



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



LİTYUM-İYON PİLLER İÇİN POLİÜRETAN ESASLI ESNEK JEL POLİMER ELEKTROLİT

FATMANUR UYUMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Sandugash KALYBEKKYZY

İSTANBUL, 2023



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



LİTYUM-İYON PİLLER İÇİN POLİÜRETAN ESASLI ESNEK JEL POLİMER ELEKTROLİT

FATMANUR UYUMAZ

526620003

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN

EŞ-DANIŞMAN

Dr. Sandugash KALYBEKKYZY

İSTANBUL, 2023

TEŞEKKÜR

Çıktığım akademik yolda ve çalışma sürecinde her konuda yol gösterici olan, olumlu tavrıyla beni cesaretlendiren, bilgi birikimiyle çalışmama farklı açılardan bakmamı sağlayan, bilim insanı kişiliğinden ve insani değerlerinden çok şey öğrendiğim, beraber çalışmaktan ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a;

Bu süreçte uzakta olmasına rağmen her daim yanımda olan, görüşlerini ve tavsiyelerini esirgemeyen, sabrı ve desteğiyle beni motive eden değerli eş danışmanım Dr. Sandugash KALYBEKKYZY'na;

Laboratuvar çalışmalarında harcadıkları efor, zaman ve samimi yardımları için Yerkezhan YERKİNBKOVA ve Elmira NURGAZİYEVA'ya;

Her konuda yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Nilhan KAYAMAN APOHAN'a, Doç. Dr. Burcu OKTAY'a, Prof. Dr. Emrah ÇAKMAKÇI'ya;

Bana her zaman her konuda sağladığı sonsuz desteği, motivasyonu ve anlayışı için değerli meslektaşım Erhan Şükrü CENGİZ'e;

Her an birlik beraberlik ruhuyla kuşanarak, çalışma saatlerimizi çok daha anlamlı ve eğlenceli kılan, destekleri için minnettar olduğum bütün meslektaşlarıma ve çalışma arkadaşlarıma,

Son olarak hayatım boyunca bana emek veren ve yanımda olan, aldığım kararlarda beni destekleyen, cesaretlendiren, moral veren, tüm başarılarımin hak sahipleri olarak gördüğüm Anneme ve Babama ve Kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

TEMMUZ, 2023

Fatmanur UYUMAZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
SEMBOLLER.....	vi
KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Arka plan.....	1
1.2 Hedefler	3
2. TEORİ	4
2.1. Şarj Edilebilir Lityum Piller Hakkında Genel Görüşler	4
2.1.1. Lityum iyon pillerin şarj ve deşarj prensipleri ve reaksiyonları	4
2.2 Lityum iyon Pilin Temel Bileşenleri	12
2.2.1. ANOT	12
2.2.2. KATOT.....	14
2.2.3. ELEKTROLİT	16
2.3. POLİMER ELEKTROLİTLER.....	20
2.3.1. Katı Polimer Elektrolit.....	20
2.3.2. Jel Polimer Elektrolitler	20
2.4. Jel Polimer Elektrolitin İyonik İletkenlik Mekanizması.....	22
2.4.1. Jel Polimer Elektrolitin İyonik İletkenliğini İyileştirmek İçin Plastikleştiricilerin Eklenmesi	23
2.4.2. Lityum Tuzu Konsantrasyonunun Etkisi	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25

3.1. MALZEMELER	25
3.1.1. PUMA.....	26
3.1.2. PUA	27
3.1.3. PETMP	28
3.1.4. MPTMS	29
3.1.5. VPA	30
3.1.6 BMEP	31
3.1.7 LiPF ₆ tuzunun EC:DMC:DEC (1:1:1 v:v:v) İçindeki Çözeltisi	32
3.1.8. 2-Hidroksi-2-metilpropiofenon (Darocur® 1173).....	34
3.2 Cihazlar	36
3.3 Katot hazırlanması	38
3.4 Jel Polimer Elektrolitlerin Hazırlanması.....	38
3.5 Li-İyon pil hücre düzeneği.....	42
4. KARAKTERİZASYONLAR	44
4.1. Polimer Filmlerin FTIR Spektrumları ve Yorumlanması.....	50
4.2. Morfolojik Analizler	52
4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	52
4.3. Termal Analizler	54
4.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)	55
4.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	59
4.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon	61
4.4.1 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	61
4.4.2. Lineer Tarama Voltametrisi (LSV).....	65
5. ÖZET VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMA.....	66
KAYNAKLAR.....	67

ÖZET

LİTYUM-İYON PİLLER İÇİN POLİÜRETAN ESASLI ESNEK JEL POLİMER ELEKTROLİT

Piller, taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli arabalar, tıbbi aletler gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Pil teknolojisinin gelişimi, 17. yüzyıldan bu yana uzun bir yolculuk geçirerek, 1991 yılında lityum iyon pillerin Sony tarafından ticarileştirilmesine kadar giden yolu açmıştır. Şarj edilebilir lityum iyon piller, diğer alkali metallerle kıyasla yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle taşınabilir uygulamalar için en uygun pil türüdür.

Pillerde elektrolit, anot ve katot arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlarda iyonları taşıyabilen, genellikle bir sıvı veya jel olan maddedir. Lityum iyon pillerde elektrolit; güncel yoğunluğu, zaman kararlılığını, bataryanın güvenilirliğini ve özellikle lityum-iyon pil güvenliğini belirlemek için anahtar faktördür. Geleneksel sıvı elektrolitlerin polimer elektrolit ile değiştirilmesi, lityum bazlı pillerin güvenlik sorunlarının üstesinden gelmek için umut verici bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, ticari sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında, jel polimer elektrolitlerin ana avantajları sızıntı yapmayan doğası ve daha yüksek termal stabilitesi olup esnek, daha ince ve daha küçük elektrokimyasal cihazlar hazırlamak için de kullanılabilirler.

Bu çalışmada, Poliüretan Akrilat (PUA)-Poliüretan Metakrilat (PUMA) esaslı, pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat), 3-merkaptopropil trimetoksisilan, Vinil fosfonik Asit ve Bis [2-(metakriloiloksi)etil] fosfat bileşenleri içeren membranlar, tiyol-en klik reaksiyonu ve serbest radikal polimerizasyonu ile UV çapraz bağlama metoduyla sentezlenmiş ve lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere jel elektrolitler hazırlanmıştır. Hazırlanan membranların termal, mekanik, yapısal ve elektrokimyasal özellikleri karakterize edilmiştir. Membranların elektrokimyasal testleri düğme pil tipi hücreler kapatılarak gerçekleştirilmiştir.

Fatmanur UYUMAZ

ABSTRACT

POLYURETHANE BASED FLEXIBLE GEL POLYMER ELECTROLYTE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Batteries are used in many application areas such as portable electronic devices, electric cars, medical instruments. Advancements in battery technology have progressed over time leading to the introduction of commercially viable lithium-ion batteries by Sony in 1991. Lithium-ion batteries, which offer superior energy density compared to other alkali metals, have emerged as the ideal choice for portable applications.

In batteries, the electrolyte is a substance, usually a liquid or gel, that can carry ions in the chemical reactions that occur between the anode and the cathode. Electrolyte in lithium-ion batteries; is the key factor for determining current density, time stability, battery reliability and especially lithium-ion battery safety. Replacing traditional liquid electrolytes with polymer electrolyte has been recognized as a promising method to overcome the safety issues of lithium-based batteries. Moreover, compared to commercial liquid electrolytes, the main advantages of gel polymer electrolytes are their leak-proof nature and higher thermal stability, and they can also be used to prepare flexible, thinner and smaller electrochemical devices.

In this study, Polyurethane Acrylate (PUA)-Polyurethane Methacrylate (PUMA) based, membranes containing monomers such as pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate), 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, Vinyl phosphonic Acid and Bis[2(methacryloyloxy)ethyl] phosphate were synthesized by UV crosslinking method by thiol-ene click reaction and free radical polymerization and gel electrolytes were prepared for use in lithium-ion batteries. The thermal, mechanical, structural and electrochemical properties of the prepared membranes are characterized. Electrochemical tests of the membranes were performed by assembling the coin cells.

Fatmanur UYUMAZ

SEMBOLLER

μ	: Mikron
h	: Filmin kalınlığı
R_b	: Kütle direnci
S	: Filmin Alanı
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
Λ	: Dalgaboyu
σ	: İyonik iletkenlik
Ω	: Direnç

KISALTMALAR

BMEP	: Bis [2-(metakriloiloksi)etil]] fosfat
DEC	: Dietil karbonat
DMC	: Dimetil karbonat
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
EC	: Etilen karbonat
EC: DMC: DEC	: Etilen karbonat: dimetil karbonat: dietil karbonat
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMC	: Etil metil karbonat
FEP	: Florlanmış etilen propilen
FTIR	: Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
HMPP	: 2-hidroksi-2-metilpropiofenon
JPE	: Jel polimer elektrolit
KPE	: Katı polimer elektrolit
LIB	: Lityum-iyon batarya
Li	: Lityum
LSV	: Lineer Tarama Voltametrisi
MPTMS	: 3-merkaptopropil trimetoksisilan
NMP	: N-metil pirolidon
PAN	: Poliakrilonitril
PC	: Propilenkarbonat
PEG	: Polietilen glikol
PEO	: Polietilen oksit
PETMP	: Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat)
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PUA	: Poliüretan akrilat
PUMA	: Poliüretan metakrilat
PVdF	: Poliviniliden florür

SEI	: Katı elektrolit arayüzü
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
SS	: Galvaniz çelik
TGA	: Termogravimetrik analiz
UV	: Ultra viyole ışık
VPA	: Vinil fosfonik asit



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1.	Küresel enerji depolama toplam kurulum kapasitesi tahmini	2
Şekil 2.1.	Olası anot, katot ve elektrolit malzemelerini gösteren lityum-iyon pil şeması	6
Şekil 2.2.	İkincil pillerin özgül güçlerine ve özgül enerjilerine göre katkısı	9
Şekil 2.3.	Boeing 787-Dreamliner lityum iyon pil patlaması	12
Şekil 2.4.	Lityum iyon piller için alternatif anot/katot malzemesinin potansiyeline karşı kapasitesi	15
Şekil 2.5.	Plastikleştirici eklenmesi, bir polimer ana matris içinde serbest hacim sağlayabilir	24
Şekil 3.1.	PUMA açık kimyasal yapısı	26
Şekil 3.2.	PUA açık kimyasal yapısı	27
Şekil 3.3.	PETMP bileşeninin açık kimyasal yapısı	28
Şekil 3.4.	MPTMS bileşeninin açık kimyasal yapısı	29
Şekil 3.5.	VPA bileşeninin açık kimyasal yapısı	30
Şekil 3.6.	BMEP bileşeninin açık kimyasal yapısı	31
Şekil 3.7.	LiPF ₆ tuzunun ve EC, DEC, DMC organik solventlerinin açık kimyasal yapısı	33
Şekil 3.8.	2-Hidroksi-2-metilpropiofenon açık kimyasal yapısı	34
Şekil 3.9.	PPF0, PPF1, PPF2 JPE'lerinin hazırlanışının şematik gösterimi	39
Şekil 3.10.	(a) PPF1 filminin fotoğraf görüntüsü ve (b) bileşimi	40
Şekil 3.11.	PP1, PP2, PP3 JPE'lerinin hazırlanışının şematik gösterimi	41
Şekil 3.12.	(a) PP2 filminin fotoğraf görüntüsü ve (b) bileşimi	41
Şekil 3.13.	Düğme pil montaj düzeneği	42
Şekil 4.1.	Membranların elektrolit alımı.	47
Şekil 4.2.	Membranların elektrolit sızdırma testi sonuçlarını belirten grafik.	48
Şekil 4.3.	PP2 membranının FTIR spektrumu.	50
Şekil 4.4.	PPF1 membranının FTIR spektrumu.	51

Şekil 4.5. Membranların SEM görüntüleri: (a) PPF0; (b) PPF1; (c) PPF2; (d) PP1; (e) PP2; (f) PP3	53
Şekil 4.6. (a) bir polimer malzemede enerji transfer işlemlerinin temel özelliklerini gösteren DSC taraması; (b) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle kaybını gösteren termogravimetrik tepki	54
Şekil 4.7. Membranların Termogravimetrik Analiz (TGA) grafikleri.	55
Şekil 4.8. (a) PPF0, PPF1, PPF2 membranların (b) PP1, PP2, PP3 membranların Termogravimetrik Analiz (TGA) grafikleri.	57
Şekil 4. 9. Membranların DSC spektrumları.....	59
Şekil 4.10. SS/JPE/SS Simetrik Hücrelerinin Elektrokimyasal Empedans Spektrumları (EIS)	63
Şekil 4.11. PPF0, PPF1, PPF2, PP1, PP2, PP3 JPE'lerinin Elektrokimyasal Empedans Spektrumları (EIS).....	64

TABLO LİSTESİ

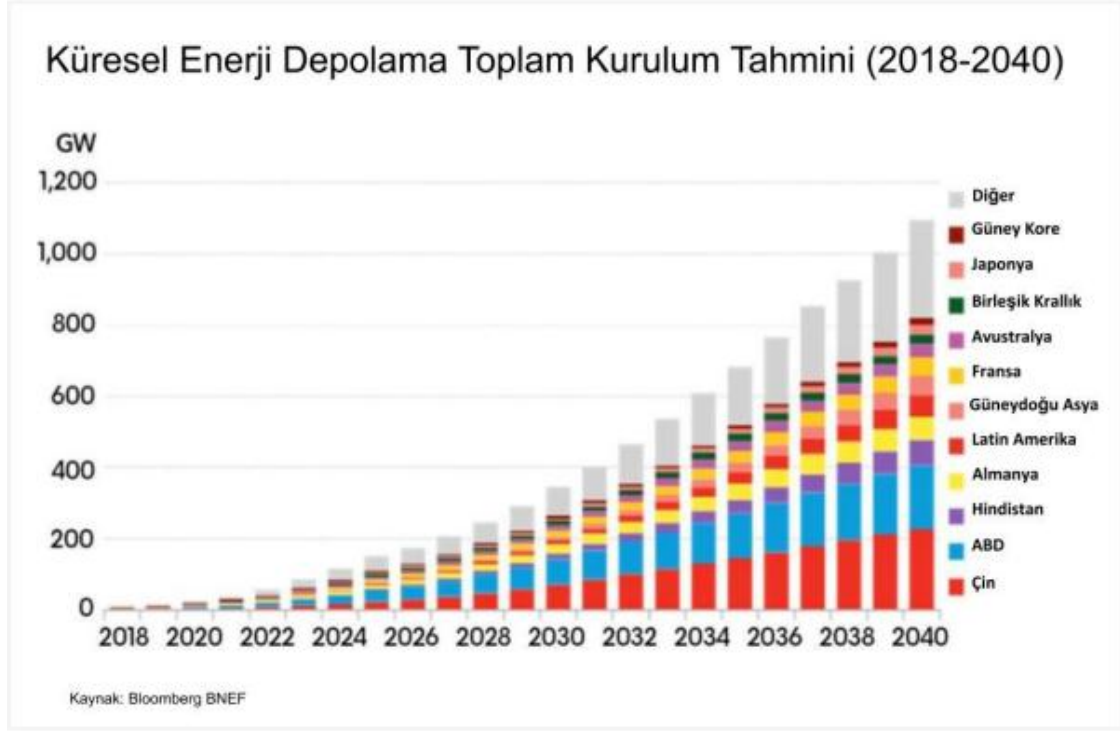
Tablo 1.1.	Türkiye'nin toplam batarya talep tahmini	3
Tablo 2.1.	Lityum iyon pil sisteminde kullanılan genel terimler ve açıklamaları	4
Tablo 2.2.	Birincil ve ikincil piller arasındaki temel farklar	7
Tablo 2.3.	Birincil ve ikincil pil türlerinin örnekleri	8
Tablo 2.4.	Alkali metallerinin oksidasyon enerjileri. Lityum, her bir elektron için en yüksek potansiyele ve enerjiye sahiptir	9
Tablo 2.5.	Lityum iyon pillerin bazı avantajları ve dezavantajları	10
Tablo 2.6.	Lityum iyon piller için anot malzemelerinin elektrokimyasal karşılaştırması	13
Tablo 2.7.	Çeşitli katot malzemelerinin elektrokimyasal parametreleri	14
Tablo 2.8.	Lityum iyon piller için uyumlu anot ve katot elektrotları	16
Tablo 2.9.	Lityum iyon piller için -40°C ila 80°C sıcaklık aralığında yaygın olarak kullanılan solventler ve iletkenlikleri olan tipik lityum tuzlarının türleri	18
Tablo 3.1.	PETMP temel fiziksel özellikleri	28
Tablo 3.2.	MPTMS temel fiziksel özellikleri	29
Tablo 3.3.	VPA temel fiziksel özellikleri	30
Tablo 3.4.	BMEP temel fiziksel özellikleri	31
Tablo 3.5.	LiPF ₆ temel fiziksel özellikleri	33
Tablo 3.6.	2-Hidroksi-2-metilpropiofenon temel fiziksel özellikleri	34
Tablo 3.7.	Deneysel bölümde kullanılan diğer kimyasallar	35
Tablo 3.8.	Deneylerde kullanılan cihazların adı, modeli ve üreticisi	36
Tablo 3.9.	Polimer membranların formülasyonları	39
Tablo 4.1.	Membranların jel fraksiyonu, porozite ve elektrolit alımı sonuçları	45
Tablo 4.2.	Membranların mekanik özellikleri	49
Tablo 4.3.	Membranların 150°C'ye kadar gözlenen kütle kayıpları	58
Tablo 4.4.	Membranların sıcaklığa bağlı gözlenen kütle kayıpları	58
Tablo 4.5.	DSC ölçümleri sonucunda membranların Tg değerleri	60
Tablo 4.6.	JPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri ve kalınlıkları	62

1. GİRİŞ

1.1 Arka plan

Son yıllarda günlük aktivitelerin taşınabilirliğine yönelik talebin artmasıyla birlikte, batarya teknolojisine olan bağımlılık son derece artmıştır. Günümüzde hafif olmaları, kompakt boyutları, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu ve birçok kez şarj edilip tekrar kullanılabilme özellikleri nedeniyle lityum iyon piller, sürdürülebilir enerji kaynakları için en popüler enerji depolama teknolojilerinden biridir [1]. Ayrıca, fotovoltaik, rüzgar ve jeotermal gibi kesintili yenilenebilir enerji kaynakları tarafından sağlanan enerjinin yakalanması için enerji depolama cihazları giderek daha önemli hale gelmektedir [2].

Elektrik enerjisinin bir güç kaynağından alınarak daha sonra tekrar elektrik enerjisine dönüştürülmek üzere saklanabilecek bir forma dönüştürülmesi, elektrik enerjisi depolama olarak bilinir [3]. Daha büyük miktarlarda enerji toplandığı için, bataryalar özellikle taşınabilir elektronik ekipmanlar için enerji depolama sistemleri olarak kullanılır [4]. Bataryaların elektrik performansı, enerji ve güç yoğunluğu, güvenliği ve üretim maliyetleri açısından hızlı ve yoğun bir gelişimi vardır. Batarya bilimi ve araştırma-geliştirme alanındaki tüm ilerlemelere rağmen, taşınabilir elektronik, güç araçları ve ulaşımın gereksinimlerini karşılamak için yeni malzemelerin geliştirilmesi hala gerekmektedir. Li-iyon bataryalarının genel geçerliğini etkileyen üç temel faktör performansı, maliyeti ve enerji depolama dayanıklılığıdır.



Şekil 1.1. Küresel enerji depolama toplam kurulum kapasitesi tahmini [5].

2019 yılında Bloomberg New Energy Finance tarafından yayınlanan bir rapora göre, 2018 yılında 17 GWs olan sabit enerji depolama kapasitesi 2025 yılında yaklaşık 200 GW, 2040 yılında 1095 GW/2850 GWs'a ulaşması bekleniyor. Yukarıdaki grafik, bölgelere göre talep oranlarını göstermektedir. Savunma sanayi, el telsizleri gibi birçok elektronik sistemde bataryalar kullanılmaktadır. Bu bataryalar genellikle NiCd ya da NiMH'den yapılmıştır çünkü en soğuk çatışma ortamlarına uygundurlar. Li-iyon bataryalar ise enerji yoğunluklarının yüksek olması, daha az bakım gerektirmesi ve raf ömrünün uzun olması nedeniyle savunma sanayi için idealdir. Ek olarak, haberleşme dışında farklı askeri sistemler için pil kullanıldığı düşünüldüğünde, ülkemiz savunma sanayisinin yıllık batarya talebinin 20 MWs'den 30 MWs'a kadar değişebileceği tahmin ediliyor [5].

Tablo 1.1. Türkiye'nin toplam Batarya talep tahmini [5].

SEKTÖR	Yıllık Tahmini Batarya Talebi @2025
TOGG	Yaklaşık 6 GWs
Otomotiv	5 – 10 GWs
Yenilenebilir Enerji	1 GWs
Bilişim Teknolojileri	75 MWs (kurşun asit)
Savunma Sanayi	20 MWs ile 30 MWs

1.2 Hedefler

Bu tez çalışmasının amacı, ortam sıcaklığında iyileştirilmiş $\sim 10^{-3}$ Scm⁻¹ iyonik iletkenliğe sahip, 25 µm olarak optimize edilmiş kalınlığa sahip, UV ışığıyla kürlenebilen PUA-PUMA bazlı polimer jel elektrolitler geliştirmek, bu JPE'leri kullanarak yeni Li-iyon pillerin prototiplerini imal etmek ve bunları kullanan elektrolitlerin ve pil prototiplerinin performansını değerlendirmektir.

2. TEORİ

2.1. Şarj Edilebilir Lityum Piller Hakkında Genel Görüşler

2.1.1. Lityum iyon pillerin şarj ve deşarj prensipleri ve reaksiyonları

Temel olarak bir pil, kimyasal enerjiyi elektriğe dönüştüren elektrokimyasal bir sistemdir. Piller genellikle birincil ve ikincil hücreler olarak iki kategoriye ayrılır. Buna göre, tekrar şarj edilemeyen piller veya birincil hücreler, geri dönüşümsüz deşarj reaksiyonlarına sahiptir ve tek kullanımdan sonra atılmaları gerekir. İkincil piller (tekrar şarj edilebilen piller) ise deşarj reaksiyonu tersine çevrilebilir yani her deşarj döngüsünden sonra pil malzemesi başlangıç konumuna geri dönebilir. Şekil 2.1, seyahat eden iyonların elektrotların atomik yapısında enerjinin nasıl korunacağına dair genel bir yaklaşımı göstermektedir ve daha sonra hareketli elektronlar şeklinde akım toplayıcılara iletilir. Bir batarya, üç temel bileşenle karakterize edilir: katot, anot ve ayırıcı / elektrolit. Deşarj sürecinde, elektroni bırakan elektrot anot olarak adlandırılırken, elektroni alan elektrot katot olarak adlandırılır. Elektrokimyasal hücrede iyon akışı şarj işlemi boyunca ve dış devrede elektron akışı deşarj işlemi boyunca, taşınabilir kullanımlarda tekrar şarj edilebilir pillerin uygunluğunu etkiler [6].

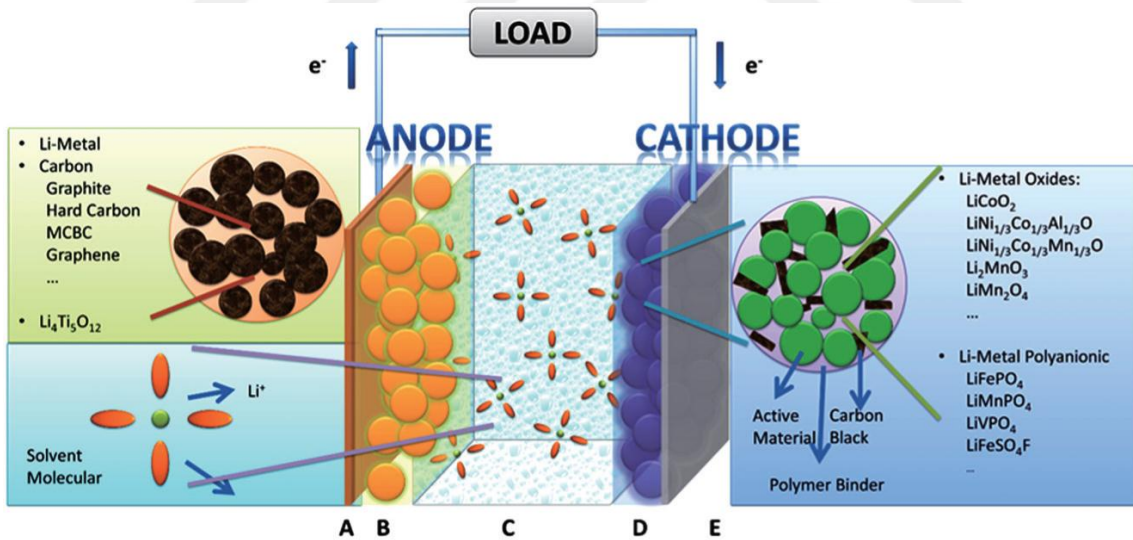
Tablo 2.1. Lityum iyon pil sisteminde kullanılan genel terimler ve açıklamaları [7].

