

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

**KATI LİTYUM HAVA PİLLERİ İÇİN POLİMER JEL
ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa ÇELİK

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı

: Doç. Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA

Ağustos 2020

BEYAN

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

Mustafa ÇELİK

...../...../2020

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü imkânı sağlayan, bilgisinden faydalandığım, süreç içerisinde yanımda çalışmaktan onur duyduğum, desteğini ve tecrübesini asla esirgemeyen değerli tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA'ya yol göstericiliği için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan sağı değer hocalarım sayın Doç. Dr. Mustafa CAN'a ve Arş. Gör. Abdülkadir KIZILASLAN'a teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yanımda olan proje arkadaşlarım Mihraç HALEBİ'ye, Büşra KORKUSUZ'a, Aslıhan ÖNCÜ'ye, Sara PAKSERESHT'e, Ahmed Al-OGAİLİ'ye, İbrahim Fatih KEKİK'e Selim İLHAN'a destekleri için teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 217M979 Numaralı ve “Novel carbon-free cathode materials for metal-air rechargeable batteries” başlıklı proje tarafından Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve Connecting and Coordinating European Research and Technology Development with Japan (EIG CONCERT-JAPAN) projesi kapsamında desteklenmiş olup, desteklerinden ötürü TÜBİTAK 217M979 numaralı projeye teşekkür ederim. Tez çalışmasında üretim ve karakterizasyon testlerinin gerçekleştirildiği Sakarya Üniversitesi Araştırma, Geliştirme ve Uygulama Merkezi'ne (SARGEM) teşekkür ederim.

Hayatım boyunca hiçbir desteğini esirgemeyen ve yoluma ışık tutan babam Kemal ÇELİK'e, sevgisini eksik etmeyen, şefkat ve merhamet timsali annem Nayime ÇELİK'e, her daim bana güvenen ve desteklerini esirgemeyen kardeşim Beyza ÇELİK'e teşekkür eder, tüm aileme hürmetlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında beni motive eden ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli büyüklerim Kutay HUCENT'e ve Dr. Abdullah UYSAL'a, değerli arkadaşlarım Kemal Can ERGÜN'e, Ahmet ÇATAK'a ve diğer tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

PİL TEKNOLOJİSİ VE GELİŞİMİ	2
2.1. Giriş.....	2
2.2. Metal Hava Pilleri	9

BÖLÜM 3.

LİTYUM HAVA PİLLERİ.....	12
3.1. Giriş.....	12
3.2. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi	14

3.3. Lityum Hava Pili'nin Bileşenleri	18
3.3.1. Anot	19
3.3.2. Katot.....	20
3.3.3. Seperatör	20
3.3.4. Elektrolit	21

BÖLÜM 4.

POLİMER VE KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER.....	25
4.1. Giriş.....	25
4.2. Polimer Elektrolit Çeşitleri	26
4.2.1. Katı polimer elektrolitler	27
4.2.2. Jel polimer elektrolit	29
4.2.3. Kompozit katı / jel polimer elektrolitler	32
4.3. Jel Polimer Elektrolitlerin İyonik İletkenlik Mekanizması.....	33
4.3.1. Jel polimer elektrolitin iyonik iletkenliğini artırmak için plastikleştiricilerin eklenmesi	33
4.3.2. Lityum tuzu konsantrasyonunun etkisi	35
4.3.3. İnorganik nano dolgu maddelerinin eklenmesinin etkisi	40

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
5.1. Kullanılan Malzemeler.....	43
5.1.1. PVDF-HFP.....	43
5.1.2. DMF	45
5.1.3. Aseton	46
5.1.4. LiClO ₄ tuzu	47

5.1.5. LiTFSI tuzu.....	48
5.1.6. LiPF ₆ tuzu	50
5.1.7. TiO ₂	51
5.1.8. Al ₂ O ₃	52
5.1.9. LATP	53
5.2. Elektrolit Hazırlama.....	54
5.2.1. Sıvı Elektrolit hazırlama	54
5.2.2. Jel polimer elektrolit hazırlama	56
5.2.3. Kompozit jel polimer elektrolit hazırlama.....	59
5.3. Fiziksel Karakterizasyon Analizleri.....	60
5.3.1. X-ışınları kırınım (XRD)	60
5.3.2. Alan emisyonlu Taramalı elektron mikroskopu (FESEM)....	62
5.3.3. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	63
5.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon	64
5.4.1. Elektrokimyasal test hücresi hazırlama	64
5.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	65
5.4.3. Doğrusal tarama voltametri (LSV).....	67
5.4.4. Çevrimsel voltametri (Cv)	69
5.4.5. Galvanostatik çevrim Testleri	70

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR	70
6.1. Polimer Elektrolitlerin Fiziksel Karakterizasyonu.....	70
6.1.1 Şeffaf, mat ve GDL üzerine kaplanmış elektrolitler.....	70
6.1.2. Tuz ve tuz konsantrasyonunun etkisi.....	77
6.2. Polimer Elektrolitlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	87

6.2.1. Şeffaf, mat ve GDL üzerine kaplanmış elektrolitler.....	87
6.2.2 Tuz ve tuz konsantrasyonunun etkisi.....	90
6.3. Kompozit Polimer Elektrolitlerin Fiziksel Karakterizasyonu.....	107
6.3.1. Al ₂ O ₃ katkısı.....	107
6.3.2. TiO ₂ katkısı.....	109
6.3.3. LATP katkısı.....	111
6.4. Kompozit Polimer Elektrolitlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	114
6.4.1. Al ₂ O ₃ katkısı	114
6.4.2. TiO ₂ katkısı.....	122
6.4.3. LATP katkısı.....	130
 BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	140
7.1. Sonuçlar	140
7.2. Öneriler	142
 KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	164

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

BDG	: Butil diglim
CSE	: Seramik katı elektrolit
CV	: Çevrimsel voltametri
DEMS	: Diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi
DMA	: N,N-dimetilasetamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMTFA	: N,N-dimetilfloroasetamid
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
ECQM	: Elektronik klinik ölçümü
EDS	: Enerji dağılımlı spektrometresi
EMITFSI	: 1-etil-3-metil imidazolyum-bis(triflorometilsülfonil)imid
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GDL	: Gaz difüzyon tabakası
HSAB	: Sert-yumuşak asit baz
LiTFSI	: Lityum triflorometilsülfonilimid
mA	: Miliamper
mAh	: Mili amper saat
mm	: Milimetre
MS	: Kütle spektroskopisi
nm	: Nanometre
NMP	: N-metil-2-pirolidon
OCV	: Açık devre potansiyeli
OER	: Oksijen yükseltgenme reaksiyonu
ORR	: Oksijen indirgenme reaksiyonu
PEO	: Polietilen oksit
PVDF-HFP	: Poly (vinylidene flüoride-co-hexafluoropropylene)

PYR13TFSI	: N-propil-N-metilpirolidinyum bis(triflorometansülfonil)imid
R	: Direnç
RTIL	: Oda sıcaklığı iyonik sıvısı
SEI	: Katı-elektrolit arayüzü
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
SPE	: Katı polimer elektrolit
2θ	: Saçılım açısı
Θ	: Bragg açısı
Λ	: Dalga Boyu
μm	: Mikrometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Sera gazı emisyon uyla küresel ısınma ve ortalama sıcaklığındaki artışı .	1
Şekil 2.1. Metal hava pilleri için örnek hücre yapısı.....	9
Şekil 2.2. Metal-hava pillerinin gelişim zaman çizelgesi	10
Şekil 3.1. Pil sistemlerindeki güç yoğunluklarının Ragone gösterimi ile karşılaştırılması	12
Şekil 3.2. Lityum hava pilinin şematik gösterimi	14
Şekil 3.3. Susuz elektrolitli bir lityum hava pilinde oksijen indirgenme reaksiyonu	16
Şekil 3.4. Lityum hava pilleri çalışma prensibi	17
Şekil 3.5. Lityum hava pillerinin elektrolit çeşidine göre dört farklı tasarımı	22
Şekil 4.1. PEO bazlı polimer elektrolit zincirlerinde Li^+ hareketinin şematik mekanizması.....	28
Şekil 4.2. Seramik dolgu maddelerinin eklenmesinin şematik mekanizması ve farklı parçacık boyutlarının etkisi, (a) makro boyut ve (b) nano boyut	32
Şekil 4.3. plastikleştirici ilave edilmesi, bir polimer konakçı matrisi içinde serbest hacmi sağlayabilir	34
Şekil 4.4. Bazı anyon gruplarının kimyasal yapıları	37
Şekil 5.1. PVDF polimerinin rezonans formu.....	43
Şekil 5.2. PVDF-HFP kopolimerlerinin rezonans formu.....	44
Şekil 5.3. DMF'nin iki farklı rezonans formu	45
Şekil 5.4. Aseton'un kimyasal yapısı	47
Şekil 5.5. $LiClO_4$ 'ün kimyasal yapısı	48
Şekil 5.6. $LiTFSI$ 'ın kimyasal yapısı	49
Şekil 5.7. $LiPF_6$ 'nın kimyasal yapısı	50
Şekil 5.8. TiO_2 'nin (a) rutil (b) brookit (c) anataz fazları	51
Şekil 5.9. Al_2O_3 'ün kimyasal yapısı	52
Şekil 5.10. LATP'nin kristal yapısı yapısı Li, Al, Ti, P ve O sırasıyla mor, sarı, gri, turuncu ve kırmızı renk ile gösterilmiştir	53

Şekil 5.11. Glovebox içerisinde sıvı elektrolit manyetik karıştırıcıda karıştırılırken	55
Şekil 5.12. Bir film kaplama cihazı olan doctorblade.....	57
Şekil 5.13. jel polimer elektrolitin üretimine ait şematik gösterim.....	57
Şekil 5.14. (a) şeffaf (b) mat (c) GDL üzerine kaplanmış jel-polimer elektrolit numunelerinin görüntüleri.....	58
Şekil 5.15. Kompozit jel polimer elektrolit üretimi şematik gösyerim.....	59
Şekil 5.16. Bragg yasasının şematik çizimi	61
Şekil 5.17. Rigaku D/MAX 2000 X-ışınları difraktometresi.....	61
Şekil 5.18. FEI Quanta FEG 450 FESEM analiz cihazı	62
Şekil 5.19. Perkin Elmer marka Spectrum Two model spektrofotometre	63
Şekil 5.20. Gamry Interface 1000 Potentiostat/Galvonostat.....	64
Şekil 5.21. EL-Cell GmbH lityum hava test hücresi ve bileşenleri	65
Şekil 5.22. Batarya sisteminin tipik bir ESI Nyquist eğrisi	66
Şekil 5.23. LSV ölçümünün tipik bir sonucu.....	68
Şekil 5.24. CV ölçümünün tipik bir sonucu.....	69
Şekil 6.1. Şeffaf ve mat görünümlü jel polimer elktrolitlerin üretim yöntemlerinin şematik gösterimi	70
Şekil 6.2. GDL üzerine kaplanmış jel polimer elektrolitin dijital görüntüleri.....	72
Şekil 6.3. Katkısız PVDF-HFP ile hazırlanmış jel polimer elektrolitin XRD paternleri	73
Şekil 6.4. 1 molar LiTFSİ tuzu ilave edilerek hazırlanan jel polimer elektrolitlerin XRD paternleri	74
Şekil 6.5. Jel polimer elektrolitin (a-b) mat (c-d) GDL üzenine kaplama (e-f) şeffaf yüzey görüntüleri.....	75
Şekil 6.6. GDL üzerine kaplanmış jel polimer elektrolitin FESEM kesit görüntüleri	76
Şekil 6.7. LiClO ₄ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin XRD paternleri	77
Şekil 6.8. LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin Xrd eğrileri	78
Şekil 6.9. LiPF ₆ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin Xrd eğrileri.....	78
Şekil 6.10. (a-b) 1M (c-d) 1.5M (e-f) 2M LiClO ₄ tuzu içern jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri	79
Şekil 6.11. (a-b) 1M (c-d) 1.5M (e-f) 2M LiTFSI tuzu içern jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri	80

