrışma kuvvetinin daha yüksek olması ve harman yapı ile etkileşiminin daha gelişmiş olmasına atfedilebileceği düşünülmektedir. İlgili E′ eğrileri arasında Tf içeren lityum tuzunun başlangıçta E′ değeri yüksek olmasına rağmen sıcaklığa bağlı olarak bu değerin çok belirgin halde düştüğü ve 100°C'nin ötesinde tamamen akışkan hale gelmiş olabileceği öngörülmüştür. EC ve farklı lityum tuzlarını içeren GPE filmlerin E″ değerleri Şekil 4.32b'den incelenecek olursa, Şekil 4.32a'da gösterilen E′ değişimine benzer trendde farklanmaların olduğu belirlenmiş olup, tüm filmlerde EC varlığına bağlı olarak daha rahat hareket edebilen, bağlar etrafında dönebilen ve kauçuğumsu bir yapı geliştiğinden kayıp modüllerinde kPa seviyelerinde ve birbirine benzer şekilde davrandığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.32: PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum tuzları filmlerinin a) depolanan modül (E′)-sıcaklık b) kayıp modül (E″)-sıcaklık c) PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/ EC/Lityum Tuzları filmlerinin tanδ-sıcaklık grafikleri.

%46,25 EC ve %7,5 lityum tuzları içeren GPE filmlerin tanδ değerleri DMA analizlerinden elde edilmiş ve Şekil 4.32c'de gösterilmiştir. Buna göre; $LiPF_6$, $LiClO_4$ ve LiTf içeren GPE filmlerin tanδ-sıcaklık eğrilerinde keskinlikleri değişse bile benzer noktalarda belirgin pikler gözlenmektedir. tanδ grafiğindeki pik noktaları malzemedeki α-relaksasyonu, diğer bir ifadeyle T_g sıcaklığına atfedildiğinden bu tuzları içeren GPE filmlerin Tg sıcaklıklarının 40°C'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Buna karşın ticari plastifiyan olarak EC-DMC ve $LiPF_6$ kullanıldığında camsı geçiş sıcaklığına atfedilen pikin grafikte sola kaydığı, diğer bir ifadeyle düşüş göstererek 19,3°C olarak belirlenmiştir. Bu durum, söz konusu ticari plastifiyan ve tuz karışımının polimerin zincirsel hareketliliğini önemli oranda arttırması ve T_g'yi düşürmesi şeklinde yorumlanmıştır. Diğer taraftan, bu filmler arasında en yüksek sıcaklıkta pik veren film LiTFSI içeren GPE film olup, yukarıda belirtildiği şekilde yüksek ayrışma kuvvetine sahip TFSI anyonunun polimer matrisle etkileşiminin daha yüksek olmasına atfedilebileceği düşünülmektedir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen GPE filmlerin diğer bir serisinde harman polimere farklı oranda EC ilavesinin yanı sıra LiTf ve LiTf-$LiBF_4$'ün ortak olarak kullanıldığı durumlarda hazırlanan GPE filmlerin E′, E″ ve tanδ grafikleri oluşturularak Şekil 4.33'te sunulmuştur. Buna göre; sıcaklığın fonksiyonu olarak E′ değerlerinin değişkenlik gösterdiği ve 100°C'de filmlerin E′ değerlerinin oldukça düşerek 1,2 ile 3 kPa arasında yer aldığı tespit edilmiştir. Aynı filmlerin 40°C'deki E′ değerleri karşılaştırılacak olursa, %46,25 oranında EC ve %7,5 LiTf içeren filmin depolama modülü 123,7 kPa iken, EC oranının %30'a düşürülmesi durumunda söz konusu değerin LiTf veya LiTf-$LiBF_4$ kullanımına bağlı olarak sırasıyla 477,6 kPa ve 417,7 kPa olduğu saptanmıştır. Bu durum DMA analizleri kısımlarında açıklandığı üzere, EC'ın polimer matris için plastifiyan olarak davrandığı ve artan plastifiyan miktarına bağlı olarak beklendiği üzere polimer zincirlerinin hareketliliğini arttırdığı, dolayısıyla polimer zincirleri birbiri üzerinden daha rahat kayarak hareket etmesine olanak sağladığından E′ değerinin belirgin biçimde düştüğü saptanmıştır. Diğer taraftan, belli bir sıcaklığın ötesinde E′ değerindeki keskin düşüşte zaten sıcaklıkla düşme eğiliminde olan E′ değerinin uygulanan plastifiyan varlığıyla daha da azaldığını göstermiştir.



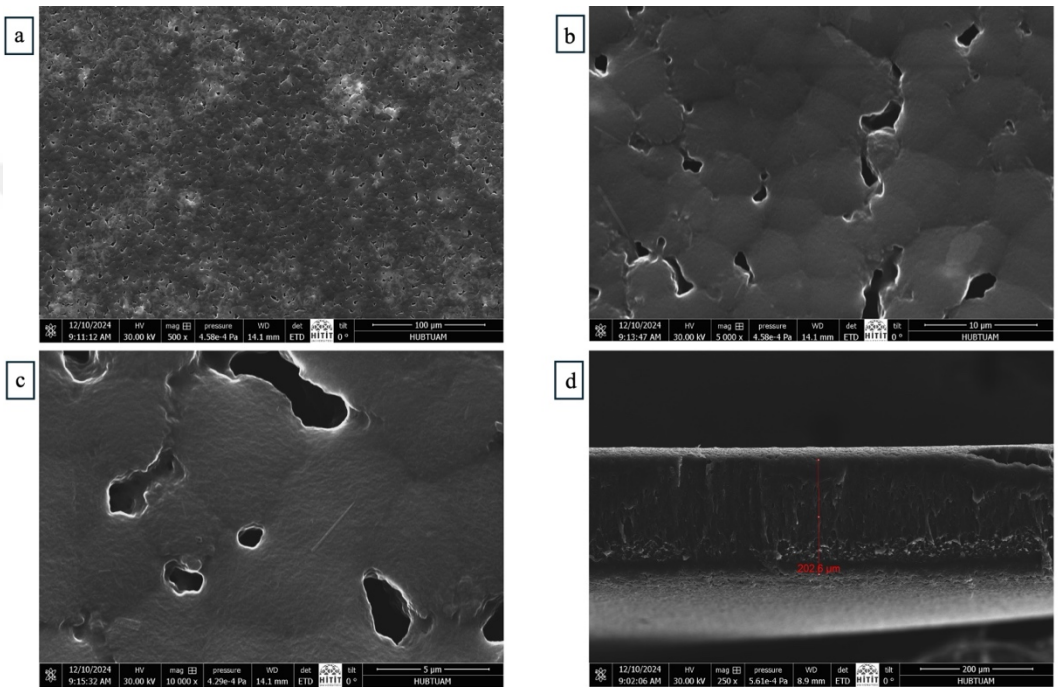
Şekil 4.33: PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak farklı oranlarda EC içeren PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf ve PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$ filmlerinin depolanan modül (E′)-sıcaklık, b) kayıp modül (E″)-sıcaklık c) tanδ-sıcaklık grafikleri.

Şekil 4.33b'de hazırlanan yeni seri GPE filmlerin mekanik enerjiyi zincirler arası hareket ederek polimer matrisi içerisinde dağıtabilme yeteneğinin bir yansıması olarak kabul edilen E″değerleri sıcaklığa bağlı olarak irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda, 40°C'deki E″ değerleri %46,25 oranında EC içeren LiTf ürünü için 45,7 kPa iken, %30 EC ve LiTf içeren film için aynı sıcaklıkta 92,9 kPa olarak bulunmuştur. Aslında yüksek oranda EC içeren GPE filmin kayıp modül değerinin daha yüksek olması beklenilse dahi kullanılan plastifiyan miktarının yüksek olmasına bağlı olarak filmlerin belli sıcaklık ve üzerinde E″ değerlerinin benzer davrandığını söylemek daha doğru olacaktır.

İlgili filmlerin Şekil 4.33c'de verilen tanδ-sıcaklık eğrileri karşılaştırıldığında, maksimum pik noktası yüksek oranda EC içeren GPE filmlerin 47,3°C iken daha düşük oranda plastifiyan içeren GPE filmlerin ise LiTf tuzunun tekli veya ikili kullanımından bağımsız olarak 61,8°C olarak bulunmuştur. Bu sonuç, yukarıda da ifade edildiği gibi doğrudan kullanılan plastifiyan miktarının polimer zincirleri hareketlendirme kabiliyetine bağlı olarak değerlendirilmiştir.

4.2.6. SEM Analizi Bulguları

PVdF-HFP ve PMMA harman polimer matrisi içerisine plastikleştirici olarak EC-DMC ve lityum tuzu olarak %7,5 $LiPF_6$ katkılanarak oluşturulan GPE filminin yüzey ve kesit morfolojisi SEM ile analiz edilmiş olup, elde edilen görüntüler Şekil 4.34'te sunulmaktadır. Film yüzeyine ilişkin özellikleri belirlemek amacıyla 500x, 5000x ve 10.000x büyütme oranlarında analizler gerçekleştirilmiş, ayrıca kesit görüntüsü (250x) üzerinden film kalınlığı da belirlenmiştir.

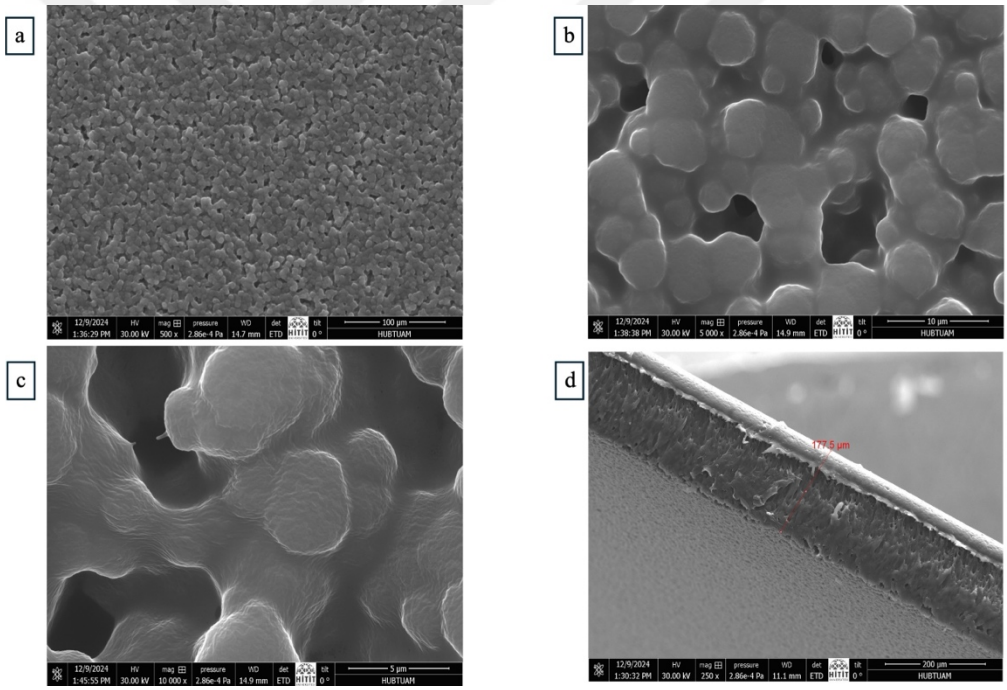


Şekil 4.34: PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ harman GPE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Şekil 4.34(a) incelendiğinde, PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ GPE filminin yüzeyinin geniş çapta ve oldukça gözenekli bir morfoloji sergilediği gözlenmiştir. Plastikleştirici olarak EC-DMC'nin kullanılması, polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacim oluşmasına katkı sağlamış olup, bu durumun filmde gözenekli bir yapı oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir. PALS analizleri de bu açıklamayı destekler nitelikte olup ilgili film için τ_3 değerinin 2,65 ns olması boşluklu bir yapı olduğu şeklinde değerlendirilmektedir. Şekil 4.34(b) ve (c) görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde düzensiz şekilde dağılmış gözeneklerin belirgin hale geldiği görülmektedir. Özellikle 5.000x ve 10.000x büyütme oranlarında incelenen yüzey morfolojisi, polimer-elektrolit matrisinde gözeneklerin birleşerek daha büyük boşluklar oluşturduğunu ve bu yapıların iyonik katkıların yapıya hapsolması açısından önemli

olduğunu ortaya koymaktadır. Bu tip gözenekli yapılar elektrolit çözeltisinin polimer matrise daha iyi tutunmasını sağlayarak iyon taşınımına katkı sağlayabilmekte olup, fazla gözenekli yapının mekanik dayanım üzerinde olumsuz etkiler oluşturabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır. Şekil 4.34(d) kesit görüntüsü incelendiğinde, filmin yaklaşık 202,6 µm kalınlığında olduğu tespit edilmiştir

Plastikleştiricinin etkisini araştırmak PVdF-HFP ve PMMA harman polimer matrisi içerisine plastikleştirici olarak EC ve lityum tuzu olarak %7,5 $LiPF_6$ katkılanarak oluşturulan GPE filminin yüzey ve kesit morfolojisi SEM ile analiz edilmiş olup, elde edilen görüntüler Şekil 4.35'te sunulmaktadır. Film yüzeyine ilişkin özellikleri belirlemek amacıyla 500x, 5000x ve 10.000x büyütme ölçeklerinde analizler gerçekleştirilmiş, ayrıca kesit görüntüsü (250x) üzerinden film kalınlığı da belirlenmiştir.

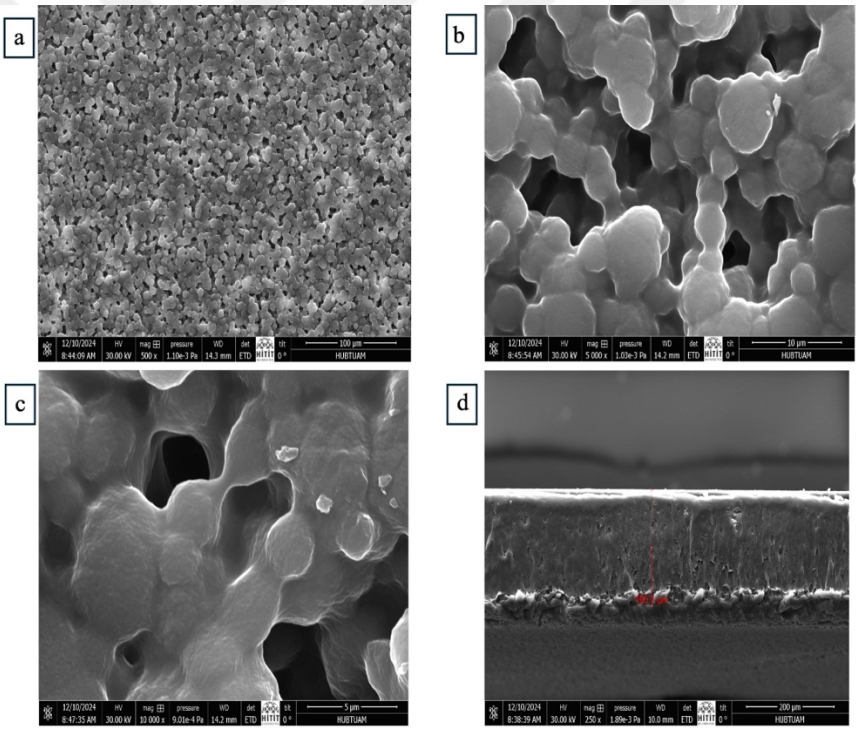


Şekil 4.35: PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Şekil 4.35(a) incelendiğinde, GPE filminin yüzeyinin gözenekli ve heterojen bir morfoloji sergilediği gözlemlenmiştir. Şekil 4.35(b) ve (c) görüntüleri incelendiğinde, yüzeyde geniş gözenekler ve belirgin parçacıkların oluştuğu görülmektedir. Plastikleştirici olarak EC'nin kullanımı, polimer zincirleri arasında serbest hacim oluşmasına katkı sağlamış olup, bu durum filmde gözenekli bir yapı oluşmasına neden olmuştur. Bu tür gözenekli yapılar daha önce de belirtildiği şekilde elektrolit çözeltisinin polimer matrise daha iyi hapsolmasını sağlayarak iyon

taşınımı için uygun kanallar meydana getirebilmektedir. Şekil 4.35(d) kesit görüntüsü incelendiğinde, filmin yaklaşık 177,5 µm kalınlığında olduğu belirlenmiş olup kesitten düşük büyütme oranlarında herhangi bir boşluk gözükmezken büyütme yapıldığında bazı boşluklar dikkat çekmekte olup bu da EC'ın polimer matris için plastikleştirici etkisinin bir yansıması olarak değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP ve PMMA harman polimer matrisi içerisine plastikleştirici olarak EC ve lityum tuzu olarak %7,5 LiTFSI katkılanarak oluşturulan GPE filminin yüzey ve kesit morfolojisi SEM ile analiz edilmiş olup, elde edilen görüntüler Şekil 4.36'da sunulmaktadır. Film yüzeyine ilişkin özellikleri belirlemek amacıyla 500x, 5000x ve 10.000x büyütme oranlarında analizler gerçekleştirilmiş, ayrıca kesit görüntüsü (250x) üzerinden film kalınlığı da belirlenmiştir.

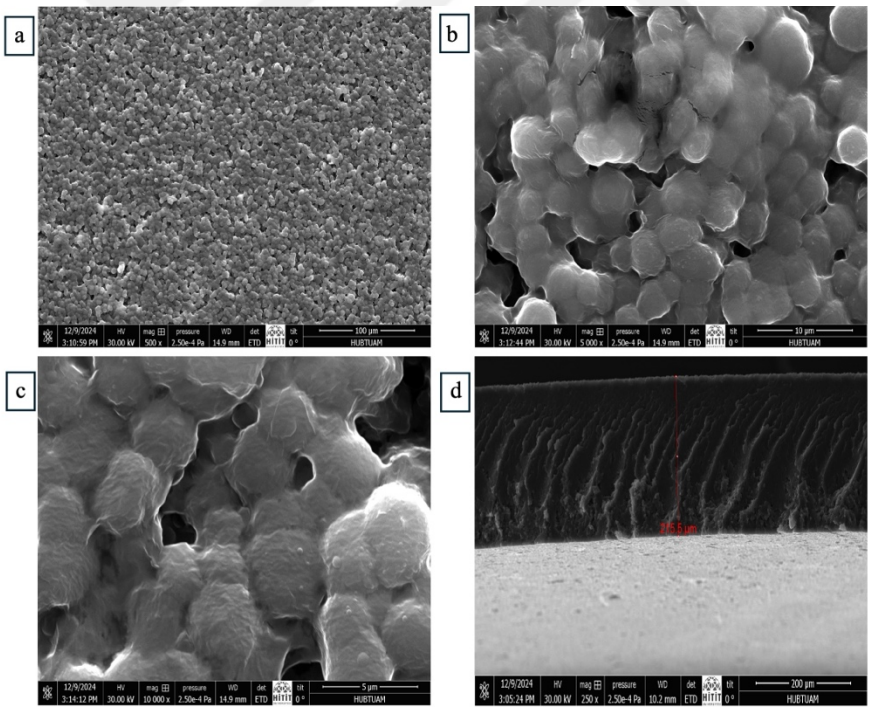


Şekil 4.36:PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTFSI harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Şekil 4.36(a) görüntüsü incelendiğinde, PVdF-HFP'nin morfolojik yapısından kaynaklanan küresel yapılar ve PMMA ile tuzun varlığına atfedilen beyaz kısımlar dikkat çekmektedir. Ayrıca yüzey morfolojisinin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmekte olup yüzeydeki gözeneklerin düzenli bir dağılım sergilediği ve birbirine bağlı yapı oluşturduğu görülmektedir. Bu tür gözenek yapılarının, elektrolit tutulmasını artırarak iyon

taşınımına uygun yollar oluşturabileceği düşünülmektedir. Şekil 4.36(b) ve (d) görüntülerinde yüzey yapısının daha detaylı incelenmesi sağlanmıştır. 5000x ve 10000x büyütme oranlarında yapılan analizler, büyük ve düzensiz gözeneklerin varlığını ortaya koymaktadır. LiTFSI katkılanması ile oluşan iyon-polimer etkileşimleri nedeniyle, polimer zincirleri arasındaki etkileşimin değiştiği ve bunun sonucunda gözeneklerin boyutlarının arttığı değerlendirilmektedir. Şekil 4.36(c) kesit görüntüsünde filmin toplam kalınlığının 195,1 µm olduğu belirlenmiştir.

Bir diğer analog GPE film, PVdF-HFP ve PMMA polimer matrisine plastikleştirici olarak EC ve lityum tuzu olarak kütlece %7,5 $LiClO_4$ katkılanarak hazırlanmış ve filmin yüzey ve kesit morfolojileri analiz edilerek elde edilen görüntüler Şekil 4.37'de sunulmaktadır. Film yüzeyinin ve iç yapısının incelenmesi amacıyla 500x, 5000x ve 10.000x büyütme oranlarında analizler gerçekleştirilmiş, ayrıca kesit görüntüsü (250x) üzerinden film kalınlığı da belirlenmiştir.

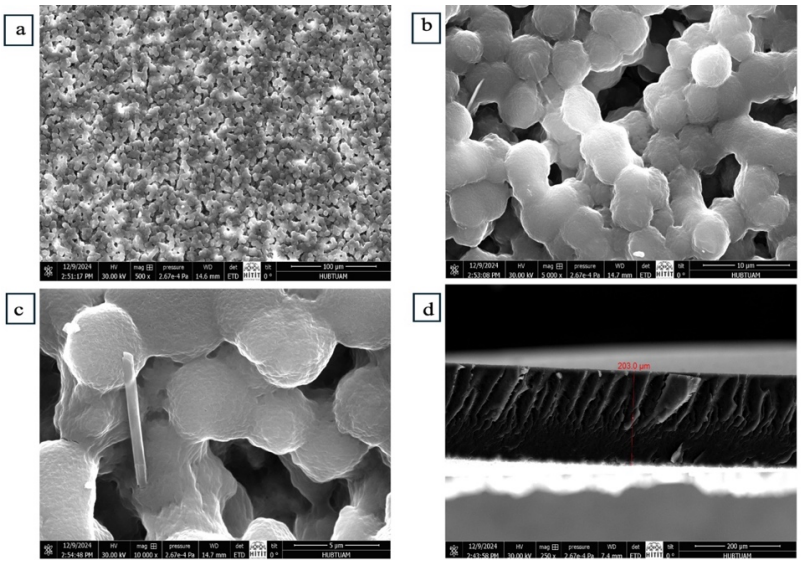


Şekil 4.37: PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ harman GPE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Şekil 4.37(a) görüntüsü, film yüzeyinin genel morfolojisini ortaya koymak amacıyla 500x büyütme oranında incelenmiştir. Bu görüntüye bakıldığında, PVdF-HFP'nin karakteristik morfolojik görüntüsü baskın olup, yüzeyde PMMA ve tuz yapılarına atfedilen açık renkli

kısımların varlığı harman filmin homojen bir şekilde elde edildiğini doğrulamaktadır. Ayrıca yüzeyin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve gözeneklerin nispeten homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Diğer GPE filmlerdeki gibi, polimer-elektrolit sistemine EC'nin eklenmesi, filmdeki poroziteyi belirgin hale gelmesine olanak sağlamakla birlikte, bu tür gözenekli yapıların elektrolit tutulumu ve iyon taşınımı açısından avantaj sağladığı bilinmektedir. Şekil 4.37(b) ve (c) görüntüleri, 5000x ve 10.000x büyütme oranlarında elde edilerek yüzeydeki mikro yapısal özelliklerin daha detaylı analiz edilmesini sağlamıştır. 5000x ve 10.000x büyütmeli görüntüde, polimer zincirleri tarafından oluşturulan bölgeler arasında gözeneklerin daha belirgin hale geldiği ve bu kısımların iyon iletkenliği için uygun kanallar oluşturabileceği değerlendirilmiştir. Şekil 4.37(d) görüntüsünde, polimer elektrolit filminin kesit görünümü verilmiş olup, film kalınlığının 215,5 µm olduğu belirlenmiştir. Kesit boyunca GPE'nin homojen ve yoğun bir yapıda olduğu dikkat çekmekte olup büyütme oranı arttırılsa dahi kesitteki gözenek görüntüsü LiTFSI içeren GPE filme göre daha düşük olduğu görülmüştür.

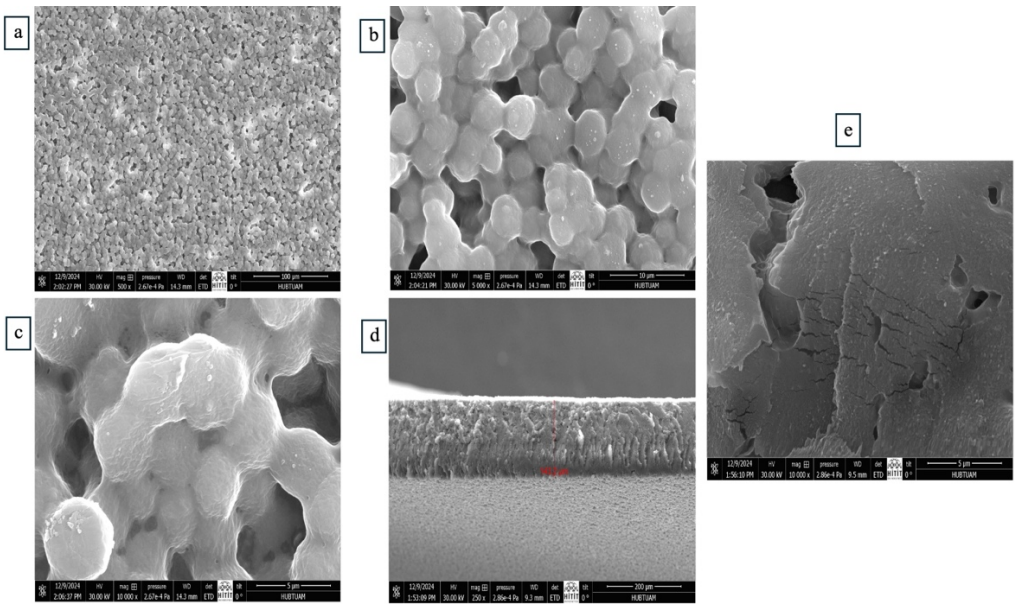
Diğer GPE film yapısı olan, PVdF-HFP ve PMMA polimer matrisine plastikleştirici olarak EC ve lityum tuzu olarak kütlece %7,5 LiTf katkılanarak hazırlanarak filmin yüzey ve kesit morfolojileri analiz edilmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 4.38'de verilmiştir. Film yüzeyinin ve kesitinin incelenmesi amacıyla 500x, 5000x ve 10.000x büyütme oranlarında analizler gerçekleştirilmiş, ayrıca kesit görüntüsü (250x) üzerinden film kalınlığı da belirlenmiştir.



Şekil 4.38: PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre, Şekil 4.38(a)'da film yüzeyinin genel morfolojisini ortaya koymak amacıyla 500x büyütme oranında inceleme gerçekleştirilmiştir. Bu görüntüde, PVdF-HFP'nin karakteristik küresel morfolojisinin yanı sıra bu kürelerin etrafında yüzeyde açık renkli alanların PMMA ve LiTf tuzunun dağılımını temsil ettiği ve filmin homojen bir harman yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.38(b) ve (c) görüntüleri, 5000x ve 10.000x büyütme oranlarında elde edilerek mikro yapısal özelliklerin daha detaylı analiz edilmesini sağlamıştır. Bu büyütmelerde, polimer zincirleri tarafından oluşturulan gözenekli bölgeler daha belirgin hale gelmiş ve gözeneklerin iyon taşınımı için uygun kanallar oluşturabileceği değerlendirilmiştir. Şekil 4.38(d)'de, LiTf içeren GPE filmin kesit görünümü sunulmuş ve film kalınlığı 203,0 µm olarak tespit edilmiştir. Kesit boyunca bu filmin homojen ve yoğun bir yapıda olduğu görülmektedir. PMMA'nın amorf faz olarak polimer matriste homojen bir şekilde dağıldığı ve faz ayrışmasının olmadığı belirlenmiş olup, gözenekli yapı kesitte de belirgin olarak gözlenmiştir. Özellikle homojen faz yapısının korunması ve faz ayrışmasının olmaması, iyon taşınımı için kanalların oluşturulmasına katkıda bulunmaktadır.

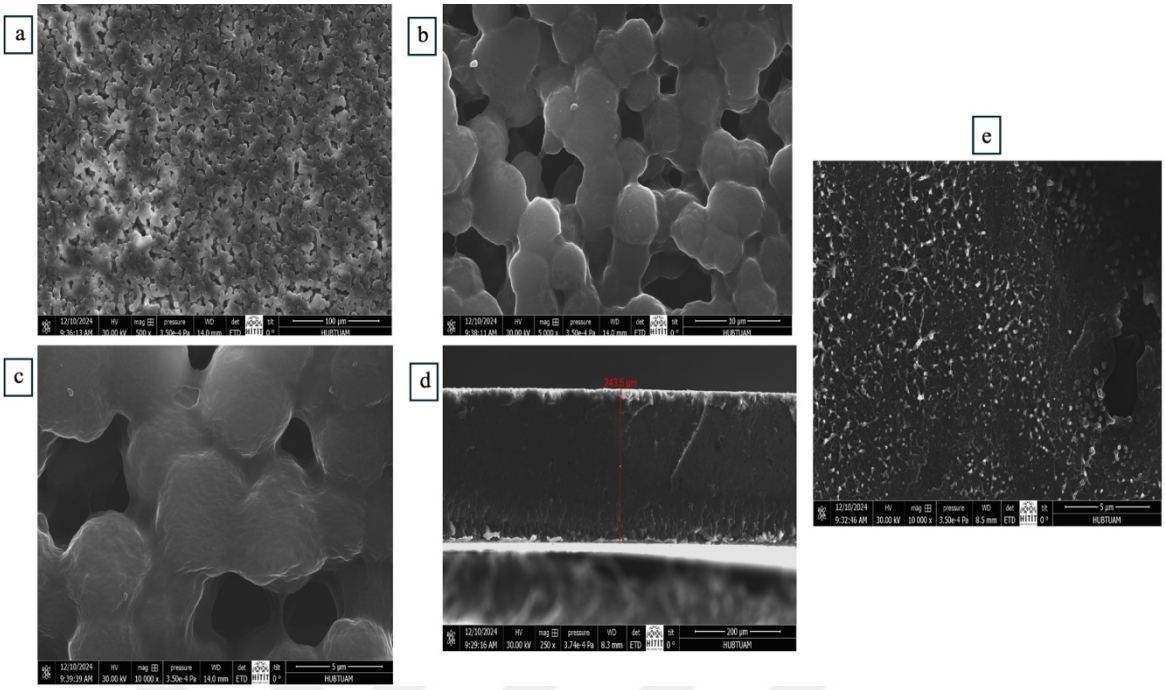
Şekil 4.39'da kütlece %46,25 EC ve LiTf-$LiBF_4$ (kütlece %5-%2,5)'den hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$ harman GPE filminin farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri sunulmaktadır. Film yüzeyi 500x, 5000x ve 10.000x, büyütme oranlarında incelenmiş, ayrıca kesit görüntüsü 250x ve 10.000x büyütmelerde incelenerek filmin kalınlığı da belirlenmiştir.



Şekil 4.39: PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$ harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Şekil 4.39(a) görüntüsü, 500x oranında incelenmiş olup, film yüzeyinin genel morfolojisini göstermektedir. Görüntüde PVdF-HFP'nin karakteristik küresel yapısı net olarak gözlenirken, PMMA'nın amorf faz olarak polimer matrise homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Tuz fazına ait beyaz kristal bölgelerin polimer matriste homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, yüzeyin oldukça gözenekli olduğu ve gözeneklerin nispeten homojen dağılım sergilediği belirlenmiştir. Şekil 4.39(b) ve (c) görüntülerinde, 5000x ve 10.000x büyütme oranlarında yüzeydeki mikro yapısal özellikler detaylı olarak incelenmiştir. Bu büyütmelerde, polimer matriste gözeneklerin belirginleştiği ve iyon iletkenliği için uygun kanallar oluşturabileceği değerlendirilmiştir. Şekil 4.39(d) görüntüsü, polimer elektrolit filminin kesit görünümünü sunmakta olup, film kalınlığının 143,2 μm olduğu belirlenmiştir. Kesit görüntüsünde, polimer-elektrolit filminin homojen ve yoğun bir yapı sergilediği gözlenmiştir. Bu yapı, polimer-elektrolit sisteminin elektrokimyasal stabilitesini artırarak iyon taşınımını optimize etmesine olanak sağlamaktadır. Son olarak, Şekil 4.39(e) görüntüsü, 10.000x büyütme oranında elde edilmiştir. Ayrıca kesitte belirgin çatlak oluşumları gözlenmiş olup, bu çatlaklar hem iletkenliği hem de mekanik stabiliteyi etkileyebilmektedir.

GPE harman yapısındaki EC oranının %30'a düşürülmesiyle hazırlanan analog PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf filminin farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri sunulmaktadır. Film yüzeyi 500x, 5000x ve 10000x büyütme oranlarında incelenmiş, ayrıca kesit görüntüsü (250x, 10000x) büyütmelerde incelenerek filmin kalınlığı da belirlenmiştir.

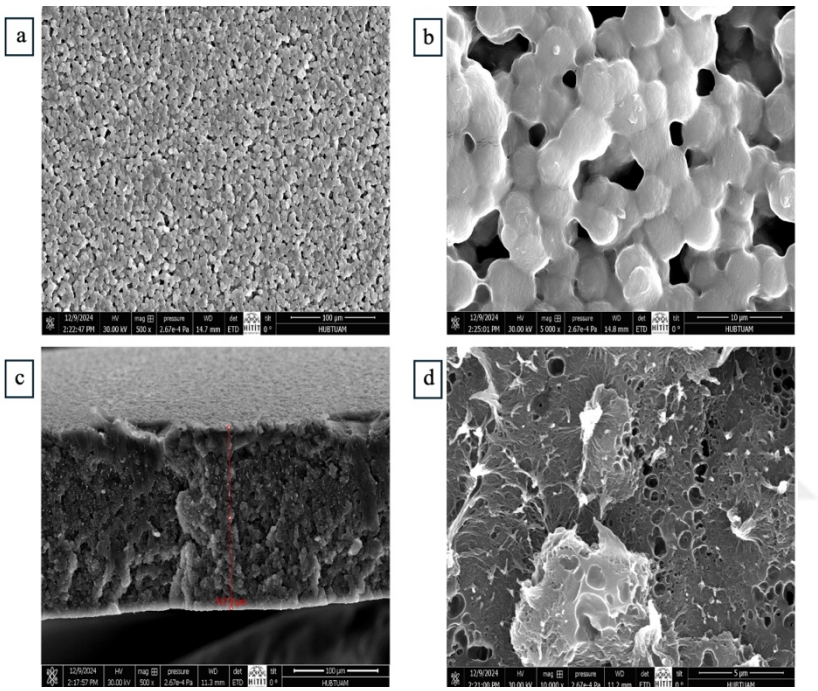


Şekil 4.40: PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

Şekil 4.40(a)'da 500x büyütme oranında elde edilen görüntü, film yüzeyinin genel morfolojisini ortaya koymaktadır. PVdF-HFP'ye ait küresel oluşumlar baskın bir şekilde gözlenirken, PMMA'nın polimer matrise homojen bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca yüzeyde gözlenen beyaz renkli bölgeler, iyonik tuz olan LiTf'in kristal yapısına işaret etmektedir. EC'nin katkılanmasıyla polimer matris içinde daha fazla gözenekli yapı oluştuğu görülmekte olup, bu durum elektrolit çözeltisinin tutulmasını artırarak iyon iletim yollarını geliştirebilecek bir avantaj sağlayabileceği düşünülmektedir. Ancak boşlukların büyüklüğünün fazla olmasının bu durumu tersine çevirecek şekilde etki edebileceği de unutulmamalıdır. Şekil 4.40(b) ve (c) görüntüleri, 5000x ve 10.000x büyütme oranlarında incelenmiştir. Yüzeyin daha detaylı incelenmesini sağlayan bu büyütme oranlarında, polimer bileşenlerinin birbiriyle oldukça uyumlu bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Şekil 4.40(d) kesit görüntüsünde film kalınlığı yaklaşık 243,5 μm olarak ölçülmüştür. Kesit boyunca gözenekli yapının varlığı görülmekte olup bu poroz yapı, film içinde elektrolit çözeltisinin daha iyi tutulmasını sağlayarak, iyonik hareketliliğin ve iletkenliğin artmasına katkıda bulunabileceği düşünülmektedir. Son olarak, Şekil 4.40(e) görüntüsü, büyütme oranında kesitin detaylı analizini sağlamaktadır. Burada polimer zincirleri arasındaki gözeneklerin yanı sıra bazı bölgelerde yoğunlaşmış iyonik tuz kristallerine rastlanmıştır. Bu kristal alanlar, lityum

iyonlarının polimer matris içindeki hareketliliğini etkileyebilmekte ve iyon iletim yollarının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

GPE harman yapısındaki EC oranının %30'a düşürülmesiyle hazırlanan ve ikili tuz kullanılan PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ filminin farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.41'de sunulmaktadır. Film yüzeyi 500x ve 5000x büyütme oranlarında incelenmiş, ayrıca kesit görüntüsü 250x ve 10.000x büyütmelerde incelenerek filmin kalınlığı da tespit edilmiştir.



Şekil 4.41: PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ harman PE filminin farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri.

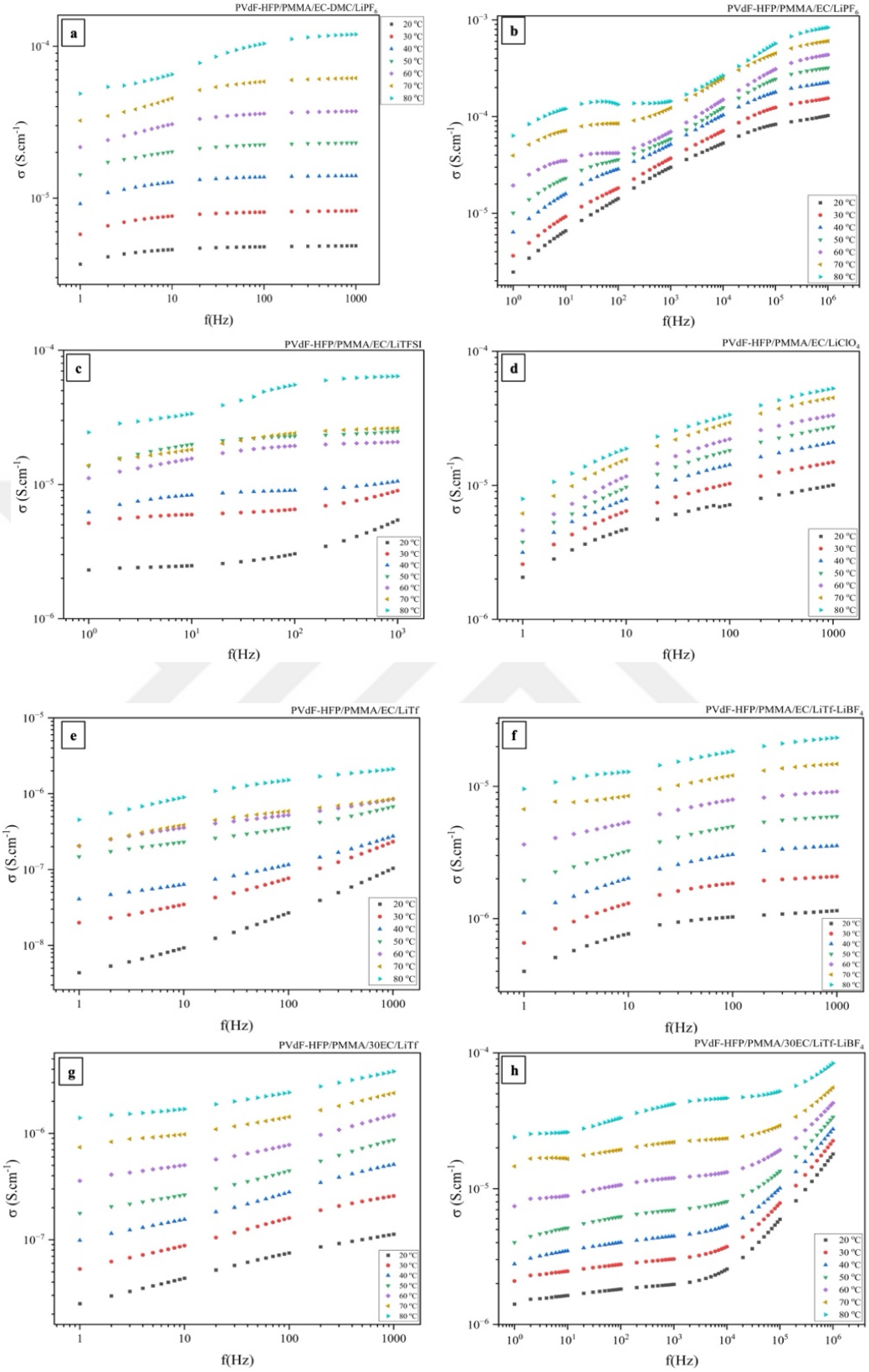
Şekil 4.41'den görüleceği üzere PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ GPE film morfolojisi homojen bir yapı sergilemekte olup, bileşenlerin polimer matrise iyi entegre olduğu gözlemlenmektedir. PVdF-HFP'nin karakteristik küresel yapısı belirgin bir şekilde korunurken, PMMA'nın amorf yapısıyla matrise homojen dağıldığı ve bu sayede mekanik dayanımın artırılabileceği değerlendirilmektedir. LiTf-$LiBF_4$ tuzların film içerisinde düzenli bir şekilde dağılması, matris içinde iyonik iletim için yolların oluşmasını sağlayarak lityum iyonlarının hareketliliğini destekleyebilmektedir. Ayrıca, gözenekli yapıların varlığı, elektrolit tutulumu açısından avantaj sağlamaktadır. Film kesitinden elde edilen görüntüler, harman elektrolitin yoğun ve kompakt bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu yapı, mekanik stabilite ve iyon iletkenliği açısından olumlu bir katkı sunarak, lityum iyon bataryalarında

kullanılabilirliğini artırmaktadır. Şekil 4.41(c)'deki kesit görüntüsünden farklı fazların bir arada bulunduğunu ve iyonik tuzların polimer matrise gömülü olarak yerleştiğini net bir şekilde görülmektedir. Kesitteki dendritik yapıların oluşumu, iyonik bileşenlerin matris içindeki yerleşimini ve morfolojik heterojenliği ortaya koymaktadır. Şekil 4.41(e)'deki kesit görüntüsünde ise film kalınlığının 157,9 µm olduğu belirlenmiş olup kesit boyunca lityum tuzlarına atfedilebilecek kristal yapıların varlığı görülmektedir.

4.2.7. İletkenlik Analizi Bulguları

Tez kapsamında GPE filmlerin hazırlanması amacıyla PVdF-HFP/PMMA harman yapısına 1M EC-DMC $LiPF_6$, $LiPF_6$, LiTFSI, $LiClO_4$, LiTf, $LiBF_4$ tuzlarının eklenerek AC iletkenlikleri frekansın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiş ve hazırlanan ürünlerin AC iletkenlik analiz sonuçları Şekil 4.42'de sunulmuştur. Genel olarak 1kHz'e kadar AC iletkenlik davranışlarında sıcaklığın ve frekansın fonksiyonu olarak iletkenlik değerinin belirgin şekilde arttığı ve bazı örnekler için bu artışın daha lineer davrandığı tespit edilmiştir. 1 MHz'e kadar gerçekleştirilen iletkenlik ölçümlerinde ise söz konusu artışın düşük ve yüksek frekans bölgesinde farklı davrandığı saptanmıştır.

Şekil 4.42a'dan görüleceği üzere ticari bir ürün olan %46,25 EC-DMC ve %7,5 $LiPF_6$ içeren GPE filmin 1kHz frekansta 20°C ve 80°C'deki AC iletkenlikleri sırasıyla $4{,}86 \times 10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $1{,}2 \times 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik artışı sıcaklıkla aktive olan bir mekanizmaya işaret etmekte olup özellikle 20 Hz ve sonrasında iletkenliğin frekanstan bağımsız olarak değiştiği gözlenmiştir. Şekil 4.42b'de bir önceki GPE filme analog olarak %46,25 EC ve %7,5 $LiPF_6$ içeren malzeme hazırlanmış 1MHz'e kadar AC iletkenlik davranışı incelenmiştir. Buna göre; ilgili filmin 1kHz'de 20°C ve 80°C'deki iletkenlikleri sırasıyla 3×10^{-5} $S.cm^{-1}$ ve $1{,}44 \times 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu örneğin daha yüksek frekans bölgesindeki iletkenlikleri ise sırasıyla $1{,}02 \times 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ ve $8{,}34 \times 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yukarıda ifade edildiği ve literatürde de belirtildiği üzere $LiPF_6$ tuzunun disosiyasyon kuvvetinin yüksek olmasına bağlı olarak 10^{-3} $S.cm^{-1}$ mertebesine yakın iletkenlik değeri elde edilmiştir(Kato ve diğ., 2019).



Şekil 4.42: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) EC-DMC/$LiPF_6$, b)EC/$LiPF_6$, c)EC/LiTFSI, d)EC/$LiClO_4$, e)EC/LiTf, f) EC/LiTf-$LiBF_4$, g)30EC/LiTf, h)30EC/LiTf-$LiBF_4$ katkısı ile hazırlanan ürünlerin frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak AC iletkenlikleri.

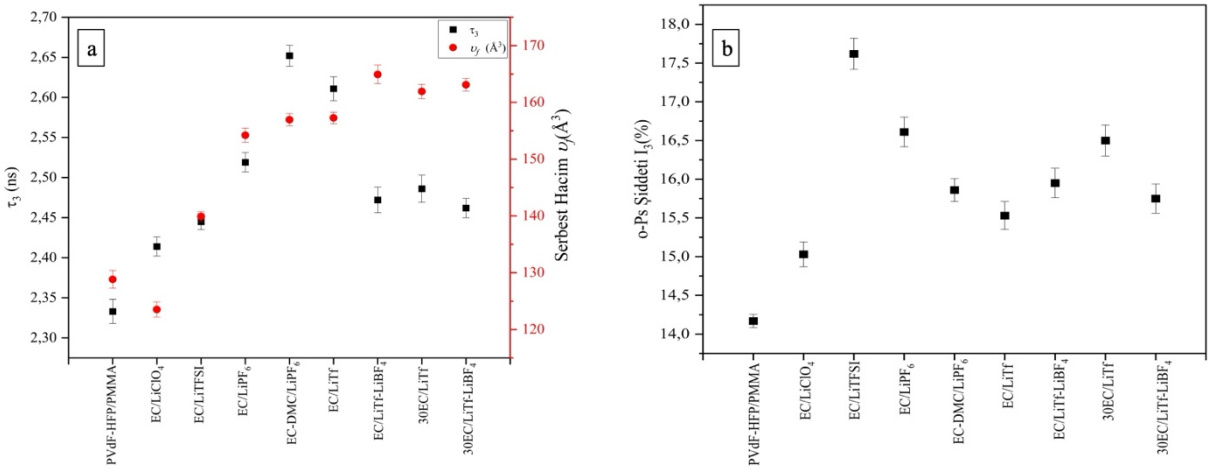
Şekil 4.42c aynı metodoloji kapsamında %46,25 EC içeren filme %7,5 LiTFSI katkılanmasıyla hazırlanmış olup 1kHz ve aynı sıcaklık koşulları altında AC iletkenlikleri $5,4x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $6,6x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olarak saptanmıştır. Daha önceki lityum tuzlarına göre $TFSI^-$ 'nin anyonik çapının (0,79 nm) yüksek olmasının iyonik iletkenlik değerinin daha düşük kalmasına neden olduğu değerlendirilmiştir. Yine benzer yaklaşımla Şekil 4.42d'de aynı miktarda EC ve %7,5 $LiClO_4$'ten hazırlanan GPE filmin AC iletkenliği 1 kHz frekansta 20°C'de $1x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ iken 80°C'de $5,3x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Burada ilginç olan $LiClO_4$ ilavesi durumunda SPE yapılı ürün ile EC ilavesi sonrası hazırlanan GPE filmin iyonik iletkenlikleri aynı koşullar (1 kHz ve 80°C) altında değerlendirildiğinde iletkenlik değerlerinin sırasıyla $1,1x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $5,3x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Diğer bir ifadeyle $LiClO_4$ içeren SPE ve GPE formundaki filmlerin iletkenlikleri arasında GPE lehine yaklaşık 5 katlık bir iyileşme gözlenmiştir. Şekil 4.43e'de EC içeren GPE filme LiTf eklenmiş ve kullanılan lityum tuzları arasında en düşük iyonik iletkenlik değerine ulaşılmıştır. Bu kapsamda, bu filmin iletkenliği 1 kHz frekansta 20°C'de $1,03x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ iken 80°C'de $2,1x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.42e'de verilen çalışmaya alternatif olarak kullanılan tuzun ağırlıkça yüzdesi değişmeksizin ikili lityum tuzu ilave edilerek başka bir ürün hazırlanmış ve bu filme ait sıcaklık-frekansa bağlı olarak AC iletkenlik grafiği Şekil 4.42f'de sunulmuştur. Buna göre ilgili filmin (PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$) 1kHz frekansta 20°C ve 80°C'de sırasıyla $1,15x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $2,33x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç Şekil 4.42e'de verilen EC ve sadece LiTf içeren GPE filme göre AC iletkenlik açısından daha üstün olup iletkenlik değerinin yaklaşık 10 kat arttığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmalarla birlikte tez kapsamında karşılaştırma sağlanabilmesi amacıyla ve literatürde de çalışıldığı üzere EC kompozisyonu %46,25'ten %30'a düşürülerek tuz miktarı değiştirilmeksizin bir seri film hazırlanmıştır. Bu filmlere ait AC iletkenlik sonuçları frekans ve sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 4.42g ve Şekil 4.42h'de gösterilmiştir. Şekil 4.43g'de %30 EC ve %7,5 LiTf'den hazırlanan GPE filmin iletkenlik davranışı görülmekte olup 1 kHz'de 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerlerinin sırası ile $1,13x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ ve $3,8x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Yukarıda anlatılan ikili lityum tuzu kullanımı yaklaşımı uygulanarak bir GPE film yapılmış ve Şekil 4.42h'de gösterilen AC iletkenlik sonuçlarından 1 kHz'de aynı sıcaklıklarda sırasıyla $1,97x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $4,2x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ değerlerine ulaşılmıştır. Bu son iki filmin iletkenlikleri karşılaştırıldığında ikili tuz karşımı kullanımı durumunda arada yaklaşık 10 katlık farkın bulunduğu ve tez kapsamındaki sonuçların birbirleri ile örtüştüğü sonucuna

ulaşılmıştır. Şekil 4.42h'de frekans olarak 1MHz uygulandığında ise iletkenlik değerinin 80°C'de 8,4x10^{-5} S.cm^{-1} değerine ulaştığı bulunmuştur.

4.2.8. PALS Analizi Bulguları

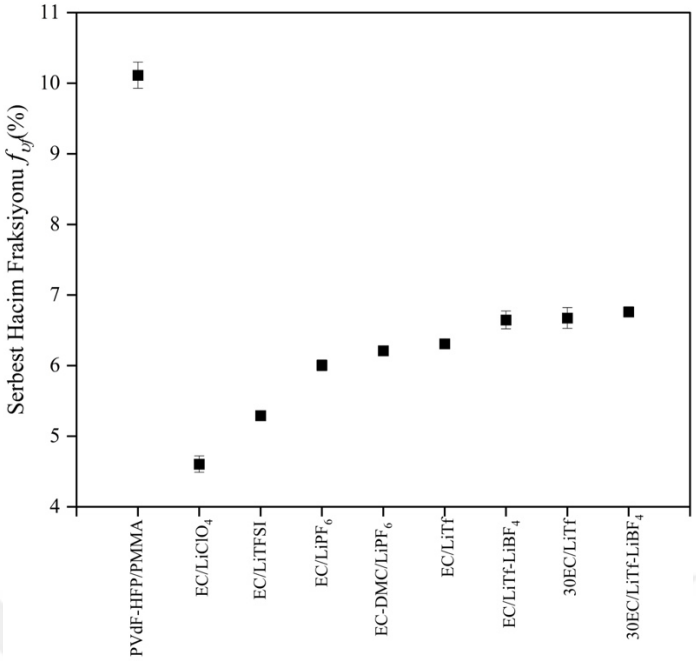
Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ve 1M EC-DMC $LiPF_6$, $LiPF_6$, LiTFSI, $LiClO_4$, LiTf, $LiBF_4$ tuzlarının harman yapısına eklenmesi ile oluşturulan filmlerin PALS analizi doğrultusunda elde edilen o-Ps ömrü (τ_3), serbest hacim (V_f), şiddet (I_3) ve %serbest hacim fraksiyonu (%f_{Vf}) parametreleri Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'te sunulmaktadır.



Şekil 4.43: PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak EC ve farklı lityum tuzları katkısının fonksiyonu olarak τ_3-V_f ve I_3 grafiği.

Şekil 4.43'ten görüleceği üzere, çalışmalar 20°C sabit sıcaklık altında gerçekleştirilerek farklı lityum tuzlarının ve farklı oranlarda EC ilavesinin yapının boşluk durumuna etkilerini gözlemlemek amacıyla PALS analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre GPE yapısında iki farklı oranda EC (ağırlıkça %30 ve %46,25), ticari EC-DMC kullanılmış olup yapının plastikleşmesine bağlı olarak oluşabilecek farklılıklar gözlenmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda EC ve %7,5 $LiClO_4$'tan hazırlanan GPE filmin harmanın biraz üzerinde ancak diğer hazırlanan tüm GPE filmlerden daha düşük τ_3 değerine (yaklaşık 2,42 ns) sahip olduğu, buna bağlı olarak serbest hacim değerinin de az olduğu değerlendirilmiştir. Bu filmin I_3 şiddetinin diğer GPE'lerden görece düşük olması $LiClO_4$ ilavesinin boşluk oluştursa bile söz konusu boşluğun daha dar olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, EC/LiTFSI ve EC/$LiPF_6$ içeren GPE filmlerin τ_3 değerlerinin birbirine yakın olsa da $LiPF_6$ anyonuna sahip tuzun gerek τ_3, gerek serbest hacim açısından daha yüksek sonuç verdiği gözlenmiştir. I_3 değerinin LiTFSI

içeren GPE filmde belirgin olarak daha yüksek olmasının ana nedeninin, söz konusu anyonun diğer lityum tuzu anyonlarına göre anyon çapının daha yüksek olması ve bunun getireceği disosiyasyon kuvveti nedeniyle daha küçük çaplara sahip gözenekler oluşturarak bu gözeneklerin lityum tuzu tarafından doldurulması şeklinde açıklanabilmektedir. Aynı seviyede $LiPF_6$ içeren GPE filmin τ_3 ve serbest hacim değerleri sırasıyla 2,52 ns ve 155 Å civarında olmasına karşın, I_3 değerinin LiTFSI içeren filme göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum PF_6 anyonunun literatürde de belirtildiği üzere 0,51 nm civarında olan anyonik çapı dolayısıyla polimerik filmde boşlukları işgal ederken dahi gözenekleri genişlettiği şeklinde değerlendirilmiştir. Diğer taraftan EC kullanımını hazırlanan GPE filmlerde hem τ_3 hem de serbest hacim bağlamından yükselmeye neden olurken bu durumun EC'nin plastikleştirici etkisi dolayısıyla polimer segmentlerini nispeten daha kolay hareket etmesinden kaynaklı olabileceği değerlendirilmiştir. $LiPF_6$ içeren GPE filmin EC yanı sıra diğer bir plastifiyan olan ve ticari olarak bulunan EC-DMC ile plastikleştirilmesi durumunda τ_3 değerinin en yüksek seviyeleri (2,65 ns) ve serbest hacim değerinin de yaklaşık 155 Å'a ulaştığı tespit edilmiştir ayrıca bu filmin I_3 şiddetinin de düşmesi oluşan gözeneklerin daha büyük boyutlu olduğunu göstermekle birlikte ikili plastifiyan kullanımının söz konusu polimer matris için daha iyi bir plastikleştirici etki göstermesinden ve yapıyı zincirlerin birbirleri üzerinden daha rahatça kayabilecek duruma getirmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. GPE film yapısında LiTf (lityum triflorometansülfonat) kullanılması durumunda da ikili plastifiyan kullanılan ticari ürüne benzer şekilde yüksek τ_3 (2,6 ns) ve serbest hacim (160 Å üstü) değerlerine ulaşılmıştır. Bu durumun kullanılan lityum tuzunun anyon grubunun oldukça büyük hacimli olmasına bağlı olduğu ve bu sebeple daha geniş gözenekli boşluklar meydana geldiğini düşündürmektedir. Bu açıklamayı destekler nitelikte I_3 şiddetinin de hazırlanan GPE filmler arasında en düşük değere sahip olduğu görülmektedir. $LiBF_4$ içeren GPE filmlerin τ_3 değeri 2,47 ns civarındayken serbest hacim değerinin 165 Å seviyesinde olması dikkat çekicidir. BF_4^- anyonunun çapı diğer anyonlara göre küçük (0,48 nm) olup anyon çapı 0,50 nm olan PF_6^- anyonu içeren filmin τ_3 değerine yakınsamaktadır. Ancak burada $LiBF_4$ içeren GPE filmin serbest hacim değerinin yüksek çıkması görece moleküler seviyede küçük ve yoğun gözenekli bir yapı olduğu düşüncesi oluşturmaktadır. Benzer şekilde bu açıklamada I_3 ve $\%f_{Vf}$ sonucu ile desteklenmektedir.