Terimler	Açıklamalar
Pozitif elektrot/Katot	Negatif elektrottan daha yüksek redoks potansiyeline sahip bir elektrot.
Negatif elektrot/Anot	Pozitif elektrottan daha düşük redoks potansiyeline sahip bir elektrot.
Açık devre voltajı	Pilde yük olmadan katot ve anot arasındaki gerilim.
Çalışma Voltajı	Kapalı devre gerilimi olarak da adlandırılır. Pilde bir yük olduğunda katot ile anot arasındaki voltaj.
Deşarj	Elektronların negatif elektrot tarafından serbest bırakıldığı ve dış devre aracılığıyla pozitif elektrotun içine düştüğü bir süreç. Kimyasal enerji redoks reaksiyonu ile elektrik enerjisine dönüştürülür.
Deşarj Kapasitesi	Bir pilin boşalması sırasında aktarılan elektronların sayısı. 1 Ah boşaltma kapasitesi 3600 C'ye eşittir.
Deşarj oranı/C oranı	Bir pilin maksimum kapasitesine göre boşalma hızının bir ölçüsüdür. 1 C oranı, deşarj akımının tüm pili 1 saat içinde

Terimler	Açıklamalar
	boşaltacağı anlamına gelir. 1/10 C oranı, pilin tamamını 10 saatte boşaltmayı temsil eder.
İç direnç	Pilin diğer bileşenlerinden kaynaklanan direnç de dahil olmak üzere iki elektrot arasındaki toplam direnç.
Döngü ömrü/döngü	Pil önemli ölçüde enerji kaybedene veya güç sağladığı cihazın işlevini artık sürdüremeyecek duruma gelene kadar döngü sayısı (şarj ve deşarj).
Dahili kısa devre	Negatif elektrotun pozitif elektrot ile herhangi bir engel olmaksızın doğrudan teması.
Şarj	Elektronların dış devre boyunca katot tarafından anot tarafına hareketi.
Sabit gerilim şarjı	Pilin şarj durumu ne olursa olsun, şarj işlemi sırasında pilin aynı giriş voltajında sabit voltajlı bir şarj cihazı tutulur. Voltaj belirtilen voltaja ulaştığında bu işlem sona erer.
Sabit akım şarjı	Sabit akım şarj cihazı, pilin şarj durumundan bağımsız olarak şarj sırasında pile aynı akım girişinde tutulur. Akım belirlenen ampere geldiğinde bu işlem sonlandırılır.
Kapasite yoğunluğu	Kütle, alan, hacim veya bir pilin deşarj kapasitesi. Birim genellikle santimetre kare başına miliamper-saat veya gram başına miliamper-saattir (mA h/cm^2 , mA h/g).
Enerji yoğunluğu	Birim hacim veya kütle başına nominal pil enerjisi. Özgül enerji yoğunluğu, pil kimyasının ve ambalajının bir özelliğidir.
Coulomb verimliliği	Bu, pilden çekilen toplam şarjın, tam bir döngü boyunca pile konulan toplam şarja oranıdır (%).
Güç verimliliği	Bu, pil enerji tüketimi ile karşılaştırıldığında tüm devre bileşenleri tarafından harcanan enerjinin oranıdır (yüzde olarak ifade edilir).
Güç Yoğunluğu	Bir pilin hacmi veya kütlesi başına deşarj enerjisi. Birim genellikle litre başına watt veya gram başına watt'tır. Özgül güç yoğunluğu, pil kimyasının ve ambalajının bir özelliğidir.
Spesifik Kapasite	Birim ağırlık başına tersinir olarak depolanabilen yük miktarı (mA h/g).

Elektrolit, elektrotlar arasında iyonik temas sağlayarak hücre içindeki redoks işlemlerinin tamamlanmasına yardımcı olur [8]. Lityum-iyon batarya alanında anot, katot ve elektrolit malzemelerinde elektronik iletkenlikler ve iyonik difüzyonlar üzerindeki iyileştirmeler devam etmektedir [9]. Tüm pil uygulamalarında, şarj/deşarj döngüsünün kulombik verimliliği, güvenlik risklerine karşı bağışıklık, nominal voltaj penceresi, zaman ve döngü dayanıklılığı önemli faktörlerdir. Buna göre, depolama sisteminin ağırlığı ve boyutu, hem pilin zaman hem de döngü dayanıklılığını belirleyebileceği için kritik bir rol oynar.

Şarj vedeşarj sürecinde elektrokimyasal bir hücrede, Li iyonları, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi anot ve katot arasındaki elektrolit üzerinden aktarılırken iki elektrotta yükseltgenme ve indirgenme gerçekleşir. Anot ve katotta gerçekleşen bu redoks reaksiyonları sırasında, kimyasal enerjinin dönüşümü yoluyla elektrik enerjisi üretilir. Genel olarak, anotta meydana gelen reaksiyonlar katotta meydana gelen reaksiyonlardan daha düşük potansiyellerde gerçekleştiği için, negatif ve pozitif elektrot terimleri de sırasıyla kullanılır [10].



Şekil 2.1. Olası anot, katot malzemelerini gösteren lityum-iyon pil şeması [11].

Bir Li-iyon şarj edilebilir pil, şarj vedeşarj sırasında lityum iyonlarının elektrolit yoluyla anot ve katot arasında iki yönlü hareketi meydana geldiğinden "salınımlı" pil olarak da bilinir. Her iki elektrot da lityum iyonlarının içeri ve dışarı hareket etmesine izin verir.

Ekleme veya interkalasyon sırasında, iyonlar elektrot içine hareket ederken, ters işlem, ekstraksiyon veya deinterkalasyon sırasında, iyonlar elektrottan geri çıkar [11]. Lityum iyonları ayrıca faz oluşumu ve dönüşüm reaksiyonlarının bir sonucu olarak elektrotlarda birikebilir.

Tablo 2.2. Birincil ve ikincil piller arasındaki temel farklar [12].

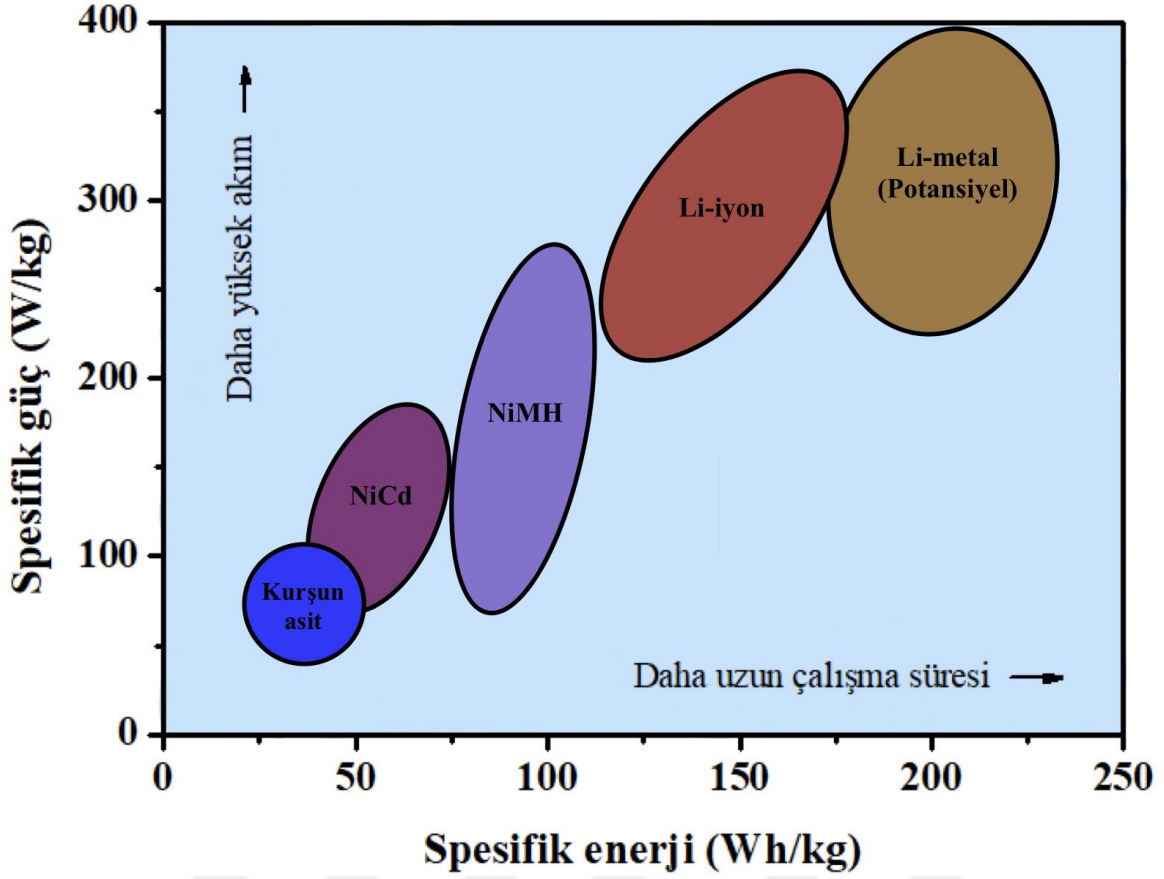
Tür	Maliyet Etkinliği	Performans	Güvenlik Ve Çevresel Etkiler	Uygulamalar
Birincil	Birincil piller daha ucuzdur ancak her deşarjdan sonra atılmaları gerekir.	Daha yüksek enerji yoğunluğu, başlangıç voltajı ve kapasitesi.	Toksik atıkların ve minerallerin ve çoğunlukla şarj edilemeyen, geri dönüştürülemeyen hücrelerin üretilmesi.	Saatler, fenerler, oyuncaklar, askeri cihazlar.
İkincil	Şarj edilebilir.	Enerji takviyesi açısından önemli ölçüde daha uzun kullanım ömrü ile telafi edilen daha düşük enerji yoğunluğu, başlangıç voltajı ve kapasitesi.	Neredeyse tehlikesiz atıklar ancak Lityum ve Kurşun gibi ağır metallerin geri dönüştürülmesi gerekir.	Taşınabilir elektronik, elektrikli araçlar, arabaların çalıştırılması ve ateşlenmesi, acil durum güç kaynakları vb.

Tablo 2.3. Birincil ve ikincil pil türlerinin örnekleri [12].

Birincil	İkincil
Alkalin pil	Akış pili
Çinko-karbon pil	Yakıt hücresi
Atom pili	Lityum-hava pili
Erimiş tuz pili	Lityum-iyon pil
Cıva pili	Magnezyum-iyon pili
Clark pil	Sodyum-iyon pili
Daniel hücresi	Sodyum/Lityum-Sülfür Pili

Tablo 2.3'te listelenen tüm türler arasında şarj edilebilir piller için en popüler türler lityum bazlı, nikel bazlı ve kurşun bazlı pillerdir ve her birinin katkısı Şekil 2.2'de kendi güçlerine karşı spesifik enerjilerine göre açıklanmaktadır.

Yeniden şarj edilebilir lityum iyon piller, Tablo 2.4'te gösterilen diğer alkali metallerle karşılaştırıldığında yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle taşınabilir cihazlar için en uygun pil tipini temsil etmektedir. Ancak, elektrot ve elektrolitteki ilgili elementlerin seçiciliği, pil kullanıcılarının en önemli endişelerinden biri olan zaman ölçeğini belirlemek için tartışmalı bir konudur. Bir bataryanın tam kapasiteye şarj veya deşarj olması saniyeler, dakikalar, saatler veya günler sürebilir.



Şekil 2.2. İkincil pillerin özgül güçlerine ve özgül enerjilerine göre katkısı [13].

Tablo 2.4. Alkali metallerinin oksidasyon enerjileri. Lityum, her bir elektron için en yüksek potansiyele ve enerjiye sahiptir [14].

Alkali metallerin oksidasyon enerjileri			
Alkali Metal		$E^0_{\text{oksidasyon}}$ (V vs. SHE)	ΔG^0 (kJ/mol)
Li	$\rightarrow \text{Li}^+ + e^-$	3.04	293.3
Na	$\rightarrow \text{Na}^+ + e^-$	2.71	261.5
K	$\rightarrow \text{K}^+ + e^-$	2.93	282.7
Rb	$\rightarrow \text{Rb}^+ + e^-$	2.98	287.5
Cs	$\rightarrow \text{Cs}^+ + e^-$	3.03	292.0
Fr	$\rightarrow \text{Fr}^+ + e^-$	2.90	279.0

*potansiyeller standart hidrojen elektroduna karşıdır (SHE).

Bu konular tartışılırken, endüstri bir kez daha hammadde toksisitesi, düşük enerji yoğunluğu, sıcaklık bağımlılığı ve öz-deşarj özelliklerinin hücre gelişmelerini o kadar etkilemediği yeni nesil şarj edilebilir piller geliştirmek için yol açtı. En umut verici prototip 1991 yılında Asahi Kasei ve Sony tarafından ilk ticari lityum iyon pili olarak piyasaya sürülen şarj edilebilir lityum bazlı pillerdi. Lityum iyon pilleri, elektrolit olarak lityum tuzu ve ilgili çözeltilerin aprotik bir karışımının olduğu sulu olmayan bir ortam sağlar. Ayrıca, kobalt gibi diğer geçiş metal oksitlerinin lityum katot malzemesi yapısına dahil edilmesi, bir lityum pilini ve bir lityum iyon pilini ayırt etmenin bir yolu olarak dikkate alınmalıdır [12]. Tablo 2.5, lityum iyon pillerin avantajlarını ve dezavantajlarını özetlemektedir.

Tablo 2.5. Lityum iyon pillerin bazı avantajları ve dezavantajları [15].

Avantajlar	Dezavantajlar
Birim ağırlık başına yüksek özgül enerji.	Hücre gerilirse termal kaçak; koruma devresi gerekli.
Yüksek özgül kapasite, döngü dayanıklılığı ve kulombik verimlilik.	Çok yüksek veya çok düşük sıcaklıklarda bozulur; 0-45°C'de en iyi performans.
Minimum bozulma ile uzun ömürlü döngü; kolay bakım.	Pahalı üretim süreci; yaklaşık %40 NiCd.
Çok düşük kendi kendine deşarj oranı.	Büyük miktarların taşınması güvenlik düzenlemelerine tabidir.
Diğer ikincil pillere göre daha basit şarj ve deşarj işlemi	Elektrot ve elektrolit malzemesi sürekli bir trendle değişiyor.

Temel olarak, lityum iyon pilleri için negatif elektrot olarak karbon bileşikleri kullanılır, organik çözeltilerde çözünmüş lityum tuzu elektrolit görevi görür ve lityumlu metal oksit katot olarak kullanılır. Elektrolit ve elektrot malzemesi seçimine bağlı olarak, pilin enerji yoğunluğu, voltajı, şarj kapasitesi, ömrü ve çevrim dayanıklılığı önemli bir şekilde değişebilir. İkincil piller, birincil pillere göre tekrar şarj edilebilir doğalarıyla haklı çıkarılabilirler. Ancak Tablo 2.2, bu iki tür arasındaki temel farklılıkları ve her kategorinin bazı örneklerini vurgulamaktadır.

Farklı türler arasında karşılaştırma aracı olarak pillerin özelliklerini belirleyen değişkenler bulunmaktadır. Bu anlamda, kullanıcılar hangi pil türünün taleplerine en uygun olduğuna karar verebilirler. Örneğin, bir pil aynı anda yüksek özgül güce ve enerjiye sahip olamaz, bu da üreticilerin pil üretimlerini buna göre sınıflandırmaları gerektiği anlamına gelir [16].

Genellikle, bir pil yapısı elektriksel olarak yalıtkan bir gözenekli membranla ayrılmış iki elektrot barındırır. Elektrotlar zıt kimyasal potansiyellere sahiptir ve elektrolit içindeki çözünür iyonlar, iyonik olarak iletken bir membran aracılığıyla bir elektrottan diğerine geçer. Daha önce tartışıldığı gibi, yeniden şarj edilebilir/ikincil pillere vurgu yapılmasının temel nedenleri; taşınabilir uygulamalar ve çevre dostu enerji üretimidir. Bu iddia edilirken, daha az güvenlik sorunu olan daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayan hafif piller bizim ilgi alanımızdadır. Ek olarak, yeniden şarj edilebilir piller elektrikli ve hibrit araçlarda geniş çapta kullanılmaktadır. Elektrikli araçlara yönelik ilgi, dünya genelindeki petrol krizi ile doğrudan ilgilidir. Fosil yakıtların sürekli artan fiyatları ve sera gazı emisyonlarına ilişkin endişeler, benzin hazırlığına tabi tutulan endüstriyel adımlarla birlikte, elektrikli araçların yaygınlaşması gerekliliğine yol açmıştır.

Lityum iyon pillerin hala güvenlik sorunlarıyla karşı karşıya olduğu belirtilmelidir. Araştırmacılar yıllar boyunca enerji yoğunluğunda, döngü ve zaman dayanıklılığında önemli gelişmeler elde etmeye çalışırken, aşırı şarj, aşırı ısınma veya dahili kısa devre nedeniyle ani patlamalar veya yangınlar gibi güvenlik sorunları hala çözülememiştir. Elektrolitin fiziksel ve kimyasal yapıları ile elektrotların ara yüz özellikleri, güvenlik sorunlarında en önemli rolü oynamaktadır.

Yüksek batarya döngülerinde sızıntı ve ateşlenme dezavantajlarına sahip organik çözücüler, jel veya katı muadilleriyle değiştirilmeye eğilimlidir. Benzer şekilde, elektrolit ve elektrot ara yüzlerinin temas noktalarının bulunduğu yerlerde ara yüz özelliklerini değiştirmek için birkaç yöntem vardır [17]. Şekil 2.3 Boeing 787-Dreamliner lityum iyon pillerinin patlamasını göstermektedir.



Şekil 2.3. Boeing 787-Dreamliner lityum iyon pil patlaması [18].

2.2 Lityum iyon Pilin Temel Bileşenleri

Bir bataryanın üç ana parçası anot, elektrolit (separatör) ve katottur. Katot, dış elektronun elektrik devresine yerleştirildiği pozitif elektrottur ve deşarj sırasında indirgeme gerçekleşirken, negatif elektrotta şarj işlemi sırasında daha önce indirgenmiş olan anot yüzeyindeki elektronu verir. Elektrotlar arasındaki ayrım, elektrolit olarak adlandırılan iyon iletken gözenekli yapı aracılığıyla gerçekleşir [19, 20].

2.2.1. ANOT

Anot, oksidatif kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği elektrottur ve elektronları harici devreye verir. Bataryalarda, bu anodu negatif bir elektrot yapar. Bugünün Li-iyon pillerinde en yaygın olarak kullanılan negatif elektrot malzemesi grafit karbon, yani bir tabakalı malzemedir [21]. Grafit, karbon nanotüpler, grafen ve süper karbon gibi karbonlu malzemeler, lityum iyon pillerinde anot malzemesi için en çok tercih edilen seçenekler arasındadır [22, 23].

Bununla birlikte, bu malzemeler hala zayıf mekanik özelliklere ve nispeten düşük teorik kütle kapasitesine sahiptir [24]. Yeni elektrot malzemeleri geliştirmek için birçok araştırma yapılmıştır ve bu, Li-iyon pillerinin gelecek nesilleri için yüksek güç, büyük kapasite, yüksek hız yeteneği ve güvenlik sağlamayı amaçlamaktadır. Eğer böyle bir elektrot, bir ayırıcı (separatör), bağlayıcılar, iletken katkı maddeleri veya akım toplayıcılarına olan ihtiyacı azaltmak için uygun bir yapı/malzeme tasarımı ile ilişkilendirilirse, genel batarya enerji yoğunluğu artırılabilir.

Son zamanlarda, silikon ve kalay, Li-iyon sistemler için daha yüksek teorik kapasiteli anot malzemeleri olarak bildirildi. Si ve SnO₂ anot malzemeleri çok yüksek teorik kütle veya hacimsel kapasiteler sunabilirler ancak ilk döngü deşarjında ciddi geri dönüşsüz kapasite kaybına uğrarlar [25, 26]. Bu nedenle, Li-iyon pillerde grafit için diğer olası alternatifleri aramaya devam etmek gerekmektedir. Tablo 2.6, Lityum iyon piller için anot malzemelerinin elektrokimyasal karşılaştırmasını göstermektedir [27].

Tablo 2.6. Lityum iyon piller için anot malzemelerinin elektrokimyasal karşılaştırması [27].

Materyal	Voltaj aralığı ve lityum, V	Teorik özgül kapasite, Ah/g	Yorumlar
Li metal	0.0	3.86	→ Lityum folyolar kolayca temin edilebilir.
LiAl	0.3	0.8	→ Genellikle kırılgan folyolar işlenmesi zor.
Li _{0,5} C ₆ (kok)	0.0 – 1.3	0.185	} Lityum-iyon hücreler için kullanılır.
LiC ₆ (MCMB (b), veya grafit)	0.0 – 0.1	0.372 (a)	
LiWO ₂	0.3 – 1.4	0.12	} Lityum iyon hücreleri için olası kullanım.
LiMoO ₂	0.8 – 1.4	0.199	
LiTiS _{0,0}	1.5 – 2.7	0.266	

(a) sadece karbon ağırlığına göre.

(b) mezokarbon mikrobuncukları.

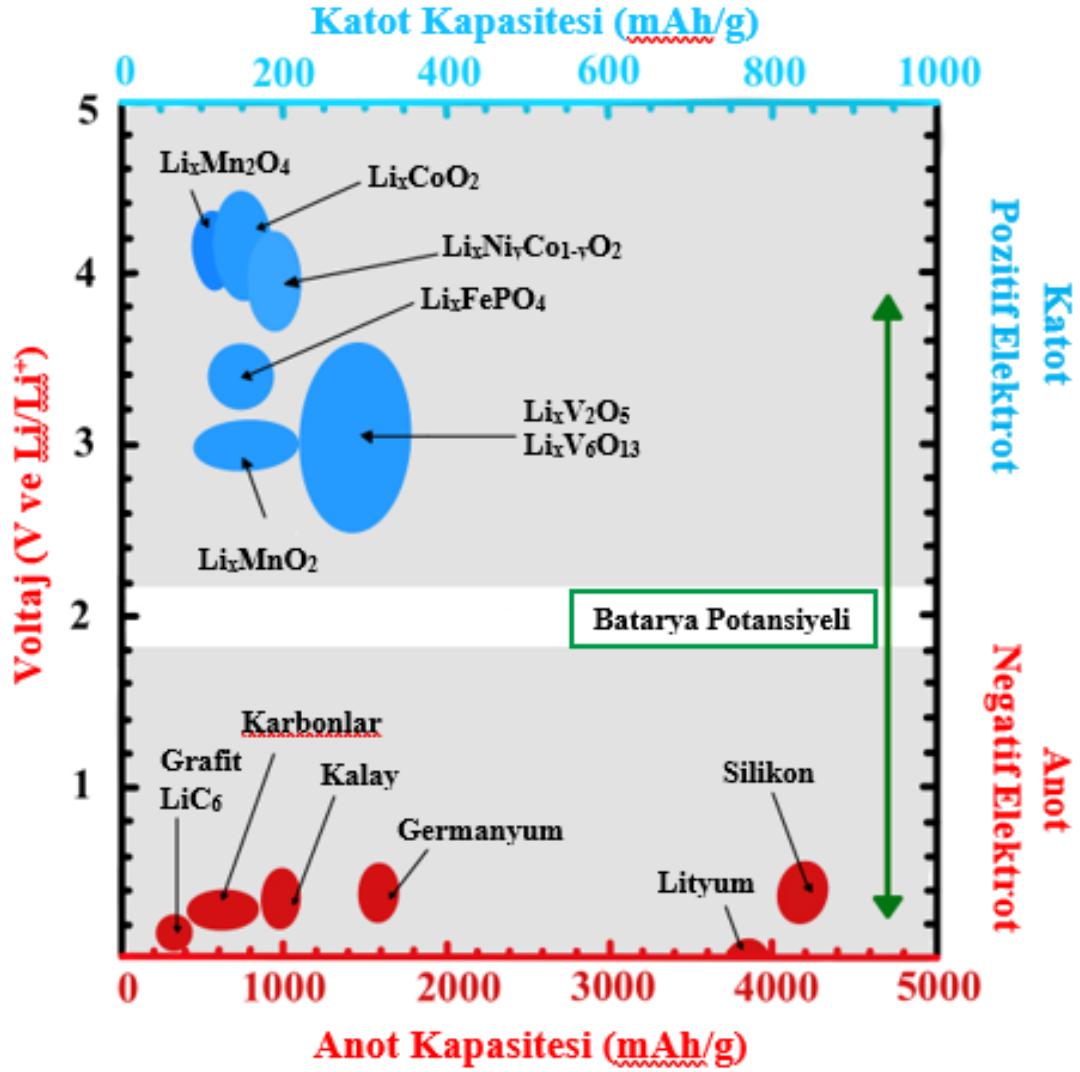
2.2.2. KATOT

Bir pilin katodu, harici devreden elektron alır ve elektrokimyasal tepkime sırasında indirgenir, pozitif elektrottur. Yeniden şarj edilebilir bir lityum iyon pilindeki pozitif elektrot malzemelerinin başarıyla kullanılabilmesi için bazı önemli gereksinimleri karşılaması gerekir [28]: malzeme hızlı bir şekilde indirgenebilir/oksitlenebilir bir element içermelidir; örneğin bir geçiş metali; malzeme, lityum iyonu ile geri dönüşümlü bir şekilde, hem şarj hem deşarj sırasında çok hızlı ve yüksek pozitif potansiyellerde reaksiyona girmelidir. Bir lityum iyon hücresi deşarj durumunda monte edilmelidir; bu nedenle, katot hücre montajını kolaylaştırmak için hava stabil lityumlu aralama bileşiklerini kullanarak lityum kaynağı olarak hareket etmelidir.

İdeal bir katodun özellikleri arasında kolayca geri dönüşümlü reaksiyonlar, şarj-deşarj işlemi sırasında az bağlanma ve yapısal değişiklikler yer alır [29]. Genellikle, interkalasyon bileşikleri, özellikle lityumlu geçiş metal oksitleri, lityum iyon hücrelerinde kullanılır. Bir interkalasyon bileşiği, dış kaynaklardan katyonlar ve elektronlarla etkileşime girerek, başlangıçtaki bileşiğin yapısal unsurlarını koruyan yeni bir bileşik oluşturabilir. Lityum iyonları, deşarj sırasında ana yapıya eklenebilen ve ana yapıdan nispeten az yapısal değişiklikle çıkarılabilen konuk türleri olarak hareket eder [30]. Son zamanlarda, olivin (LiFePO_4) gibi geçiş metal fosfatları ve vanadyum gibi diğer lityum geçiş metal fosfatları, katot malzemesi olarak mümkün adaylar olarak gösterildi [31]. En yaygın katot malzemeleri Tablo 2.7’de özetlenmiştir [32].