Şekil 6.12. (a-b) 1M (c-d) 1.5M (e-f) 2M LiPF ₆ tuzu içern jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri	81
Şekil 6.13. PVDF-HFP ve PVDF-HFP-LiClO ₄ 'ün FTIR spektrumu	83
Şekil 6.14. PVDF-HFP ve PVDF-HFP-LiTFSI'nin FTIR spektrumu	84
Şekil 6.15. PVDF-HFP ve PVDF-HFP-LiPF ₆ 'nin FTIR spektrumu	85
Şekil 6.16. PVDF-HFP-LiClO ₄ , PVDF-HFP-LiTFSI ve PVDF-HFP-LiPF ₆ elektrolitlerinin FTIR spektraları	86
Şekil 6.17. 1M,1.5M ve 2M LiClO ₄ tuzu içern jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri	87
Şekil 6.18. (a) mat (b) Şeffaf jel polimer elektolitlerin CV eğrileri	88
Şekil 6.19. GDL üzerine kaplanmış GPE ve kaplanmamış GPE'nin golvanastatik ilk şarj/deşarj eğrileri	90
Şekil 6.20. 1M,1.5M ve 2M LiClO ₄ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri	91
Şekil 6.21. 1M,1.5M ve 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri	92
Şekil 6.22. 1M,1.5M ve 2M LiPF ₆ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri	92
Şekil 6.23. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiClO ₄ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri	95
Şekil 6.24. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri	96
Şekil 6.25. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiPF ₆ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri	97
Şekil 6.26. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiPF ₆ , (d) 1M (e) 1.5M (f) 2M LiClO ₄ ve (g) 1M (h) 1.5M (j) 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin LSVeğrileri	99
Şekil 6.27. GDL@GPE'ye ait tipik CV eğrisi	100
Şekil 6.28. LiClO ₄ , LiTFSI ve LiPF ₆ ttuzu içern jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim kapasite/voltaj eğrileri	101
Şekil 6.29. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiClO ₄ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin kapasite/voltaj ve (d) kapasite/çevrim eğrileri	102

Şekil 6.30. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin kapasite/voltaj ve (d) kapasite/çevrim eğrileri	104
Şekil 6.31. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiPF ₆ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin kapasite/voltaj ve (d) kapasite/çevrim eğrileri	105
Şekil 6.32. (a) Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin (b) Al ₂ O ₃ tozunun XRD görüntüleri.....	107
Şekil 6.33. (a-b) ağ. %2,5 (c-d) ağ. %5 (e-f) ağ. %10 (g-h) ağ. %20 Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri.....	108
Şekil 6.34. (a) TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin (b) TiO ₂ tozunun XRD görüntüleri.....	109
Şekil 6.35. (a-b) ağ. %2,5 (c-d) ağ. %5 (e-f) ağ. %10 (g-h) ağ. %20 TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri.....	110
Şekil 6.36. (a) LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin (b) LATP tozunun XRD görüntüleri.....	111
Şekil 6.37. (a-b) ağ. %2,5 (c-d) ağ. %5 (e-f) ağ. %10 (g-h) ağ. %20 LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri.....	112
Şekil 6.38. Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri.....	114
Şekil 6.39. Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri	116
Şekil 6.40. Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin LSV eğrileri	117
Şekil 6.41. Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	118
Şekil 6.42. Ağ. %2,5 Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	119
Şekil 6.43. Ağ. %5 Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	120
Şekil 6.44. Ağ. %10 Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	120
Şekil 6.45. Ağ. %20 Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	121
Şekil 6.46. TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin empedans eğrileri.....	122

Şekil 6.47. TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri	124
Şekil 6.48. TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin LSV eğrileri	125
Şekil 6.49. TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	126
Şekil 6.50. Ağ. %2,5 TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	127
Şekil 6.51. Ağ. %5 TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	128
Şekil 6.52. Ağ. %10 TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	128
Şekil 6.53. Ağ. %20 TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	129
Şekil 6.54. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin empedans eğrileri ...	130
Şekil 6.55. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin kronoamperometry eğrileri	132
Şekil 6.56. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin LSV eğrileri.....	133
Şekil 6.57. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	134
Şekil 6.58. Ağ. %2,5 LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	135
Şekil 6.59. Ağ. %5 LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	136
Şekil 6.60. Ağ. %10 LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	136
Şekil 6.61. Ağ. %20 LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri	137

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Birincil piller ve bileşenleri	6
Tablo 2.2. İkincil pil hücreleri ve bileşenleri	8
Tablo 2.3. Metal hava pillerine ait bazı özellikleri	11
Tablo 3.1. Bazı enerji depolama sistemlerin pratik ve teorik enerji kapasiteleri	13
Tablo 4.1. Seçilmiş birkaç Li-tuzunun elektrolitlerinin iyonik iletkenlikleri değerleri. Elde edilen tüm iyonik iletkenlikler, 20-25 ° C'de 1M çözücü karışımlarında (a - hacim ve b - ağırlık) çözündürüldü.....	38
Tablo 4.2. Termogravimetrik analizle ölçüldüğü üzere Li-tuzlarının erime noktaları ve başlangıç ayrışma sıcaklıkları	39
Tablo 5.1. PVDF-HFP'nin bazı temel fiziksel özellikleri	44
Tablo 5.2. DMF'nin bazı temel özellikleri	46
Tablo 5.3. Aseton'un bazı temel özellikleri.....	47
Tablo 5.4. LiClO ₄ 'ün bazı temel özellikleri	48
Tablo 5.5. LiTFSI'nin bazı özellikleri	49
Tablo 5.6. LiPF ₆ 'nın bazı temel özellikleri	50
Tablo 5.7. TiO ₂ 'nin bazı temel fiziksel özellikleri	52
Tablo 5.8. Al ₂ O ₃ 'ün bazı temel fiziksel özellikleri.....	53
Tablo 6.1. Farklı lityum tuz konsantrasyonlarıyla hazırlanan PVDF-HFP jel polimer elektrolitlerin spektral atamaları.....	82
Tablo 6.2. Farklı lityum tuz konsantrasyonlarıyla hazırlanan GPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri.....	93
Tablo 6.3. Farklı lityum tuz konsantrasyonlarıyla hazırlanan GPE'lerin lityum iyon aktarım sayısının ölçümleri	98
Tablo 6.4. Farklı lityum tuzu ve konsantrasyonlarıyla hazırlanan GPE'lerin LSV ölçümleri.....	100
Tablo 6.5. Al ₂ O ₃ katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerlerini.....	115

Tablo 6.6. Al ₂ O ₃ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin lityum iyon aktarım sayısı hesaplamaları.....	116
Tablo 6.7. Al ₂ O ₃ katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV ölçümleri.....	118
Tablo 6.8. TiO ₂ katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri.....	123
Tablo 6.9. TiO ₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin lityum iyon aktarım sayısı hesaplamaları.....	124
Tablo 6.10. TiO ₂ katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV ölçümleri	126
Tablo 6.11. LATP katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri	131
Tablo 6.12. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin lityum iyon aktarım sayısı hesaplamaları.....	132
Tablo 6.13. LATP katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV ölçümleri	134

ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum Hava Pilleri, Kompozit Polimer Elektrolit, Jel Polimer Elektrolit, PVDF-HFP, İyonik İletkenlik, Çevrim Ömrü

Şarj edilebilir piller arasında, lityum oksijen (Li-O₂) pilleri en yüksek teorik özgül enerji yoğunluğundan birini sunar (yaklaşık 11,5 kWh / kg). Geleneksel, susuz şarj edilebilir bir lityum-oksijen pilleri (LOB), lityum metal anot, gözenekli bir katot, Li + iletken sıvı elektrolit ve iki elektrot arasında kısa devreyi önlemek için kullanılan bir seperatörden oluşur. Ancak LOB'larda sıvı elektrolit kullanımını engelleyen; düşük buharlaşma sıcaklığı, metal anot yüzeyinin pasifleştirilmesi ve 4.0 V üzeri yüksek potansiyellerde elektrolitin ayrışması gibi çeşitli problemler vardır. Uçucu, yanıcı ve sızan sıvı elektrolitlerin jel polimer elektrolitlerle (GPE) değiştirilmesi genellikle sorunların çözümünde etkili bir yaklaşım olarak kabul edilir. GPE üretimi için önemli matrislerden biri olan polivinilidenflorür-heksaflüoropropilen (PVDF-HFP), yüksek çözünürlüğü, düşük kristallliği, iyi elektrokimyasal ve mekanik özelliklerinden faydalanılarak Li-O₂ bataryaya başarıyla uygulanmıştır.

Bu çalışmada amacımız; uçucu, yanıcı ve sızıntı yapabilen sıvı elektrolitleri polivinilidenflorür-heksaflüoropropilen (PVDF-HFP) bazlı GPE'ler ile değiştirmektir. Jel-polimer elektrolitler, PVDF-HFP polimerinin Aseton, Dimetilformamid ve farklı konsantrasyonlardaki lityum tuzları ile çözündürülmesiyle hazırlandı. Lityum tuzlarının 1.0 M'den 2.0 M'ye değiştirilen konsantrasyonlarını içeren LiTFSI / PVDF-HFP, LiClO₄ / PVDF-HFP ve LiPF₆ / PVDF-HFP GPE'lerini hazırladık. Lityum tuzlarının ve farklı konsantrasyonlarının lityum-oksijen pillerindeki GPE'lerin; iyonik iletkenliği ve elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisini araştırdık. Bu çalışmada, seramik dolgu maddeleri olarak Al₂O₃, TiO₂ ve LATP nano tozlarını kullanarak oldukça iletken GPE'ler sentezledik. Kompozit GPE'ler, aseton ve Dimetilformamid içinde çözülmüş ağırlıkça %16 PVDF-HFP polimeri ve TEGDME çözücüsü içinde çözülmüş 1M LiTFSI karıştırılarak hazırlanmıştır. Al₂O₃, TiO₂ ve LATP dolgu maddeleri ağırlıkça farklı oranlarda ilave edilerek seramik dolgu maddelerin ve ağırlıkça değişimlerin etkisi LOB'larda kompozit jel polimer olarak araştırılmıştır. GPE'lerin elektrokimyasal performansı ECC-Air test hücresi kullanılarak test edildi. Bu hücrede anot olarak lityum folyo, katot olarak gaz difüzyon tabakası (GDL, Sigracet 24BC) ve elektrolit olarak GPE'ler kullanıldı. Li-O₂ hücrelerinin reaksiyon potansiyelleri, dönüşümlü voltametri (CV) ile jel polimer elektrolitlerinin iyonik iletkenliği elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleriyle incelenmiştir. Hücrelerin galvanostatik şarj-deşarj profili, 0.1 mA / cm²'de 2 V-4.5 V arasında gerçekleştirildi. Sonuçlarımız, yüksek iyonik iletkenlik ve en iyi çevrim ömrüne sahip bileşimleri göstermektedir. Sonuçlarımızda, optimum tuz konsantrasyonunu ve seramik dolgu bileşimini tespit ettik.