Şekil 4.44: PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak EC ve farklı lityum tuzları katkısının fonksiyonu olarak serbest hacim fraksiyonu (f_{Vf}) grafiği.

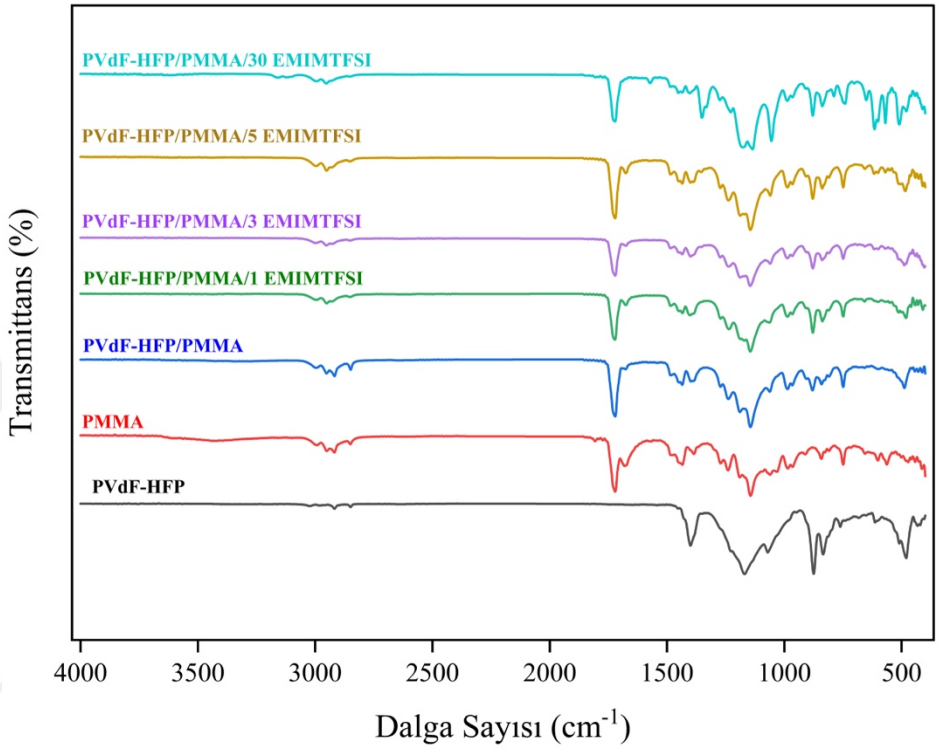
Bir diğer seri çalışmada EC miktarının etkisini gözlemlemek amacıyla %46,25 olan EC oranı %30'a düşürülmüş ve hazırlanan örneğin %46,25 EC içeren analog filmine göre τ_3 değerinin belirgin oranda düştüğü, buna karşın serbest hacim değerinin yaklaşık 160 Å'ya yükseldiği bulunmuştur. Bu sonuç öngörülebileceği şekilde, daha düşük oranda EC ilavesinin polimer matrisi plastikleştirme noktasında daha az etkin olması ve daha küçük boyutlu ancak yoğun gözeneklerin meydana gelmesi şeklinde değerlendirilmiş olup $\%f_{Vf}$ değerleri de bunu destekler niteliktedir. Bu sonuca karşın yine karşılaştırma amacıyla gerçekleştirilen %46,25 EC/LiTf-$LiBF_4$'ten hazırlanan GPE filmle %30 EC ve aynı tuz karışımından hazırlanan filmlerin τ_3 ve serbest hacim değerlerinde büyük bir değişim olmadığı belirlenmiştir. Son olarak, hazırlanan EC içeren bu GPE'lerin serbest hacim fraksiyonları bir önceki bölümde (4.1.8'de) belirtilen 20°C'deki SPE değerleri ile karşılaştırıldığında belli oranda düşük kaldığı ve %4,5 ile %6,5 arasında serbest hacim fraksiyonunun değiştiği bulunmuştur.

4.3. İYONİK SIVI İÇEREN GPE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

4.3.1. FTIR Analizi Bulguları

Tez kapsamında hazırlanan IL içeren GPE filmlerin yapısal karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, %3, %5, %30) EMIMTFSI eklenmesiyle

hazırlanan filmlerin kimyasal yapısı incelenmiş ve iyonik sıvının polimer matris üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, PVdF-HFP ve PMMA'nın karakteristik yapısının korunmakla birlikte EMIMTFSI'nın katkısıyla yapıda farklı kimyasal gruplara ait piklerin oluştuğu/değişimlerin meydana geldiği Şekil 4.45'te gösterilmiştir.



Şekil 4.45: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI filminin FTIR analizi.

İyonik sıvı miktarından bağımsız olarak hazırlanan iyonik sıvı içeren GPE filmlerin ve PVdF-HFP/PMMA'nın FTIR spektrumlarının hemen hemen benzer olduğu saptanmakla birlikte bazı piklerin şiddetinde minör değişiklikler tespit edilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan EMIMTFSI'nın triflorometilsülfonilimid ($TFSI^-$) anyonunun karakteristik piklerine atfedilen 1350-1400 cm^{-1} aralığında görülen pikler, SO_2 grubuna ait O-S-O asimetrik titreşimlerini temsil etmektedir. 1155 cm^{-1} bölgesindeki pikler ise SO_2 grubuna ait O-S-O simetrik titreşimlerini göstermektedir. Bu pikler, TFSI grubunun polimer matrisle bir etkileşim içinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 1100-1200 cm^{-1} arasındaki C-F titreşimleri, $TFSI^-$ grubu ile PVdF-HFP'nin florlu grupları arasındaki olası etkileşimlere işaret etmektedir. 690-700 cm^{-1} bölgesindeki CF_3 deformasyon titreşimleri ve 620-640 cm^{-1} aralığındaki TFSI grubunun SO_2 bükülme titreşimleri de iyonik sıvının spektral varlığını doğrulamaktadır. İyonik sıvıya ait S-N bağının titreşimleri, literatürde 850-900 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir(Wei

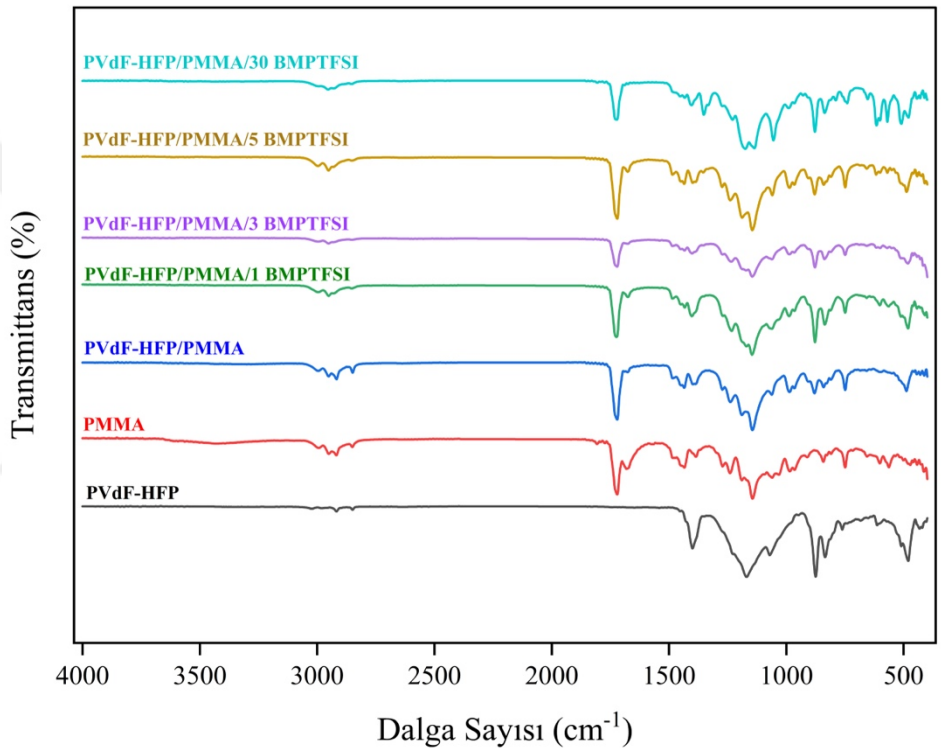
ve diğ., 2023). EMIMTFSI içeren filmlerin bu bölgedeki pikleri, S-N bağının varlığını doğrulamaktadır.

Bununla birlikte, EMIMTFSI'nın eklenmesiyle PMMA'nın karbonil pikinde genişleme ve kaymalar meydana gelmiştir. Karbonil grubuna ait 1722 cm^{-1} piki, EMIMTFSI'nın konsantrasyonuna bağlı olarak bu piklerin şiddeti ve genişliği değişim göstermektedir. Bu durum, EMIMTFSI'nın imidazolyum gruplarının karbonil oksijen atomları ile güçlü etkileşimler kurduğunu göstermektedir. Aynı zamanda bu etkileşimler, polimer matrisin amorf yapı oranını artırarak iyonik iletkenlik için daha uygun bir ortam oluşturduğunu düşündürmektedir.

Hazırlanan GPE filmlerin IL içeriğine bağlı olarak FTIR spektrumları incelenecek olursa kütlece %1, %3 ve %5 oranlarında eklenmesiyle spektrumda gözlemlenen değişimler, katkının konsantrasyona bağlı etkileri minimal seviyededir. Kütlece %1 EMIMTFSI içeren filmin spektrumu, karbonil pikinde ve $TFSI^-$ gruplarına ait piklerde hafif genişlemeler göstermiştir. Bu durum, düşük konsantrasyonlu iyonik sıvının polimer matriste sınırlı bir etki oluşturduğunu düşündürmektedir. %3 EMIMTFSI içeren filmin spektrumu, beklenenden farklı olarak daha düşük pik yoğunluğu sergilemiştir. Bu durum, polimer matrisin homojen olmayan bir iyonik sıvı dağılımına sahip olabileceğini veya iyonik sıvının belirli bir kritik konsantrasyonun altında etkili olamayabileceğini göstermektedir. Ancak, %5 EMIMTFSI içeren filmin spektrumu hem karbonil pikinde hem de TFSI gruplarına ait piklerde güçlü ve geniş bir pik sergilemiştir. Özellikle %5 EMIMTFSI içeren filmde, C-F piklerinin genişlemesi ve karbonil pikinin kayması, polimer zincirlerinin düzenliliğinde belirgin bir değişim olduğunu göstermektedir.

Bir diğer çalışmada, polimer matrisin %70 oranında PVdF-HFP/PMMA harman matristen oluştuğu ve bu yapıya %30 oranında EMIMTFSI içeren yapıda karbonil pikinde (1722 cm^{-1}) belirgin bir genişleme ve hafif bir kayma görülmüştür. Bu sonuç, yüksek konsantrasyonlardaki EMIMTFSI'nın polimer yapıyla güçlü etkileşimler kurarak amorf faz oranını artırdığını göstermektedir. %30 EMIMTFSI katkısı ile florlu gruplara ait titreşimler (1170-1400 cm^{-1} ve 880 cm^{-1}) ciddi bir zayıflama göstermiş, kristalin fazın etkisi zayıflamıştır. $TFSI^-$ anyonuna ait karakteristik titreşimler, özellikle 1350-1400 cm^{-1} (SO_2 asimetrik titreşimleri) ve 1130-1200 cm^{-1} (SO_2 simetrik titreşimleri) bölgelerinde belirgindir.

Bir diğer GPE filmde, PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, %3, %5 ve %30) BMPTFSI iyonik sıvısı eklenerek hazırlanan filmlerin kimyasal yapısı incelenmiş ve iyonik sıvının polimer matris üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. BMPTFSI, EMIMTFSI'ya göre alkil grubunda 2 karbon yerine 4 karbondan oluşan bütil grubuna sahip olup katyon olarak imidazolyum yerine pirolidinyum içermektedir. İlgili iyonik sıvıyı içeren GPE'lerin FTIR incelemeleri sonucunda PVdF-HFP ve PMMA'nın karakteristik yapısının korunmakla birlikte BMPTFSI'nın katkısıyla bazı piklerin şiddetlerinde farklılıklar olduğu Şekil 4.46'da gösterilmiştir.



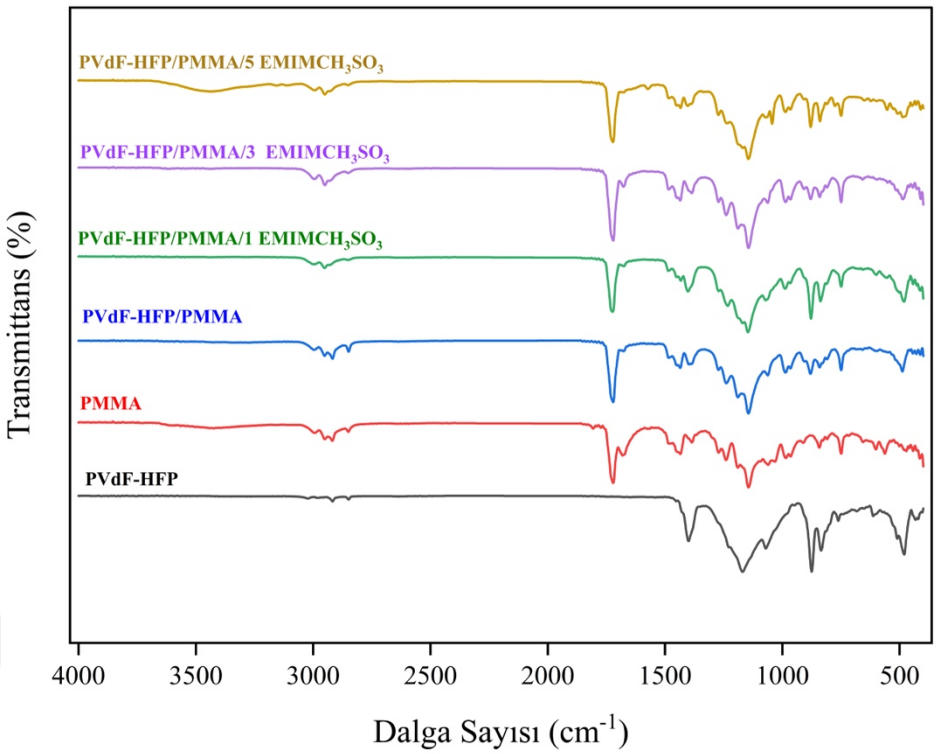
Şekil 4.46: PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filminin FTIR analizi.

BMPTFSI iyonik sıvısının harman yapıya eklenmesiyle kullanılan pirolidinyum iyonik sıvısının miktarına bağlı olarak piklerin yerleri hemen hemen aynı kalsa da şiddetlerinde farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Özellikle %1 ve %3 BMPTFSI içeren filmlerin FTIR spektrumları görece daha belirsizken pirolidinyum esaslı iyonik sıvının kütlece miktarının %5'e çıkarılması durumunda pik şiddetlerinin çok daha belirgin bir hale geldiği gözlenmiştir. Buna göre; TFSI anyonunun ($(CF_3SO_2)_2N^-$) kimyasal yapısına ait karakteristik pikleri 1350-1400 cm^{-1} bölgesinde SO_2 grubuna ait O-S-O asimetrik titreşimleri, 1155 cm^{-1} bölgesinde ise SO_2 grubuna ait O-S-O simetrik titreşimleri olarak gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, 850-900 cm^{-1} bölgesindeki titreşimler TFSI grubundaki S-N bağının gerilme titreşimlerine, 620-640 cm^{-1}

bölgesindeki titreşimler ise SO_2 bükülme titreşimleri ve CF_3 gruplarının deformasyon titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu piklerin belirgin hale gelmesi, BMPTFSI'nın polimer matris içinde etkili bir şekilde dağıldığını ve iyon-dipol etkileşimleri oluşturduğunu göstermektedir.

PMMA'nın karbonil piki (1722 cm^{-1}), BMPTFSI'nın konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklikler göstermiştir. BMPTFSI'nın içerdiği iyonların PMMA'nın karbonil grupları ile güçlü etkileşimler kurması nedeniyle genişlemiş ve hafif bir kayma göstermiştir. Bu etkileşimler, amorf yapı oranını artırarak iyonik iletkenlik için daha uygun bir ortam oluşturmuştur. BMPTFSI konsantrasyonundaki artış, bu değişiklikleri daha da belirgin hale getirmiştir. %1 BMPTFSI içeren filmlerde karbonil pikinde hafif bir genişleme ve TFSI gruplarına ait titreşimlerin artışı gözlenirken, %5 BMPTFSI içeren filmlerde ise karbonil ve TFSI gruplarına ait piklerin daha geniş olduğu izlenmiştir. %30 BMPTFSI katkısı ise karbonil pikinde %30 EMIMTFSI içeren filme göre daha sınırlı bir genişleme yaratmakla birlikte bu durum BMPTFSI'nın daha büyük moleküler yapısının polimerle etkileşimlerini sınırladığına ve kristalin fazın kısmen korunmasını sağladığına işaret etmektedir. $TFSI^-$ anyonuna ait karakteristik titreşimler, özellikle 1350-1400 cm^{-1} (SO_2 asimetrik titreşimleri) ve 1130-1200 cm^{-1} (SO_2 simetrik titreşimleri) bölgelerinde belirgindir. Bu titreşimler, EMIMTFSI'da daha keskin ve yoğun, BMPTFSI'da ise daha geniş ve zayıf olarak gözlenmiştir. Bu sonuç, EMIMTFSI'nın polimer matrisle daha güçlü bir etkileşim kurarak iyonik yapıyı daha fazla etkilediğini göstermektedir. İmidazol ve pirolidin halkalarına ait C-N ve C=C titreşimleri (1400-1600 cm^{-1}), %30 EMIMTFSI'da daha belirgin hale gelirken, BMPTFSI katkısında yoğunluk değişimleri daha sınırlı kalmıştır.

Diğer bir seri çalışmada, PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, %3 ve %5) $EMIMCH_3SO_3$ iyonik sıvısı eklenerek hazırlanan filmlerin kimyasal yapısı incelenmiş ve iyonik sıvının polimer matris üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.47'de gösterilmektedir.



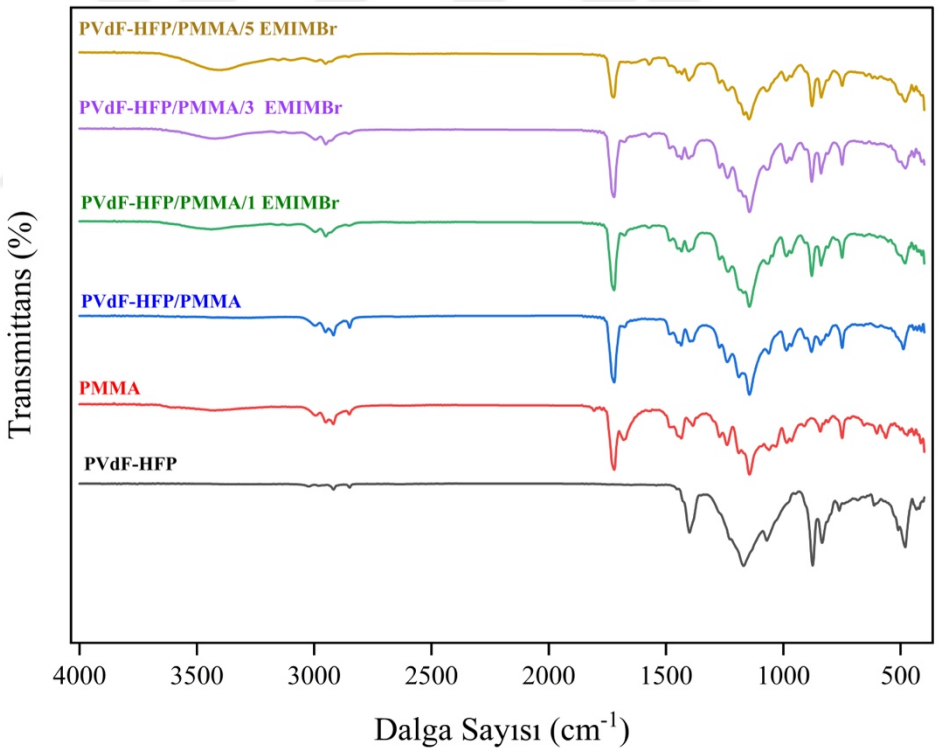
Şekil 4.47: PVdF-HFP/PMMA/ $EMIMCH_3SO_3$ filminin FTIR analizi.

$EMIMCH_3SO_3$ iyonik sıvısının harman yapıya eklenmesiyle birlikte FTIR spektrumunda pik şiddetlerinde minör değişiklikler gözlenmiştir. Özellikle metansülfonat ($CH_3SO_3^-$) anyonuna ait karakteristik titreşimler spektrumda net bir şekilde ortaya çıkarken 1340-1360 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen S=O asimetrik titreşimleri, metansülfonat grubunun PVdF-HFP/PMMA matrisinde varlığını ve iyon-dipol etkileşimlerini yansıtmaktadır. 1130-1150 cm^{-1} bölgesinde ise S=O simetrik titreşimleri görülmektedir. Bu titreşimler, $EMIMCH_3SO_3$'nin polimer matris içinde etkili bir şekilde dağıldığını ve iyon-dipol bağlanmalarını desteklediğini göstermektedir. Ayrıca, 650-680 cm^{-1} bölgesinde SO_3 bükülme titreşimleri izlenmiş olup $EMIMCH_3SO_3$'nin metansülfonat grubuna ait özelliklerini yansıtırken, iyonik sıvının polimer yapısındaki varlığını doğrulamaktadır. PMMA'nın karbonil pikine (1722 cm^{-1}) ait gözlemler, $EMIMCH_3SO_3$'nün konsantrasyonuna bağlı olarak kısmi değişiklikler göstermiştir. Karbonil piki, $EMIMCH_3SO_3$'nün içerdiği iyonların karbonil grupları ile güçlü etkileşimler kurması nedeniyle genişlemiş ve hafif bir kayma göstermiştir. Ancak bu genişleme, artan iyonik sıvı konsantrasyonu ile her zaman doğrusal bir artış göstermemiştir. Özellikle %1 ve %5 $EMIMCH_3SO_3$ içeren filmler arasında karbonil piki üzerinde sınırlı bir fark gözlemlenirken, %3 $EMIMCH_3SO_3$ içeren filmde pik genişliği ve

şiddeti daha belirgin hale gelmiştir. Bu durum, iyonik sıvının konsantrasyonunun polimer matris üzerindeki etkisinin, belirli bir sınırın ötesinde daha görünür olduğunu göstermektedir.

$EMIMCH_3SO_3$ katkısının PVdF-HFP'nin florlu grupları üzerindeki etkileri de dikkat çekmektedir. 1170-1400 cm^{-1} bölgesindeki florlu titreşimlerde genişleme ve zayıflama gözlenmiştir. Bu değişim, $EMIMCH_3SO_3$'nin polimerin kristalin yapısını bozarak amorf faz oranını artırdığına işaret etmektedir. CF_2 gruplarına ait 880 cm^{-1} bölgesindeki titreşimler zayıflamış, bu durum amorf yapının etkinliğini göstermektedir. XRD analizleri de bu sonucu doğrulamaktadır.

İyonik sıvı içeren GPE filmlerde anyon yapısının etkisini incelemek amacıyla PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, %3 ve %5) EMIMBr iyonik sıvısı eklenerek hazırlanan filmlerin kimyasal yapısı FTIR analizleri ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.48'de sunulmuştur.



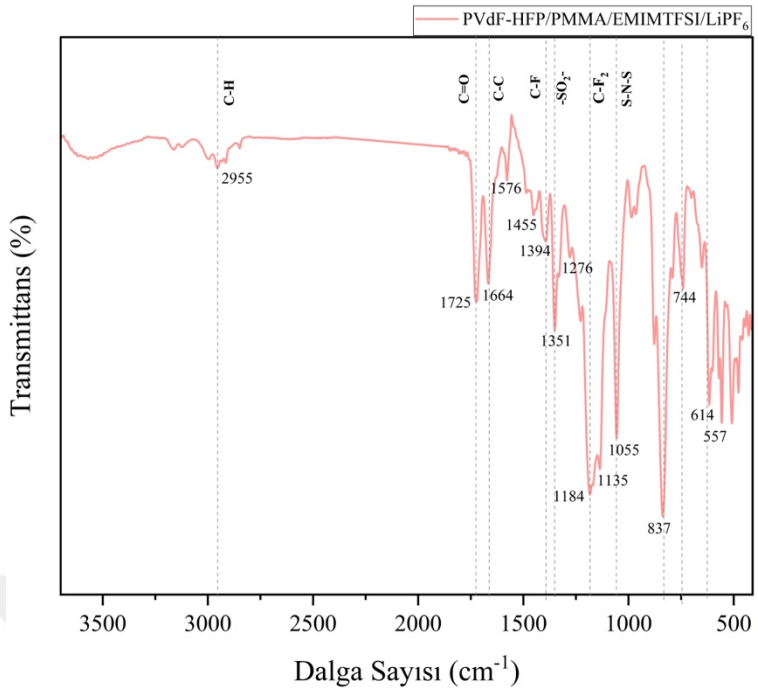
Şekil 4.48: PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filminin FTIR analizi.

EMIMBr'nin harman yapıya eklenmesiyle birlikte FTIR spektrumunda PVdF-HFP/PMMA matrisinin piklerine göre şiddetlerde bazı değişiklikler olsa da özellikle yüksek oranda EMIMBr katkılı GPE filmlerin 3300-3500 cm^{-1} aralığında ve adsorplanan suyun hidroksil gruplarına atfedilebilen geniş bir pik gözlenmiştir. Bu durum iyonik sıvı içeren diğer

GPE filmlerde olmamasına rağmen anyon olarak Br^- içeren EMIMBr'de gözlenilmesi EMIMBr'nin yüksek oranda higroskopikliğine (nem çekiciliğine) bağlı olduğu değerlendirilmiştir. FTIR spektrumlarında EMIMBr'nin imidazol halkasına ait C-N ve C=C (1400 ve 1600 cm^{-1}) titreşimleri bu bölgede spektrum üzerinde etkili olmuştur. Artan iyonik sıvı konsantrasyonu ile bu piklerde yoğunluk değişiklikleri gözlenmiştir. EMIMBr konsantrasyonuna bağlı olarak PMMA'nın karbonil pikine (C=O, 1722 cm^{-1}) ait değişimler saptanmıştır. Karbonil piki, EMIMBr'nin içeriğindeki iyonların karbonil grupları ile güçlü etkileşimler kurması nedeniyle genişlemiş ve hafif bir kayma göstermiştir. %1 EMIMBr içeren filmlerde karbonil pikinde çok sınırlı bir genişleme görülmüş; bu durum, düşük konsantrasyondaki iyonik sıvının etkisinin zayıf olduğunu göstermektedir. %5 EMIMBr konsantrasyonunda ise bu genişleme ve kayma en yüksek seviyeye ulaşmıştır (Thulasiraman ve diğ., 2022).

PVdF-HFP'nin florlu gruplarına ait 1170-1400 cm^{-1} bölgesindeki piklerinde, EMIMBr'nin eklenmesiyle şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. Bu durum, EMIMBr'nin polimerin kristalin yapısını bozarak amorf fazın baskın hale gelmesine neden olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. Ayrıca, 880 cm^{-1} bölgesindeki CF_2 bükülme titreşimlerinin yoğunluğundaki azalma da amorf yapının artışına işaret edebileceği düşünülmektedir.

Tez çalışmalarında, PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına kütlece %30 oranında EMIMTFSI ve %7,5 oranında $LiPF_6$ içeren GPE yapılı film oluşturulmuş ve FTIR analizi sonucu Şekil 4.49'da sunulmuştur. Bölüm 4.1.1'de de verildiği üzere, PVdF-HFP'nin karakteristik titreşimleri FTIR spektrumda net şekilde görülmektedir. Buna göre 1184 cm^{-1} pikinde CF_2 gruplarına ait simetrik gerilme titreşimleri ve 1394 cm^{-1}'de C-F gerilme titreşimleri yer almaktadır. Bununla birlikte PVdF-HFP yapısındaki kristalin fazı temsil eden 837 cm^{-1} (β faz) ve amorf faza ait 877 cm^{-1} pikleri belirgin şekilde gözlenmiştir. PMMA'nın spektrumu ise ester gruplarına ait karakteristik pikleri içermekte olup 1725 cm^{-1}'de karbonil (C=O) gerilme titreşimleri, PMMA'nın ester yapısını doğrulamaktadır. 1135 cm^{-1}'de C-O-C grubuna ait asimetrik gerilme titreşimleri ve 1280 cm^{-1}'de metil karbonil grubunun C-C-O titreşimleri PMMA'nın yapısını tanımlamaktadır. Ayrıca, 1455 cm^{-1}'deki C-H deformasyon titreşimleri ve 2955 cm^{-1} bölgesindeki C-H gerilme titreşimleri de yer almaktadır. PVdF-HFP ve PMMA'nın eşit oranlarda karıştırıldığı harman yapısında, her iki polimere özgü karakteristik pikler bir arada gözlense de PVdF-HFP'nin florlu gruplarına ait piklerinin genişliğinde (1174 ve 1400 cm^{-1}) belirgin bir düşüş görülmektedir.



Şekil 4.49: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/ $LiPF_6$ filminin FTIR analizi.

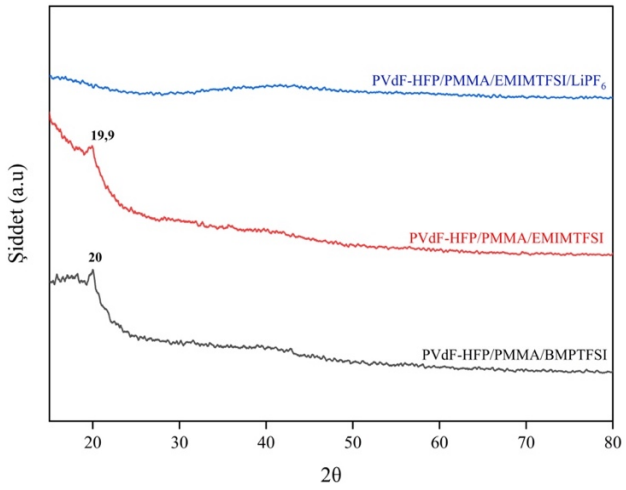
Literatürden de bilindiği üzere, harman polimer matrise katkılanan $LiPF_6$ tuzundan ileri gelen 558 cm^{-1} ve 788 cm^{-1}'deki pikler, P-F titreşim modlarının varlığından kaynaklanmaktadır (Celik ve diğ., 2021). EMIMTFSI'nın triflorometilsülfonilimid ($TFSI^-$) anyonunun karakteristik piklerine atfedilen 1350-1400 cm^{-1} aralığında görülen pikler, SO_2 grubuna ait O-S-O asimetrik titreşimlerini temsil etmektedir. 1135 cm^{-1} bölgesindeki pikler ise SO_2 grubuna ait O-S-O simetrik titreşimlerini göstermektedir. Bu pikler, TFSI grubunun polimer matrisle bir etkileşim içinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 1100-1200 cm^{-1} arasındaki C-F titreşimleri, $TFSI^-$ grubu ile PVdF-HFP'nin florlu grupları arasındaki olası etkileşimlere işaret etmektedir. 690-700 cm^{-1} bölgesindeki CF_3 deformasyon titreşimleri ve 610-620 cm^{-1} aralığındaki TFSI grubunun SO_2 bükülme titreşimleri de iyonik sıvının spektral varlığını doğrulamaktadır. İyonik sıvıya ait S-N bağının titreşimleri, literatürde 850-900 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir (Wei ve diğ., 2023). EMIMTFSI içeren filmlerin bu bölgedeki pikleri, S-N bağının varlığını doğrulamaktadır.

EMIMTFSI iyonik sıvısının $TFSI^-$ anyonuna ait 1350-1400 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler SO_2 grubunun O-S-O asimetrik titreşimlerine karşılık gelmektedir. Aynı şekilde, 1135 cm^{-1} bölgesinde yer alan pikler ise SO_2 grubunun O-S-O simetrik titreşimleri ile ilişkilidir. Bu frekanslar, $TFSI^-$ anyonunun polimer matris ile etkileşim içinde olduğunu desteklemektedir. Bunun yanı sıra, 1100-1200 cm^{-1} aralığında gözlemlenen C-F titreşimleri, PVdF-HFP'nin florlu

zincirleri ile $TFSI^-$ grubu arasındaki olası etkileşimleri işaret etmektedir. Ayrıca, 690-700 cm^{-1} bölgesindeki CF_3 gruplarına ait deformasyon titreşimleri ve 610-620 cm^{-1} bölgesinde bulunan SO_2 bükülme pikleri, iyonik sıvının varlığını doğrulamaktadır. Literatürde EMIMTFSI'nin S-N bağlarına ait karakteristik titreşimlerinin 850-900 cm^{-1} aralığında gözlendiği belirtilmiştir. Bu çalışmada da ilgili bölgedeki piklerin varlığı, iyonik sıvının başarılı bir şekilde polimer matrise dahil olduğunu göstermektedir.

4.3.2. XRD Analizi Bulguları

Tez çalışmaları kapsamında, PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına kütlece %30 oranında EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları eklenerek GPE filmler elde edilmesinin yanı sıra, karşılaştırmalı olarak kütlece %30 oranında EMIMTFSI ve %7,5 oranında $LiPF_6$ içeren film oluşturulmuş ve bu ürünlerin XRD analizi grafikleri Şekil 4.50'de sunulmuştur. PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI ürünlerinde 2θ=20°'de β-fazına ait bir pik tespit edilmiş olup, bu durum PVdF-HFP'nin yarı kristalin yapısından ileri gelmektedir. Ancak piklerin şiddetlerinin oldukça küçük olması, iyonik sıvı katkısıyla birlikte polimer zincirleri arasındaki düzenin bozulduğunu ve amorf faz içeriğinin arttığını göstermektedir. Ayrıca PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ içeren filmde $2\theta \approx 20°$ bölgesinde belirgin bir β-faz piki bulunmamakla birlikte bu durum $LiPF_6$ katkısının polimer matris içinde çok daha güçlü iyon-polimer etkileşimleri yaratarak kristal fazları önemli ölçüde bozduğunu ve filmin büyük oranda amorf hale geldiğini göstermektedir. İyonik sıvının tüm filmler için yüksek oranda (%30) eklenmesi ile aynı zamanda plastikleştirici etkisi göstererek amorf faza katkıda bulunduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.50:PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI, PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filmlerinin XRD analizi.

4.3.3. TGA Bulguları

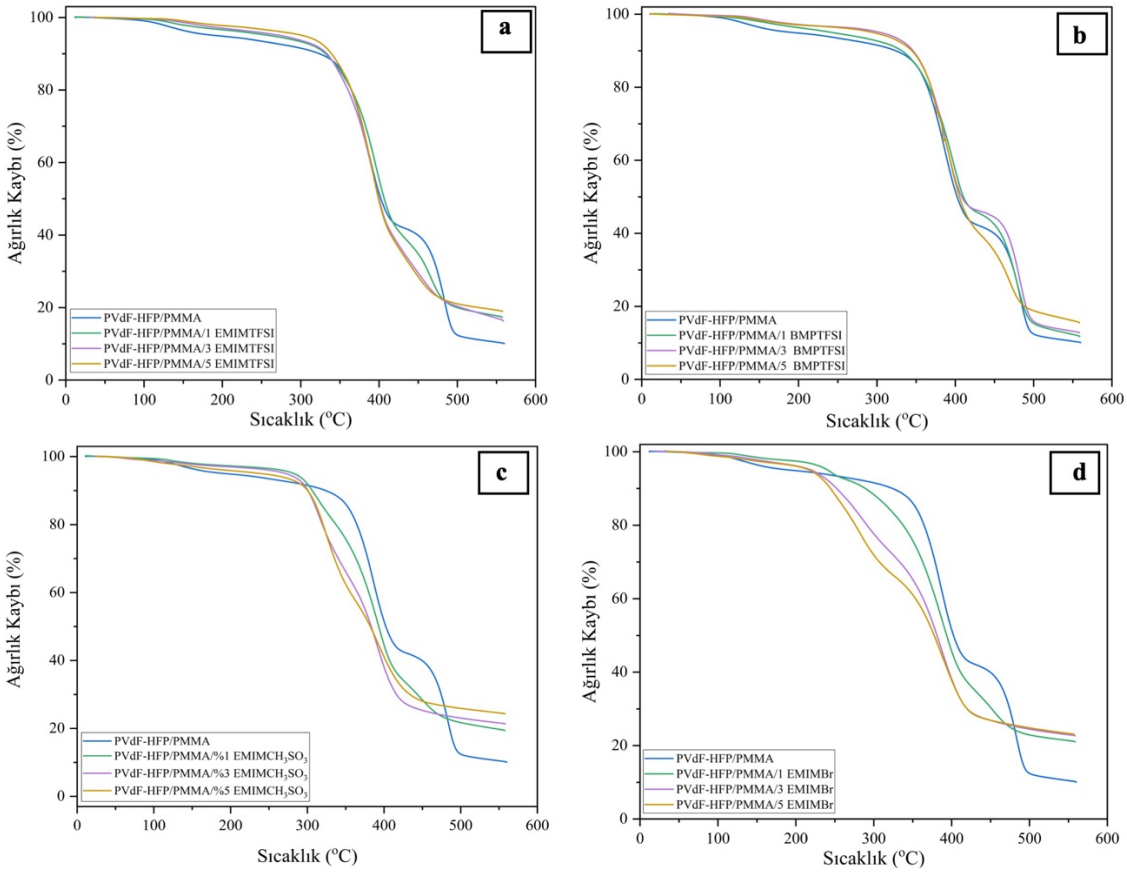
PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, %3 ve %5) EMIMTFSI, BMPTFSI, $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr iyonik sıvıları eklenerek hazırlanan bu filmlerin ısıl davranışları incelenmiş ve iyonik sıvıların polimer matris üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Şekil 4.51a'da elde edilen grafiğe göre EMIMTFSI içeren GPE filmlerin ısıl bozunma davranışının oldukça benzer olduğu ve tek kademede meydana geldiği tespit edilmiştir. Buna göre EMIMTFSI içeren filmlerin kullanılan iyonik sıvı miktarından bağımsız olarak 320°C'ye kadar %6-8 aralığında kütle kaybettiği ve bunun da film yüzeyine fiziksel tutunan nem ve/veya filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözücülerin uzaklaşmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Bu filmlerin bozunması 383°C civarında tamamlanmış olup yaklaşık %22'lik bir kütle kaldığı gözlenirken 560°C'deki bakiyelerin ise %16,3 ile %18,9 arasında değiştiği saptanmıştır.

Bir diğer seri çalışmada iyonik sıvı olarak BMPTFSI kullanılmış olup katyon olarak imidazolyum yerine pirolidinyum gruplarına sahip bir iyonik sıvı kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.51b'de gösterilmiştir. BMPTFSI içeren GPE filmlerin iki kademeli ısıl bozunuma uğradığı gözlenmiş olup ilk kademenin yaklaşık 325°C'de, ikinci kademenin ise kullanılan BMPTFSI miktarına bağlı olarak 424°C'den 485°C'ye kaydığı belirlenmiştir. Bu filmler için 560°C'deki bakiye miktarları ise %11,2-15,7 arasında değişkenlik göstermektedir. BMPTFSI kullanılarak hazırlanan GPE filmlerin ısıl davranışlarının iki kademeli bozunmasının pirolidinyum esaslı grupların bozunması sırasında açığa çıkan ara ürünlerden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Bir diğer çalışmada Şekil 4.51c'de $EMIMCH_3SO_3$ içeren GPE filmlerin tek kademede benzer şekilde ısıl bozunmaya uğradığı bulunmuştur. Buna göre filmlerin yaklaşık 280-287°C aralığında ağırlık kayıpları %6-%7,5 aralığında değişirken bu sıcaklıkta başlayan bozunmanın kullanılan $EMIMCH_3SO_3$ miktarına bağlı olarak 433-485°C aralığında sonlandığı tespit edilmiştir. Bu filmler için bakiye miktarları %19,4-%24,6 aralığında değişmektedir.

Son olarak, Şekil 4.51d'de gösterildiği şekilde EMIMBr barındıran GPE filmlerin TG analizleri incelenecek olursa, bozunmaların daha düşük sıcaklıklarda ve yine tek kademede gerçekleştiği gözlenmiştir. Buna göre 220-230°C aralığında sadece %3-%5 ağırlık kaybı gözlenirken, bozunmanın %1 EMIMBr içeren film için 482°C'de sonlanırken %3-%5 EMIMBr içeren anolog filmlerde ise yaklaşık 430°C'de sona erdiği belirlenmiştir. Bu filmlerin 560°C

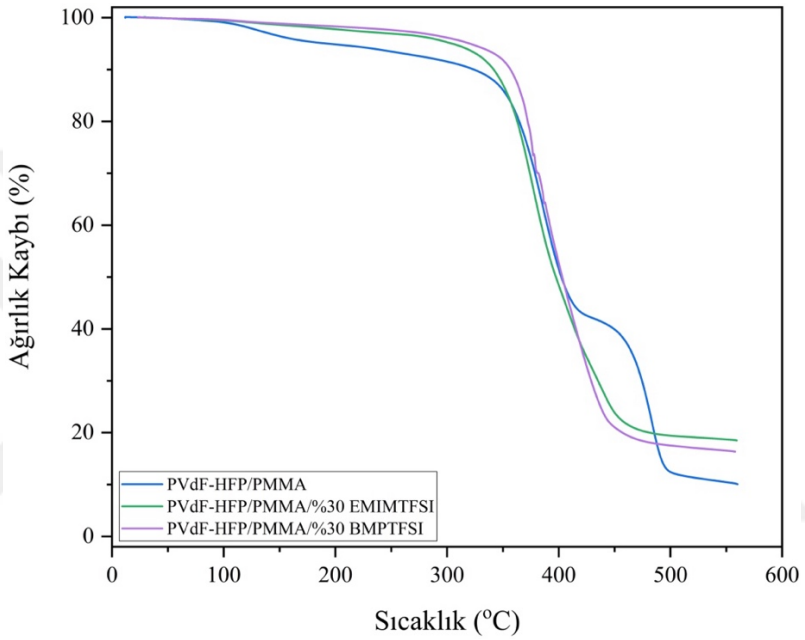
sıcaklıktaki bakiye miktarları ise %21 ile %22,7 arasında değişmektedir. Sonuç olarak iyonik sıvı içeren GPE filmlerin kullanılan iyonik sıvı yapısına ve miktarına bağlı olarak ısıl bozunma davranışlarında bazı farklar olsa da en düşük ısıl dayanıma sahip EMIMBr içeren ürünler için bile yaklaşık 220°C'ye kadar herhangi bir ısıl dekompozisyonun meydana gelmediği, bununla birlikte EMIMTFSI ve BMPTFSI içeren örnekler için yaklaşık 320°C'ye kadar ısıl degradasyonun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.51: a)PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI, b)PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI, c) PVdF-HFP/PMMA/EMIMCH_3SO_3 ve d)PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin TGA analizi.

Bir diğer çalışmada, polimer matrisin %70 oranında PVdF-HFP/PMMA harman matristen oluştuğu ve bu yapıya %30 oranında EMIMTFSI veya BMPTFSI iyonik sıvılarının eklenmesiyle elde edilen filmin termal kararlılıklarını incelemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 4.52'de sunulmuştur. Grafikten görüleceği üzere iyonik sıvı miktarının %30'a çıkarılması durumunda tek kademeli olarak ısıl bozunmanın meydana geldiği bulunmuştur. %30 EMIMTFSI içeren GPE filmi bozunma başlangıç sıcaklığı 334°C'de ağırlık kaybı %8,6 iken BMPTFSI kullanımı durumunda bozunma başlangıç sıcaklığı 355°C ve kütle kaybı yaklaşık %10 olarak tespit edilmiştir. Tek kademeli bozunmanın

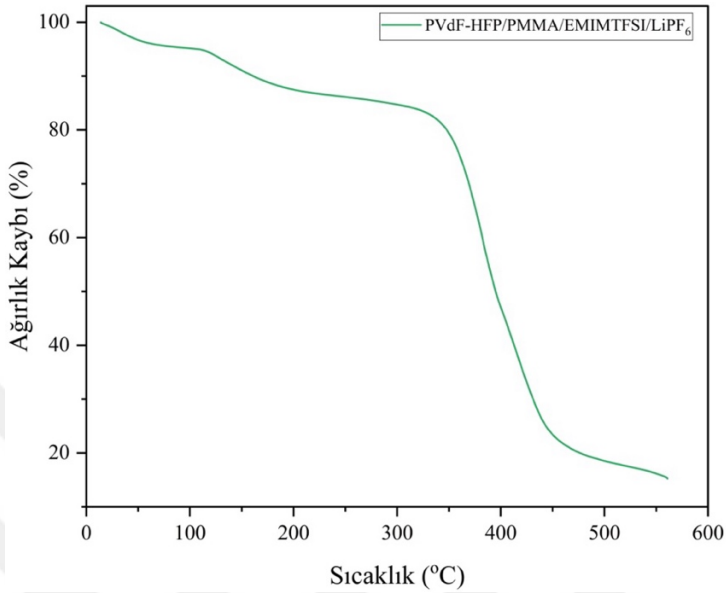
kullanılan iyonik sıvı türünden bağımsız olarak 465°C'de sonlandığı ve bu sıcaklıkta EMIMTFSI ve BMPTFSI için sırasıyla %21,4 ve %19,2 bakiye bıraktığı belirlenmiştir. 560°C'de ilgili filmlerin bakiye miktarları %16,2-18,2 arasında değişmektedir. Diğer taraftan, %30 oranında $TFSI^-$ içeren iyonik sıvıların kullanımı elektrolit yapısını oluşturan PVdF-HFP/PMMA polimer matrisine göre ısıl dayanım olarak arttırdığı belirlenmiş olup bu durumun hem kullanılan sülfonimid yapısının yanma ürünlerinin hem de imid yapısının ısıl dayanımının yüksek olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.



Şekil 4.52: PVdF-HFP/PMMA harmanına kütlece %30 EMIMTFSI ve %30 BMPTFSI katkısının TGA analizi.

Bu çalışmaya ek olarak, PVdF-HFP/PMMA harman matrise %30 oranında EMIMTFSI ve %7,5 oranında $LiPF_6$ tuzu eklenerek hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filminin TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 4.53'te sunulmuştur. Grafikten görüleceği üzere, EMIMTFSI ve $LiPF_6$ içeren GPE'nin kabaca üç aşamalı olarak bozunmaya uğradığı belirlenmiştir. Eğer 115°C'ye kadar olan ve hazırlanan filmin nem adsorpsiyonu ile film oluşumu sırasında kullanılan çözücülerin uzaklaşmasından kaynaklı ağırlık kaybı (%5,3) ihmal edilecek olursa, ilgili filmin iki kademeli olarak ısıl bozunmaya uğradığı saptanmıştır. Buna göre; 115°C ile 334°C arasındaki ağırlık kaybı %10 civarında olup asıl bozunmanın %30 EMIMTFSI içeren GPE filmine benzer şekilde 334°C'de başladığı ve 476°C'de sonlandığı saptanmıştır. Bu sıcaklıkta kalan kütle %19,8 iken 560°C'de kalan bakiyesi %15,3 olarak belirlenmiştir. Bu seri çalışmada yukarıda belirtilen $TFSI^-$ yapısının

getirdiği ısıl dayanımın yanı sıra lityum tuzu kullanımına bağlı olarak ilk aşama ağırlık kaybının biraz fazla olduğu değerlendirilmekle birlikte bakiyeler arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

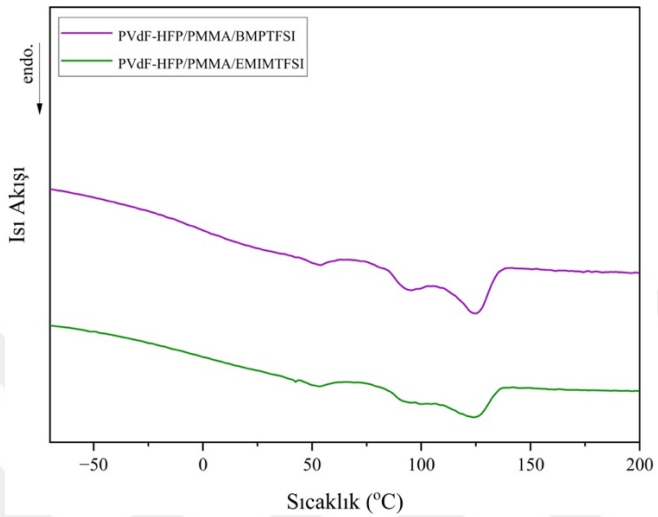


Şekil 4.53: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filminin TGA analizi.

4.3.4. DSC Analizi Bulguları

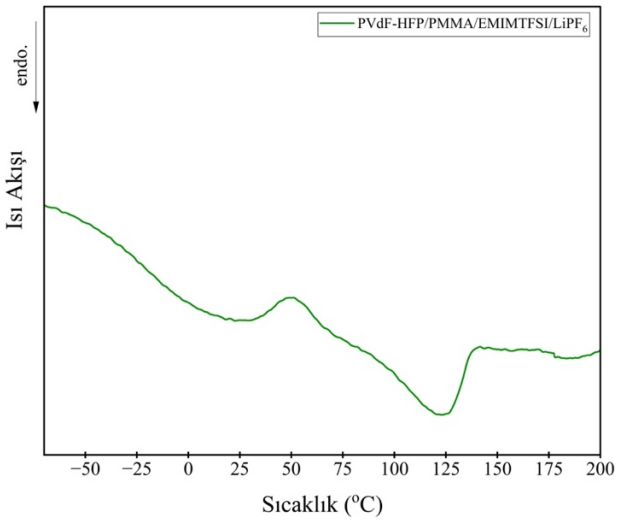
Tez kapsamında gerçekleştirilen diğer bir çalışma serisi olan iyonik sıvı katkısı ile hazırlanan GPE'lerin ısıl faz geçişlerini takip edebilmek amacıyla DSC karakterizasyonları gerçekleştirilerek Şekil 4.54'te sunulmuştur. Bu amaçla iki farklı iyonik sıvı ağırlıkça %30 olacak şekilde kullanılarak hazırlanan GPE filmin T_g ve T_m değerlerine etkileri incelenmiştir. Buna göre; imidazolyum ve pirolidinyum esaslı iyonik sıvı kullanımının ısıl geçiş noktaları üzerine birbirine benzer etkileri olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda, PVdF-HFP'nin kristal bölgelerinin erime sıcaklığı olarak düşünülen pikin her iki üründe de 124°C'de gerçekleştiği ancak EMIMTFSI kullanılan filmdeki endotermik pikin şiddetinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bunu destekler nitelikte EMIMTFSI içeren ürünün T_g'si 42,3°C olarak belirlenmiş olup pikin daha belirgin olduğu saptanmıştır. Kristalin bölgelerin düşüşü, diğer bir ifadeyle amorf bölgelerin artışına bağlı olarak T_g noktasını işaret eden değişimin kısmen daha kolay görülmesinin neden olduğu düşünülmektedir. BMPTFSI kullanılması durumunda da T_g 42,5°C olarak kabul edilmiş ve PVdF-HFP'nin kristal faz değişim sıcaklığı olarak pek çok makalede tanımlanan pikin yaklaşık 54°C'de gözlendiği saptanmıştır. Diğer DSC termogramlarından farklı olarak iyonik sıvı kullanıldığı GPE filmlerde yaklaşık 89°C'de

gözlenen endotermik pikin PMMA'nın T_g'si olduğu değerlendirilmiştir. Diğer taraftan bu filmlerin DMA analizlerinde tanδ-sıcaklık grafiğinde maksimum pikin analizin gerçekleştirildiği 20-80°C aralığında görülmediği ve T_g değerlerinin 20°C'nin altında olduğu değerlendirilmiş olsa da DSC analizlerinde 20°C'nin altında T_g'ye atfedilebilen herhangi bir endotermik oluşum gözlenmemiştir.



Şekil 4.54: EMIMTFSI ve BMPTFSI iyonik sıvıları ile hazırlanan GPE'lerin DSC analizi.

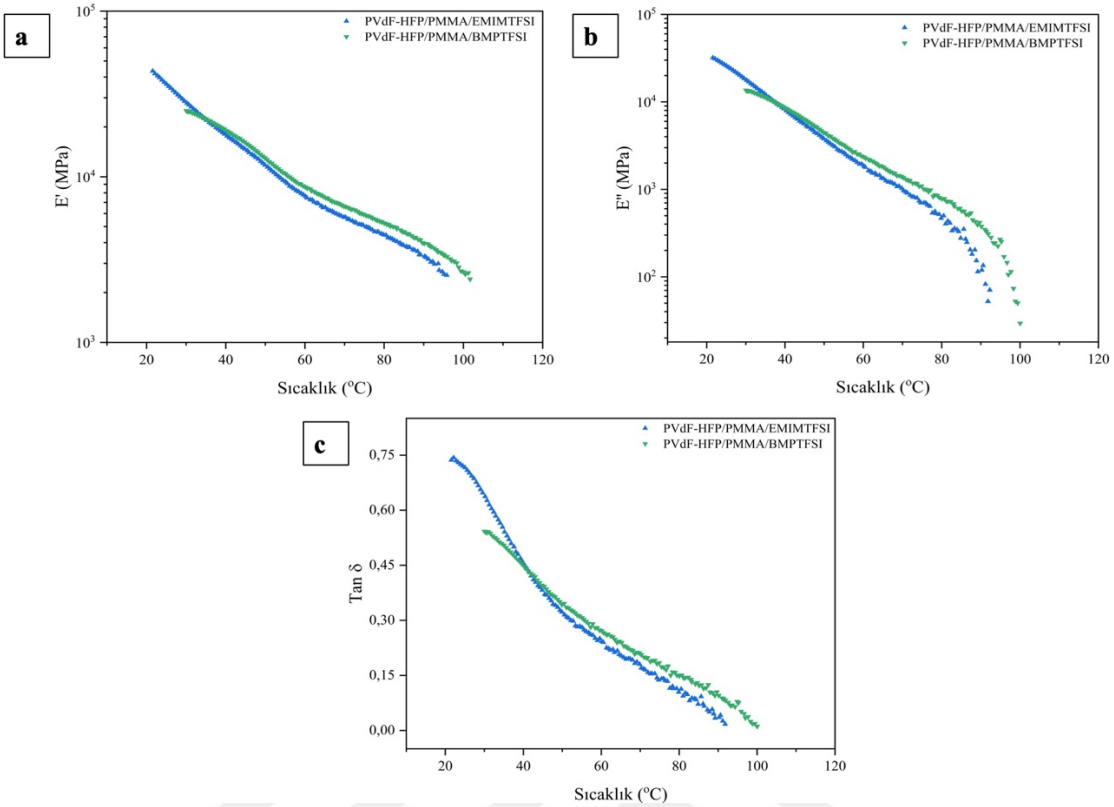
Tez kapsamında hazırlanan diğer GPE filmlere analog olarak hem iyonik sıvı hem de lityum tuzu etkisini incelemek amacıyla PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filmi hazırlanarak DSC analizi geçekleştirilmiş olup elde edilen grafik Şekil 4.55'te sunulmuştur. Buna göre; sadece EMIMTFSI içeren filme göre erime noktasının hemen hemen aynı sıcaklıklarda ancak biraz daha şiddetli olarak 122°Cde gerçekleştiği görülmüştür. Analog filme göre $LiPF_6$ içeren GPE filmin 0-50°C arasındaki geniş ve yayvan pik olası diğer ısıl geçişleri incelemeyi bloke ettiği ve $LiPF_6$ yapısından kaynaklanmış olabileceği öngörülmektedir.