Tablo 2.7. Çeşitli katot malzemelerinin elektrokimyasal parametreleri [32].

Katot	LiFePO_4	$\text{LiFePO}_4 + 5\% \text{C}$	LiMn_2O_4	LiCoO_2
Yoğunluk / gcm^{-3}	3.60	3.48	4.31	5.10
Potansiyel / V	3.50	3.50	4.05	3.90
Spesifik Kapasite / mAh g^{-1}	169	159	148	274
Spesifik Enerji / Wh g^{-1}	0.59	0.56	0.56	0.98



Şekil 2.4. Lityum iyon piller için alternatif anot/katot malzemesinin potansiyeline karşı kapasitesi [34].

Kristalin metal oksitler sıkça katot malzemeleri olarak kullanılmıştır. Katot malzemesi, şarj işlemi sırasında lityum iyonlarını yapısına alabilen ve serbest bırakabilen özellikte olmalıdır. Daha yüksek döngüler elde etmek için, birçok malzeme ayrışma/bileşim işlemleri için stabil bir kristal yapıya sahip olmalıdır. Bu stabilite, şarj işlemi sırasında katot malzemeden çıkarılabilecek maksimum miktarda lityum hedeflendiğinde daha zorlu hale gelir [33]. Şekil 2.4, potansiyel vs. özgül kapasite ilişkisine dayalı bazı alternatif anot/katot elektrotlarını içermektedir. Tablo 2.7 ve 2.8, çeşitli tiplerde anot ve katot malzemelerinin elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırmasını göstermektedir.

Tablo 2.8. Lityum iyon piller için uyumlu anot ve katot elektrotları [35].

Uygulama	Pozitif Elektrot	Negatif Elektrot	Notlar
Yüksek Enerji	LiCoO ₂ (L)	Grafit, Si, SnO _x	M = Mn, Al, Cr
	LiNi _y Co ₂ M _{1-y-z} O ₂ (L)	CoO _x , FeO _x , CuO _x ,	“LMO” adlı
	LiMn ₂ O ₄ (S)	NiO _x , vs.	
Yüksek Güç	LiMn _{2-y} Al _y O ₄₊₆ (S)	Sert karbon, grafit	“NMC adlı
	LiNi _y Mn _y CO _{2-y} O ₂ (L)		
	LiFePO ₄ (O)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (S)	“LFP//LTO” hücre
Uzun Döngü Ömrü	LiMn _{2-y} Al _y O ₄₊₆ (S)	Grafit	“LFP” adlı
	LiFePO ₄ (O)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (S)	
	LiFe _{1-y} Mn _y PO ₄ (O)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (S)	

2.2.3. ELEKTROLİT

Elektrolit, bir bataryada iki önemli role sahiptir: elektrotları ayırma ve elektrotlar arasında lityum iyonlarını geçirme. Elektrolit, bataryanın elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için önemli bir faktör olarak kabul edilir. Bu özellikler arasında akım yoğunluğu, şarj/deşarj kapasitesi ve güvenlik yer alır. Elektrolit malzemesinin türüne bakılmaksızın, aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekmektedir.

- ✓ Kabul edilebilir elektrokimyasal pencere, elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzde minimum miktarda yan reaksiyona izin veren bir yapıdır.
- ✓ Yüksek iyon iletimi: Düşük hacim direnci ile lityum iyonlarının kolay geçişini sağlayan bir özellik.
- ✓ Yüksek mekanik stabilite: Güvenlik ve üretim kolaylığı için önemli olan yüksek dayanıklılık.
- ✓ Toksisite yokluğu: Ortamda ve elektrot malzemesinde minimum reaktivite ve toksik madde içermeme.
- ✓ Maliyet etkinliği: Ekonomik açıdan verimli bir seçenek.
- ✓ Güvenlik: Lityum dendrit tabakası oluşumunu minimuma indirme ve yüksek parlama noktası ile ilgili riskleri azaltma.
- ✓ Yüksek termal stabilite: Yüksek parlama noktası ve düşük sıcaklıklarda donma noktası özelliği.

Lityum iyon pillerde dört tip elektrolit kullanılmıştır:

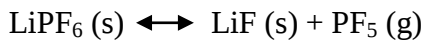
- Sıvı elektrolitler
- Jel polimer elektrolitler
- Katı polimer elektrolitler
- Seramik elektrolitler

Ancak sıvı elektrolitler genellikle birçok nedenden dolayı yaygın kullanılır ve ticarileştirilir. Bir sıvı elektrolitin ana özelliklerinden biri, sağlayabilecekleri iyi performans ve jel veya katı malzemelere göre üretim kolaylığıdır.

Sıvı elektrolit çoğunlukla LiClO_4 , LiBF_6 , LiPF_6 ve $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{CF}_5)_3]$ gibi lityum tuzlarıyla karıştırılmış bir organik alkil karbonattır. Başlangıçta, LiClO_4 en yaygın lityum tuzuydu, daha sonra oldukça oksidatif ClO_4^- iyonlarının neden olduğu bazı tehlikeler nedeniyle yerini LiPF_6 aldı. En yaygın olarak kullanılanlardan LiPF_6 , ortam sıcaklığında olağanüstü özelliklere sahiptir [36]. LiPF_6 , gelişmiş güvenlik ve iyonik iletkenlik sağlar, ancak düşük sıcaklıklarda termal kararlılığını kaybedebilir, böylece bozunabilir.

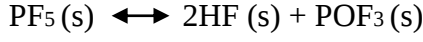
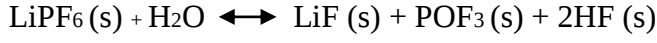
Bununla birlikte, bazı durumlarda çok güvensiz olabilir. PF_5 üreterek 80°C 'de bozunmasına neden olan termal dengesizlik büyük bir endişe kaynağıdır [37]. Bu gaz çok reaktiftir ve nem veya su varlığında daha reaktif olan HF ve POF_3 oluşturur. Bu reaksiyonlar genellikle pili bozarak yangına veya patlamaya yol açar [37-39].

LiPF_6 'nın bozunması aşağıdaki denklemle gerçekleşir.



$\text{PF}_5 (\text{g})$ çok reaktif bir Lewis asidi gazıdır ve çözücü ile reaksiyona girerek hücre içindeki basıncı artırabilir. LiPF_6 , H_2O 'ya karşı oldukça reaktiftir ve bakım için nemsiz bir ortama ihtiyaç duyar.

Aşağıdaki denklem, LiPF₆'nın H₂O moleküllerine reaktivitesini ifade eder:



Tuz olarak LiPF₆ kullanan bir lityum iyon pili üretmek için tüm deneysel prosedürler, nemin neden olduğu yan reaksiyonları en aza indirmek için inert bir ortama ihtiyaç duyar. LiF, elektrotlar üzerinde birikecek ve EIS tabakası oluşumuna katkıda bulunacak olan iletken olmayan bir tuzdur. Tablo 2.9, lityum iyon piller için -40° C ila 80° C aralığında çeşitli tipik lityum tuzlarını, yaygın olarak kullanılan solventleri ve iletkenlikleri göstermektedir.

Tablo 2.9. Lityum iyon piller için -40° C ila 80° C sıcaklık aralığında yaygın olarak kullanılan solventler ve iletkenlikleri olan tipik lityum tuzlarının türleri [40].

Tuz	Çözücüler	Çözücü, Hacim %	Sıcaklığa (°C) göre iletkenlikler, mS/cm						
			-40	-20	0	20	40	60	80
LiPF ₆	EC/PC	50/50	0.23	1.36	3.45	6.56	10.34	14.63	19.35
	2-MeTHF/EC/PC	75/12,5/12,5	2.43	4.46	6.75	9.24	11.64	14.00	16.22
	EC/DMC	33/67	-	1.2	5.0	10.0	-	20.0	-
	EC/DEC	33/67	-	2.5	4.4	7.0	9.7	12.9	-
	EC/DME	33/67	-	8.0	13.6	18.1	25.2	31.9	-
LiBF ₆	EC/PC	50/50	0.19	1.11	2.41	4.25	6.27	8.51	10.79
	2-MeTHF/EC/PC	75/12,5/12,5	-	0.38	0.92	1.64	2.53	3.43	4.29
	EC/DMC	33/67	-	1.3	3.5	4.9	6.4	7.8	-
	EC/DEC	33/67	-	1.2	2.0	3.2	4.4	5.5	-
	EC/DME	33/67	-	6.7	9.9	12.7	15.6	18.5	-
LiClO ₄	EC/DMC	33/67	-	1.0	5.7	8.4	11.0	13.9	-
	EC/DEC	33/67	-	1.8	3.5	5.2	7.3	9.4	-
	EC/DME	33/67	-	4	12.3	6.5	0.3	3.9	-

Çözücülerin bol olması ve en yaygın lityum tuzu olan LiPF_6 için umut verici bir çözünürlüğe sahip olması gerekir. LiPF_6 su ile reaksiyona girdiği için susuz da olmalıdırlar. Organik alkil karbonatlar uygun performans ve güvenlik sunar [41, 42]. En sık kullanılan karbonat çözücüler, bu çözücülerin bir karışımıdır: etilen karbonat (EC), etil metil karbonat (EMC), dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC), etil metil karbonat (EMC) veya propilen karbonat (PC). Büyük parlama noktası ve dielektrik sabiti, uygulanabilir bir çözücünün iki önemli özelliğidir. Etilen karbonat (EC) veya propilen karbonat (PC) bazlı çözücülerin seçimi, fonksiyonel gruplarının kimyasal yapısı ile ilişkilidir.

Polimer elektrolitler normal ortam sıcaklığında düşük iyonik iletkenliğe sahip olmasına rağmen, lityum iyon pillerde polimer elektrolit kullanımı birçok önemli avantaj sağlar. Bu avantajlar arasında geliştirilmiş güvenlik, daha yüksek esneklik, düşük üretim maliyeti (ayırıcının ortadan kalkması nedeniyle), azaltılmış yan reaksiyonlar (SEI katmanı oluşumu gibi) ve kabul edilebilir enerji ve güç yoğunluğu bulunur. Bir çözüm olarak, polimer matrisindeki amorf bölgelerin geliştirilmesiyle bu eksiklik giderilebilir. Amorf bölgeleri artırmak için polimer zincirlerini düzgünleştiren ve iyon hareketi için kolay yollar oluşturan plastikleştiriciler gibi alternatif yöntemler bulunmaktadır. Başka bir alternatif ise nano boyutlu seramik dolgu maddeleri ekleyerek, Lewis asit-baz reaksiyonlarının lityum iyonlarının ayrışma hızına yardımcı olduğu bir kompozit jel/katı polimer elektrolit üretmektir.

Polimer elektrolitler, üç farklı kategoriye ayrılabilir.

- İlk olarak, katı polimer elektrolit (KPE), bir ayırıcı, çözücü ve tuz konakçısı olarak hareket edebilen bir yapıya sahiptir.
- Jel polimer elektrolit (JPE) ise sıvı elektrolitin katı bir polimer matrisine dahil edildiği yarı sıvı, yarı katı bir yapıya dayanır. JPE'nin ana polimeri iletkenlik veya iyonların çözünmesine katkıda bulunmaz.
- Kompozit jel/katı polimer elektrolit de benzer özelliklere sahiptir, ancak burada nano-boyutlu seramik dolgu maddeleri polimer matris içinde dağılmıştır. Elektrolit oluşturan tuzlar, çözücüler ve katkı maddeleri kullanılır. Tuzlar, lityum iyonlarının akışı için bir yol sağlar, çözücüler tuzları çözer ve katkı maddeleri özel işlevler için çok küçük miktarlarda eklenir. Li-iyon pillerde farklı türde elektrolitler kullanılabilir.

Polimer elektrolitler, sıvı elektrolitlere olası bir alternatif olarak önerilmiştir. Öte yandan, diğer sıvı olmayan elektrolitler arasında, daha yüksek iyonik iletkenler ve mekanik olarak esnek olma avantajlarına sahiptirler. Polimer elektrolitler, benzersiz mekanik özelliklerinden dolayı farklı uygulamalarda kullanılabilir.

2.3. POLİMER ELEKTROLİTLER

2.3.1. Katı Polimer Elektrolit

Yüksek iyonik iletkenliğe, geniş bir elektrokimyasal pencereye ve her iki elektrotta da yüksek stabiliteye sahip güvenli elektrolitlerin geliştirilmesi, günümüzde Li-iyon piller alanındaki en önemli ihtiyaçlardan biridir. Katı polimer elektrolitler (KPE'ler), lityum tuzlarının polimer matrislere dahil edilmesi ve bunların ince filmlere dökülmesiyle oluşturulur. Geleneksel sıvı elektrolitlere kıyasla katı polimer elektrolitin birkaç olası avantajı vardır [43]. KPE, negatif ve pozitif elektrotları birbirinden izole eden ve katot reaksiyon ürünlerinin anot tarafına yayılmasını önleyen bir hücrede ayırıcı olarak işlev görebilir. Ayrıca elektrolit kaçak sorununu çözer, aynı zamanda pilin yüksek enerji yoğunluğuna, kolay işlenebilirliğe, iyi bir döngü ömrüne ve esnek yapıya sahip olmasını sağlar. Fakat hem jel polimer elektrolitlerle hem de sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında, katı polimer elektrolitler daha düşük iyonik iletkenlik ($<10^{-5}$) ve daha düşük lityum-iyon taşıma sayıları (<0.3) gösterirler [44-45].

2.3.2. Jel Polimer Elektrolitler

Katı polimer elektrolitin düşük iyonik iletkenliği, katı ve sıvı iletim mekanizmalarının benzer özelliklerinin dikkate alınması gereken jel polimer elektrolitin kullanılmasıyla yol açar. Jel polimer elektrolitler, mekanik bütünlüğü kristal fazlar tarafından tutulan başka bir elektrolit kategorisini oluştururken, yarı kristalli polimerin amorf fazı, geleneksel sıvı elektrolitler (%60-95) tarafından şişirilir. Polimer jel elektrolitlerin iyonik iletkenliği, sıvı olanlardan 2-5 kat daha azdır, bu da bir lityum iyon pildeki bir elektrolit için yeterlidir. Polimer jel elektrolitlerinin bazı örnekleri arasında poli (etilen oksit (PEO) [46], poli (akrilonitril) (PAN) [47], poli (metilmetakrilat (PMMA) [48] ve poli (viniliden florür) (PVdF) sayılabilir [49]. Sıvı elektrolitlere benzer şekilde, polimer jel elektrolitler

de önemli miktarlarda uçucu/reaktif solventlerin varlığından muzdariptir. Polimer jeller, sıvı elektrolite katı elektrolitlerden daha yakın bir iletim mekanizmasına sahiptir. Jel polimer elektrolit sıvı elektrolitler için 10^{-2} Scm^{-1} 'e kıyasla oda sıcaklığında yaklaşık 10^{-3} Scm^{-1} 'lik düşük bir iyonik iletkenliğe sahipken, jel polimerler geliştirilmiş güvenlik ve esnekliğe sahiptir. Temel olarak, bir jel/katı polimerin daha gözenekli veya amorf yapısı, lityum tuzunun daha iyi uyum sağlamasını, hareket etmesini ve daha yüksek bir iyonik iletkenliğe ulaşmasını sağlar [50].

Polimer membranlara plastikleştirici eklenmesi, lityum iyonlarının segmental hareketi için daha düzgün polimerik zincirler sağlamak için en pratik yöntem olmuştur. Jel elektrolitlerin yarı katı, yarı sıvı yapısı içindeki lityum iyonlarının yayılma hareketinin, sıvı elektrolitin iyonik iletim mekanizmasını takip ettiği düşünülmektedir. Jel polimer elektrolit, oda sıcaklığında katı polimer elektrolitten daha yüksek bir iletkenliğe sahiptir. Jel polimer elektrolit, tamamen katı ve tamamen sıvı elektrolitlerin dezavantajlarının üstesinden gelen bazı önemli avantajlar sunar.

Çözücü ile güçlü bir şekilde etkileşime giren polimerler, çok kararlı jeller oluşturma eğilimindedir, ancak bunlar çok zayıf mekanik özelliklerle karakterize edilir. Bu nedenle, belirli bir polimer matrisinin seçimi çok önemlidir. Polimer elektrolit, iyonların yapı boyunca taşınabilmesi ve elektrotlara ulaşabilmesi için uygun iyonik iletkenliğe sahip olmalı ve geniş bir sıcaklık aralığında elektrokimyasal, termal ve mekanik stabilize gereklidir [51]. Dikkate alınması gereken önemli bir husus, elektrot elektrolit ara yüz özellikleridir. Aşırı potansiyel kayıplarına yol açabilecek ek bir direnç sahip olmamak için ara yüz karakteristiğini maksimize etmek önemlidir. Öte yandan, polimer elektrolitlere dayalı enerji depolama cihazlarının ticarileştirilmesi için gelecekteki üretim amaçlarına hazırlanma kolaylığı son derece önemlidir. Elektrolit için temel bir gereklilik, yüksek bir dielektrik sabitine sahip olma ihtiyacıdır. Hem tuz ayrışması hem de düşük elektronik iletkenliğe sahip olmak için yüksek bir dielektrik sabiti gereklidir [52, 53]. Dielektrik sabiti ve istenen elektrolit viskozitesi için istenen değeri elde etmek amacıyla, polimer elektrolit bileşimi hakkında ayrıntılı bir çalışma yapılmalıdır [54]. Lityum tuzu ve iyonik sıvı da elektrolitin nihai performansında çok önemli bir rol oynar.

Lityum tuzu bazı özelliklere sahip olmalıdır [55]:

- ✓ Polimer yapısı boyunca iyon iletimini geliştirmek için yüksek iyonik iletkenlik
- ✓ Daha yüksek güvenlik ve güvenilirlik sağlamak için çalışma koşulları aralığında termal ve kimyasal kararlılık
- ✓ Uzun süreli döngülenebilirliği garanti etmek için elektrotlar üzerinde daha az dirençli SEI oluşumu

2.4. Jel Polimer Elektrolitin İyonik İletkenlik Mekanizması

İyonik iletkenlik, bir elektrolitin karakteristiğini, özellikle sıvı elektrolitinkine yakın daha yüksek iyonik iletkenliğe ulaşmanın istendiği polimer elektrolitler için belirler. Ortam sıcaklığındaki düşük iyonik iletkenlikler ve jel ve katı elektrolit için zayıf stabilite, tamamen katı hal lityum iyon pillerin ticari uygulamasının yayılmasını yavaşlatmıştır [56]. Oda sıcaklığında sıvı elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri katı elektrolitlerden daha yüksektir. Katı elektrolitlerin çoğu, düşük potansiyelde negatif elektrotlara karşı kararsızken, bazıları katot malzemelerine karşı reaktiftir ve bu da önemli ara yüz direncine neden olur. [57]. Li-iyonların bir polimer matris içinde üç taşıma mekanizması vardır [58]:

- Koordineli iyonların segmental hareketi
- Polimer omurgası boyunca iyonların zincir içi hareketi
- İyonların bir polimer zincirinden diğerine segmentler arası sıçraması

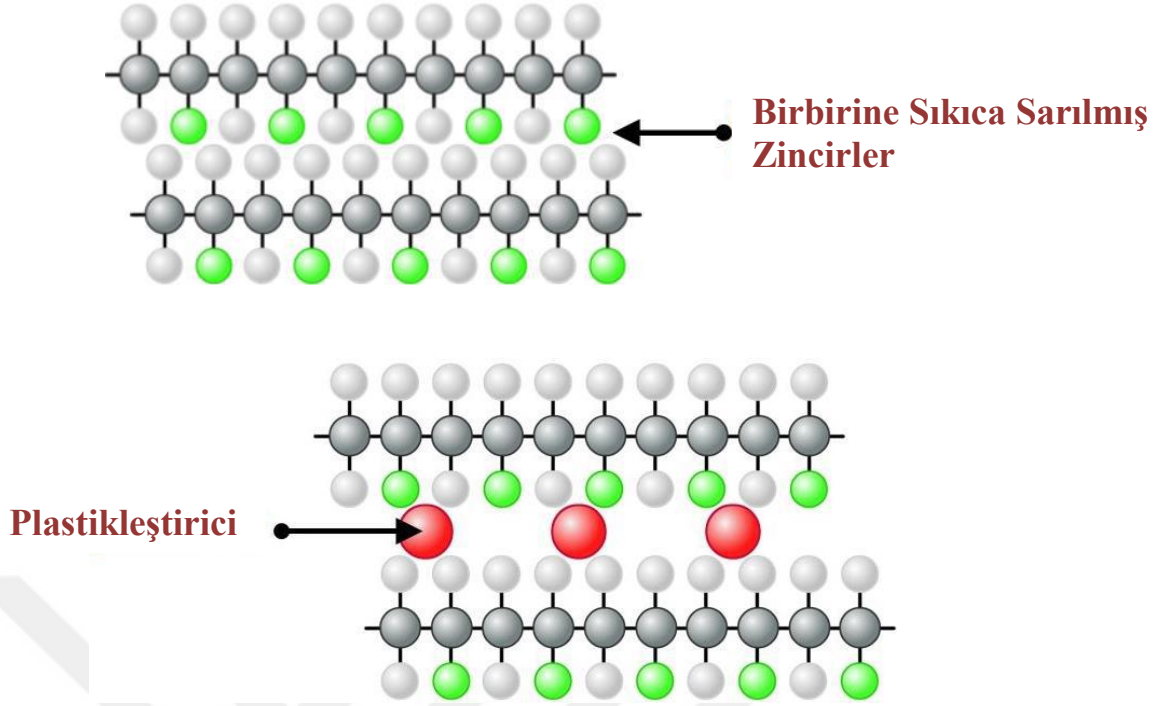
Farklı elektrolit türlerinde, genellikle hepsi mevcut olsa bile, biri diğerlerinden daha olasıdır. Segmental hareketin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ve amorf bölgelerde meydana geldiğinin altını çizmek gerekir [59]. Jel elektrolitler, katı muadillerine göre amorf bölgelerin büyük bir kısmı ile karakterize edilir. Polimer elektrolitlerde, amorf bölgenin artırılması için plastikleştiricilerin kullanımıyla ilgili çabalar gösterilir. Bu, polimer zincirlerinin daha hareketli hale getirilmesini amaçlar. Plastikleştiricilerin eklenmesi, sadece kristalliliği azaltmakla kalmaz, aynı zamanda polimerin dielektrik sabitini artırarak oda sıcaklığında iyonların daha fazla ayrışmasına yol açar. Genel

olarak, polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğini artırmak için büyük çaba sarf gösterilmiştir.

Polimer elektrolitlerin modifikasyonu, yanıcı olmayan/uçucu organik plastikleştiricilerin eklenmesini, büyük boyutlu anyonların dahil edilmesini, polimer karışımlarının ve kopolimerlerin kullanımını, yan zincirlerin dahil edilmesini ve mikro/nano boyutlu seramik dolgu maddelerinin eklenmesini içerir. Bu yöntemler, polimer konakçının değiştirilmesini amaçlar [60].

2.4.1. Jel Polimer Elektrolitin İyonik İletkenliğini İyileştirmek İçin Plastikleştiricilerin Eklenmesi

Bir polimer elektrolitin iyonik iletkenliği, polimerin amorfülüğüyle ilişkili olarak polimerik zincirlerin segmental hareketleri için azaltılmış enerji bariyeri ile ana polimer matrisi içinde lityum iyonlarını aktarma yeteneğine bağlıdır. İyonik iletkenliği artırmak için polimer elektrolit, segmental hareketler için daha düşük bir enerji bariyerine sahip, düşük bir cam geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olmalıdır. Bu sebeple, plastikleştiriciler T_g 'yi düşürerek iyonik iletkenliği artırabilir [61, 62]. Plastikleştiricinin doğası, polimer segmentlerine eklenmesinin etkisini belirleyebilir. Plastikleştiricinin dielektrik sabiti, iyonlar ve polimer segmentleri ile fiziksel etkileşimi ve viskozite gibi doğal özellikler önemli olabilir. Araştırmalar, plastikleştiricilerin polimerden daha küçük boyutlu moleküllere sahip olduğunu göstermiştir, bu da plastikleştiricinin polimer matrisine nüfuz edebileceği ve polimer zinciri ile plastikleştirici arasında elektrostatik etkilere neden olabileceği anlamına gelir. Plastikleştiriciler, polimer matrisinde serbest hacim sağlayarak, polimer zincirleri arasındaki kohezif etkileşimi azaltarak, zincirlerin daha fazla hareketlilik kazanmasına ve iyon taşınmasına olanak tanır [63, 64]. Diğer bir çalışmada ise, plastikleştirici eklemenin iyon göçü için olası yollar sağladığı gösterilmiştir. Plastikleştirici ilavesi ile ekstra iyon yolları oluşturulabilmektedir [65]. Şekil 2.5, plastikleştirici eklemenin bir polimer ana matris içindeki serbest hacmi nasıl sağlayabildiğini gösterir.



Şekil 2.5. Plastikleştirici eklenmesi, bir polimer ana matris içinde serbest hacim sağlayabilir [66].

Polikarbonat (PC), Polietilen glikol (PEG), etilen karbonat (EC), dimetilformamid (DMF) ve dimetil sülfoksit (DMSO) gibi plastikleştiriciler, popüler olanlar arasında yer almaktadır.