DEVELOPMENT OF POLYMER GEL ELECTROLYTES FOR SOLID LITHIUM AIR CELLS

SUMMARY

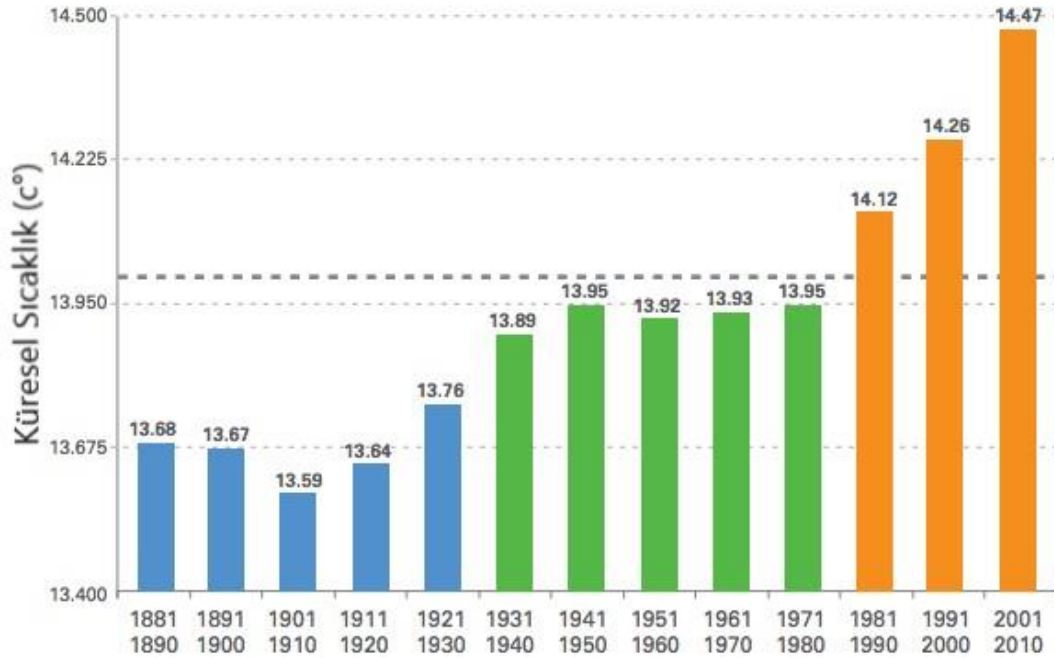
Keywords: Lithium Air Cells, Composite Polymer Electrolyte, Gel Polymer Electrolyte, PVDF-HFP, Ionic Conductivity, Cycle Life

Among rechargeable batteries, lithium oxygen (Li-O₂) batteries offer one of the highest theoretical specific energy density (about 11.5 kWh / kg). It consists of a conventional, anhydrous rechargeable lithium-oxygen battery (LOB), lithium metal anode, a porous cathode, Li + conductive liquid electrolyte, and a separator used to prevent a short circuit between the two electrodes. However, it prevents the use of liquid electrolytes in LOBs; There are various problems such as low evaporation temperature, passivation of the metal anode surface and decomposition of the electrolyte at higher potentials after 4.0 V. Replacing volatile, flammable and leaking liquid electrolytes with gel polymer electrolytes (GPE) is generally considered an effective approach to solving problems. Polyvinylidenefluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP), one of the important matrices for the production of GPE, has been successfully applied to the Li-O₂ battery, utilizing its high solubility, low crystallinity, good electrochemical and mechanical properties.

Our aim in this study; replacing volatile, flammable and leaking liquid electrolytes with polyvinylidenefluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) based GPEs. Gel-polymer electrolytes were prepared by dissolving the PVDF-HFP polymer in Acetone, Dimethylformamide and dissolved type lithium salts and their different concentrations. We prepared LiTFSI / PVDF-HFP, LiClO₄ / PVDF-HFP and LiPF₆ / PVDF-HFP GPEs containing concentrations of lithium salts changed from 1.0 M to 2.0 M. GPEs in lithium-oxygen batteries of lithium salts and different concentrations; We investigated its effect on ionic conductivity and electrochemical performance. In this study, we synthesized highly conductive GPEs using Al₂O₃, TiO₂ and LATP nano powders as ceramic fillers. Composite GPEs were prepared by mixing 16% by weight PVDF-HFP polymer dissolved in acetone and Dimethylformamide and 1M LiTFSI dissolved in TEGDME solvent. By adding Al₂O₃, TiO₂ and LATP fillers in different proportions, the effect of ceramic fillers and weight changes has been investigated as a composite gel polymer in LOBs. Electrochemical performance of GPEs was tested using the ECC-Air test cell. In this cell, lithium foil was used as anode, gas diffusion layer (GDL, Sigracet 24BC) as cathode and GPEs were used as electrolyte. The reaction potential of Li-O₂ cells was investigated by cycling voltammetry (CV) and ionic conductivity of gel polymer electrolytes by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. The galvanostatic charge-discharge profile of the cells was realized between 2 V-4.5 V at 0.1 mA / cm². Our results show compositions with high ionic conductivity and best cycle life. In our results, we determined the optimum salt concentration and ceramic filler type.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enerjiye duyulan ihtiyaç insanlığın bütün yaşamında hâkim olmuştur. 18.-19. Yüzyıllar boyunca gerçekleşen sanayi devrimi sonucunda bu ihtiyaç giderek artmıştır. Konuyla ilgili olarak Amerikan Fizik Derneği enerji taleplerinin önümüzdeki 10 yıl içinde %30 arttığından söz etmiştir. Mevcut yenilenemeyen kaynaklar, Şekil 1.1.'de gösterildiği gibi sera gazı emisyonu nedeniyle küresel ısınmayı arttırmıştır. Yenilenemeyen kaynaklara bağımlılığımızı değiştirmek, yenilenebilir kaynaklarla üretilen enerjiyi verimli bir şekilde depolamak için yöntemler geliştirmek yadsınamaz bir gerçek olmuştur. Dünyadaki enerji talebinin yıllık %2,5 artış göstermesinden dolayı yüksek kapasiteye sahip enerji depolama kaynaklarına olan ihtiyaç artmıştır.



Şekil 1.1. Sera gazı emisyonuyla küresel ısınma ve ortalama sıcaklığındaki artışı

Enerji depolama aygıtı olan piller, taşınabilir elektronik cihazlar, uydular, bilgisayarlar, tıbbi araçlar ve elektrikli arabalar gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan piller gelecekte kullanılması düşünülen teknolojiler için yeterli enerji depolama kapasitesini sağlamakta zorlanacaktır. Bunun sonucu olarak da günümüzde hali hazırda kullanılan pillerin performanslarının artırılması gerekmektedir. Günümüzde ticari olarak kullanılan lityum iyon piller yenilenebilir enerji depolama sistemleri arasında umut verici sistemlerden olmasına rağmen spesifik enerji depolama kapasitesi fosil yakıtlara oranla çok daha düşüktür. Bu nedenle günümüzde yüksek spesifik enerji depolama kapasitesine sahip pil sistemleri araştırılmaktadır [1].

Yüksek enerji yoğunluğuna sahip şarj edilebilir pil elde etme çalışmaları metal-hava pilleri üzerinde büyük bir ilgi uyandırmıştır. Enerji kapasiteleri fosil yakıtların enerji kapasitelerine çok yakın olan lityum-hava (Li-hava) pilleri; yüksek teorik enerji kapasiteleri sebebiyle gelecekteki pekçok uygulamada kullanılması planlanmaktadır. 2030'lu yıllarda elektrikli araçlarda enerji depolama sistemi olarak lityum-hava bataryalarının kullanılması öngörülmektedir. Li-hava pillerinde teorik olarak kilogram başına 10.000 W/sa daha fazla enerji depolanabilmektedir. Lityum hava pillerinde depolanabilecek teorik enerji kapasitesi, ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerden 10 kat daha fazladır [1]. Bu bağlamda dikkat çekici teorik spesifik enerji (11.140 Wh/kg) sağlayan şarj edilebilir lityum hava pilleri, en umut verici enerji depolama sistemlerinden biri olarak kabul edilmektedir [2].

Lityum hava sistemleri ilk olarak 1976 yılında bulunmuştur. 1990'lı yılların sonuna doğru ise susuz Li-hava hücreleri oluşturulmuş ve enerji depolama sistemleri adına gelecek vadeden sistemler geliştirilmeye başlanmıştır. Katot reaksiyonunda oksijenin indirgenmesiyle isimlendirilen Li-hava pilleri; fosil yakıtlara yakın enerji yoğunluğu, hafif ve kompakt oluşu, havadaki oksijenin kullanılabilir oluşu gibi avantajlarla öne çıkmaktadır. Bu teknoloji günümüzde ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerden 5-10 kattan daha fazla enerji depolama kapasitesi sunmaktadır [3].

Li-hava pilleri umut vadetmesine rağmen optimize edilmesi ve geliştirilmesi gereken problemlere sahiptir. Bu problemler; yüksek çevrimlerde pil hücresinin kararlılığını

koruyamaması, hava ortamındaki nemin hücre içine girmesiyle lityumun bozunması, sarf malzeme ve ekipman maliyetleridir. Karşılaşılan problemler arasında Li-Hava pillerinin ticarileşmesine engel olan en temel problem, oksijenin agresif karakteristiği sebebiyle meydana gelen pilin çevrimsel kararsızlığıdır. Lityum hava pillerinin ticari olarak kullanımını sağlamak için bu problemlerin giderilmesi gerekmektedir [3].

Karşılaşılan problemlerden en büyüğü oksijene duyarlı ve çoğunlukla oldukça düşük kararlılığa sahip elektrolit kullanımından kaynaklanmaktadır. Li-hava pilleri güncel bir teknoloji olması ve gelişime büyük ölçüde ihtiyaç duyması sebebiyle nispeten daha eski batarya sistemlerindeki gelişmelerden faydalanmaktadır. Bu durum çoğunlukla olumlu sonuçlar oluşturmakla birlikte mekanizmalardaki farklılıklardan dolayı elektrolit performansları açısından farklılıklar meydana gelmiştir. Lityum iyon ve lityum hava pil sistemlerinde son yıllarda elektrolit olarak katı elektrolitler ilgi odağı olmuştur. Pilin çevrim ömrünü uzatmak için düşük yanıcılıkta ve düşük buhar basıncına sahip iyonik sıvılarda denenmiştir. Fakat daha düşük Li^+ transfer sayısı, düşük lityum tuzu çözünürlüğü ve yüksek neme duyarlılıkları nedeniyle kullanımları uygun görülmemiştir. Ayrıca lityum hava bataryalarında sıvı elektrolit kullanımının neden olduğu: sızıntı, yanma, taşma ve patlama gibi problemlerin yanında katottan sıvı elektrolit içerisine difüze edilen oksijen ile reaksiyona giren metal anot üzerinde oluşan pasif oksit film tabakası problemi de söz konusudur. Sıvı elektroliti katı bir elektrolit ile değiştirmek, yukarıdaki problemler için en umut vadeci strateji olarak görülmektedir [4-6].

Bu nedenle sıvı elektrolitlere alternatif olan polimer elektrolitler ya da cam seramik elektrolitler kullanılmaktadır. Polimer elektrolit için en önemli matrislerden biri olan polivinilideneflorür-heksafloropropilen (PVDF-HFP), yüksek çözünürlüğü, düşük kristalitesi, iyi elektrokimyasal ve mekanik özelliklerinden ötürü lityum hava pilleri için polimer elektrolit üretimine uygun görülmüştür [7]. Ancak katı elektrolitlerde iyonik iletkenliklerinin sıvılara oranla daha düşük olması çevrim problemlerine yol açmaktadır [5]. Çözüm olarak polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğini artırmada kristalitesini düşürmek ve kararsız hale getirmek gerektiği literatürde raporlanmıştır. Bu etkiyi sağlamak için SnO_2 , MgO , Al_2O_3 dolgu malzemeleri farklı polimer matrislerde denenmiştir [8,9,10]. Ayrıca polimer elektrolitler geleneksel inorganik

cam veya seramik elektrolitlere kıyasla ölçeklenebilirlik ve işlenebilirlik konusunda ek faydalar da sağlamaktadır [11,12].

Bu tez çalışması kapsamında susuz sıvı elektrolitler ve jel polimer elektrolitlerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. Susuz sıvı elektrolitler için TEGME çözücüsü içerisinde farklı molar oranlarda LiClO_4 , LiTFSI VE LiPF_6 tuzları, eldivenli kutuda (Glove-Box) manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülerek hazırlanmıştır. Jel polimer elektrolitler için ise PVDF-HFP kopolimeri ana faz polimeri olarak kullanılmıştır. Tuzların ve solventlerin bu polimer ana faza gömülmesi ile serbest katı polimer elektrolitler geliştirilmiştir. TiO_2 , LATP ve Al_2O_3 nano seramik toz katkıları ile jel polimer elektrolitleri kompozit jel polimer elektrolitlere dönüştürülmüş ve bu sayede iyonik iletkenliklerinin artırılması amaçlanmıştır.