Şekil 4.55: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filminin DSC analizi.

4.3.5. DMA Bulguları

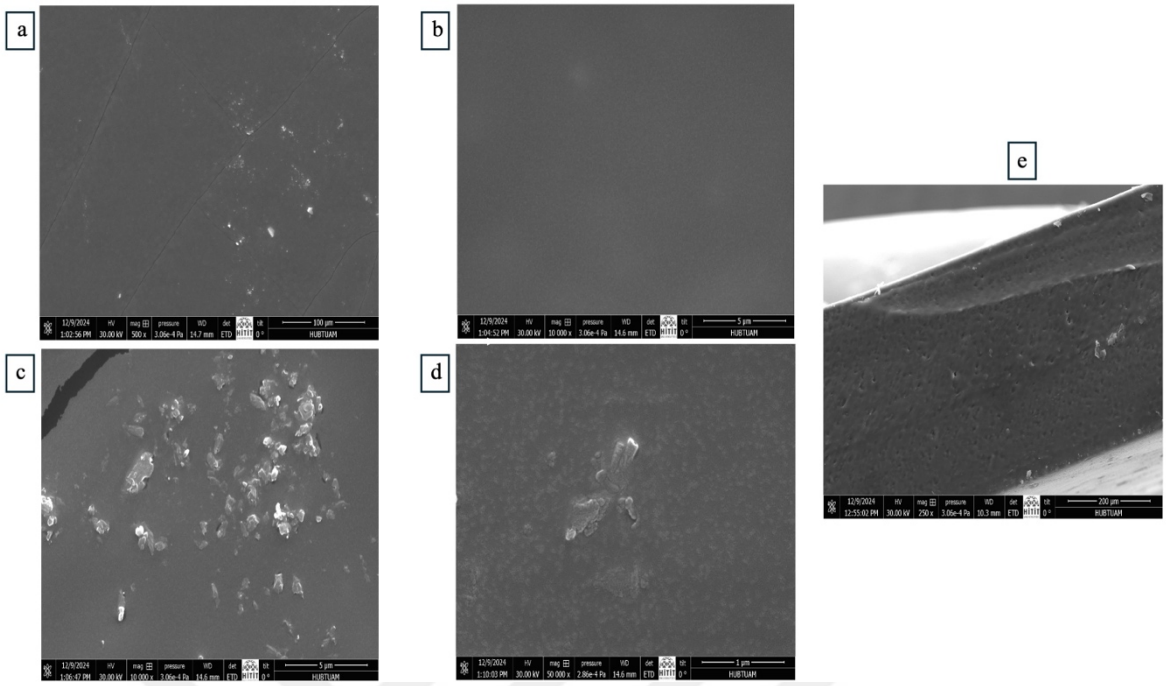
GPE filmlerin hazırlanmasında başka bir seri çalışma plastifiyan etkisi gösterdiği bilinen iki farklı iyonik sıvı kullanılmış ve hazırlanan filmlerin DMA analizleri gerçekleştirilerek sıcaklığın fonksiyonu olarak E′, E″ ve tanδ değerleri Şekil 4.56'da gösterilmiştir. Bu kapsamda iyonik sıvılar olarak EMIMTFSI ve BMPTFSI kullanılmış olup oran olarak ağırlıkça %30 tercih edilmiştir. Her iki filmin E′, E″ ve tanδ sonuçları oldukça benzer olup, depolama modülü 40°C'de PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI ve PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI için sırasıyla 17,6 ve 19 kPa olarak bulunmuş; 100°C'de bu değerler 2,5 ve 2,6 kPa olarak belirlenmiştir. Söz konusu E′ değerleri GPE filmler olarak değerlendirilen EC ve lityum tuzu içeren filmler ile karşılaştırıldığında belirgin oranda daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan iyonik sıvının plastikleştirici olarak söz konusu polimer matrisinde oldukça etkin olduğunu ve polimer zincirlerini efektif bir şekilde hareketlendirebildiğini göstermiştir. Benzer şekilde, bu filmler için tanδ değerlerine atfedilebilen pikin, çalışmanın gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında olmadığı ancak görselden 20°C'nin altında bir sıcaklıkta gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar EMIMTFSI ve BMPTFSI içeren filmlerin yüksek polimer zincir hareketliliğine sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.56: PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA ile karşılaştırmalı olarak PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI ve PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filmlerinin depolanan modül (E′)-sıcaklık, b) kayıp modül (E″)-sıcaklık c) tanδ-sıcaklık grafikleri.

4.3.6. SEM Analizi Bulguları

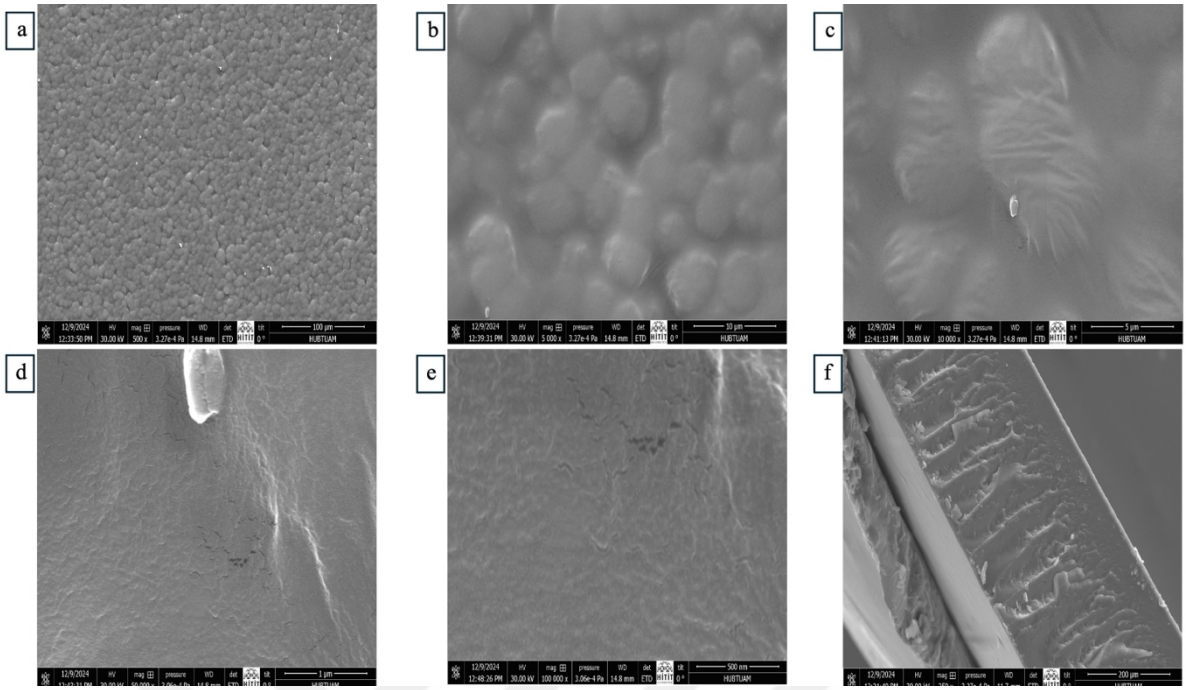
GPE filmlerin hazırlanmasında başka bir seri çalışma plastifiyan etkisi gösterdiği bilinen EMIMTFSI ve BMPTFSI iyonik sıvıları kullanılmış olup hazırlanan filmlerin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre harman polimer matrise %30 EMIMTFSI eklenmesi ile hazırlanan GPE yapılı PVdF-HFP/PMMA/30EMIMTFSI filmine ait SEM görüntüleri 500x, 10.000x ve 50.000x büyütme oranlarında Şekil 4.57'de sunulmuştur. PVdF-HFP/PMMA/30EMIMTFSI harman polimer elektrolit filminin yüzey ve kesit morfolojisine yönelik SEM analizi, film yüzeyinin oldukça homojen ve yoğun bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.57(a-b) görüntülerinde görüldüğü üzere, EC ile hazırlanan GPE filmlere kıyasla film yüzeyi belirgin bir şekilde düz bir yapı sergilemektedir. EMIMTFSI'nin iyonik sıvı karakterinden dolayı polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin artmasıyla, yüzeyin daha yoğun hale geldiği değerlendirilmektedir. Ayrıca, yüzeyde belirgin gözeneklerin bulunmaması, malzemenin düşük poroziteye sahip olduğunu ve mekanik dayanımının yüksek olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 4.57: PVdF-HFP/PMMA/30EMIMTFSI filminin farklı büyütme oranlarında a-b-c-d) yüzey ve e)kesit alanı SEM görüntüleri.

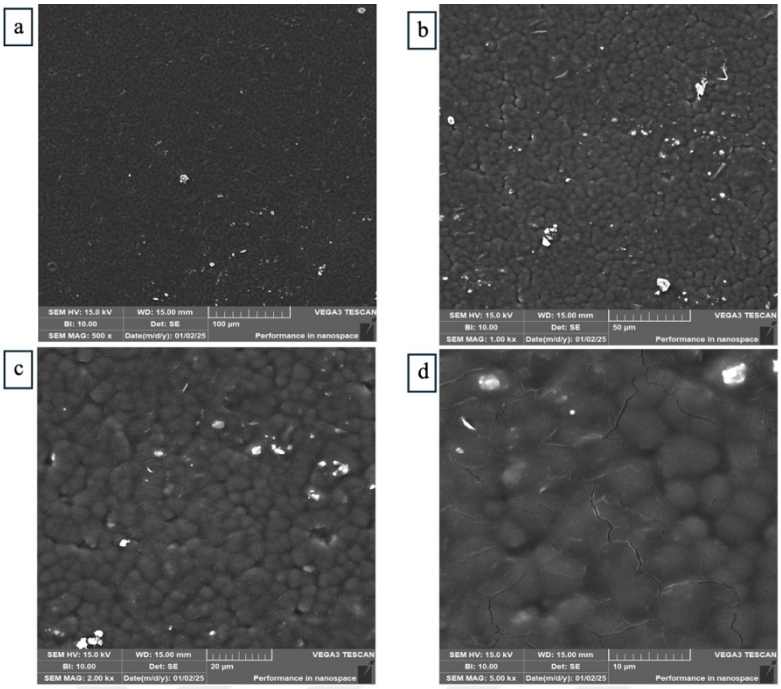
Şekil 4.57(c-d) görüntülerinde ise film yüzeyine daha yüksek büyütmelerde bakıldığında, iyonik sıvının polimer matrise entegrasyonu sonucunda, yüzeyde bazı bölgesel birikmeler ve lokal kristalize yapılar görülmektedir. Şekil 4.57(e) kesit görüntüsü incelendiğinde, polimer elektrolit filminin homojen bir iç yapıya sahip olduğu ve tabaka boyunca herhangi bir belirgin faz ayrımının bulunmadığı görülmekte olup filmin kalınlığı ise 259,3 µm olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, EMIMTFSI'nin polimer matrise etkin bir şekilde dahil olduğunu ve yapısal bütünlüğü desteklediğini göstermektedir.

İyonik sıvı kullanılarak hazırlanan bir diğer GPE film olan PVdF-HFP/PMMA/30BMPTFSI filminin SEM görüntüleri, 500x, 5000x, 10000x ve 50.000x ve 100.000x büyütme oranlarında Şekil 4.58'de sunulmuştur. Yüzey morfolojisi incelendiğinde, EMIMTFSI ile hazırlanan filmden farklı olarak PVdF-HFP'nin karakteristik küresel yapısının belirgin olduğu gözlemlenmiştir. PMMA fazının polimer matrise homojen bir şekilde dağıldığı değerlendirilmektedir. Bu dağılım, polimer harmanının tekdüze bir matris oluşturduğunu ve herhangi bir faz ayrışmasının gözlenmediğini göstermektedir. Bunun yanı sıra yüzeyde BMPTFSI'ye atfedilebilecek kristal yapıların olduğu görülmektedir. Kesit görüntülerinde ise bu GPE filmin yoğun bir yapıya sahip olup film kalınlığının ise 255,7 µm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.58:PVdF-HFP/PMMA/30BMPTFSI filminin farklı büyütme oranlarında a-b-c-d) yüzey ve e-f)kesit alanı SEM görüntüleri.

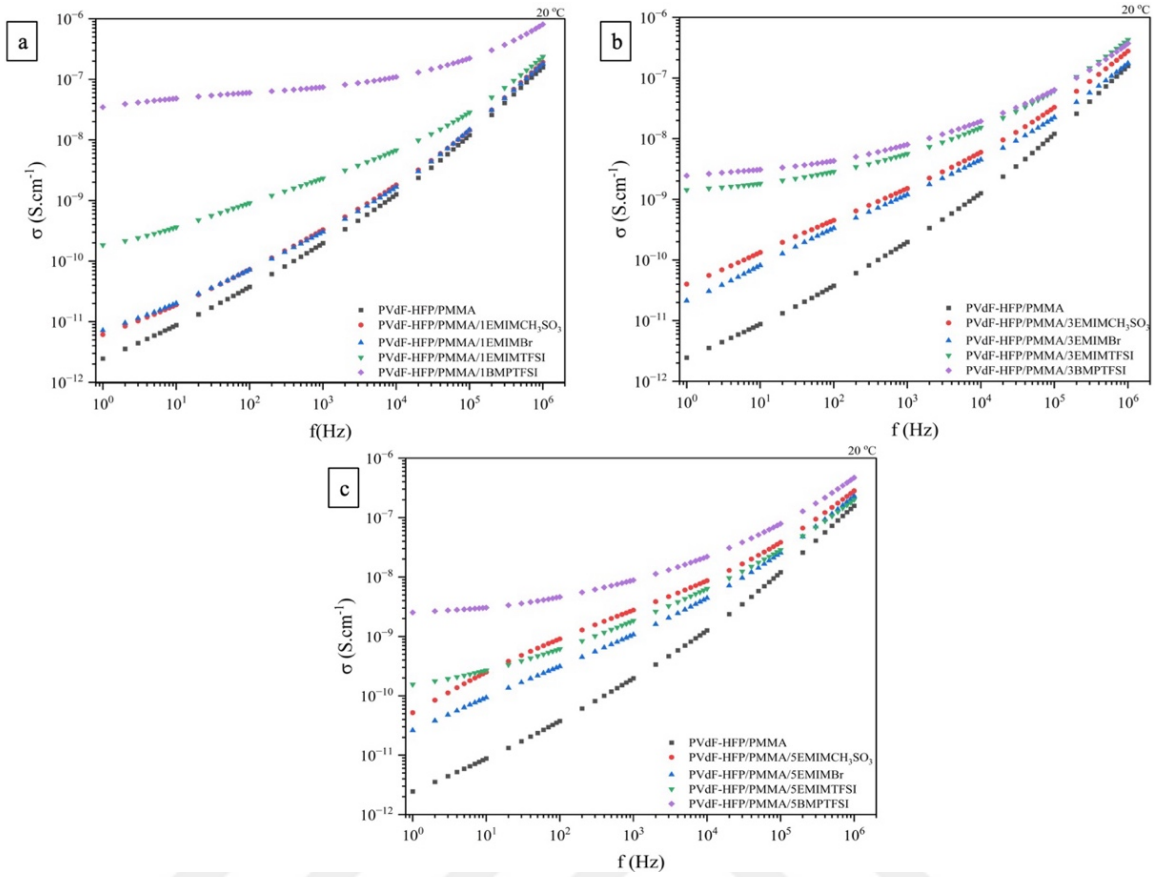
Tez kapsamında hazırlanan diğer GPE filmlere analog olarak hem iyonik sıvı hem de lityum tuzu etkisini incelemek amacıyla PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filmi hazırlanarak yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla 500x, 1000x, 2000x ve 5000x büyütme oranlarında analiz gerçekleştirilmiş, ayrıca kesit görüntüleri 200x büyütmede alınarak Şekil 4.59'da sunulmuştur. Görüntüler incelendiğinde PVdF-HFP'nin karakteristik ve küre benzeri görüntüsünün mevcut olduğu ve PMMA fazının matris içinde homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. İyonik sıvı olarak kullanılan %30 EMIMTFSI'nin yanı sıra $LiPF_6$ tuzunun eklenmesiyle yüzeyde porozitenin arttığı tespit edilmiştir. Filmin morfolojik özellikleri detaylı incelendiğinde, %7,5 $LiPF_6$ ilavesinin matris içinde belirli noktalarda biriktiği ve kristalimsi yapıdaki tuzların yüzeyde beyaz parlak noktalar halinde bulunduğu belirlenmiştir. Daha yüksek büyütmelerde alınan görüntülerde, polimer-elektrolit etkileşimleri sonucunda gözeneklerin daha belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir. Bu gözenekli yapı, iyon geçişine uygun kanallar oluşturarak lityum iyonlarının taşınımına katkı sağlayabilmektedir.



Şekil 4.59: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filminin farklı büyütme oranlarında yüzey SEM görüntüleri.

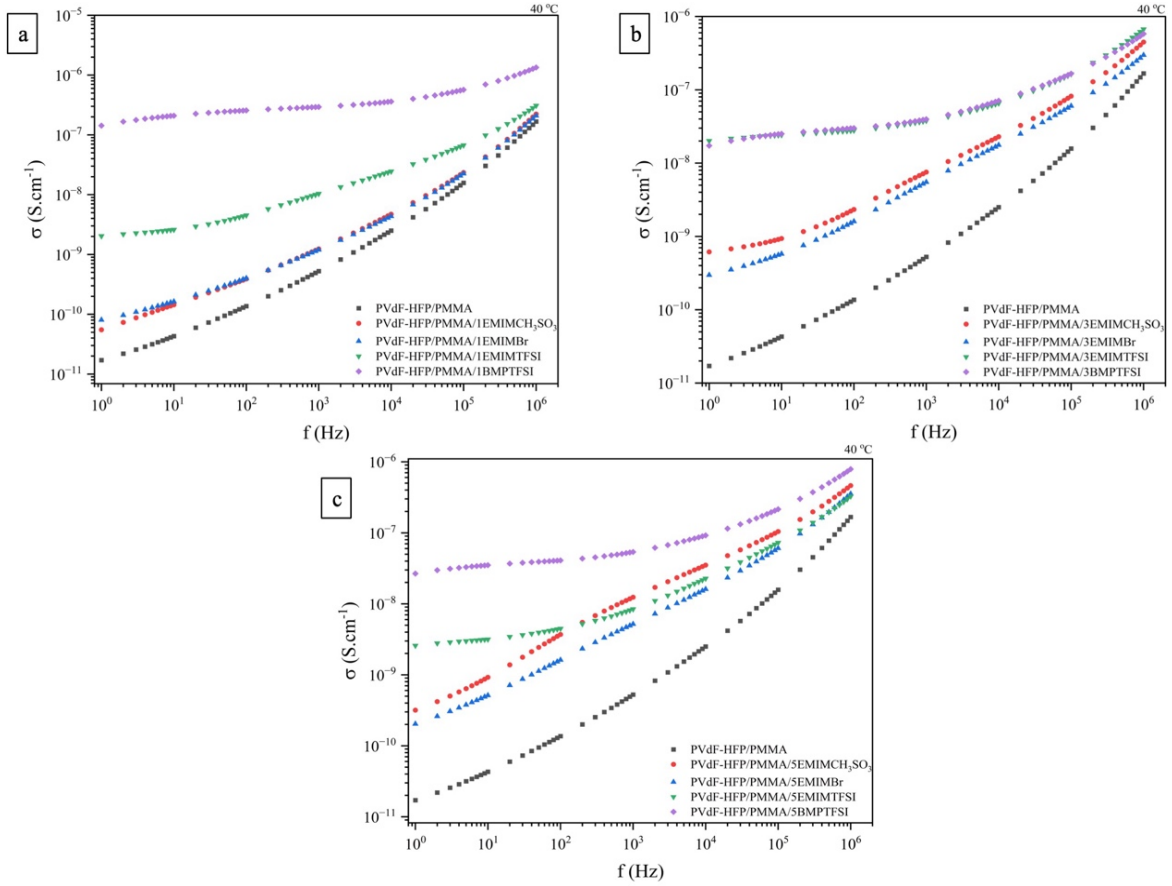
4.3.7. İletkenlik Analizi Bulguları

PVdF-HFP/PMMA harman matrisine kütlece %1-3-5 oranlarında $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları eklenerek hazırlanan filmlerin AC iletkenlik analizleri farklı sıcaklıklar için gerçekleştirilmiş olup 20-80°C için elde edilen sonuçlar Şekil 4.60-4.63'te sunulmaktadır.



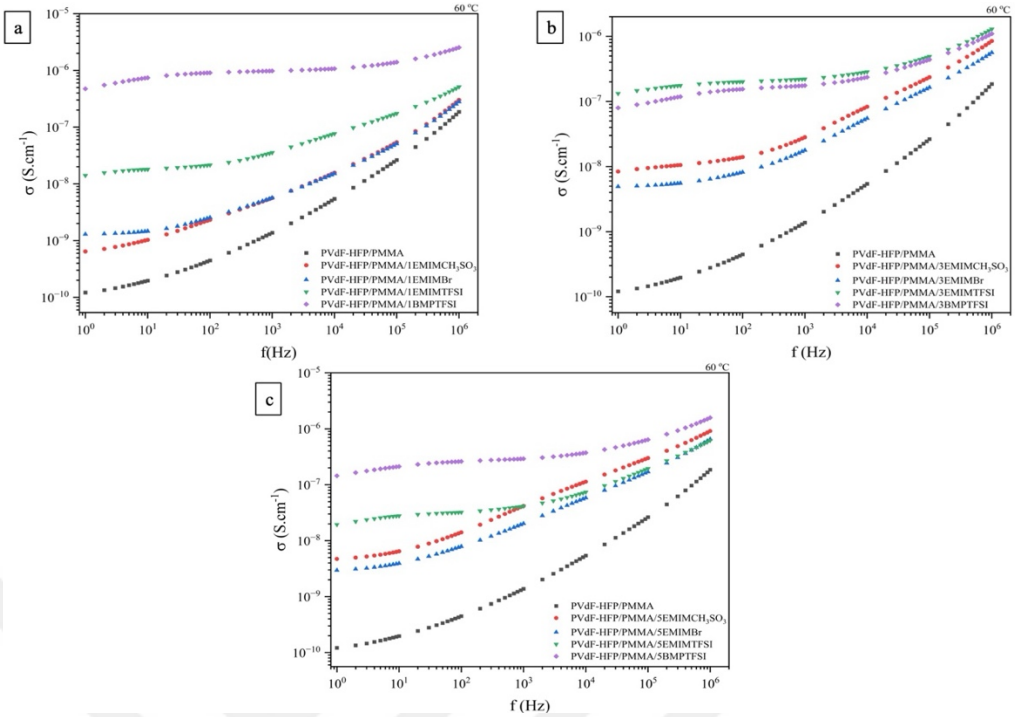
Şekil 4.60: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin 20 °C'deki AC iletkenlikleri.

Şekil 4.60'ta 4 farklı iyonik sıvı içeren GPE filmlerin iyonik sıvı miktarına ve frekansa bağlı olarak 20°C'deki AC iletkenlik sonuçları gösterilmiştir. Buna göre düşük frekans bölgesinde kullanılan iyonik sıvı türüne bağlı olarak iletkenlik değerleri arasındaki fark belirgin olup artan frekansla birlikte söz konusu farkın azaldığı tespit edilmiştir. %1 oranında BMPTFSI kullanılan ürünün AC iletkenliği 20°C ve 1 MHz'de $8{,}1 \times 10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ iken, aynı miktarda EMIMTFSI kullanılan GPE filmin iletkenliği $2{,}36 \times 10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. %3 oranında EMIMTFSI $4{,}2 \times 10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ iletken değerine sahip filmlerin hazırlanmasına olanak sağlarken EMIMBr içeren filmlerin hazırlanan iyonik sıvı katkılı ürünler içerisinde daha düşük iletkenlik gösterdiği ve %5 oranında ilave edilse dahi 20°C ve 1 MHz'de $2{,}3 \times 10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ iletkenlik değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

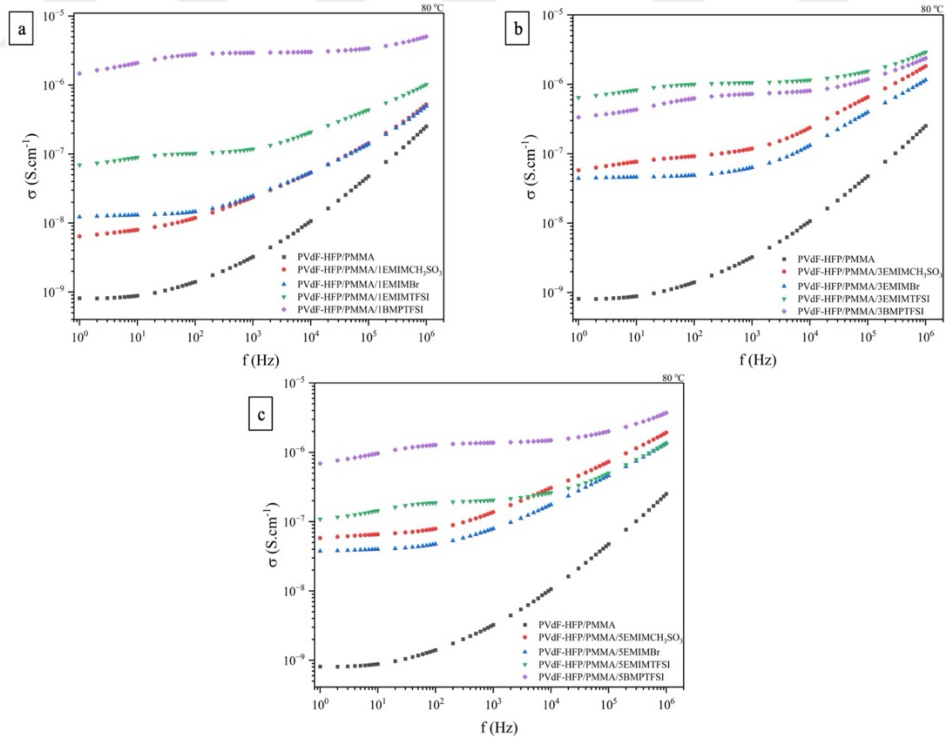


Şekil 4.61: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin 40 °C'deki AC iletkenlikleri.

Aynı filmlerin 40°C'deki iletkenlik sonuçları Şekil 4.61'de gösterilmiş olup kullanılan iyonik sıvı türü ve frekansa bağlı olarak benzer trendin devam ettiği saptanmıştır. 40°C'deki sonuçlar BMPTFSI'nın yanı sıra EMIMTFSI ve %5 oranında $EMIMCH_3SO_3$ kullanılan GPE filmlerin görece daha yüksek iletkenlik değerine sahip olduğunu göstermiştir. Şekil 4.62'de 60°C'deki sonuçlarda da %1 ilave durumunda 1MHz'de en yüksek iletkenlik değeri BMPTFSI'ya aitken, %5 ilave durumunda BMPTFSI'yı $EMIMCH_3SO_3$ içeren GPE film takip etmektedir.

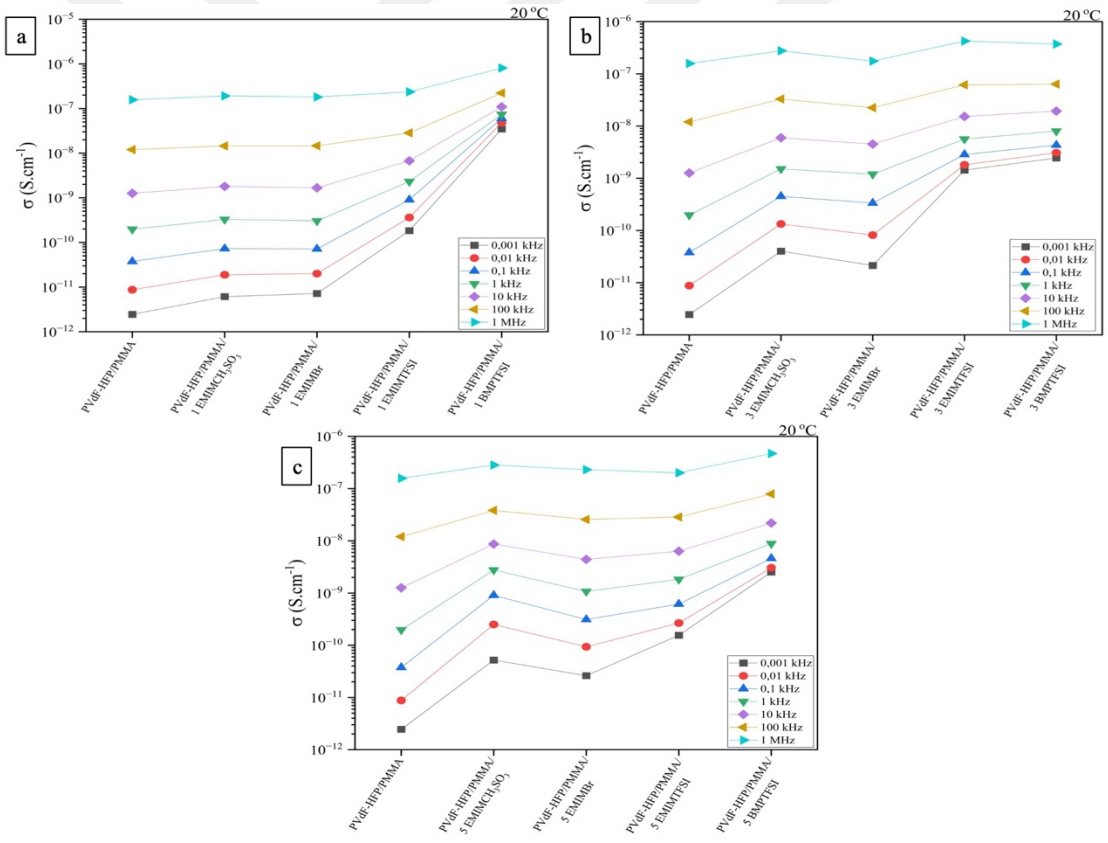


Şekil 4.62: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin 60 °C'deki AC iletkenlikleri.



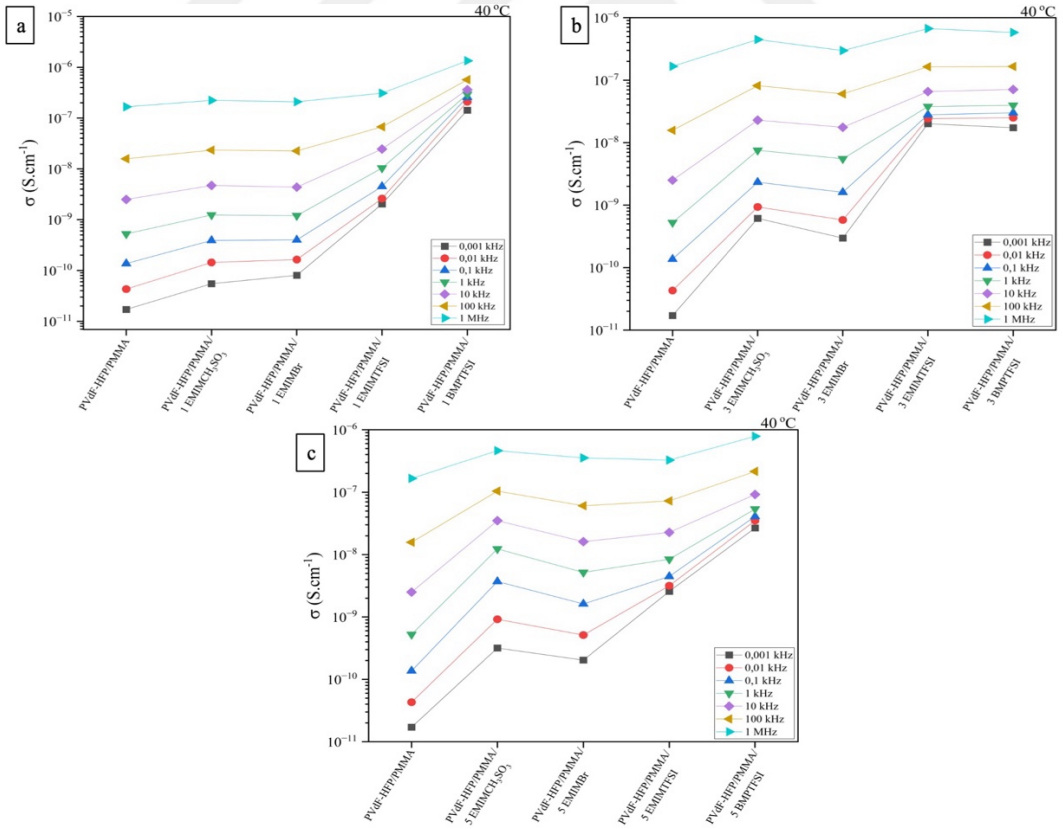
Şekil 4.63: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin 80 °C'deki AC iletkenlikleri.

Şekil 4.63'te 80°C'deki iyonik iletkenlik değerleri gösterilmiş olup düşük ve yüksek frekans bölgesinde kullanılan iyonik sıvı türüne bağlı olarak AC iletkenliklerde farklılıkların daha belirgin olduğu gözlenmiştir. %1 oranında BMPTFSI içeren GPE filmin 1MHz ve 80°C'deki iletkenlik değeri $5{,}03 \times 10^{-6}$ S.cm^{-1} olarak hesaplanırken, %3 ve %5 ilavesi durumunda anlamlı bir değişikliğin olmadığı ve iletkenlik değerinin 10^{-6} S.cm^{-1} mertebesinde kaldığı tespit edilmiştir. Buna karşın, %3 katkılı üründe EMIMTFSI içeren filmin iletkenlik değerini yüksek frekans ve sıcaklıkta $2{,}9 \times 10^{-6}$ S.cm^{-1} olduğu, kullanılan diğer iyonik sıvılar olan $EMIMCH_3SO_3$ ve EMIMBr içeren analog filmlerin 80°C'de 10^{-7}-10^{-6} S.cm^{-1} aralığında iletkenlik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Özetle farklı oranlarda dört çeşit iyonik sıvı kullanılarak hazırlanan ürünlerin artan sıcaklığa bağlı olarak iyonik iletkenliklerinin arttığı, ancak 10^{-6} S.cm^{-1} seviyesinde kaldığı tespit edilmiştir.



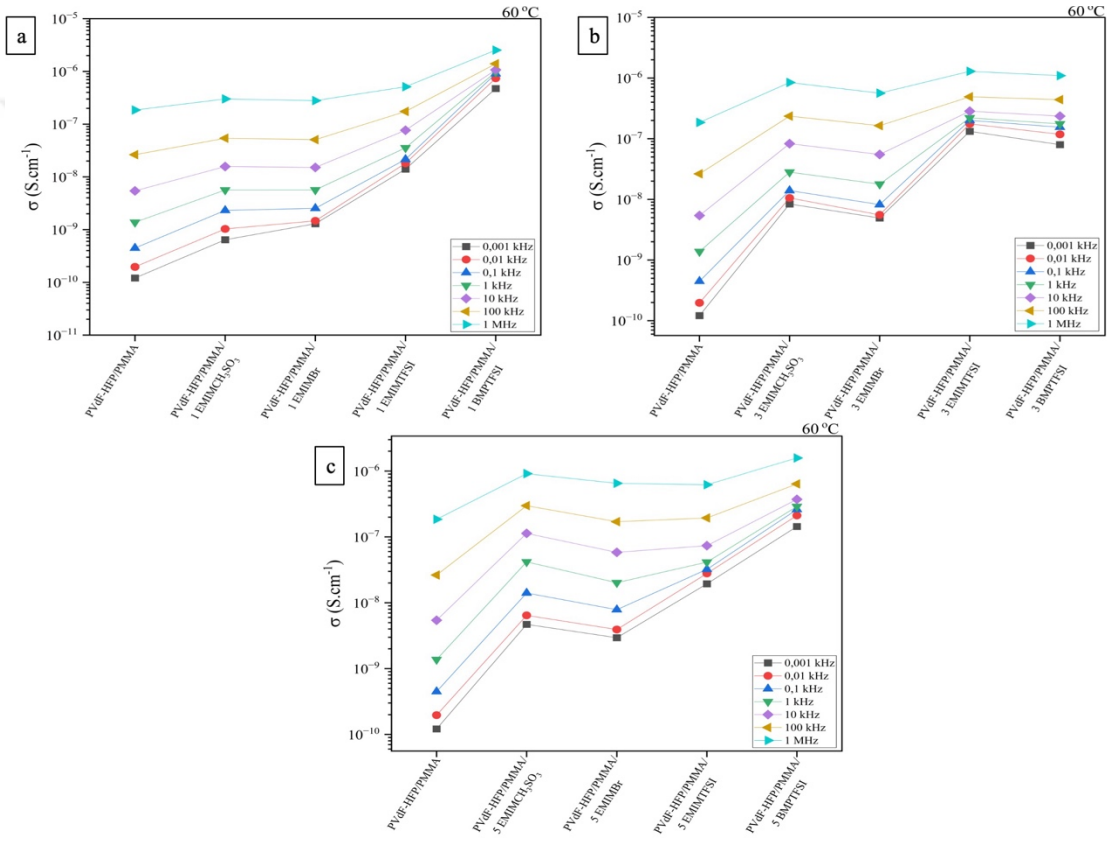
Şekil 4.64: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin frekansa bağlı olarak 20 °C'deki AC iletkenlikleri.

Şekil 4.64'te kullanılan iyonik sıvı türüne bağlı olarak farklı sıcaklık ve frekanslarda iletkenlik değişimleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Düşük ve yüksek frekans değerlerinde iletkenlikler arası fark değişmekle birlikte bazı iyonik sıvı türlerinde bu farkın daha da belirsiz olduğu gözlenmiştir. Örneğin 20°C'de Şekil 4.64a'da %1'lik BMPTFSI kullanılan GPE film için düşük frekans bölgesi ile yüksek frekans bölgesi arasında hesaplanan iyonik iletkenlik değerlerinde önemli bir fark bulunmazken, %3-5 aralığında BMPTFSI kullanılması durumunda ise iletkenliğin frekansa bağımlılığı kısmen artmış ve iletkenlikler arasında farklar gözlenmiştir. Buna karşın, harman yapılı polimer matrisin iletkenlik davranışına benzer şekilde $EMIMCH_3SO_3$ ve EMIMBr için düşük frekans bölgesinde aynı sıcaklıkta daha belirgin bir fark olduğu dikkat çekmektedir. 20°C'deki sonuçlarda BMPTFSI görece daha üstün iletkenlik değeri gösterirken bunun nedeninin hem katyon hem de anyonun hacimli olmasına bağlı olarak bunu dengelemek üzere disosiyasyon kuvvetinin yüksek olmasına atfedilebileceği düşünülmektedir. Tüm bu örneklerin 1MHz'deki iletkenlik değerleri 10^{-6}-10^{-7} $S.cm^{-1}$ arasında değişmektedir.



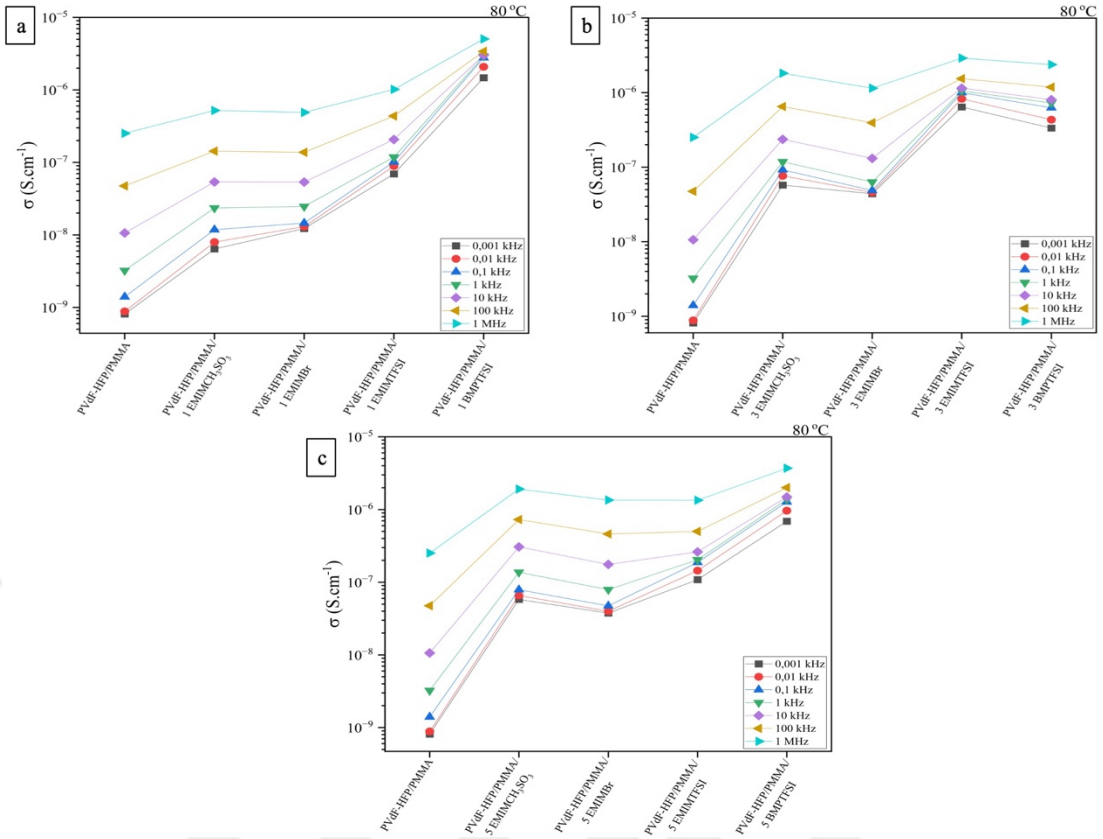
Şekil 4.65: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin frekansa bağlı olarak 40 °C'deki AC iletkenlikleri.

Aynı örneklerin Şekil 4.65'te ve Şekil 4.66'da gösterilen 40°C ve 60°C'deki sonuçlarında ise benzer davranış gözlenmekte olup BMPTFSI ile birlikte EMIMTFSI'nın da yüksek iletkenlik değerlerini verdiği ve artan iyonik sıvı miktarına bağlı olarak AC iletkenlik değerinin gelişerek 10^{-6} S.cm^{-1} seviyelerine kadar yükseldiği bulunmuştur. Bu sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak iletkenlik değişimlerinin en yüksek olduğu GPE filmler, $EMIMCH_3SO_3$ ve EMIMBr içeren ürünlerdir. 60°C'deki iletkenlik davranışı incelendiğinde, %3 ve %5 $TFSI^-$ iyonik sıvılar içeren filmlerin 1kHz'e kadar iletkenliklerinin frekans bağımlılığı oldukça düşükken bu frekansın üzerinde iletkenlikleri daha belirgin olarak arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.66: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin frekansa bağlı olarak 60 °C'deki AC iletkenlikleri.

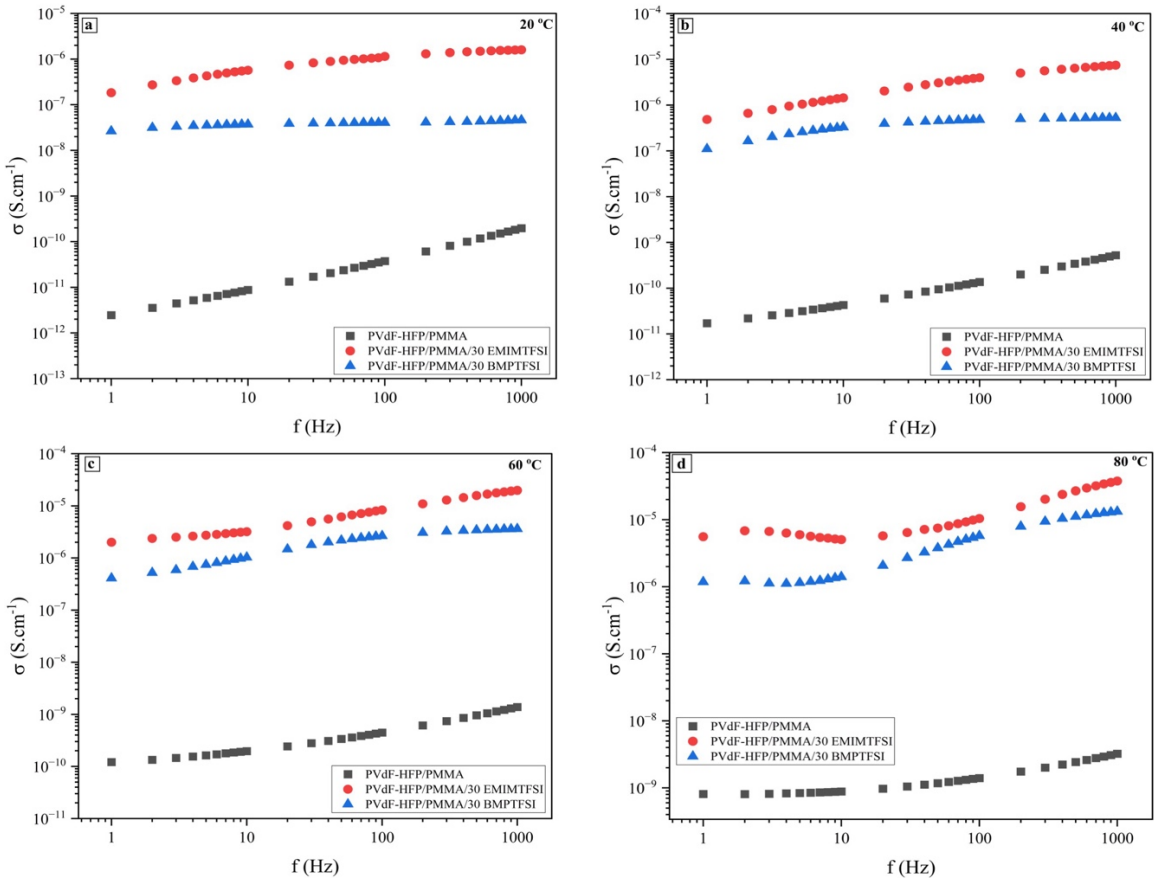
Son olarak, Şekil 4.67'de 80°C'deki sonuçlara göre tüm iyonik sıvılar için 1kHz'e kadar düşük frekans bölgesinde önemli bir farklanma bulunmazken 1 kHz'den yüksek frekanslarda iyonik iletkenlikte belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu seri çalışmada da BMPTFSI ve EMIMTFSI içeren filmler birbirine yakın iletkenlik değişimleri gösterirken, 10kHz sonrasında iletken farklılığının açıldığı ve daha belirgin hale geldiği belirlenmiştir. 80°C'de %1-3-5 iyonik sıvı içeren GPE filmlerin iletkenliklerinin 10^{-5}-10^{-6} S.cm^{-1} arasında değiştiği saptanmıştır.



Şekil 4.67: PVdF-HFP/PMMA harmanına a) %1, b) %3 ve c) %5 oranlarında eklenen $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları ile elde edilen ürünlerin frekansa bağlı olarak 80 °C'deki AC iletkenlikleri.

İyonik iletkenliği arttırmak amacıyla PVdF-HFP/PMMA harman matrisine kütlece %30 oranında EMIMTFSI ve BMPTFSI iyonik sıvıları eklenerek hazırlanan filmlerin AC iletkenlik analizleri farklı sıcaklıklar için gerçekleştirilmiş olup 20°C için elde edilen sonuçlar Şekil 4.68a'da sunulmaktadır. Buna göre; 1kHz ve 20°C'de AC iletkenlikleri EMIMTFSI içeren film için $1{,}59 \times 10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve BMPTFSI içeren film için $4{,}60 \times 10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ olarak saptanmış olup, EMIMTFSI içeren filmin BMPTFSI içeren filme göre AC iletkenliğinin yaklaşık 70 kat büyük olduğu belirlenmiştir. Bu farkın, EMIMTFSI'deki imidazolyum grubunun, BMPTFSI'deki pirolidinyum grubuna kıyasla daha küçük olması ve daha yüksek hareket kabiliyeti sağlamasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Pirolidinyum grubu imidazolyuma göre daha hacimli olduğu için BMPTFSI içeren üründe iyon hareketliliği sınırlı kalabilmektedir. Ayrıca, bu filmlerin 20°C'deki PALS analizinden de EMIMTFSI içeren filmin BMPTFSI içeren filme göre $\%f_{Vf}$ değerinin daha yüksek olması, doğrudan kullanılan iyonik sıvının türüne atfedilebilmekte olup, yapıdaki serbest hacim miktarının iletkenliğe olumlu etkisi olduğunu düşündürmektedir. Özellikle 20°C'de herhangi bir lityum tuzu içermeksizin hem iyon taşıyıcı

gruplara hem de polimer matris için plastikleştirici etkiye sahip olması nedeniyle söz konusu iyonik tuzların pek çok farklı uygulama için antistatik özellikler kazandırdığı belirlenmiştir.



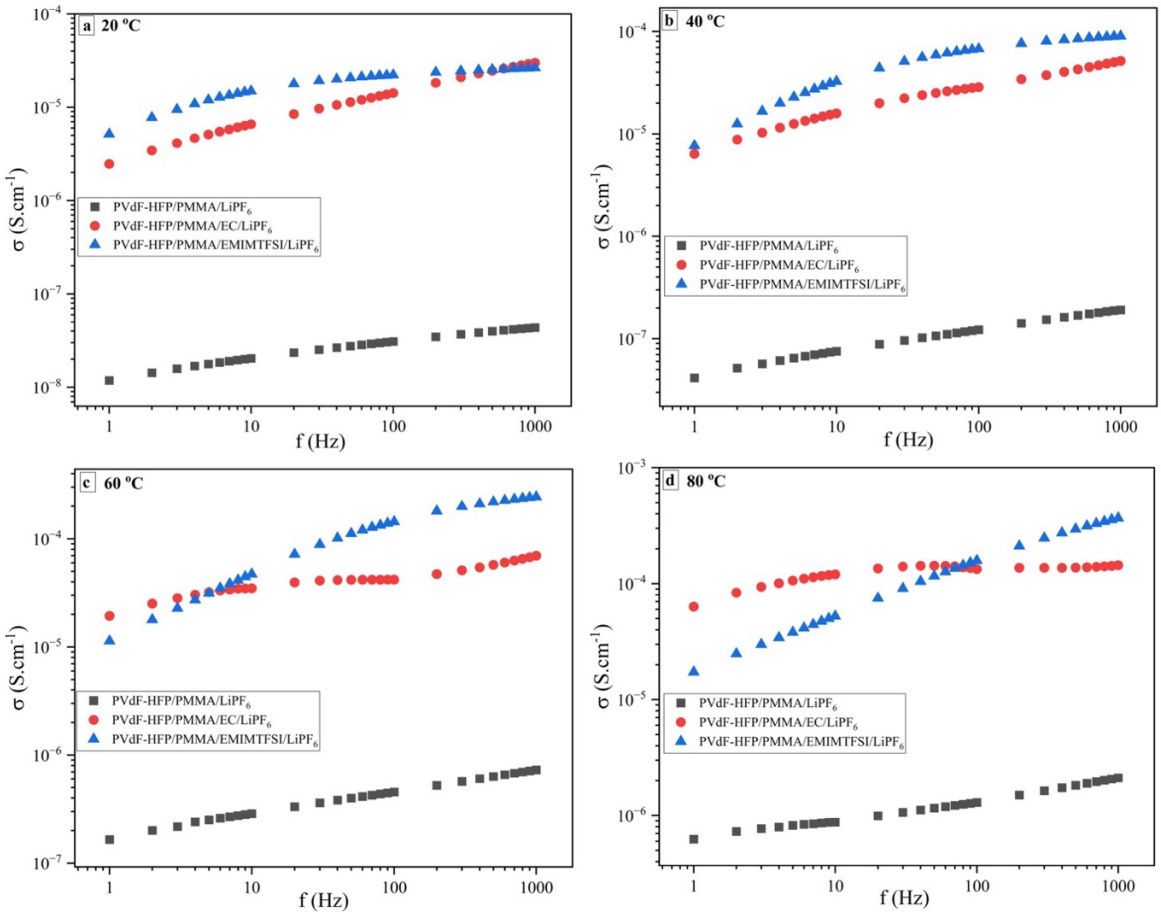
Şekil 4.68: PVdF-HFP/PMMA harmanına %30 oranında EMIMTFSI ve BMPTFSI eklenmesiyle elde edilen ürünlerin a)20 °C, b)40 °C c)60 °C, d)80 °C'deki AC iletkenlikleri.

Bu filmlerin Şekil 4.68b'de ve Şekil 4.68c'de gösterilen 40°C ve 60°C'de ve 1kHz'deki AC iletkenlik sonuçlarına bakıldığında EMIMTFSI için sırasıyla 7,45x10^{-6} S.cm^{-1} ve 1,99x10^{-5} S.cm^{-1}; BMPTFSI için bu sıcaklıklarda sırasıyla 5,28x10^{-7} S.cm^{-1} ve 3,62x10^{-6} S.cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, sıcaklık arttıkça EMIMTFSI ve BMPTFSI içeren filmlerin AC iletkenlik değerleri arasındaki farkın azaldığı görülmektedir. Sonuçlara göre, sıcaklık arttıkça her iki üründe de iyonik iletkenlik belirgin şekilde yükselmektedir. Bu durum, polimer matrisin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimer zincirlerinin daha hareketli hale gelmesiyle açıklanabilmektedir. Özellikle BMPTFSI içeren üründe sıcaklığa bağlı artışın daha keskin olduğu görülmektedir. Başlangıçta düşük iyon hareketliliği gösteren BMPTFSI içeren film, sıcaklık arttıkça pirolidinyum grubunun oluşturduğu sterik engellerin etkisinin azalması ve iyon hareketliliğinin artması nedeniyle daha büyük bir iletkenlik artışı göstermektedir. Benzer şekilde, 80°C'de ve 1 kHz'de AC iletkenlik değerleri EMIMTFSI içeren GPE film için

$3{,}74x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ iken, BMPTFSI içeren GPE film için $1{,}32x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, 20°C'den 80°C'ye sıcaklık artışında PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI filminin iletkenliği yaklaşık 24 kat artarken, PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filminin iletkenliği yaklaşık 287 kat artış göstermiştir. Burada, EMIMTFSI katkılı filmin BMPTFSI içeren filme kıyasla daha yüksek iletkenlik gösterdiği, ancak iki film arasındaki farkın sıcaklıkla birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Söz konusu iyonik sıvıların %30 oranında kullanıldığı filmlerde 20°C'de 80°C'deki iletkenlik değerlerinin arasındaki farkın başlıca, EMIMTFSI'nın polimer matris için daha iyi bir plastifiyan olmasına bağlı olarak daha esnek ve zincirlerin hareket edebildiği bir yapı oluştururken BMPTFSI'nin benzer etkiyi sıcaklık arttıkça daha net göstermesi ve kullanılan iyonik sıvının katyonunun iyonik çapına bağlı olarak düzensiz bölgelerdeki transfer hızının farklılık göstermesinden kaynaklandığıyla ilişkilendirilmiştir.