2.4.2. Lityum Tuzu Konsantrasyonunun Etkisi

Elektrolitin iyonik iletkenliğiyle doğrudan ilişkili olan serbest iyon sayısı, iyon transfer işlemi sırasında kolayca ayrılabilen ve yeniden birleştirilebilen bir lityum tuzunun varlığını gerektirir. Ancak, tuzun optimum konsantrasyonu hala önemli bir faktördür. Tuz doygunluk noktasından daha fazla kullanıldığında, fazla iyonlar iyonik iletkenliğe katkıda bulunmayacak ve istenmeyen yapılar olan iyonların agregasyonu, iyon çiftleri veya kümeleşmeleri gibi polimer zincirlerinin hareketliliği için önemli bir kısıtlama oluşturacaklardır [65, 67]. Bu çalışmada, LiPF_6 tuzlarının tercih edilmesinin nedenleri açıklanmıştır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

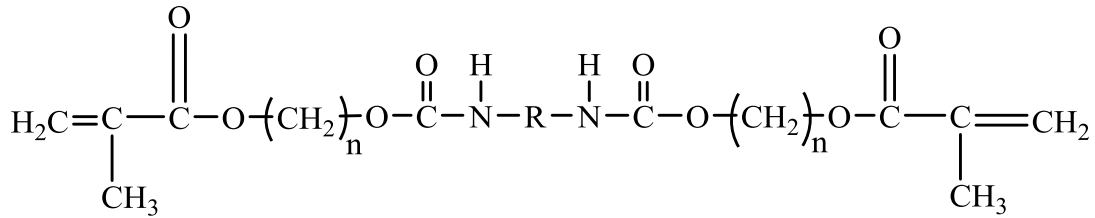
Jel polimer elektrolit (JPE) ince filmleri, film aplikatörü ile tape-casting tekniği kullanılarak hazırlandı [68]. Polimer konakçı olarak alifatik ürethan metakrilat (PUMA) ve alifatik ürethan akrilat (PUA) reçineleri seçildi. Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) (PETMP), (3-merkaptopropil trimetoksisilan (MPTMS), Vinil fosfonik asit (VPA), Bis [2-(metakriloiloksi)etil] fosfat (BMEP) (Sigma-Aldrich, Almanya) formülasyonlara dahil edildi. 2-hidroksi-2-metilpropiofenon (Darocur® 1173) fotobaşlatıcı olarak, lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) EC:DEC:DMC (hacim olarak 1:1:1 oranında) çözeltisi lityum tuzu (elektrolit) olarak kullanıldı. LIB testleri için malzemeler: Al folyo (~20 mm kalınlık), Li metal folyo (>%99,9), LiFePO_4 tozu, asetilen siyahı (AB, MTI Co., Richmond, ABD), poli (viniliden florür) (PVdF, Kynar, HSV900, Richmond, ABD), N-metil-2-pirolidon (NMP, >%99.5 saflık, Sigma-Aldrich, Hollanda) Ticari membran (Celgard 2500), Celgard LLC, ABD'den satın alınmıştır.

3.1.1. PUMA

Polimer konakçı olarak kullanılan PUMA, lityum iyon pillerin güvenli çalışması için gerekli olan mükemmel termal kararlılığa sahiptir ve önemli değişikliklere uğramadan yüksek sıcaklıklara dayanabilir. Bu özellik, çalışma sırasında elektrolitin bozulmasına, termal kaçak ve hatta patlamaya neden olabilecek büyük miktarda ısı ürettikleri için lityum iyon pillerde özellikle önemlidir. İkincisi, PUMA, onu lityum iyon pillerdeki membran ayırıcılar için ideal bir malzeme haline getiren iyi mekanik özelliklere sahiptir. PUMA;

- Yüksek iyon geçirgenliği
- Kimyasal dayanıklılık
- Yüksek termal stabilite dahil olmak üzere birçok iyi karakteristik özelliğe sahiptir.

PUMA'nın membran ayırıcı olarak kullanılması, dendrit büyümesini ve elektrolit sızıntısını önleyerek pilin dayanıklılığını ve güvenliğini de artırır. Üçüncüsü, PUMA, pilin verimli bir şekilde şarj edilmesi ve boşaltılması için gerekli olan yüksek bir iyonik iletkenliğe sahiptir. PUMA'nın yüksek iyonik iletkenliği, iyonların elektrotlar arasında serbestçe hareket etmesini sağlayarak daha hızlı şarj ve deşarj süreleri sağlar. Son olarak, lityum iyon pillerde yangın veya patlama riskini önemli ölçüde azaltan, kararlı ve yanıcı olmayan bir malzemedir. Bu özellikler, PUMA'yı yüksek performanslı ve güvenli lityum iyon pillerin geliştirilmesi için ideal bir aday haline getirir [69].



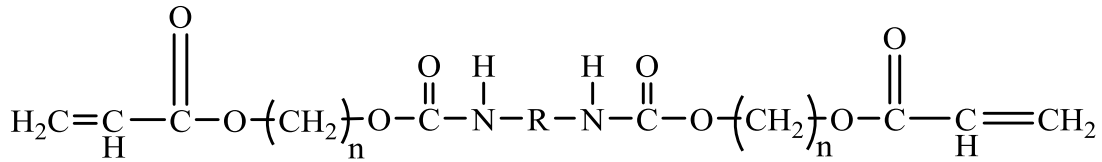
Şekil 3.1. PUMA açık kimyasal yapısı [70].

3.1.2. PUA

Elektrolitte polimer konakçı olarak kullanılan poliüretan akrilat (PUA) bazı avantajlı özelliklerinden dolayı bir elektrolit olarak kullanım için iyi bir seçenektir. PUA;

- Yüksek termal stabilite,
- Yüksek mekanik mukavemet
- Esneklik
- Mükemmel kimyasal direnç dahil olmak üzere birçok umut verici özelliğe sahiptir.

Bu özellikler, PUA'yı lityum iyon pillerde elektrolit olarak kullanım için potansiyel olarak uygun bir malzeme yapar çünkü çalışma sırasında oluşan yüksek sıcaklıklara dayanabilir, böylece elektrolitin bozulmasını önler ve termal kaçak veya patlama riskini azaltır. Ek olarak, PUA'nın yüksek iyonik iletkenliği ve düşük toksisitesi vardır, bu da onu lityum iyon pillerde kullanım için güvenli ve verimli bir malzeme haline getirir. Ayrıca PUA, elektrolitin bozulmasını ve elektrotlarla reaksiyona girmesini önleyebilen kararlı bir katı elektrolit ara yüzü (SEI) oluşumuna katkıda bulunarak lityum iyon pillerin döngü ömrünü iyileştirme potansiyeline sahiptir. Bu, daha iyi döngü stabilitesi ve pil için daha uzun kullanım ömrü sağlayabilir. Özet olarak, poliüretan akrilatın avantajlı özellikleri, onu lityum iyon pillerde elektrolit olarak kullanım için umut verici bir aday yapmaktadır [71].



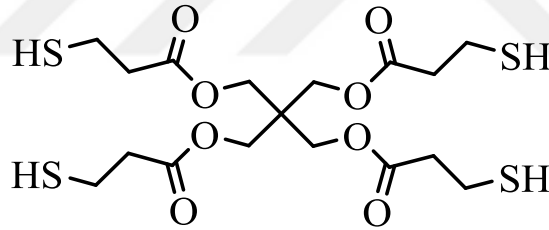
Şekil 3.2. PUA açık kimyasal yapısı [72].

3.1.3. PETMP

PETMP, tri/tetra akrilatlar ile tiyol-en klik reaksiyonları yoluyla polimerik parçalanabilir ağları sentezlemek için bir öncü olarak kullanılabilir. PETMP, polimer elektrolitte elektrolitin mekanik mukavemetini ve stabilitesini geliştirebilen yüksek bir çapraz bağlanma yoğunluğu oluşturabilir. Bu özellik ayrıca, pile zarar verebilecek elektrolit şişmesi veya sızıntısı riskini azaltmaya da yardımcı olabilir. PETMP;

-Yüksek iletkenlik, düşük viskozite, yüksek elektrokimyasal stabilite, yüksek lityum iyon taşıma kapasitesi gibi özellikleri sayesinde polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğini iyileştirdiği gösterilmiştir.

Bu, şarj ve deşarj döngüleri sırasında elektrotlar arasındaki iyon taşıma oranını iyileştirerek pilin performansını artırabilir. PETMP'nin iyi bir elektrokimyasal kararlılığı vardır, bu da farklı maddelere maruz kaldığında kimyasal reaksiyonlara ve bozunmaya karşı dirençli olduğu anlamına gelir. Bu özellik, pilin uzun süreli kararlılığını ve performansını korumak için çok önemlidir.



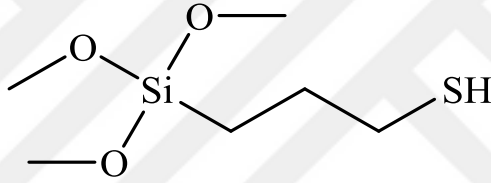
Şekil 3.3. PETMP bileşeninin açık kimyasal yapısı [73].

Tablo 3.1. PETMP temel fiziksel özellikleri [73].

Form	Renksiz viskoz sıvı
Molar kütle	488.66 g/mol
Yoğunluk	1.28 g/mL
Donma Noktası	Yaklaşık < -40,1 °C
Kaynama Noktası	275 °C

3.1.4. MPTMS

Bu bileşik, bir trimetoksisilan grubu ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) ve bir merkaptopropil grubu ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$) içeren organosilikon bir bileşiktir. Trimetoksisilan grubu, bileşiğin yüzey etkinliğini arttırmak ve yüzeylere bağlanmasını kolaylaştırmak için kullanılırken, merkaptopropil grubu reaktif bir tiyol grubu içerir. (3-Merkaptopropil) trimetoksisilan, birçok uygulamada yüzey işleme ajanı olarak kullanılır. Özellikle, yüzeylere bağlanabilen ve yüzeyleri kaplayabilen fonksiyonel gruplara sahip olduğu için metal, seramik, cam ve diğer yüzeylerin işlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Yüzeylere iyi bir şekilde bağlanır ve yüzeylerin özelliklerini iyileştirir. MPTMS, polimer zincir hareketliliğini artırır, mekanik özelliklerini iyileştirir. Polimer elektrolit içindeki lityum iyonlarının hareketini kolaylaştırır.



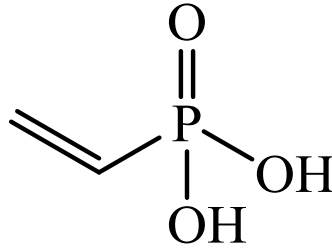
Şekil 3.4. MPTMS bileşeninin açık kimyasal yapısı [74].

Tablo 3.2. MPTMS temel fiziksel özellikleri [74].

Form	Renksiz sıvı
Molar kütle	196.34 g/mol
Yoğunluk	1.057 g/mL
Donma Noktası	< -80 °C
Kaynama Noktası	213-215 °C

3.1.5. VPA

Vinil fosfonik asit, fosfonik asit fonksiyonel grubunun ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) varlığından dolayı güçlü bir asidik karaktere sahiptir. Akrilatlar, stirenikler ve vinil esterler gibi çeşitli monomerlerle serbest radikal polimerizasyonuna ve kopolimerizasyonuna katılabilir. Fosfonik asit grubunun varlığı, iyonik etkileşimler yoluyla lityum iyonlarını bağlamak için uygun bir yapı oluşturur. Bu, daha yüksek lityum iyon iletkenliği sağlar. Su ile yüksek oranda karışabilen bir polar çözücüdür, bu da elektrolit çözeltisinde kullanılabilirliğini artırır. Metal iyonlarıyla kompleks oluşturma özelliği, lityum iyonlarının göç hızını artırır ve elektrolit çözeltisinin stabilitesini artırır. Yüksek asidik karakteri, elektrolitin pH'sını ayarlamak için kullanılabilir. Bu, elektrolit çözeltisinin stabilize edilmesine ve kimyasal etkilere karşı daha dayanıklı hale getirilmesine yardımcı olur. Vinil fonksiyonel grubu sayesinde, çeşitli polimerlerle kopolimerizasyon yapabilir. Bu, elektrolitin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirerek pil performansını artırabilir. Yüksek termal stabiliteye sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda bozulmaya dirençlidir. Bu, elektrolitin sıcaklığa bağlı olarak performansını korumasına yardımcı olabilir.



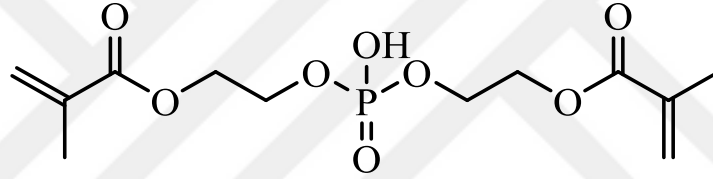
Şekil 3.5. VPA bileşeninin açık kimyasal yapısı [75].

Tablo 3.3. VPA temel fiziksel özellikleri [75].

Form	Renksiz sıvı
Molar kütle	108.03 g/mol
Yoğunluk	1.37 g/mL
Kaynama Noktası	250,5 °C

3.1.6 BMEP

Bis[2-(metakriloiloksi)etil] fosfat (BMEP), iki polimerleştirilebilir metakrilat grubu ve merkezi olarak yerleştirilmiş bir fosfat grubu içeren hidrofilik bir monomerdır. Fosfat grubunun varlığı, lityum iyonlarını bağlamak için uygun bir yapı oluşturur ve elektrolitin lityum iyon iletkenliğini artırır. Metakrilat fonksiyonel grubu, elektrolit monomerlerinin polimerizasyonunu kolaylaştırır. Bu da elektrolitin mekanik dayanımını ve kimyasal stabilitesini artırarak, elektrolitin ömrünü uzatır. Bis[2-(metakriloiloksi)etil] fosfat, yüksek oranda polar bir moleküldür ve bu nedenle çözelti içinde iyonlarla etkileşime girer. Bu etkileşimler, elektrolitin iletkenliğini artırır. Yüksek ısıl kararlılık, elektrolit çözeltilerinin stabilitesini sağlar ve pil performansını artırır. Dimetakrilat gruplarının varlığı, çapraz bağlanmayı mümkün kılar ve kopolimerizasyonu geliştirir.



Şekil 3.6. BMEP bileşeninin açık kimyasal yapısı [76].

Tablo 3.4. BMEP temel fiziksel özellikleri [76].

Form	Renksiz sıvı
Molar kütle	322.25 g/mol
Yoğunluk	1.057 g/mL
Donma Noktası	< -80 °C
Kaynama Noktası	213-215°C

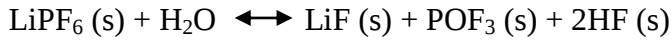
3.1.7 LiPF₆ tuzunun EC:DMC:DEC (1:1:1 v:v:v) İçindeki Çözeltisi

LiPF₆ tuzunun EC:DMC:DEC (etilen karbonat:dimetil karbonat:dietilen karbonat) (1:1:1 v:v:v) içindeki çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır ve yüksek lityum iyon iletkenliği sağlar. Bu, elektrolitin yüksek enerji yoğunluğuna ve hızlı şarj/deşarj kapasitesine katkıda bulunur. Yüksek çözünürlüğe sahiptir ve aynı zamanda kimyasal ve termal kararlılığı yüksektir. Bu özellikleri, elektrolit matriksinin uzun ömürlü olmasını sağlar. Düşük viskoziteli bir sıvıdır ve bu nedenle elektrolit akışkanlığı açısından uygun bir seçenektir. Geniş bir elektrokimyasal pencereye sahiptir, bu da elektrot malzemelerinin yüksek voltajlarda çalışabilmesine olanak tanır.

LiPF₆, lityum iyon piller için ideal bir elektrolitin en dengeli özelliklerini sağlar. EC:DMC:DEC çözücülerini LiPF₆'nın bozunması sırasında toksik bileşenlerin üretimini en aza indirmek için LiPF₆'yı çözmek amacıyla açık ara en iyi ticarileştirilmiş çözümdür. Daha önce tartışıldığı gibi, LiPF₆'nın bozunması aşağıdaki denklemle gerçekleşir:

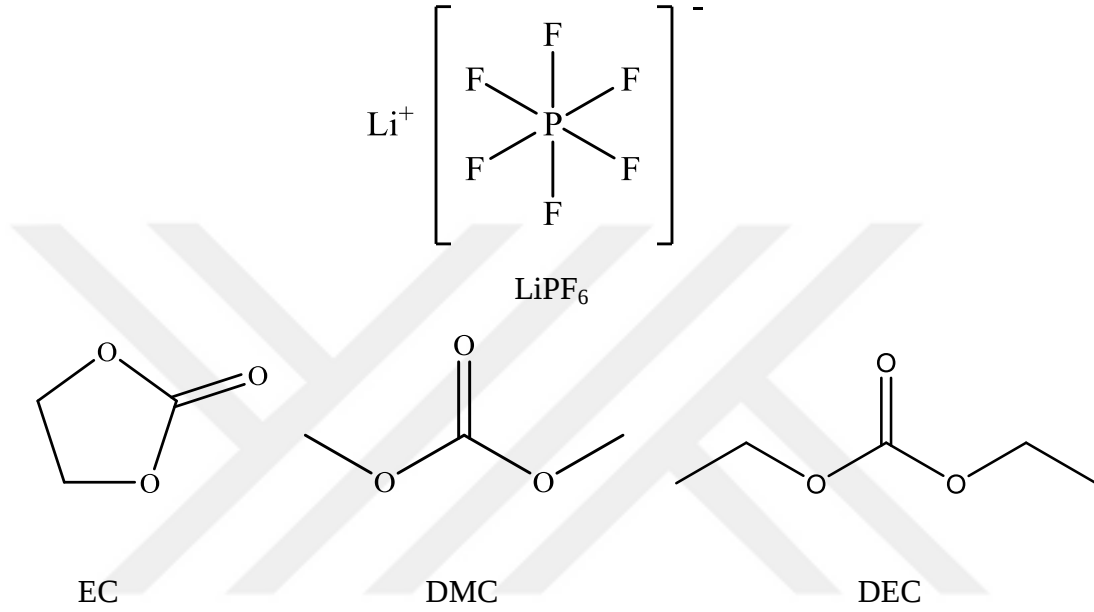


PF₅ (g) çok reaktif bir Lewis asidi gazıdır ve çözücü ile reaksiyona girerek hücre içindeki basıncı artırabilir. LiPF₆, H₂O'ya karşı oldukça reaktiftir ve bakım için nemsiz bir ortama ihtiyaç duyar. Aşağıdaki denklem, LiPF₆'nın H₂O moleküllerine reaktivitesini ifade eder:



Tuz olarak LiPF₆ kullanan bir lityum iyon pili imal etmek için tüm deneysel prosedürler, nemin neden olduğu yan reaksiyonları en aza indirmek için inert bir ortama ihtiyaç duyacaktır. Bu çalışmada, LiPF₆ çözeltisi kullanılarak yapılan tüm test ve deney prosedürleri bir argon dolu glovebox içerisinde yapılmıştır. Tablo 3.5, EC:DMC:DEC çözücülerindeki LiPF₆'nın bazı fiziksel özelliklerini içerir.

Ayrıca Şekil 3.7, çözelti bileşenleri EC:DMC:DEC dahil olmak üzere LiPF₆'nın kimyasal yapısını göstermektedir. Şekil 3.7’de görülebileceği gibi, çözücü kimyasal yapılarındaki farklılıklar, tamamlayıcı özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Uzun polimerik zincirli DEC ve DMC'nin varlığı aynı zamanda lityum tuzlarının viskozitesini ve çözünürlüğünü artırabilir [77].



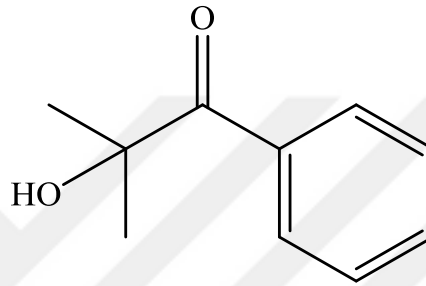
Şekil 3.7. LiPF₆ tuzunun ve EC, DEC, DMC organik solventlerinin açık kimyasal yapısı [78].

Tablo 3.5. LiPF₆ temel fiziksel özellikleri [79].

Elektrolit tuzu	1 M LiPF ₆ (EC:DMC:DEC 1:1:1 v:v:v)
Yapı	Sıvı
Yoğunluk	1,2067 g/cm ³
Serbest asit (HF)	≤50 ppm
Nem	≤15 ppm

3.1.8. 2-Hidroksi-2-metilpropiofenon (Darocur® 1173)

2-Hidroksi-2-metilpropiofenon UV kürleme sistemlerinde foto başlatıcı olarak kullanılan bir kimyasaldır. UV ışınlarına maruz kaldığında serbest radikallerin oluşumunu başlatarak polimerizasyon reaksiyonunu hızlandırır. Hızlı bir polimerizasyon sürecine izin verir, kürleme süresini azaltır ve ürünlerin yüksek sertlikte olmasını sağlar. Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Işık ve ısıya karşı kararludur ve bu nedenle uzun raf ömrüne sahiptir.

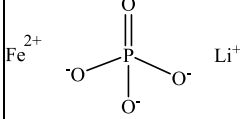
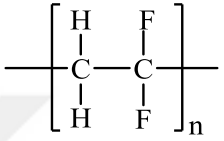
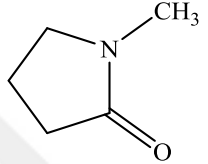


Şekil 3.8. 2-Hidroksi-2-metilpropiofenon açık kimyasal yapısı [80].

Tablo 3.6. 2-Hidroksi-2-metilpropiofenon temel fiziksel özellikleri [80].

Form	Sarımsı sıvı
Molar kütle	164.20 g/mol
Yoğunluk	1.077 g/mL
Kaynama Noktası	102-103 °C
Su içinde çözünürlüğü	13,3 g/l

Tablo 3.7. Deneyisel bölümde kullanılan diğer kimyasallar.

Kimyasallar	Marka	Moleküler Ağırlık (Mw, Mn, d)	Yapı
LiFePO ₄	AB, MTI Co., Richmond, ABD	157.757 g/mol	
Poliviniliden Florür (PVdF)	Kynar, HSV900, Richmond, ABD	d= 1.78 g/cm ³	
N-metil-2-pirolidon (NMP)	Sigma-Aldrich, Hollanda	33.13 g/mol	
Asetilen Siyahı	AB, MTI Co., Richmond, ABD		C

3.2 Cihazlar

Tablo 3.8. Deneylerde kullanılan cihazların adı, modeli ve üreticisi.

İsim	Model	Üretici
UV Fotoreaktör	ICH2	Luzchem, Kanada
Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	Spectrum100 ATR-FTIR	Perkin Elmer, ABD
Taramalı Elektron Mikroskobu	EDX, Crossbeam 540	ZEISS, Almanya
Termogravimetrik Analiz	STA 6000	Perkin Elmer, ABD
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	Diamond DSC	Perkin Elmer, ABD
Çekme Test Cihazı	Z010/TN2S	Zwick Roell, Avusturya
Argon Glovebox	MasterLab	MBraun, Almanya
Potensiyostat/Galvanostat	VMP-3 potentiostat/galvanostat	Bio-Logic Instruments, France
Batarya Test Cihazı	BT-2000	Arbin Instruments Inc., TX, ABD

Malzeme hazırlama, pil montajı ve test için kullanılan temel ekipmanlar.



Glove Box



Pil sökme makinesi

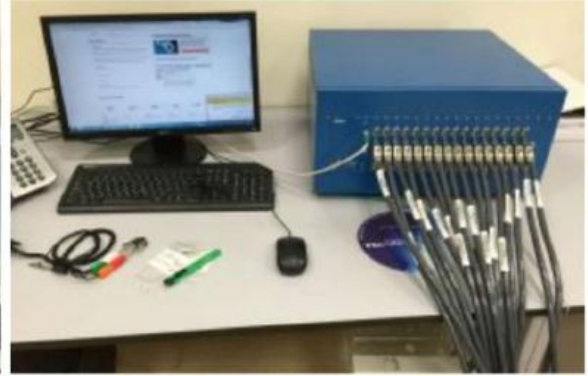


Disk kesici

Düğme pil kapatma makinesi



Batarya Test Cihazı
BT-2000 Arbin Instruments



Potensiyostat-Galvanostat/EIS-VMP3
Bio-Logic Instruments

3.3 Katot hazırlanması

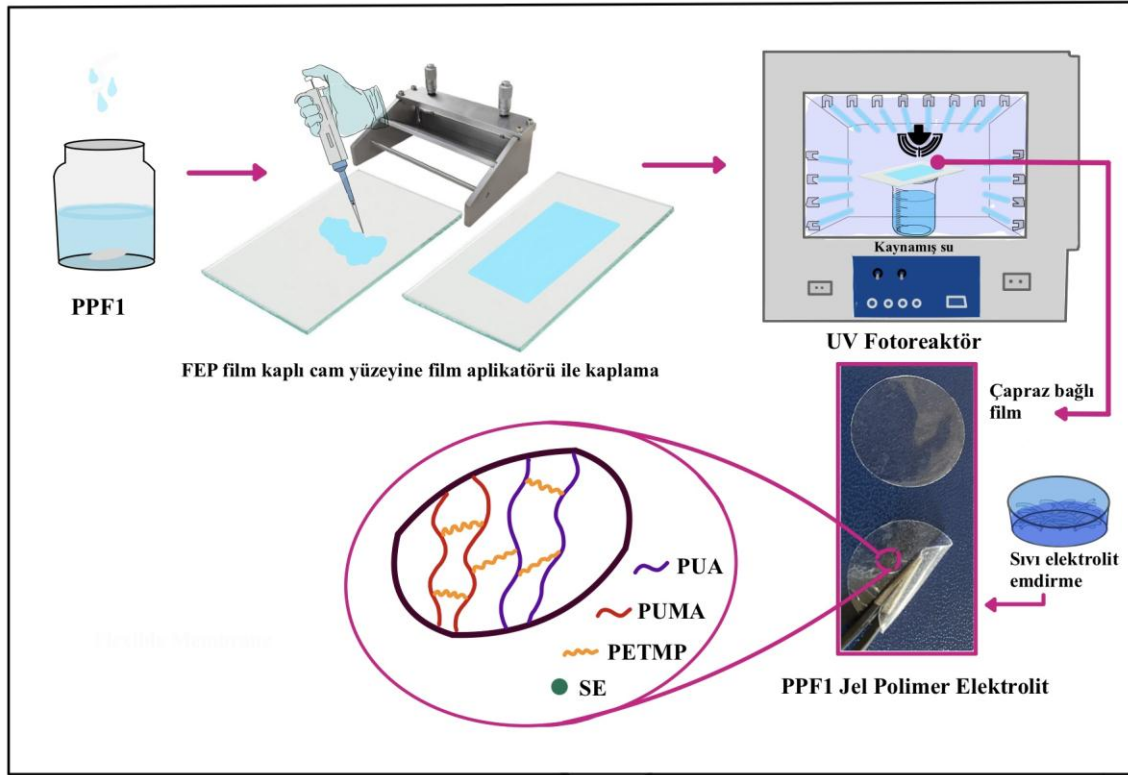
İki elektrotlu düğme pilinde test edilen anot numuneleri için, literatür prosedürüne dayalı olarak ortam koşulları altında glovebox dışında tamamlayıcı bir katot malzemesi hazırlandı [81]. Pozitif elektrot, ticari LiFePO_4 (%80), iletken asetilen siyahı (%10) bir havan içinde karıştırıldı. Bağlayıcı PVdF %10 eklenerek, N-metilpirolidon (NMP) içinde çözüldü. Ardından bulamaç, film aplikatörü ile Al folyo akım toplayıcı üzerine çekildi ve vakumlu etüvünde gece boyunca 60°C 'de kurutuldu. Ayrıca elektrot, diskler (çapı 14 mm) halinde kesildi ve kullanımdan önce Argon dolu bir gloveboxta (H_2O ve $\text{O}_2 < 1$ ppm) saklandı.