Hazırlanan sıvı ve katı elektrolitlerin; şarj-deşarj profilleri, çevrimsel voltametri reaksiyonları, iyonik iletkenlik değerleri ve elektrolitlerin lityum hava pil çevrim ömrüne etkisi araştırılmıştır. Üretilen katı polimer elektrolitler ile hem lityum yüzeyinde oluşan dentritik büyüme etkisinin engellenmesi hem de lityum yüzeyinde elektrolit çözücüsünün etkisiyle oluşan korozyon etkinin engellenmesi hedeflenmiştir. Geliştirilen elektrolitler ile Li-O_2 reaksiyonlarının şarj vedeşarj sırasında yüksek kolombik verimlilikte gerçekleşmesi sağlanarak; lityum hava hücresinin çalışma potansiyeli 2.8V-4.3V arasında gerçekleşmesini sağlamak hedeflenmiştir.

Geliştirilen polimer elektrolitlerle katı sistemlerin bazı tıkanıklıkları çözülerek lityum hava pillerinin ticarileşmesinin önündeki engeller aşılmaya çalışılmıştır. Lityum-hava pilleri yeni bir teknoloji olması ve gelişime ihtiyaç duyması sebebiyle yüksek iyonik iletkenlik değerlerine, yüksek Li^+ transfer sayısına ve nem duyarlılığına sahip elektrolitlerin geliştirilmesi önemlidir.

BÖLÜM 2. PİL TEKNOLOJİSİ VE GELİŞİMİ

2.1. Giriş

Elektrik enerjisi direkt olarak depolanamadığı için çeşitli depolama yöntemlerinden faydalanılır. Bu yöntemlerle elektrik enerjisi termal, kimyasal, kinetik veya potansiyel enerjiye dönüştürülür. Elektriksel enerjiyi, içerisinde barındırdıkları kimyasal enerjiyle sağlayanbilen cihazlara genel anlamda pil denilmektedir. Piller, aktif malzemelerin içerisinde bulunan kimyasal enerjiyi elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme faaliyetlerinin sonucunda doğrudan elektrik enerjisine çevirir. Pillere ayrıca elektrokimyasal hücre de denilmektedir ve pil elektrolit içerisinde bulunan (+) pozitif elektrottan (katot), (-) negatif elektrottan (anot) oluşmaktadır. Elektrotlar bir dış iletkenle temas ettiklerinde pilin içerisinde kimyasal reaksiyonlar oluşur. İstenilen seviyede enerji sağlanması beklenen piller de birden çok elektrokimyasal hücre seri olarak ya da paralel olarak bağlanmalıdır [13].

Çeşitli boylarda, ebatlarda ve şekillerde üretilen piller, direkt elektrik enerjisi sağlamaları ve tek ya da çoklu kullanım imkanları ile geliştirilmesi, yaygınlaşması ve popüler hale gelmesi sağlanmıştır. Söz konusu pillerin değişen ve gelişen teknolojiyle güncel nitelikte olanları iki kategori altında incelenmektedir:

- 1) Birincil Piller: Bu piller, içeriğinde kullanılan kimyasal maddelerden yalnızca bir kez yararlanılabilen ve kullan-at olarak adlandırılan pillerdir.
- 2) İkincil Piller: Kimyasal yapıları gereği tekrar şarj edilerek kullanılabilen pillerdir. Bu pil çeşidi için “şarj edilebilir pil” denilmektedir. Bu pillerin elektrik enerjisi tükendiğinde içindeki kimyasalların elektrik enerjisiyle tekrar şarj edilerek deşarj durumuna hazırlandığı pillerdir. Bu işlemler ikincil pillerin şarj – deşarj çevrimleri pil bozunana kadar ya da şarj depolama değerleri düşene kadar devam etmektedir.

Gerçek anlamıyla oluşturulan ilk pili Alessandro Volta tarafından 1800’lü yıllarda keşfetmiştir ve bu pil çeşitlerine bugün “Voltaik Hücreler” denilmektedir [13]. Bu pil çeşidi, bakır ve çinko disklerden oluşturulan tuzlu suyla ıslatılan bezlerle sarılan Voltaik Hücrelerdir. Takip eden süreçte pil hücrelerini geliştirmek için yapılan çalışmalarla beraber araştırmalar artmıştır. 1800’lü yılların sonuna kadar Çinko-karbon Hücreleri, Leclanche Hücreleri, Daniell Hücreleri, Gravity Hücreleri ve Grove Hücreleri oluşturulmuştur. Modern dünyada ticari faaliyetlerde kullanılan birincil piller ve nitelikleri Tablo 2.1.’de gösterilmiştir [14].

Tablo 2.1. Birincil piller ve bileşenleri

Pil Çeşitleri	Anot	Katot	Elektrolit
Çinko – Karbon (Leclanche)	Zn	MnO ₂	NH ₄ Cl ve ZnCl ₂ (sıvı çözelti)
Çinko – Karbon (Çinko Klorür)	Zn	MnO ₂	ZnCl ₂ (sıvı çözelti)
Mg/ MnO₂	Mg	MnO ₂	MgBr ₂ ve Mg(ClO ₄) (sıvı çözelti)
Zn/Alkalın/MnO₂	Zn	MnO ₂	KOH ya da NaOH (sıvı çözelti)
Cd/HgO	Cd	Hg	KOH (sıvı çözelti)
Zn/Ag₂O	Zn	Ag ₂ O/AgO	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Çinko/Hava	Zn	O ₂ (hava)	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Li/SO₂	Li	SO ₂	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Li/MnO₂	Li	MnO ₂	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)

İkincil piller içerisinde ilk kez şarj edilebilen bataryaları Raymond Gaston Plante 1859 yılı içerisinde icat etmiştir ve temelde bu piller kurşun – asit pillerdir [14]. Kurşun-asit piller günümüzde çoğunlukla motorların ateşlenme sistemlerinde kullanılmaktadır. 1800’lü yılların sonunda keşfedilen şarj edilebilir piller, nikel-oksit pozitif elektrotlardan ve demir ya da kadmiyum negatif elektrotlardan meydana gelen alkali pillerdir. Raymond Gaston Plante iki tane çinko plakayı birlikte üreterek plakaların birbirlerine temasını kauçuk maddeden şeritlerle engellemiştir. Günümüze uzanan süreçte bu piller oldukça geliştirilmiş ve günümüzde motorlu araçların akülerinde kullanılmaktadır.

1859 yıllarında ticari olarak kullanılabilen bu kurşun-asit pillerin keşfiyle birçok pil sistemlerinin temeli atılmıştır [15]. Ticari olarak kullanılan kurşun-asit pillerin hücre performansları oldukça geliştirilmiş olmasına karşın günümüzdeki elektrikli araçlarda kullanım için yeterli olmamıştır.

Kullanımı popüler olan bir diğer ikincil piller olarak karşımıza alkalın piller çıkmaktadır. Yapısında KOH ve NaOH gibi sıvı elektrolitleri bulunduran bu piller, elektrolitlerle etkileşim açısından kurşun asit pillerle kıyasla daha az etkileşime girmektedir [14].

Ticari amaçlı piyasada bulunan alkalın piller genellikle nikel – çinko, nikel – kadmiyun, nikel – çinko ve gümüş – çinko piller'dir. Bahsedilen pillerin hücre bileşenleri Tablo 2.2.'de gösterilmiştir [19]. Bu piller içerisinde ticari olarak en çok karşımıza çıkan pil ise nikel – kadmiyun içeriğine sahip olanlarıdır. Taşınabilir cihazlarda çoğunlukla kullanılmaktadırlar ancak kadmiyun metalinin zehirleyici etkilerini taşırlar. Bu olumsuz özelliklerine rağmen yüksek hafıza etkisi ve yüksek kapasitelerinden dolayı oldukça fazla tercih edilirler [16].

Nikel – kadmiyun pillere benzeyen nikel – metal hidrür piller (Ni-MH) 1980'li senelerin sonlarına doğru geliştirilmiştir. Süreç içerisinde kadmiyum metali hidrojeni absorplayabilen bir metalle güncellenmiştir [17]. Bu nikel- metal hidrür piller zehirleyici etkisinin bulunmaması ve de 2-3 kat daha fazla enerjiye sahip olması sebebiyle nikel – kadmiyun pillerin yerini almıştır.

2000'li yılların başında bilhassa elektrikli araçların geliştirilmesiye birlikte Ni-MH piller sıklıkla kullanılmıştır. Bu pillerin kullanımıyla üretilen ilk elektrikli araba 1997 senesinde Toyota Prius'dür. 2001 yılı itibarıyla Toyota tüm dünyada aynı model elektrikli araçları yaymıştır [18]. Ni-MH pillerinin ticari olarak daha çok tercih edilmesinin sebebi kolay şarj olmaları ve oldukça ucuz olmalarıdır [19]. Ancak günümüz elektrikli ve hibrit araçların da ağırlıklarının yüksek olması sebebiyle (araç ağırlığının %30'u) kullanılmamaktadır.

Geçtiğimiz yirmi yıllık süreç içerisinde lityum iyon piller neredeyse tüm elektronik cihazlarda kullanılarak diğer pillere göre üstün bir konuma geçmiştir. Sony şirketi, ilk ticari lityum iyon pili LiCoO_2 katot ve grafit anot kullanarak 1991 yılında geliştirmiştir [20,21]. LiCoO_2 yapısının içinde bulunan lityum iyonlarının barındırılması 1980 yıllarının başında Goodenough ve arkadaşları tarafından, grafitin lityumla beraber tersinir reaksiyonlar verdiği bilgisi Basenhard ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [22, 23].

1990'lı yılların başında Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri yüksek enerji kapasiteli elektirkli araçların geliştirilmesi için çeşitli projeler başlatmışlardır. Başlatılan projeler de lityum demir sülfür, lityum sülfür, nikel metal hidrür, lityum iyon ve lityum polimer piller gibi birçok pil çeşidine odaklanılmıştır. Ancak bu piller arasında enerji kapasitesi en yüksek olan pillerin lityum iyon piller olduğu gözlemlenmiştir [24]. Bu pil çeşitleri günümüzde ihtiyaç duyulan yüksek enerji depolama kapasitesine sahip, hafif ve maliyeti uygun depolama sistemleri için yeterli görülmemektedir. Bu ihtiyaçları karşılamak için ön görülen en kuvvetli aday, lityum iyon pillerin 8-10 katı enerji depolama kapasitesine sahip olacak metal- hava pilleridir.

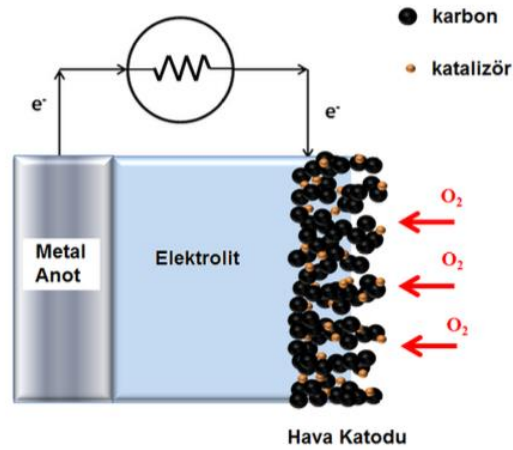
Tablo 2.2. İkincil pil hücreleri ve bileşenleri

Pil Çeşitleri	Anot	Katot	Elektrolit
Kurşun – Asit	Pb	PbO_2	H_2SO_4 (sıvı çözelti)
Nikel – Kadmiyum	Cd	NiOOH	KOH (Sıvı Çözelti)
Nikel – Demir	Fe	NiOOH	KOH (Sıvı Çözelti)
Nikel – Çinko	Zn	NiOOH	KOH (Sıvı Çözelti)
Gümüş – Çinko	Zn	NiOOH	KOH (Sıvı Çözelti)
Gümüş – Kadmiyum	– Cd	AgO	KOH (Sıvı Çözelti)
Nikel – Hidrojen	H_2	NiOOH	KOH (Sıvı Çözelti)
Nikel – Metal Hidrür	Metal Hidrür	NiOOH	KOH (Sıvı Çözelti)
Zn/MnO₂	Zn	MnO_2	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Lityum İyon	C	LiMxOy	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)
Metal- Hava	Li, Na, Mg vb.	C	Organik Çözücü (Tuz Çözeltisi)

Enerji depolama kapasitesi çok daha fazla olan şarj edilebilir pil üretme çabaları metal-hava pillerine olan ilginin artmasına neden olmuştur. Katoda oksijenin indirgenmesiyle meydana gelen metal-hava pilleri, katot aktif malzemesi havadan karşılandığı için oldukça fazla yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Metal-hava pilleri için lityum metali, yüksek özgül kapasitesinden dolayı (Li için 3842 mAhg, Zn için 815 mAhg-1) uygun anot malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır [19].