Yüksek iyonik iletken performanslı GPE filmlerin elde edilebilmesi için PVdF-HFP/PMMA harman matrisine %30 oranında EMIMTFSI ve %7,5 oranında $LiPF_6$ katkılanarak 20-80°C'de ve 1Hz-1kHz frekanslarda AC iletkenlik değerleri incelenmiştir. Ayrıca bu filme analog olarak önceki bölümlerde incelenen GPE yapılı PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filmi ve SPE yapılı PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ filmi de karşılaştırma amacıyla Şekil 4.69'da verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, artan sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak iletkenlik değerlerinin belirgin oranda arttığı ve pratik uygulama için kabul edilebilir sınırlara yaklaştığı tespit edilmiştir. Buna göre; harman polimer yapısına %7,5 oranında $LiPF_6$ ilavesi ile elde edilen SPE filminin 1kHz frekansta 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $4{,}35x10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ ve $2{,}11x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak belirlenirken %46,25 EC içeren PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminin ise aynı koşullarda 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $3{,}0x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $1{,}44x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu filmlere alternatif olarak EMIMTFSI ve $LiPF_6$ içeren PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE filminin 20°C ve 80°C ve 1 kHz'de iletkenlik değerlerinin ise sırasıyla $2{,}64x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $3{,}68x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olduğu saptanmış olup polimer matrise %46,25 EC ve %7,5 oranında $LiPF_6$ içeren filmle oldukça rekabet edebilir iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Diğer taraftan bu filmin AC iletkenlik davranışının belirlendiği 1 kHz yerine daha yüksek frekanslarda ölçümler alınması durumunda 10^{-3} $S.cm^{-1}$ mertebesinde veya daha üstün iletkenlik değerlerine ulaşılabileceği öngörülmektedir.

Tüm $LiPF_6$ içeren SPE ve GPE yapılı filmler değerlendirilecek olursa, plastikleştirici ve iyonik sıvı içermeyen SPE yapılı filmin polimer matriste iyonların sınırlı hareketi nedeniyle iletkenliği düşük seviyelerde kalmaktadır. GPE yapılı PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminde, EC'nin plastikleştirici etkisiyle polimer zincir hareketliliğine katkı yaparak iyon taşınıma ve iyonların daha etkin hareket etmesine olanak sağlayabilmektedir. Bunun bir sonucu olarak, düşük sıcaklıklarda bile iletkenlik değerleri yüksek performans göstermiştir. Ayrıca bu filmin daha yüksek frekans bölgesindeki iletkenlikleri ise sırasıyla $1{,}02x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ ve $8{,}34x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur.



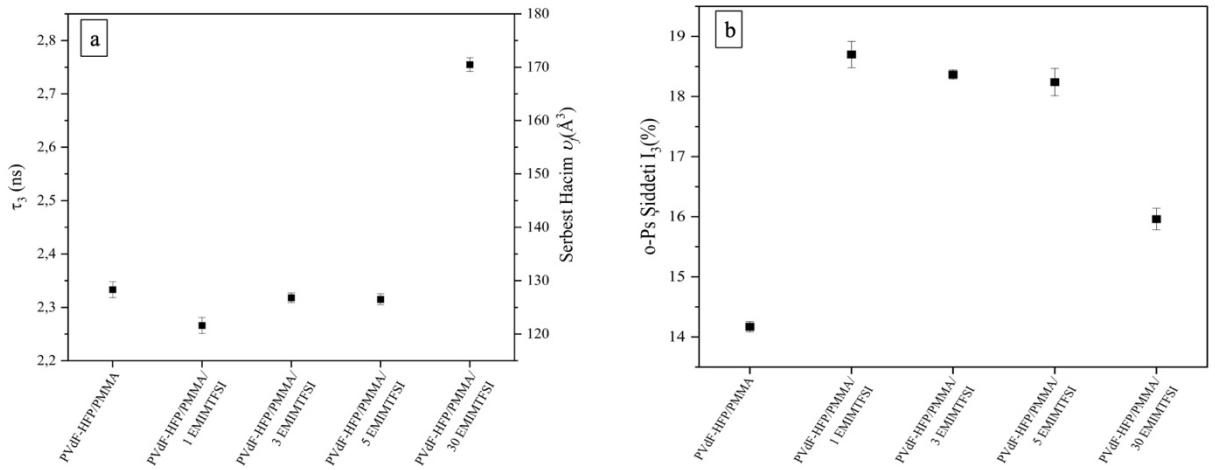
Şekil 4.69: PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$, PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ ürünlerinin a)20 °C, b)40 °C c)60 °C, d)80 °C'deki AC iletkenlikleri.

PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE filminde ise iyonik sıvı katkısının etkisiyle ortamdaki iyon yoğunluğu daha yüksek seviyeye ulaşarak polimer matristeki iyon hareketliliğine olanak sağlanmıştır. Bu durum, ölçüm alınan tüm sıcaklıklarda EMIMTFSI katkılı filmin en yüksek iyonik iletkenliği göstermesine neden olmuştur. Bu bulgular, PALS analiziyle elde edilen verilerle de desteklenmiş olup, %30 EMIMTFSI içeren PVdF-

HFP/PMMA/EMIMTFSI GPE filminin τ_3 değeri yaklaşık 2,75 ns olarak ölçülmüşken, PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminin τ_3 değeri ise 2,52 ns olarak belirlenmiştir. τ_3 değerinin daha yüksek olması, polimer matris içerisindeki serbest hacmin daha büyük olduğunu ve iyonların hareket edebileceği daha geniş bir ortam sağlandığını göstermektedir. Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, EMIMTFSI katkısının hem serbest hacmi artırarak hem de polimer matrisi daha etkin plastikleştirerek iyon iletimini desteklediği görülmektedir. EC katkılı film de belirgin bir iyileşme sağlamasına rağmen iyonik sıvı içeren filmin serbest hacim açısından daha avantajlı olması, iyon hareketliliğinin daha yüksek olmasını ve dolayısıyla iletkenlik performansının daha üstün olmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, EMIMTFSI içeren GPE filmin iyon taşınımı açısından avantaj sunduğu ve yüksek iyonik iletkenlik gerektiren uygulamalar için güçlü bir aday olduğu ortaya konmuştur.

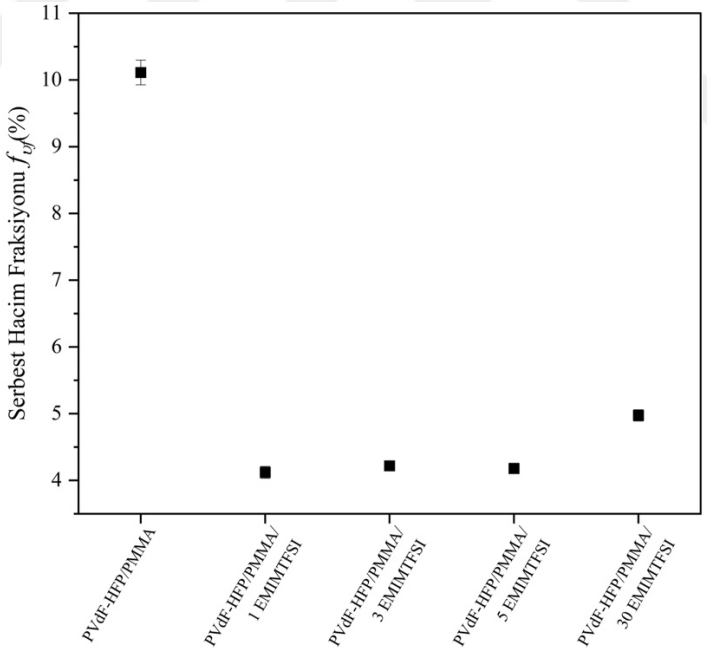
4.3.8. PALS Analizi Bulguları

GPE filmlerin hazırlanmasında EC ve çeşitli lityum tuzlarının kullanıldığı filmlere ait PALS analizlerde daha önceki bölümlerde verilmiştir. GPE yapısının hazırlanması için ayrıca tez kapsamında dört farklı iyonik sıvı da kullanılmış olup bu iyonik sıvıların τ_3, serbest hacim, o-Ps şiddeti (I_3) ve $\%f_{Vf}$ parametrelerine etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda, PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, %3, %5 ve %30) EMIMTFSI iyonik sıvısı eklenerek hazırlanan filmlerin 20°C'de gerçekleştirilen PALS analizi sonuçları Şekil 4.70-4.71'de sunulmaktadır.



Şekil 4.70: PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI filmlerinin katkı oranına bağlı olarak τ_3, V_f, o-Ps şiddeti grafiği.

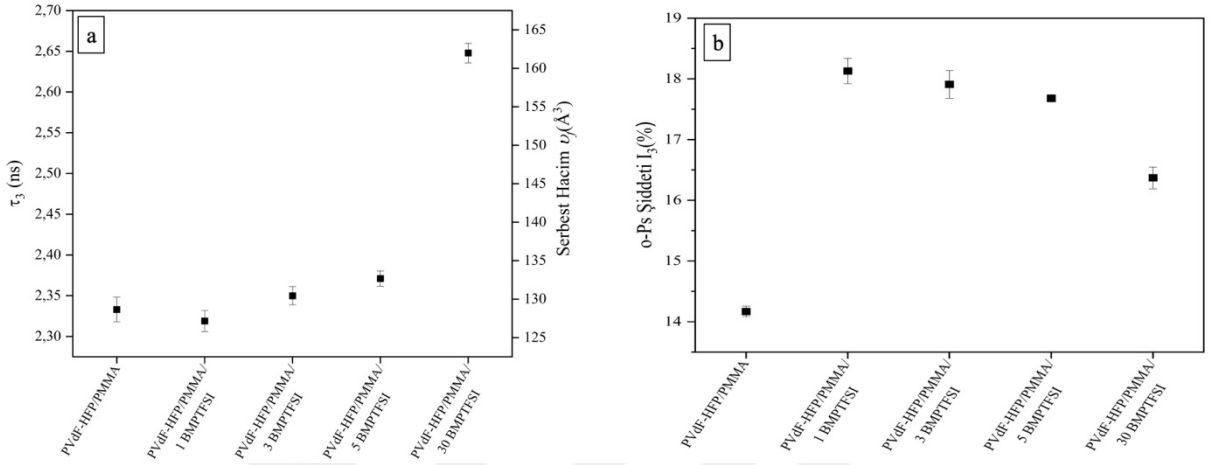
Buna göre, Şekil 4.70'te sunulan PVdF-HFP ve PMMA'dan hazırlanan harman yapılı filmde değişimi daha net görebilmek için paylaşılmış ve gerek τ_3 gerekse serbest hacim değerlerinde %5'e kadar kullanılan EMIMTFSI'nın etkisinin olmadığı ve neredeyse birbirine oldukça yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir ancak dikkat çekici bir şekilde IL miktarının %30'a çıkarılması durumunda gerek τ_3 gerekse serbest hacmin çok belirgin oranda arttığı gözlenmiştir. Bu bağlamda, τ_3 2,3 ns'den 2,75 ns seviyesine yükselmiş, serbest hacim değeri de yaklaşık 130 Å değerinden 170 Å'e yükselmiştir. Ek olarak I_3 değeri de bunu destekler nitelikte olup plastifiyan oranının artışına bağlı olarak daha geniş gözenekli ve serbest hacmin arttığı yönünde bilgi vermiştir. Kullanılan EMIMTFSI oranının %5 değerinden %30'a çıkarılması ile plastifiyan etkisinin daha dominant hale geldiği ve polimer zincirlerinin daha rahat hareket edebildiği (re-organize olabilirliği) ve bu sebeple gerek τ_3 gerekse serbest hacim değerlerinde bir sıçrama artış meydana geldiği düşünülmektedir. Buna karşın, Şekil 4.71'de bu filmlerin %serbest hacim fraksiyonları ($\%f_{Vf}$) incelendiğinde ise, harman yapılı polimerin altında kalacak şekilde hacim fraksiyonlarının %5 civarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.71: PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI filmlerinin katkı oranına bağlı olarak $\%f_{Vf}$ grafiği.

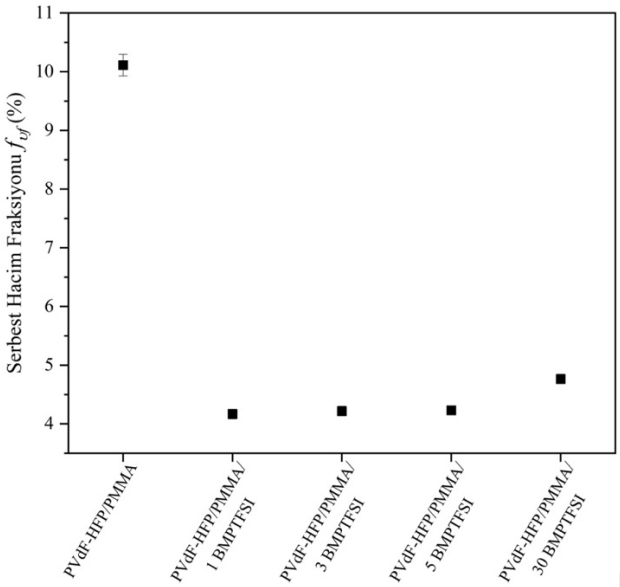
Yukarıda bahsedilen GPE filme alternatif olarak, Şekil 4.72-4.73'te görüleceği üzere farklı bir iyonik sıvı olarak BMPTFSI farklı oranlarda kullanılarak filmler hazırlanmış ve 20°C'de hazırlanan bu filmlerin ilgili iyonik sıvı içeriğine bağlı olarak yapıdaki serbest hacim değişikliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu kapsamda, BMPTFSI içeren GPE filmlerin de

EMIMTFSI içeren filmlere benzer şekilde %1-3-5 kullanım durumlarında τ_3 ve serbest hacim değerlerinin hemen hemen aynı kaldığı, buna karşın BMPTFSI içeriğinin %30'a çıkarılması durumunda hem τ_3 hem de serbest hacim değerlerinde belirgin bir artış olduğu dikkat çekmektedir. %30 oranında BMPTFSI kullanımı ile hazırlanan filmin τ_3 değeri yaklaşık 2,65 ns ve serbest hacim değeri ise 162 Å olarak belirlenmiştir.



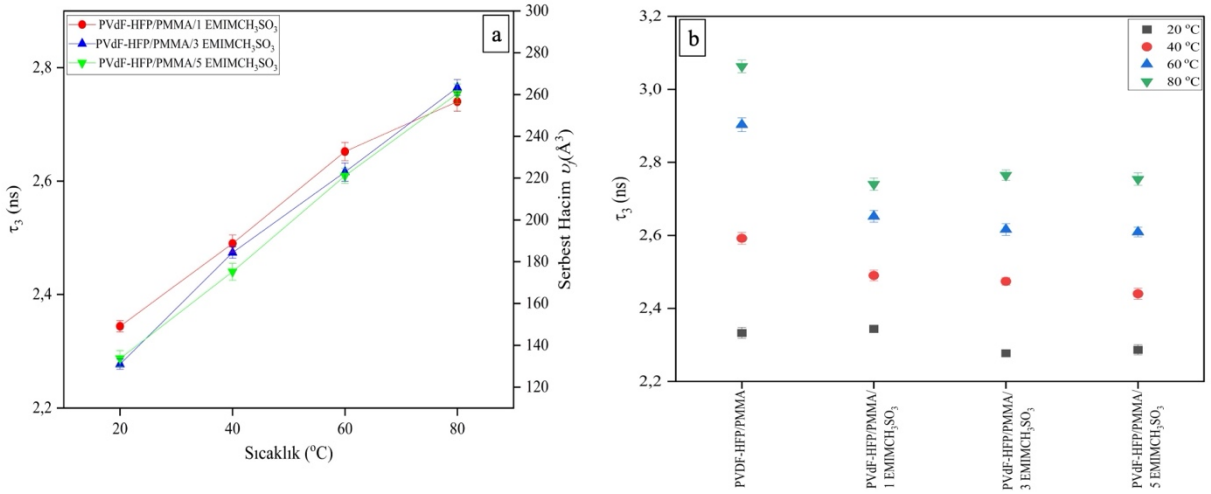
Şekil 4.72: PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filmlerinin katkı oranına bağlı olarak τ_3, V_f, o-Ps şiddeti grafiği.

Yukarıda verilen ve %30 EMIMTFSI içeren GPE film ile karşılaştırıldığında BMPTFSI kullanımının τ_3 ve serbest hacim değerlerinde ufak düşüşlere neden olduğu saptanmıştır. Bu durum, söz konusu iki iyonik sıvının anyonları aynı olsa dahi katyonlarının farklı olması, diğer bir ifadeyle azot grubuna bağlı bir etil grubu yerine bütil grubunun bağlı olması ile imidazolyum yerine pirolidinyum grubunun etkisi olarak öngörülmektedir. Diğer taraftan, %30 BMPTFSI içeren GPE'nin I_3, τ_3 ve serbest hacim değerlerindeki artışını destekler nitelikte $\%I_3$ değerleri bulunmuştur. Son olarak, Şekil 4.73'te farklı oranlarda BMPTFSI içerse bile serbest hacim fraksiyonlarının %4-5 aralığında olduğu ve en yüksek değerin %30 BMPTFSI içerdiği üründe gözlendiği bulunmuştur. Söz konusu bu sonuç, herhangi bir katkı içermeyen polimer harmandan hazırlanan filmin serbest hacim fraksiyonunun %10 civarındayken 20°C'deki sonuçlara göre %5'e kadar düşmesi, ilgili iyonik sıvının polimer matrisi esnekleştirmesine bağlı olarak hem zincirsel re-organizasyonlar hem de yüklenen iyonik tuzun o boşlukları doldurması ile açıklanabileceği düşünülmektedir.



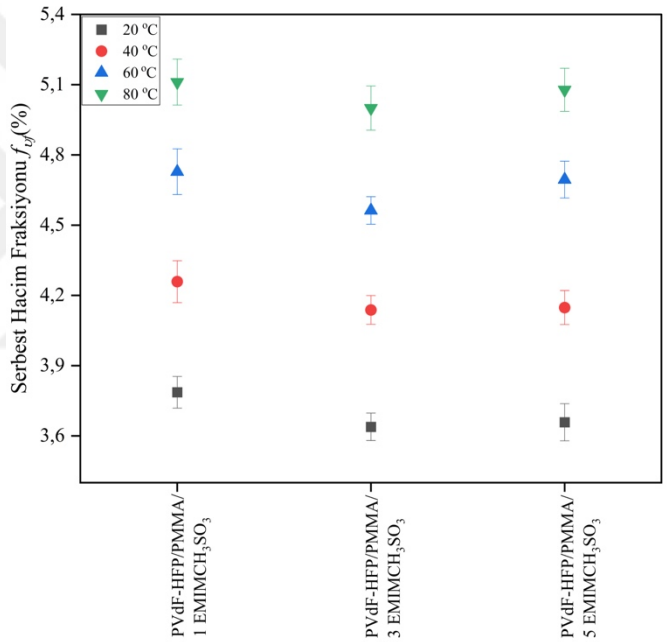
Şekil 4.73: PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filmlerinin katkı oranına bağlı olarak serbest hacim fraksiyonu grafiği.

İyonik sıvıların GPE hazırlamak için kullanıldığı denemelerde sıcaklığa bağımlılığı incelemek amacıyla 4 farklı sıcaklıkta ve farklı iyonik sıvı katkılama oranlarında (%1-3-5) çalışılarak PALS analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre; Şekil 4.74'te verilen %1-3-5 $EMIMCH_3SO_3$ kullanılarak hazırlanan GPE filmlerin τ_3 değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak lineere yakın bir şekilde arttığı ve yaklaşık 2,3 ns'den 2,7 ns'ye yükseldiği tespit edilmiştir.



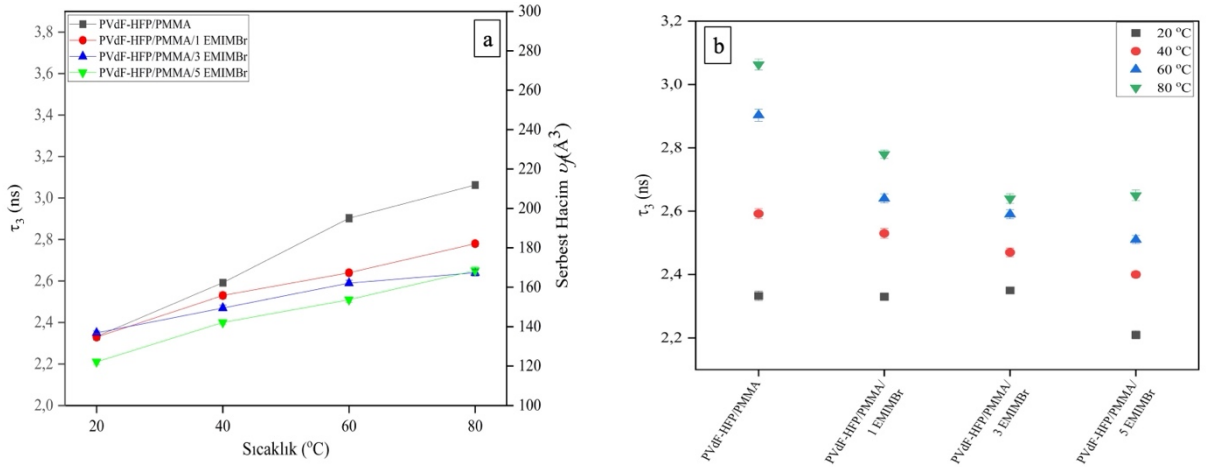
Şekil 4.74: a) Sıcaklığa bağlı olarak PVdF-HFP/PMMA/$EMIMCH_3SO_3$ filmlerinin τ_3-V_f grafiği ve b) PVdF-HFP/PMMA harmanı ve PVdF-HFP/PMMA/$EMIMCH_3SO_3$ filmlerinin katkı oranına bağlı olarak τ_3 grafiği.

20°C'de τ_3 değerleri neredeyse harman yapılı katkısız film ile aynıyken artan sıcaklıklarda (40°C ve üzeri) harman yapı ile $EMIMCH_3SO_3$ yapılı filmler arasındaki farkın τ_3 değeri açısından arttığı gözlenmiştir. Özellikle 60°C ve 80°C'de $EMIMCH_3SO_3$'lü ürünlerin τ_3 değerleri yakınlaşmakla birlikte, bu durumun yüksek sıcaklıkla polimer segmentinin hareketliliği sırasında kullanılan iyonik sıvı ile o-Ps ömür süresinin (τ_3) kısaldığı şeklinde yorumlanabilmektedir. Bununla birlikte, serbest hacim fraksiyonları sıcaklığın ve ilave edilen $EMIMCH_3SO_3$'ün bir fonksiyonu olarak Şekil 4.75'ten incelendiğinde, elde edilen sonuçların birbirine yakın olmasına karşın sıcaklığa bağlı olarak serbest hacim fraksiyonlarının belirgin oranda arttığı söylenebilmektedir. Bu durum, daha önce de belirtildiği üzere neredeyse tüm polimerik sistemlerde polimerin segmental hareketliliğine bağlı olarak artmaktadır.



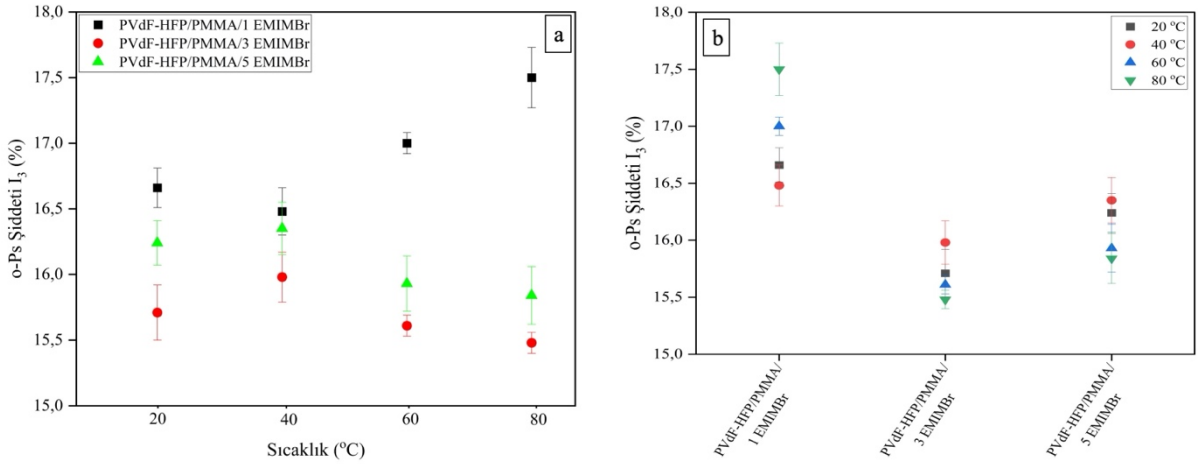
Şekil 4.75: PVdF-HFP/PMMA/$EMIMCH_3SO_3$ filmlerinin katkı oranına bağlı olarak serbest hacim fraksiyonu (f_{Vf}) grafiği.

Sıcaklığa bağlı olarak serbest hacim değişimi incelenen diğer bir örnek EMIMBr içeren GPE filmler olup PALS analizi sonucunda elde edilen bulgular Şekil 4.76'da gösterilmiştir. Buna göre; %1-3-5 EMIMBr kullanılarak hazırlanan GPE filmlerin τ_3 değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak lineere yakın bir şekilde arttığı ve yaklaşık 2,2 ns'den 2,7 ns'ye yükseldiği tespit edilmiştir. 20°C'de τ_3 değerleri neredeyse harman yapılı katkısız film ile aynıyken artan sıcaklıklarda (40°C ve üzeri) harman yapı ile EMIMBr yapılı filmler arasındaki farkın τ_3 değeri açısından arttığı gözlenmiştir.



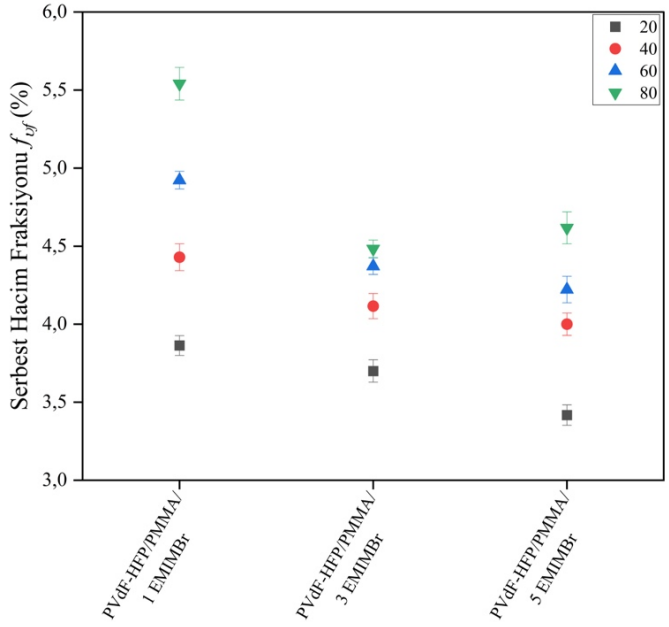
Şekil 4.76: a) Sıcaklığa bağlı olarak PVdF-HFP/PMMA ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin τ_3-V_f grafiği, b) PVdF-HFP/PMMA ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin katkı oranına bağlı olarak τ_3 grafiği.

Özellikle 60°C ve 80°C'deki EMIMBr içeren ürünlerin τ_3 değerlerinin kullanılan IL miktarından bağımsız olarak birbirine yakınlaştığı görülmektedir. Bu durum, yüksek sıcaklık etkisiyle polimer segmentinin hareketliliği sırasında kullanılan iyonik sıvı ile birlikte o-Ps ömür süresinin kısaldığı şeklinde yorumlanabilmektedir. Diğer taraftan, Şekil 4.77'de hazırlanan EMIMBr içeren GPE filmlerin o-Ps şiddeti (I_3) incelendiğinde, %3 ve %5 EMIMBr içeren filmlerin sıcaklıkla benzer davranış gösterirken, %1 EMIMBr içeren filmin farklı bir davranış gösterdiği saptanmıştır. Buna göre en düşük oranda (%1) EMIMBr katkılandığında 40°C'de gözenek boyutunun büyüdüğü, 60°C ve 80°C'lerde ise zincirsel hareketliliğe rağmen katkılanan tuzun gözenekleri doldurmuş olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. Buna karşın %3 ve %5 EMIMBr katkılı filmlerde 40°C sonrası o-Ps şiddeti düşmekte, diğer bir ifadeyle daha geniş gözeneklerin oluşmaya başladığı ve 80°C'ye yükselmesi durumunda da o-Ps şiddetindeki düşüşün azalarak düşmeye devam ettiği saptanmıştır. Bu durumun, kullanılan iyonik sıvının %3 ile %5 katkılanması durumunda artan sıcaklıkla birlikte gözenek boyutunu geliştirici yönde etki yapmasına atfedilebileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.77: a)PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin I_3-Sıcaklık grafiği ve b) PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin katkı oranına bağlı olarak I_3 grafiği.

Bununla birlikte, Şekil 4.78'de serbest hacim fraksiyonları sıcaklığın ve ilave edilen EMIMBr'nin bir fonksiyonu olarak incelendiğinde, elde edilen sonuçların %3 ve %5 katkılı ürünler için birbirine yakın olduğu, %1 iyonik sıvı içermesi durumunda yüksek yüklemelere göre daha fazla serbest hacim fraksiyonu gösterdiği saptanmıştır. Genel olarak, bu GPE filmler için sıcaklığa bağlı olarak serbest hacim fraksiyonlarının arttığı söylenebilmekle birlikte, %1 EMIMBr içeren filmlerde bu artışın çok daha lineer ve belirgin olduğu belirlenmiştir. EMIMBr kullanılan GPE filmlerde 80°C'deki serbest hacim fraksiyon değerleri %4,5 ile %5,5 arasında değişirken 20°C'deki değerler yaklaşık %3,4 ile %3,8 arasında değişkenlik göstermektedir.



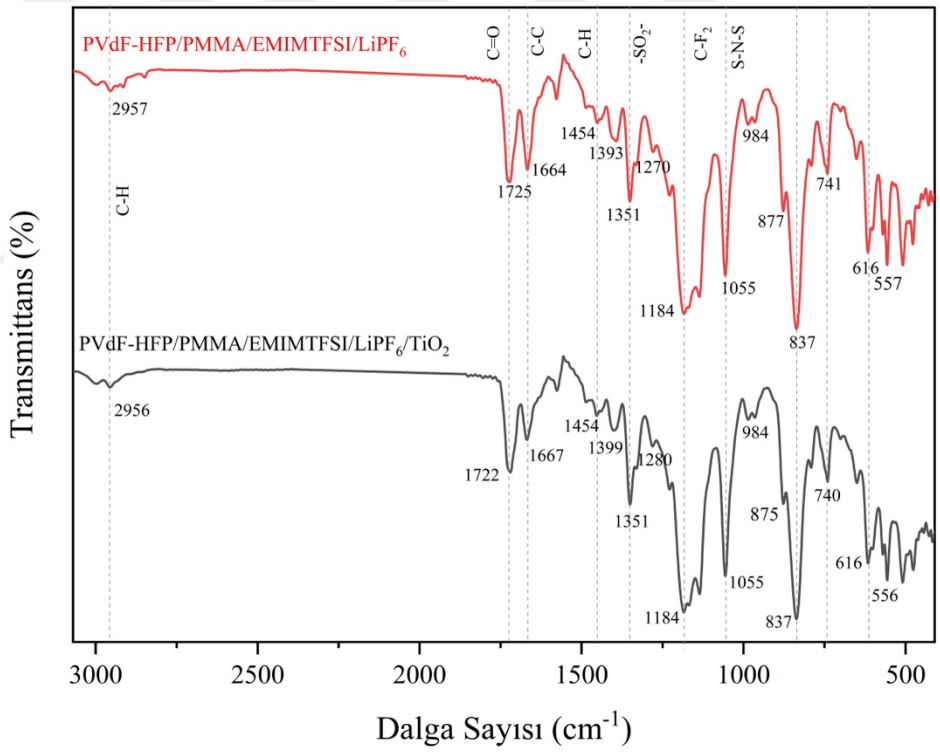
Şekil 4.78: PVdF-HFP/PMMA/EMIMBr filmlerinin katkı oranına bağlı olarak serbest hacim fraksiyonu (f_{Vf}) grafiği.

4.4. CPE FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU

Tez kapsamında, dolgu maddesinin etkisini incelemek amacıyla polimer harman matrise en iyi iletkenliği sergileyen $LiPF_6$ tuzu ile EMIMTFSI iyonik sıvısı ve TiO_2 katkılanarak PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 PE filmi hazırlanmış ve sırasıyla FTIR, TGA, DSC, SEM ve iletkenlik analizleri gerçekleştirilmiştir. İlgili analizler aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak tartışılmıştır.

4.4.1. FTIR Analizi Bulguları

PVdF-HFP ve PMMA polimer harmanına kütlece %30 oranında EMIMTFSI, %7,5 oranında $LiPF_6$ ve %5 oranında TiO_2 katkılanarak oluşturulan PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 CPE filminin FTIR analizi sonucu PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE filmi ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.79'da sunulmuştur.



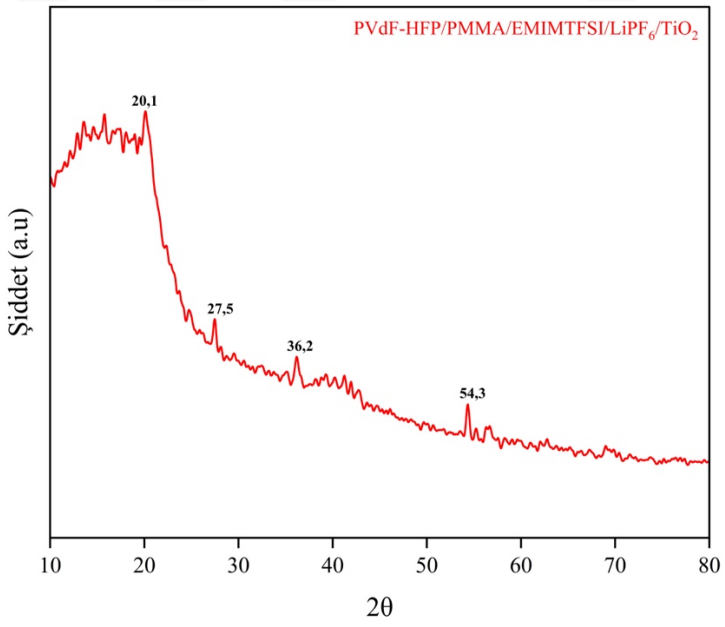
Şekil 4.79: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmlerinin karşılaştırmalı FTIR analizleri.

Literatürden de bilindiği üzere, harman polimer matrise katkılanan $LiPF_6$ tuzundan ileri gelen 556-557 cm^{-1} ve 740-741 cm^{-1}'deki pikler, P-F titreşim piklerinin varlığından kaynaklanmaktadır (Celik ve diğ., 2021). Her iki filmde de EMIMTFSI'nın $TFSI^-$ anyonunun karakteristik piklerine atfedilen 1350-1400 cm^{-1} aralığında görülen pikler, SO_2 grubuna ait O-

S-O asimetrik titreşimlerini temsil etmektedir. Bu pikler, $TFSI^-$ grubunun polimer matrisle bir etkileşim içinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 1100-1200 cm^{-1} arasındaki C-F titreşimleri, $TFSI^-$ grubu ile PVdF-HFP'nin florlu grupları arasındaki olası etkileşimlere işaret etmektedir. 690-700 cm-1 bölgesindeki CF_3 deformasyon titreşimleri ve 610-620 cm^{-1} aralığındaki $TFSI^-$ grubunun SO_2 bükülme titreşimleri de iyonik sıvının spektral varlığını doğrulamaktadır. İyonik sıvıya ait S-N bağının titreşimleri, literatürde 850-900 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir (Wei ve diğ., 2023). EMIMTFSI içeren filmlerin bu bölgedeki pikleri, S-N bağının varlığını doğrulamaktadır. Yapıya TiO_2'nin eklenmesiyle FTIR spektrumunda PMMA'ya ait 1667 cm^{-1}'deki C-C pikinin şiddetinde belirgin biçimde bir azalma meydana gelmiştir. Ayrıca, önceki bölümlerde bahsedilen polimer matrisin karakteristik piklerinin de minimal kaymalar gösterdiği FTIR spektrumundan anlaşılmaktadır.

4.4.2. XRD Analizi Bulguları

PVdF-HFP ve PMMA polimer harmanına kütlece %30 oranında EMIMTFSI, %7,5 oranında $LiPF_6$ ve %5 oranında TiO_2 katkılanarak oluşturulan CPE filmlerinin kristalin ve amorf faz değişimlerini incelemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiş olup ilgili grafik Şekil 4.80'de sunulmuştur.



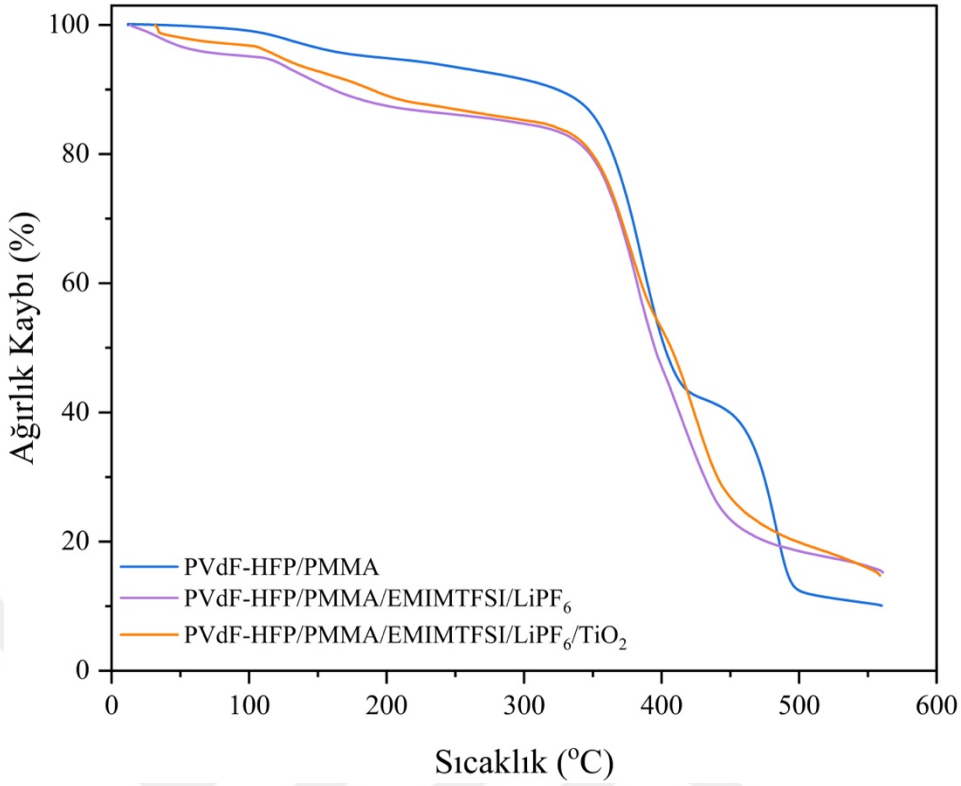
Şekil 4.80: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 CPE filminin XRD analizi.

XRD grafiğinde elde edilen sonuçlara göre, CPE yapılı üründe gözlenen amorf karakter korunmakla birlikte, TiO_2 katkısıyla belirli kristalin fazlar ortaya çıkmıştır. 2θ = 20,1°'deki kırınım pikleri PVdF-HFP'nin β fazına karşılık gelirken, 2θ=13,5° ve 2θ=15,7°'de görülen

oluşumlar PMMA amorf fazlarına karşılık gelmektedir. PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE filminde β fazına ait olan pik kaybolmuşken (Şekil 4.80) TiO_2'nin varlığıyla tekrar belirgin olması, TiO_2'nin polimer matris içerisindeki kristalin bölgelerin korunmasına katkıda bulunduğuna işaret etmektedir. Buna ek olarak, 2θ=27,5°, 36,2° ve 54,3° açılarında gözlenen belirgin pikler literatürle karşılaştırıldığında, bu piklerin TiO_2'nin anataz fazına karşılık geldiği değerlendirilmektedir (Song ve diğ., 2015). Bu durum, TiO_2 parçacıklarının harman yapılı polimer matrise dahil olarak CPE filmin kristalin yapısını desteklediğini düşündürmektedir. Ancak, XRD desenindeki genel amorf yapı hala baskın olup, CPE filmin iyon hareketliliği açısından uygun bir yapı sunmaktadır. TiO_2 içeren CPE filmde kristalliğin belirli ölçüde korunması, mekanik dayanım açısından avantaj sağlayabileceği gibi, TiO_2'nin fazla miktarda katkılanması durumunda iyonik iletkenlik yollarında fiziksel bariyerler oluşturabileceği ve lityum iyonlarının hareketliliğini kısıtlayabileceği de söz konusu olmaktadır.

4.4.3. TGA Analizi Bulguları

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filminin TGA analizi Şekil 4.81'de sunulmuştur. Bu kapsamda tez çalışmalarında hazırlanan filmler arasında en yüksek iletkenlik sonucu veren EMIMTFSI/$LiPF_6$ içeren PE yapısı esas alınarak %5 oranında TiO_2 katkılaması yapılmıştır. Elde edilen TGA grafiği, %30 EMIMTFSI/$LiPF_6$ içeren GPE filmin ısıl davranış sonucuna benzemekte olup ana bozunmanın 337°C sıcaklıkta başlayıp yaklaşık 471°C'de sonlandığı belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar arasında filmin kütlesinin orijinal haline göre %82,7'den %23,1'e düştüğü belirlenmiştir. 560°C'de yaklaşık %15 oranında yapıda bakiye kaldığı saptanmıştır. Ayrıca birbirine anolog filmlerin TiO_2 varlığına bağlı olarak TGA eğrileri incelenecek olursa, hemen hemen aynı olduğu ve ana bozunma sıcaklığının neredeyse aynı kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum TiO_2'nin ilave edildiği polimer matris ile beklenildiği üzere herhangi bir kimyasal reaksiyona girmediği şeklinde değerlendirilmiştir. Diğer taraftan SPE ve GPE filmlerde olduğu gibi hazırlanan kompozit filmin bozunma başlangıç sıcaklığının birçok uygulama için yeterli seviyede olduğu değerlendirilmiştir.

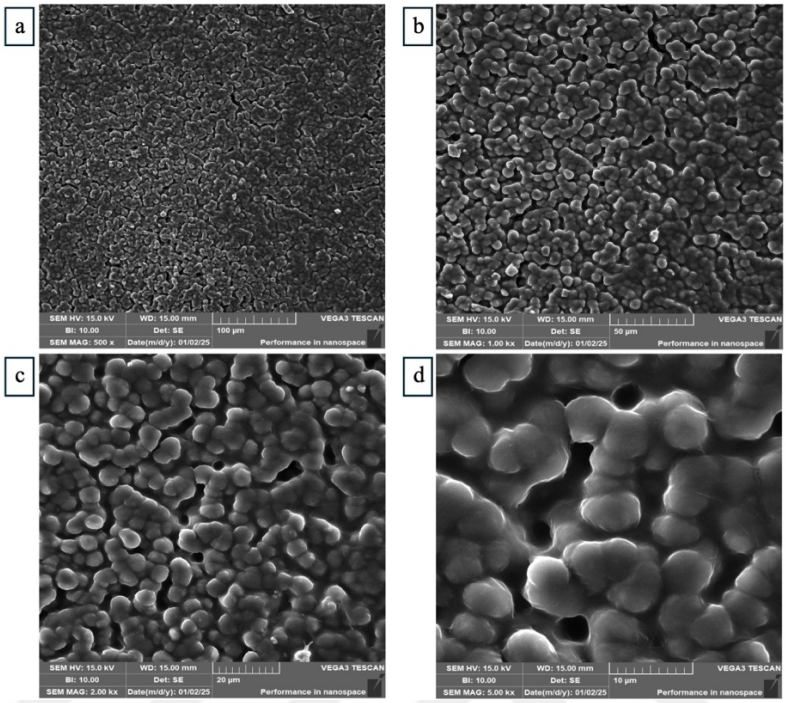


Şekil 4.81: PVdF-HFP/PMMA, PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmlerinin karşılaştırmalı TGA grafiği.

4.4.4. SEM Analizi Bulguları

Tez kapsamında, PVdF-HFP ve PMMA polimer harmanına kütlece %30 oranında EMIMTFSI, %7,5 oranında $LiPF_6$ ve %5 oranında TiO_2 katkılanarak oluşturulan CPE filminin büyütme oranlarında SEM görüntüleri 500x, 1000x, 2000x ve 5000x büyütme oranlarında Şekil 4.82'de görülmektedir. Yapılan incelemeler sonucunda, PVdF-HFP'nin morfolojik yapısı SEM görüntülerinden net olarak belirlenebilmekte olup PMMA'nın polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Yüzeydeki beyaz kristal alanların filmin bileşiminde mevcut olan EMIMTFSI ve $LiPF_6$'dan kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Yüksek büyütme oranlarında, polimer-elektrolit etkileşimleri sonucunda gözeneklerin daha belirgin hale geldiği gözlenmiştir. Ek olarak, %5 TiO_2 katkısının eklenmesiyle birlikte, yüzeyde parçacık görünümlü dağılımın belirginleştiği ve TiO_2'nin film yapısına dahil olduğu görünmektedir. Sonuç olarak, PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 harman polimer elektroliti, XRD analizinde de bahsedildiği üzere, gözenekli yapısı sayesinde iyon taşınımını destekleyici özellikler sergileyebileceği gibi TiO_2 katkısının fazla miktarda kullanımı durumunda iyonik iletkenlik

yollarında fiziksel bariyerler oluşturabileceği ve lityum iyonlarının hareketliliğini kısıtlayabileceği de söz konusu olmaktadır.

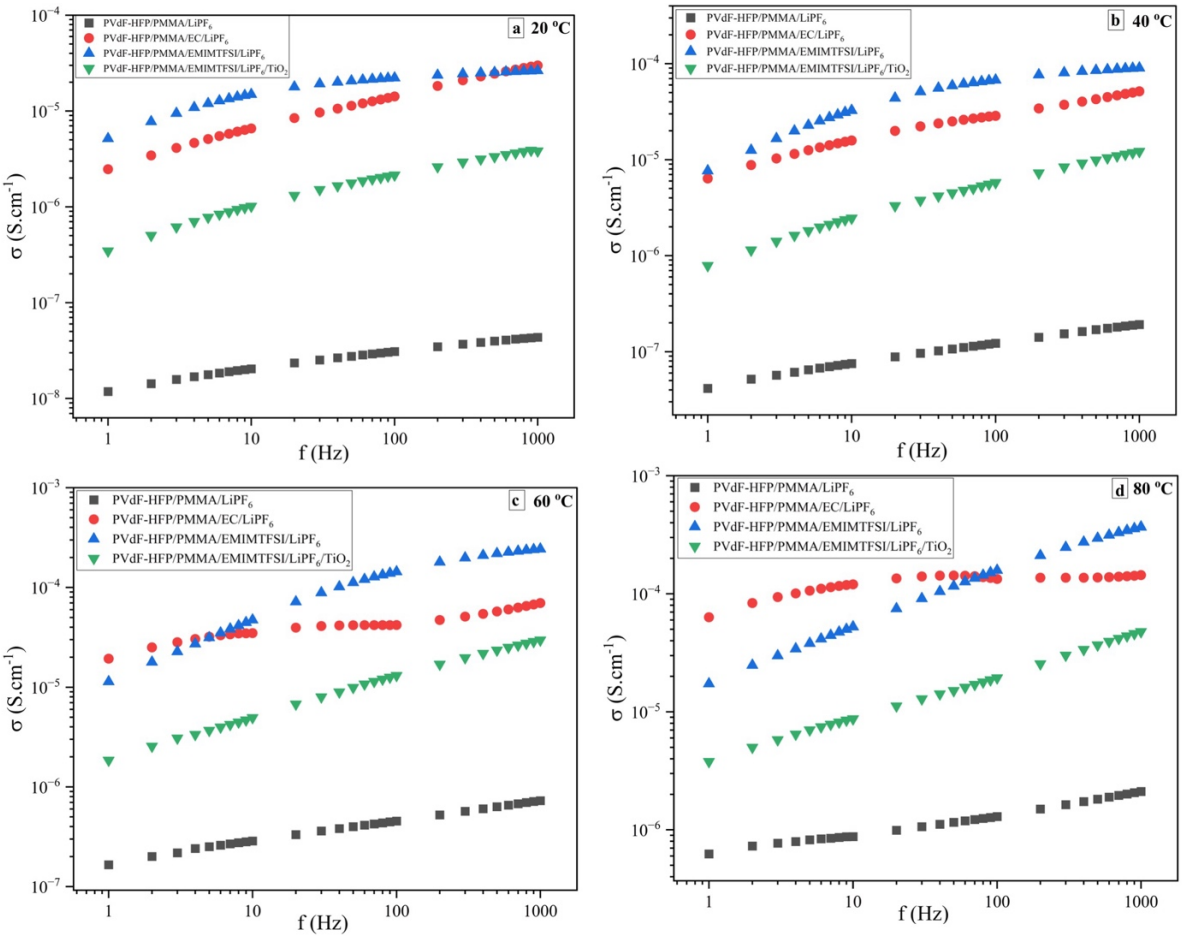


Şekil 4.82: PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmlerinin farklı büyütme oranlarında yüzey SEM görüntüleri.

4.4.5. İletkenlik Analizi Bulguları

Tez kapsamında, dolgu maddesinin etkisini incelemek amacıyla polimer harman matrise en iyi iletkenliği sergileyen $LiPF_6$ tuzu ile EMIMTFSI iyonik sıvısı ve TiO_2 katkılanarak PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 CPE filmi hazırlanmış ve iletkenlik analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu kısımda karşılaştırmalı olarak sunulan iletkenlik davranışları, hazırlanan PE'nin türüne bağlı olarak da değerlendirilebilmektedir. Bu amaçla harman polimer matrise %7,5 oranında $LiPF_6$ ilave edilerek bir SPE film hazırlanmış; harman polimer matrise %46,25 EC ve %7,5 $LiPF_6$ katkılanarak bir GPE film üretilmiş; harman polimer matrise %30 EMIMTFSI ve %7,5 $LiPF_6$ konularak bir GPE film tasarlanmış ve son olarak harman polimer matrise %30 EMIMTFSI, %7,5 $LiPF_6$ ve %5 TiO_2 eklenerek bir CPE film dökülmüştür. Bu dört farklı ürüne ait AC iletkenlik davranışı 20-40-60-80°C ve 1Hz-1kHz aralığında incelenmiştir. Buna göre, SPE film olarak tanımlanan ve şekillerde gösterilen polimer matrise %7,5 oranında $LiPF_6$ eklenmesiyle hazırlanan filmin 20°C'de 1-Hz ve 1kHz'te iletkenlikleri sırasıyla $1{,}18 \times 10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ ve $4{,}36 \times 10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ olarak hesaplanırken, 80°C'de aynı frekanslar için bu filmin iletkenlikleri $6{,}25 \times 10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ ve $2{,}11 \times 10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Diğer bir

ifadeyle artan sıcaklığa bağlı olarak SPE'nin iletkenliği 1kHz değerleri için yaklaşık 100 kat gelişmiştir.



Şekil 4.83: PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$, PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/ EMIMTFSI/$LiPF_6$ ve PVdF-HFP/PMMA/ EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmlerinin a)20 °C, b)40 °C c)60 °C, d)80 °C'deki AC iletkenlikleri.

Karşılaştırma amacıyla sunulan GPE filmlerde ise polimer matris ve $LiPF_6$ sabit tutularak, birinde EC diğerinde ise iyonik sıvı olarak EMIMTFSI kullanılmıştır. EC'nin kullanıldığı GPE filmin iletkenlik davranışı incelenecek olursa, 20°C'de 1 kHz frekansta $2{,}99 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1} iken, 80°C'de aynı frekansta iletkenliği $1{,}44 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1} olarak bulunmuştur. Başka bir ifadeyle sıcaklığının 20°C'den 80°C'ye çıkması durumunda bu filmin iletkenliği yaklaşık 10 kat artmıştır. Ayrıca 10^{-4} S.cm^{-1}mertebesindeki iletkenlik değerinin daha yüksek frekans ve katkılama durumlarında daha da gelişmesi mümkün görünmektedir. Bir diğer GPE film olan ve %30 oranında EMIMTFSI kullanılan filmin 1Hz ve 1kHz'deki iletkenlikleri sırasıyla $5{,}15 \times 10^{-6}$ S.cm^{-1} ve $2{,}64 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1} iken bu filmin 80°C ve aynı frekanslardaki iletkenlik değerleri $1{,}73 \times 10^{-5}$ S.cm^{-1} ve $3{,}68 \times 10^{-4}$ S.cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu film için 60°C

ve 1kHz frekanstaki iletkenlik değeri de 2,44x10^{-4} S.cm-1 olarak belirlenmiştir. Diğer bir ifadeyle, sıcaklığın 20°C'den 80°C'ye yükseltilmesi durumunda filmin iletkenliğinin 10 katın üzerinde arttığı bulunmuştur.

İnorganik dolgu maddesi olarak TiO_2'nin filmin iletkenlik özelliğine etkilerinin incelenmesi amacıyla yukarıda belirtildiği şekilde bir CPE film hazırlanmıştır. Bu filmin 20°C'de 1Hz ve 1kHz 'deki iletkenlikleri sırasıyla 3,46x10^{-7} S.cm^{-1} ve 3,82x10^{-6} S.cm^{-1} olarak belirlenirken, aynı filmin 80°C'de ve aynı frekanslardaki iletkenlik değerleri sırasıyla 3,79x10^{-6} S.cm^{-1} ve 4,78x10^{-5} S.cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu film için de sıcaklığın yükseltilmesiyle 1kHz frekansta iletkenlik değerinin 10 katın üzerinde arttığı saptanmıştır.

Sonuç olarak, hazırlanan bu dört film arasında en yüksek iletkenlik değerinin GPE filmlerde olduğu ve EMIMTFSI kullanılan filmlerin iletkenliklerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yukarıda da belirtildiği şekilde sıcaklık artışına bağlı olarak yaklaşık 10 katlık iletkenlik iyileşmesinin, polimer zincirleri arasındaki hareketliliğine bağlı olarak iyonların daha rahat hareket etmesinden, diğer bir ifadeyle iletilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer bir GPE film olan EC içeren ürünün ise iletkenliğinin görece düşük olmasına karşı yine de 1kHz frekansta 10^{-4} S.cm^{-1} seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. GPE filmlerin iletkenliklerinin SPE ve CPE filmlere göre daha üstün olmasının ana gerekçesi, film kompozisyonunda kullanılan EC ve EMIMTFSI'nın plastifiyan olarak görev yapması ve polimerin zincirsel hareketliliğini arttırması şeklinde değerlendirilmiştir. Buna karşın, artan sıcaklığa bağlı olarak iletkenliğin sadece yaklaşık 10 kat artması yapıda zaten var olan hareketliliği kısmen geliştirdiği şeklinde açıklanabilmektedir. Hazırlanan SPE film ise beklenildiği üzere GPE filmin yaklaşık 100 kat gerisinde iyonik iletkenlik değeri vermiş olup bu durum daha önce de belirtildiği gibi iyonların hareket edebileceği polimer matrisinin hareketlenmeye tam olarak izin vermemesinden kaynaklı olabileceği öngörülmüştür. Bu film için iletkenlik artışının 20°C'den 80°C'ye yükseltilmesi ile yaklaşık 100 kat artması da bu açıklamaya bir destek olarak görülmektedir. Son olarak kompozit polimer elektrolit yapısında TiO_2 kullanımının analog filme göre iyonik iletkenliği olumsuz etkilediği saptanmıştır. Örneğin; TiO_2 içermeyen analog filmin 80°C ve 1 kHz'deki iletkenlik değeri 3,68x10^{-4} S.cm^{-1} iken TiO_2 içeren CPE filmin iletkenliğinin 4,78x10^{-5} S.cm^{-1} olduğu belirlenmiştir. TiO_2 içeren CPE filmler mekanik dayanım açısından avantaj sağlayabileceği gibi, TiO_2'nin fazla miktarda katkılanması durumunda iyonik iletkenlik yollarında fiziksel bariyerler oluşturabileceği ve

lityum iyonlarının hareketliliğini kısıtlayabileceği de söz konusu olmaktadır. Genel olarak, hazırlanan filmler içerisinde GPE yapısındaki filmlerin SPE ve CPE yapısındaki filmlere göre daha üstün iyonik iletkenlik gösterdiği belirlenmiş olup sıcaklığa bağlı olarak bu gelişimin net olarak gözlendiği tespit edilmiştir.