3.4 Jel Polimer Elektrolitlerin Hazırlanması

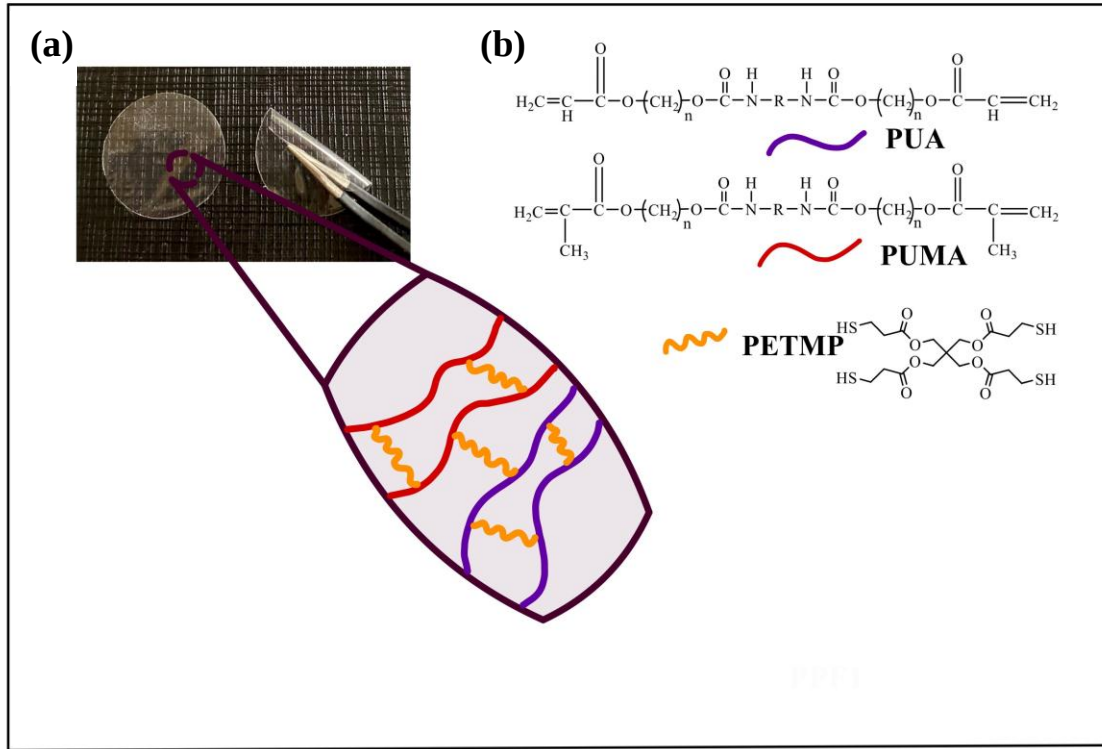
PUA, PUMA, Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) ve (3-Merkaptopropil) trimetoksisilan içeren jel polimer elektrolitlerini (JPE) hazırlamak için tiyol-en klik reaksiyonu ile bir UV çapraz bağlama tekniği kullanıldı. Başlangıçta PUA, PUMA, Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat) ve (3-Merkaptopropil) trimetoksisilan çeşitli kütle oranlarında birleştirilerek sol jel reaksiyonu oluşturuldu ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Fotobaşlatıcı 2-hidroksi-2-metilpropiofenon (HMPP), ağırlıkça %3'lük sabit bir konsantrasyonla karışıma ilave edildi. Numune daha sonra FEP filmi ile kaplanmış bir cam plaka üzerine döküldü ve film aplikatörü ile çekildi. FEP, florlu etilen propilenin kısaltmasıdır ve hekzafloropropilen ile tetrafloroetilenin bir kopolimeridir Jel karışımın cama yapışmasını engeller ve kürlendikten sonra kolay çıkarılmasını sağlar. Cam üzerine çekilen PPF0, PPF1 ve PPF2 membranlarının porlarını genişletmek [82] ve elektrolit emme kabiliyetini arttırmak amacıyla kaynamış su dolu bir beher üzerine cam plaka yerleştirildi ve su buharına maruz bırakıldı. 365 nm dalga boyuna sahip bir UV fotoreaktör (Luzchem, Kanada) içerisinde yaklaşık 3 dakika boyunca bekletilerek kürlendi. Oluşan ~ 25 μm kalınlığındaki membranlar cam plakadan ayrıldı ve nemi ortadan kaldırmak için 40°C 'de 12 saat vakumlu bir etüvde kurutuldu. Bu filmler daha sonra 19 mm çaplı küçük diskler halinde kesildi ve JPE'ler argon dolu bir glovebox içinde 24 saat boyunca sıvı elektrolit çözeltisine (EC/DMC/DEC'de 1:1:1 (v/v/v) 1 M LiPF_6) daldırılarak elde edildi. Fazla elektrolit, filtre kağıdına emdirildikten sonra, elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için JPE'ler kullanıldı.

Tablo 3.9. Polimer membranların formülasyonları.

Kimyasal	PPF1	PPF2	PPF3	PP1	PP2	PP3
Poliüretan metakrilat	4g	4g	4g	4g	4g	4g
Poliüretan akrilat	1g	1g	1g	1g	1g	1g
Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat)	0	2,5g	2,5g	0	0	0
3-merkaptopropil trimetoksisilan	0	0	0,25g	0	0	0
Vinil Fosfonik Asit	0	0	0	0,55g	0	0
Bis [2-(metakriloiloksi)etil] fosfat	0	0	0	0	0,55g	1,25g
2-hidroksi-2-metilpropiofenon	Toplam kütlenin % 3'ü oranında.					

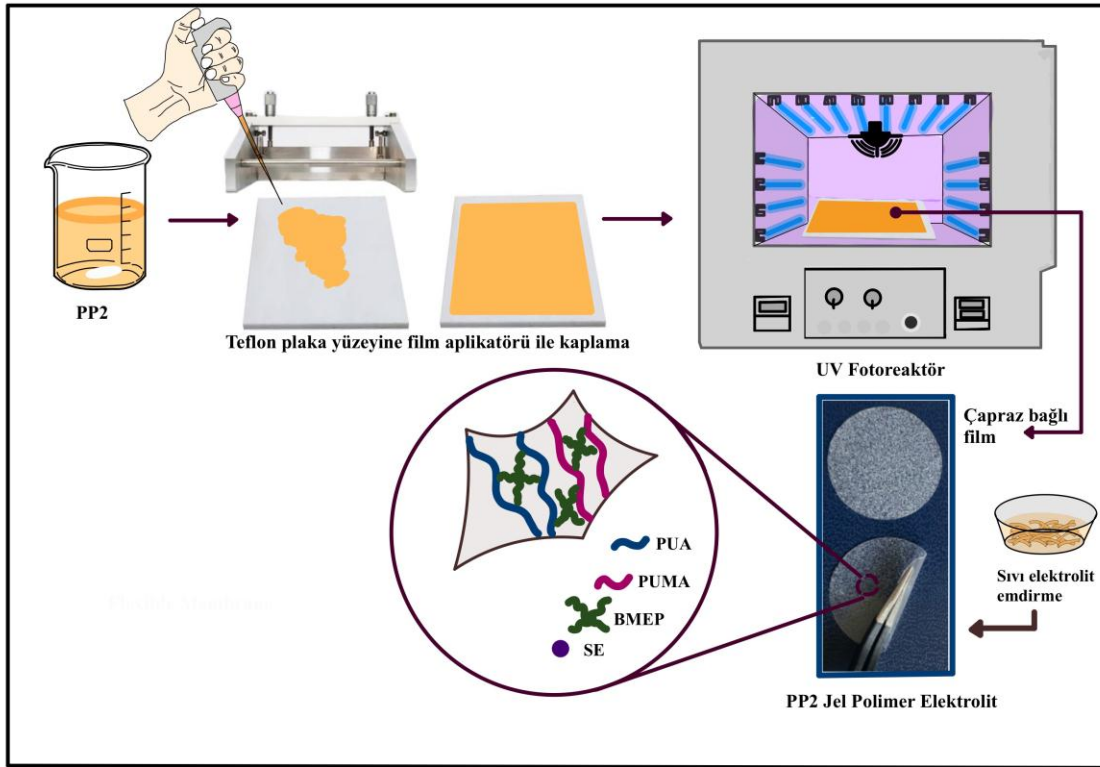


Şekil 3.9. PPF0, PPF1, PPF2 JPE'lerinin hazırlanışının şematik gösterimi.

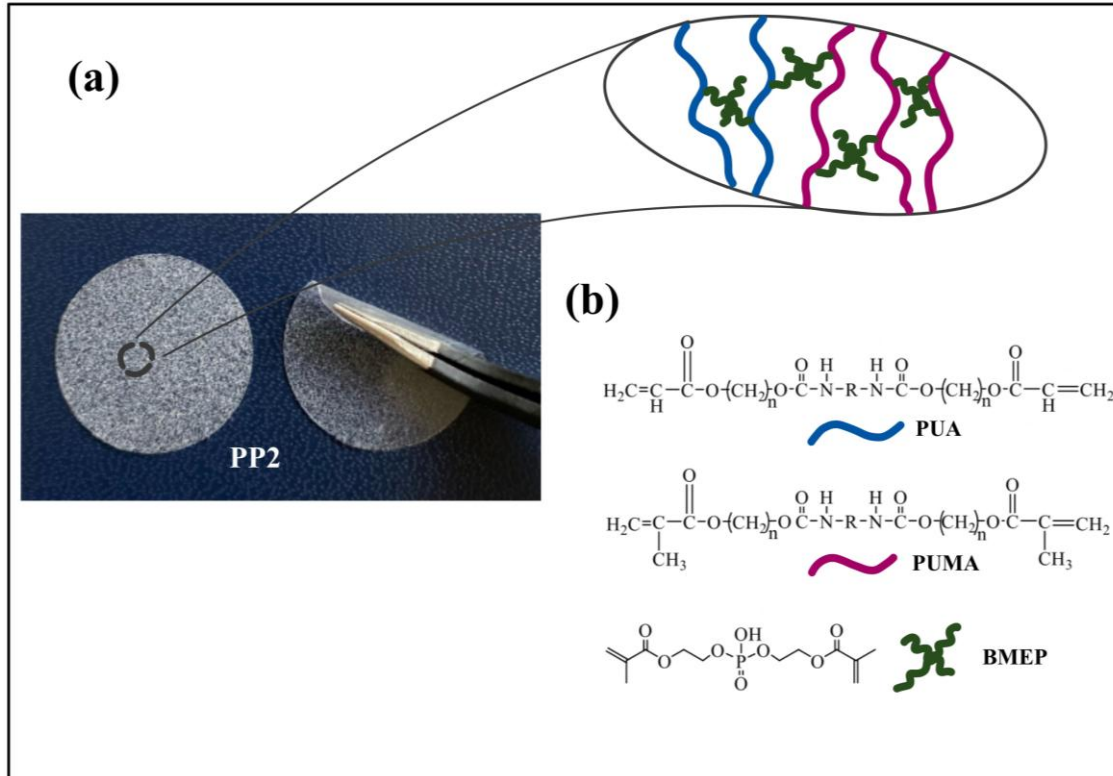


Şekil 3.10. (a) PPF1 filminin fotoğraf görüntüsü ve (b) bileşimi.

PUA, PUMA, Vinil fosfonik asit ve Bis [2-(metakriloiloksi)etil] fosfattan oluşan JPE'ler, serbest radikal polimerizasyonu ile UV çapraz bağlama yöntemiyle hazırlandı. Birinci adımda PUA, PUMA Vinil fosfonik asit ve Bis [2-(metakriloiloksi)etil] fosfat oda sıcaklığında çeşitli stokiyometrik kütle oranlarında homojen bir şekilde karıştırıldı. 2-hidroksi-2-metilpropiofenon (HMPP) bir fotobaşlatıcı olarak kullanıldı ve konsantrasyonu hazırlanmış olan çözeltinin kütlece %3'ü olarak belirlendi. Daha sonra, membranları hazırlamak için numune teflon plaka üzerine dökülerek bir film aplikatörü ile çekildi. Teflon plaka, dalga boyu 365 nm olan bir UV fotoreaktöre (Luzchem, Kanada) yerleştirildi ve dökülen numuneler yaklaşık 3 dakika UV ışınına maruz bırakıldı. UV çapraz bağlı membranlar teflon plakadan kolayca çıkarıldı ve nemi gidermek için 40°C'de 12 saat vakumlu bir etüvde bekletilerek kurumaları sağlandı. Filmler, 19 mm çapında küçük diskler halinde kesildi ve jel polimer elektrolit filmler argon dolu bir glovebox içinde 24 saat boyunca sıvı elektrolite (EC/DMC/DEC'de 1:1:1 (v/v/v) 1 M LiPF₆ çözeltisi) daldırılarak elde edildi. JPE'ler, elektrokimyasal özellikleri araştırmak için fazla sıvı elektrolitin bir filtre kağıdına emdirilmesinden sonra kullanıldı.



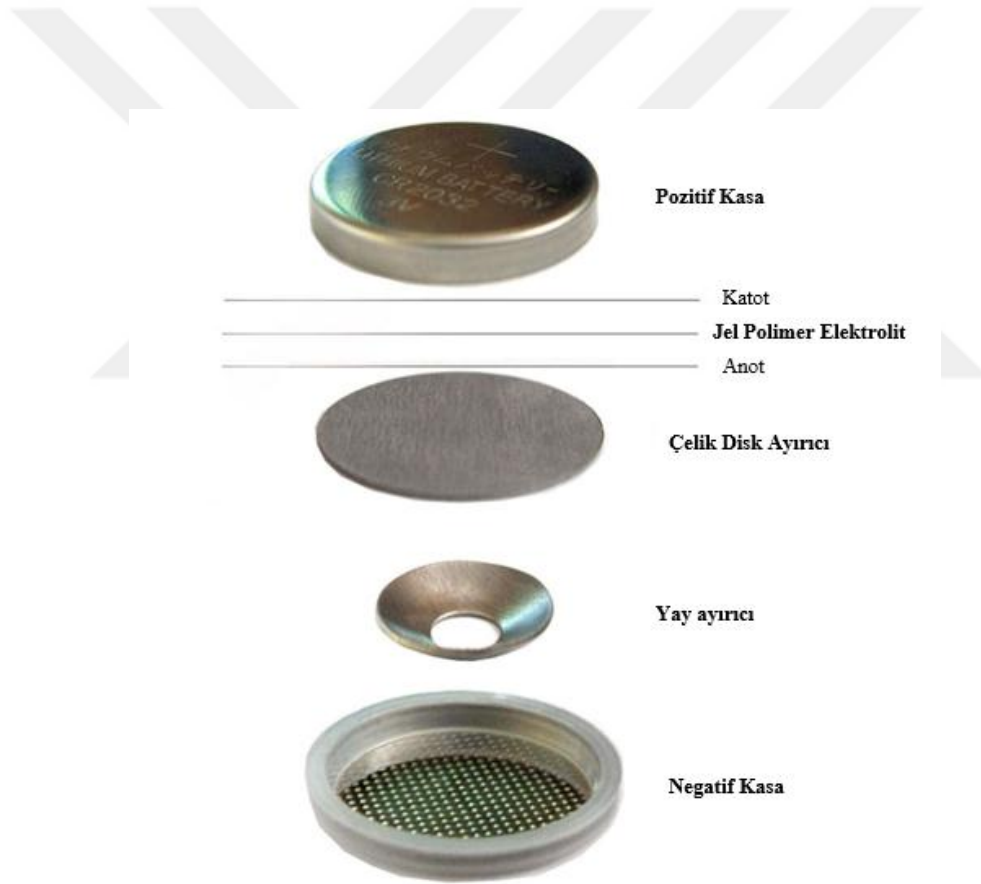
Şekil 3.11. PP1, PP2, PP3 JPE'lerinin hazırlanışının şematik gösterimi.



Şekil 3.12. (a) PP2 filminin fotoğraf görüntüsü ve (b) bileşimi.

3.5 Li-İyon pil hücre düzeneği

Pil, bir glovebox içinde 2032 düğme pil tipi hücre olarak monte edildi. Glovebox, kontrollü atmosferlerde kullanılmak üzere tasarlanmıştır, kontaminasyona duyarlı malzemelerle çalışmak için sızdırmaz bir ortam sağlar. Lityum nem ve hava ile çok reaktiftir ve maruz kalması hücre performanslarını etkileyebilir. Li-simetrik hücre, elektrokimyasal testler yapılması amacıyla toplanmıştır. Anot olarak Li metali, katot olarak ise hazırlanmış olan (ticari LiFePO_4 (%80), iletken asetilen siyahı (%10), PVdF (%10), N metilpirolidon (NMP)) diskler kullanılmıştır. İki elektrot arasına hazırlanan jel polimer elektrolit konulmuştur.



Şekil 3.13. Düğme pil montaj düzeneği.

Döngü ve termal kaçak testleri için bir yarım hücre, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümü için bir simetrik hücre hazırlandı. Tüm süreç glovebox içinde gerçekleşti. Döngü ve termal kaçak testleri için düğme tipi hücre üretiminde aşağıdaki prosedür izlendi:

- ✓ Negatif kasa iletken olmayan bir yüzeye yerleştirildi
- ✓ Paslanmaz çelik bir yay eklendi.
- ✓ Paslanmaz çelik bir ayırıcı yerleştirildi (Yay ve ayırıcı sırasıyla ultrasonik kaynak makinesi ile negatif kasaya sabitlendi).
- ✓ Üzerine LiFePO_4 katodu yerleştirildi.
- ✓ Jel polimer elektroliti LiFePO_4 üzerine yerleştirildi.
- ✓ Anot olarak bir Li folyo kullanılarak yerleştirildi.
- ✓ Hücre montajı, pozitif bir üst kasa ile tamamlandı.
- ✓ Düğme tipi hücre, tüm katmanları birleştirerek hücre kapatma makinesinde kapatıldı.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümü için düğme tipi hücre üretiminde aşağıdaki prosedür izlendi:

- ✓ Negatif kasa iletken olmayan bir yüzeye yerleştirildi
- ✓ Paslanmaz çelik bir yay eklendi.
- ✓ Paslanmaz çelik bir disk ayırıcı yerleştirildi (Yay ve ayırıcı ultrasonik kaynak ile negatif kasaya sabitlendi).
- ✓ Jel polimer elektrolit çelik disk ayırıcı üzerine yerleştirildi.
- ✓ Üzerine çelik bir disk ayırıcı daha yerleştirilerek JPE sandviç edildi.
- ✓ Hücre montajı, pozitif bir üst kasa ile tamamlandı.
- ✓ Düğme tipi hücre, tüm katmanları birleştirerek hücre kapatma makinesinde kapatıldı.

4. KARAKTERİZASYONLAR

Elektrolit alım analizi, EC/DMC/DEC (1:1:1 oranında) içinde çözülmüş ticari bir LiPF_6 elektrolit çözeltisi ile membranlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Membranlar, oda sıcaklığında 2 saat süreyle inert bir atmosfer altında LiPF_6 çözeltisine daldırıldı ve daha sonra fazla çözeltiyi uzaklaştırmak için bir filtre kağıdına emdirildi. Membranların kütleleri elektrolit çözeltisine daldırılmadan önce ve sonra kaydedildi ve aşağıda belirtilen formül kullanılarak elektrolit alım miktarı belirlendi.

$$EA(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1 * 100\%}$$

Membranların kütleleri, sırasıyla W_1 ve W_2 ile gösterilerek, ıslatmadan önce ve sonra ölçüldü.

Membranların sıvı elektrolit içindeki kimyasal bozunmaya karşı direncini değerlendirmek için jel fraksiyon değerleri analiz edilmiştir. Analiz, 19 mm çapındaki malzeme numunelerinin oda sıcaklığında 24 saat boyunca 20 mL Dimetil Karbonat (DMC) organik çözücü içinde bekletilmesini içermektedir. Sonrasında membran yüzeyinde kalan fazla solvent filtre kağıdına emdirildikten sonra, numune bir vakum etüvünde 24 saat 60°C'de kurutuldu ve jel fraksiyonu (JF) aşağıda verilen denkleme göre hesaplandı.

$$JF (\%) = \frac{W_{\text{kalan}}}{W_{\text{toplam}}} \times 100\%$$

Numunenin ağırlığı testten önce ve sonra ölçüldü ve değerler sırasıyla W_{toplam} ve W_{kalan} olarak gösterildi.

Membranların gözenekliliğini belirlemek için bir n-butanol çözeltisi kullanan bir absorpsiyon yöntemi kullanıldı. Membran, 2 saat boyunca n-butanol içine daldırıldı ve ıslatmadan önce ve sonra membranın kütlesi ölçüldü. Gözeneklilik (P), fazla n-butanol'ü bir mendille hafifçe sildikten sonra aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı:

$$\text{Porozite (\%)} = \frac{W_4 - W_3}{\rho bV} \times 100$$

burada W_3 ve W_4 , ıslatmadan önce ve sonra membranın kütleleridir, ρ_b n-bütanolün yoğunluğudur ve V , membranın geometrik hacmidir.

Membranların mekanik özellikleri, standart bir yöntem kullanılarak çekme-gerilme testleri yapılarak değerlendirildi. Testler, 10 mm/dk yer değiştirme hızına sahip bir çekme-uzama test makinesinde (Z010/TN2S, Zwick Roell, Avusturya) gerçekleştirildi. Membranlar 1 cm x 5 cm boyutlarında şeritler halinde kesildi. Numunelerin kalınlıkları kumpas kullanılarak ölçüldü ve 25 μ m kaydedildi. Testi gerçekleştirmek için çekme-gerilme test cihazına yerleştirildi.

$$\delta t = \frac{P}{bd}$$

$$\epsilon t = L - \frac{L_0}{L_0} \times 100$$

Formüllerdeki parametreler aşağıda verilmiştir: P, numuneye uygulanan kuvveti, b numunenin genişliğini, d numunenin kalınlığını, L numunenin kırılma noktasındaki uzunluğunu ve L_0 numunenin başlangıç uzunluğunu ifade eder.

Tablo 4.1. Membranların jel fraksiyonu, porozite ve elektrolit alımı sonuçları.

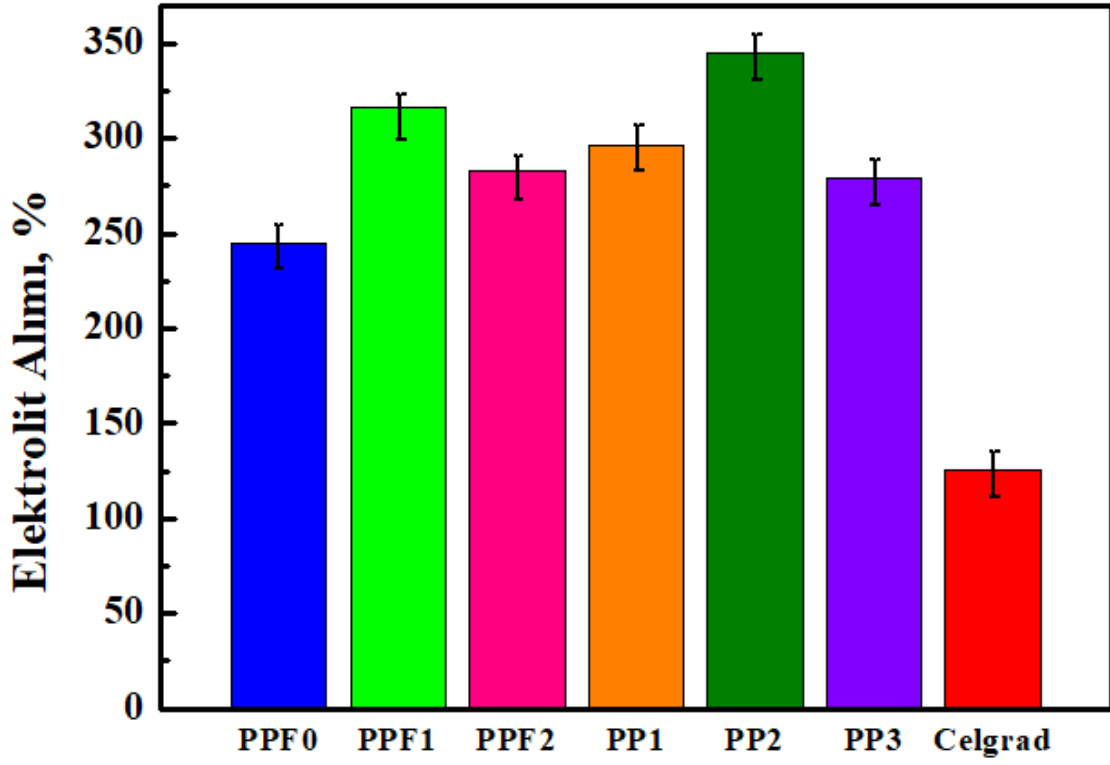
Örnekler	Jel fraksiyonu, %	Porozite, %	Elektrolit alımı, %
PPF0	93.72	76.0	274
PPF1	98.81	78.9	316
PPF2	98.48	77.8	283
PP1	98.60	78.2	296
PP2	99.09	81.3	345
PP3	98.18	76.5	279
Celgrad-2500	---	55.00**	126

**Üreticinin belirtmiş olduğu veri.

Polimer membranların sıvı LiPF_6 elektrolit içindeki kimyasal dayanıklılığı, jel fraksiyon değerleri ölçülerek değerlendirildi. Bu değerlendirmeyi yapmak için filmler sıvı elektrolitin içerdiği organik bir çözücü olan DMC'ye daldırıldı ve 24 saat boyunca bekletildi. Daha sonra 24 saat boyunca 60°C 'de vakum etüvünde kurtuldu. Elde edilen jel fraksiyonu değerleri daha sonra deneysel bölümde açıklanan metodoloji kullanılarak belirlendi.