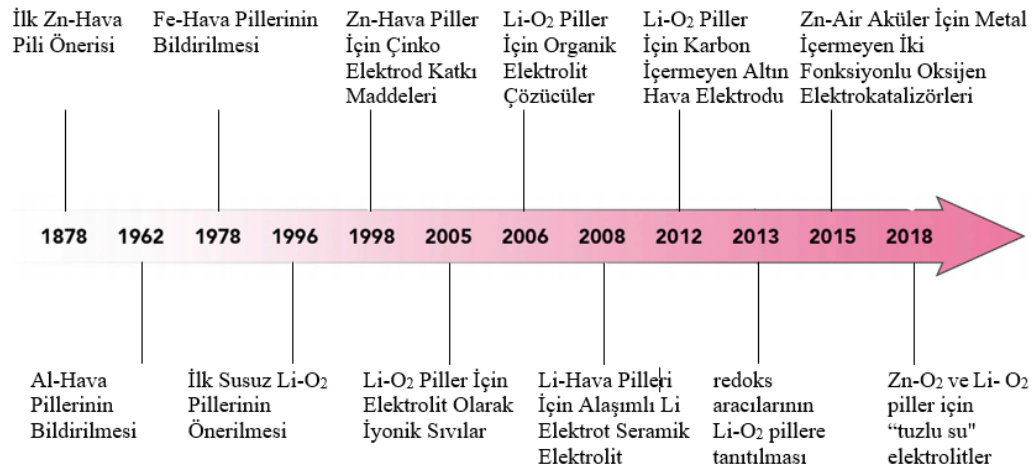
2.2. Metal Hava Pilleri

Metal hava pilleri, ticari Li-ion pillerden yaklaşık 8-10 kat daha yüksek olan teorik enerji yoğunluğuna sahip elektrokimyasal hücre ailesidir [25]. Bu nedenle metal hava pillerinin keşfiyle beraber; bu alanda büyük bir ilgi meydana gelmiş ve çalışmalar ivme kazanmıştır. Metal hava pillerinin yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarıyla elektrik enerjisi üretmesi, aktif kanot ile oksijenin tepkimeye girmesi sonucu meydana gelmektedir. Pil içerisinde oksijen depolanmayarak pilin kütlesi azaltıp, yüksek enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Şekil 2.1.'de metal hava pilleri için örnek hücre yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Metal hava pilleri için örnek hücre yapısı

Çinko (Zn), Alüminyum (Al), Magnezyum (Mg) ve Lityum (Li) gibi alkali ya da toprak alkali metaller metal hava pillerinde anot olarak tercih edilmektedir. Metal hava pillerinden Çinko-Hava pilleri başarılı bir şekilde geliştirilmiş olup buton tipli birincil piller olarak ısıtma cihazlarında ticari olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Alüminyum ve Magnezyum hava pilleri sulu tuz çözeltisi sistemlerinde askeri uygulamalar için geliştirilmektedir. Ancak deşarj edilen anot ve harcanan elektrolit sebebiyle elektrot ve elektrolit değiştirilmesi bu sistemleri “yakıt eklemeli” yapmaktadır [26]. 1878’de ilk birincil Zn-hava pillerinin keşfinden bu yana, metal-hava pillerinin gelişiminde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Şekil 2.2.’de Metal-hava pillerdeki araştırmaların ilerlemesi kısa bir zaman çizelgesinde gösterilmiştir. Ancak bu piller büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için bazı tıkanıklıklara sahiptirler [27].



Şekil 2.2. Metal-hava pillerinin gelişim zaman çizelgesi

Li-hava piller ve Zn-hava pilleri dikkat çeken iki tip metal-hava pildir. Li-hava piller (deşarj ürünü olarak Li₂O₂ ile) 11,429 Whkg⁻¹ (Li metalin kütleğine göre), 3,860 mAhg⁻¹ (Li metalin kütleğine göre) ve 2,96 V kadar yüksek bir hücre voltajının yüksek bir teorik performansını sağlayabilir [26]. Zn-hava piller için ise teorik enerji yoğunluğu Zn metal kütleğine göre 1,350 Whkg⁻¹ mertebelerindedir [28]. Li-hava ve Zn-hava pillerin dışında diğer metal-hava pilleri de bazı üstünlüklere sahiptir [29].

Örneğin, Al-hava piller en yüksek hacimsel kapasiteyi gösterir ve Na-hava pilleri Li-hava pillerden daha düşük şarj aşırı potansiyelleri gösterir [30]. Bu üstün özellikleri sebebiyle metal-hava pil ailesi, yeni nesil elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olarak hizmet etme potansiyeline sahiptir [31]. Metal hava pillerine ait özellikler Tablo 2.3.'te gösterilmektedir [32].

Tablo 2.3. Metal hava pillerine ait bazı özellikleri

Metal Hava Pilleri	Teorik Açık Devre Potansiyeli (V)	Teorik Spesifik Enerji (Wh/kg)	
		Oksijen dahil	Oksijen Hariç
Li/O ₂	2.91	5200	11429
Na/O ₂	1.94	1677	2260
Ca/O ₂	3.12	2990	4180
Mg/O ₂	2.93	2789	6462
Zn/O ₂	1.65	1090	1350

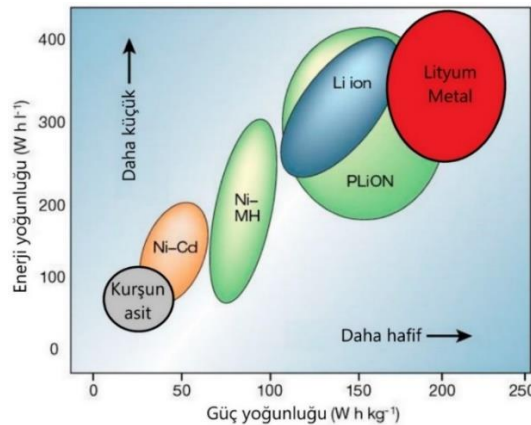
Gelecekte kullanım sıklığının oldukça fazla olması beklenen metal hava pilleri, lityum iyon pillere kıyasla 8-10 kat daha fazla enerji kapasitesine sahiptir. Metal hava pillerin bu nitelikleri düşünüldüğünde gelecekte oldukça popüler olması beklenmektedir. Metal hava pilleri içerisinde ise lityum hava pilleri en çok ilgi çeken pil sistemleridir. Bunun sebebi, lityum hava pil sistemleri 2.91 V gibi yüksek açık devre potansiyeline (OCV) sahip olmaları ve diğer metal-hava pilleri içerisinde 11,429 Whkg⁻¹ ile en yüksek teorik spesifik enerjiye sahip olmalarıdır.

BÖLÜM 3. LİTYUM HAVA PİLLERİ

3.1. Giriş

Teknolojinin hızla gelişimiyle birlikte, yüksek verimlilikte enerji depolama sistemlerine duyulan ihtiyaç artmıştır. Şimdiye kadar bu ihtiyaçları karşılayan en uygun şarj edilebilir pil çeşitleri lityum iyon pilleri olmuştur [33,34]. Fakat lityum iyon pillerin kapasitesi günümüzde istenilen enerji depolama sistemleri için yeterli değildir. Bu nedenle yeni enerji depolama sistemlerine ihtiyaç vardır. Yüksek kapasite değerlerine sahip metal-hava pillerine özellikle de lityum-hava, çinko-hava ve alüminyum-hava pillerine olan ilgi artmıştır.

Lityum hava pilleri yüksek teorik spesifik kapasiteye sahip enerji depolama sistemleridir. Şekil 3.1.'de çeşitli pil türlerinin enerji yoğunlukları verilmiştir [35]. Lityum hava pillerinin yüksek enerji yoğunluğu, daha hafif katot malzemelerinin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Lityum hava hücrelerinde katot olarak gözenekli karbon kullanılmakta ve oksijen depolanmamaktadır.



Şekil 3.1. Pil sistemlerindeki güç yoğunluklarının Ragone gösterimi ile karşılaştırılması

Ragone haritası (Şekil 3.1.) lityum hava pilinin yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğunu gösteren bir harita olarak karşımıza çıkmaktadır. Oksijen pilde depo edilmeyip ortamdan temin edildiğinden pilin toplam hacminde gözle görülür bir düşüş meydana gelmektedir. Henüz gelişim aşamasında olan Li-hava pillerinde 2000 Wh/kg spesifik enerji miktarı değerleri aşabilirse, Tablo 3.1.'deki benzinden daha yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahip olabileceği ifade edilmektedir [26]. Bununla birlikte sadece %20 verimle pratik enerji yoğunluğu Li-hava pillerine kıyasla sönük kalmaktadır [32].

Tablo 3.1. Bazı enerji depolama sistemlerin pratik ve teorik enerji kapasiteleri

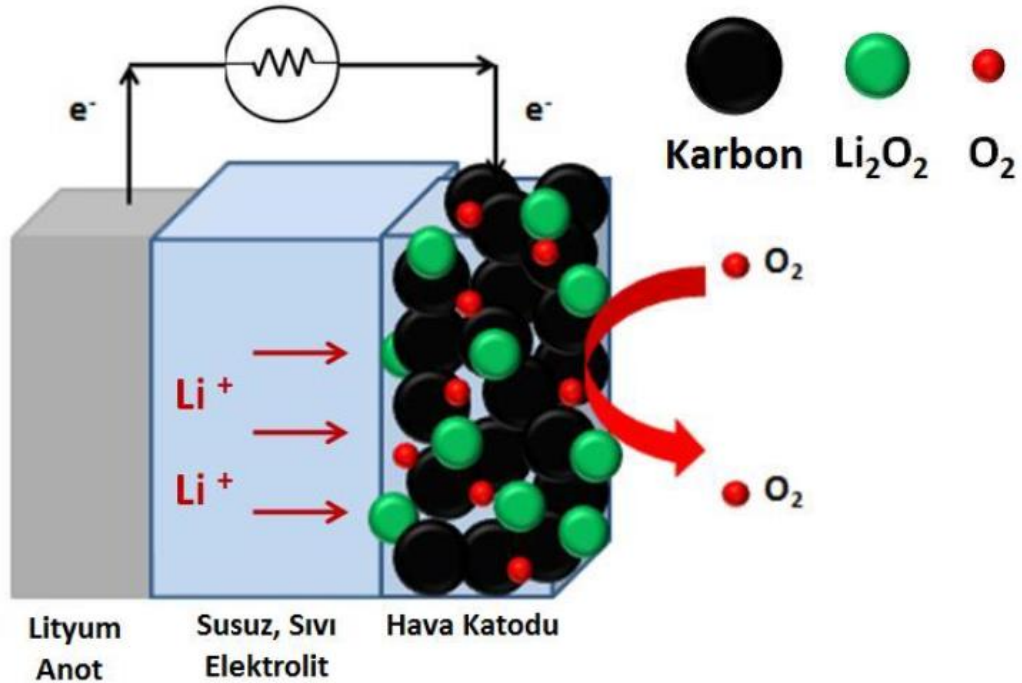
Sistem	OCV (V)	Spesifik Kapasite Wh/kg	
		Teorik	Pratik
Lityum iyon	4.1.	500-1000	250-350
Kurşun asit	1.6	252	35
Ni – Cd	1.35	244	45
Na – S	2.1	791	80
Ni – MH	1.35	278	90
Benzin	-	12000	2400

Lityum bazlı piller, ilk ticari hücrelerin gelişmesiyle günümüze kadar 40 yıl içerisinde büyük ilgi toplamıştır. Lityum iyon pillerde katot verimliliğini ve güç yoğunluğunu artırmak için yapılan çalışmalarda, lityum hava pilleri keşfedilmiştir. İlk kez lityum hava hücresi 1976 senesinde duyurulmasına rağmen [36], 1990'ların sonuna doğru susuz bir lityum hava hücresinin çalışma prensibi ortaya çıkartılmıştır [37]. Enerji depolama cihazları için oldukça önemli bir gelişme olan bu pil çeşidi, oksijeni sınırsız bir kaynak olarak düşünülmektedir. Lityum iyon pillerden daha yüksek enerji depolama özelliklerine sahip olan lityum hava pilleri hala geliştirilme aşamasında olup, yoğun olarak çalışılmaktadır [37].