5. TARTIŞMA

5.1. SPE FİLMLER

Tez kapsamında, hazırlanan PE'lerin karakterizasyonu için çeşitli test ve analizler gerçekleştirilmiş olup ilk olarak hazırlanan PE filmlerinin kimyasal yapıları ve tuz ilavesinin yapıda meydana getirdiği değişimleri incelemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte PE'lerin kristalinite durumları, ısıl davranışları, mekanik davranışları, morfolojik özellikleri de kullanılan tuz tipi/miktarı ve hazırlanan PE'nin fiziksel durumuna bağlı belirlenmiş olup tezin muhtemel uygulama alanı özelinde öne çıkan iletkenlik analizleri ve serbest hacim analizleri yapılmış ve Bölüm 4'te detaylı olarak verilmiştir.

SPE yapılı filmlerin yapısal karakterizasyonlarını incelemek için ilk olarak saf polimer filmlerin ve PVdF-HFP/PMMA harman filminin FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve tez çalışmasında farklı oranlarda $LiClO_4$ kullanılarak hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ SPE filmlerinin FTIR analizleri ile karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. PVdF-HFP'den elde edilen kopolimer yapılı filmin FTIR spektrumunda florlu gruplara ait karakteristik titreşimler dikkat çekmektedir. 1174 cm^{-1}'deki CF_2 gerilme titreşimleri, PVdF-HFP'nin florlanmış yapısını doğrulamaktadır. 1400 cm^{-1}'deki C-F gerilme titreşimleri ve 873 cm^{-1}'deki amorf fazı temsil eden titreşimler, polimerin yarı-kristalin yapısını göstermektedir. Toz haline getirilen PMMA filminin spektrumunda ise 1722 cm^{-1}'de karbonil gruplarına ait C=O gerilme titreşimleri, polimerin ester gruplarını doğrulamaktadır. Ayrıca, 1143 cm^{-1}'deki C-O-C gruplarına ait asimetrik gerilme titreşimleri, 1280 cm^{-1}'deki metil karbonil grubuna ait C-C-O gerilme titreşimleri, 1443 cm^{-1}'de C-H deformasyon titreşimleri ve 2947 cm^{-1}'deki C-H gerilme titreşimleri, PMMA'nın karakteristik piklerini taşımaktadır. PVdF-HFP ve PMMA'nın harmanından hazırlanan filmin mavi renkle gösterilen FTIR spektrumunda ise her iki polimere ait karakteristik pikler görülmektedir. Bu kapsamda, PMMA'da gözlenen ve C=O titreşimlerine atfedilen 1722 cm^{-1}'deki pikin PVdF-HFP/PMMA harman yapısında da belirgin şekilde yer aldığı; 1667 cm^{-1}'deki PMMA'daki C-C bağına ait pikin ise belirginliğini kaybetse de omuz şeklinde yer aldığı tespit edilmiştir. Bu durum PMMA'nın amorf yapısının PVdF-HFP'nin yarı-kristalin fazıyla etkileşimde olduğunu göstermektedir (Wang ve diğ., 2021).

$LiClO_4$'ün artan oranlarda karışıma eklenmesiyle spektrumda belirgin değişiklikler meydana gelmiştir. $LiClO_4$'ün ClO_4^- anyonuna ait asimetrik gerilme titreşimleri 1080-1100 cm^{-1} aralığında gözlenmiş olup, bu aralıktaki pikin kullanılan tuzun konsantrasyonundan bağımsız olarak benzer şiddetlerde olduğu görülmüştür. Benzer şekilde, ClO_4^- iyonunun simetrik gerilme titreşimlerine ait pik de 620-630 cm^{-1} aralığında olup şiddetlerinin yakın olduğu değerlendirilmiştir (Prabakaran ve Manimuthu, 2016). Bu pikler, $LiClO_4$'ün karışıma başarıyla dahil olduğunu ve iyonik katkının polimer matris içinde düzenli bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Ayrıca, tuz ilavesiyle PMMA'nın karbonil grubuna ait 1722 cm^{-1} pikinin, Li^+ iyonlarının karbonil gruplarıyla koordinasyonundan kaynaklanan kaymalar ve genişlemeler sergilediği saptanmıştır. Bu etkinin polimer-iyon etkileşimlerinin bir göstergesi olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir. PVdF-HFP'ye ait C-F ve CF_2 piklerinde ise (1174-1400 cm^{-1}) $LiClO_4$ katkısıyla birlikte hafif değişiklikler ve kaymalar olmakla birlikte piklerin genişliğinde artan $LiClO_4$ miktarına bağlı olarak kısmen de olsa bir artış gözlenmiştir. Bu durum, $LiClO_4$'ün PVdF-HFP'nin florlu yapısıyla etkileşim içinde olduğunu ve iyon-polimer etkileşimlerinin oluştuğunu göstermektedir. Genel olarak, $LiClO_4$'ün artan konsantrasyonları, polimer zincirleri arasındaki düzenliliği azaltmış ve amorf bölgelerin oranını artırmıştır.

Hazırlanan SPE filmler arasında $LiClO_4$ içeren harman yapılı ürünlere muadil olarak iletkenlik ölçümlerinde görece en yüksek değerleri sergileyen $LiPF_6$ tuzu ile bir SPE film oluşturulmuştur. %7,5 $LiPF_6$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ SPE filminin FTIR analizine göre, ilgili SPE filmi oluşturan ve yukarıda bahsedilen PVdF-HFP ve PMMA polimer matrislerinin karakteristik pikleri belirgin biçimde tespit edilebilmektedir. Polimer matrisi ve anyon arasındaki etkileşimi incelemek için, serbest PF_6^- anyonunun simetri gerilmesine karşılık gelen titreşim piki 749 cm^{-1}'de saptanmıştır (Kang ve Kim, 2016). Bu durum, $LiPF_6$'ın karışıma başarıyla dahil olduğunu göstermektedir. $LiPF_6$ ilavesiyle PMMA'nın karbonil grubuna ait pik, Li^+ iyonlarının karbonil gruplarıyla koordinasyonundan kaynaklanan hafif bir kayma göstererek 1721 cm^{-1}'de tespit edilmiştir. Bu etkinin polimer-iyon etkileşimlerinin bir göstergesi olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir. PVdF-HFP'ye ait C-F ve CF_2 piklerinde ise (1174-1400 cm^{-1}) $LiPF_6$ katkısıyla birlikte hafif değişiklikler ve kaymalar meydana gelmiştir. Bu durum, $LiPF_6$'ın PVdF-HFP ile arasında iyon-polimer etkileşimlerinin oluştuğunu göstermektedir.

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP, PVdF-HFP/PMMA ve farklı oranlarda $LiClO_4$'ın harman yapısına eklenmesi ile hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ SPE

filmlerinin kristalin yapısının varlığını değerlendirmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. PVdF-HFP filmi için 2θ=17,5° ve 2θ=25,5°'de tespit edilen pikler α-fazına karşılık gelirken, 2θ=20,2° pik ise β-fazına ait olup 2θ=38,7°'de görülen pik ise γ-fazına atfedilmektedir(Centa ve diğ., 2022). PVdF-HFP ile PMMA harmanlandığında, β-fazına ait olan omuz tepe noktasının hala mevcut olduğu, ancak PVdF-HFP'nin α-faz kristalin tepe noktasının, PMMA'nın amorf yapısı nedeniyle 2θ=15° ve 2θ=18° arasındaki geniş tepe noktası şeklinde çok daha düşük yoğunlukta olduğu gözlenmiştir. PMMA'nın amorf geniş tepe noktalarına rağmen β-fazının tepe noktasının korunmasının nedeni, PVdF-HFP omurgalarındaki izotaktik zincir segmentlerinin ve CF_2 gruplarının arasında güçlü etkileşime atfedilebilmektedir (Polat, 2020). PMMA'nın karakteristik amorf piki ise harman filmde 2θ=13,1°'de saptanmış olup, 2θ=24,8° ve 2θ=39,1°'de görülen ve kristalin faza ait olan piklerin yoğunluğunun azaldığı ve kaymalar gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, harman yapılı polimer matrisin beklenildiği üzere kristalin fazlarının azalarak amorflaştığına işaret etmektedir. $LiClO_4$ katkı oranına bağlı olarak harman yapının kristal ve amorf faz seviyesinde belirgin değişimler meydana gelmiştir. Özellikle, PVdF-HFP'nin yukarıda bahsedilen karakteristik pikleri hafif kaymalar göstermiş ve 2θ=20,1°-20,8° aralığında β-fazına ait pikler ile 2θ=17,6°-17,8° aralığında α-fazına ait pikler tespit edilmiş olup, bu piklerin genişliği ve şiddeti lityum tuzu konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermiştir. $LiClO_4$ katkısının %5'ten %10'a çıkarılmasıyla α-fazı piki belirgin şekilde zayıflarken, β-fazı piki genişlemiş ve şiddeti oldukça azalmıştır. PVdF-HFP/PMMA harman yapısında $LiClO_4$ oranının artmasıyla özellikle α-faz piklerinin yoğunluğunun azalması, PVdF-HFP'nin düzenli kristal yapı düzeninin bozulduğunu ve amorf fazın giderek arttığını göstermektedir.

Hazırlanan SPE filmler arasında $LiClO_4$ içeren harman yapılı ürünlere analog olarak %7,5 $LiPF_6$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ SPE filminin XRD analizi aynı oranda $LiClO_4$ içeren analog ürünle karşılaştırılmalı olarak değerlendirilmiştir. PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ filminde PVdF-HFP'nin α-fazına ait 2θ=17,8° ve β-fazına ait olan 2θ=20,4° piklerinin aynı orandaki $LiClO_4$ katkısıyla hazırlanan SPE filme göre daha belirgin hale geldiği görülmektedir. Bu sonuç, $LiClO_4$ tuzu ile hazırlanan SPE filmin $LiPF_6$ tuzu ile hazırlanan filme göre daha amorf bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, $LiPF_6$'ın PVdF-HFP polimer matrisi ile daha güçlü elektrostatik etkileşimler oluşturması ve kristal yapıyı stabilize etmesi ile açıklanabilmektedir. PVdF-HFP'nin kristalliği büyük ölçüde flor içeren CF_2 grupları arasındaki dipol-dipol etkileşimlerine bağlı olup, $LiPF_6$ ile PVdF-HFP'nin florlu segmentleri daha uyumlu

bir yapıda etkileşime girebileceği ve polimer zincirleri arasındaki düzeni koruyarak kristal fazları destekleyebileceği düşünülmektedir. Öte yandan, $LiClO_4$ içeren üründe ise kristalin fazların belirginliğinin azalması ve daha amorf bir yapı gözlenmesi, $LiClO_4$'ın PVdF-HFP/PMMA matrisi ile daha fazla iyon-dipol etkileşimi kurarak polimer zincirlerinin düzenli kristal yapılarını bozmasından kaynaklanabilmektedir. Li^+ iyonlarının ClO_4^- anyonu ile birlikte polimerin amorf bölgelerine daha fazla entegre olması zincir hareketliliğinin artmasına neden olup, filmin amorf kısımlarının artmasına olanak sağlayabileceği öngörülmektedir. Tez kapsamında hazırlanan SPE filmlerin harman polimer matriste öne çıkan karakteristik pikleri önemli oranda etkilediği ve lityum tuzu ilavesinin yapıda düzenliliğin bir ölçüsü olan kristaliniteyi belli oranda bozduğunu göstermiştir. Özellikle $LiClO_4$ tuzu kullanımında %7,5'in ötesinde söz konusu SPE filmin tamamen amorf hale geldiği ve kristalin alanlara tekabül eden piklerin ortadan kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum beklenen bir durum olup, söz konusu tuzun polimer matrise ilavesiyle polimer zincirleri arasındaki düzeni bozması bir tür çözücü etkisi yapmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Ayrıca SPE filmlerde lityum tuzu olarak $LiPF_6$ kullanımının da PVdF-HFP matrisi ile uyumuna bağlı olarak kristalin pikleri daha belirgin hale getirdiği gözlenmiştir. Her ne kadar amorf kısımların varlığının gerek boşluk hacmini gerekse iletkenliği olumlu yönde etkilediği bilinse ve bu yönde çalışmalar gerçekleştirilse de nihai elektrolitin mekanik özellikleri üzerine olabilecek olumsuz etkilerinin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ve farklı oranlarda $LiClO_4$'ın harman yapısına eklenmesi ile hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin ısıl davranışlarını değerlendirmek amacıyla TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. TG analizleri sonucunda, 200-230°C aralığında gözlenen ağırlık kaybının yaklaşık olarak %1 ile %6,5 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Saf PVdF-HFP, bu sıcaklık aralığında %98,9 oranında kütlesini koruyarak hazırlanan filmler arasında en yüksek termal kararlılığı gösterdiği, PMMA'nın ise aynı sıcaklık aralığında %95,3 kütlesini koruyabildiği saptanmıştır. PMMA'nın PVdF-HFP'ye göre daha düşük termal kararlılık göstermesinin kullanılan polimerlerin molekül ağırlığı farklarından kaynaklanabileceği gibi PMMA'nın amorf yapısının termal bozunma sıcaklığını etkileyebileceği değerlendirilmiştir. Diğer taraftan, PVdF-HFP/PMMA harmanı ise bu sıcaklık aralığında %5,5 ağırlık kaybı göstermekte olup harmanlama ile PMMA'nın termal dayanımında bu sıcaklık aralığı için kısmi bir iyileşme sağlanmıştır. Harman yapılı polimerlere farklı oranlarda $LiClO_4$ katkılanması ile hazırlanan filmlerin ise bu aralıkta genellikle daha

düşük ağırlık kayıpları gösterse de %5 ve %10 $LiClO_4$ içeren harman filmlerinde bozunmanın $LiClO_4$ içermeyen PVdF-HFP/PMMA harmanına göre %0,3 ve %0,9 daha fazla ağırlık kaybettiği görülmektedir. Bu durumun, 200-230°C aralığında, başta nemin ve yapıda kalmış olabilecek çözücünün uzaklaşmasından kaynaklı olabileceği değerlendirilmiş olup artan $LiClO_4$ içeriğine bağlı olarak görece daha fazla ağırlık kaybının meydana gelmiş olabileceği düşünülmektedir. Bozunmanın daha belirgin olduğu 300-450°C sıcaklık aralığında ise PMMA filmi ağırlığının %59'unu kaybetmektedir. PMMA'nın karbonil ve metil gruplarının ayrıştığı, yapısal parçalanmanın meydana geldiği bu sıcaklık aralığında PVdF-HFP yapısındaki flor nedeniyle daha kararlı bir davranış sergileyerek 420°C'ye kadar kütlesinin yaklaşık %2,8'sini kaybetmiştir. Harman yapılı filmler bu sıcaklık aralığında PMMA'ya kıyasla daha iyi bir termal kararlılık göstermekte, $LiClO_4$ katkısı ile filmlerin bozunmaya başladığı sıcaklığın yükseldiği tespit edilmiştir. Bu durum, $LiClO_4$'ün polimer harmanlarının sıcaklık karşısında kütle kaybını azalttığını göstermektedir. Buna karşın PMMA 430°C'de tamamen bozunmuş, $LiClO_4$ içeren diğer tüm filmler bu sıcaklıkta %45-%50 aralığında bozunma göstermiştir. Hazırlanan filmlerin 560°C'de bıraktığı bakiyeler incelendiğinde $LiClO_4$ içeren filmlerin bakiyelerin %9,1-12,4 aralığında değiştiği tespit edilirken en yüksek bakiye oranının PVdF-HFP'ye ait olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, $LiClO_4$ içeren harman yapılı filmlerde artan tuz içeriğine bağlı olarak, genel olarak daha fazla bakiyenin kaldığı görülmüştür. Bu gözlem, inorganik bir tuz olan $LiClO_4$ kullanımının bakiye miktarını beklenildiği şekilde arttırdığını doğrulamaktadır. Hazırlanan SPE filmler arasında $LiClO_4$ içeren harman yapılı ürünlere muadil olarak iletkenlik ölçümlerinde görece en yüksek değerlere sahip %7,5 $LiPF_6$ içeren PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ PE filminin TG analizi aynı oranda $LiClO_4$ içeren analog ürünle karşılaştırılmalı olarak tartışılmıştır. $LiClO_4$ içeren SPE filmin bozunması daha net bir şekilde iki kademe üzerinden gerçekleşirken $LiPF_6$ içeren analog filmin ısıl bozunmasının iç içe geçmiş üç aşama içerisinden meydana geldiği gözlenmiştir. Birinci aşama olarak değerlendirilebilecek ve SPE film yapısında kalmış olabilecek çözücü ve adsorplanan nemin uzaklaşmasından kaynaklı olabilecek ağırlık kayıpları gözlenmiş, takibinde $LiClO_4$ içeren filmin ikinci aşama bozunmasının 250°C civarında başlarken, $LiPF_6$ içeren ürünün bu kademedeki ağırlık kaybının yaklaşık 350°C civarında başladığı tespit edilmiştir. İlginç olarak, $LiClO_4$ içeren SPE son bozunma kademesini yaklaşık 450°C civarında meydana gelirken PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ filminin bu aşamadaki ağırlık kaybının yaklaşık 400°C sonra başladığı saptanmıştır. Bu filmlerin ısıl bozunma sıcaklıklarının değişkenlik göstermesinin kullanılan tuzun bozunma esnasında meydana getirdiği ara ürünlerin yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. PVdF-HFP/PMMA harman

filmine göre hazırlanan $LiClO_4$/$LiPF_6$ içeren SPE'lerin ısıl bozunma davranışlarında farklılıklar olsa da tüm bu filmlerde 560°C'de yaklaşık %15-%20 aralığında bakiye bıraktığı tespit edilmiştir. Bu ürünlerin ilk aşamadaki film içinde kalmış olabilecek çözücü ve nem adsorpsiyonundan kaynaklı ağırlık kayıpları dışında kullanılan tuz türüne bağlı olarak 250°C'ye kadar herhangi bir kimyasal bozunmanın meydana gelmediği değerlendirilmiş olup bu sıcaklığın da SPE'lerin kullanıldığı birçok uygulama için (piller, yakıt pilleri, süperkapasitörler gibi) yeterli olduğu değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ SPE filmlerin ısıl faz geçişlerini incelemek için DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, $LiClO_4$ tuzu içeren SPE filmlerin yanı sıra, karşılaştırma amacıyla PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA filmlerinin DSC analizleri yapılmıştır. Literatürden bilindiği üzere PVdF-HFP'nin T_g sıcaklığı yaklaşık -37 °C ve T_m sıcaklığı ise 145 °C'dir(Elamin ve diğ., 2019). Tez kapsamında gerçekleştirilen DSC analizlerinde ise PVdF-HFP için T_g sıcaklığının küçük bir omuz şeklinde -40°C'de olduğu ve 145°C'de belirgin bir endotermik pikin yer aldığı tespit edilmiştir. Söz konusu bu pikler literatürle birebir uyumlu olup 145°C'de meydana gelen şiddetli endotermik pikin kristalin fazın erimesine tekabül ettiği değerlendirilmiştir. Ayrıca, PVdF-HFP'nin DSC termogramında yaklaşık 50°C'de yine literatüre uyumlu olacak şekilde kristal faz değişimlerine atfedilebilen endotermik bir pik tespit edilmiştir (Polat, 2020). Buna karşın, PMMA'nın amorf yapıda olması nedeniyle çalışılan sıcaklık aralığında camsı geçiş sıcaklığı 93°C olarak bulunmuştur. PVdF-HFP/PMMA harmanında ise her iki polimerin özelliklerini yansıtan faz geçişleri mevcut olup yeni pikler de meydana gelmiştir. Bu iki polimerin harmanlanmasıyla hazırlanan PVdF-HFP/PMMA filminin DSC eğrisinde ise PVdF-HFP'nin kristal yapısının erimesine tekabül eden pikin şiddetinin azalarak yaklaşık 130°C'ye kaydığı, PMMA harmanlanmasıyla oluşan yeni yapının faz değişim sıcaklığının 65°C civarına kaydığı ve yaklaşık 101°C civarında PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığına ithaf edilebilecek omuz-pik karşımı bir görüntünün oluştuğu belirlenmiştir (Karim ve diğ., 2015). Söz konusu harman yapının DSC termogramında ayrıca yaklaşık 46°C'de yeni bir pik oluşumu gözlenmiş olup bu pikin harman polimer yapısının T_g'si olduğu değerlendirilmiş ve bu durum harman yapı oluşurken polimerlerin önemli oranda karışabildiğini göstermiştir. PVdF-HFP/PMMA harmanına kütlece %1-5-7,5-10 oranlarında $LiClO_4$ katkılanmasıyla hazırlanan SPE'lerin DSC sonuçlarına göre, yapıya $LiClO_4$ eklenmesi ile SPE'lerin harman yapılı filme göre ısıl geçiş sıcaklıkları oldukça belirsizleştiği ve PVdF-HFP'nin kristalin bölgelerinin erimesine tekabül eden yaklaşık 130°C'deki pikin

şiddetini önemli oranda kaybettiği, %7,5 ve %10 oranında $LiClO_4$ içeren filmin bu sıcaklıkta önemli bir endotermik pik vermediği, benzer şekilde PVdF-HFP'nin faz değişim sıcaklıkları olarak tanımlanan endotermik durumun 57-61°C arasında gerçekleştiği ve en yüksek değerin %1 $LiClO_4$ içeren filmde gözlendiği tespit edilmiştir. Söz konusu bu filmlerin T_g'leri incelenecek olursa %1 tuz içeren film için 43,8°C iken %5 ve %10 $LiClO_4$ katkılı filmler için bu değerler sırasıyla 47°C ve 43,8°C olarak bulunmuştur. PVdF-HFP/PMMA filmin T_g değerinin yaklaşık 46°C olduğu göz önüne alındığında, tuz ilavesinin özellikle SPE filmlerde T_g üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı ancak kristalin alanlara tekabül eden erime noktasının görülmemesi veya bir omuz haline gelmesi beklenildiği üzere polimer zincirlerinin düzeninin bozularak amorf bölgelerin daha yoğun varlığına işaret etmektedir.

Tez çalışmasında hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerin katı-hal viskoelastik davranışları DMA cihazında gerçekleştirilen testler ile incelenmiştir. SPE filmlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak depolama modülü (E′), kayıp modül (E″) ve tanδ değerlerinin değişimleri verilmiştir. Ana zincirlerin kısıtlı hareketleri nedeniyle tüm filmlerin depolanan modülünün artan sıcaklıkla azaldığı tespit edilmiştir. 20-40°C arasında harman filmin depolama modülü, saf PVdF-HFP ve PVdF-HFP/PMMA/7,5 $LiClO_4$ filmlerinden daha büyük olsa da yaklaşık 40°C'den itibaren keskin bir düşüş meydana geldiği görülmektedir. Bu kapsamda harman filmin E′ değeri 40°C'de yaklaşık 5,06 MPa iken depolama modülünün hızlıca düştüğü ve 100°C'de 4,5 kPa olduğu bulunmuştur. Buna karşın, kristalin bölgelere sahip PVdF-HFP polimerinin 40 °C'deki E′ değeri 5,78 MPa iken, 100°C'deki değerinin yaklaşık 100 kPa olduğu bulunmuştur. Harman yapıyı oluşturan PMMA'nın ise DMA analizi malzemenin aşırı kırılgan olması nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Harman yapılı filmin E′ değerlerinin aynı sıcaklıklarda PVdF-HFP'ye göre daha düşük olmasının nedeninin yapının PMMA ile harmanlanması olduğu düşünülmektedir. Söz konusu harman filmi %7,5 oranında $LiClO_4$ ilave edildiğinde 40°C'de depolama modülü 5,38 MPa iken, 100°C 'de bu değerin 36 kPa değerine düştüğü belirlenmiştir. Söz konusu bu değerler harman yapılı polimerin E′ değerleri ile karşılaştırıldığında tuz ilavesinin XRD sonuçlarına göre yapısal amorfluğu ve 20°C'deki PALS sonuçlarından belirtileceği şekilde %serbest hacim fraksiyonlarını (%f_{Vf}) arttırsa bile zincirler arası yeni etkileşimlerin oluşması nedeniyle gelişme olduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Polimer segmentlerin belirgin oranda yumuşamasına tekabül eden E′ değerlerindeki düşüşlerin PVdF-HFP için 51°C'de başlarken, %7,5 $LiClO_4$ içeren harman film için 53°C'de yer aldığı gözlenmiştir. Herhangi bir katkı içermeyen harman filmde ise uygulanan sıcaklık aralığında E′

değerinin sürekli düştüğü ve moleküler hareketliliğin daha fazla olabileceği düşünülmektedir. Söz konusu SPE filmlerin uygulanan mekanik enerjiyi moleküller arası hareketlerle polimer matris içerisinde dağıtabilmesinin bir belirteci olan kayıp modülünün (E″) harman SPE film için en yüksek değerleri gösterirken, kristal gruplara sahip PVdF-HFP için en düşük olduğu tespit edilmiştir. Buna göre; harmanı oluşturan PVdF-HFP'nin 40°C ve 100°C'lerdeki E″ değerleri sırasıyla 40 kPa ve 11 kPa iken, harman yapılı filmin aynı sıcaklıklardaki kayıp modülleri 105 kPa ve 1,5 kPa olarak belirlenmiştir. Buna karşın, %7,5 $LiClO_4$ içeren harman filmin E″ değerlerinin harman filmin değerlerinden biraz daha düşük olduğu; 40°C'de 93 kPa ve 100°C'de yaklaşık 1 kPa olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, kristalin bölgelere sahip olan PVdF-HFP'ye göre E″ değerlerinin harman ve %7,5 $LiClO_4$ içeren SPE filmler için daha yüksek olduğu, diğer bir ifadeyle yapının daha esnek olduğu DMA analizlerinden anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, %%7,5 $LiClO_4$ içeren filmin kayıp modülünün harman yapılı filmden daha düşük olması, ilgili tuzun polimer matris ile etkileşimine bağlı olarak nispeten de olsa polimerin zincirsel hareketliliğini sınırladığı şeklinde değerlendirilmiştir. DMA analizlerinden elde edilen önemli bir çıktı olan ve kayıp modülünün depolama modülüne oranı olarak belirtilen tanδ değerlerinin pik noktaları hedef alınarak açıklamalar yapılmıştır. Buna göre; harman yapılı film ve buna %7,5 oranında $LiClO_4$ ilavesiyle hazırlanan filmin T_g noktasına atfedilebilecek pik noktaları sırasıyla 71,6°C ile 67,7°C olarak bulunmuştur. Kayıp modülünün yükseldiği bu sıcaklığın doğrudan polimer zincirlerinin molekül hareketliliğine ve diğer mekanik relaksasyonlara bağlı olduğu bilinmektedir. Bu kapsamda, PVdF-HFP'nin tanδ pik değeri 127°C olup bu sıcaklık polimerin akışının meydana geldiği, diğer bir ifadeyle erimesinin gerçekleştiği nokta olarak değerlendirilmiştir. İlginç olarak, %7,5 oranında $LiClO_4$ içeren SPE filmin %serbest hacim fraksiyonu (%f_{Vf}) harman yapılı polimere göre sıcaklıktan bağımsız olarak daha düşükken bu filmin T_g'sinin PVdF-HFP/PMMA'dan yaklaşık 46°C daha düşük olması, tuz ilavesinin yapıya amorfluk katması ile açıklanabilmektedir. Bu durum XRD analiz sonuçları ile de doğrulanmıştır.

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ve farklı oranlarda $LiClO_4$'ın harman yapısına eklenmesi ile hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ filmlerinin morfolojisini değerlendirmek amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı büyütme oranlarında verilen saf PVdF-HFP filmin yüzey SEM analizi görüntüleri incelendiğinde film yüzeyinde önemli bir kusur gözükmemekle birlikte özellikle 1000x ve 2000x büyütmede bazı kılcal boşluklar olduğu görülmüştür. Saf PVdF-HFP filmi büyük kristalin tanelerden oluşup,

görece eşit olarak dağılmış düzenli bir yapıya sahiptir. Bu filmin 20°C'de gerçekleştirilen PALS ölçümleri o-Ps yok olma süresinin 2,7 ns gibi tez kapsamında hazırlanan ürünler içerisinde en yüksek değerlerden biri olup, görece büyük gözenekliliğin varlığını göstermektedir. Her ne kadar PVdF-HFP kısmen kristalinite düzenliliğine sahip olsa da T_g değerinin düşük olması (-37°C) ve çözücünün buharlaşma sırasında boşluklar meydana getirmesi literatürde de benzer şekilde gözlenen SEM fotoğraflarının elde edilmesine neden olmuştur.

PVdF-HFP/PMMA harman polimer matrisinin yüzey morfolojisi incelenerek farklı büyütme oranlarında elde edilen SEM görüntüleri yorumlanmıştır. Elde edilen görüntülerde, film yüzeyinin genel olarak homojen olduğu, ancak yüzey üzerinde bazı küçük parçaların varlığı dikkat çekmektedir. Harman yapısında PVdF-HFP'nin küresel oluşumları barındıran matrisi içerisinde beyaz tanecikler halinde dağılmış polimerin PMMA olduğu düşünülmekle birlikte bu durumun PMMA'nın düşük yüzey enerjisi ve polimer sistemlerle uyum problemi nedeniyle meydana geldiği düşünülmektedir. Yüzeyde parlak ve belirgin şekilde gözlenen PMMA'nın varlığı dikkat çekmekte olup, beyaz parlak noktalar halinde gözlenen oluşumların, PMMA'nın PVdF-HFP matrisi ile karışmada bazı problemler olduğunu düşündürmektedir.

PVdF-HFP/PMMA polimer harmanı içerisine ağırlıkça %5 $LiClO_4$ eklenerek elde edilen SPE filminin yüzey morfolojisine bakıldığında polimer matrisi üzerinde gözenekli ve heterojen bir yapı oluştuğu görülmektedir. SEM görüntülerine göre, $LiClO_4$ katkılanması ile film yüzeyinde bazı düzensiz morfolojik oluşumların ortaya çıktığı belirlenmiştir. Yüzeyde belirgin yönelimli çizgisel morfolojinin varlığı, çözücü buharlaşmasının kontrollü gerçekleştiğini ve polimer zincirlerinin belirli bir doğrultuda yönlendiğini göstermektedir. Elde edilen görüntülerde, gözenekli yapı daha belirgin hale gelmekte ve polimer-elektrolit sistemi içinde $LiClO_4$ ile etkileşime giren alanların dağılımı dikkat çekmektedir. $LiClO_4$ içeren filmde, polimer yüzeyinde düzensiz şekilli boşluklar ve mikro gözenekler meydana gelmiş olup, bu gözenekler polimer matristeki iyon hareketliliği açısından önem taşımaktadır. Yüzeyde daha detaylı olarak gözlenen düzensiz amorf faz bölgeler ve $LiClO_4$ katkısından kaynaklanan yoğun beyaz kristaller dikkat çekmekte ve $LiClO_4$ tuzunun polimer matris ile tam olarak homojenize olmadığını düşündürmektedir. Bununla birlikte, tuz katkısıyla gözenekli amorf fazın belirginleşmesinin iyon taşınımı açısından avantaj sağlayarak elektrolitin iletkenlik özelliklerinin artmasına olanak sağlayabileceği öngörülmüştür. Bu sonuç PALS analizleri sonucunda elde edilen %serbest hacim değerleri (f_{Vf}) ile karşılaştırıldığında 20°C'de PVdF-HFP/PMMA için %10,11 olarak belirlenen değerin %5$LiClO_4$ içeren ürün için yaklaşık %9,4'e

düşmesine karşın SEM analizinde özellikle yüksek büyütme oranlarında gözenekler görülebilmektedir. Diğer bir SPE film olan PVdF-HFP/PMMA polimer harmanına ağırlıkça %7,5 oranında $LiClO_4$ katkılanmasıyla oluşturulan filmin yüzey ve kesit morfolojisi incelendiğinde, polimer yüzeyinin genel olarak PVdF-HFP/PMMA harmanına benzer şekilde homojen bir yapı sergilediği, ancak belirli bölgelerde mikrogözeneklerin bulunduğu tespit edilmiştir. Polimer yüzeyinde düzensiz şekilde dağılmış daha büyük gözeneklerin olduğu tespit edilmiştir. Bu gözenekler hem çözücünün hızlı buharlaşması sırasında oluşabileceği gibi hem de $LiClO_4$ katkısının artmasıyla birlikte, polimer-elektrolit etkileşim bölgelerinde çözünmeyen iyon kümelerinin yüzeye yerleşmesiyle meydana gelebilmektedir. Bu durumun, iyon taşınımı için mikro yolların oluşmasına katkı sağlayarak elektrolitin iletkenlik özelliklerini iyileştirebileceği düşünülmektedir. PVdF-HFP/PMMA polimer harmanına %10 ağırlık oranında $LiClO_4$ eklenerek oluşturulan SPE filminin yüzey morfolojisi incelenmiş olup, polimer yüzeyinin önceki %5 ve %7,5 $LiClO_4$ katkılı filmlere kıyasla daha heterojen bir görünüme sahip olduğu ve yüzeyde belirgin parçacıkların bulunduğu gözlenmiştir. Özellikle, %10 $LiClO_4$ katkısının, film yüzeyinde büyük olasılıkla tuz kümelenmelerine yol açtığı görülmektedir. Bu durum, yüksek miktarda tuz kullanılması durumunda polimer matris içerisinde iyi dağılamadığını düşündürmektedir. Önceki çalışmalarda da belirtildiği üzere, aşırı iyon konsantrasyonu, belirli bölgelerde tuzun çözünememesine ve tuz kümelerinin oluşmasına yol açabilmektedir. Bu filmde gözenekli yapı daha belirgin hale gelmiş ve polimer-elektrolit matrisi içerisinde gözeneklerin çapında da bir artış gözlenmiştir. Bu gözenekler, tuzun matrise daha fazla hapsolmasına yardımcı olabilecek potansiyel yapılar oluştursa da yüzeyin belirli bölgelerinde büyük agregaların oluşması, polimer-elektrolit etkileşiminin homojenliğinin azaldığını düşündürmektedir. %10 $LiClO_4$ katkılanması durumunda PALS analizlerinden de görüleceği üzere I_3 şiddetinin yükselişine bağlı olarak (%14) küçük ancak yoğun gözenekli bir yapının oluştuğu düşünülmektedir.

Tez çalışmasında uygulama alanı olarak pil, kapasitör vb. elektrokimyasal sistemlerde elektrolit olarak kullanılacak polimer esaslı malzemelerin tasarımı amaçlandığında öncelikli olarak iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bu amaca yönelik olarak farklı yaklaşımlarla hazırlanan SPE filmlerin geniş bir frekans ve sıcaklık aralığında empedans ölçümleri alınarak AC iletkenlik sonuçları elde edilmiştir. İlk olarak saf PVdF-HFP, PMMA ve bu polimerlerin kütlece %50-%50 harmanlanması ile hazırlanan PVdF-HFP/PMMA filmlerinin 20°C ile 80°C arasında AC iletkenlik ölçümleri 1 Hz-1 MHz arasında gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar

tartışılmıştır. Buna göre; PVdF-HFP'nin iletkenliği düşük frekans bölgesinden yüksek frekans bölgesine giderken gelişmekte ve 20°C sıcaklık için 10^{-12} S.cm^{-1}'den 10^{-7} S.cm^{-1} seviyesine değişmektedir. 80°C 'de gerçekleştirilen çalışmalarda ise iletkenliklerin düşük frekanslarda 10^{-9} S.cm^{-1} seviyesinden başladığı ve yüksek frekans bölgesinde 10^{-7} S.cm^{-1} seviyesine çıktığı görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak iletkenliğin artması, iletkenlik mekanizmasının sıcaklıkla aktive olduğunu göstermekle birlikte 100 kHz'nin üzerinde iletkenlik davranışının sıcaklığa bağlı olarak tersine döndüğü saptanmıştır. Diğer bir ifadeyle, 100 kHz'nin üzerinde artan sıcaklığa bağlı olarak AC iletkenliğinin gerilediği tespit edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan diğer bir polimer olan PMMA'nın ise PVdF-HFP'ye benzer şekilde artan frekans ve sıcaklığa bağlı olarak iletkenliğinin arttığı belirlenmiştir. Yukarıda belirtildiği üzere polimerik yapılarda iletkenlik mekanizması için çeşitli yaklaşımlar bulunmakla birlikte sıcaklıkla aktive olan mekanizmalarda iletkenliğin artması beklenen bir durumdur. Bununla birlikte yüksek frekans bölgesinde herhangi bir yer değiştirme görülmemekte, diğer bir ifadeyle yüksek frekans bölgesinde olunsa bile yüksek sıcaklıkta daha üstün iletkenlik değerleri elde edilebilmektedir. Örneğin, 1 Hz ve 1 MHz'te PMMA'nın 20°C'deki iletkenliği sırasıyla 10^{-14} S.cm^{-1} ve 10^{-9} S.cm^{-1} seviyesindeyken sıcaklığın 80°C'ye yükselmesiyle birlikte 10^{-14} S.cm^{-1}'den 10^{-8} S.cm^{-1} yükseldiği belirlenmiştir. Bu durum başlıca PMMA'nın T_g'sinin çalışılan sıcaklık aralığının üzerinde olması (105°C) ve yapıda uygulanan sıcaklığa bağlı olarak herhangi bir ısıl geçişin olmamasıdır. Burada dikkat çekici diğer bir sonuç, PMMA'nın düşük frekans bölgesindeki iletkenlik değerinin PVdF-HFP'ye göre daha düşük olmasıdır ki bu durum PMMA'nın uygulanan sıcaklık aralığı boyunca tamamen camsı halde bulunması ve bunun da polimerlerde AC iletkenliğe neden olan dipol hareketlerini kısıtlamasıyla açıklanabilmektedir. Sonuç olarak, PMMA'nın ve PVdF-HFP'nin iletkenliğinin sıcaklıkla aktivasyonun farklı mekanizmalar üzerinde ilerleyebileceği ve bu konudaki çalışmaların detaylandırılabileceği düşünülmektedir. Bu polimerlerin yanı sıra, tez kapsamında farklı yaklaşımlarla hazırlanan elektrolitlerin tasarımında PVdF-HFP/PMMA harmanı kullanılmıştır. Bu harmanın iletkenlik değerlerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimi incelendiğinde; harman yapılı polimer, kendisini oluşturan polimerlere benzer şekilde sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik değerleri artmış ve 20°C'de 1 Hz ve 1 MHz için sırasıyla 10^{-12} S.cm^{-1} ve 1,6x10^{-7} S.cm^{-1} değerine ulaşıldığı gözlenmiştir. Bu harman polimerin 80°C'de artan frekansa bağlı olarak iletkenlik değerinin ise 2,5x10^{-7} S.cm^{-1} değerine yükseldiği saptanmıştır. Harman yapılı polimerde de PMMA'ya benzer şekilde frekans aralığından bağımsız olarak yüksek sıcaklıklarda daha üstün iletkenlik sonuçları elde edilirken düşük frekans bölgesinde ise PVdF-HFP'ye yakın iletkenlik sonuçları

elde edilmiştir. Genel olarak harman yapılı polimerin iletkenlik sonuçlarının PVdF-HFP ve PMMA'nın benzer özelliklerini taşıdığı anlaşılmıştır. Bu açıklamaları daha da pekiştirmek için iletkenlik değişimleri 20-40-60-80°C için belirli frekanslarda incelenmiştir. Buna göre PMMA'nın uygulanan sıcaklık rejimlerinde iletkenliklerinin frekansa bağlı olarak lineere yakın bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Buna karşın hem PVdF-HFP hem de PVdF-HFP/PMMA'nın artan frekansa bağlı olarak görece lineer bir gelişme gösterirken 60°C ve 80°C'de iletkenlik değerlerinin frekans aralığına bağlı iki farklı alandan oluştuğu değerlendirilmiştir. Benzer sonuçlar polimerik sistemler için gözlenmekle birlikte düşük-yüksek frekans bölgesindeki iletkenlik mekanizmalarının bu farklılığa yol açtığı düşünülmektedir. Tez kapsamında üstün elektriksel iletkenliğe sahip polimer elektrolit esaslı malzemelerin geliştirilmesine çalışılmış olup bu konuda ilk çalışmalarda $LiClO_4$ katkılaması gerçekleştirilmiştir. $LiClO_4$ katkılama oranının bir fonksiyonu olarak AC iletkenliğin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimleri irdelenmiştir. Bu çalışmalarda $LiClO_4$ %1-%2-%3-%5-%7,5 ve %10 oranlarında katkılanarak 1 Hz-1 MHz aralığında 20-80°C skalasında çeşitli ölçümler alınmıştır. Artan sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak iletkenlik değerlerinin belirgin oranda arttığı ve pratik uygulama için kabul edilebilir sınırlara yaklaştığı tespit edilmiştir. Buna göre; harman polimer yapısına %1 oranında $LiClO_4$ ilavesi durumunda 1 MHz frekansta 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $1{,}71 \times 10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ ve $7{,}68 \times 10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ olarak belirlenirken, $LiClO_4$ katkısının %5'e çıkarılması durumunda aynı koşullarda 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $4{,}01 \times 10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ ve $5{,}83 \times 10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Diğer bir ifadeyle, %5 oranında $LiClO_4$ katkılanmış SPE filmin 1MHz'de sıcaklığın 20°C'den 80°C'ye çıkarılması ile AC iletkenliğinin 10 kattan daha fazla geliştiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde %7,5 ve %10 oranında $LiClO_4$ katkılı SPE filmlerin 80°C'de ve 1 MHz'de iletkenlik değerlerinin ise sırasıyla $1{,}84 \times 10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $2{,}11 \times 10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu saptanmıştır. $LiClO_4$ ilavesinin SPE filmlerde iyonların taşınımına bağlı olarak iletkenliği arttırması beklenen bir durum olup özellikle $LiClO_4$ katkılamasının yüksek olduğu bölgede iletkenlik değişiminin uygulanan frekanstan belli bölgelerde bağımsız olarak hareket etmiş olduğu ve bunun da AC iletkenliğin yanı sıra DC iletkenliklerinin de ilgili grafiklerden bulunabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. Ayrıca farklı iletkenlik geçiş alanlarının çeşitli hesaplamalar yapılarak ve literatürde mevcut iletkenlik mekanizmaları irdelenerek daha detaylı araştırılması mümkündür. SPE filmlerde $LiClO_4$ içeriğine bağlı olarak iletkenlik davranışının sıcaklık ve frekansa bağımlılığını incelendiğinde birbirine oldukça benzeyen iletkenlik değişim davranışını düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklıklarda farklı olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, sıcaklık arttıkça AC iletkenliğin dopant

miktarına bağımlılığı net olarak gözlenmiş, buna karşın frekansa bağımlılığı azalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda (60°C ve üzeri) frekanstan bağımsız olarak iletkenlik değerlerinin birbirine yaklaştığı ve artan tuz miktarı ile AC iletkenlik değerlerinin yükseldiği saptanmıştır. Diğer taraftan, düşük frekans bölgesinde %10 $LiClO_4$ ilaveli SPE filmin iletkenlik değerinin %7,5 katkılı ürünle hemen hemen aynı olduğu, hatta bazı sıcaklıklarda (40°C ve üstü) daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yukarıda da ifade edildiği şekilde farklı bölgelerden oluşan iletkenlik davranışının farklı mekanizmalar üzerinden ilerlediği anlaşılmakla birlikte artan sıcaklık ve katkılanan tuz miktarının artışına bağlı olarak iletkenlik değerinin kontrol edilebildiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak takip eden denemelerde SPE, GPE ve CPE filmlerin hazırlanmasında iyonik tuz katkılaması %7,5 olarak tercih edilmişitir. Bir diğer seri çalışmada, yukarıda belirtildiği şekilde %7,5 oranında $LiPF_6$ içeren SPE'nin 1 Hz-1 kHz aralığında 20-40-60-80 °C sıcaklıklarda AC iletkenlikleri hesaplanmış ve $LiClO_4$ içeren SPE filmlerine benzer şekilde artan sıcaklığa bağlı olarak iyonik iletkenlik değerinin yükseldiği tespit edilmiştir. PVdF-HFP/PMMA/$LiPF_6$ filminin 1kHz frekansta 20°C ve 80°C'lerdeki AC iletkenlikleri sırasıyla $4{,}35 \times 10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ ve $2{,}11 \times 10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Karşılaştırma amacıyla aynı miktarda $LiClO_4$ içeren SPE filmin iletkenlik değerleri aynı frekans ve sıcaklıklar için karşılaştırıldığında bu değerlerin $3{,}7 \times 10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ ve $1{,}1 \times 10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu bulunmuştur. Diğer bir ifadeyle, $LiClO_4$ içeren SPE filmin iletkenlik değerinin 20°C'de $LiPF_6$ içeren filmle benzer seviyede olduğu görülse de sıcaklığın 80°C'ye çıkarılmasıyla iletkenlik değerleri arasındaki farkın $LiClO_4$ içeren film lehine 10 kat iyileştiği belirlenmiştir. Bu durum farklı anyonlara sahip lityum tuzunun anyonik gruplarının çapına, dolayısıyla hareketliliğine bağlı olarak açıklanabilmektedir. Burada bir başka yaklaşım da tuzların ayrışma sabitinin iyonik iletkenlik üzerindeki etkisi olup PF_6^- için (0,51 nm) (Kato ve diğ., 2019) daha büyük anyonik yarıçapların etkisini dengelemek amacıyla daha büyük ayrışma derecesi beklenebilir ki bizim gözlemlediğimiz sonuçlarda özellikle düşük sıcaklık bölgesinde benzer iletkenlik değerlerine sahipken yüksek sıcaklık bölgesinde $LiClO_4$ içeren filmin daha üstün iletkenlik sergilediği belirlenmiştir. Bu sonuç dolaylı olarak bize polimer segmentlerinin artan sıcaklıkla birlikte zincirsel hareketliliğinin kullanılan tuzların iyon hareketlilik yeteneğinin iletkenlik üzerine daha dominant rol oynayacağı şeklinde değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ve farklı oranlarda $LiClO_4$'ın harman yapısına eklenmesi ile hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/$LiClO_4$ SPE filmlerin PALS analizi doğrultusunda elde edilen o-Ps yok olma ömrü (τ_3), serbest hacim (V_f), o-Ps

şiddeti (I_3) ve %serbest hacim fraksiyonu ($\%f_{Vf}$) parametreleri sıcaklığın ve $LiClO_4$ miktarının fonksiyonu olarak karşılaştırmalı biçimde tartışılmıştır. τ_3, diğer bir ifadeyle o-Ps ömrü, yapıdaki serbest hacimle doğrudan bağlantılı olup, τ_3 seviyesinin yüksek olması serbest hacmin de yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Tez kapsamında kullanılan ve polimer matrisi oluşturan PVdF-HFP ve PMMA'nın τ_3 değerleri incelendiğinde, sıcaklığa bağlı olarak her iki polimerde de τ_3 değeri artarken PVdF-HFP için bu değerin daha yüksek olduğu, diğer bir ifadeyle serbest hacmin daha geniş olduğu gözlenmiştir. Bu iki polimer değerlendirilecek olursa, PVdF-HFP yarı kristalin bir polimer olup her ne kadar kristalin yapısında düzenli de olsa serbest hacmin yüksek çıkmasının nedeni ilgili polimerin PMMA'ya göre T_g sıcaklığının çok daha düşük olmasıdır. Diğer bir açıdan bakılacak olursa, PMMA her ne kadar amorf olsa da ve amorf yapı düzensizlikten dolayı serbest hacimde bir artış beklentisi yaratsa da PMMA'nın yüksek T_g'si (105°C) nedeniyle camsı durumda serbest hacim değerleri düşük çıkmaktadır. Uygulama sıcaklığı olarak tercih edilen 20-80°C aralığında PMMA'nın sınırlı oranda o-Ps ömrü (τ_3) değerinde artış olsa da PVdF-HFP'nin o-Ps ömrü (τ_3) değerinde özellikle 40°C'nin üzerinde daha belirgin bir sıçrama meydana gelmektedir. Bu durum da yukarıda yapılan açıklamayı doğrular niteliktedir. Bu polimerler kullanılarak hazırlanan harman filmin o-Ps ömrü (τ_3) değerleri incelendiğinde ise PVdF-HFP ve PMMA arasına denk düşen değerler olduğu gözlenmekte olup aynı PVdF-HFP yapısına benzer şekilde 40°C ve 60°C derece arasındaki pozitronun yok olma süresinde bir sıçrama meydana geldiği ve τ_3 değerinin arttığı bulunmuştur. Söz konusu bu harman film ve bu harman filmleri oluşturan polimerlerin τ_3 ve serbest hacim değerleri referans olarak alındığında $LiClO_4$ yüklemesinin bir fonksiyonu olarak SPE filmlerin τ_3 değerlerinin sıcaklıkla belirgin oranda arttığı ve %3 $LiClO_4$ katkılaması dışındaki tüm τ_3 ve serbest hacim değerlerinin harman yapılı filmin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu SPE filmde %3 oranında katkılama durumunda, polimer segmentlerinin hareketlenmesi ile birlikte zincirsel distorsiyona neden olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiş olup, düşük oranda $LiClO_4$ veya yüksek oranda $LiClO_4$ kullanılmasını τ_3 ve serbest hacim üzerinde çok belirgin bir farkının olmadığı değerlendirilmiştir. Aslında düşük oranda $LiClO_4$ ilavesinin her ne kadar sıcaklığa bağlı olarak τ_3 değerinde artış olsa da mevcut boşluklara yerleşerek serbest hacim ve τ_3 değerini düşürdüğü değerlendirilmiştir. Bu durum sıcaklığa bağlı olarak irdelendiğinde de özellikle yüksek sıcaklıklarda (60°C ve 80°C) τ_3 değerlerinin görece birbirine yaklaştığı, bunun da zincirsel hareketliliğin başlamasına bağlı olarak iyonlaşabilen $LiClO_4$'ın polimer boşluklarına yerleşmesi ile açıklanabileceği değerlendirilmiştir. Yapısal boşlukların sayısı ile ilişkili olan o-Ps şiddeti (I_3), artan sıcaklıkla

birlikte boşlukların miktarında belirgin bir değişme olmadığını göstermektedir. Ayrıca %3 $LiClO_4$ kullanımı durumunda $\%I_3$ değerinde görece bir düşüş olmakla birlikte, bu düşünün nedeni ise yapıda daha büyük çapta boşlukların oluşmasıyla boşluk sayısının düşmesine bağlı olarak pozitronyumun lokalize olacağı sitelerin azlığına işaret etmektedir. Hazırlanan filmlerin %serbest hacim fraksiyonları (% f_{Vf}) değerlendirildiğinde beklenildiği üzere artan sıcaklığa bağlı olarak $\%f_{Vf}$ değerinin belirgin biçimde arttığı değerlendirilmiştir. Öncelikle polimerlerin $\%f_{Vf}$ oranları incelenecek olursa, yarı kristalin bir PVdF-HFP'nin 20°C'de yaklaşık %8,5 olan % f_{Vf} değeri, 80°C'de yaklaşık iki katına çıkarak %16,2 yükseldiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, PMMA'nın ise düşük sıcaklıkta PVdF-HFP'ye oranla % f_{Vf} değeri daha yüksek iken 80°C sıcaklıkta %15,9 olduğu ve aynı sıcaklıktaki PVdF-HFP'nin biraz altında kaldığı görülmüştür. PMMA'nın düşük sıcaklıkta yüksek ve yüksek sıcaklıkta görece düşük $\%f_{Vf}$ değerinin polimerin camsı yapısından ve uygulanan sıcaklık itibariyle T_g'nin geçilmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan, harman yapılı PVdF-HFP/PMMA'nın 20°C ve 80°C'deki $\%f_{Vf}$ değerleri sırasıyla %10,1 ve %17,9 olarak ölçülmüştür. Bu değerler özellikle 40°C ve üzerindeki sıcaklıklarda harmanın kendisini oluşturan polimerlerin $\%f_{Vf}$ değerlerinden daha yüksek olarak gözlenmiştir. Bu durumun gerekçelerinden birisinin kullanılan polimer matrisleri arasında homojen karışma olsa dahi oldukça minimal faz ayrımlarından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Örneğin, bu polimerin 40°C ve 80°C'deki $\%f_{Vf}$ değerleri sırasıyla %12,3 ve %17,9 iken PMMA'nın aynı sıcaklıktaki değerleri %11,6 ve %15,9; PVdF-HFP'nin ise ilgili sıcaklıklardaki % f_{Vf} değerleri %10,7 ve %16,2 olarak bulunmuştur. Söz konusu polimere farklı oranlarda $LiClO_4$ katkılanmasıyla hazırlanan SPE filmlerin sıcaklığa ve katkılama miktarına bağlı olarak $\%f_{Vf}$ oranları incelenecek olursa, tüm örneklerde artan sıcaklığa bağlı olarak $\%f_{Vf}$ oranının arttığı gözlenmiştir. Uygulanan sıcaklık aralığı dikkate alındığında en düşük ve en yüksek sıcaklıkta en fazla serbest hacim yüzdesine sahip film %3 $LiClO_4$ katkılı ürün olarak dikkat çekmektedir. Bu film için 20°C 'deki $\%f_{Vf}$ oranı %10,1 iken 80°C'de %17,8 olarak bulunmuş olup bu oranın yaklaşık %69 arttığı hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak $\%f_{Vf}$'nun artmasının ana gerekçesi polimerin ısıl geçiş sıcaklıkları üzerinde zincirsel hareketliliğin artması ve bunun da serbest hacim oranına yansıması şeklinde değerlendirilmiştir. Benzer şekilde, %1 oranında $LiClO_4$ içeren SPE filmin de sıcaklıkla $\%f_{Vf}$'nun arttığı ve bu artışın da yaklaşık %70 seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Yüksek miktarda $LiClO_4$ katkılanması durumunda, SPE filmin $\%f_{Vf}$ oranının sıcaklıkla artarken bu artışın $\%LiClO_4$ içeren SPE filmde %62 civarındayken %10 $LiClO_4$ içeren üründe ise %58

olduğu belirlenmiştir. Yukarıda da ifade edildiği üzere artan sıcaklığa bağlı olarak her ne kadar $\%f_{Vf}$ oranı artsa da yüksek oranda tuz kullanılması durumunda (%5 ve %10 $LiClO_4$ kullanımı) 80°C%15,2 ve %14,7 olarak bulunmuştur. Tüm bu sonuçlar $\%f_{Vf}$ oranının sıcaklığa bağlı olduğunu göstermekle birlikte artan polimer zincirsel hareketliliğine ve $LiClO_4$ tuzlarının oluşabilecek boşluklara yerleşmesine bağlı olarak $\%f_{Vf}$ değerlerinin değişebileceği görülmüştür. Serbest hacim fraksiyonunun ($\%f_{Vf}$) artışının tez kapsamında önemli bir yeri olan iletkenlik özelliğine etkilerinin incelenmesi amacıyla birlikte değerlendirildiğinde ise düşük $LiClO_4$ yüklemesi durumunda en üstün iletkenliğin %3 katkılı SPE filmde olduğu (80°C 1MHz $5,07x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$) belirlenmiştir. $LiClO_4$ ilavesinin artışına bağlı olarak iletkenlik değerlerinin yükselmesi ve aynı koşullarda belirlenen değerlerin 10^{-5} $S.cm^{-1}$ mertebesine ulaşması, iletkenlik olayı içerisinde serbest hacim etkisinin ötesinde yük taşıyıcı türlerin konsantrasyonunun da son derece önemli olduğunu da göstermektedir. Ayrıca söz konusu filmlerin τ_3, V_f, I_3 ve $\%f_{Vf}$ değerleri sıcaklığa bağlı incelendiğinde, PVdF-HFP'den hazırlanan filmin sıcaklığa bağlı τ_3 değerleri lineer olarak artarken en yüksek değerlere sahip olduğu ve o-Ps şiddetinin (I_3) düşük olması ise filmin görece daha büyük gözeneklerden oluştuğu ve bu sebeple boşluk sayısının düşük olduğu sonucunu göstermektedir. Buna karşın, saf PMMA'nın τ_3 değerinin sıcaklıkla artsa dahi SPE ürünler içerisinde en düşük olduğu, I_3 değerinin de tersine bir şekilde en yüksek olması mevcut gözeneklerin oldukça küçük olması anlamına gelmektedir. Benzer şekilde, harman yapılı filmlerin sıcaklığa bağlı τ_3, V_f, I_3 ve $\%f_{Vf}$ değerlerinin bu iki polimerin değerleri arasında yer aldığı görülmüştür. Hazırlanan $LiClO_4$ katkılı SPE filmlerin tümünde sıcaklığa bağlı olarak değişen eğimlerde olsa da lineer bir artışın gözlendiği tespit edilmiş olup %3 oranında $LiClO_4$ içeren SPE filminin τ_3 ve V_f açısından en yüksek değerleri verdiği belirlenmiştir. %3 $LiClO_4$ katkılı SPE film dışındaki tüm SPE filmlerde $LiClO_4$ içeriğinin sıcaklığa bağlı τ_3 ve V_f değerlerine etkisinin sınırlı olduğu tespit edilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan SPE filmlerin sıcaklığa bağlı serbest hacim fraksiyonları incelendiğinde ise beklendiği üzere sıcaklıkla lineer bir artış gözlenmiş ve 20°C'de yaklaşık %9-10 seviyesinde olan serbest hacim değerlerinin 80°C %14-17 aralığına yükseldiği hesaplanmıştır.