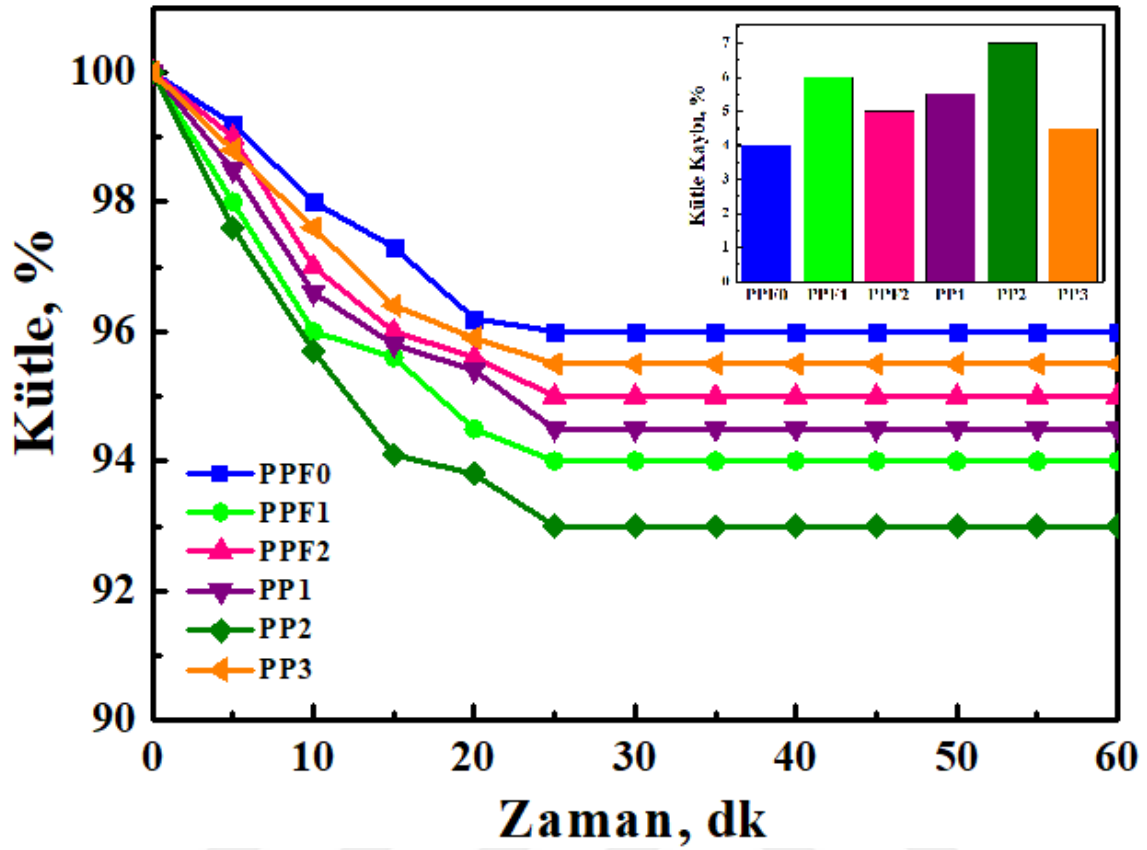
Tablo 2'de sunulduğu gibi, PETMP ve MPTMS, VPA VE BMEP monomerlerinin sol-jel reaksiyonu yoluyla PUA-PUMA matrisine dahil edilmesi, filmlerin kimyasal stabilitesinde dikkate değer bir artışla sonuçlandı. Spesifik olarak, PPF0, PPF1 ve PPF2 membranlarının kimyasal stabilitesi sırasıyla %93,72, %98,81, %98,48 olarak hesaplandı. PP1, PP2 ve PP3 membranlarının kimyasal stabiliteleri sırasıyla %98,60, %99,09 ve %98,18 oranında değişti. Polimer matrisi organik çözücülere maruz kaldığında, yapıdaki çapraz bağlar matrisin çözünmesini engellemek açısından kritikti.

Sıvı elektrolitin membrana nüfuz etmesine izin veren gözenek oluşumu, elektrolitlerdeki polimer matrislerin çok önemli bir özelliğidir. Sonuç olarak, membranın daha fazla elektrolit tutma yeteneği geliştirilir, iyon göçü için bir kanal oluşturulur ve polimer elektrolitin iyonik iletkenliği iyileştirilir. Tablo 2'deki porozite sonuçları, %81,3 porozite ile PP2'nin en yüksek değerlere sahip olduğunu göstermektedir. Polimer matrisin kimyasal yapısı ve kritik bir özellik olan membranın elektroliti emme yeteneği, yüksek gözeneklilikten doğrudan etkilenir. Şekil 4.1, sıvı elektrolitlerin membran tarafından alınmasının grafiksel olarak gösterimidir.



Şekil 4.1. Membranların elektrolit alımı.

En düşük elektrolit alımı miktarı, %274 ile PPF0 formülasyonunda gözlemlendi ve bu birkaç geleneksel matrisi geride bırakan değer olarak kaydedildi [83]. Önemli bir bulgu, PPF1 ve PP2 membranlarının %316 ve %345 maksimum değerlerle en yüksek elektrolit alımına sahip olmasıdır. Etkili iyon taşınmasını destekleyen ve jel polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğini artırmada çok önemli olan membranın kayda değer porozitesi, bu olağanüstü elektrolit alım kapasitesi için değerlendirilebilir [84].



Şekil 4.2. Membranların elektrolit sızdırma testi sonuçlarını belirten grafik.

Filmlerde yüzey porlarının varlığı, herhangi bir sızıntıyı etkili bir şekilde önlerken, sıvı elektrolitlerin membran yapısına nüfuz etmesini kolaylaştırır. Şekil 4.2, elektrolit sızıntısı deneylerinin sonuçlarını göstermektedir; bu, tüm filmlerin ilk 25 dakika içinde sızıntı dengesine ulaştığını ve sonrasında başka sızıntı gözlemlenmediğini gösterir. PUA-PUMA'nın hidrofilik özellikleri ve çapraz bağlı yapısı, elektrolit çözeltisi sızıntısını etkili bir şekilde önlemede önemli bir rol oynar. Bu, yapıdaki fonksiyonel grupların elektrolit çözeltisi ile etkileşiminin sonucudur.

Çapraz bağlı polimer membran, elektrolit ile uyumluluğunu az miktarda sıvı elektroliti emerek ve başarılı bir şekilde bünyesinde muhafaza ederek göstermiştir. Polimer filmler, kayda değer bir sıvı tutma yeteneği sergilemiştir. Bu, PUA-PUMA'nın elektrolit çözeltisine olan yüksek afinitesi ile açıklanmaktadır. Membranlardan en yüksek elektrolit alım değerine sahip olan PP2 ve PPF1, ağırlıkça sırasıyla %7 ve %6 kütle

kaybı sergiledi. Tüm membranlar daha önce bildirilen çapraz bağlı membran yapılarından [85] daha yüksek sıvı tutma kapasitelerine sahiptir.

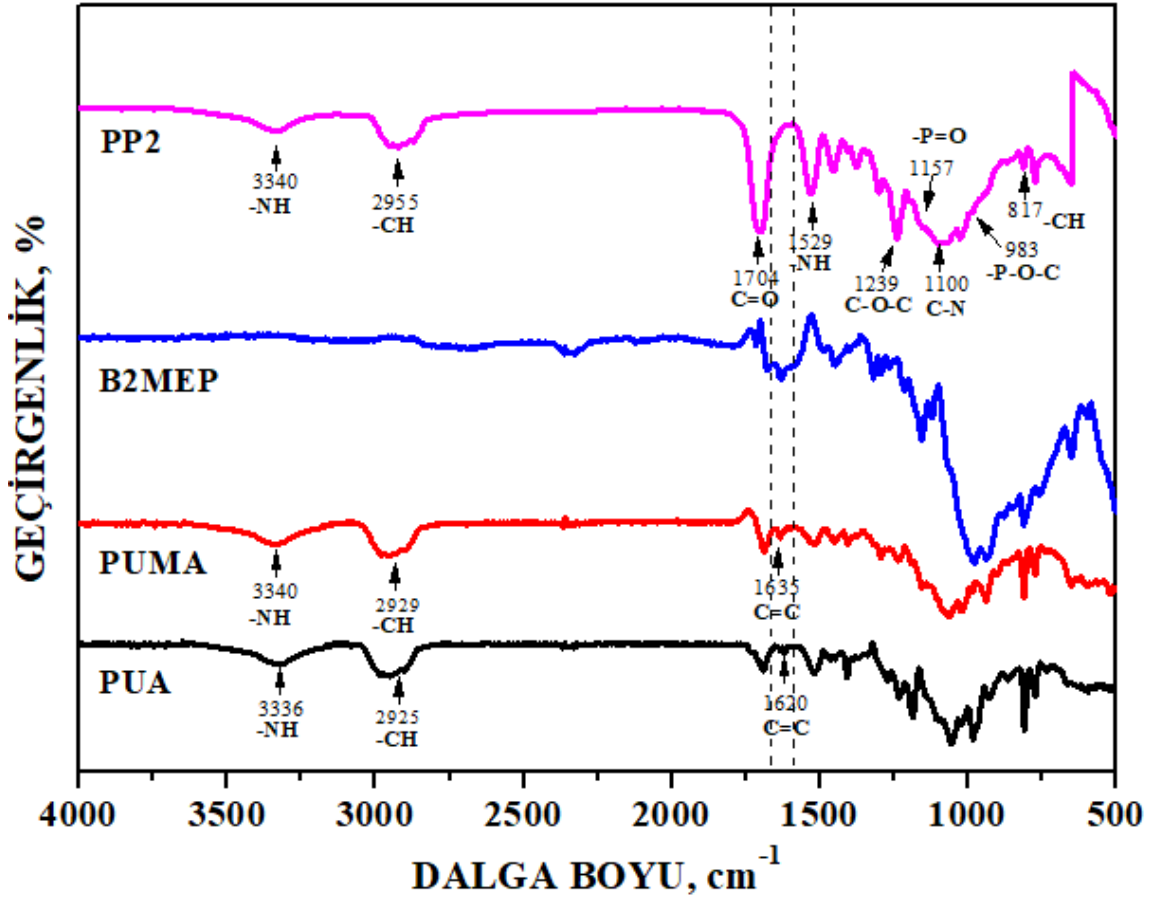
JPE'lerin yapısal özellikleri, şarj ve deşarj döngüleri sırasında lityum dendrit oluşumunu sınırlamak, ayrıca JPE'lerin stabilitesini etkilemek ve yüksek kaliteli üretim sağlamak için hayati öneme sahiptir. Tablo 4.2, çapraz bağlı polimer membranların mekanik özelliklerini değerlendirmek için kullanılan çekme gerilimi-uzama çalışmalarının sonuçlarını göstermektedir. Esnekliği ve yapısındaki çapraz bağların varlığı göz önüne alındığında, PPF0 membranı diğer formülasyonlardan önemli ölçüde daha yüksek bir Young modülü değerine sahiptir.

Gerilim-uzama eğrileri, E-modülü PPF0, PP1, PP2 ve PP3 ve membranlar için sırasıyla 511,5 MPa, 267,9 MPa, 332,3 MPa ve 301,1 MPa olarak kaydedilmiştir. SH grupları arasında PUA-PUMA ile bağlantılı olan PETMP'nin varlığı, zarların mukavemetini ve esnekliğini artıran çapraz bağlı bir yapı ile sonuçlanır. Bu sebeple aşırı esnek olan membranların çekme-gerinim testleri yapılamamıştır. Bu sonuçlar, BMEP'in dahil edilmesinin gerilme mukavemetini etkili bir şekilde iyileştirdiğini ve JPE'lerin LIB'ler için uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2. Membranların mekanik özellikleri.

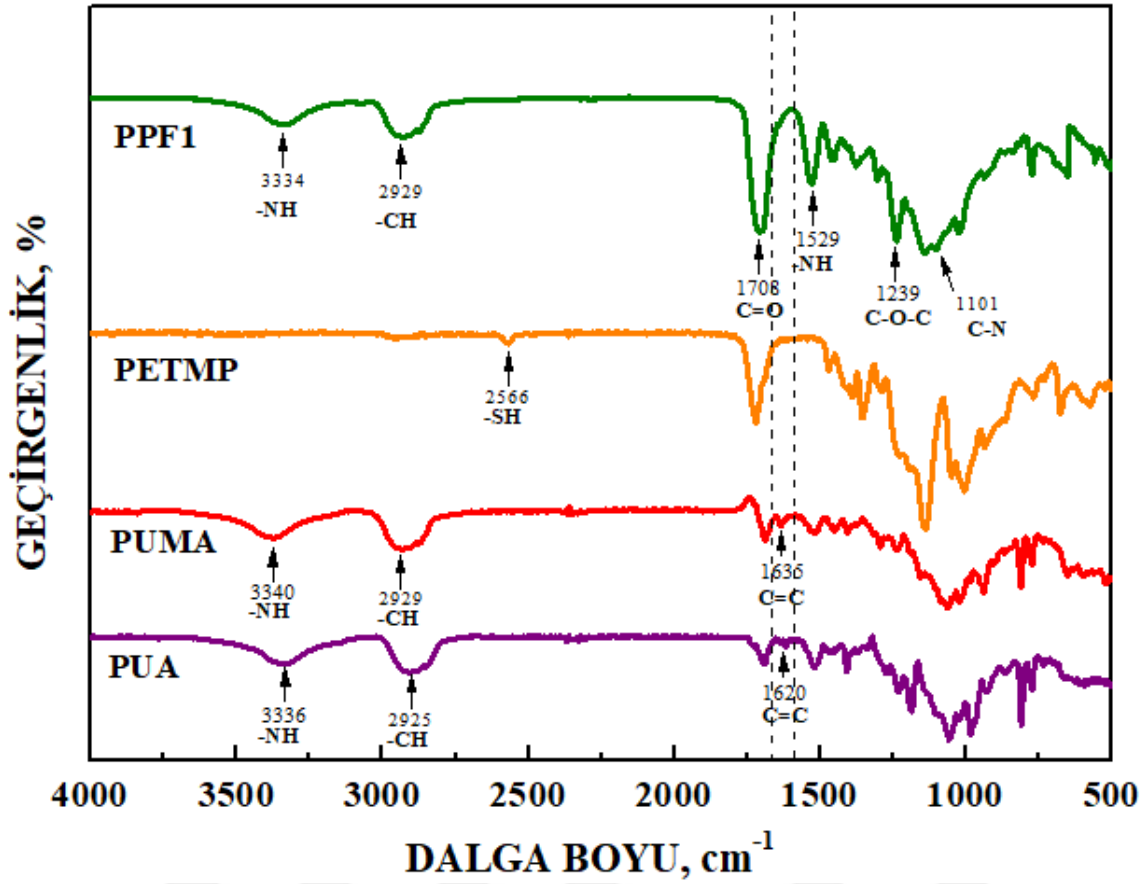
Membranlar	E-modülü MPa	Çekme Mukavemeti N	Kopma Uzama %
PPF0	511,5	30,81	1,96
PPF1	-	-	-
PPF2	-	-	-
PP1	267,9	29,12	2,93
PP2	332,3	15,6	1,55
PP3	301,1	13,05	1,32

4.1. Polimer Filmlerin FTIR Spektrumları ve Yorumlanması



Şekil 4.3. PP2 membranının FTIR spektrumu.

PP2 membranının FTIR spektrumunda; 3340 cm^{-1} 'de üretiler akrilat ve üretiler metakrilata ait N-H gerilim piki, 2955 cm^{-1} 'de C-H gerilim titreşimleri, 1704 cm^{-1} 'de ester bağından kaynaklanan C=O gerilim piki, 1529 cm^{-1} 'de -NH deformasyon piki, 1239 cm^{-1} 'de C-O-C gerilimine ait pik, 1157 cm^{-1} 'de BMEP'in P=O fosfat grubuna ait gerilim piki, 1100 cm^{-1} 'de C-N gerilimi, 983 cm^{-1} 'de P-O-C bağına ait gerilim piki, 817 cm^{-1} 'de C-H gerilim piki yer almaktadır. PUA ve PUMA'nın FTIR spektrumunda görülen 1620 ve 1635 cm^{-1} 'de yer alan C=C piki PP2 membranında görülmemektedir. Bu durum serbest radikal polimerizasyonunun oluştuğunu ve çapraz bağlı yapının varlığını kanıtlamaktadır [86, 87]. Membranların yüksek jel fraksiyonu, çapraz bağlanmanın PUA-PUMA içinde de başarılı bir şekilde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.4. PPF1 membranının FTIR spektrumu.

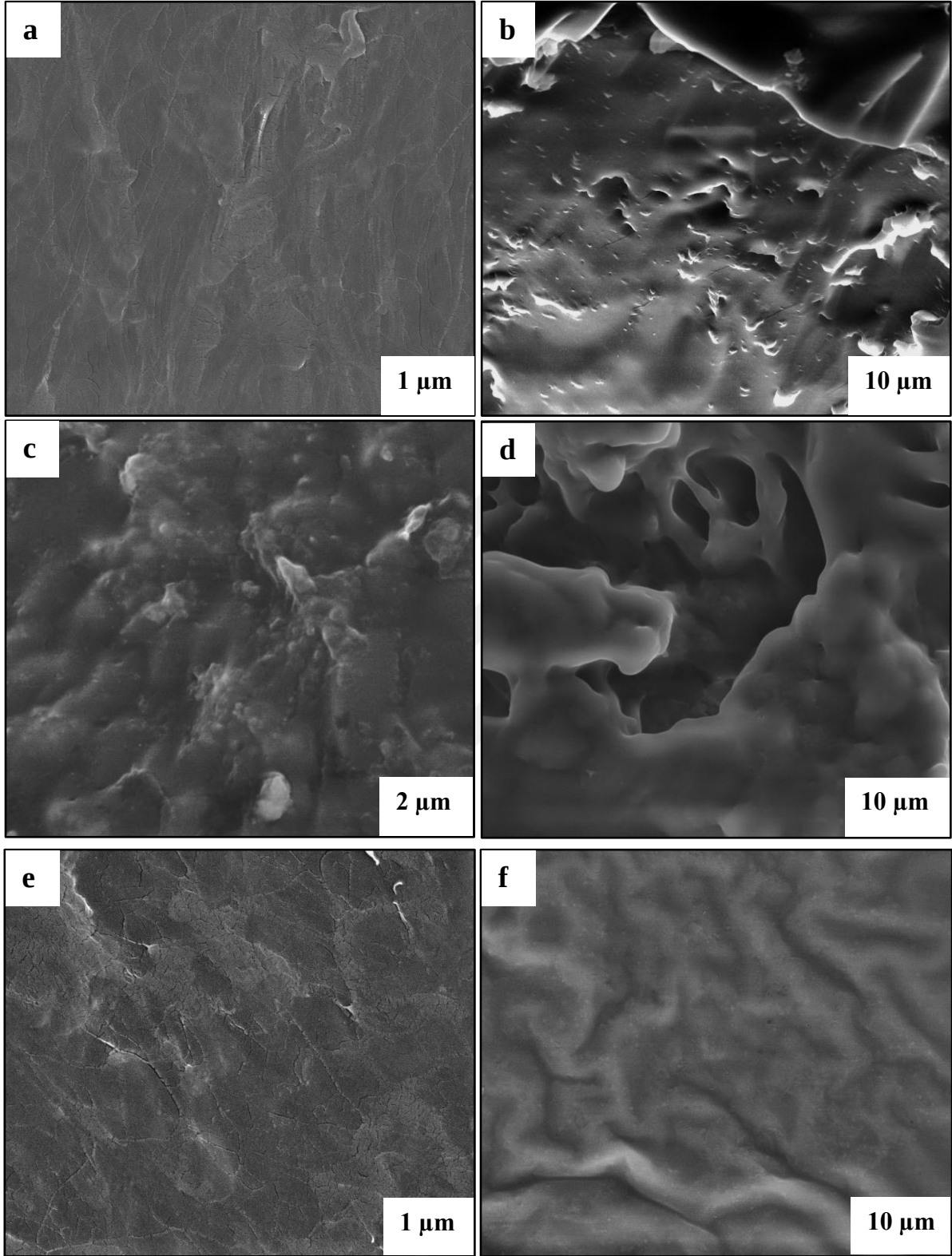
PUA-PUMA ve PETMP arasındaki reaksiyon sonucunda; Çapraz bağlı filmin 3334 cm^{-1} 'deki geniş güçlü tepe noktası, ilk polimerler olan PUA-PUMA'dan gelen -NH esnemesini temsil etmektedir. 2955 cm^{-1} 'de C-H gerilim titreşimleri bulunmaktadır. Çapraz bağlı membranların hazırlanması, tiyol-en klik reaksiyonu yoluyla tiyol grubu (-SH) içeren bileşiğin, çift bağ ($\text{C}=\text{C}$) içeren bileşiğin karbon-karbon bağını kırarak eklenmesiyle gerçekleşir., PUA-PUMA'nın FTIR spektrumunda görülen 1620 ve 1635 cm^{-1} 'de yer alan $\text{C}=\text{C}$ piki PPF1 membranında görülmemektedir. Bu durum tiyol-en klik reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiğini ve çapraz bağlı yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır. 1704 cm^{-1} 'de ester bağından kaynaklanan $\text{C}=\text{O}$ gerilim piki, 1529 cm^{-1} 'de -NH deformasyon piki, 1239 cm^{-1} 'de C-O- , 1100 cm^{-1} 'de C-N gerilimi, 817 cm^{-1} 'de C-H gerilim piki yer almaktadır [87, 88].

4.2. Morfolojik Analizler

4.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), özellikle nano ölçekte farklı numunelerin morfolojisini ve topolojisini karakterize etmek için en yaygın kullanılan teknik olmuştur. Yüksek enerjili bir elektron ışını ile tarayarak bir numunenin görüntülerini yakalar. Bir SEM tarafından üretilen farklı sinyal türleri arasında ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar (BSE), karakteristik X-ışınları bulunur. Membranın morfolojisini ve yüzey mikro yapısını incelemek için taramalı elektron mikroskobu kullanıldı (SEM, EDX ZEISS Crossbeam 540, Almanya). Yüklemeyi en aza indirmek amacıyla, SEM analizi için numuneler, otomatik püskürtmeli kaplayıcı (Q150T, Japonya) kullanılarak altınla kaplandı.

Hazırlanan çapraz bağlı polimer membranların yüzey morfolojisi, Şekil 4.5'te gösterildiği gibi SEM analizi ile karakterize edildi. Polimer membranlara PETMP, MPTMS, VPA ve BMEP iyonik monomerlerinin dahil edilmesiyle PPF0 membranına (a) kıyasla yüzey porlarında artış gözlemlendi. Bu durum daha iyi elektrolit emme kabiliyeti ve daha yüksek iletkenlikle doğrudan ilişkilendirildi. PP2 (e) membranının SEM görüntüsünde membranın amorf doğasını gösteren, çapraz bağlar halinde birleştirilmiş birçok molekülden oluşan büyük ip benzeri ağlar gözlemlendi [89]. Polimer zincir segmentleri arasındaki boşlukların sayısı arttı ve bu da polimerler arasındaki gözenekleri daha net hale getiren bir görüntü oluşturdu. Lityum iyonlarının taşınmasına daha elverişli bir yol hazırlayan ortam, yüksek iyonik iletkenliği içeren elektrokimyasal özellikler ile sonuçlandı.



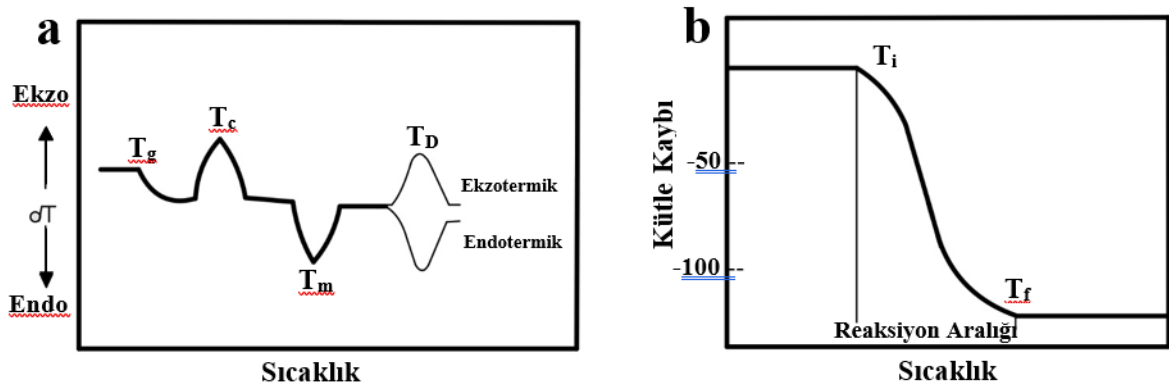
Şekil 4.5. Membranların SEM görüntüleri: (a) PPF0; (b) PPF1; (c) PPF2; (d) PP1; (e) PP2; (f) PP3.