Elektrikli otomobiller, büyük şehirlerin hava kirliliğini önlemek için önemli bir çözüm olarak görülmektedir. Bu sebepten dolayı gelişmiş pil teknolojisine olan talep daha da yükselecektir. Lityum bazlı pillere kıyasla lityum hava pillerinde sağlanan enerji yoğunluğu önemli derecede yüksektir. Bu sebepten hafif ve yüksek yoğunluklu pillere ihtiyaç duyulan otomotiv endüstrisi lityum hava pillerin gelişiminde en önemli itici güçtür [38].

3.2. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi

Lityum hava pillerinde; lityum iyon pillerin ağır bileşenleri yerine hafif lityum anot ve oksijeni taşıyan katottan meydana gelen bir elektrokimyasal yapı vardır. Hafif olan katot içerisinde oksijen depo edilmez ve katot içerisinde oksijenin rahatça dolaşabilmesiyle yüksek enerji kapasitelerine ulaşılmaktadır. Bu sebeple pil bitmeye başladıkça ağırlığı artsa bile pilin teorik spesifik kapasitesi 11,140 Wh/kg mertebesinde olur. Katot, anot, elektrolit ve separatörden oluşan lityum hava pilleri Şekil 3.2.'de gösterileceği üzere şematik olarak ifade edilmiştir [26].



Şekil 3.2. Lityum hava pilinin şematik gösterimi

Lityum hava pillerinin verimi; katalizör seçimleri, elektrotların mikroyapısı, elektrolit bileşenleri ve oksijen geçirgenliği gibi kontrol edilmesi gereken faktörlere bağlıdır [39]. Tüm bu etkenlere çözümler geliştirilerek lityum hava pillerinin çevrim ömrü uzatılmaya çalışılmaktadır. Bu bağlamda lityum hava pillerin gelişimin de elektrolit geliştirilmesinin önemi açık olarak görülmektedir.

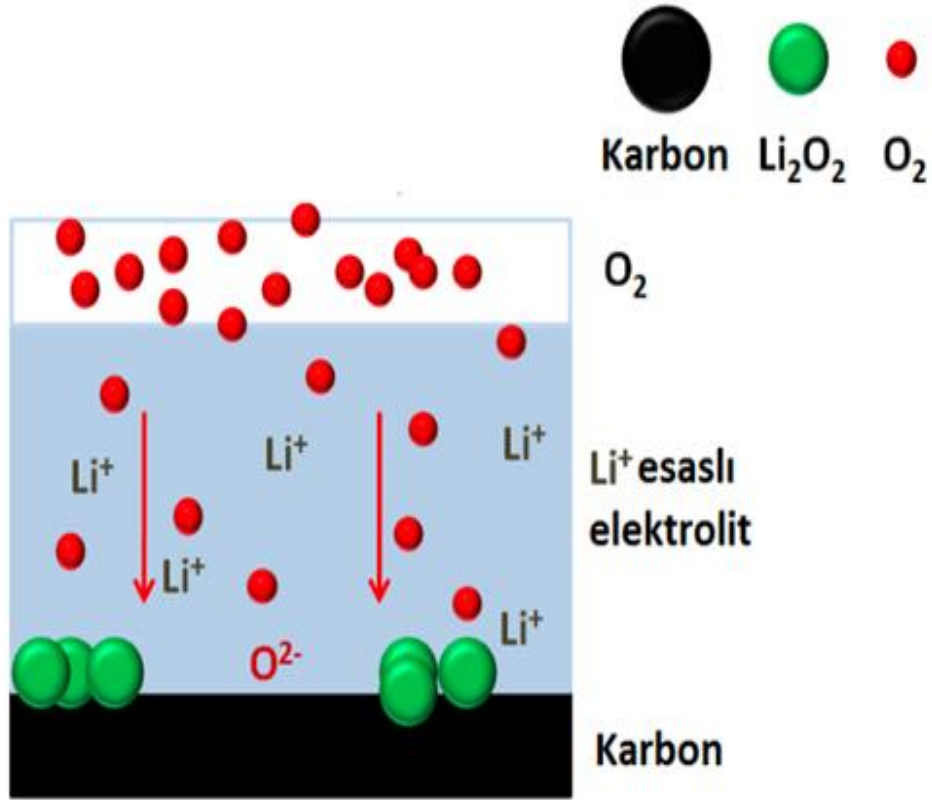
Lityum hava pillerinde ilk olarak sulu elektrolitler denenmiş sonrasında yaşanan problemlerden kaynaklı olarak susuz elektrolitler üretilmiştir. Susuz elektrolitler ile lityum hava pillerinde; 2,9-3,2 V çalışma voltaj aralığı elde edilmiştir [40]. Susuz elektrolite sahip lityum hava pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde verilmiştir [41].



Desarj esnasında Li^+ iyonları dış devredeki elektronlar ve havadaki oksijenle birleşerek Li_2O_2 oluşturmaktadır [42]. Lityum hava pillerinde katot aktif malzemesi hava atmosferinden elde edilen oksijendir. Lityum esaslı susuz elektrolit sistemine sahip lityum hava pillerinde, oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır. Oksijen indirgenme reaksiyonu Şekil 3.3.'te gösterilmiştir [26].

1. “Katalizör/elektrot yüzeyine dış atmosferden oksijen difüzyonu.
2. Katalizör yüzeyinde oksijen adsorpsiyonu.
3. Oksijen moleküllerine anottan elektron transferi.

4. Oksijen bağının zayıflaması ve kopması.
5. Katı ürün olan LiO_2 veya Li_2O_2 oluşumu”



Şekil 3.3. Susuz elektrolitli bir lityum hava pilinde oksijen indirgenme reaksiyonu

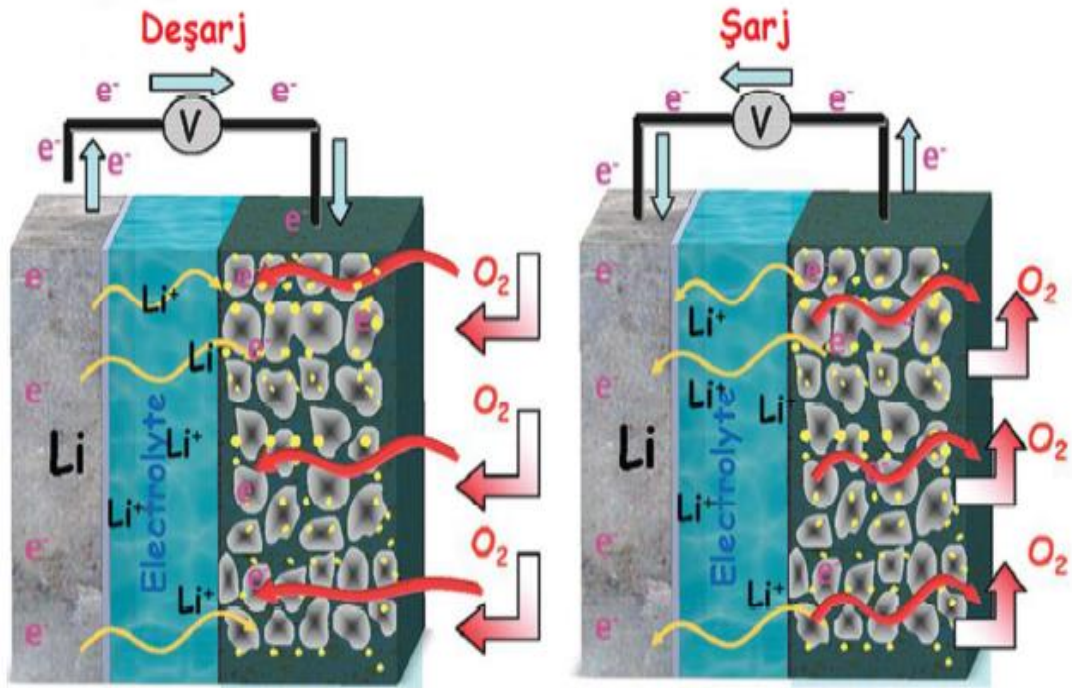
Deşarj ürünü olan Li_2O_2 susuz elektrolit içerisinde çözünmemektedir. Çözünmeyen Li_2O_2 katılarının gözenekli hava katod üstünde çökmesiyle gözenekliliği azaltarak hava katodunu tıkamaktadır. Bunun yanısıra çözünmez deşarj maddelerinin birikmesiyle katalizör yüzeyini bloke edebilir ve elektrokimyasal olarak pilin ölmesine sebep olabilir [37].



Şarj esnasındadeşarj ürünü Li_2O_2 ; Li ve O_2 olarak ayrışmaktadır [42]. Li_2O_2 'nin dekompozisyonu lityum hava pillerinin tekrar şarj edilebilirliğini göstermiştir. Farklı bir ifadeyle Li_2O_2 ayrıştırılması tekrar şarj edilebilir hava pilinin ön şartıdır [26].

Anot olarak kullanılan metalik lityum ile ilgili bazı sorunlar bulunmaktadır. Lityum aktif bir metal olduğundan, nemden etkilenir, lityum tuzları katmanlı bir tortu oluşturur ve bu tortu lityum ile elektrolit arasında bir difüzyon bariyeri oluşturur [43].

Şekil 3.4.'de lityum hava pillerinin şerj vedeşarj işlemleri şematik olarak verilmektedir [34]. Şekilde görüldüğü gibideşarj sırasında oksijen gazı katotta tüketilirken anotta lityum iyonları oluşmaktadır. Şarj sırasında ise oksijen gazı çıkışı olmaktadır. Oksijenin depolanmaması sebebiyle güç yoğunluğu lityum iyon pillerden daha yüksek olmaktadır [44].

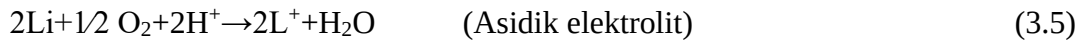


Şekil 3.4. Lityum hava pilleri çalışma prensibi

Lityum hava pilinin performansı büyük ölçüde katot ve elektrolit verimliliği ile sınırlıdır. Katot gözeneklerin tıkanmasına neden olan kirleticilerin geçişine izin

vermeyen elektrolitler ve oksijen indirgenmesinde katalitik etkinliği yüksek katot malzemelerinin geliştirilmesi büyük önemesahiptir. Aynı zamanda oksijene duyarlı ve oldukça yüksek kararlılığa sahip elektolitlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla, lityum hava pilinde katot ve elektrolitlerin geliştirme esastır [45].

Lityum hava pillerinde asidik ve alkali sulu elektrolit içeren hücrelerde katotta indirgenme reaksiyonları aşağıda verilmektedir: Sulu ortamda yapılan çalışmalar çok yaygın değildir.



3.3. Lityum Hava Pili Bileşenleri

Lityum hava bileşenleri birçok malzeme özelliğini bünyesinde bulundurmaları gerekmektedir. Bu özellikler elektrot malzemelerinin seçimi ve geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır [46,47]. Yüksek kapasite değerlerine ulaşmak için malzemelerin mümkün olan en yüksek sayıda lityum iyonu ile etkileşime girmeleri gerekmektedir. Öte yandan uzun çevrim ömrü, yüksek kulombik verimlilik ve yüksek enerji verimliliği için lityum atomlarının az miktarda yapısal değişime uğraması gerekmektedir.

Hücre şarj veya deşarj olduğunda bir elektron, pozitif elektrottan (katot) ayrılır ya da pozitif elektrota geri döner. Bu işlemin kararlı bir şekilde gerçekleşmesi için malzemenin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması ve yüksek Li^+ hareketliliğine izin vermesi gerekmektedir. Ayrıca malzemenin hücrenin diğer elemanları ile uyumlu olması ve elektrolit içerisinde çözünmemesi gereklidir [23,19].