5.2. EC İÇEREN GPE FİLMLER

Tez kapsamında, polimer harman matrislere EC ve çeşitli lityum tuzları ilavesiyle hazırlanan PE filmlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonları ve çeşitli lityum tuzlarının yapı üzerindeki etkilerini değerlendirmek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, polimer harman matrise EC ve %7,5 oranında farklı lityum tuzları

eklendiğinde oluşan filmin FTIR grafiklerinde bazı piklerin küçük kaymalar gösterdiği ve lityum tuzunun anyonuna bağlı olarak farklı dalga sayılarında pik oluşumları bulunduğu tespit edilmiştir. Buna göre EC ilavesine bağlı olarak hazırlanan PE filmlerde O-C-C asimetrik gerilime atfedilen 1071 cm^{-1}'deki pik, C-H eğilme piki olarak değerlendirilen 1376 cm^{-1}'deki pik ve yine 774 cm^{-1} ve 834 cm^{-1}'deki C=O eğilme piklerinin kısmen kayarak yer aldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte 1720-1740 cm^{-1}'deki değişkenlik gösteren pikin C=O gerilmesinden kaynaklandığı ancak hazırlanan yapı gereği bu piklerin hem PMMA'dan hem de EC ilavesinden kaynaklı olabileceği değerlendirilmiştir. Lityum tuzunun türüne bağlı olarak kullanılan anyon karakteri öne çıkmış olup özellikle PF_6 anyonuna sahip tuzları içeren PE filmlerin FTIR spektrumlarının oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. PMMA'nın karbonil piki olan 1722 cm^{-1} de $LiPF_6$'nin varlığıyla birlikte genişlemiş ve hafif bir kayma göstermiştir. Bu durum Li^+ iyonlarının PMMA'nın karbonil gruplarıyla koordinasyon oluşturduğunu ve EC'nin çözücü etkisiyle bu etkileşimin daha da güçlendiğini göstermektedir (Saqib ve diğ., 2018; Sasikumar ve diğ., 2019). Söz konusu filmler GPE sınıfındaki diğer filmlerin FTIR spektrumları ile karşılaştırıldığında 838 cm^{-1}'deki piklerin çok daha belirgin ve şiddetli olduğu tespit edilmiştir. Bir diğer husus, GPE yapısındaki polimer filmlerin 2900 cm^{-1} civarındaki alifatik CH_2 gruplarına atfedilen piklerin önemli ölçüde kaybolduğu ve belirsiz hale geldiği saptanmıştır. Benzer şekilde hazırlanan GPE filmler arasında PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ filmi dışında 3200-3400 cm^{-1} aralığında belirgin bir pikin olmaması da hazırlanan filmlerin hiçbir şekilde nem içermediği, diğer bir ifadeyle uygun biçimde kurutulduğu şeklinde yorumlanmıştır. PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ filminin ise diğerlerine göre daha hızlı nem çekebilir yapıda olmasından kaynaklı olarak söz konusu aralıkta omuz şeklinde bir pik sergilediği belirlenmiştir. Özellikle, 1174-1400 cm^{-1} aralığında görülen C-F titreşimlerinde genişlemeler ve yoğunluk artışı, EC ve $LiPF_6$'nın matris düzenliliğini değiştirdiğini ve amorf yapı oranını artırdığını göstermektedir. Literatürle karşılaştırmalı olarak LiTFSI'nın karakteristik FTIR pikleri arasında yer alan ve SO_3 grubunun simetrik ve asimetrik bükülme titreşimlerine atfedilen piklerin 654 ve 510 cm^{-1}'de, CF_3 grubunun asimetrik bükülme titreşimlerinin 565-570 cm^{-1} aralığında ve S–N–S bağının simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri ise 753 cm^{-1} ve 1060 cm^{-1}'de belirlenmiştir. Ancak belirtmek gerekir ki kullanılan tuzun miktarına ve yapıda homojen dağılımına bağlı olarak söz konusu pikler minimal seviyede gözlenmiştir (Sasikumar ve diğ., 2019). Bu pikler, LiTFSI'nin polimer matrisle bir etkileşim içinde olduğunu ve amorf yapı oranını artırdığını göstermektedir. $LiClO_4$ katkısı olan GPE filmin FTIR spektrumunda tuzun varlığı 1102 cm^{-1} bölgesinde ClO_4^- iyonunun asimetrik

gerilme titreşimleri ve 624 cm^{-1}'de simetrik gerilme titreşimleriyle kendini göstermiştir. $LiClO_4$ katkısı, karbonil piklerinin genişlemesine neden olmuş ve polimer matrisin yapısal düzenliliğini etkileyerek amorf yapı oranını artırmıştır(Sangeetha ve diğ., 2017). LiTf ve LiTf-$LiBF_4$ tuzlarının spektrumda gözlenen pikleri de bu filmler üzerindeki etkilerini net bir şekilde ortaya koymuştur. LiTf'nin spektral etkileri özellikle 1207 ve 1237 cm^{-1} CF_3 gruplarının asimetrik gerilme titreşimi, 1047 cm^{-1} ve 1246 cm^{-1} pikleri SO_3 gruplarının simetrik gerilme titreşimlerine atfedilmektedir (Ali ve diğ., 2008). LiTf-$LiBF_4$ karışımında ise BF_4^- anyonuna ait simetrik titreşimler 752 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenmiştir(Prabakaran ve Manimuthu, 2016). Bu katkılar, polimer matrisle güçlü etkileşimler oluşturarak amorf yapı oranını artırmıştır. Bir diğer çalışmada, PVdF-HFP ve PMMA polimer harman yapısına farklı oranlarda (ağırlıkça %30 ve %46,25) EC katkılanarak elde edilen PE filmlerin FTIR analizi incelenmiştir. Bu PE filmlerde lityum tuzları olarak LiTf ve çift lityum tuzu (LiTf-$LiBF_4$) kullanılmıştır. Karşılaştırmalı olarak incelenen filmlerin yapısı üzerinde EC ve lityum tuzlarının etkileri kapsamlı bir şekilde tartışılmıştır. EC oranının %46,25'ten %30'a düşürülmesi durumunda FTIR piklerinin hemen hemen aynı olduğu ve piklerin şiddetlerinde de önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Buna göre, analog tuzları içeren benzer PE filmlere göre LiTf'nin karakteristik pikleri olan 1207 cm^{-1} ve 1237 cm^{-1} CF_3 gruplarının asimetrik gerilme titreşimi, 1047 cm^{-1} ve 1246 cm^{-1} pikleri SO_3 gruplarının simetrik gerilme titreşimleri saptanmıştır (Ali ve diğ., 2008). LiTf-$LiBF_4$ karışımında ise BF_4^- anyonuna ait simetrik titreşimler 752 cm^{-1} bölgesinde gözlenmiştir(Prabakaran ve Manimuthu, 2016). Bu durum farklı oranlarda PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf ve PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$ filmlerinin FTIR spektrumların oldukça benzer olduğu ve tuz varlığının spektrumlarda açıkça görüldüğü sonucuna ulaşılmıştır.

Tez kapsamında, polimer harman matrislere plastikleştirici olarak EC ve ticari ürün olan EC-DMC ile çeşitli lityum tuzlarının ilavesiyle hazırlanan GPE filmlerin kristalin ve amorf yapıların belirlenmesi ve çeşitli lityum tuzlarının etkilerini değerlendirmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, tüm GPE ürünlerde PVdF-HFP'nin β-fazına karşılık gelen karakteristik piklerin minimal farklarla değişik açılarda gözlendiği belirlenmiştir. Plastikleştirici olarak EC ve ticari EC-DMC eklenmesiyle birlikte β-fazına ait 2θ açılarında belirgin kaymalar meydana gelmiş olup, bu durum polimer matris içindeki iyonik etkileşimlerin ve amorf faz artışının bir göstergesidir. $LiClO_4$, LiTFSI ve $LiPF_6$ içeren filmlerin kristalin faz şiddetleri farklılık göstermekte olup, kullanılan lityum tuzunun anyon türüne bağlı olarak kristal yapıdaki değişimler gözlenmektedir. Bunun yanı sıra, PVdF-HFP filmi için α-

fazına karşılık gelen 2θ=17,5° ve 2θ=25,5°'deki pikler ile 2θ=38,7°'de görülen γ-fazı piki şiddetlerinin belirginliği oldukça düşerek filmlerin amorf yapısının artışını desteklemektedir. PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ GPE filminde kristalin β-fazı temsil eden 2θ=20,2°'deki pik belirgin şekilde korunmuş olup, pik genişliği nispeten düşük kalmıştır. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTFSI ürününde ise, β-faz piki 20,5°'ye hafif bir kayma göstermiş olup, pik şiddeti de azalma göstermiştir. Bu pik kayması ve şiddet değişimi, LiTFSI'nin daha güçlü iyon-polimer etkileşimleri nedeniyle kristalin fazın azalarak amorf fazın arttığını göstermektedir. PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ GPE filminde ise β-fazına ait pikin 2θ = 20,9°'ye kaydığı ve pik genişliğinin belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç, $LiPF_6$'ın polimer matrisi ile daha güçlü etkileşime girerek PVdF-HFP'nin kristal fazlarını bozduğunu ve amorf yapı içeriğini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Bununla birlikte, PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ ürününde β-fazı temsil eden pikin 2θ = 21,7°'ye kaydığı tespit edilmiş olup bu kayma ve genişleme, EC-DMC karışımının PVdF-HFP matrisini daha fazla amorf hale getirdiğini ve polimer zincirleri arasındaki düzenli yapıyı büyük ölçüde bozduğunu ortaya koymaktadır. Elde edilen XRD sonuçları, plastikleştirici kullanımının ve lityum tuzunun anyon türünün, GPE filmlerinin kristal yapı oluşumları üzerinde önemli etkiler yarattığını göstermektedir. Plastikleştirici eklenmesiyle, kristalin yapıların belirgin şekilde değiştiği, özellikle EC-DMC içeren GPE filmin kristaliniteyi daha fazla azaltarak amorf faz oranını artırdığı saptanmıştır. Bir diğer çalışmada, PVdF-HFP/PMMA polimer matrisine farklı oranlarda EC ve çift lityum tuzu (LiTf-$LiBF_4$) eklenerek hazırlanan GPE filmlerinin kristal yapıları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, PVdF-HFP/PMMA harman yapısındaki EC oranının kütlece %30'dan %46,25'e çıkarılmasıyla elde edilen GPE filmlerin kristalin fazlarının önemli ölçüde azalarak filmlerin amorflaştığı genel olarak belirlenmiştir. Bu durum, EC'nin yüksek konsantrasyonda olması nedeniyle polimer zincirleri arasındaki boşlukların artarak amorf fazın baskın hale geldiğini göstermektedir. PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ filminde, $LiBF_4$'ın kristal pikleri 2θ=13,5°-16,7°-25,8° açılarında belirgin olarak tespit edilebilmektedir(Prabakaran ve Manimuthu, 2016). Bu filmin EC oranının %46,25'e arttırılmasıyla $LiBF_4$'ın kristal pikleri 2θ=13,9°-16,4°-25,1° açılarında şiddetleri azalmış olarak saptanmaktadır. PVdF-HFP'nin β-PVdF-HFP/PMMA harman yapısındaki EC oranının kütlece %30'dan %46,25'e çıkarılmasıyla elde edilen GPE filmlerin kristalin fazlarının önemli ölçüde azalarak filmlerin amorflaştığı belirlenmiştir. Bu durum, EC'nin yüksek konsantrasyonda olması nedeniyle polimer zincirleri arasındaki boşlukların artarak amorf fazın baskın hale geldiğini göstermektedir. PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ filminde, $LiBF_4$'ın kristal

pikleri 2θ=13,5°-16,7°-25,8° açılarında belirgin olarak tespit edilebilmektedir(Prabakaran ve Manimuthu, 2016). Bu filmin EC oranının %46,25'e arttırılmasıyla $LiBF_4$'ın kristal pikleri 2θ=13,9°-16,4°-25,1° açılarında şiddetleri azalmış olarak saptanmaktadır. PVdF-HFP'nin β-fazına ait pikin %46,25 EC ve %7,5 LiTf içeren film haricinde 2θ = 20,4°-21,1° arasında değiştiği görülmektedir. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf filminde β-fazına ait pikin görünmemesi ise bu GPE'nin analog olarak hazırlanan diğer filmlere kıyasla daha amorf bir yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen bulgular, EC ve lityum tuzu kombinasyonunun polimer elektrolitlerin kristalliği üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. EC oranının artmasıyla birlikte amorf fazda önemli bir artış gözlenirken, $LiBF_4$ içeren filmlerin kristalinitesini nispeten daha fazla koruduğu görülmüş olup özellikle LiTf içeren ürünlerde kristallik belirgin şekilde azalmıştır.

Tez kapsamında, polimer harman matrislere EC ve çeşitli lityum tuzları ilavesiyle hazırlanan GPE filmlerin ısıl davranışlarını ve çeşitli lityum tuzlarının etkilerini değerlendirmek amacıyla TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. GPE'lerin hazırlanmasında formülasyona göre ağırlıkça %46,25 EC ve %7,5 oranında farklı anyonlara sahip lityum tuzları kullanılmakla birlikte hazırlanan bu filmlerin ısıl dayanımları incelenerek elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. Buna göre farklı anyonlara sahip lityum tuzlarını içeren GPE'lerin ısıl dayanım davranışları birbirlerine benzemekle birlikte, meydana gelme sıcaklıklarında farklılıklar bulunmaktadır. Ancak net olarak tuz ve EC içeren GPE'lerin ısıl dayanımlarının harman yapılı tuz ve EC içermeyen filmlerden daha düşük olduğu söylenebilmektedir. Bu durum beklenilmekle birlikte gerek EC gerekse lityum tuzlarının polimer matrisin kristalinitesini değiştirebileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Farklı anyonlara sahip olan tuzların etkisi incelendiğinde ise görece en yüksek ısıl dayanıma LiTFSI içeren GPE'lerin daha yüksek ısıl dayanıma sahip olduğu değerlendirilmiştir. Buna göre; PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTFSI ürününde yaklaşık 300°C'ye kadar %10,6 ağırlık kaybı meydana gelirken 358°C'de başlayıp 406 °C'de sonlanan bozunma sonucunda filmin toplam kütlesinin yaklaşık %60'ının uzaklaştığı tespit edilmiştir. Bir diğer bozunma kademesi ise 440°C'de başlayarak 477°C'de sonlanmış ve ilgili filmin ağırlığının yaklaşık ¾'ünün kaybolduğu belirlenmiştir. Bu ürünün 560°C'deki bakiyesinin %22,3 olduğu gözlenmiş olup PVdF-HFP/PMMA'ya göre bakiyenin yüksek olmasının kullanılan inorganik tuz yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna karşın hazırlanan GPE'ler arasında en düşük ısıl dayanımı veren ürün ise ticari tuz karışımının kullanıldığı PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ filmidir. Bu film 200°C'de ağrılığının

%16,6'ini kaybederken kademeli olarak ağırlık kayıplarının devam ettiği ve 341°C'de başlayıp 442°C'de sonlanan bozunma kademesinde orijinal ağırlığının yaklaşık %70'ini kaybettiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklığın hemen ardından başlayan bir bozunma ile de kütle kaybı %85'lere ulaşmıştır. Ticari tuzun kullanıldığı PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ ürünün 560°C'deki bakiyesinin %13 olduğu belirlenmiştir. Bir diğer çalışmada, PVdF-HFP ve PMMA polimer harman yapısına farklı oranlarda EC eklenmesinin ve LiTf esaslı tuz harmanlarının kullanılmasının ısıl bozunma davranışı üzerine etkilerini gözlenmiştir. Bu amaçla formülasyona göre ağırlıkça %46,25 oranında olan EC miktarı %30'a düşürülmüş, %7,5 oranında kullanılan LiTf ise %5-%2,5 LiTf-$LiBF_4$ şeklinde denenmiştir. Buna göre; daha yüksek oranda EC kullanımının birinci kademe bozunmada daha yüksek ağırlık kaybına neden olduğu ve bu durumun daha fazla miktarda EC kullanımından kaynaklandığı belirlenmiştir. Örneğin, %46,25 EC/LiTf içeren filmin 200°C'de yaklaşık %10'u uzaklaşırken EC içeriğinin %30'a düşürülmesi durumunda yaklaşık %8'inin kaybolduğu belirlenmiştir. Söz konusu GPE'ler arasında $LiBF_4$ içeren ürünlerin kullanılan EC miktarından bağımsız olarak daha yüksek ısıl dayanıma sahip olduğu ve LiTf-$LiBF_4$ harmanı içeren GPE'lerin ise daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı tespit edilmiştir. LiTf içeren GPE'lerin çözücü, nem ve EC kaynaklı kaybından sonra polimer zinciri bozunmasının 354°C civarında olduğu gözlenirken, LiTf içeren ürünler için bu değerin daha düşük sıcaklığa (280°C) kaydığı saptanmıştır. Bu durumun EC kullanımından bağımsız olarak ikili tuz kombinasyonundan kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Yine kullanılan EC oranından bağımsız olarak, ikili lityum tuzu kullanılması durumunda bakiye miktarlarının yaklaşık %20 seviyesinden %27,5 seviyesine yükseldiği belirlenmiştir. Bu durumun, $LiBF_4$ yapısındaki Bor'un ısıl bozunma süresi sonunda yüksek oranda Bor bakiyesi bırakmasıyla açıklanabileceği düşünülmektedir.

PVdF-HFP/PMMA harmanına EC ve farklı lityum tuzları (LiTFSI, $LiClO_4$, LiTf ve $LiBF_4$) eklenerek hazırlanan GPE filmlerin DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar harman yapısına katkı maddelerinin etkilerini detaylı bir şekilde göstermekte ve her bir GPE filmin ısıl geçişleri üzerindeki etkilerini ortaya koymaktadır. Buna göre; iki farklı oranda EC içeren GPE filmler %7,5 oranında farklı anyonlara sahip lityum tuzları içerecek şekilde hazırlanmıştır. Yüksek oranda EC içeren GPE filmlerin DSC termogramları incelendiğinde PVdF-HFP'nin kristalin erime pikine atfedilen 140°C civarındaki endotermik pikin 141-148°C aralığında omuz veya küçük pik halinde gözüktüğü belirlenmiştir. Örneğin; lityum tuzu olarak trifilat anyonu barındıran LiTf kullanıldığında 141°C'de omuz gözükürken,

LiTf ve $LiBF_4$ ikili tuz karışımı kullanıldığında yine aynı sıcaklıkta fakat bu sefer belirgin bir pik gözlenmiştir. İlgili filmlerin 45-50°C'de yaygın bir plato şeklinde endotermik oluşumu gözlenirken bunun daha önce de belirtildiği şekilde PVdF-HFP'nin kristal faz değişimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, bazı çalışmalar 50°C civarındaki bu piki PVdF-HFP'den kaynaklanan camsı geçiş sıcaklığı olarak değerlendirse bile, çalışmaların önemli bir kısmı 50-65°C aralığında bu polimer için kristal faz değişimlerine bağlı bir pik oluşumu olduğunu bildirmektedir(Polat, 2020). Bununla birlikte, ilgili filmlerin %46,25 gibi oldukça yüksek EC içermesi ve bunun da plastifiyan özellik göstererek filmin ısıl geçiş sıcaklığını düşürmesi beklentisi olsa dahi yapılan DSC analizi ve detaylı incelemede 0°C'nin altında T_g'ye atfedilebilecek bir pik gözlenmemekle birlikte biraz önce bahsedilen ve yaklaşık 50°C civarında olan kristal faz değişimleri pikinin öncesinde net olmasa da 20-30°C aralığında bir hal değişimi olduğu değerlendirilmiştir. Tezin ilgili analizlerinde PVdF-HFP/PMMA'dan hazırlanan tuz içermeyen harman filmin T_g değeri (46°C) dikkate alındığında EC varlığının belli bir miktar moleküler hareketliliği arttırdığı DSC analizlerinden de desteklenmiştir. GPE filmlerin hazırlanmasında EC miktarının %30'a düşürülmesi durumunda LiTf tuzunun kullanıldığı filmin harmandaki PVdF-HFP'nin kristalin bölgelerinin erime sıcaklığına atfedilen endotermik pikin 142°C'de şiddeti kaybolmuş bir şekilde gözlenirken; LiTf-$LiBF_4$ kullanımı durumunda T_m'nin daha belirgin bir pik halinde 138°C'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durum LiTf'nin polimer matrisle etkileşimine bağlı olarak zincirsel yapıdaki kristalin bölgeleri bozduğu ve ilgili kristalin bölgelere tekabül eden pikin şiddetinin azalarak omuz haline dönüştüğünü göstermektedir. %30 oranında EC kullanılarak hazırlanan bu GPE filmlerin PVdF-HFP yapısının kristalin faz geçiş sıcaklıklarının 50°C civarında olduğu gözlenmiş olup T_g'ye atfedilebilecek oluşumların 25-30°C aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Hazırlanan filmler, kullanılan tuz türüne ve EC miktarına bağlı olarak değerlendirilecek olursa, EC ilave miktarının T_g sıcaklığı üzerine etkisinin az olduğu ve bu serideki tüm filmler için ilgili sıcaklıkların 20-30°C olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan lityum tuzunun farklılığına bağlı olarak PVdF-HFP yapısına atfedilen kristalin pikin belirgin veya omuz halinde olmasına etki ettiği, dolayısıyla polimer matris ile etkileşimleri sonucu olarak kristalinite miktarının değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. $LiPF_6$ içeren GPE filmlerin iletkenlik sonuçları üstün olup, özellikle bu filmlerin DSC'leri kullanılan plastifiyan türüne bağlı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda, plastifiyan olarak EC ve ticari EC-DMC %46,25 oranında kullanılarak $LiPF_6$ varlığında filmler hazırlanmıştır. Buna göre; polimer harman yapısındaki PVdF-HFP'nin kristal erime piki olarak değerlendirilen piklerin 135-140°C aralığında şiddeti azalmış bir şekilde

gözlenmiştir. Filmlerde sadece $LiPF_6$ içeren örneğin T_g'si görece daha belirgin olup diğer lityum tuzlarına benzer şekilde 47°C olarak belirlenmiştir. Ticari plastifiyanın kullanıldığı filmin ise T_g'sinin net olmadığı ancak DMA analizi sonucunda tanδ-sıcaklık grafiğinde gözlenen maksimum pikin bulunduğu 19,3°C'nin altında olabileceği düşünülmektedir.

Tez çalışmasında PVdF-HFP/PMMA/EC/Lityum tuzlarından hazırlanan filmlerin depolama modülü (E′), kayıp modül (E″) ve tanδ değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak DMA cihazında incelenmiş ve elde edilen sonuçlar detaylı olarak yorumlanmıştır. Öncelikle depolama modülünün sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde, LiTf tuzu içeren GPE film dışında benzer davranışı gösterdiği ve tuz türünden bağımsız olarak depolama modülünün sıcaklıkla çok belirgin oranda düştüğü, hatta sıvı forma geçmeye başladığı şeklinde değerlendirilmiştir. Söz konusu GPE filmlerin E′ değerleri son derece düşük olup 40°C'de kullanılan tuzun anyon çapına ve polimer matrisle etkileşimine bağlı olarak E′ değerinin 226 kPa ile 20,3 kPa arasında değiştiği tespit edilmiştir. Depolama modülünün kPa seviyesinde olması polimerik sistemler için oldukça düşük olup bu durumun ana nedeninin ağırlıkça %46,25 oranında EC kullanımından kaynaklandığı ve EC'ın bu tür polimerik sistemlerde plastifiyan etkisine bağlı olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca pillerin elektrolit sistemleri için hazırlanmış ticari EC-DMC $LiPF_6$ karşımı kullanıldığında E′ değerinin 40°C'de en düşük olduğu ve 20,3 kPa seviyesinde gerçekleştiği saptanmıştır. Bu durum ticari plastifiyan karışımını polimer segmentlerinin hareketliliğini önemli oranda arttırdığı ve dolayısıyla uygulama üzerinde iyonların hareketine imkân sağlarken mekanik özelliklerde de esneklik ve gevşemeye neden olduğu belirlenmiştir. Kullanılan lityum tuzunun anyon çapına bağlı olarak, özellikle TFSI anyonunun görece biraz daha yüksek E′ değerine neden olduğu ve bunun da TFSI anyon çapının 0,79 nm olmasına bağlı olarak ayrışma kuvvetinin daha yüksek olması ve harman yapı ile etkileşiminin daha gelişmiş olmasına atfedilebileceği düşünülmektedir. İlgili E′ eğrileri arasında Tf içeren lityum tuzunun başlangıçta E′ değeri yüksek olmasına rağmen sıcaklığa bağlı olarak bu değerin çok belirgin halde düştüğü ve 100°C'nin ötesinde tamamen akışkan hale gelmiş olabileceği öngörülmüştür. EC ve farklı lityum tuzlarını içeren GPE filmlerin E″ değerleri yorumlanacak olursa, E′ değişimine benzer trendde farklanmaların olduğu belirlenmiş olup, tüm filmlerde EC varlığına bağlı olarak daha rahat hareket edebilen, bağlar etrafında dönebilen ve kauçuğumsu bir yapı geliştiğinden kayıp modüllerinde kPa seviyelerinde ve birbirine benzer şekilde davrandığı tespit edilmiştir. %46,25 EC ve %7,5 lityum tuzları içeren GPE filmlerin tanδ değerleri DMA analizlerinden elde edilmiştir. Buna göre; $LiPF_6$, $LiClO_4$ ve

LiTf içeren GPE filmlerin tanδ-sıcaklık eğrilerinde keskinlikleri değişse bile benzer noktalarda belirgin pikler gözlenmektedir. tanδ grafiğindeki pik noktaları malzemedeki α-relaksasyonu, diğer bir ifadeyle T_g sıcaklığına atfedildiğinden bu tuzları içeren GPE filmlerin Tg sıcaklıklarının 40°C'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Buna karşın ticari plastifiyan olarak EC-DMC ve $LiPF_6$ kullanıldığında camsı geçiş sıcaklığına atfedilen pikin grafikte sola kaydığı, diğer bir ifadeyle düşüş göstererek 19,3°C olarak belirlenmiştir. Bu durum, söz konusu ticari plastifiyan ve tuz karışımının polimerin zincirsel hareketliliğini önemli oranda arttırması ve T_g'yi düşürmesi şeklinde yorumlanmıştır. Diğer taraftan, bu filmler arasında en yüksek sıcaklıkta pik veren film LiTFSI içeren GPE film olup, yukarıda belirtildiği şekilde yüksek ayrışma kuvvetine sahip TFSI anyonunun polimer matrisle etkileşiminin daha yüksek olmasına atfedilebileceği düşünülmektedir. Tez kapsamında gerçekleştirilen GPE filmlerin diğer bir serisinde, harman polimere farklı oranda EC ilavesinin yanı sıra LiTf ve LiTf-$LiBF_4$'ün ortak olarak kullanıldığı durumlarda hazırlanan GPE filmlerin E′, E″ ve tanδ bulguları incelenmiştir. Buna göre; sıcaklığın fonksiyonu olarak E′ değerlerinin değişkenlik gösterdiği ve 100°C'de filmlerin E′ değerlerinin oldukça düşerek 1,2 ile 3 kPa arasında yer aldığı tespit edilmiştir. Aynı filmlerin 40°C'deki E′ değerleri karşılaştırılacak olursa, %46,25 oranında EC ve %7,5 LiTf içeren filmin depolama modülü 123,7 kPa iken, EC oranının %30'a düşürülmesi durumunda söz konusu değerin LiTf veya LiTf-$LiBF_4$ kullanımına bağlı olarak sırasıyla 477,6 kPa ve 417,7 kPa olduğu saptanmıştır. Bu durum, EC'ın polimer matris için plastifiyan olarak davrandığı ve artan plastifiyan miktarına bağlı olarak beklendiği üzere polimer zincirlerinin hareketliliğini arttırdığı, dolayısıyla polimer zincirleri birbiri üzerinden daha rahat kayarak hareket etmesine olanak sağladığından E′ değerinin belirgin biçimde düştüğü saptanmıştır. Diğer taraftan, belli bir sıcaklığın ötesinde E′ değerindeki keskin düşüşte, zaten sıcaklıkla düşme eğiliminde olan E′ değerinin uygulanan plastifiyan varlığıyla daha da azaldığını göstermiştir. Bu GPE filmlerin mekanik enerjiyi zincirler arası hareket ederek polimer matrisi içerisinde dağıtabilme yeteneğinin bir yansıması olarak kabul edilen E″değerleri sıcaklığa bağlı olarak irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlarda, 40°C'deki E″ değerleri %46,25 oranında EC içeren LiTf ürünü için 45,7 kPa iken, %30 EC ve LiTf içeren film için aynı sıcaklıkta 92,9 kPa olarak bulunmuştur. Aslında yüksek oranda EC içeren GPE filmin kayıp modül değerinin daha yüksek olması beklenilse dahi kullanılan plastifiyan miktarının yüksek olmasına bağlı olarak filmlerin belli sıcaklık ve üzerinde E″ değerlerinin benzer davrandığını söylemek daha doğru olacaktır. İlgili filmlerin tanδ-sıcaklık eğrileri karşılaştırıldığında, maksimum pik noktası yüksek oranda EC

içeren GPE filmlerin 47,3°C iken daha düşük oranda plastifiyan içeren GPE filmlerin ise LiTf tuzunun tekli veya ikili kullanımından bağımsız olarak 61,8°C olarak bulunmuştur. Bu sonuç, yukarıda da ifade edildiği gibi doğrudan kullanılan plastifiyan miktarının polimer zincirleri hareketlendirme kabiliyetine bağlı olarak değerlendirilmiştir.

PVdF-HFP ve PMMA harman polimer matrisi içerisine plastikleştirici olarak EC-DMC ve lityum tuzu olarak %7,5 $LiPF_6$ katkılanarak oluşturulan GPE filminin yüzey ve kesit morfolojisi SEM ile analiz edilmiş olup PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ GPE filminin yüzeyinin geniş çapta ve oldukça gözenekli bir morfoloji sergilediği gözlenmiştir. Plastikleştirici olarak EC-DMC'nin kullanılması, polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacim oluşmasına katkı sağlamış olup, bu durumun filmde gözenekli bir yapı oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir. PALS analizleri de bu açıklamayı destekler nitelikte olup ilgili film için τ_3 değerinin 2,65 ns olması boşluklu bir yapı olduğu şeklinde değerlendirilmektedir. PVdF-HFP/PMMA/EC-DMC/$LiPF_6$ GPE filminin yüzey morfolojisi, polimer-elektrolit matrisinde gözeneklerin birleşerek daha büyük boşluklar oluşturduğunu ve bu yapıların iyonik katkıların yapıya hapsolması açısından önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Bu tip gözenekli yapılar elektrolit çözeltisinin polimer matrise daha iyi tutunmasını sağlayarak iyon taşınımına katkı sağlayabilmekte olup, fazla gözenekli yapının mekanik dayanım üzerinde olumsuz etkiler oluşturabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu GPE filmin kesit görüntüsü incelendiğinde, 202,6 µm kalınlığında olduğu tespit edilmiştir. Plastikleştiricinin etkisini araştırmak PVdF-HFP ve PMMA harman polimer matrisi içerisine plastikleştirici olarak EC ve lityum tuzu olarak %7,5 $LiPF_6$ katkılanarak oluşturulan PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminin yüzey ve kesit morfolojisi SEM ile analiz edilmiş olup yüzeyde geniş gözenekler ve belirgin parçacıkların varlığı görülmektedir. Plastikleştirici olarak EC'ın kullanımı, polimer zincirleri arasında serbest hacim oluşmasına katkı sağlamış olup, bu durum filmde gözenekli bir yapı oluşmasına neden olmuştur. Bu tür gözenekli yapılar daha önce de belirtildiği şekilde elektrolit çözeltisinin polimer matrise daha iyi hapsolmasını sağlayarak iyon taşınımı için uygun kanallar meydana getirebilmektedir. PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ kesit görüntüsü incelendiğinde, filmin yaklaşık 177,5 µm kalınlığında olduğu belirlenmiş olup kesitten düşük büyütme oranlarında herhangi bir boşluk gözükmezken büyütme yapıldığında bazı boşluklar dikkat çekmekte olup bu da EC'ın polimer matris için plastikleştirici etkisinin bir yansıması olarak değerlendirilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan PVdF-HFP ve PMMA harman polimer matrisi içerisine plastikleştirici olarak EC ve lityum tuzu olarak %7,5 LiTFSI katkılanarak oluşturulan

GPE filminin yüzey ve kesit morfolojisi SEM ile analiz edilmiş olup, elde edilen görüntüler incelendiğinde, PVdF-HFP'nin morfolojik yapısından kaynaklanan küresel yapılar ve PMMA ile tuzun varlığına atfedilen beyaz kısımlar dikkat çekmektedir. Ayrıca yüzey morfolojisinin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmekte olup yüzeydeki gözeneklerin düzenli bir dağılım sergilediği ve birbirine bağlı yapı oluşturduğu görülmektedir. Bu tür gözenek yapılarının, elektrolit tutulmasını artırarak iyon taşınımına uygun yollar oluşturabileceği düşünülmektedir. LiTFSI katkılanması ile oluşan iyon-polimer etkileşimleri nedeniyle polimer zincirleri arasındaki etkileşimin değiştiği ve bunun sonucunda gözeneklerin boyutlarının arttığı değerlendirilmektedir. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTFSI kesit görüntüsü incelendiğinde, filmin yaklaşık 195,1 μm olduğu belirlenmiştir. Bir diğer analog GPE film PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ incelendiğinde, yüzeyin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve gözeneklerin nispeten homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Diğer GPE filmlerdeki gibi, polimer-elektrolit sistemine EC'nin eklenmesi, filmdeki porozitenin belirgin hale gelmesine olanak sağlamakla birlikte, bu tür gözenekli yapıların elektrolit tutulumu ve iyon taşınımı açısından avantaj sağladığı bilinmektedir. Kesit görüntüsünden ise PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ film kalınlığının 215,5 μm olduğu belirlenmiştir. Kesit boyunca GPE'nin homojen ve yoğun bir yapıda olduğu dikkat çekmekte olup büyütme oranı arttırılsa dahi kesitteki gözenek görüntüsü LiTFSI içeren GPE filme göre daha düşük olduğu görülmüştür. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf filminin görüntülerinde, polimer zincirleri tarafından oluşturulan gözenekli bölgeler mevcut olup gözeneklerin iyon taşınımı için uygun kanallar oluşturabileceği değerlendirilmiştir. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf filminin kesitinden alınan ölçümde ise film kalınlığı 203,0 μm olarak tespit edilmiştir. Kesit boyunca bu filmin homojen ve yoğun bir yapıda olduğu görülmektedir. PMMA'nın amorf faz olarak polimer matriste homojen bir şekilde dağıldığı ve faz ayrışmasının olmadığı belirlenmiş olup, gözenekli yapı kesitte de belirgin olarak gözlenmiştir. Özellikle homojen faz yapısının korunması ve faz ayrışmasının olmaması, iyon taşınımı için kanalların oluşturulmasına katkıda bulunmaktadır. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$ filmi incelendiğinde, tuza ait beyaz kristal bölgelerin polimer matriste homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, yüzeyin oldukça gözenekli olduğu ve gözeneklerin nispeten homojen dağılım sergilediği belirlenmiştir. Bu filmin kesitinden alınan ölçümde ise film kalınlığının 143,2 μm olduğu belirlenmiştir. Kesit görüntüsünde, polimer-elektrolit filminin homojen ve yoğun bir yapı sergilediği gözlenmiştir. GPE harman yapısındaki EC oranının %30'a düşürülmesiyle hazırlanan analog PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf filminin PVdF-HFP'ye ait küresel oluşumlar baskın bir şekilde

gözlenirken, PMMA'nın polimer matrise homojen bir şekilde dağıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca yüzeyde gözlenen beyaz renkli bölgeler, iyonik tuz olan LiTf'in kristal yapısına işaret etmektedir. EC'nin katkılanmasıyla polimer matris içinde daha fazla gözenekli yapı oluştuğu görülmektedir. Bu GPE filmin kesit görüntüsünde film kalınlığı yaklaşık 243,5 µm olarak ölçülmüş olup kesit boyunca gözenekli yapının varlığı görülmektedir. GPE harman yapısındaki EC oranının %30'a düşürülmesiyle hazırlanan ve ikili tuz kullanılan PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ filminin morfolojisi homojen bir yapı sergilemekte olup, bileşenlerin polimer matrise iyi entegre olduğu gözlenmiştir. LiTf-$LiBF_4$ tuzların film içerisinde düzenli bir şekilde dağılması, matris içinde iyonik iletim için yolların oluşmasını sağlayarak lityum iyonlarının hareketliliğini destekleyebilmektedir. Bu GPE filmin kesit görüntüsünde ise film kalınlığının 157,9 µm olduğu belirlenmiş olup kesit boyunca lityum tuzlarına atfedilebilecek kristal yapıların varlığı görülmektedir.

Tez kapsamında GPE filmlerin hazırlanması amacıyla PVdF-HFP/PMMA harman yapısına 1M EC-DMC $LiPF_6$, $LiPF_6$, LiTFSI, $LiClO_4$, LiTf, $LiBF_4$ tuzlarının eklenerek AC iletkenlikleri frekansın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiş ve hazırlanan ürünlerin AC iletkenlik analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Genel olarak 1kHz'e kadar AC iletkenlik davranışlarında sıcaklığın ve frekansın fonksiyonu olarak iletkenlik değerinin belirgin şekilde arttığı ve bazı örnekler için bu artışın daha lineer davrandığı tespit edilmiştir. 1MHz'e kadar gerçekleştirilen iletkenlik ölçümlerinde ise söz konusu artışın düşük ve yüksek frekans bölgesinde farklı davrandığı saptanmıştır. Ticari bir ürün olan %46,25 EC-DMC ve %7,5 $LiPF_6$ içeren GPE filmin 1kHz frekansta 20°C ve 80°C'deki AC iletkenlikleri sırasıyla $4{,}86 \times 10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $1{,}2 \times 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik artışı sıcaklıkla aktive olan bir mekanizmaya işaret etmekte olup özellikle 20 Hz ve sonrasında iletkenliğin frekanstan bağımsız olarak değiştiği gözlenmiştir. Bir önceki GPE filme analog olarak %46,25 EC ve %7,5 $LiPF_6$ içeren malzeme hazırlanmış 1 MHz'e kadar AC iletkenlik davranışı incelenmiştir. Buna göre; ilgili filmin 1 kHz'de 20°C ve 80°C'deki iletkenlikleri sırasıyla 3×10^{-5} $S.cm^{-1}$ ve $1{,}44 \times 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu örneğin daha yüksek frekans bölgesindeki iletkenlikleri ise sırasıyla $1{,}02 \times 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ ve $8{,}34 \times 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yukarıda ifade edildiği ve literatürde de belirtildiği üzere $LiPF_6$ tuzunun disosiyasyon kuvvetinin yüksek olmasına bağlı olarak 10^{-3} $S.cm^{-1}$ mertebesine yakın iletkenlik değeri elde edilmiştir(Kato ve diğ., 2019). Aynı metodoloji kapsamında PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTFSI filminin 1kHz ve aynı sıcaklık koşulları altında AC iletkenlikleri

$5{,}4x10^{-6}$ S.cm^{-1} ve $6{,}6x10^{-5}$ S.cm^{-1} olarak saptanmıştır. Daha önceki lityum tuzlarına göre $TFSI^-$ nin anyonik çapının (0,79 nm) yüksek olmasının iyonik iletkenlik değerinin daha düşük kalmasına neden olduğu değerlendirilmiştir. Yine benzer yaklaşımla PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiClO_4$ GPE filmin AC iletkenliği 1 kHz frekansta 20°C'de $1x10^{-5}$ S.cm^{-1} iken 80°C'de $5{,}3x10^{-5}$ S.cm^{-1} olarak bulunmuştur. Burada ilginç olan $LiClO_4$ ilavesi durumunda SPE yapılı ürün ile EC ilavesi sonrası hazırlanan GPE filmin iyonik iletkenlikleri aynı koşullar (1kHz ve 80°C) altında değerlendirildiğinde iletkenlik değerlerinin sırasıyla $1{,}1x10^{-5}$ S.cm^{-1} ve $5{,}3x10^{-5}$ S.cm^{-1} olduğu belirlenmiştir. Diğer bir ifadeyle $LiClO_4$ içeren SPE ve GPE formundaki filmlerin iletkenlikleri arasında GPE lehine yaklaşık 5 katlık bir iyileşme gözlenmiştir. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf filminin sonuçları incelendiğinde, kullanılan lityum tuzları arasında en düşük iyonik iletkenlik değerine ulaşılmıştır. Bu kapsamda, bu filmin iletkenliği 1 kHz frekansta 20°C'de $1{,}03x10^{-7}$ S.cm^{-1} iken 80°C'de $2{,}1x10^{-6}$ S.cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf-$LiBF_4$ filmine ait sıcaklık-frekansa bağlı olarak AC iletkenlik değeri, 1kHz frekansta 20°C ve 80°C'de sırasıyla $1{,}15x10^{-6}$ S.cm^{-1} ve $2{,}33x10^{-5}$ S.cm^{-1} olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç EC ve sadece LiTf içeren GPE filme göre AC iletkenlik açısından daha üstün olup iletkenlik değerinin yaklaşık 10 kat arttığı tespit edilmiştir. Bu çalışmalarla birlikte tez kapsamında karşılaştırma sağlanabilmesi amacıyla ve literatürde de çalışıldığı üzere EC kompozisyonu %46,25'ten %30'a düşürülerek tuz miktarı değiştirilmeksizin bir seri film hazırlanmıştır. Bu filmlere ait AC iletkenlik sonuçları frekans ve sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 4.43g ve Şekil 4.43h'de gösterilmiştir. Şekil 4.43g'de %30 EC ve %7,5 LiTf'den hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf GPE filminin iletkenlik değerlerinin 1kHz'de 20°C ve 80°C'de sırası ile $1{,}13x10^{-7}$ S.cm^{-1} ve $3{,}8x10^{-6}$ S.cm^{-1} olduğu tespit edilmiştir. PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ filmine ait sıcaklık-frekansa bağlı olarak AC iletkenlik değeri 1kHz'de aynı sıcaklıklarda sırasıyla $1{,}97x10^{-6}$ S.cm^{-1} ve $4{,}2x10^{-5}$ S.cm^{-1} değerlerine ulaşılmıştır. Bu son iki filmin iletkenlikleri karşılaştırıldığında ikili tuz karşımı kullanımı durumunda arada yaklaşık 10 katlık farkın bulunduğu ve tez kapsamındaki sonuçların birbirleri ile örtüştüğü sonucuna ulaşılmıştır. PVdF-HFP/PMMA/30EC/LiTf-$LiBF_4$ filmi için frekans olarak 1MHz uygulandığında ise iletkenlik değerinin 80°C'de $8{,}4x10^{-5}$ S.cm^{-1} değerine ulaştığı bulunmuştur.

Tez kapsamında, PVdF-HFP, PMMA, PVdF-HFP/PMMA ve 1M EC-DMC $LiPF_6$, $LiPF_6$, LiTFSI, $LiClO_4$, LiTf, $LiBF_4$ tuzlarının harman yapısına eklenmesi ile hazırlanan filmlerin PALS analizi doğrultusunda elde edilen o-Ps ömrü (τ_3), serbest hacim (V_f), şiddet (I_3)

ve %serbest hacim fraksiyonu parametreleri detaylı olarak tartışılmıştır. Çalışmalar 20°C sabit sıcaklık altında gerçekleştirilerek farklı lityum tuzlarının ve farklı oranlarda EC ilavesinin yapının boşluk durumuna etkilerini gözlemlemek amacıyla PALS analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre GPE yapısında iki farklı oranda EC (ağırlıkça %30 ve %46,25), ticari EC-DMC kullanılmış olup yapının plastikleşmesine bağlı olarak oluşabilecek farklılıklar gözlenmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda EC ve %7,5 $LiClO_4$'tan hazırlanan GPE filmin harmanın biraz üzerinde ancak diğer hazırlanan tüm GPE filmlerden daha düşük τ_3 değerine (yaklaşık 2,42 ns) sahip olduğu, buna bağlı olarak serbest hacim değerinin de az olduğu değerlendirilmiştir. Bu filmin I_3 şiddetinin diğer GPE'lerden görece düşük olması $LiClO_4$ ilavesinin boşluk oluştursa bile söz konusu boşluğun daha dar olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, EC/LiTFSI ve EC/$LiPF_6$ içeren GPE filmlerin τ_3 değerlerinin birbirine yakın olsa da $LiPF_6$ anyonuna sahip tuzun gerek τ_3, gerek serbest hacim açısından daha yüksek sonuç verdiği gözlenmiştir. I_3 değerinin LiTFSI içeren GPE filmde belirgin olarak daha yüksek olmasının ana nedeninin, söz konusu anyonun diğer lityum tuzu anyonlarına göre anyon çapının daha yüksek olması ve bunun getireceği disosiyasyon kuvveti nedeniyle daha küçük çaplara sahip gözenekler oluşturarak bu gözeneklerin lityum tuzu tarafından doldurulması şeklinde açıklanabilmektedir. Aynı miktarda $LiPF_6$ içeren GPE filmin τ_3 ve serbest hacim değerleri sırasıyla 2,52 ns ve 155 Å civarında olmasına karşın, I_3 değerinin LiTFSI içeren filme göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, PF_6 anyonunun literatürde de belirtildiği üzere 0,51 nm civarında olan anyonik çapı dolayısıyla polimerik filmde boşlukları işgal ederken dahi gözenekleri genişlettiği şeklinde değerlendirilmiştir. Diğer taraftan EC kullanımının hazırlanan GPE filmlerde hem τ_3 hem de serbest hacim bağlamında yükselmeye neden olurken bu durumun EC'nin plastikleştirici etkisi dolayısıyla polimer segmentlerini nispeten daha kolay hareket etmesinden kaynaklı olabileceği değerlendirilmiştir. $LiPF_6$ içeren GPE filmin EC yanı sıra, diğer bir plastifiyan olan ve ticari olarak bulunan EC-DMC ile plastikleştirilmesi durumunda τ_3 değerinin en yüksek seviyeleri (2,65 ns) ve serbest hacim değerinin de yaklaşık 155 Å'a ulaştığı tespit edilmiştir ayrıca bu filmin I_3 şiddetinin de düşmesi oluşan gözeneklerin daha büyük boyutlu olduğunu göstermekle birlikte ikili plastifiyan kullanımının söz konusu polimer matris için daha iyi bir plastikleştirici etki göstermesinden ve yapıyı zincirlerin birbirleri üzerinden daha rahatça kayabilecek duruma getirmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. GPE film yapısında LiTf (lityum triflorometansülfonat) kullanılması durumunda da ikili plastifiyan kullanılan ticari ürüne benzer şekilde yüksek τ_3 (2,6 ns) ve serbest hacim (160 Å üstü) değerlerine ulaşılmıştır. Bu durumun kullanılan lityum tuzunun

anyon grubunun oldukça büyük hacimli olmasına bağlı olduğu ve bu sebeple daha geniş gözenekli boşluklar meydana geldiğini düşündürmektedir. Bu açıklamayı destekler nitelikte I_3 şiddetinin de hazırlanan GPE filmler arasında en düşük değere sahip olduğu görülmektedir. $LiBF_4$ içeren GPE filmlerin τ_3 değeri 2,47 ns civarındayken serbest hacim değerinin 165 Å seviyesinde olması dikkat çekicidir. BF_4^- anyonunun çapı diğer anyonlara göre (0,48 nm) olup anyon çapı 0,50 nm PF_6^- anyonu içeren filmin τ_3 değerine yakınsamaktadır. Ancak burada $LiBF_4$ içeren GPE filmin serbest hacim değerinin yüksek çıkması görece moleküler seviyede küçük ve yoğun gözenekli bir yapı olduğu düşüncesi oluşturmaktadır. Benzer şekilde bu açıklamada I_3 ve $\%f_{Vf}$ sonucu ile desteklenmektedir. Bir diğer seri çalışmada EC miktarının etkisini gözlemlemek amacıyla %46,25 olan EC oranı %30'a düşürülmüş ve hazırlanan örneğin %46,25 EC içeren analog filmine göre τ_3 değerinin belirgin oranda düştüğü, buna karşın serbest hacim değerinin yaklaşık 160 Å'ya yükseldiği bulunmuştur. Bu sonuç öngörülebileceği şekilde, daha düşük oranda EC ilavesinin polimer matrisi plastikleştirme noktasında daha az etkin olması ve daha küçük boyutlu ancak yoğun gözeneklerin meydana gelmesi şeklinde değerlendirilmiş olup $\%f_{Vf}$ değerleri de bunu destekler niteliktedir. Bu sonuca karşın yine karşılaştırma amacıyla gerçekleştirilen %46,25 EC/LiTf-$LiBF_4$'ten hazırlanan GPE filmle %30 EC ve aynı tuz karışımından hazırlanan filmlerin τ_3 ve serbest hacim değerlerinde büyük bir değişim olmadığı belirlenmiştir. Son olarak, hazırlanan EC içeren bu GPE'lerin serbest hacim fraksiyonları bir önceki bölümde (5.1'de) belirtilen 20°C'deki SPE değerleri ile karşılaştırıldığında belli oranda düşük kaldığı ve %4,5 ile %6,5 arasında serbest hacim fraksiyonunun değiştiği bulunmuştur.

5.3. İYONİK SIVI İÇEREN GPE FİLMLER

Tez kapsamında hazırlanan IL içeren GPE filmlerin yapısal karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, %3, %5, %30) EMIMTFSI, BMPTFSI, $EMIMCH_3SO_3$ ve EMIMBr eklenmesiyle hazırlanan filmlerin kimyasal yapısı incelenmiş ve iyonik sıvının polimer matris üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, PVdF-HFP ve PMMA'nın karakteristik yapısının korunmakla birlikte tüm iyonik sıvılara ait karakteristik pikler FTIR sonuçlarında mevcut olup yapıdaki iyonik sıvı varlığını doğrulamıştır. Genel olarak, iyonik sıvı miktarından bağımsız olarak hazırlanan GPE filmlerin ve PVdF-HFP/PMMA'nın FTIR spektrumlarının hemen hemen benzer olduğu saptanmakla birlikte bazı piklerin şiddetinde minör değişiklikler tespit edilmiştir. Polimer matrisin %70 oranında PVdF-

HFP/PMMA harman matristen oluştuğu ve bu yapıya %30 oranında EMIMTFSI içeren yapıda karbonil pikinde (1722 cm^{-1}) belirgin bir genişleme ve hafif bir kayma görülmüştür. Bu sonuç, yüksek konsantrasyonlardaki EMIMTFSI'nın polimer yapıyla güçlü etkileşimler kurarak amorf faz oranını artırdığını göstermektedir. Harman yapısına %30 BMPTFSI katkısı ise karbonil pikinde %30 EMIMTFSI içeren filme göre daha sınırlı bir genişleme yaratmakla birlikte bu durum BMPTFSI'nın daha büyük moleküler yapısının polimerle etkileşimlerini sınırladığına ve kristalin fazın kısmen korunmasını sağladığına işaret etmektedir.