4.3. Termal Analizler

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA), polimer elektrolitlerin camsı geçiş sıcaklıklarını ve termal kararlılığını belirlemek için kullanılan popüler termoanalitik tekniklerdir.

DSC, iki panı (numune kabını) aynı sıcaklıkta tutmak için sağlanan güç veya ısıdaki farkı izleyerek polimer elektrolitin faz geçişlerini saptamak için kullanılır. Bir pan inceleme altındaki malzemeyi tutar, diğeri boştur ve referans pan olarak kullanılır. Her iki DSC panı da aynı oranda ısıtılır ve soğutulur. Erime endotermik bir işlem olduğundan, kristal veya yarı kristal bir numune eridiğinde, numunenin sıcaklığını korumak için daha fazla güç veya ısı gerekir. Tersine, kristalleşme meydana geldiğinde sıcaklığı korumak için daha az güç veya ısı gerekir. Isı akışını zamanın bir fonksiyonu olarak çizerek, faz geçişlerinin sıcaklığını belirleyebiliriz. Örneğin, amorf polimerlerin camsı geçişi, tipik olarak bir veya daha fazla endotermik tepe noktasına karşılık gelen endotermik bir işlemdir (Şekil 4.6 (a)'da gösterilmiştir). Camsı geçiş (T_g), kristalleşme (T_c), erime (T_m) ve bozunma/ayrışma (T_d) kaynaklı enerji transfer süreçlerine karşılık gelen sıcaklıklar kaydedilebilir.

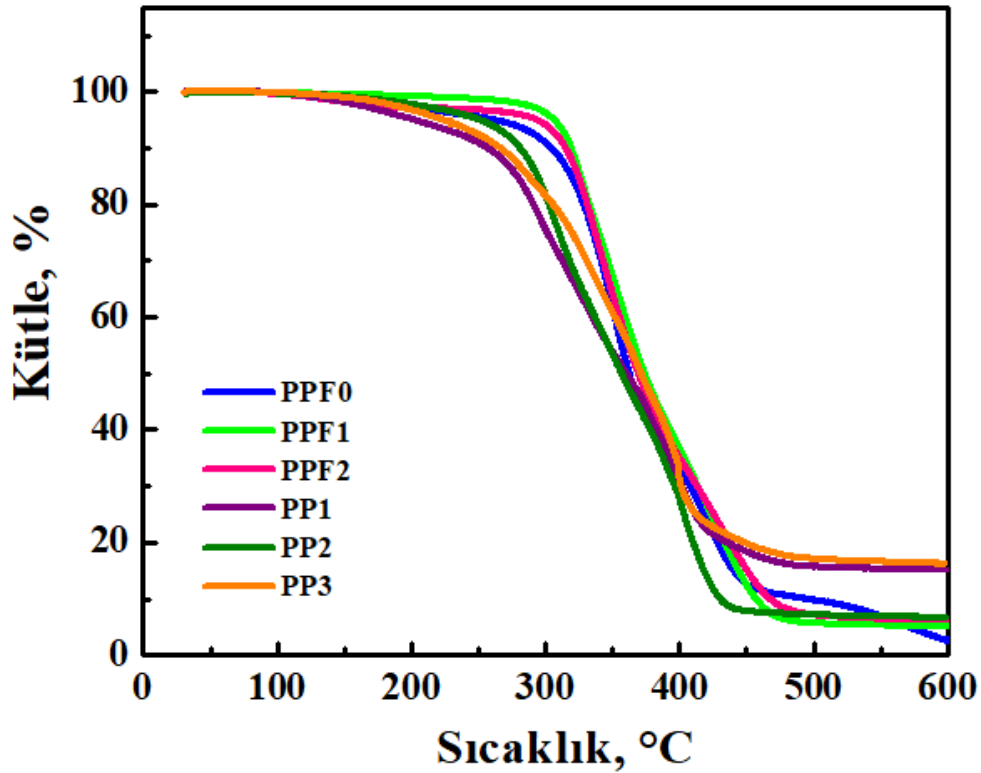
Öte yandan, kütle kaybı şeklinde ayrışmaya genel bir bakış sağlamak için TGA kullanılabilir. Şekil 4.6 (b), sırasıyla bir kütle değişiminin başlangıcını ve değişimin tamamlanmasını ifade eden prosedürel ve son sıcaklıkları (T_i ve T_f) ve ayrıca reaksiyon aralığını (T_i - T_f) gösterir.



Şekil 4.6. (a) bir polimer malzemede enerji transfer işlemlerinin temel özelliklerini gösteren DSC taraması; (b) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kütle kaybını gösteren termogravimetrik tepki [90].

4.3.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

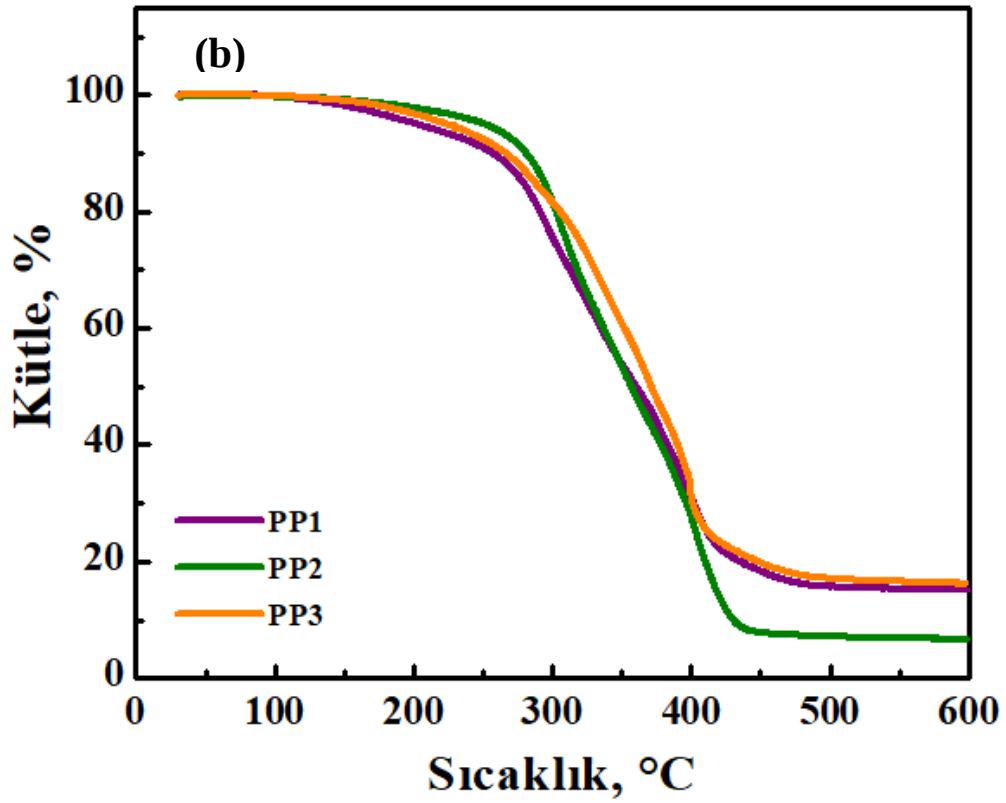
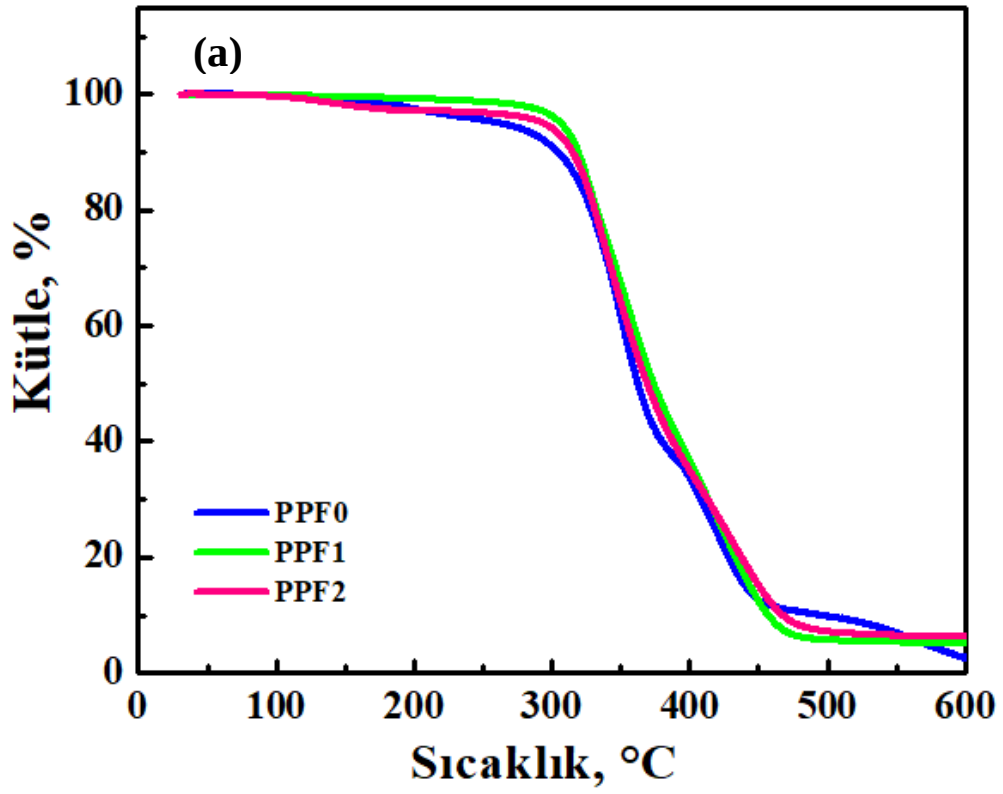
Membranların yüksek sıcaklıklara dayanma konusundaki geliştirilmiş yeteneği, pilin güvenliğini sağlar ve onları Lityum iyon pillerde kullanım için oldukça uygun hale getirir. JPE'lerin termal stabilitesini belirlemek için, 30–600 °C sıcaklık aralığında, 10 °C min⁻¹ ısıtma hızı ile azot atmosferi altında TGA analizi yapıldı. Ortaya çıkan termogram profilleri Şekil 4.7'de görülebilir. Şekil 4.8 (a)'da sunulan PPF membranları için TGA termogram profillerine dayanarak, membranların bozunma sürecinin 290° C'de başladığı gözlemlenmiştir. 200° C'nin altında tüm numunelerde gözlemlenen yaklaşık %1-2'lik kütle kaybı, numunelerde yaygın olarak bulunabilecek nemin ve suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, -SH ve fosfat içeriğinin artmasıyla filmlerin termal kararlılığı iyileşmiştir. Spesifik olarak, PETMP içerikli PPF1 ve PPF2 filmler, -SH bağları içeren yapılar sayesinde PETMP içermeyen filme (PPF0) kıyasla daha yüksek bozunma sıcaklıkları ve artık kütleler sergiledi. 200-300° C sıcaklık aralığında gözlenen %3-5 oranındaki kütle kaybı PUA-PUMA ve PETMP-MPTMS yapısındaki bağlı ve serbest su moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7. Membranların Termogravimetrik Analiz (TGA) grafikleri.

Bu sonuçlar, polimer ince filmlerin, 300° C'de başlayan ana bozunma süreci ile mükemmel termal kararlılığa sahip olduğunu ve lityum-iyon pillerin çalışma sıcaklığında termal açıdan bir sorun teşkil etmeden güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.

Şekil 4.8 (b)'de verilen PP membranlar için TGA termogram profilleri, filmlerin yaklaşık 270 °C sıcaklıkta bozunmaya başladığını göstermektedir. Polimer matrisinde bulunan uçucu bileşenlerin ve nemin buharlaşması veya uzaklaştırılması, 200°C'nin altındaki tüm numunelerde görülen yaklaşık %4-5'lik kütle kaybının muhtemel kaynağıdır. BMEP içerikli PP2 ve PP3 filmler, difonksiyonel fosfonik asit yapısının çapraz bağlı yapıya katkı sunması nedeniyle BMEP içermeyen filme (PP1) göre daha yüksek bozunma sıcaklıkları ve kül miktarı sergilemiştir. 200 ila 300 °C arasında, bağlı ve bağlı olmayan su moleküllerinin buharlaşması nedeniyle PUA-PUMA ve VPA-BMEP komplekslerinin ağırlığı yaklaşık %15-18 oranında azaldı. 300–500°C arasındaki kütle kaybı, fosforik asit biriminin 300°C'nin üzerinde kendi kendine yoğunlaşması ile ilişkilendirilebilir [91]. Bu bulgular, polimer filmlerin ısıya dayanıklı olduğunu ve ana bozulmaların 300 °C'nin üzerinde meydana geldiğini göstermektedir. Bu nedenle bu filmler, lityum-iyon pillerde kullanım için güvenli ve uygun kabul edilebilir.



Şekil 4.8. (a) PPF0, PPF1, PPF2 membranların (b) PP1, PP2, PP3 membranların Termogravimetrik Analiz (TGA) grafikleri.

Tablo 4.3. Membranların 150°C'ye kadar gözlenen kütle kayıpları.

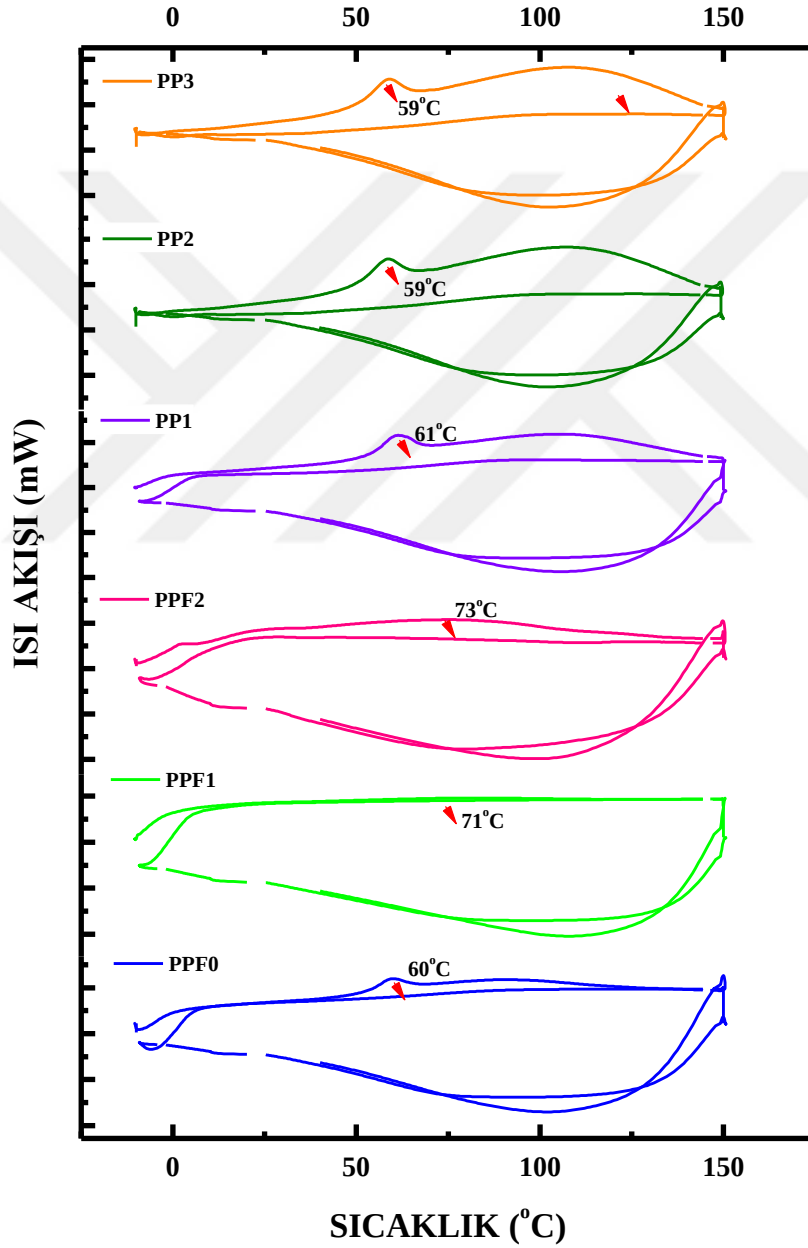
Membranlar	150 °C'ye kadar % Kütle Kaybı
PPF0	0,8
PPF1	0,4
PPF2	1,8
PP1	1,8
PP2	0,7
PP3	0,9

Tablo 4.4. Membranların sıcaklığa bağlı gözlenen kütle kayıpları.

Membranlar	%10 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	%50 Kütle Kaybı Sıcaklığı (°C)	Kalan Kül Miktarı (%)
PPF0	304	362	2,67
PPF1	319	373	5,23
PPF2	315	369	6,33
PP1	256	360	15,24
PP2	281	356	6,77
PP3	266	371	16,35

4.3.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC, faz geçiş sıcaklıklarını ölçmek için N₂ altında 10°C/dk'da kullanıldı. Numunelerin DSC çalışmaları, hermetik olarak kapatılmış alüminyum panlarda -10 ila 150°C aralığında 2 kez döngüldü. Camısı geçiş sıcaklığı, ikinci ısıtmadan itibaren kademeli geçişin orta noktası olarak belirlendi.



Şekil 4. 9. Membranların DSC spektrumları

Tablo 4.5. DSC ölçümleri sonucunda membranların Tg değerleri.

Membran	Tg (°C)
PPF0	60
PPF1	71
PPF2	73
PP1	61
PP2	59
PP3	59

Genel olarak, tiyoeter bağlarının esnek yapısından dolayı tiyol-en ışıkla sertleşen sistemlerin Tg'leri düşüktür. Burada, yüksek çapraz bağlı yapının varlığı nedeniyle, daha yüksek Tg'ler beklenebilirdi [92] ve beklentimize göre, -SH grubu içeren PPF1 ve PPF2 membranının Tg değerleri 71°C ve 73°C bulundu.

4.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

4.4.1 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS, bir elektrokimyasal sistemdeki direnç, kapasitans ve difüzyon katsayılarını belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Bu parametreler, elektrokimyasal sistemlerin özelliklerinin anlaşılmasına yardımcı olur.

Bir lityum iyon pilinde EIS kullanarak, elektrolitin iletkenliği, elektrot-elektrolit ara yüzünde oluşan direnç, elektrolitin içindeki iyonların hareketinin hızı ve elektrot yüzeyindeki reaksiyon hızları gibi birçok faktör hakkında bilgi elde edinebiliriz. EIS, bir AC sinyali uygulayarak çalışır. Bu sinyal, elektrokimyasal sistemi bir devre olarak düşünebiliriz. Sisteme AC sinyali uygulandığında, elektrot yüzeyindeki reaksiyon hızları, elektrolitin iletkenliği, elektrot-elektrolit ara yüzünde oluşan direnç ve elektrolitin içindeki iyonların hareket hızı gibi faktörler, sinyal frekansına bağlı olarak değişen bir empedans (direncin tersi) oluşturur. Bu empedans spektrumu, ölçüm cihazı tarafından analiz edilir ve elektrokimyasal sistem hakkında bilgi sağlar. Bu bilgiler, elektrokimyasal sistemlerin geliştirilmesi, ölçülmesi ve karakterize edilmesi için son derece önemlidir [92].

Özetle EIS, elektrokimyasal sistemlerin özelliklerini ölçmek için kullanılan bir tekniktir ve AC sinyallerinin elektrokimyasal sistem üzerindeki etkilerini inceleyerek direnç, kapasitans ve difüzyon katsayıları hakkında bilgi sağlar.

Ticari sıvı elektrolit ile infüze edilen membranların iyonik iletkenliklerini belirlemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanıldı. Ölçümler, iki galvaniz çelik (SS) bloke edici elektrot arasına yerleştirilmiş bir JPE içeren bir düğme pil kullanılarak 0,1 Hz ila 1 MHz frekans aralığında ve 5 mV AC genliğinde alınmıştır. İyonik iletkenlik daha sonra aşağıdaki formül uygulanarak hesaplanmıştır:

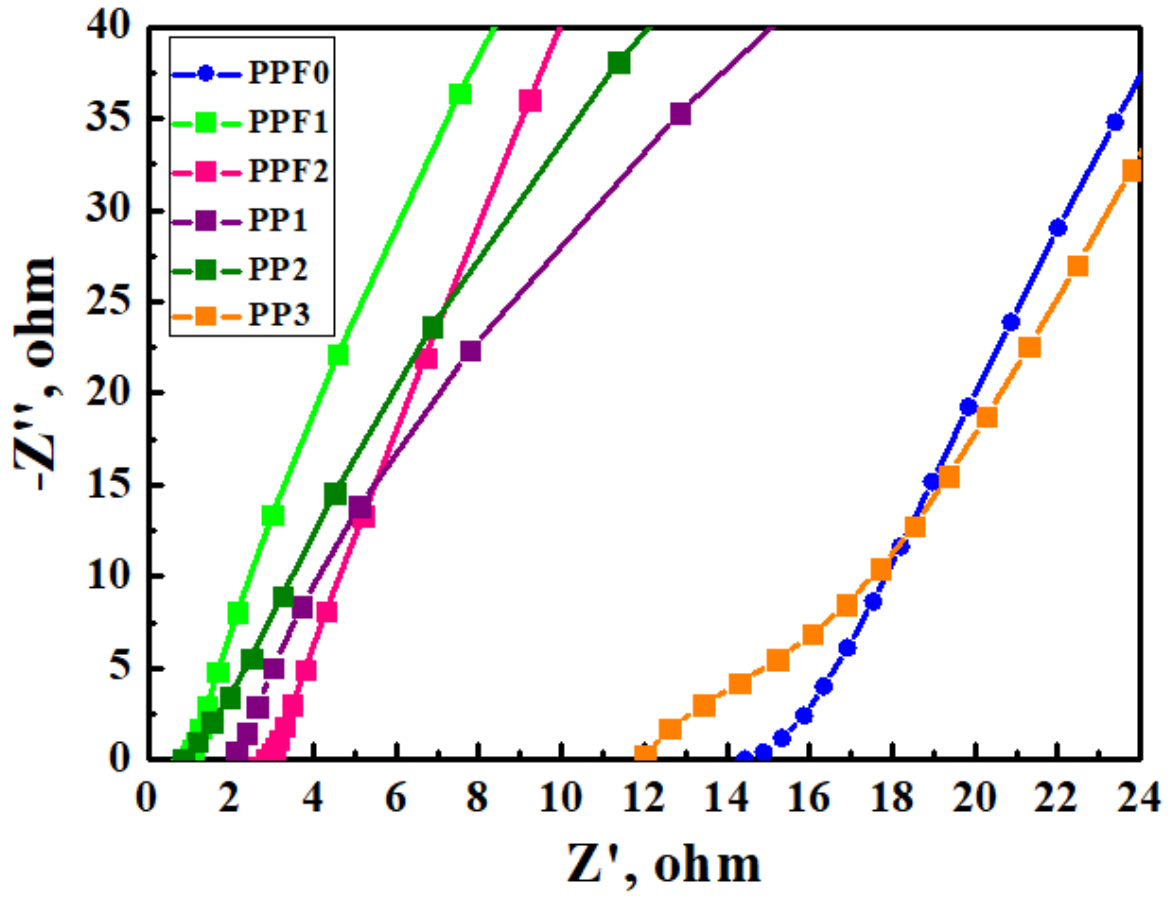
$$\sigma = \frac{h}{RbS}$$

Bu denklemde σ iyonik iletkenliği, Rb kütle direncini, h filmin kalınlığını ve S film ile SS arasındaki temas alanıdır.