Lityum hava hücresindeki Anota, elektrokimyasal reaksiyonlar oluşurken elektron kaybederek yükseltgenir. Katotta ise aktif malzeme (oksijen) anodun kaybettiği elektronları kabul ederek indirgenir. Elektrolit iki elektrotun arasında bağlantı fonksiyonu görerek şarj işlemini gerçekleştirmektedir [48].

Hücre elektrotları seperatör ismi verilen gözenekli zar tarafından birbirinden ayrılmaktadır. Seperatör; elektrotta şarj geçişine izin vermekte ve aynı zamanda anot ile katodun temasını engelleyerek hücrenin kısa devre yapmasına engel olmaktadır [49].

3.3.1. Anot

Lityum hava pillerinde, lityum metali geçerli anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Lityum metali kullanımıyla, lityum hava pilleri diğer metal hava pillerine kıyasla en yüksek spesifik kapasiteye sahiptir. Ancak lityum metali kullanımıyla aprotik hücrelerde şarj/deşarj sırasında lityum tuzları anot üzerine çöker. Sonrasında bu tuzlar yüzeye kaplanarak lityum ve elektrolit arasında bir bariyer oluşturur. Bu bariyerin korozyonu önlemesi bir avantaj olarak görülsede anot ile elektrolit arasındaki reaksiyon kinetiklerini engellemesi istenmeyen bir durumdur.

Çoğu susuz elektrolit lityum ile reaksiyona girer ve anot yüzeyinde bir film tabakası oluşturur. Burada önemli olan nokta elektrolitlerin elektrot yüzeyinde sonradan gerçekleşecek reaksiyonları önleyici pasifleştirici bir tabaka oluşturmasıdır. Bu tabakanın yeterli esneklikte ve anoda bütünleşik olarak lityum anodunu koruması gerekmektedir [50].

Hava katodu boyunca hücre içerisine nüfuz edebilen azot, karbon dioksit, su ve oksijenin elektrolit-lityum arayüzeyinde bulunması beklenebilir. Ayrıca bu maddeler elektrolit üzerinden anoda doğru geçebilir. Bu durum ise yukarıda göz önüne alınan tüm olaylara ek olarak, lityum anodun bu kirletici maddelerle reaksiyona girebileceği anlamına gelmektedir [51]. Bu reaksiyonlar üzerine yapılan çalışmalarda lityum anoda ulaşan oksijenin, elektrolit içindeki eter ve glim ile reaksiyonlarının söz konusu olabileceği gösterilmektedir [52].

Diğer susuz elektrolitlerin de oksijen ile bu şekilde bir etkileşime yatkın olduğu varsayımı çıkarılabilir. Bu bağlamda, seramik katı elektrolitler (CSE) ve jel polimer elektrolitler (GPE) azot, oksijen ve karbon dioksitin lityum anoda ulaşmasını engelleyeceği için cazip gözükmemektedir. Şekil verilebilirlikleri ve nispeten yüksek

iyonik iletkenlik özellikleriyle Jel polimer elektrolitler en umut vaad edici sistemler olarak görülmektedir. Jel polimer elektrolitler ile lityum yüzeyinde oluşan dentritik büyüme etkisi ve lityum yüzeyinde elektrolit çözücüsünün etkisiyle oluşan korozif etki engellenebilmektedir [53].

3.3.2. Katot

Lityum hava hücrelerinde çoğunlukla mezoporoz karbon katot malzemesi olarak metal katalizörlerle birlikte kullanılmaktadır. Katalizörler olarak ise Mangan (Mn), kobalt (Co), rutenyum (Ru), platin (Pt), gümüş (Ag) gibi metaller tercih edilmektedir. Metal katalizörler karbon elektrot içerisine eklenerek, katodun oksijen indirgenme kinetiklerini arttırmakta ve spesifik kapasitede bir artış gözlemlenmektedir [54]. Mangan katalizörlü katotlar 3137 mAh/g spesifik kapasite ile en iyi performans sergilenmiştir [47].

Katottaki en büyük engel çok yavaş ilerleyen oksijen indirgenmesi, yavaş gerçekleşen oksijen difüzyonu ve elektrolitteki düşük oksijen çözünürlüğü gibi ağır gerçekleşen katot kinetikleridir. Lityum hava hücre performansı katotta gerçekleşen reaksiyonların etkisiyle kısıtlanmaktadır [51].

Katot-elektrolit ile ilgili en büyük problem ise susuz elektrolit içerisinde oksijen indirgenmesi gerçekleşirken LiO_2 ve/veya Li_2O_2 redoks ürünlerinin oluşmasıyla katot gözeneklerini tıkanmasıdır. Gözeneklerin tıkanması deşarj süresinin kısalmasına neden olmaktadır. Katalizör eklentisi ve susuz elektrolit yerine katı elektrolit kullanımıyla bu durum engellenmeye çalışılmaktadır.

3.3.3. Seperatör

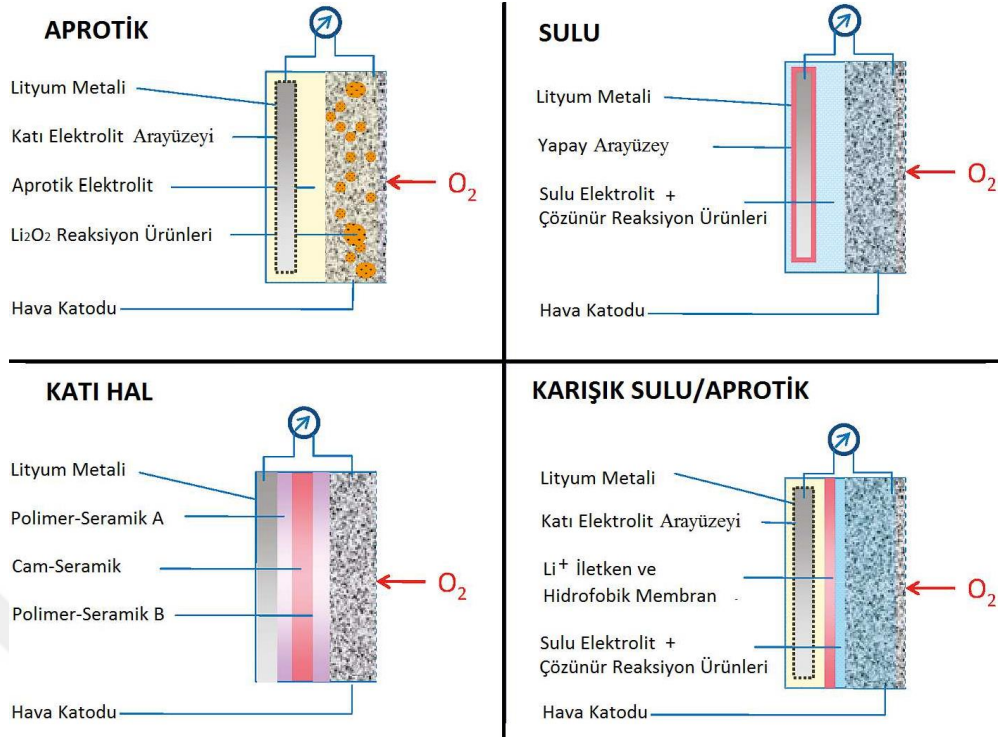
Lityum hava pillerde kullanılan seperatörlerin en önemli görevi, anot ve katodun temas etmelerini engellemek ve iyon geçirgenliğini oluşturmaktır. Seperatör, anot ve katodun temasını engelleyerek pil içerisindeki kısa devreyi engellemektedir. Ayrıca seperatörler, akımın pilden geçişi esnasında devreyi bütünleyen iyonik yük taşıyıcılarının süratli bir biçimde iletimini gerçekleştirmektedir [19].

Separatör seçimini etkileyen faktörler şu şekilde özetlenebilir [23]:

1. “Elektriksel olarak yalıtkan olmalıdırlar.
2. Elektrolit direnci (iyonik) minimum olmalıdır.
3. Mekanik ve boyutsal kararlı olmalıdır.
4. İki elektrolit arasındaki partiküllerin ve kolloidal türlerin yer değiştirmesine karşı etkin bariyer oluşturmmalıdır.
5. Elektrolitle, elektrot malzemeleri ile hücre içerisindeki diğer bileşenler ile kimyasal reaksiyona girmemelidir.
6. Separatör elektrolit tarafından kolayca ıslatılmalıdır.
7. Kalınlık ve diğer özellikleri homojen olmalıdır.”

3.3.4. Elektrolit

Lityum hava pillerinde dört farklı elektrolit sistemi kullanılmaktadır. Bu elektrolit sistemlerinin 3 tanesinde sıvı elektrolit vardır. İlki susuz elektrolitler (aprotik organik çözücüler, iyonik sıvılar), ikincisi sulu elektrolitler, üçüncüsü katı elektrolitler ve dördüncüsü katot tarafında sulu elektrolit anot tarafında ise aprotik elektrolit bulunduran karışık sistemlerdir [55]. Lityum hava pillerin elektrolit çeşidine göre sınıflandırılması Şekil 3.5.’te sistematik olarak gösterilmektedir [56].



Şekil 3.5. Lityum hava pillerinin elektrolit çeşidine göre dört farklı tasarımı

Tüm sistemler için hücre tasarımı; metalik lityum anot, iyonik iletken bir ara yapı (elektrolit) ve geniş yüzey alanına sahip gözenekli katottan meydana gelmektedir. Lityum metali, yüksek enerji yoğunluğu sebebiyle lityum hava pillerinde genellikle anot malzemesi olarak kullanılmaktadır [56].

Sulu elektrolitler Çinko- hava ve Alüminyum- hava pillerinde kullanılmaktadır. Bu sistemlerin çalışma potansiyelleri bağlı olarak düşüktür. Alüminyum ve çinko yerine lityum kullanıldığında yüksek çalışma potansiyeli ve gravimetrik enerji yoğunluğu sağlanmaktadır. Sulu elektrolitler 1970'lerde üretilen ilk lityum hava pillerinde korumalı lityum elektrodu üretilerek denenmiştir [57]. Sulu lityum-hava pilleri bir korumalı metalik lityum anot, sulu elektrolit ve bir hava katodundan oluşur. Bu katot PEM (proton değişimli membran) yakıt hücrelerindeki gaz difüzyon elektrotlarına benzer bir yapıya sahiptir [58].

Sulu elektrolitlerde lityum korozyonuna ve lityumun suyla olan reaksiyonundan kaynaklanan H_2 reaksiyonuna bağlı olarak önemli güvenlik sorunları oluşmaktadır. Sulu elektrolit sistemlerinin gelişimi anodun korunmasına bağlı olarak tıkanıklık

içerisindedir. Ayrıca lityum hava pillerinde ortalama gerilim yaklaşık 3,00 V olup sulu elektrolitler bu aralıkta bozunduklarından tercih edilmezler. Bunun yerine, lityum tuzlarının, organik sıvılar içerisindeki çözünmesiyle elde edilen aprotik elektrolitler, geniş elektrokimyasal potansiyel aralığına sahip olduklarından elektrolit olarak kullanılmaktadır.

Susuz elektrolit sistemlerinde lityum genellikle I^- , Br^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , RCO_2^- gibi büyük kütleli anyonlarla eşleştirilmektedir. Susuz elektrolit için uygun çözücü seçimi epey geniş olmasına rağmen, lityum tuzlarının seçimi sınırlıdır. Çoğunlukla lityum tuzları lityum iyonunun küçük iyonik yarı çapı sebebiyle oldukça zor çözünmektedir [32].

Buna bağlı olarak lityum tuz kriterleri:

- a. “Lityum tuzlar susuz çözücüde tamamen çözülmeli ve ayrışmalıdır.
- b. Anyon katot potansiyeline inert ve kararlı olmalıdır.
- c. Anyon ve katyonlar elektrot malzemesi ve seperatörler gibi hücre bileşenlerine karşı inert olmalıdır.
- d. Termal olarak kararlı kalmalıdır.”