Tez çalışmaları kapsamında, PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına kütlece %30 oranında EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları eklenerek GPE filmler elde edilmesinin yanı sıra, karşılaştırmalı olarak kütlece %30 oranında EMIMTFSI ve %7,5 oranında $LiPF_6$ içeren film oluşturulmuş ve bu ürünlerin XRD analizi gerçekleştirilmiştir. PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI ve PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI ürünlerinde $2\theta=20°$'de β-fazına ait bir pik tespit edilmiş olup, bu durum PVdF-HFP'nin yarı kristalin yapısından ileri gelmektedir. Ancak piklerin şiddetlerinin oldukça küçük olması, iyonik sıvı katkısıyla birlikte polimer zincirleri arasındaki düzenin bozulduğunu ve amorf faz içeriğinin arttığını göstermektedir. Ayrıca PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ içeren filmde $2\theta \approx 20°$ bölgesinde belirgin bir β-faz piki bulunmamakla birlikte bu durum $LiPF_6$ katkısının polimer matris içinde çok daha güçlü iyon-polimer etkileşimleri yaratarak kristal fazları önemli ölçüde bozduğunu ve filmin büyük oranda amorf hale geldiğini göstermektedir. İyonik sıvının tüm filmler için yüksek oranda (%30) eklenmesi ile aynı zamanda plastikleştirici etkisi göstererek amorf faza katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, %3 ve %5) EMIMTFSI, BMPTFSI, $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr iyonik sıvıları eklenerek hazırlanan bu filmlerin ısıl davranışları incelenmiş ve iyonik sıvıların polimer matris üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Buna göre EMIMTFSI içeren filmlerin kullanılan iyonik sıvı miktarından bağımsız olarak 320°C'ye kadar %6-8 aralığında kütle kaybettiği ve bunun da film yüzeyine fiziksel tutunan nem ve/veya filmlerin hazırlanmasında kullanılan çözücülerin uzaklaşmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Bu filmlerin bozunması 383°C civarında tamamlanmış olup yaklaşık %22'lik bir kütle kaldığı gözlenirken 560°C'deki bakiyelerin ise %16,3 ile %18,9 arasında değiştiği saptanmıştır. BMPTFSI içeren GPE filmlerin iki kademeli ısıl bozunuma uğradığı gözlenmiş olup ilk kademenin yaklaşık 325°C'de, ikinci kademenin ise kullanılan BMPTFSI miktarına bağlı olarak 424°C'den 485 C'ye kaydığı belirlenmiştir. Bu

filmler için 560°C'deki bakiye miktarları ise %11,2-15,7 arasında değişkenlik göstermektedir. BMPTFSI kullanılarak hazırlanan GPE filmlerin ısıl davranışlarının iki kademeli bozunmasının pirolidinyum esaslı grupların bozunması sırasında açığa çıkan ara ürünlerden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. $EMIMCH_3SO_3$ içeren GPE filmlerin tek kademede benzer şekilde ısıl bozunmaya uğradığı bulunmuştur. Buna göre; filmlerin yaklaşık 280-287°C aralığında ağırlık kayıpları %6-%7,5 aralığında değişirken bu sıcaklıkta başlayan bozunmanın kullanılan $EMIMCH_3SO_3$ miktarına bağlı olarak 433-485°C aralığında sonlandığı tespit edilmiştir. Bu filmler için bakiye miktarları %19,4-%24,6 aralığında değişmektedir. EMIMBr barındıran GPE filmlerin TG analizleri incelenecek olursa, bozunmaların daha düşük sıcaklıklarda ve yine tek kademede gerçekleştiği gözlenmiştir. Buna göre; 220-230°C aralığında sadece %3-%5 ağırlık kaybı gözlenirken, bozunmanın %1 EMIMBr içeren film için 482°C'de sonlanırken %3-%5 EMIMBr içeren anolog filmlerde ise yaklaşık 430°C'de sona erdiği belirlenmiştir. Bu filmlerin 560°C sıcaklıktaki bakiye miktarları ise %21 ile %22,7 arasında değişmektedir. Sonuç olarak iyonik sıvı içeren GPE filmlerin kullanılan iyonik sıvı yapısına ve miktarına bağlı olarak ısıl bozunma davranışlarında bazı farklar olsa da en düşük ısıl dayanıma sahip EMIMBr içeren ürünler için bile yaklaşık 220°C'ye kadar herhangi bir ısıl dekompozisyonun meydana gelmediği, bununla birlikte EMIMTFSI ve BMPTFSI içeren örnekler için yaklaşık 320°C'ye kadar ısıl degradasyonun olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Bir diğer çalışmada, polimer matrisin %70 oranında PVdF-HFP/PMMA harman matristen oluştuğu ve bu yapıya %30 oranında EMIMTFSI veya BMPTFSI iyonik sıvılarının eklenmesiyle elde edilen filmin termal kararlılıklarını incelemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir. %30 EMIMTFSI içeren GPE filmi bozunma başlangıç sıcaklığı 334°C'de ağırlık kaybı %8,6 iken BMPTFSI kullanımı durumunda bozunma başlangıç sıcaklığı 355°C ve kütle kaybı yaklaşık %10 olarak tespit edilmiştir. Tek kademeli bozunmanın kullanılan iyonik sıvı türünden bağımsız olarak 465°C'de sonlandığı ve bu sıcaklıkta EMIMTFSI ve BMPTFSI için sırasıyla %21,4 ve %19,2 bakiye bıraktığı belirlenmiştir. 560°C'de ilgili filmlerin bakiye miktarları %16,2-18,2 arasında değişmektedir. Diğer taraftan, %30 oranında $TFSI^-$ içeren iyonik sıvıların kullanımı elektrolit yapısını oluşturan PVdF-HFP/PMMA polimer matrisine göre ısıl dayanım olarak arttırdığı belirlenmiş olup bu durumun hem kullanılan sülfonimid yapısının yanma ürünlerinin hem de imid yapısının ısıl dayanımının yüksek olmasından kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Bu çalışmaya ek olarak, PVdF-HFP/PMMA harman matrise %30 oranında EMIMTFSI ve %7,5 oranında $LiPF_6$ tuzu eklenerek hazırlanan PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filminin TGA

analizi gerçekleştirilmiştir. EMIMTFSI ve $LiPF_6$ içeren GPE'nin kabaca üç aşamalı olarak bozunmaya uğradığı belirlenmiştir. Eğer 115°C'ye kadar olan ve hazırlanan filmin nem adsorpsiyonu ile film oluşumu sırasında kullanılan çözücülerin uzaklaşmasından kaynaklı ağırlık kaybı (%5,3) ihmal edilecek olursa, ilgili filmin iki kademeli olarak ısıl bozunmaya uğradığı saptanmıştır. Buna göre 115°C ile 334°C arasındaki ağırlık kaybı %10 civarında olup asıl bozunmanın %30 EMIMTFSI içeren GPE filmine benzer şekilde 334°C'de başladığı ve 476°C'de sonlandığı saptanmıştır. Bu sıcaklıkta kalan kütle %19,8 iken 560°C'de kalan bakiyesi %15,3 olarak belirlenmiştir. Bu seri çalışmada yukarıda belirtilen $TFSI^-$ yapısının getirdiği ısıl dayanımın yanı sıra lityum tuzu kullanımına bağlı olarak ilk aşama ağırlık kaybının biraz fazla olduğu değerlendirilmekle birlikte bakiyeler arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen diğer bir çalışma serisi olan iyonik sıvı katkısı ile hazırlanan GPE'lerin ısıl faz geçişlerini takip edebilmek amacıyla DSC karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla EMIMTFSI ve BMPTFSI, ağırlıkça %30 olacak şekilde kullanılarak hazırlanan GPE filmin T_g ve T_m değerlerine etkileri incelenmiştir. Buna göre; imidazolyum ve pirolidinyum esaslı iyonik sıvı kullanımının ısıl geçiş noktaları üzerine birbirine benzer etkileri olduğu belirlenmiştir. Bu kapsamda, PVdF-HFP'nin kristal bölgelerinin erime sıcaklığı olarak düşünülen pikin her iki üründe de 124°C'de gerçekleştiği ancak EMIMTFSI kullanılan filmdeki endotermik pikin şiddetinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bunu destekler nitelikte EMIMTFSI içeren ürünün T_g'si 42,3°C olarak belirlenmiş olup pikin daha belirgin olduğu saptanmıştır. Kristalin bölgelerin düşüşü, diğer bir ifadeyle amorf bölgelerin artışına bağlı olarak T_g noktasını işaret eden değişimin kısmen daha kolay görülmesine neden olduğu düşünülmektedir. BMPTFSI kullanılması durumunda da T_g 42,5°C olarak kabul edilmiş ve PVdF-HFP'nin kristal faz değişim sıcaklığı olarak pek çok makalede tanımlanan pikin yaklaşık 54°C'de gözlendiği saptanmıştır. Diğer DSC termogramlarından farklı olarak iyonik sıvı kullanıldığı GPE filmlerde yaklaşık 89°C'de gözlenen endotermik pikin PMMA'nın T_g'si olduğu değerlendirilmiştir. Diğer taraftan bu filmlerin DMA analizlerinde tanδ-sıcaklık grafiğinde maksimum pikin analizin gerçekleştirildiği 20-80°C aralığında görülmediği ve T_g değerlerinin 20°C'nin altında olduğu değerlendirilmiş olsa da DSC analizlerinde 20°C'nin altında T_g'ye atfedilebilen herhangi bir endotermik oluşum gözlenmemiştir. Tez kapsamında hazırlanan diğer GPE filmlere analog olarak hem iyonik sıvı hem de lityum tuzu etkisini incelemek amacıyla PVdF-

HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filmi hazırlanarak DSC analizi geçekleştirilmiştir. Buna göre; sadece EMIMTFSI içeren filme göre erime noktasının hemen hemen aynı sıcaklıklarda ancak biraz daha şiddetli olarak 122°C'de gerçekleştiği görülmüştür. Analog filme göre $LiPF_6$ içeren GPE filmin 0-50°C arasındaki geniş ve yayvan pik olası diğer ısıl geçişleri incelemeyi bloke ettiği ve $LiPF_6$ yapısından kaynaklanmış olabileceği öngörülmektedir.

EMIMTFSI ve BMPTFSI kullanılarak hazırlanan filmlerin DMA analizleri gerçekleştirilerek sıcaklığın fonksiyonu olarak E′, E″ ve tanδ değerleri yorumlanmıştır. Bu kapsamda iyonik sıvıların oranı ağırlıkça %30 tercih edilmiştir. Her iki filmin E′, E″ ve tanδ sonuçları oldukça benzer olup, depolama modülü 40°C'de PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI ve PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI için sırasıyla 17,6 ve 19 kPa olarak bulunmuş; 100°C'de bu değerler 2,5 ve 2,6 kPa olarak belirlenmiştir. Söz konusu E′ değerleri GPE filmler olarak değerlendirilen EC ve lityum tuzu içeren filmler ile karşılaştırıldığında, belirgin oranda daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum kullanılan iyonik sıvının plastikleştirici olarak söz konusu polimer matrisinde oldukça etkin olduğunu ve polimer zincirlerini efektif bir şekilde hareketlendirebildiğini göstermiştir. Benzer şekilde, bu filmler için tanδ değerlerine atfedilebilen pikin, çalışmanın gerçekleştirildiği sıcaklık aralığında olmadığı ancak görselden 20°C'nin altında bir sıcaklıkta gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar EMIMTFSI ve BMPTFSI içeren filmlerin yüksek polimer zincir hareketliliğine sahip olduğunu göstermiştir.

PVdF-HFP/PMMA/30EMIMTFSI harman polimer elektrolit filminin yüzey ve kesit morfolojisine yönelik SEM analizi, film yüzeyinin oldukça homojen ve yoğun bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. EC ile hazırlanan GPE filmlere kıyasla film yüzeyi belirgin bir şekilde düz bir yapı sergilemektedir. EMIMTFSI'nin iyonik sıvı karakterinden dolayı polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin artmasıyla, yüzeyin daha yoğun hale geldiği değerlendirilmektedir. Ayrıca, yüzeyde belirgin gözeneklerin bulunmaması, malzemenin düşük poroziteye sahip olduğunu ve mekanik dayanımının yüksek olabileceğini düşündürmektedir. Bu filmin kesit görüntüsü incelendiğinde, polimer elektrolit filminin homojen bir iç yapıya sahip olduğu ve tabaka boyunca herhangi bir belirgin faz ayrımının bulunmadığı görülmekte olup, filmin kalınlığı ise 259,3 μm olduğu tespit edilmiştir. PVdF-HFP/PMMA/30BMPTFSI filminin SEM görüntülerinde ise EMIMTFSI ile hazırlanan filmden farklı olarak PVdF-HFP'nin karakteristik küresel yapısının belirgin olduğu gözlemlenmiştir. PMMA fazının polimer matrise homojen bir şekilde dağıldığı değerlendirilmektedir. Bu dağılım, polimer

harmanının tekdüze bir matris oluşturduğunu ve herhangi bir faz ayrışmasının gözlenmediğini göstermektedir. Bunun yanı sıra, yüzeyde BMPTFSI'ye atfedilebilecek kristal yapıların olduğu görülmektedir. Kesit görüntülerinde ise bu GPE filmin yoğun bir yapıya sahip olup film kalınlığının ise 255,7 μm olduğu tespit edilmiştir. Tez kapsamında hazırlanan diğer GPE filmlere analog olarak hem iyonik sıvı hem de lityum tuzu etkisini incelemek amacıyla PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ filmi hazırlanarak yüzey morfolojisi incelendiğinde, PVdF-HFP'nin karakteristik ve küre benzeri görüntüsünün mevcut olduğu ve PMMA fazının matris içinde homojen olarak dağıldığı gözlenmiştir. İyonik sıvı olarak kullanılan %30 EMIMTFSI'nin yanı sıra $LiPF_6$ tuzunun eklenmesiyle yüzeyde porozitenin arttığı tespit edilmiştir. Filmin morfolojik özellikleri detaylı incelendiğinde, %7,5 $LiPF_6$ ilavesinin matris içinde belirli noktalarda biriktiği ve kristalimsi yapıdaki tuzların yüzeyde beyaz parlak noktalar halinde bulunduğu belirlenmiştir. Daha yüksek büyütmelerde alınan görüntülerde, polimer-elektrolit etkileşimleri sonucunda gözeneklerin daha belirgin hale geldiği gözlenmiştir.

PVdF-HFP/PMMA harman matrisine kütlece %1-3-5 oranlarında $EMIMCH_3SO_3$, EMIMBr, EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları eklenerek hazırlanan filmlerin AC iletkenlik analizleri farklı sıcaklıklar için gerçekleştirilmiş olup 20-80°C için elde edilen sonuçlara göre, %1 oranında BMPTFSI kullanılan ürünün AC iletkenliği 20°C ve 1 MHz'de $8,1x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ iken, aynı miktarda EMIMTFSI kullanılan GPE filmin iletkenliği $2,36x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. %3 oranında EMIMTFSI $4,2x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ iletken değerine sahip filmlerin hazırlanmasına olanak sağlarken EMIMBr içeren filmlerin hazırlanan iyonik sıvı katkılı ürünler içerisinde daha düşük iletkenlik gösterdiği ve %5 oranında ilave edilse dahi 20°C ve 1 MHz'de $2,3x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ iletkenlik değerine sahip olduğu belirlenmiştir. 40°C'deki sonuçlar BMPTFSI'nın yanı sıra EMIMTFSI ve %5 oranında $EMIMCH_3SO_3$ kullanılan GPE filmlerin görece daha yüksek iletkenlik değerine sahip olduğunu göstermiştir. 60°C'deki sonuçlarda da %1 ilave durumunda 1MHz'de en yüksek iletkenlik değeri BMPTFSI'ya aitken, %5 ilave durumunda BMPTFSI'yı $EMIMCH_3SO_3$ içeren GPE film takip etmektedir. 80°C'deki iyonik iletkenlik değerlerinde, düşük ve yüksek frekans bölgesinde kullanılan iyonik sıvı türüne bağlı olarak AC iletkenliklerde farklılıkların daha belirgin olduğu gözlenmiştir. %1 oranında BMPTFSI içeren GPE filmin 1MHz ve 80°C'deki iletkenlik değeri $5,03x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak hesaplanırken, %3 ve %5 ilavesi durumunda anlamlı bir değişikliğin olmadığı ve iletkenlik değerinin 10^{-6} $S.cm^{-1}$ mertebesinde kaldığı tespit edilmiştir. Buna karşın, %3 katkılı üründe EMIMTFSI içeren filmin iletkenlik değerini yüksek frekans ve sıcaklıkta $2,9x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$

olduğu, kullanılan diğer iyonik sıvılar olan $EMIMCH_3SO_3$ ve EMIMBr içeren analog filmlerin 80°C'de 10^{-7}-10^{-6} $S.cm^{-1}$ aralığında iletkenlik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Özetle, farklı oranlarda dört çeşit iyonik sıvı kullanılarak hazırlanan ürünlerin artan sıcaklığa bağlı olarak iyonik iletkenliklerinin arttığı, ancak 10^{-6} $S.cm^{-1}$ seviyesinde kaldığı tespit edilmiştir.

İyonik iletkenliği arttırmak amacıyla PVdF-HFP/PMMA harman matrisine kütlece %30 oranında EMIMTFSI, BMPTFSI iyonik sıvıları eklenerek hazırlanan filmlerin AC iletkenlik analizleri farklı sıcaklıklar için gerçekleştirilmiş olup 20°C için elde edilen sonuçlar detaylı olarak incelenmiştir. Buna göre; 1kHz ve 20°C'de AC iletkenlikleri EMIMTFSI içeren film için $1{,}59x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve BMPTFSI içeren film için $4{,}60x10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ olarak saptanmış olup, EMIMTFSI içeren filmin BMPTFSI içeren filme göre AC iletkenliğinin yaklaşık 70 kat büyük olduğu belirlenmiştir. Bu farkın, EMIMTFSI'deki imidazolyum grubunun, BMPTFSI'deki pirolidinyum grubuna kıyasla daha küçük olması ve daha yüksek hareket kabiliyeti sağlamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Pirolidinyum grubu imidazolyuma göre daha hacimli olduğu için, BMPTFSI içeren filmde iyon hareketliliği sınırlı kalabilmektedir. Ayrıca, bu filmlerin 20°C'deki PALS analizinden de EMIMTFSI içeren filmin BMPTFSI içeren filme göre $\%f_{Vf}$ değerinin daha yüksek olması, yapıdaki serbest hacimlerin iletkenliğe etkisini doğrulamaktadır. Bu filmlerin 40°C ve 60°C'deki ve 1kHz'deki AC iletkenlik sonuçlarına bakıldığında EMIMTFSI için sırasıyla $7{,}45x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $1{,}99x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$; BMPTFSI için sırasıyla $5{,}28x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ ve $3{,}62x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, sıcaklık arttıkça EMIMTFSI ve BMPTFSI içeren filmlerin AC iletkenlik değerleri arasındaki farklanmanın azaldığı görülmektedir. Sonuçlara göre, sıcaklık arttıkça her iki filmde de iyonik iletkenlik belirgin şekilde yükselmektedir. Bu durum, polimer matrisin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimer zincirlerinin daha hareketli hale gelmesiyle açıklanabilmektedir. Özellikle BMPTFSI içeren filmlerde sıcaklığa bağlı artışın daha keskin olduğu görülmektedir. Başlangıçta düşük iyon hareketliliği gösteren BMPTFSI içeren film, sıcaklık arttıkça pirolidinyum grubunun oluşturduğu sterik engellerin etkisinin azalması ve iyon hareketliliğinin artması nedeniyle daha büyük bir iletkenlik artışı göstermektedir. Benzer şekilde, 80°C'de ve 1kHz'de AC iletkenlik değerleri EMIMTFSI içeren GPE film için $3{,}74x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ iken, BMPTFSI içeren GPE film için $1{,}32x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, 20°C'den 80°C'ye sıcaklık artışında PVdF-HFP /PMMA/EMIMTFSI filminin iletkenliği yaklaşık 24 kat artarken PVdF-HFP/PMMA/BMPTFSI filminin iletkenliği yaklaşık 287 kat artış göstermiştir. Burada,

EMIMTFSI katkılı filmin BMPTFSI içeren filme kıyasla daha yüksek iletkenlik gösterdiği, ancak iki film arasındaki farkın sıcaklıkla birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum, BMPTFSI'nin sıcaklık arttıkça daha fazla iyon ayrışımı sağlaması ve polimer matristeki hareketlilik artışıyla birlikte daha etkin iyon taşınımı gerçekleştirmesiyle ilişkilendirilebilmektedir. Başlangıçta iyonlar arasındaki etkileşimler daha güçlü olduğu için BMPTFSI'nin iletkenliği sınırlı kalırken, sıcaklık arttıkça bu etkileşimlerin zayıflamasıyla daha yüksek iyon taşınımı gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, BMPTFSI'nin düşük sıcaklıklarda daha sınırlı iyon hareketliliğine sahip olduğunu, ancak sıcaklık arttıkça serbest iyon yoğunluğunun ve hareketliliğinin belirgin şekilde yükseldiğini göstermektedir. Buna karşın, EMIMTFSI içeren filmin başlangıçtan itibaren yüksek iyon hareketliliği sağladığı ve sıcaklıkla birlikte daha lineer bir iletkenlik artışı gösterdiği belirlenmiştir. Yüksek iyonik iletken performanslı GPE filmlerin elde edilmesi için PVdF-HFP/PMMA harman matrisine %30 oranında EMIMTFSI ve %7,5 oranında $LiPF_6$ katkılanarak 20-80°C'de ve 1Hz-1kHz frekanslarda AC iletkenlik değerleri incelenmiştir. Artan sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak iletkenlik değerlerinin belirgin oranda arttığı ve pratik uygulama için kabul edilebilir sınırlara yaklaştığı tespit edilmiştir. Yüksek iyonik iletken performans göstermesi beklenen PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE filminin ise 20°C ve 80°C'de ve 1 kHz'de iletkenlik değerlerinin ise sırasıyla $2{,}64\text{x}10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $3{,}68\text{x}10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olduğu saptanmış ve iletkenlik performansı olarak beklentiyi sağlamıştır. Bu GPE filme anolog olan diğer SPE ve GPE yapılı filmlerin iletkenlikleri incelendiğinde, harman polimer yapısına %7,5 oranında $LiPF_6$ ilavesi ile elde edilen SPE filminin 1kHz frekansta 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $4{,}35\text{x}10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ ve $2{,}11\text{x}10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak belirlenirken, EC içeren PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminin ise aynı koşullarda 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $3{,}0\text{x}10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $1{,}44\text{x}10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca bu filmin daha yüksek frekans bölgesindeki iletkenlikleri ise sırasıyla $1{,}02\text{x}10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ ve $8{,}34\text{x}10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Tüm $LiPF_6$ içeren SPE ve GPE yapılı filmler değerlendirilecek olursa, plastikleştirici ve iyonik sıvı içermeyen SPE yapılı filmin polimer matriste iyonların sınırlı hareketi nedeniyle iletkenliği düşük seviyelerde kalmaktadır. GPE yapılı PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminde, EC'nin plastikleştirici etkisiyle polimer zincir hareketliliğine katkı yaparak iyon taşınıma ve iyonların daha etkin hareket etmesine olanak sağlayabilmektedir. Bunun bir sonucu olarak, düşük sıcaklıklarda bile iletkenlik değerleri yüksek performans göstermiştir. PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE filminde ise iyonik sıvı katkısının etkisiyle ortamdaki iyon yoğunluğu daha yüksek seviyeye ulaşarak

polimer matristeki iyon hareketliliğine olanak sağlanmıştır. Bu durum, ölçüm alınan tüm sıcaklıklarda EMIMTFSI katkılı filmin en yüksek iyonik iletkenliği göstermesine neden olmuştur. Bu bulgular, PALS analiziyle elde edilen verilerle de desteklenmiş olup, %30 EMIMTFSI içeren PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI GPE filminin τ_3 değeri yaklaşık 2,75 ns, PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminin τ_3 değeri ise 2,52 ns olarak belirlenmiştir. τ_3 değerinin daha yüksek olması, polimer matris içerisindeki serbest hacmin daha büyük olduğunu ve iyonların hareket edebileceği daha geniş bir ortam sağlandığını göstermektedir. Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, EMIMTFSI katkısının hem serbest hacmi artırarak hem de iyon ayrışımını destekleyerek iyonik iletkenliği önemli ölçüde iyileştirdiği görülmektedir. EC katkılı sistem de belirgin bir iyileşme sağlamasına rağmen, iyonik sıvı içeren sistemin serbest hacim açısından daha avantajlı olması, iyon hareketliliğinin daha yüksek olmasını ve dolayısıyla iletkenlik performansının daha üstün olmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, AC iletkenlik ölçümleri ile PALS analizinden elde edilen veriler birlikte değerlendirildiğinde, EMIMTFSI içeren GPE filmin iyon taşınımı açısından avantaj sunduğu ve yüksek iyonik iletkenlik gerektiren uygulamalar için güçlü bir aday olduğu değerlendirilmiştir.

GPE filmlerin hazırlanmasında EC ve çeşitli lityum tuzlarının kullanıldığı filmlere ait PALS analizleri Bölüm 5.2'de verilmiştir. GPE yapısının hazırlanması için ayrıca tez kapsamında dört farklı iyonik sıvı da kullanılmış olup bu iyonik sıvıların τ_3, serbest hacim, o-Ps şiddeti (I_3) ve $\%f_{Vf}$ parametrelerine etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda, PVdF-HFP ve PMMA harman yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, %3, %5 ve %30) EMIMTFSI iyonik sıvısı eklenerek hazırlanan filmlerin 20°C'de gerçekleştirilen PALS analizi sonuçları tartışılmıştır. Buna göre; gerek τ_3 gerekse serbest hacim değerlerinde %5'e kadar kullanılan EMIMTFSI'nın etkisinin olmadığı ve neredeyse birbirine oldukça yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir ancak dikkat çekici bir şekilde IL miktarının %30'a çıkarılması durumunda gerek τ_3 gerekse serbest hacmin çok belirgin oranda arttığı gözlenmiştir. Bu bağlamda, τ_3 2,3 ns'den 2,75 ns seviyesine yükselmiş, serbest hacim değeri de yaklaşık 130 Å değerinden 170 Å'e yükselmiştir. Ek olarak I_3 değeri de bunu destekler nitelikte olup plastifiyan oranının artışına bağlı olarak daha geniş gözenekli ve serbest hacmin arttığı yönünde bilgi vermiştir. Kullanılan EMIMTFSI oranının %5 değerinden %30'a çıkarılması ile plastifiyan etkisinin daha dominant hale geldiği ve polimer zincirlerinin daha rahat hareket edebildiği (re-organize olabilirliği) ve bu sebeple gerek τ_3 gerekse serbest hacim değerlerinde bir sıçrama artış meydana geldiği düşünülmektedir. Buna karşın, bu filmlerin %serbest hacim fraksiyonları ($\%f_{Vf}$)

incelendiğinde ise, harman yapılı polimerin altında kalacak şekilde hacim fraksiyonlarının %5 civarında olduğu tespit edilmiştir. Yukarıda bahsedilen GPE filme alternatif olarak, BMPTFSI farklı oranlarda kullanılarak filmler hazırlanmış ve 20°C'de hazırlanan bu filmlerin ilgili iyonik sıvı içeriğine bağlı olarak yapıdaki serbest hacim değişikliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu kapsamda, BMPTFSI içeren GPE filmlerin de EMIMTFSI içeren filmlere benzer şekilde %1-3-5 kullanım durumlarında τ_3 ve serbest hacim değerlerinin hemen hemen aynı kaldığı, buna karşın BMPTFSI içeriğinin %30'a çıkarılması durumunda hem τ_3 hem de serbest hacim değerlerinde belirgin bir artış olduğu dikkat çekmektedir. %30 oranında BMPTFSI kullanımı ile hazırlanan filmin τ_3 değeri yaklaşık 2,65 ns ve serbest hacim değeri ise 162 Å olarak belirlenmiştir. %30 EMIMTFSI içeren GPE film ile karşılaştırıldığında BMPTFSI kullanımının τ_3 ve serbest hacim değerlerinde ufak düşüşlere neden olduğu saptanmıştır. Bu durum, söz konusu iki iyonik sıvının anyonları aynı olsa dahi katyonlarının farklı olması, diğer bir ifadeyle azot grubuna bağlı bir etil grubu yerine bütil grubunun bağlı olması ile imidazolyum yerine pirolidinyum grubunun etkisi olarak öngörülmektedir. Diğer taraftan, %30 BMPTFSI içeren GPE'nin I_3, τ_3 ve serbest hacim değerlerindeki artışını destekler nitelikte $\%I_3$ değerleri bulunmuştur. Son olarak, farklı oranlarda BMPTFSI içerse bile serbest hacim fraksiyonlarının %4-5 aralığında olduğu ve en yüksek değerin %30 BMPTFSI içerdiği üründe gözlendiği bulunmuştur. Söz konusu bu sonuç, herhangi bir katkı içermeyen polimer harmandan hazırlanan filmin serbest hacim fraksiyonunun %10 civarındayken 20°C'deki sonuçlara göre %5'e kadar düşmesi, ilgili iyonik sıvının polimer matrisi esnekleştirmesine bağlı olarak hem zincirsel re-organizasyonlar hem de yüklenen iyonik tuzun o boşlukları doldurması ile açıklanabileceği düşünülmektedir. İyonik sıvıların GPE hazırlamak için kullanıldığı denemelerde sıcaklığa bağımlılığı incelemek amacıyla 4 farklı sıcaklıkta ve farklı iyonik sıvı katkılama oranlarında (%1-3-5) çalışılarak PALS analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna göre; %1-3-5 $EMIMCH_3SO_3$ kullanılarak hazırlanan GPE filmlerin τ_3 değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak lineere yakın bir şekilde arttığı ve yaklaşık 2,3 ns'den 2,7 ns'ye yükseldiği tespit edilmiştir. 20°C'de τ_3 değerleri neredeyse harman yapılı katkısız film ile aynıyken artan sıcaklıklarda (40°C ve üzeri) harman yapı ile $EMIMCH_3SO_3$ yapılı filmler arasındaki farkın τ_3 değeri açısından arttığı gözlenmiştir. Özellikle 60°C ve 80°C'de $EMIMCH_3SO_3$'lü ürünlerin τ_3 değerleri yakınlaşmakla birlikte, bu durumun yüksek sıcaklıkla polimer segmentinin hareketliliği sırasında kullanılan iyonik sıvı ile o-Ps ömür süresinin (τ_3) kısaldığı şeklinde yorumlanabilmektedir. Bununla birlikte, serbest hacim fraksiyonları sıcaklığın ve ilave edilen $EMIMCH_3SO_3$'ün bir fonksiyonu olarak incelendiğinde, elde edilen sonuçların birbirine yakın

olmasına karşın sıcaklığa bağlı olarak serbest hacim fraksiyonlarının belirgin oranda arttığı söylenebilmektedir. Bu durum, daha önce de belirtildiği üzere neredeyse tüm polimerik sistemlerde polimerin segmental hareketliliğine bağlı olarak artmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak serbest hacim değişimi incelenen diğer bir örnek EMIMBr içeren GPE filmler olup PALS analizi sonucunda elde edilen bulgular değerlendirildiğinde, %1-3-5 EMIMBr kullanılarak hazırlanan GPE filmlerin τ_3 değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak lineere yakın bir şekilde arttığı ve yaklaşık 2,2 ns'den 2,7 ns'ye yükseldiği tespit edilmiştir. 20°C'de τ_3 değerleri neredeyse harman yapılı katkısız film ile aynıyken artan sıcaklıklarda (40°C ve üzeri) harman yapı ile EMIMBr yapılı filmler arasındaki farkın τ_3 değeri açısından arttığı gözlenmiştir. Özellikle 60°C ve 80°C'deki EMIMBr'li ürünlerin τ_3 değerlerinin kullanılan IL miktarından bağımsız olarak birbirine yakınlaştığı görülmektedir. Bu durum, yüksek sıcaklık etkisiyle polimer segmentinin hareketliliği sırasında kullanılan iyonik sıvı ile birlikte o-Ps ömür süresinin kısaldığı şeklinde yorumlanabilmektedir. Diğer taraftan, hazırlanan EMIMBr içeren GPE filmlerin o-Ps şiddeti (I_3) incelendiğinde, %3 ve %5 EMIMBr içeren filmlerin sıcaklıkla benzer davranış gösterirken, %1 EMIMBr içeren filmin farklı bir davranış gösterdiği saptanmıştır. Buna göre en düşük oranda (%1) EMIMBr katkılandığında 40°C'de gözenek boyutunun büyüdüğü, 60°C ve 80°C'lerde ise zincirsel hareketliliğe rağmen katkılanan tuzun gözenekleri doldurmuş olabileceği şeklinde değerlendirilmiştir. Buna karşın %3 ve %5 EMIMBr katkılı filmlerde 40°C sonrası o-Ps şiddeti düşmekte, diğer bir ifadeyle daha geniş gözeneklerin oluşmaya başladığı ve 80°C'ye yükselmesi durumunda da o-Ps şiddetindeki düşüşün azalarak düşmeye devam ettiği saptanmıştır. Bu durumun, kullanılan iyonik sıvının %3 ile %5 katkılanması durumunda artan sıcaklıkla birlikte gözenek boyutunu geliştirici yönde etki yapmasına atfedilebileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, serbest hacim fraksiyonları sıcaklığın ve ilave edilen EMIMBr'nin bir fonksiyonu olarak incelendiğinde, elde edilen sonuçların %3 ve %5 katkılı ürünler için birbirine yakın olduğu, %1 iyonik sıvı içermesi durumunda yüksek yüklemelere göre daha fazla serbest hacim fraksiyonu gösterdiği saptanmıştır. Genel olarak, bu GPE filmler için sıcaklığa bağlı olarak serbest hacim fraksiyonlarının arttığı söylenebilmekle birlikte, %1 EMIMBr içeren filmlerde bu artışın çok daha lineer ve belirgin olduğu belirlenmiştir. EMIMBr kullanılan GPE filmlerde 80°C'deki serbest hacim fraksiyon değerleri %4,5 ile %5,5 arasında değişirken 20°C'deki değerler yaklaşık %3,4 ile %3,8 arasında değişkenlik göstermektedir.

5.4. CPE FİLMLER

Tez kapsamında, dolgu maddesinin etkisini incelemek amacıyla polimer harman matrise en iyi iletkenliği sergileyen $LiPF_6$ tuzu ile EMIMTFSI iyonik sıvısı ve TiO_2 katkılanarak PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmi hazırlanmış ve sırasıyla FTIR, TGA, DSC, SEM ve iletkenlik analizleri gerçekleştirilmiştir. İlgili analizler aşağıda detaylı olarak tartışılmıştır.

PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filminin FTIR analizine göre, harman polimer matrise katkılanan $LiPF_6$ tuzundan ileri gelen 556-557 cm^{-1} ve 740-741 cm^{-1}'deki pikler, P-F titreşim piklerinin varlığından kaynaklanmaktadır(Celik ve diğ., 2021). Her iki filmde de EMIMTFSI'nın $TFSI^-$ anyonunun karakteristik piklerine atfedilen 1350-1400 cm^{-1} aralığında görülen pikler, SO_2 grubuna ait O-S-O asimetrik titreşimlerini temsil etmektedir. Bu pikler, TFSI grubunun polimer matrisle bir etkileşim içinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, 1100-1200 cm^{-1} arasındaki C-F titreşimleri, $TFSI^-$ grubu ile PVdF-HFP'nin florlu grupları arasındaki olası etkileşimlere işaret etmektedir. 690-700 cm^{-1} bölgesindeki CF_3 deformasyon titreşimleri ve 610-620 cm^{-1} aralığındaki TFSI grubunun SO_2 bükülme titreşimleri de iyonik sıvının spektral varlığını doğrulamaktadır. İyonik sıvıya ait S-N bağının titreşimleri, literatürde 850-900 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir (Wei ve diğ., 2023). EMIMTFSI içeren filmlerin bu bölgedeki pikleri, S-N bağının varlığını doğrulamaktadır. Yapıya TiO_2'nin eklenmesiyle FTIR spektrumunda PMMA'ya ait 1667 cm^{-1}'deki C-C pikinin şiddetinde belirgin biçimde bir azalma meydana gelmiştir. Ayrıca, önceki bölümlerde bahsedilen polimer matrisin karakteristik piklerinin de minimal kaymalar gösterdiği FTIR spektrumundan anlaşılmaktadır.

PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filminin XRD analizine göre, CPE yapılı üründe gözlenen amorf karakter korunmakla birlikte, TiO_2 katkısıyla belirli kristalin fazlar ortaya çıkmıştır. 2θ = 20,1°'deki kırınım pikleri PVdF-HFP'nin β fazına karşılık gelirken, 2θ=13,5° ve 2θ=15,7°'de görülen oluşumlar PMMA amorf fazlarına karşılık gelmektedir. PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE filminde β-fazına ait olan pik kaybolmuşken TiO_2'nin varlığıyla tekrar belirgin olması, TiO_2'nin polimer matris içerisindeki kristalin bölgelerin oluşmasına katkıda bulunduğuna işaret etmektedir. Buna ek olarak, 2θ=27,5°, 36,2° ve 54,3° açılarında gözlenen belirgin pikler literatürle karşılaştırıldığında, bu piklerin TiO_2'nin anataz fazına karşılık geldiği değerlendirilmektedir (Song ve diğ., 2015). Bu durum, TiO_2 parçacıklarının harman yapılı polimer matrise dahil olarak CPE filmin kristalin yapısını desteklediğini düşündürmektedir. Ancak, XRD desenindeki genel amorf yapı hala baskın olup,

CPE filmin iyon hareketliliği açısından uygun bir yapı sunmaktadır. TiO_2 içeren CPE filmde kristalliğin belirli ölçüde korunması, mekanik dayanım açısından avantaj sağlayabileceği gibi TiO_2'nin fazla miktarda katkılanması durumunda iyonik iletkenlik yollarında fiziksel bariyerler oluşturabileceği ve lityum iyonlarının hareketliliğini kısıtlayabileceği de dikkate alınmalıdır.

Bu CPE yapılı filmin TGA analizi bulguları incelendiğinde ise %30 EMIMTFSI/$LiPF_6$ içeren GPE filmin ısıl davranış sonucuna benzemekte olup ana bozunmanın 337°C sıcaklıkta başlayıp yaklaşık 471°C'de sonlandığı belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar arasında filmin kütlesinin orijinal haline göre %82,7'den %23,1'e düştüğü belirlenmiştir. 560°C'de yaklaşık %15 oranında yapıda bakiye kaldığı saptanmıştır. Ayrıca birbirine anolog filmlerin TiO_2 varlığına bağlı olarak TGA eğrileri incelenecek olursa, hemen hemen aynı olduğu ve ana bozunma sıcaklığının neredeyse aynı kaldığı tespit edilmiştir. Bu durum TiO_2'nin ilave edildiği polimer matris ile beklenildiği üzere herhangi bir kimyasal reaksiyona girmediği şeklinde değerlendirilmiştir. Diğer taraftan SPE ve GPE filmlerde olduğu gibi hazırlanan kompozit filmin bozunma başlangıç sıcaklığının birçok uygulama için yeterli seviyede olduğu değerlendirilmiştir.

PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filminin SEM analizi bulgularında, PVdF-HFP'nin morfolojik yapısı SEM görüntülerinden net olarak belirlenebilmekte olup PMMA'nın polimer matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Yüzeydeki beyaz kristal alanların filmin bileşiminde mevcut olan EMIMTFSI ve $LiPF_6$'dan kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Yüksek büyütme oranlarında, polimer-elektrolit etkileşimleri sonucunda gözeneklerin daha belirgin hale geldiği gözlenmiştir. Ek olarak, %5 TiO_2 katkısının eklenmesiyle birlikte, yüzeyde parçacık görünümlü dağılımın belirginleştiği görünmektedir.

Tez kapsamında, dolgu maddesinin etkisini incelemek amacıyla polimer harman matrise en iyi iletkenliği sergileyen $LiPF_6$ tuzu ile EMIMTFSI iyonik sıvısı ve TiO_2 katkılanarak PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 filmi hazırlanmış ve iletkenlik analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu kısımda karşılaştırmalı olarak sunulan iletkenlik davranışları, hazırlanan PE'nin türüne bağlı olarak da değerlendirilebilmektedir. Bu amaçla harman polimer matrise %7,5 oranında $LiPF_6$ ilave edilerek bir SPE film hazırlanmış; harman polimer matrise %46,25 EC ve %7,5 $LiPF_6$ katkılanarak bir GPE film üretilmiş; harman polimer matrise %30 EMIMTFSI ve %7,5 $LiPF_6$ konularak bir GPE film tasarlanmış ve son olarak harman polimer matrise %30 EMIMTFSI, %7,5 $LiPF_6$ ve %5 TiO_2 eklenerek bir CPE film dökülmüştür. Bu

dört farklı ürüne ait AC iletkenlik davranışı 20-40-60-80°C ve 1Hz-1kHz aralığında incelenmiştir. Buna göre; SPE film olarak tanımlanan ve şekillerde gösterilen polimer matrise %7,5 oranında $LiPF_6$ eklenmesiyle hazırlanan filmin 20°C'de 1-Hz ve 1kHz'te iletkenlikleri sırasıyla $1{,}18x10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ ve $4{,}36x10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ olarak hesaplanırken, 80°C'de aynı frekanslar için bu filmin iletkenlikleri $6{,}25x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ ve $2{,}11x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Diğer bir ifadeyle artan sıcaklığa bağlı olarak SPE'nin iletkenliği 1kHz değerleri için yaklaşık 100 kat gelişmiştir. Karşılaştırma amacıyla sunulan GPE filmlerde ise polimer matris ve $LiPF_6$ sabit tutularak, birinde EC diğerinde ise iyonik sıvı olarak EMIMTFSI kullanılmıştır. EC'nin kullanıldığı GPE filmin iletkenlik davranışı incelenecek olursa, 20°C'de 1kHz frekansta $2{,}99x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ iken, 80°C'de aynı frekansta iletkenliği $1{,}44x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Başka bir ifadeyle, sıcaklığının 20°C'den 80°C'ye çıkması durumunda bu filmin iletkenliği yaklaşık 10 kat artmıştır. Ayrıca 10^{-4} $S.cm^{-1}$mertebesindeki iletkenlik değerinin daha yüksek frekans ve katkılama durumlarında daha da gelişmesi mümkün görünmektedir. Bir diğer GPE film olan ve %30 oranında EMIMTFSI kullanılan filmin 1Hz ve 1kHz'deki iletkenlikleri sırasıyla $5{,}15x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $2{,}64x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ iken bu filmin 80°C ve aynı frekanslardaki iletkenlik değerleri $1{,}73x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $3{,}68x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu film için 60°C ve 1kHz frekanstaki iletkenlik değeri de $2{,}44x10^{-4}$ S.cm-1 olarak belirlenmiştir. Diğer bir bakışla, sıcaklığın 20°C'den 80°C'ye yükseltilmesi durumunda filmin iletkenliğinin 10 katın üzerinde arttığı bulunmuştur. İnorganik dolgu maddesi olarak TiO_2'nin filmin iletkenlik özelliğine etkilerinin incelenmesi amacıyla yukarıda belirtildiği şekilde bir CPE film hazırlanmıştır. Bu filmin 20°C'de 1Hz ve 1kHz 'deki iletkenlikleri sırasıyla $3{,}46x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ ve $3{,}82x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak belirlenirken, aynı filmin 80°C'de ve aynı frekanslardaki iletkenlik değerleri sırasıyla $3{,}79x10^{-6}$ ve $4{,}78x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu film için de sıcaklığın yükseltilmesiyle 1kHz frekansta iletkenlik değerinin 10 katın üzerinde arttığı saptanmıştır. Sonuç olarak, hazırlanan bu dört film arasında en yüksek iletkenlik değerinin GPE filmlerde olduğu ve EMIMTFSI kullanılan filmlerin iletkenliklerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Yukarıda da belirtildiği şekilde sıcaklık artışına bağlı olarak yaklaşık 10 katlık iletkenlik iyileşmesinin, polimer zincirleri arasındaki hareketliliğine bağlı olarak iyonların daha rahat hareket etmesinden, diğer bir ifadeyle iletilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer bir GPE film olan EC içeren ürünün ise iletkenliğinin görece düşük olmasına karşı yine de 1kHz frekansta 10^{-4} $S.cm^{-1}$ seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. GPE filmlerin iletkenliklerinin SPE ve CPE filmlere göre daha üstün olmasının ana gerekçesi, film kompozisyonunda kullanılan

EC ve EMIMTFSI'nin plastifiyan olarak görev yapması ve polimerin zincirsel hareketliliğini arttırması şeklinde değerlendirilmiştir. Buna karşın, artan sıcaklığa bağlı olarak iletkenliğin sadece yaklaşık 10 kat artması yapıda zaten var olan hareketliliği kısmen geliştirdiği şeklinde açıklanabilmektedir. Hazırlanan SPE film ise beklenildiği üzere GPE filmin yaklaşık 100 kat gerisinde iyonik iletkenlik değeri vermiş olup bu durum daha önce de belirtildiği gibi iyonların hareket edebileceği polimer matrisinin hareketlenmeye tam olarak izin vermemesinden kaynaklı olabileceği öngörülmüştür. Bu film için iletkenlik artışının 20°C'den 80°C'ye yükseltilmesi ile yaklaşık 100 kat artması da bu açıklamaya bir destek olarak görülmektedir. Son olarak, kompozit polimer elektrolit yapısında TiO_2 kullanımının analog GPE filme göre iyonik iletkenliği olumsuz etkilediği saptanmıştır. Örneğin; TiO_2 içermeyen analog filmin 80°C ve 1kHz'deki iletkenlik değeri $3{,}68 \times 10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ iken TiO_2 içeren CPE filmin iletkenliğinin $4{,}78 \times 10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. Genel olarak, hazırlanan filmler içerisinde GPE yapısındaki filmlerin SPE ve CPE yapısındaki filmlere göre daha üstün iyonik iletkenlik gösterdiği belirlenmiş olup sıcaklığa bağlı olarak bu gelişimin net olarak gözlendiği tespit edilmiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında enerji depolama ve enerji üretme sistemlerine yönelik olarak hızlı yük iletme kabiliyetine sahip polimer elektrolitlerin hazırlanması, karakterizasyonu serbest hacim ile iletkenlik arasındaki ilişkinin irdelenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaca yönelik olarak, polimer yapılı elektrolitlerde en çok bilinen katı polimer elektrolitler (SPE), jel polimer elektrolitler (GPE) ve kompozit polimer elektrolitler (CPE) hazırlanmıştır. Farklı yaklaşımlarla hazırlanan bu polimer elektrolitlerin yapısal, ısıl, morfolojik ve mekanik özelliklerinin yanı sıra, boşluk hacmi ve AC iletkenlik analizleri gerçekleştirilerek karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır. Bu kapsamda, tez çalışmasında hazırlanan polimer elektrolit filmlerin hazırlandığı yaklaşımlar baz alınarak elde edilen sonuçlar genel olarak aşağıda özetlenmiştir.

6.1. SPE FİLMLER

SPE yapılı filmlerin hazırlanmasında polimer matris olarak PVdF-HFP ve PMMA'nın kütlece %50-%50 karışımları kullanılmış olup, kütlece %1-2-3-5-7,5 ve %10 oranında $LiClO_4$ katkılanarak filmler hazırlanmış ve bu çalışmalar sonrasında $LiClO_4$ ile yüksek iletkenlik değeri verdiği bulunan %7,5 katkılama oranı ile $LiPF_6$ katkılı bir ürün de karşılaştırma amacıyla hazırlanmıştır. Söz konusu filmlerin yapılarının belirlenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve gerek harman yapısına gerekse lityum tuzlarına ait FTIR pikleri gözlenerek yapının başarılı bir şekilde hazırlanabildiği tespit edilmiştir. $LiClO_4$ içeren SPE film serisinin kristal yapısının kullanılan tuzun miktarına bağlı olarak değişimi de incelenmiş olup tuz ile polimer matris arasındaki iyon-dipol etkileşimleri nedeniyle PVdF-HFP'den ileri gelen kristal yapının amorf yapıya çevrildiği tespit edilmiştir.

SPE filmler ve harman yapıyı oluşturan polimerlerin ısıl karakterizasyonlarında PVdF-HFP'nin çok daha ısıl kararlı olduğu ve 420°C'ye kadar herhangi bir bozunmanın meydana gelmediği (420°C'de %2,8 kütle kaybı) gözlenirken PMMA'nın 300°C'nin üzerinde bozunmaya başladığı saptanmıştır. Harman filmin ısıl dayanımı ise bu iki polimerin ısıl davranışlarına benzer olmakla birlikte arasında yer aldığı bulunmuştur. SPE filmlerde ise $LiClO_4$ katkısı ile filmlerin bozunmaya başladığı sıcaklığın arttığı ve 430°C'de %45-50 oranında ağırlık kaybının meydana geldiği belirlenmiştir. Bakiye miktarlarının ise %$LiClO_4$ içeriğine bağlı olarak beklenildiği üzere daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, $LiPF_6$ içeren SPE filmin 3 kademede bozunmaya uğradığı, 350°C ve 450°C'de başlayan ayrı

ayrı iki bozunma kademesinin ardından %15-20 aralığında bakiye bıraktığı gözlenmiş olup SPE'lerin öngörülen kullanım alanları için yeterli ısıl ve oksidatif kararlılığa sahip olduğu değerlendirilmiştir. Bu filmlerin DSC analizlerinde ise PVdF-HFP yapısına ait T_g değeri -37°C'de kristalinite nedeniyle gözlenen erime noktası ise 145°C olarak belirlenmiştir. Buna karşın, PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığı 94°C olarak bulunmuştur. Harman yapısında erime noktası 130°C'lerde gözlenirken T_g sıcaklığının ise 46°C civarında olduğu belirlenmiştir. Bu durum, her iki polimerin birbirine büyük oranda uyum göstererek karıştığını ve her iki polimer için gözlenen T_g değerlerinin arasındaki bir değerin ölçüldüğü tespit edilmiştir. $LiClO_4$ içeren SPE filmlerin benzer DSC termogramları olmakla birlikte, kullanılan tuz miktarının T_g üzerinde önemli bir etkisinin bulunmadığı analiz sonuçlarından elde edilmiştir.

Hem harman yapılı filmi hem de $LiClO_4$ içeren SPE filmlerin DMA çalışmalarında harman yapılı filmin E′ depolama modül değerlerinin aynı sıcaklıktaki PVdF-HFP'ye göre daha düşük olduğu ve harman filme $LiClO_4$ ilavesi durumunda harman yapılı PVdF-HFP/PMMA'ya göre biraz daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. PVdF-HFP/PMMA/7,5$LiClO_4$ filminin depolama modülü 40°C'de 5,38 MPa iken 100°C'de bu değer 36 kPa değerine düşmektedir. %7,5 $LiClO_4$ ilaveli filmin E′ değerindeki düşüş 53°C'den sonra şiddetlenmekte olup, kayıp modülü olarak E" değerinin harman film için yüksek, PVdF-HFP için daha düşük olduğu belirlenmiştir (40°C ve 100°C'de 40 kPa ve 11,5 kPa). SPE filmlerin tanδ-sıcaklık grafiğinden harman yapılı film için T_g sıcaklığına atfedilen pik noktasının 71,6 °C ve %7,5 $LiClO_4$ katkılı film için ise 67,7°C olduğu bulunmuştur.

Diğer taraftan, SPE filmlerin SEM analizinde PVdF-HFP'nin büyük kristalin parçalardan oluşan düzenli bir yapısı olsa da harman yapının PVdF-HFP matris içerisinde dağılmış PMMA boncuklarından oluştuğu gözlenmiştir. $LiClO_4$ ilavesine bağlı olarak %7,5'luk $LiClO_4$ ilavesi dışında gözenekli ve heterojen bir yapı izlenmekte olup, %10 $LiClO_4$ içeren filmin SEM fotoğrafında tuz kümelerinin bulunduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde, PALS analizlerine göre $LiClO_4$ ilavesinin serbest hacmi düşürmesi bu gözlemle uyuşmaktadır.

Tez kapsamında hazırlanan filmlerin iletkenlik ölçümleri öncelikli olarak değerlendirilmiş ve geniş frekans/sıcaklık aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir. SPE filmlerin yanı sıra polimer matrisi oluşturan PVdF-HFP ve PMMA harmanı ve harman film yapısının da iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Buna göre; PVdF-HFP'nin 1MHz ve 20°C'de 10^{-12} $S.cm^{-1}$ olan iletkenliği 80°C'de 10^{-7} $S.cm^{-1}$ seviyesine yükselmiştir. Buna karşın

PMMA'nın da artan sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik değerinin geliştiği ve 80°C'de 10^{-8} S.cm^{-1} mertebesinde iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. PMMA amorf olsa bile iletkenliğinin nispeten düşük kalmasının nedeni, yüksek T_g'si nedeniyle polimer zincirlerinin kısıtlı hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Harman yapılı filmin ise aynı frekansta 20°C'de 1,9x10^{-7} S.cm^{-1} olan iletkenliği 80°C'de 2,5x10^{-7} S.cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu harman yapılı film üzerine farklı oranlarda tuz ilavesine bağlı olarak iletkenliğin arttığı gözükmekle birlikte, %7,5 ve %10 oranında $LiClO_4$ içeren SPE filmlerin 80°C ve 1MHz'de iletkenlik değerleri sırasıyla 1,84x10^{-5} S.cm^{-1} ve 2,11x10^{-5} S.cm^{-1} olarak bulunmuştur. Bu sonuçtan hareketle %7,5 tuz ilavesinin kabul edilebilir iletkenlik seviyesini sağlaması nedeniyle takip edilen çalışmalarda bu oran tercih edilmiştir. Son olarak, %7,5 oranında $LiPF_6$ içeren SPE filmler karşılaştırma amacıyla hazırlanmış ve düşük sıcaklıkta $LiClO_4$'e göre yüksek iletkenlik gösterirken yüksek sıcaklıkta diğer filmin daha üstün sonuç verdiği belirlenmiştir.

SPE filmlerin boşluk hacimlerinin bulunması için PALS analizleri gerçekleştirilmiş olup, o-Ps yok olma ömrü (τ_3), serbest hacim (V_f) ve o-Ps şiddeti (I_3) sıcaklığın ve $LiClO_4$ miktarının fonksiyonu olarak incelenmiştir. Yine karşılaştırma amacıyla harman polimer yapısını oluşturan PVdF-HFP, PMMA, bunların harmanının da PALS analizleri gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Buna göre PMMA düşük gözenekliliğe sahipken PVdF-HFP özellikle 40°C'nin üzerinde belirgin şekilde yüksek gözenekliliğe sahiptir. Harman yapılı filmin τ_3 değeri yüksek olup $LiClO_4$ ilavesinin (%3 $LiCO_4$ ürün dışında) τ_3 değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 60°C ve 80°C'deki τ_3 değerlerinin zincirsel hareketliliğe bağlı olarak birbirine yaklaştığı ve bu boşluklarda Li^+ ve ClO_4^-'ın boşlukları doldurduğu şeklinde açıklanmıştır. Örneğin; harman yapılı filmin 80°C'deki $\%f_{Vf}$ değeri %17,9 iken, %3, %5 ve %10 $LiClO_4$ içeren SPE filmler için bu değerler sırasıyla %17,8, %15,2 ve %14,7 olarak belirlenmiştir. SPE'lerde $\%f_{Vf}$ sıcaklıkla lineer olarak artmış, 20°C'de yaklaşık %9-10 aralığında olan serbest hacim değerleri 80°C sıcaklıkta %14-17 aralığına yükselmiştir.

6.2. EC İÇEREN GPE FİLMLER

Tez kapsamında polimer elektrolit filmlerin hazırlanmasında ikinci yaklaşım olan GPE filmler hazırlanmış ve bu filmlerde EC plastifiyan olarak kullanılmıştır. Literatürde de sıklıkla kullanılan EC'ın yapısal, termal, mekanik, serbest hacim ve iletkenlik özelliklerine etkileri

araştırılarak elde edilen sonuçlar özetlenmiştir. Buna göre; PVdF-HFP/PMMA/EC/LiTf için yapısal karakterizasyonda kullanılan FTIR analizinde bazı piklerde kaymalar bulunsa da beklenen piklerin görüldüğü ve yapının öngörüldüğü şekilde olduğu saptanmıştır. EC içeren GPE filmlerin XRD analizinde EC ilavesine bağlı olarak piklerde minimal farklar olsa da piklerin şiddetinin oldukça düşerek omuz haline gelmesi yapının amorf hale döndüğünün bir işareti olarak değerlendirilmiştir. Ticari olarak kullanılan EC-DMC durumunda piklerdeki bu kaymanın daha belirgin olduğu tespit edilmiştir.

EC ve/veya tuz içeren GPE'lerin ısıl dayanımları harman yapılı tuz ve EC içermeyen filmlere göre daha düşük olup kullanılan lityum tuzları içerisinde LiTFSI barındıran GPE filmin en yüksek ısıl dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu film için 300°C'deki ağırlık kaybı %10,6 olup 358°C'de başlayan ve 406°C'de biten bozunma ile birlikte %60'lık kütle kaybı gözlenmiştir. Lityum tuzu olarak bor içeren $LiBF_4$ kullanımı durumunda 560°C'deki bakiyenin en yüksek olduğu saptanmıştır. TG analizindeki ısıl davranışa benzer şekilde EC içeriğine bağlı olarak kristalin piklere atfedilen ve DSC ile tespit edilen erime endotermik piklerinin omuz haline döndüğü tespit edilerek artan amorf bölgelere işaret ettiği değerlendirilmiştir. Kullanılan tuz tipine bağlı olarak amorf bölge oluşumlarının XRD analizi ile de uyumlu olarak meydana geldiği ve polimerik matrisle tuzun etkileşimi sonrası kristalinitenin değişkenlik gösterdiği saptanmıştır.

Plastifiyan olarak EC'ın kullanıldığı bu seri GPE filmlerinde E' değeri çok düşük olup tuzun anyon çapına ve polimer ile etkileşimine bağlı olarak 226 kPa ile 20,3 kPa arasında değiştiği belirlenmiştir. Ek olarak, ticari EC-DMC plastifiyanının kullanımı durumunda E' değerinin en düşük olduğu ve bunun da ticari plastifiyanın tezde kullanılan polimer matrisi için oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Buna karşın kullanılan tuzlar içerisinde TFSI anyonunu içeren lityum bileşeni EC kullanılsa dahi biraz daha yüksek E' değerini verdiği ve sıcaklığa bağlı olarak 100°C'nin ötesinde E' değerlerinin önemli oranda düştüğü belirlenmiştir. GPE filmlerin EC kullanımına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıklarının harman yapılı filme göre daha düşük olması beklense de tanδ değerlerinde Tg'ye atfedilebilecek sıcaklıkların 40°C civarında olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, ticari EC-DMC plastifiyanına ek olarak $LiPF_6$ kullanımı ile hazırlanan GPE filmin camsı geçiş sıcaklığına atfedilen tanδ-sıcaklık grafiğindeki maksimum pik noktasının 19,9°C'de olduğu bulunmuştur.

Diğer taraftan, EC içeren bu filmlerin SEM analizleri SPE'lerden çok farklı olarak yüzey ve kesit resminden görüleceği üzere farklı çaplara sahip gözeneklere sahip olduğu ve kalınlıkların ortalama 200 μ civarında olduğu tespit edilmiştir. SEM fotoğraflarında gözlenen gözenekli yapının EC kullanımına bağlı olarak polimer matrisini plastikleştirmesi ve kuruma esnasında çözücü moleküllerinin uzaklaşması sürecinde ilgili gözeneklerin daha rahatlıkla meydana gelmiş olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

Hazırlanan EC içeren GPE filmlerin iletkenliğinin SPE filme göre daha üstün olduğu bulunmuş olup, 1Hz-1kHz ve 20-80°C aralığında gerçekleştirilen çalışmalarda %46,25 EC ve %7,5 LiTf içeren filmin 1kHz ve 80 C'deki iyonik iletkenliği $1,4x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Benzer şekilde ticari EC-DMC+$LiPF_6$ içeren GPE filmin iletkenliğinin 10^{-5} $S.cm^{-1}$ mertebesinde olduğu bulunmuştur. EC miktarının %46,25'ten %30'a düşürülmesi durumunda aynı miktarda LiTf kullanılsa dahi aynı frekans ve sıcaklıktaki iletkenlik değerinin $4,2x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu hesaplanmıştır. Bu sonuç, kullanılan EC miktarının iletkenlik üzerindeki etkisini göstermekte olup polimerik yapının plastikleşmesine bağlı olarak iyonların görece hareketliliğinin bu şekilde promote edilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu film serisi için iletkenlik ölçümlerine benzer şekilde o-Ps yok olma ömrü (τ_3) ve o-Ps yok olma şiddeti (I_3) incelenmiş ve elde edilen sonuçlarda hazırlanan GPE filmlerin PVdF-HFP/PMMA'dan daha yüksek τ_3 değerleri sergilediği ve bunun da yukarıda da ifade edildiği şekilde plastifiyanı polimerin segmental hareketliliğini arttırmasından kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Kullanılan lityum tuzları arasında $LiClO_4$ en düşük τ_3 değerine sahip olsa da bu durumda dahi harman yapılı filmden daha büyük τ_3 değeri gözlenmiştir. Ağırlıkça %46,25 EC kullanımına göre %30 oranında uygulanması τ_3 değerlerini belirgin oranda düşmesine neden olmuş, serbest hacim değeri ise 160 Å olarak belirlenmiştir. Söz konusu sonuç da oldukça beklenen ve açıklamaları doğrulayan nitelikte olup polimer yapısında plastifiyan olarak görev yapan EC miktarının %46,25'ten %30'a düşürülmesi durumunda yapısal hareketliliğin azalması ve buna bağlı olarak serbest hacminin ve τ_3 değerlerinin düşmesi şeklinde açıklanabilir.