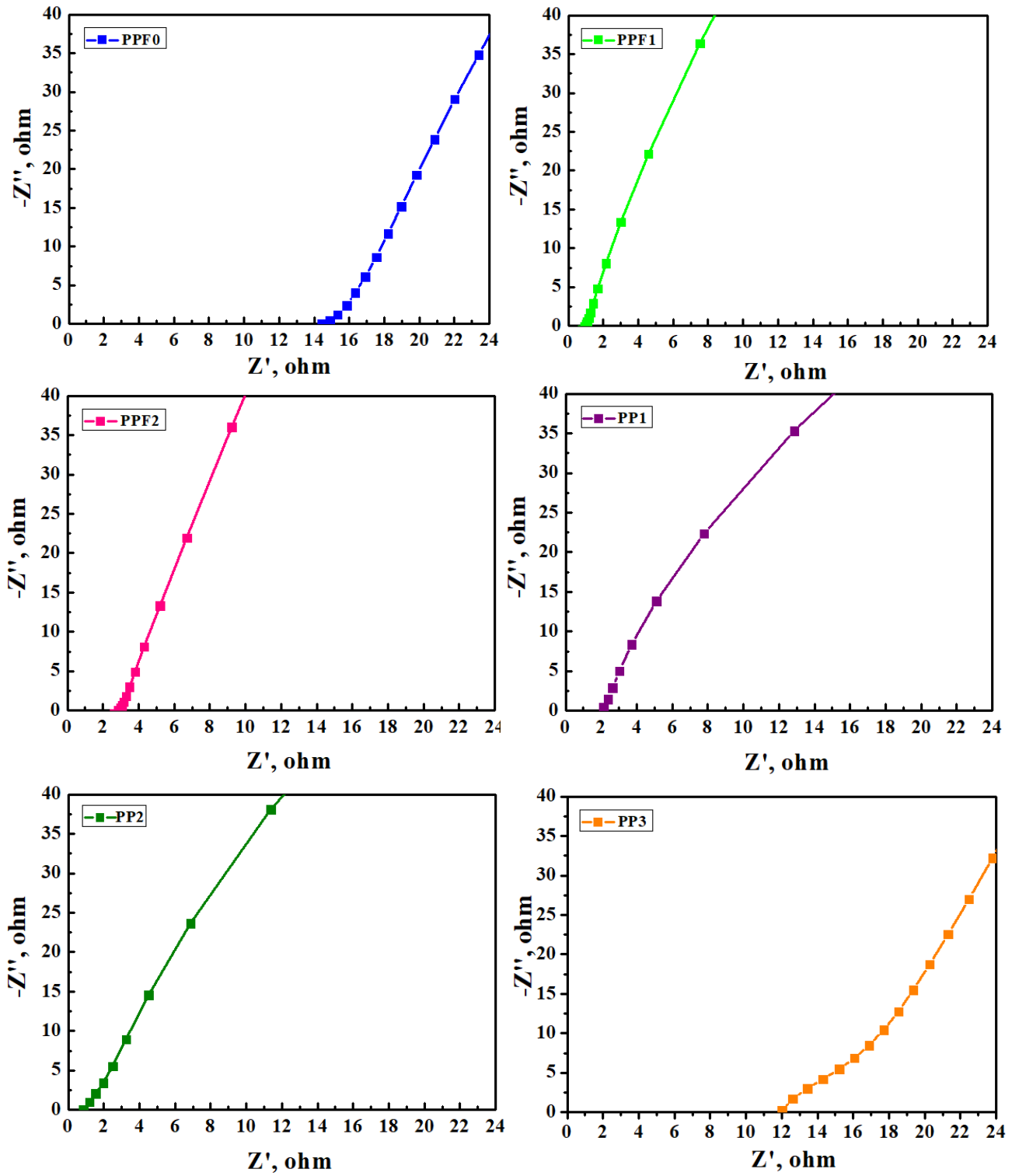
Tablo 4.6. JPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri ve kalınlıkları.

Örnekler	İyonik İletkenlik, S cm ⁻¹	Kalınlık (Kuru form)	Kalınlık (Jel form)
PPF0	0,10 x 10 ⁻³	25 µm	30 µm
PPF1	1,46 x 10 ⁻³	25 µm	30 µm
PPF2	0,53 x 10 ⁻³	25 µm	30 µm
PP1	0,70 x 10 ⁻³	25 µm	30 µm
PP2	1,83 x 10 ⁻³	25 µm	30 µm
PP3	0,12 x 10 ⁻³	25 µm	30 µm
Celgrad-2500	0,36 x 10 ⁻³	25 µm	30 µm

Tablo 4.5'te gösterildiği üzere, bütün filmlerin kalınlığı 25 µm olacak şekilde hazırlanmıştır ve elektrolit çözeltisine daldırıldıktan sonra kalınlığı yaklaşık 30 µm olarak kaydedilmiştir. Film ile galvaniz çelik elektrot arasındaki temas alanı 2 cm²'dir ve yukarıda belirtilen denkleme göre tüm JPE'lerin iyonik iletkenliği hesaplanmıştır. 0,82 Ω, 1,03 Ω, 2,14 Ω ile en düşük kütle direncine sahip olan JPE'ler için en yüksek iyonik iletkenlik değerleri saptanmıştır. En yüksek iyonik iletkenlik değerleri sırasıyla 1,83x10⁻³ S cm⁻¹ ile %10 BMEP içeren PP2, 1,46x10⁻³ S cm⁻¹ ile % 33.3 PETMP içeren PPF1, 0,70x10⁻³ S cm⁻¹ ile %10 VPA içeren PP1'e aittir. Bu değerler ticari olarak kullanılan Celgrad 2500 ile karşılaştırıldığında (0,36x10⁻³ S cm⁻¹) [81] yaklaşık beş kat daha yüksek iyonik iletkenlik değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.10. SS/JPE/SS Simetrik Hücrelerinin Elektrokimyasal Empedans Spektrumları (EIS).



Şekil 4.11. PPF0, PPF1, PPF2, PP1, PP2, PP3 JPE'lerinin Elektrokimyasal Empedans Spektrumları (EIS).

4.4.2. Lineer Tarama Voltametrisi (LSV)

Lityum iyon pillerinde elektrolitin elektrokimyasal özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir araç olan lineer tarama voltametrisi (LSV), elektrokimyasal davranışın incelenmesine izin veren bir tekniktir. Bu teknik, elektrolit bileşenleri ile elektrot arasındaki etkileşimlerin incelenmesine yardımcı olur. Lityum iyon pillerinde LSV kullanılarak elektrolit bileşenleri arasındaki elektrokimyasal etkileşimler, elektrot yüzeyi ile etkileşimleri, lityum iyonlarının hareketi ve elektrolit degradasyon ürünlerinin oluşumu gibi faktörler belirlenebilir. LSV ile ölçülen akım-voltaj karakteristiği, elektrot yüzeyine uygulanan voltajın artmasıyla değişen akımı ifade eder. Bu akım-voltaj karakteristiği, elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonların türüne ve kinetiğine bağlı olarak değişir. Bu özellikler, lityum iyon pillerinin performansı ve ömrü için kritik öneme sahip olduğundan, LSV bu pillerin geliştirilmesinde önemli bir araçtır ve lityum iyon pillerinin performansını ve ömrünü artırmak için önemlidir.

Hazırlanan JPE'lerin elektrokimyasal stabilitesini değerlendirmek için, oda sıcaklığında çalışma elektrotu olarak paslanmaz çelik ve referans elektrot olarak Li metali ile bir CR2032 düğme pil hücresinde lineer tarama voltametrisi (LSV) kullanıldı. Voltaj aralığı, $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızıyla 2,0 V ila 6,0 V olarak ayarlandı. Hem LSV hem de EIS ölçümleri, bir VMP-3 potansiyostat/galvanostat (Bio-Logic Instruments, Fransa) kullanılarak yapıldı.

Ayrıca, üretilen JPE'ler ve sıvı elektrolit (SE) kullanılarak simetrik Li/Li hücrelerinde Li dendritlerinin oluşumunu ve büyümesini değerlendirmek için $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ 'lik bir akım yoğunluğunda galvanostatik Li kaplama/sıyırma döngü testleri yapıldı. JPE'lerin elektrokimyasal performansını değerlendirmek için CR2032 düğme pil tipi hücreler, sırasıyla pozitif ve negatif elektrotlar için kullanılan LiFePO_4 ve Li folyo ile argon dolgulu glovebox içinde kapatıldı (MasterLab, MBraun, Almanya). Kapatılan hücreleri şarj ve deşarj için test etmek amacıyla 2.5-4.2 V voltaj aralığına sahip çok kanallı bir pil test cihazı (BT-2000, Arbin Instruments Inc., TX, ABD) kullanıldı.

5. ÖZET VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMA

Bu yüksek lisans tezi, lityum iyon piller için esnek jel polimer elektrolitin geliştirilmesine yöneliktir. Araştırma esas olarak yeni malzemelerin sentezine, bunların karakterizasyonuna ve uygulamasına odaklanmaktadır. Araştırma çalışması kapsamında yüksek performanslı li-iyon piller için PUA-PUMA esaslı jel polimer elektrolitler hazırlanmış ve incelenmiştir.

Ana sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Esnek jel polimer elektrolitler, PUA-PUMA ve pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropionat), 3-merkaptopropil trimetoksisilan, vinil fosfonik asit ve bis(2-metakriloiloksietil) fosfat monomerlerinin UV çapraz bağlanmasıyla başarıyla hazırlanmıştır. Membranlar, kalınlıkları kuru halde 25 μm , jel halde 30 μm olacak şekilde tape-casting yöntemi ile oluşturulmuştur.
- Membranların elektrokimyasal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi sonucu yapılan hesaplamalarda en yüksek iyonik iletkenlik değerleri sırasıyla $1,83 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ile %10 BMEP içeren PP2, $1,46 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ile %33.3 PETMP içeren PPF1, $0,70 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ile %10 VPA içeren PP1, $0,53 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ile %3,33 MPTMS içeren PPF2, $0,12 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ile %20 BMEP içeren PP3 ve $0,10 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ile PPF0'a aittir. Bu değerler ticari olarak kullanılan Celgrad 2500 ile karşılaştırıldığında ($0,36 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) çok daha yüksek iyonik iletkenlik değerine ulaşmıştır.
- TGA sonuçları, PPF ve PP membranlarının yüksek sıcaklık aralıklarında JPE olarak güvenle uygulanabileceğini göstermektedir.
- Gelecek çalışmalara JPE'lerin diğer elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak yön verilecektir. Sonrasında 2 makalenin SCI indeksli dergilere sunulması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Reddeppa, N., Reddy, T. J. R., Achari, V. B. S., Rao, V. V. R. N., & Sharma, A. K. (2009) Electrical and optical characterization of (PEO+ PVAc) polyblend films. *Ionics*, 15(2), 255-259.
- [2] Toledo, O. M., Oliveira Filho, D., Diniz, A. S. A. C. (2010) Distributed photovoltaic generation and energy storage systems: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 506-511.
- [3] Chen, H., Cong, T. N., Yang, W., Tan, C., Li, Y., Ding, Y. (2009) Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science*, 19(3), 291-312.
- [4] Dell, D. A. J. R. R. M. (2007) *Understanding Batteries*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [5] Avcı, B., Yerlikaya, S., Kardeş, Y., (2020) *Batarya Ve Yenilikçi Enerji Teknolojileri Çalışma Grubu Raporu*, TÜBİTAK.
- [6] Denholm, E. E. P., Kirby, B., Milligan, M. (January 2010) The role of energy storage with renewable electricity generation.
- [7] Rogers, J.A., Maznev, A.A., Banet, M.J., Nelson, K.A. (2000) Optical Generation and Characterization of Acoustic Waves in Thin Films: Fundamentals and Applications. *Annual Review of Material Science*, 30(1), 117-157.
- [8] Gaikwad, A., Arias, A., & Steingart, D. (2015) Recent Progress on Printed Flexible Batteries: Mechanical Challenges, Printing Technologies, and Future Prospects. *Energy Technology*, 3.
- [9] Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G. B., Sastry, A. M. (2010) A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(24), 7904-7929.
- [10] Fragiadakis, D.; Runt, J., (2010) Microstructure and Dynamics of Semicrystalline Poly(ethylene oxide)–Poly(vinyl acetate) Blends. *Macromolecules*, 43, 2, 1028-1034.
- [11] Jian, G., Si-Qi, S., Hong, L. (2016) Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries. *Chinese Physics B*, 25,1, 018210.
- [12] List of battery types, https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_battery_types (24.05.2023).

- [13] University, B. (2016) Global Battery Markets Information, http://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets.
- [14] Eiamlamai, P. (2015) Polymer electrolytes based on ionic liquids for lithium batteries, Université Grenoble Alpes.
- [15] Kasaei, A. (2013) Course of development of lithium-ion battery, and future outlook.
- [16] M. E. V. Team (2008) A Guide to Understanding Battery Specifications. MIT Electric Vehicle Team.
- [17] Treptow, R. S. (2002) The lead-acid battery: its voltage in theory and practice. *Journal of Chemical Education*, 79, 334.
- [18] Irfan, U. (2014, December 18) How Lithium Ion Batteries Grounded the Dreamliner. <http://www.scientificamerican.com/article/how-lithiumion-batteries-grounded-the-dreamliner/>.
- [19] Yuan, M. (2013) Poly (Ethylene Oxide)/Graphene Oxide Polymer Nanocomposite Electrolyte for Lithium Ion Batteries. Thesis for Master of Engineering Science, University of Houston.
- [20] Aravindan, S. M. P. V. V., Sivashanmugam, A., Thirunakaran, R., Gopukumar, S. (2013) Improved performance of polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene based nanocomposite polymer membranes containing lithium bis(oxalato)borate by phase inversion for lithium batteries. *Journal of Solid State Sciences*, 13, 1047-1051.
- [21] Wakihara, M. (2001) *Materials Science and Engineering: R: Reports*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 33(4), 109-134.
- [22] McGuire, B. (2015, July 26) The Changing Earth. http://rockyrexscience.blogspot.com/2015_04_01_archive.html.
- [23] Landi, M. J. G. B. J., Cress, C. D., DiLeo, R. A., Raffaele, R. P. (2009) Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2, 638-654.
- [24] Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., Novák, P. (1998) Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, 10(10), 725-763.
- [25] Courtney, I. A., Dahn, J. R. (1997) Electrochemical and In Situ X- Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(6), 2045-2052.

- [26] Wang, J., Wang, H., Zhang, B., Wang, Y., Lu, S., Zhang, X. (2015) A Stable Flexible Silicon Nanowire Array as Anode for High-Performance Lithium-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 176, 321-326.
- [27] Linden, D., Reddy, T.B. (2001) *Handbook of batteries*, 3.
- [28] Whittingham, M. S. (2004) Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*, 104(10), 4271-4302.
- [29] Linden, D., R., T. B. (2001) *Handbook of Batteries*, 3, McGraw-Hill Inc.: New York.
- [30] Tarascon, J. M., Armand, M. (2001) Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861), 359-67.
- [31] Kudryavtsev, E. N., Sibiryakov, R. V., Agafonov, D. V., Naraev, V. N., Bobyl', A. V. (2012) Modification of liquid-phase synthesis of lithium-iron phosphate, a cathode material for lithium-ion battery. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85(6), 879-882.
- [32] Dunn, J., James, C., Gaines, LL, Gallagher, K., Dai, Q., Kelly, JC. (2015) Material and Energy Flows in the Production of Cathode and Anode Materials for Lithium Ion Batteries. Argonne National Laboratory, Argonne, IL USA.
- [33] Fergus, J. W. (2010) Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195, 939–954.
- [34] Landi, M. J. G., Cress, C. D., DiLeo, R. A., Raffaele, R. P. (2009) Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2, 638-654.
- [35] Nitta, F. W., Lee, J. T., Yushin, G. (2015) Li-ion battery materials: present and future. *Journal of Materials Today*, 18, 252-264.
- [36] Kawamura, T., Okada, S., Yamaki, J. (2006) Decomposition reaction of LiPF_6 -based electrolytes for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 156(2), 547-554.
- [37] Aravindan, V., Gnanaraj, J., Madhavi, S., Liu, H. K. (2011) Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. *Chemistry-A European Journal*, 17(51), 14326-14346.
- [38] Goodenough, J. B., Kim, Y. (2010) Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3), 587-603.
- [39] Wang, Q., Sun, J., Chu, G. (2005) Lithium Ion Battery Fire and Explosion.

- [40] Nitta, F. W., Lee, J. T., Yushin, G. (2015) Li-ion Battery Materials: Present and Future. *Journal of Materials Today*, 18, 252-264.
- [41] Kawamura, A. K. T., Egashira, M., Okada, S., Yamaki, J.-I. (2002) Thermal Stability of Alkyl Carbonate Mixed-Solvent Electrolytes for Lithium Ion Cells. *Journal of Power Sources*, 104, 260-264.
- [42] McCloskey, D. S. B., Shelby, R. M., Girishkumar, G., Luntz, A. C. (2011) Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium-Oxygen Battery Electrochemistry. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 1161-1166.
- [43] Fergus, J. W. (2010) Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195, 4554-4569.
- [44] Armand, M. (1994) The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 69(3), 309-319.
- [45] Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. (1998) Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 394(6692), 456-458.
- [46] Appetecchi, G. B.; Aihara, Y.; Scrosati, B. (2003) *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), A301-A305.
- [47] Dautzenberg, G.; Croce, F.; Passerini, S.; Scrosati, B. (1994) Characterization of PAN-Based Gel Electrolytes. Electrochemical Stability and Lithium Cyclability. *Chemistry of Materials*, 6(4), 538-542.
- [48] Stallworth, P. E.; Greenbaum, S. G.; Croce, F.; Slane, S.; Salomon, M. (1995) Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of gel electrolytes based on poly(methylmethacrylate). *Electrochimica Acta*, 40(13), 2137-2141.
- [49] Choe, H. S.; Giaccai, J.; Alamgir, M.; Abraham, K. M. (1995) Preparation and characterization of poly(vinyl sulfone)- and poly(vinylidene fluoride)-based electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40(13), 2289-2293.
- [50] Song, Y. Y.; Wan, C. C. (1999) Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 77, 183-197.
- [51] Seo, D. M.; Borodin, O.; Han, S.-D.; Boyle, P. D.; Henderson, W. A. (2012) Electrolyte Solvation and Ionic Association II. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures: Highly Dissociated Salts. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(9).
- [52] J. Andersson, (2015) Synthesis of polycarbonate polymer electrolytes for lithium ion batteries and study of additives to raise the ionic conductivity, <http://www.teknat.uu.se/student>

- [53] Singh, H.P., Sekhon, S.S. (2003) Conductivity behaviour of proton conducting polymer gel electrolytes with PVdF-HFP. *European Polymer Journal*, 39(1), 93-98.
- [54] Arya, A., Sharma, A.L. (2017) Polymer electrolytes for lithium-ion batteries: a critical study. *Ionics*, 23(3), 497-540.
- [55] Aravindan, V., Gnanaraj, J., Madhavi, S., Liu, H.K. (2011) Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. *Chemistry-A European Journal*, 17(51), 14326-14346.
- [56] Zhang, B., et al. (2018) Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes. *Energy Storage Materials*, 10, 139-159.
- [57] Yao, X., et al. (2015) All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science. *Chinese Physics B*, 25(1), 018802.
- [58] Chu, W., Webb, M. A., Deng, C., Colón, Y. J., Kambe, Y., Krishnan, S., Nealey, P.F., Pablo, J. J. (2020) Understanding Ion Mobility in P2VP/NMP+I⁻ Polymer Electrolytes: A Combined Simulation and Experimental Study. *Macromolecules*.
- [59] Porcarelli, L., Gerbaldi, C., Bella, F., & Nair, J. R. (2016) Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries. *Scientific Reports*, 6.
- [60] Li, H. Y., Yan, K., Zheng, G., Liang, Z., Chiang, Y. M., & Cui, Y. (2015) The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth. *Nature Communications*, 6, 7436.
- [61] Kanno, Y., Ichikawa, T., Nakanishi, K., & Yamamoto, O. (1989) Carbon as negative electrodes in lithium secondary cells. *Journal of Power Sources*, 26, 535-543.
- [62] Nardelli, H. C. E., & Robaire, B. (2000) Toxicogenomic Screening of Replacements for Di(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) Using the Immortalized TM4 Sertoli Cell Line. *PLoS ONE*, 10.
- [63] Meyer, W. H. (1998) Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 10, 439-448.
- [64] Sekhar, P. N. K., & Sharma, A. K. (2012) Effect of plasticizer on conductivity and cell parameters of (PMMA+NaClO₄) polymer electrolyte system. *Journal of Applied Physics*, 112, 124906.

- [65] Rajendran, M. S. S., & Subadevi, R. (2004) Investigations on the effect of various plasticizers in PVA–PMMA solid polymer blend electrolytes. *Materials Letters*, 58(5), 641-649.
- [66] Next lesson End of unit test: Properties Uses – relating to properties, <https://slideplayer.com/slide/12315980/>, 2006
- [67] Baskaran, S. S. R., Kuwata, N., Kawamura, J., & Hattori, T. (2006) Conductivity and thermal studies of blend polymer electrolytes based on PVAc–PMMA. *Journal of Solid State Ionics*, 177(29-30), 2679-2682.
- [68] Dyartanti, E. R., Sunaryati, N., Alhakim, R. R., Putri, L. N., Putri, A. Y. M., Nurohmah, A. R., & Nisa, S. S. (2021) Recent Development of Polyvinylidene Fluoride/Cellulose Membranes Electrolyte Separator for Lithium Ion Batteries. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1096(1), 012144.
- [69] Misenan, Syukri, Ahmad Khair, Azwani Sofia, and Eren, Tarik. (2022) Polyurethane based Polymer Electrolyte for Lithium- Ion Batteries: A Review. *Polymer International*, 71.
- [70] Singh, N., Bakhshi, H., & Meyer, W. (2020). Developing non-isocyanate urethane-methacrylate photo-monomers for 3D printing application. *RSC Advances*, 10(72), 44103–44110.
- [71] El-Sheshtawy HS, Sofy MR, Ghareeb DA, Yacout GA, Eldemellawy MA, Ibrahim BM. (2021). Eco-friendly polyurethane acrylate (PUA)/natural filler-based composite as an antifouling product for marine coating. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 105(18), 7023-7034.
- [72] Pastore, G., Gabrielli, S., Giacomantonio, R., Lupidi, G., Capodaglio, S., Stella, F., Leone, E., Compagnucci, T., Marcantoni, E., (2022) An efficient synthesis of bio-based Poly(urethane-acrylate) by SiO₂-Supported CeCl₃·7H₂O–NaI as recyclable Catalyst. *Results in Materials*, 15, 100294.
- [73] Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate), <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/381462>
- [74] 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/175617>
- [75] Vinyl phosphonic acid, <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/396311>

- [76] Bis(2-methacryloxyethyl)phosphate),
<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/496758>
- [77] A. Moretti. What are the advantages and disadvantages of ethylene carbonate and propylenecarbonate, https://www.researchgate.net/post/What_are_the_advantages_and_disadvantages_of_ethylene_carbonate_and_propylene_carbonate, (24.05.2013)
- [78] Organic carbonates, https://en.wikipedia.org/wiki/Carbonate#Organic_carbonates
- [79] Lithium hexafluorophosphate solution,
<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/901685>
- [80] 2-Hydroxy-2-methylpropiophenone,
<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/aldrich/405655>
- [81] Kassenova, N., Kalybekkyzy, S., Kahraman, M. V., Mentbayeva, A., Bakenov, Z. (2022). Photo and thermal crosslinked poly(vinyl alcohol) based nanofiber membrane for flexible gel polymer electrolyte. *Journal of Power Sources*, 520, 230896. ISSN 0378-7753.
- [82] Zhang, J., Sun, B., Huang, X., Chen, S., & Wang, G. (2014) Honeycomb-like porous gel polymer electrolyte membrane for lithium ion batteries with enhanced safety. *Scientific Reports*, 4(1).
- [83] Zhao, L., Fu, J., Du, Z., Jia, X., Qu, Y., Yu, F., Du, J., Chen, Y. (2020) High-strength and flexible cellulose/PEG based gel polymer electrolyte with high performance for lithium ion batteries. *Journal of Membrane Science*, 593, 117428.
- [84] He, Z., Cao, Q., Jing, B., Wang, X., Deng, Y. (2017). Gel electrolytes based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/thermoplastic polyurethane/poly(methyl methacrylate) with in situ SiO₂ for polymer lithium batteries. *RSC Advances*, 7, 3240-3248.
- [85] Tong, Y., Xu, Y., Chen, D., Xie, Y., Chen, L., Que, M., Hou, Y. (2017) Deformable and flexible electrospun nanofiber-supported cross-linked gel polymer electrolyte membranes for high safety lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 7, 22728-22734.
- [86] Singh, B., Singh, J., Dhiman, A., & Mohan, M. (2022). Synthesis and characterization of arabinoxylan bis[2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate crosslinked copolymer network by high energy gamma radiation for use in

- controlled drug delivery applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 200, 206-217. ISSN 0141-8130.
- [87] Mashouf, G., Ebrahimi, M., & Bastani, S. (2014). UV curable urethane acrylate coatings formulation: experimental design approach. *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(5), 687-694.
- [88] Hoffmann, A., Leonards, H., Tobies, N., Pongratz, L., Kreuels, K., Kreimendahl, F., Apel, C., Phd, M., & Nottrodt, N. (2017) New stereolithographic resin providing functional surfaces for biocompatible three-dimensional printing. *Journal of Tissue Engineering*, 8.
- [89] Ahmed, F., Kim, D., Lei, J., Ryu, T., Yoon, S., Zhang, W., ... Kim, W. (2021) UV-Cured Cross-Linked Astounding Conductive Polymer Electrolyte for Safe and High-Performance Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(29), 34102–34113.
- [90] Sun, B. (2015) Functional Polymer Electrolytes for Multidimensional All-Solid-State Lithium Batteries. Uppsala Universitet, Sweden.
- [91] Isikli, S., Kurbanoglu, S., Bozkurt, A., & Toppare, L. (2010). Immobilization of Invertase in a Novel Proton Conducting Poly(vinylphosphonic acid) - poly(1-vinylimidazole) Network. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47.
- [92] Çakmakçı, E., Mülazim, Y., Kahraman, M.V., Kayaman Apohan, N. (2012). Preparation and characterization of boron containing thiol–ene photocured hybrid coatings, *Progress in Organic Coatings*, 75, 1–2, 28-32.
- [93] Zhang, Ming., Yanshuo, Liu., Dezhi, Li., Xiaoli, Cui., Licheng, Wang., Liwei, Li., and Kai, Wang. (2023). Electrochemical Impedance Spectroscopy: A New Chapter in the Fast and Accurate Estimation of the State of Health for Lithium-Ion Batteries. *Energies* 16, 4, 1599.

ÖZGEÇMİŞ

Bilgiler

Adı, soyadı : Fatmanur UYUMAZ

Yabancı dil : İngilizce

Eğitim

Derece

Eğitim Birimi

Yüksek Lisans

Marmara Üniversitesi/ Polimer Bilimi ve Teknolojisi (2020-2023)

Lisans

Marmara Üniversitesi/ Kimya (2016-2020)

Proje

-Lityum-iyon Piller için Poliüretan Esaslı Esnek Jel Polimer Elektrolit (FYL-2022-10510, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi, BAPKO).

Eserler

Uluslararası Bildiriler

Uyumaz, F., KAHRAMAN, M.V., KALYBEKKKYZY, S., Polyurethane Based Flexible Gel Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries, Sep 22-24, 2022, Gazi University, Ankara, Turkey.