6.3. İYONİK SIVI İÇEREN GPE FİLMLER

Tez kapsamında, GPE film oluşturulması için farklı bir yaklaşım kullanılmış ve hem plastifiyan hem de iyon kaynağı olarak dört farklı iyonik sıvı kullanılmıştır. Bu kapsamda,

iyonik sıvılar olarak EMIMTFSI, BMPTFSI, $EMIMCH_3SO_3$ ve EMIMBr kullanılmış olup gerek katyon çapına gerekse anyon türüne bağlı olarak yapısal, termal, mekanik, morfolojik, serbest hacim ve iletkenlik özelliklerinin değişimleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir. Hazırlanan iyonik sıvı içeren GPE filmlerinin yapısal aydınlatmasında kullanılan FTIR spektrumlarında beklenen pikler görülmüş olup, %30 oranında iyonik sıvı ve %7,5 $LiPF_6$ içeren GPE filmin XRD grafiğinde $2\theta=20°$ PVdF-HFP'nin kristalin yapısına atfedilen pik gözlenmiş ancak bu pikin keskinliğini kaybederek omuz haline geldiği gözlenmiştir. Bu durum, $LiPF_6$'nın polimerle etkileşimine ve EMIMTFSI'nın plastifiyan olarak davranmasına bağlı olarak polimer zincir düzeninin kaybolmasına ve bu şekilde kristalinitenin azalmasına neden olduğu şeklinde açıklanabilir.

EMIMTFSI'dan hazırlanan GPE filmin termal bozunmasının 383°C'de sonlandığı ve yaklaşık %16-%19 arasında bakiye bıraktığı saptanmıştır. BMPTFSI kullanımı durumunda hazırlanan filmin iki kademeli ısıl bozunmaya uğradığı, ilk kademenin 325°C ve ikinci kademenin 485°C'de başlayarak %11-%15,7 bakiye bıraktığı bulunmuştur. Bununla birlikte, $EMIMCH_3SO_3$ ve EMIMBr tek kademede ısıl degradasyona uğramış, 560°C'de bakiye değerlerinin ortalama %20-25 aralığında olduğu; %1EMIMBr kullanımında termal bozunmanın 482°C'de sonlanırken %3-5 kullanılması durumunda 430°C'de sona erdiği belirlenmiştir. Bu filmlerin DSC eğrileri birbirlerine oldukça benzemekte olup EMIMTFSI içeren örnek için erime endotermik pikine atfedilen noktanın 124°C'de ve Tg'sinin 42,3°C olduğu; BMPTFSI kullanımında ise Tg değerinin 42,5°C'de olduğu tespit edilmiştir.

Farklı oranlarda iyonik sıvı içeren GPE'lerin E' değerlerinin oldukça düşük olduğu gözlenmiş olup EMIMTFSI kullanımı durumunda 40°C ve 100°C'deki E' değerleri 17,6kPa ve 2,5kPa iken aynı koşullarda BMPTFSI barındıran GPE filmin 19 kPa ve 2,6 kPa değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu yaklaşımla hazırlanan GPE filmlerin EC içeren filmlere göre depolama modüllerinin oldukça düşük olduğu gözlenmiş olup bu durumun kullanılan iyonik sıvıların polimer matris için daha etkim bir plastikleştirici ajan olarak davranmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan, iyonik sıvı içeren filmin yüzeyi EC ve lityum tuzundan hazırlanan filme göre oldukça homojen ve yoğun olduğu, EMIMTFSI içeren örneğin kesit fotoğrafından kalınlığının yaklaşık 260 μ olduğu görülmüştür. BMPTFSI eklenmiş GPE filmin SEM fotoğrafında ise PVdF-HFP matris yapısı oldukça belirgin olup iyonik sıvı

varlığına atfedilen kristal yapılar yüzeyde gözükmektedir. Ayrıca tuz miktarının artışıyla yüzeydeki gözenekliliğin de geliştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Farklı oranda 4 çeşit iyonik sıvı ile hazırlanan ürünlerin artan sıcaklığa bağlı olarak iyonik iletkenliklerinin arttığı ancak en yüksek sonucun 10^{-6} $S.cm^{-1}$ seviyesinde kaldığı saptanmıştır. Örneğin; %1 EMIMTFSI ve %3EMIMTFSI içeren GPE filmlerin 20°C ve 1 MHz'deki iletkenlikleri sırasıyla $2,3x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ ve $4,2x10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunurken %1 BMPTFSI eklenmiş filmin aynı koşullardaki iletkenlik değeri $8,1x10^{-7}$ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmaya ek olarak iyonik sıvıların daha yüksek oranda kullanılmasının iletkenlik üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla iyonik sıvı miktarı %30'a çıkarılmış ve 20-80°C aralığında 1kHz'de ölçümler gerçekleştirilmiştir. Buna göre; EMIMTFSI'nın 20°C ve 80°C'deki iletkenlik değerleri sırasıyla $1,59x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $3,75x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ iken BMPTFSI kullanımı durumunda bu değerlerin $4,60x10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ ve $1,32x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. EMIMTFSI katkılı GPE filmin aynı miktarda BMPTFSI içeren ürüne göre düşük sıcaklıkta daha yüksek iletkenlik değeri göstermesi iyonların polimer zincirleri arasındaki hareket edebilme yeteneğinin bir sonucu olup görece daha düşük katyonik çapa sahip imidazolyum tuzunun kullanımını görece daha yüksek iletkenlik değerine neden olduğu, artan sıcaklıkla birlikte iletkenlik değerlerinde gözlenen aradaki farkın kapanma durumunun polimerin T_g sıcaklığının üzerinde zincirsel hareketliliğin başlaması ve yine katyona bağlı bir fark olsa da değerlerin birbirine yakınlaştığı şeklinde yorumlanmıştır.

6.4. CPE FİLMLER

Polimer elektrolit filmler hazırlanmasında alternatif bir yöntem olarak inorganik dolgu içeren kompozit yapılar tercih edilmiş olup, inorganik dolgu maddesi olarak TiO_2 kullanılmıştır. PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ yapısına kütlece %5 TiO_2 katkılanarak PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 elde edilmiştir. Daha önceki bölümlerde anlatılan PE yapısına TiO_2 katkılamasının yapısal, termal, mekanik, morfolojik, iletkenlik ve serbest hacim özelliklerine etkileri araştırılarak elde edilen sonuçlar özetlenmiştir. Buna göre; TiO_2 katkılı filmin FTIR grafiğinde EMIMTFSI ve $LiPF_6$'dan ileri gelen pikler net olarak gözlenmiş, TiO_2 katkısıyla PVdF-HFP'nin kristal yapısına atfedilen $2\theta=20,1$'deki pikin şiddetinin kaybolduğu, bununla birlikte TiO_2 anataz yapısına atfedilen $2\theta=27,5°$, $2\theta=36,2°$ ve $2\theta=54,3°$'deki yeni pikler gözlenmiştir.

PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$/TiO_2 yapısının termal analiz sonucu %30 EMIMTFSI ve %7,5 $LiPF_6$ içeren filmin ısıl bozunma davranışına benzemekte olup 337°C'de başlayıp 471°C'de bozunmanın sonlandığı görülmüştür. Bu film için 560°C'deki bakiye miktarı %15 olarak bulunmuştur. TiO_2 kullanımının polimer elektrolit yapısının ısıl dayanımına belirgin bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. SEM analizleri daha önceki analog ürüne benzer olup PVdF-HFP ana matris olarak davranırken PMMA'nın ana matris içinde boncuk şeklinde dağıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca %5 TiO_2 kullanımı durumunda parçacık görünümlü oluşumların yer aldığı SEM fotoğrafında gözlenmiştir. Bu filmin 1kHz frekansta 20°C ve 80°C'deki iletkenlik değerleri sırasıyla $3,82x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $4,78\ x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Tez kapsamında hazırlanan elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin öncelikli hedef olmasına bağlı olarak aşağıda bir karşılaştırma sunulmuştur. Buna göre; PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE filminin 20°C ve 80°C'de ve 1 kHz'de iletkenlik değerlerinin ise sırasıyla $2,64x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $3,68x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olduğu saptanmıştır. Bu GPE filme anolog olan diğer SPE ve GPE yapılı filmlerin iletkenlikleri incelendiğinde, harman polimer yapısına %7,5 oranında $LiPF_6$ ilavesi ile elde edilen SPE filminin 1kHz frekansta 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $4,35x10^{-8}$ $S.cm^{-1}$ ve $2,11x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak belirlenirken, EC içeren PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminin ise aynı koşullarda 20°C ve 80°C'de iletkenlik değerleri sırasıyla $3,0x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $1,44x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminin daha yüksek frekans bölgesindeki iletkenlikleri ise sırasıyla $1,02x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ ve $8,34x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Tüm $LiPF_6$ içeren SPE ve GPE yapılı filmler değerlendirilecek olursa, plastikleştirici ve iyonik sıvı içermeyen SPE yapılı filmin polimer matriste iyonların sınırlı hareketi nedeniyle iletkenliğinin düşük seviyelerde kaldığı belirlenmiş, buna karşın GPE yapılı PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminde, EC'nin plastikleştirici etkisiyle polimer zincir hareketliliğine katkı yaparak iyon taşınıma ve iyonların daha etkin hareket etmesine olanak sağladığı tespit edilmiştir. Bunun bir sonucu olarak, düşük sıcaklıklarda bile yüksek iletkenlik değerlerine ulaşılabilmiş olup PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI/$LiPF_6$ GPE filminde ise iyonik sıvı katkısının etkisiyle ortamdaki iyon yoğunluğu daha yüksek seviyeye ulaşarak polimer matristeki iyon hareketliliğine olanak sağlanmıştır. Bu bulgular, PALS analiziyle elde edilen verilerle de desteklenmiş olup, %30 EMIMTFSI içeren PVdF-HFP/PMMA/EMIMTFSI GPE filminin τ_3 değeri yaklaşık 2,75 ns, PVdF-HFP/PMMA/EC/$LiPF_6$ filminin τ_3 değeri ise 2,52 ns olarak belirlenmiştir. τ_3 değerinin

daha yüksek olması, polimer matris içerisindeki serbest hacmin daha büyük olduğunu ve iyonların hareket edebileceği daha geniş bir ortam sağlandığını göstermektedir. Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, EMIMTFSI katkısının hem serbest hacmi artırarak hem de polimer matrise iyon katkısı sağlayarak iyonik iletkenliği önemli ölçüde iyileştirdiği görülmektedir. EC katkılı sistem de belirgin bir iyileşme sağlamasına rağmen iyonik sıvı içeren sistemin serbest hacim açısından daha avantajlı olması, iyon hareketliliğinin daha yüksek olmasını ve dolayısıyla iletkenlik performansının daha üstün olmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, AC iletkenlik ölçümleri ile PALS analizinden elde edilen veriler birlikte değerlendirildiğinde, EC ve $LiPF_6$ içeren GPE film ile EMIMTFSI ve $LiPF_6$ içeren GPE filmin iyon taşınımı açısından SPE ve CPE filmlere göre avantaj sunduğu ve yüksek iyonik iletkenlik gerektiren uygulamalar için güçlü bir aday olduğu değerlendirilmiştir. Ancak özellikle iyonik sıvı kullanımı durumunda malzemenin depolama modülünün (E′) sıcaklıkla birlikte önemli ölçüde düşmesine bağlı olarak boyutsal kararlılığın ve uzun süreli iletkenlik testlerinin gerçekleştirilmesi önem taşımaktadır. Bu sebeplerle, bu ve benzeri çalışmalarla uzun süreli kararlılık testleri ve uygulama alanı özelinde elektrot-elektrolit çalışmaları gerçekleştirilerek hücre performanslarının araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Adebahr, J., Best, A. S., Byrne, N., Jacobsson, P., MacFarlane, D. R., and Forsyth, M., 2003, Ion transport in polymer electrolytes containing nanoparticulate TiO2: The influence of polymer morphology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *5*(4), 720-725. https://doi.org/10.1039/B208454F

Ali, A. M. M., Subban, R. H. Y., Bahron, H., Winie, T., Latif, F., and Yahya, M. Z. A., 2008, Grafted natural rubber-based polymer electrolytes: ATR-FTIR and conductivity studies. *Ionics*, *14*(6), 491-500. https://doi.org/10.1007/s11581-007-0199-3

Armand, M., 1990, Polymers with Ionic Conductivity. *Advanced Materials*, *2*(6-7), 278-286. https://doi.org/10.1002/ADMA.19900020603

Arya, A., and Sharma, A. L., 2017, Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study. *Ionics*, *23*(3), 497-540. https://doi.org/10.1007/s11581-016-1908-6

Arya, A., and Sharma, A. L., 2019, Electrolyte for energy storage/conversion (Li+, Na+, Mg2+) devices based on PVC and their associated polymer: a comprehensive review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *23*(4), 997-1059. https://doi.org/10.1007/s10008-019-04203-x

Babu, B., Simon, P., and Balducci, A., 2020, Fast Charging Materials for High Power Applications. *Advanced Energy Materials*, *10*(29), 2001128. https://doi.org/10.1002/AENM.202001128

Bakar, R., Darvishi, S., Aydemir, U., Yahsi, U., Tav, C., Menceloglu, Y. Z., and Senses, E., 2023, Decoding Polymer Architecture Effect on Ion Clustering, Chain Dynamics, and Ionic Conductivity in Polymer Electrolytes. *ACS Applied Energy Materials*, *6*(7), 4053-4064. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.3C00310/ASSET/IMAGES/LARGE/AE3C00310_0009.JPEG

Bamford, D., Dlubek, G., Reiche, A., Alam, M. A., Meyer, W., Galvosas, P., and Rittig, F., 2001, The local free volume, glass transition, and ionic conductivity in a polymer electrolyte: A positron lifetime study. *The Journal of Chemical Physics*, *115*(15), 7260-7270. https://doi.org/10.1063/1.1402633

Bhatt, M. D., and Lee, J. Y., 2019, High capacity conversion anodes in Li-ion batteries: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(21), 10852-10905. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.02.015

Bloise, A. C., Tambelli, C. C., Franco, R. W. A., Donoso, J. P., Magon, C. J., Souza, M. F., Rosario, A. V., and Pereira, E. C, 2001, Nuclear magnetic resonance study of PEO-based composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, *46*(10-11), 1571-1579. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00755-6

Brandt, K.,1994, Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, *69*(3-4), 173-183. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90408-1

Breitkopf, C., and Swider-Lyons, K., 2017, *Springer Handbook of Electrochemical Energy*. https://doi.org/10.1007/978-3-662-46657-5

Brox, S., Röser, S., Streipert, B., Hildebrand, S., Rodehorst, U., Qi, X., Wagner, R., Winter, M., and Cekic-Laskovic, I., 2017, Innovative, Non-Corrosive LiTFSI Cyanoester-Based Electrolyte for Safer 4 V Lithium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, *4*(2), 304-309. https://doi.org/10.1002/CELC.201600610

Campion, C. L., Li, W., and Lucht, B. L., 2005, Thermal Decomposition of LiPF[sub 6]-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, *152*(12), A2327. https://doi.org/10.1149/1.2083267/XML

Celik, M., Kızılaslan, A., Can, M., Cetinkaya, T., and Akbulut, H., 2021, Electrochemical investigation of PVDF: HFP gel polymer electrolytes for quasi-solid-state Li-O2 batteries: effect of lithium salt type and concentration. *Electrochimica Acta*, *371*, 137824. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137824

Chen, H. P., Fergus, J. W., and Jang, B. Z., 2000, The Effect of Ethylene Carbonate and Salt Concentration on the Conductivity of Propylene Carbonate|Lithium Perchlorate Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, *147*(2), 399. https://doi.org/10.1149/1.1393209

Chen-Yang, Y. W., Chen, H. C., Lin, F. J., and Chen, C. C., 2002, Polyacrylonitrile electrolytes: 1. A novel high-conductivity composite polymer electrolyte based on PAN, LiClO4 and α-Al2O3. *Solid State Ionics*, *150*(3-4), 327-335. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00457-5

Cheruvally, G., Kim, J. K., Choi, J. W., Ahn, J. H., Shin, Y. J., Manuel, J., Raghavan, P., Kim, K. W., Ahn, H. J., Choi, D. S., and Song, C. E., 2007, Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid: Novel polymer electrolytes for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, *172*(2), 863-869. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.07.057

Choi, J. W., Cheruvally, G., Kim, Y. H., Kim, J. K., Manuel, J., Raghavan, P., Ahn, J. H., Kim, K. W., Ahn, H. J., Choi, D. S., and Song, C. E., 2007, Poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries. *Solid State Ionics*, *178*(19-20), 1235-1241. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2007.06.006

Choi, S. W., Kim, J. R., Jo, S. M., Lee, W. S., and Kim, Y.-R., 2005, Electrochemical and Spectroscopic Properties of Electrospun PAN-Based Fibrous Polymer Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, *152*(5), A989. https://doi.org/10.1149/1.1887166

Cowie, J. M. G., and Arrighi, V., 2007, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials* (Third Edition). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420009873

Croce, F., Appetecchi, G. B., Persi, L., and Scrosati, B., 1998, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature 1998 394:6692*, *394*(6692), 456-458. https://doi.org/10.1038/28818

Croce, F., Persi, L. L., Scrosati, B., Serraino-Fiory, F., Plichta, E., and Hendrickson, M. A., 2001, Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, *46*(16), 2457-2461. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00458-3

Dai, H., Jiang, B., and Wei, X., 2018, Impedance Characterization and Modeling of Lithium-Ion Batteries Considering the Internal Temperature Gradient. *Energies*, *11*(1), 220. https://doi.org/10.3390/en11010220

Dhatarwal, P., Choudhary, S., and Sengwa, R. J., 2018, Electrochemical performance of Li+-ion conducting solid polymer electrolytes based on PEO–PMMA blend matrix incorporated with various inorganic nanoparticles for the lithium ion batteries. *Composites Communications*, *10*, 11-17. https://doi.org/10.1016/J.COCO.2018.05.004

Di Pietro, B., Patriarca, M., and Scrosati, B.,1982, On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries. *Journal of Power Sources*, *8*(2), 289-299. https://doi.org/10.1016/0378-7753(82)80062-1

Drzeżdżon, J., Jacewicz, D., Sielicka, A., and Chmurzyński, L., 2019, A review of new approaches to analytical methods to determine the structure and morphology of polymers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *118*, 470-476. https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.013

Ebewele, R. O., 2000, *Polymer Science and Technology* (1st Edition). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420057805

Elamin, K., Shojaatalhosseini, M., Danyliv, O., Martinelli, A., and Swenson, J., 2019, Conduction mechanism in polymeric membranes based on PEO or PVdF-HFP and containing a piperidinium ionic liquid. *Electrochimica Acta*, *299*, 979-986. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.154

Falco, M., Palumbo, S., Lingua, G., Silvestri, L., Winter, M., Lin, R., Pellegrini, V., Bonaccorso, F., Nair, J. R., and Gerbaldi, C., 2020, A bilayer polymer electrolyte encompassing pyrrolidinium-based RTIL for binder-free silicon few-layer graphene nanocomposite anodes for Li-ion battery. *Electrochemistry Communications*, *118*, 106807. https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2020.106807

Fan, P., Liu, H., Marosz, V., Samuels, N. T., Suib, S. L., Sun, L., and Liao, L., 2021, High Performance Composite Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, *31*(23), 2101380. https://doi.org/10.1002/ADFM.202101380

Feuillade, G., and Perche, P., 1975, Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, *5*(1), 63-69. https://doi.org/10.1007/BF00625960/METRICS

Forsyth, M., Meakin, P., MacFarlane, D. R., and Hill, A. J., 1995, Positron annihilation lifetime spectroscopy as a probe of free volume in plasticized solid polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, *40*(13-14), 2349-2351. https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00191-G

Fullerton-Shirey, S. K., and Maranas, J. K., 2009, Effect of LiClO 4 on the structure and mobility of PEO-based solid polymer electrolytes. *Macromolecules*, *42*(6), 2142-2156. https://doi.org/10.1021/MA802502U/ASSET/IMAGES/MEDIUM/MA-2008-02502U_0001.GIF

Gao, J., Shi, S.-Q., and Li, H., 2016, Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries. *Chinese Physics B*, *25*(1), 018210. https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/018210

García, J. Miguel., García, F. Clemente., Reglero Ruiz, J. Antonio., Vallejos, S., and Trigo-López, Miriam., 2022, *Smart Polymers Principles and Applications*. Walter de Gruyter GmbH.

Gohel, K., Kanchan, D. K., Machhi, H. K., Soni, S. S., and Maheshwaran, C., 2020, Gel polymer electrolyte based on PVDF-HFP:PMMA incorporated with propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC) plasticizers : electrical, morphology, structural and electrochemical properties. *Materials Research Express*, *7*(2), 025301. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c06

Goodenough, J. B., and Kim, Y., 2010, Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, *22*(3), 587-603. https://doi.org/10.1021/CM901452Z/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM-2009-01452Z_0019.GIF

Goodenough, J. B., and Park, K. S., 2013, The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *Journal of the American Chemical Society*, *135*(4), 1167-1176. https://doi.org/10.1021/JA3091438/ASSET/IMAGES/JA-2012-091438_M014.GIF

Gopalan, A. I., Santhosh, P., Manesh, K. M., Nho, J. H., Kim, S. H., Hwang, C. G., and Lee, K. P., 2008, Development of electrospun PVdF–PAN membrane-based polymer electrolytes for lithium batteries. *Journal of Membrane Science*, *325*(2), 683-690. https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2008.08.047

Gören, A., Costa, C. M., Tamaño Machiavello, M. N., Cíntora-Juárez, D., Nunes-Pereira, J., Tirado, J. L., Silva, M. M., Gomez Ribelles, J. L., and Lanceros-Méndez, S., 2015, Effect of the degree of porosity on the performance of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/poly(ethylene oxide) blend membranes for lithium-ion battery separators. *Solid State Ionics*, *280*, 1-9. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2015.08.003

Gradišar Centa, U., Mihelčič, M., Bobnar, V., Remškar, M., and Slemenik Perše, L., 2022, The Effect of PVP on Thermal, Mechanical, and Dielectric Properties in PVDF-HFP/PVP Thin Film. *Coatings*, *12*(9), 1241. https://doi.org/10.3390/coatings12091241

Guan, X., Chen, F., Li, Z., Zhou, H., and Ma, X., 2016, Influence of a rigid polystyrene block on the free volume and ionic conductivity of a gel polymer electrolyte based on poly(methyl methacrylate)- block -polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, *133*(38). https://doi.org/10.1002/APP.43901

Henderson, W. A., 2014, *Nonaqueous Electrolytes: Advances in Lithium Salts*. 1-92. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0302-3_1

Hess, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., and Wachtler, M., 2015, Flammability of Li-Ion Battery Electrolytes: Flash Point and Self-Extinguishing Time Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, *162*(2), A3084-A3097. https://doi.org/10.1149/2.0121502JES/XML

Hou, H., Wang, Y., Liu, X., Yu, X., Rong, J., Niu, Y., Ye, M., and Jia, Y., 2024, High performance solid state lithium batteries with a continuous homogeneous Li+ transmission channels. *Journal of Energy Storage*, *89*, 111737. https://doi.org/10.1016/J.EST.2024.111737

Hu, W., 2000, The melting point of chain polymers. *The Journal of Chemical Physics*, *113*(9), 3901-3908. https://doi.org/10.1063/1.1288002

Huang, Y., Lin, Y. C., Jenkins, D. M., Chernova, N. A., Chung, Y., Radhakrishnan, B., Chu, I. H., Fang, J., Wang, Q., Omenya, F., Ong, S. P., and Whittingham, M. S., 2016, Thermal Stability and Reactivity of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *8*(11), 7013-7021. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.5B12081/ASSET/IMAGES/AM-2015-12081W_M013.GIF

International Energy Agency, 2023, *World Energy Outlook 2023*. https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023

Inzelt, G., 2012, *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry* (2. bs). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27621-7

Ito, Y., Kanehori, K., Miyauchi, K., and Kudo, T., 1987, Ionic conductivity of electrolytes formed from PEO-LiCF3SO3 complex low molecular weight poly(ethylene glycol). *Journal of Materials Science*, *22*(5), 1845-1849. https://doi.org/10.1007/BF01132415/METRICS

Itoh, T., Ichikawa, Y., Uno, T., Kubo, M., and Yamamoto, O., 2003, Composite polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide), hyperbranched polymer, BaTiO3 and LiN(CF3SO2)2. *Solid State Ionics*, *156*(3-4), 393-399. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00682-3

Jasso-Gastinel, C. F., Soltero-Martínez, J. F. A., and Mendizábal, E., 2017, Introduction: Modifiable Characteristics and Applications. Içinde *Modification of Polymer Properties* (ss. 1-21). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00001-4

Jean, Y. C., Mallon, P. E., and Schrader, D. M., 2003, *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*. WORLD SCIENTIFIC. https://doi.org/10.1142/5086

Jia, H., and Xu, W., 2021, Nonflammable nonaqueous electrolytes for lithium batteries. *Current Opinion in Electrochemistry*, *30*, 100781. https://doi.org/10.1016/J.COELEC.2021.100781

Jiang, Z., Carroll, B., and Abraham, K. M., 1997, Studies of some poly(vinylidene fluoride) electrolytes. *Electrochimica Acta*, *42*(17), 2667-2677. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00005-4

Kam, W., Liew, C. W., Lim, J. Y., and Ramesh, S., 2014, Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly(acrylic acid)-based composite polymer electrolytes. *Ionics*, *5*(20), 665-674. https://doi.org/10.1007/S11581-013-1012-0

Kang, D.-W., and Kim, J.-K., 2016, Characterization of fibrous gel polymer electrolyte for lithium polymer batteries with enhanced electrochemical properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *775*, 37-42. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.029

Karim, S. R. A., Sim, L. H., Chan, C. H., and Ramli, H., 2015, On Thermal and Spectroscopic Studies of Poly(ethylene oxide)/Poly(methyl methacrylate) Blends with Lithium Perchlorate. *Macromolecular Symposia*, *354*(1), 374-383. https://doi.org/10.1002/masy.201400134

Kato, K., Rodrigues, M.-T. F., Babu, G., and Ajayan, P. M., 2019, Revealing anion chemistry above 3V in Li-ion capacitors. *Electrochimica Acta*, *324*, 134871. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134871

Kim, J. K., Cheruvally, G., Li, X., Ahn, J. H., Kim, K. W., and Ahn, H. J., 2008, Preparation and electrochemical characterization of electrospun, microporous membrane-based composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, *178*(2), 815-820. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.08.063

Kim, Y. T., and Smotkin, E. S., 2002, The effect of plasticizers on transport and electrochemical properties of PEO-based electrolytes for lithium rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, *149*(1-2), 29-37. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00130-3

Kong, L., Li, C., Jiang, J., and Pecht, M. G., 2018, Li-Ion Battery Fire Hazards and Safety Strategies. *Energies 2018, Vol. 11, Page 2191*, *11*(9), 2191. https://doi.org/10.3390/EN11092191

Kotobuki, M., 2019, Polymer Electrolytes. *Polymer Electrolytes: Characterization Techniques and Energy Applications*, 1-21. https://doi.org/10.1002/9783527805457.CH1

Kotobuki, M., Suzuki, Y., Kanamura, K., Sato, Y., Yamamoto, K., and Yoshida, T., 2011, A novel structure of ceramics electrolyte for future lithium battery. *Journal of Power Sources*, *196*(22), 9815-9819. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.07.005

Kusachi, Y., Zhang, Z., Dong, J., and Amine, K., 2011, Electrode surface film formation in tris(ethylene glycol)-substituted trimethylsilane-lithium bis(oxalate)borate Electrolyte. *Journal of Physical Chemistry C*, *115*(48), 24013-24020. https://doi.org/10.1021/JP205910B/SUPPL_FILE/JP205910B_SI_001.PDF

Lee, S., Kim, J., Lee, J., and Cho, B. H., 2008, State-of-charge and capacity estimation of lithium-ion battery using a new open-circuit voltage versus state-of-charge. *Journal of Power Sources*, *185*(2), 1367-1373. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2008.08.103

Lefrou, C., Fabry, P., and Poignet, J.-C., 2012, *Electrochemistry*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-30250-3

Li, L., Wang, J., Yang, P., Guo, S., Wang, H., Yang, X., Ma, X., Yang, S., and Wu, B., 2013, Preparation and characterization of gel polymer electrolytes containing N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, *88*, 147-156. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.10.018

Li, S., Wang, K., Zhang, G., Li, S., Xu, Y., Zhang, X., Zhang, X., Zheng, S., Sun, X., and Ma, Y., 2022, Fast Charging Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Current Status and Perspectives. *Advanced Functional Materials*, *32*(23). https://doi.org/10.1002/ADFM.202200796

Li, Z., Fu, J., Zhou, X., Gui, S., Wei, L., Yang, H., Li, H., and Guo, X., 2023, Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes. *Advanced Science*, *10*(10), 2201718. https://doi.org/10.1002/ADVS.202201718

Lin, C. W., Hung, C. L., Venkateswarlu, M., and Hwang, B. J., 2005, Influence of TiO2 nano-particles on the transport properties of composite polymer electrolyte for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, *146*(1-2), 397-401. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2005.03.028

Lin, D., Liu, Y., and Cui, Y., 2017, Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature Nanotechnology 2017 12:3*, *12*(3), 194-206. https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16

Lingua, G., Falco, M., Stettner, T., Gerbaldi, C., and Balducci, A., 2021, Enabling safe and stable Li metal batteries with protic ionic liquid electrolytes and high voltage cathodes. *Journal of Power Sources*, *481*, 228979. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228979

Liu, L. L., Li, Z. H., Xia, Q. L., Xiao, Q. Z., Lei, G. T., and Zhou, X. D., 2012, Electrochemical study of P(VDF-HFP)/PMMA blended polymer electrolyte with high-temperature stability for polymer lithium secondary batteries. *Ionics*, *18*(3), 275-281. https://doi.org/10.1007/S11581-011-0632-5/FIGURES/7

Liu, S., Imanishi, N., Zhang, T., Hirano, A., Takeda, Y., Yamamoto, O., and Yang, J., 2010, Effect of nano-silica filler in polymer electrolyte on Li dendrite formation in Li/poly(ethylene oxide)–Li(CF3SO2)2N/Li. *Journal of Power Sources*, *195*(19), 6847-6853. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.04.027

Long, L., Wang, S., Xiao, M., and Meng, Y., 2016, Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, *4*(26), 10038-10069. https://doi.org/10.1039/C6TA02621D

Manthiram, A., 2020, A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nature Communications 2020 11:1*, *11*(1), 1-9. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0

Manthiram, A., and Goodenough, J. B., 2021, Layered lithium cobalt oxide cathodes. *Nature Energy 2021 6:3*, *6*(3), 323-323. https://doi.org/10.1038/s41560-020-00764-8

Manuel Stephan, A., and Nahm, K. S., 2006, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Polymer*, *47*(16), 5952-5964. https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2006.05.069

Marom, R., Amalraj, S. F., Leifer, N., Jacob, D., and Aurbach, D., 2011, A review of advanced and practical lithium battery materials. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(27), 9938-9954. https://doi.org/10.1039/C0JM04225K

Matson, M., and Orbaek, A. W., 2013, *Inorganic Chemistry For Dummies*. John Wiley & Sons.

Mauger, A., Julien, C. M., Paolella, A., Armand, M., and Zaghib, K., 2018, A comprehensive review of lithium salts and beyond for rechargeable batteries: Progress and perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *134*, 1-21. https://doi.org/10.1016/J.MSER.2018.07.001

Meyer, W. H., 1998, Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, *10*(6), 439-448. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I

Mitali, J., Dhinakaran, S., and Mohamad, A. A., 2022, Energy storage systems: a review. *Energy Storage and Saving*, *1*(3), 166-216. https://doi.org/10.1016/J.ENSS.2022.07.002

Mohamed, N., and Allam, N. K., 2020, Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries. *RSC Advances*, *10*(37), 21662-21685. https://doi.org/10.1039/D0RA03314F

Murthy, N. S., 2016, X-ray Diffraction from Polymers. Içinde *Polymer Morphology* (ss. 14-36). Wiley. https://doi.org/10.1002/9781118892756.ch2

Nair, J. R., Colò, F., Kazzazi, A., Moreno, M., Bresser, D., Lin, R., Bella, F., Meligrana, G., Fantini, S., Simonetti, E., Appetecchi, G. B., Passerini, S., and Gerbaldi, C., 2019, Room temperature ionic liquid (RTIL)-based electrolyte cocktails for safe, high working potential Li-based polymer batteries. *Journal of Power Sources*, *412*, 398-407. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.11.061

Nakagawa, H., Fujino, Y., Kozono, S., Katayama, Y., Nukuda, T., Sakaebe, H., Matsumoto, H., and Tatsumi, K., 2007, Application of nonflammable electrolyte with room temperature ionic liquids (RTILs) for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, *174*(2), 1021-1026. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.06.133

Ningaraju, S., Prakash, A. G., & Ravikumar, H. B., 2018, Studies on free volume controlled electrical properties of PVA/NiO and PVA/TiO2 polymer nanocomposites. Solid State Ionics, 320, 132-147. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.03.006

Nishi, Y., 2001, The development of lithium ion secondary batteries. *The Chemical Record*, *1*(5), 406-413. https://doi.org/10.1002/TCR.1024

Olabi, A.-G., Adil, M., Sayed, E. T., Iqbal, A., Rodriguez, C., and Abdelkareem, M. A., 2022, Lithium-Ion Batteries. Içinde *Encyclopedia of Smart Materials* (ss. 93-105). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815732-9.00057-7

Papke, B. L., Ratner, M. A., and Shriver, D. F., 1982, Conformation and Ion-Transport Models for the Structure and Ionic Conductivity in Complexes of Polyethers with Alkali Metal Salts. *Journal of The Electrochemical Society*, *129*(8), 1694-1701. https://doi.org/10.1149/1.2124252

Payne, D. R., and Wright, P. V., 1982, Morphology and ionic conductivity of some lithium ion complexes with poly(ethylene oxide). *Polymer*, *23*(5), 690-693. https://doi.org/10.1016/0032-3861(82)90052-0

Polat, K., 2020, Energy harvesting from a thin polymeric film based on PVDF-HFP and PMMA blend. *Applied Physics A*, *126*(7), 497. https://doi.org/10.1007/s00339-020-03698-w

Porcarelli, L., Gerbaldi, C., Bella, F., and Nair, J. R., 2016, Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries. *Scientific Reports 2016 6:1*, *6*(1), 1-14. https://doi.org/10.1038/srep19892

Prabakaran, P., and Manimuthu, R. P., 2016, Enhancement of the electrochemical properties with the effect of alkali metal systems on PEO/PVdF-HFP complex polymer electrolytes. *Ionics*, *22*(6), 827-839. https://doi.org/10.1007/S11581-015-1618-5/TABLES/3

Qashou, S. I., Darwish, A. A. A., Rashad, M., and Khattari, Z., 2017, AC electrical conductivity and dielectric relaxation studies on n-type organic thin films of N , N ′-Dimethyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (DMPDC). *Physica B: Condensed Matter*, *525*, 159-163. https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.08.043

Raghavan, P., and Fatima M. J., J., 2021, *Polymer Electrolytes for Energy Storage Devices* (P. Raghavan and F. M. J. Jabeen, Ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781003144793

Raghavan, P., Zhao, X., Choi, H., Lim, D. H., Kim, J. K., Matic, A., Jacobsson, P., Nah, C., and Ahn, J. H., 2014, Electrochemical characterization of poly(vinylidene fluoride-co-

hexafluoro propylene) based electrospun gel polymer electrolytes incorporating room temperature ionic liquids as green electrolytes for lithium batteries. *Solid State Ionics*, *262*, 77-82. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2013.10.044

Rajendran, S., Mahendran, O., and Kannan, R., 2002, Ionic conductivity studies in composite solid polymer electrolytes based on methylmethacrylate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *63*(2), 303-307. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00144-5

Rajendran, S., Sivakumar, M., and Subadevi, R., 2004, Li-ion conduction of plasticized PVA solid polymer electrolytes complexed with various lithium salts. *Solid State Ionics*, *167*(3-4), 335-339. https://doi.org/10.1016/J.SSI.2004.01.020

Ramesh, S., Liew, C. W., and Ramesh, K., 2013, Ionic conductivity, dielectric behavior, and HATR–FTIR analysis onto poly(methyl methacrylate)–poly(vinyl chloride) binary solid polymer blend electrolytes. *Journal of Applied Polymer Science*, *127*(4), 2380-2388. https://doi.org/10.1002/APP.37532

Ramesh, S., Uma, O., Shanti, R., Yi, L. J., and Ramesh, K., 2014, Preparation and characterization of poly (ethyl methacrylate) based polymer electrolytes doped with 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate. *Measurement*, *48*(1), 263-273. https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2013.11.025

Ramesh, S., Yin, T. S., and Liew, C. W., 2011, Effect of dibutyl phthalate as plasticizer on high-molecular weight poly(vinyl chloride)-lithium tetraborate-based solid polymer electrolytes. *Ionics*, *17*(8), 705-713. https://doi.org/10.1007/S11581-011-0568-9/FIGURES/10

Reddy, M. V., Mauger, A., Julien, C. M., Paolella, A., and Zaghib, K., 2020, Brief History of Early Lithium-Battery Development. *Materials 2020, Vol. 13, Page 1884*, *13*(8), 1884. https://doi.org/10.3390/MA13081884

Sagues, W. J., Yang, J., Monroe, N., Han, S. D., Vinzant, T., Yung, M., Jameel, H., Nimlos, M., and Park, S., 2020, A simple method for producing bio-based anode materials for lithium-ion batteries. *Green Chemistry*, *22*(20), 7093-7108. https://doi.org/10.1039/D0GC02286A

Saikia, D., Chen-Yang, Y. W., Chen, Y. T., Li, Y. K., and Lin, S. I., 2008, Investigation of ionic conductivity of composite gel polymer electrolyte membranes based on P(VDF-HFP), LiClO4 and silica aerogel for lithium ion battery. *Desalination*, *234*(1-3), 24-32. https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2007.09.066

Saikia, D., and Kumar, A., 2004, Ionic conduction in P(VDF-HFP)/PVDF–(PC + DEC)–LiClO4 polymer gel electrolytes. *Electrochimica Acta*, *49*(16), 2581-2589. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2004.01.029

Sand, S. C., Rupp, J. L. M., and Yildiz, B., 2025, A critical review on Li-ion transport, chemistry and structure of ceramic–polymer composite electrolytes for solid state batteries. *Chemical Society Reviews*. https://doi.org/10.1039/D4CS00214H

Sangeetha, M., Mallikarjun, A., Jaipal Reddy, M., and Siva Kumar, J, 2017, FTIR Spectroscopic and DC Ionic conductivity Studies of PVDF-HFP: $LiBF_4$: EC Plasticized Polymer Electrolyte Membrane. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *225*, 012049. https://doi.org/10.1088/1757-899X/225/1/012049

Saqib, N., Ganim, C. M., Shelton, A. E., and Porter, J. M., 2018, On the Decomposition of Carbonate-Based Lithium-Ion Battery Electrolytes Studied Using Operando Infrared Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, *165*(16), A4051-A4057. https://doi.org/10.1149/2.1051816jes

Sashmitha, K., and Rani, M. U., 2023, A comprehensive review of polymer electrolyte for lithium-ion battery. *Polymer Bulletin*, *80*(1), 89-135. https://doi.org/10.1007/s00289-021-04008-x

Sasikumar, M., Jagadeesan, A., Raja, M., Hari Krishna, R., and Sivakumar, P., 2019, The effects of PVAc on surface morphological and electrochemical performance of P(VdF-HFP)-based blend solid polymer electrolytes for lithium ion-battery applications. *Ionics*, *25*(5), 2171-2181. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2679-z

Schultz, J. M., 2016, Overview and Prospects of Polymer Morphology. In *Polymer Morphology* (ss. 1-13). Wiley. https://doi.org/10.1002/9781118892756.ch1

Scrosati, B., Croce, F., and Persi, L., 2000, Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, *147*(5), 1718. https://doi.org/10.1149/1.1393423

Sharma, A. L., Arya, A., and Gaur, A., 2022, *Polymer Electrolytes and their Composites for Energy Storage/Conversion Devices*. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781003208662

Shin, J. H., Henderson, W. A., and Passerini, S., 2003, Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes. *Electrochemistry Communications*, *5*(12), 1016-1020. https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2003.09.017

Shin, J. H., Henderson, W. A., Scaccia, S., Prosini, P. P., and Passerini, S., 2006, Solid-state Li/LiFePO4 polymer electrolyte batteries incorporating an ionic liquid cycled at 40 °C. *Journal of Power Sources*, *156*(2), 560-566. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2005.06.026

Shobana, M. K., 2019, Metal oxide coated cathode materials for Li ion batteries – A review. *Journal of Alloys and Compounds*, *802*, 477-487. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.06.194

Song, D., Xu, C., Chen, Y., He, J., Zhao, Y., Li, P., Lin, W., and Fu, F., 2015, Enhanced thermal and electrochemical properties of PVDF-HFP/PMMA polymer electrolyte by TiO2 nanoparticles. *Solid State Ionics*, *282*, 31-36. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.017

Sperling, L. H., 2005, Introduction to Polymer Science. Içinde *Introduction to Physical Polymer Science* (ss. 1-28). https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471757128.ch1

Stephan, A. M., 2006, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, *42*(1), 21-42. https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2005.09.017

Tanaka, R., Sakurai, M., Sekiguchi, H., Mori, H., Murayama, T., and Ooyama, T., 2001, Lithium ion conductivity in polyoxyethylene/polyethylenimine blends. *Electrochimica Acta*, *46*(10-11), 1709-1715. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00775-1

Thangadurai, V., and Weppner, W., 2005, Investigations on electrical conductivity and chemical compatibility between fast lithium ion conducting garnet-like Li6BaLa2Ta2O12 and lithium battery cathodes. *Journal of Power Sources*, *142*(1-2), 339-344. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2004.11.001

The Nobel Prize in Chemistry, 2019,

Thulasiraman, S., Yunus, N. M. M., Kumar, P., Kesuma, Z. R., Norhakim, N., Wilfred, C. D., Roffi, T. M., Hamdan, M. F., and Burhanudin, Z. A., 2022, Effects of Ionic Liquid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride ([EMIM]Cl), on the Material and Electrical Characteristics of Asphaltene Thin Films. *Materials 2022, Vol. 15, Page 2818*, *15*(8), 2818. https://doi.org/10.3390/MA15082818

Torabi, F., and Ahmadi, P., 2020, Fundamentals of batteries. Içinde *Simulation of Battery Systems* (ss. 55-81). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816212-5.00006-4

Utpalla, P., Sharma, S. K., Sudarshan, K., Kumar, V., and Pujari, P. K., 2019, Free volume correlation with ac conductivity and thermo-mechanical properties of poly (ethylene oxide)-silica nanocomposites. *European Polymer Journal*, *117*, 10-18. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.049

Walker, C. W., Cox, J. D., and Salomon, M., 1996, Conductivity and Electrochemical Stability of Electrolytes Containing Organic Solvent Mixtures with Lithium tris(Trifluoromethanesulfonyl)methide. *Journal of The Electrochemical Society*, *143*(4), L80-L82. https://doi.org/10.1149/1.1836607/XML

Wang, Q., Ping, P., Zhao, X., Chu, G., Sun, J., and Chen, C., 2012, Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, *208*, 210-224. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2012.02.038

Wang, X., Liu, Z., Tang, Y., Chen, J., Mao, Z., and Wang, D., 2021, PVDF-HFP/PMMA/TPU-based gel polymer electrolytes composed of conductive Na3Zr2Si2PO12 filler for application in sodium ions batteries. *Solid State Ionics*, *359*, 115532. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115532

Wang, Y., Richards, W. D., Ong, S. P., Miara, L. J., Kim, J. C., Mo, Y., and Ceder, G., 2015, Design principles for solid-state lithium superionic conductors. *Nature Materials 2015 14:10*, *14*(10), 1026-1031. https://doi.org/10.1038/nmat4369

Warner, J., 2015, Lithium-Ion and Other Cell Chemistries. Içinde *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design* (ss. 65-89). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801456-1.00007-5

Warner, J. T., 2019, Lithium-ion battery operation. *Lithium-Ion Battery Chemistries*, 43-77. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814778-8.00003-X

Wei, Y., Chen, W., Ge, X., Liang, J., Xing, Z., Zhang, Q., and Wang, Z. X., 2023, A flexible, highly conductive, tough ionogel electrolyte containing LiTFSI salt and ionic liquid [EMIM][TFSI] based on PVDF-HFP for high-performance supercapacitors. *Polymer*, *289*, 126501. https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2023.126501

Wetjen, M., Kim, G. T., Joost, M., Winter, M., and Passerini, S., 2013, Temperature dependence of electrochemical properties of cross-linked poly(ethylene oxide)–lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide–N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide solid polymer electrolytes for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, *87*, 779-787. https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.09.034

Whittingham, M. S., 1975, Mechanism of fast ion transport in solids. *Electrochimica Acta*, *20*(8), 575-583. https://doi.org/10.1016/0013-4686(75)80008-9

Whittingham, M. S., 1978, Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Progress in Solid State Chemistry*, *12*(1), 41-99. https://doi.org/10.1016/0079-6786(78)90003-1

Wieczorek, W., Such, K., Wyciślik, H., and Płocharski, J., 1989, Modifications of crystalline structure of peo polymer electrolytes with ceramic additives. *Solid State Ionics*, *36*(3-4), 255-257. https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90185-9

Winter, M., and Brodd, R. J., 2004, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chemical Reviews*, *104*(10), 4245-4269. https://doi.org/10.1021/CR020730K

Wright, P. V., 1998, Polymer electrolytes—the early days. *Electrochimica Acta*, *43*(10-11), 1137-1143. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10011-1

Xia, L., Chen, M., Wang, F., Miao, H., and Yuan, J., 2022, Partially fluorinated linear carboxylate esters employed as co-solvents for high-voltage lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, *526*, 231152. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2022.231152

Xu, K., 2004, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, *104*(10), 4303-4417. https://doi.org/10.1021/CR030203G/ASSET/CR030203G.FP.PNG_V03

Xu, K., 2014, Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical Reviews*, *114*(23), 11503-11618. https://doi.org/10.1021/CR500003W/ASSET/CR500003W.FP.PNG_V03

Yahsi, U., Deligöz, H., Tav, C., Ulutaş, K., Değer, D., Yılmaztürk, S., Erdemci, G., Coşkun, B., Yılmazoğlu, M., and Yakut, Ş., 2019, Ionic conductivity of PVdF-co-HFP/$LiClO_4$ in terms of free volume defects probed by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Radiation Effects and Defects in Solids*, *174*(3-4), 214-228. https://doi.org/10.1080/10420150.2018.1552959

Yahsi, U., Ulutas, K., Tav, C., and Deger, D., 2008, On the ionic conductivity of polymer electrolytes in terms of hole fraction. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *46*(20), 2249-2254. https://doi.org/10.1002/polb.21556

Yang, L., Lin, J., Wang, Z., Wang, C., Zhou, R., and Liu, Q., 1990, Effects of plasticizers on properties of poly(ethylene oxide) complex electrolytes. *Solid State Ionics*, *40-41*(PART 2), 616-619. https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90081-2

Ye, H., Huang, J., Xu, J. J., Khalfan, A., and Greenbaum, S. G., 2007, Li Ion Conducting Polymer Gel Electrolytes Based on Ionic Liquid/PVDF-HFP Blends. *Journal of The Electrochemical Society*, *154*(11), A1048. https://doi.org/10.1149/1.2779962

Yi, L., Zou, C., Chen, X., Liu, J., Cao, S., Tao, X., Zang, Z., Liu, L., Chang, B., Shen, Y., and Wang, X., 2022, One-Step Synthesis of PVDF-HFP/PMMA-ZrO2Gel Polymer Electrolyte to Boost the Performance of a Lithium Metal Battery. *ACS Applied Energy Materials*, *5*(6), 7317-7327. https://doi.org/10.1021/ACSAEM.2C00831/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AE2C00831_0008.GIF

Yoon, M. Y., Hong, S. K., and Hwang, H. J., 2013, Fabrication of Li-polymer/silica aerogel nanocomposite electrolyte for an all-solid-state lithium battery. *Ceramics International*, *39*(8), 9659-9663. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2013.05.088

Yoshino, A., 2012, The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition*, *51*(24), 5798-5800. https://doi.org/10.1002/anie.201105006

Yoshino, A., 2014, Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends. Içinde *Lithium-Ion Batteries* (ss. 1-20). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59513-3.00001-7

Yoshino, A., 2021, From polyacetylene to carbonaceous anodes. *Nature Energy 2021 6:4*, *6*(4), 449-449. https://doi.org/10.1038/s41560-021-00801-0

Zhang, S. S., Xu, K., and Jow, T. R., 2003, Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF4-based electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *7*(3), 147-151. https://doi.org/10.1007/S10008-002-0300-9/METRICS

Zhang, Z., Hu, L., Wu, H., Weng, W., Koh, M., Redfern, P. C., Curtiss, L. A., and Amine, K., 2013, Fluorinated electrolytes for 5 V lithium-ion battery chemistry. *Energy & Environmental Science*, *6*(6), 1806-1810. https://doi.org/10.1039/C3EE24414H

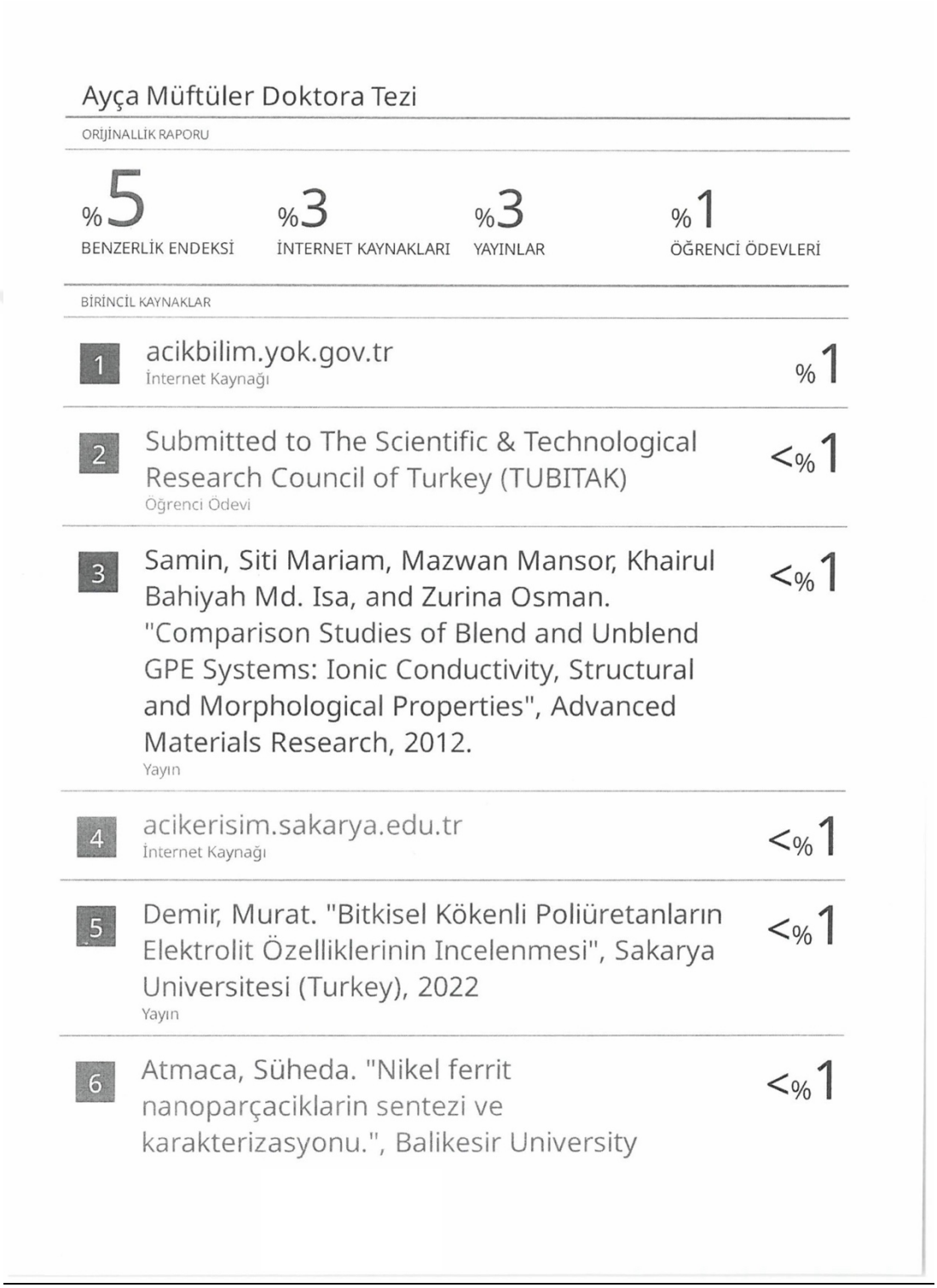
Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O., and Lu, L., 2018, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, *389*, 198-213. https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2018.04.022

Zheng, F., Li, C., Li, Z., Cao, X., Luo, H., Liang, J., Zhao, X., and Kong, J., 2023, Advanced Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries: Filler Dimensional Design and Ion Path Optimization. *Small*, *19*(21), 2206355. https://doi.org/10.1002/SMLL.202206355

Zheng, Y., Yao, Y., Ou, J., Li, M., Luo, D., Dou, H., Li, Z., Amine, K., Yu, A., and Chen, Z., 2020, A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: fundamentals, key materials and advanced structures. *Chemical Society Reviews*, *49*(23), 8790-8839. https://doi.org/10.1039/D0CS00305K

Zou, Z., Li, Y., Lu, Z., Wang, D., Cui, Y., Guo, B., Li, Y., Liang, X., Feng, J., Li, H., Nan, C. W., Armand, M., Chen, L., Xu, K., and Shi, S., 2020, Mobile Ions in Composite Solids. *Chemical Reviews*, *120*(9), 4169-4221. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00760

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI



Ayça Müftüler Doktora Tezi

ORİJİNALLİK RAPORU

%5	%3	%3	%1
BENZERLİK ENDEKSİ	İNTERNET KAYNAKLARI	YAYINLAR	ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	acikbilim.yok.gov.tr İnternet Kaynağı	%1
2	Submitted to The Scientific & Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) Öğrenci Ödevi	<%1
3	Samin, Siti Mariam, Mazwan Mansor, Khairul Bahiyah Md. Isa, and Zurina Osman. "Comparison Studies of Blend and Unblend GPE Systems: Ionic Conductivity, Structural and Morphological Properties", Advanced Materials Research, 2012. Yayın	<%1
4	acikerisim.sakarya.edu.tr İnternet Kaynağı	<%1
5	Demir, Murat. "Bitkisel Kökenli Poliüretanların Elektrolit Özelliklerinin Incelenmesi", Sakarya Universitesi (Turkey), 2022 Yayın	<%1
6	Atmaca, Süheda. "Nikel ferrit nanoparçaciklarin sentezi ve karakterizasyonu.", Balikesir University	<%1