Kullanılan çözücülerde ise düşük erime noktası, yüksek kaynama noktası ve düşük buhar basıncı özelliklerin yanında düşük viskozite ve yüksek dielektrik sabiti özellikleri istenmektedir. Düşük viskozite, lityum iyonlarının daha kolay hareket etmeleri nedeniyle tercih edilmektedir [59]. Lityum iyonlarının iletkenliği, mobilite ve hareketli iyonların sayısı ile doğru orantılıdır. Dielektrik sabiti arttıkça bir moleküldeki pozitif ve negatif merkezler arasındaki kolomb kuvveti artmaktadır. Bu durumun sonucu olarak komşu molekülün iyonik ayrışması gerçekleşir [59].

Yüksek çevrim çalışan piller için geniş elektrokimyasal pencerede düşük yanıcılık ve düşük buhar basıncı özelliklerine sahip iyonik sıvı elektrolitler zorunlu olmaktadır.

Ancak iyonik sıvı elektrolitler, düşük Li^+ transfer sayısı, düşük lityum tuzu çözünürlüğü ve nem duyarlılığı gibi özellikleriyle hala birtakım sorunlara sahiptir. Genel olarak susuz elektrolitler iyi bir iyonik iletken olmalı, kimyasal olarak kararlı olmalı, ucuz ve güvenli olmalıdır [60].

Sulu ve susuz elektrolitlerin avantajlarını bir arada kullanmak amacıyla, karışık (mühendislik) sistemleri geliştirilmiştir. Bu sistemlerde lityumun metal anot tarafında aprotik elektrolit bulunurken, gözenekli katodun tarafında sulu elektrolit bulunmaktadır. Ayırıcı olarak lityum iyon iletken bir separatör kullanılmaktadır [50].

Sıvı elektrolitlere bir alternatif olarak da camsı seramik elektrolitler ve polimer katı elektrolitler üretilmiştir. Katı elektrolitler, uçucu, yanıcı ve patlayıcı sıvı elektrolitlere iyi bir alternatif oldukları ifade edilmiştir. Ayrıca lityum hava pillerinin katodu atmosfer ortamına açık olduğundan elektrolitlerin düşük buharlaşma hızına sahip olması önemli bir parametredir. Bu bağlamda düşük uçuculuğa sahip polimer bazlı elektrolitler alternatif olmaktadır [61,62].

Kırılgan seramik elektrolitlerin aksine, polimer esaslı elektrolitlerin hafif ve esnek olmaları büyük bir avantajdır. Polimer elektrolitlerin en büyük dezavantajı, özellikle oda sıcaklığında, düşük iyonik iletkenlik göstermeleridir. Polimer elektrolitlerin iletkenliğini artırmak amacıyla seramik ilavesi yapılmaktadır. Bu durumda seramik ilavelerin eklenmesiyle polimerin amorfluluğu ve zincir hareketliliği artırılarak iyonik iletkenlik artışı hedeflenmektedir. Ancak katı hal pilleri için pil kimyası henüz tam anlamıyla anlaşılmış değildir.

Aprotik elektrolitler ilk olarak Abraham ve Jiang [63] tarafından incelenmiştir ve sonrasında Bruce ve arkadaşları [64,65] tarafından geliştirilmiştir. Sulu ve karışık elektrolitli sistemler Polyplus ve Wang ve Zhou [66,67] tarafından geliştirilmeye başlanmıştır. Katı hal lityum hava pilleri ise Kumar ve arkadaşları [68] tarafından rapor edilmiştir. Lityum hava pillerinde kullanılan tüm elektrolit sistemlerinin kendilerine özgü avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Ancak son yıllarda eğilim katı sistemlerin üzerine olmakta ve katı sistemler üzerine yapılan çalışmaların sayısı artmaktadır.

BÖLÜM 4. POLİMER VE KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER

4.1. Giriş

Tipik özellikleri göz önüne alındığında, lityum hava pillerinde kullanılan elektrolitler oksijene karşı yeterince kararlı olmalı, yüksek iyonik iletkenlik sergilemeli ve pil reaksiyonları için yeterli Li^+ sağlayabilmelidir. Bu hususta elektrokimyasal olarak kararlılıklarıyla polimer elektrolitler, lityum hava pilleri için umut vaadici elektrolitlerdir.

Polimer elektrolitler, katot ve anotun birbirleriyle temas etmelerini önleyerek seperatör işlev görürler ve şarj-deşarj işleminde iyonik iletim sağlarlar. Dolayısıyla elektrolit ve seperatör işlevini aynı anda görürler. Sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında, polimer elektrolitler üstün mekanik, termal ve elektrokimyasal stabilite sergilerler [69,70].

Polimer elektrolitlerin en kritik dezavantajı, ortam sıcaklığında düşük iyonik iletkenliği değerlerine sahip olmalarıdır. Ancak yüksek güvenlik, esneklik, seperatörün ortadan kaldırılması nedeniyle daha düşük üretim maliyeti ve SEI tabakası oluşumu gibi azaltılmış yan reaksiyonlar gibi bazı avantajları nedeniyle tercih edilirler. Düşük iyonik iletkenlik değerleri, polimer matrisindeki amorf bölgelerin arttırılmasıyla çözülebilir.

Polimer zincirlerini daha pürüzsüz hale getirmek ve iyon hareketi için daha kolay yollar oluşturmak üzere plastikleştiricilerin eklenmesi yöntemi, amorf bölgelerin arttırılması için alternatif bir yöntemdir. Bir diğer alternatif ise Lewis asit-baz reaksiyonlarının lityum iyonlarının ayrışma hızına yardımcı olduğu nano boyutlu seramik dolgu maddeleri ilave etmektir.

Elektrolitin bir pilde iki önemli rolü vardır: elektrotları ayırmak ve lityum iyonlarını elektrotlar arasında geçirmek. Elektrolit, şarj ve deşarj kapasitesi, akım yoğunluğu ve güvenlik gibi pillerin elektrokimyasal özelliklerini tanımlamak için önemli bir faktördür. Temelde malzeme türünden bağımsız olarak elektrolitin aşağıdaki özelliklere sahip olması beklenir: [71,72].

1. Kabul edilebilir elektrokimyasal pencere: elektrot / elektrolit temas yüzeyinde minimum yan reaksiyonlar.
2. Yüksek iyonik iletkenlik: lityum iyonlarının geçmesini kolaylaştıran düşük yığın direnci.
3. Yüksek mekanik stabilite: güvenlik ve daha kolay üretim.
4. Ortama ve elektrot malzemesinde minimum reaktivite
5. Maliyet etkinliği
6. Güvenlik: minimize edilmiş lityum dendrit tabaka oluşumu ve yüksek parlama noktası.
7. Yüksek termal kararlılık: aşırı ısıtma koşullarında kontrollü buhar salınımı ve soğuk ortamlar için donma noktası.

4.2. Polimer Elektrolit Çeşitleri

Polimer elektrolitler üç kategoriye ayrılabilir: (1) katı polimer elektrolit, (2) jel polimer elektrolit ve (3) kompozit katı / jel polimer elektrolit. Genel olarak katı polimer elektrolit (SPE); ayırıcı, çözücü ve tuz konakçı olarak hareket edebilir. Katı polimer elektrolitlerde, katı solvent ile hazırlanmış Li tuzu kullanılır ve organik sıvı içermezler [73,74,75].

Jel polimer elektrolit (GPE) ise sıvı elektrolitin bir katı polimer matrisine katıldığı yarı-sıvı, yarı-katı bir yapıya dayanır. SPE'den farklı olarak, konakçı polimerin kendisi iletkenliğe veya iyonları eritmeye katkıda bulunmaz. GPE'lerde su içermeyen organik solventler kullanılır. Bu durum GPE'in fiziksel özelliklerinin gelişmesini desteklemektedir [76, 79].

Katı polimer elektrolit ve jel polimer elektrolitin içerisine nano boyutlu seramik dolgu maddeleri ilavesiyle kompozit jel / katı polimer elektrolit elde edilir. Kompozit polimer elektrolitler bütün polimer elektrolitler gibi kolayca işlenebilirler ve esnektirler. Bunun yanında iyonik iletkenlik değerleri diğer polimer elektrolitlerden nispeten yüksektir [80, 81].

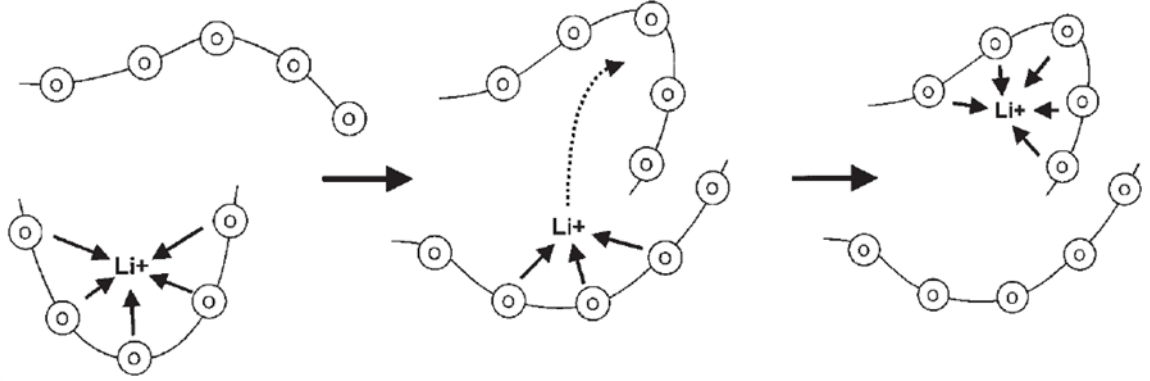
4.2.1. Katı polimer elektrolitler

İlk kez 1793'te eter esaslı polimer, polietilen oksidin inorganik tuzları çözebildiği ve belirli iyonik iletkenlik değerleri sergilediği keşfedilmiştir [82]. Sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında, polimer elektrolitler, pillerin çeşitli geometrik şekillerinin ayarlanmasına yardımcı olabilecek mükemmel işlenebilirlik ve esneklik sunarlar. Katı polimer elektrolitlerde organik sıvı kullanılmaz. Dolayısıyla katı polimer elektrolitler, lityum dendritlerinin büyümesini önleme imkânı sağlar [83]. Tüm bu avantajları sebebiyle, katı polimer elektrolitler her türlü bataryada sistemin de elektrolit olarak kullanılabilme ihtimali taşırlar. Lityum piller son yıllarda yaygın olarak araştırıldığından, lityum pillerde polimer elektrolitlerin kullanılması gittikçe yaygınlaşmaktadır.

Katı polimer elektrolitlerin en büyük dezavantajı nispeten düşük iyonik iletkenliği değerleridir. Katı polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliği kabaca hareketli iyon sayısı, temel elektrik yükü ve iyon hareketliliği ile ilişkilidir [84]. Mobil iyonlar genellikle iyonik iletkenlikten sorumlu serbest iyonlar olarak bilinir. Bu nedenle, yüksek iletkenlik elde etmek için lityum tuzlarının polimer matrisinde yüksek derecede ayrışması gerekir. Ayrışma oranının yanı sıra, Li^+ aktarım numarası da büyük miktarda öneme sahiptir [75, 85, 86].

Polimer matrisindeki Li^+ 'nın iyonik hareketi, polimer zincirlerinin lokal segmental hareketi ile yakından ilişkilidir. Li^+ ile oksijen ve flor gibi atomlar arasındaki etkileşimin itici güç olduğuna inanılmaktadır. Örneğin, moleküler dinamik simülasyonlar, poli (etilen oksit) (PEO) katı polimer elektrolitlerinde, PEO zincirinin Li^+ ve eter oksijeni arasındaki en iyi oranın yaklaşık 1 ila 5 arasında olduğu

gösterilmiştir [86]. Li^+ 'nin PEO zincirinde hareketi şematik mekanizma olarak Şekil 4.1.'de gösterilmektedir [84].



Şekil 4.1. PEO bazlı polimer elektrolit zincirlerinde Li^+ hareketinin şematik mekanizması

Polimer zincirinin segmental hareketi genellikle, mekanik özelliklerden de sorumlu olan polimer matrisinin cam geçiş sıcaklığı (T_g) ile karakterize edilir. Düşük T_g 'ye sahip çeşitli polimerler araştırılmıştır. Örneğin, polipropilen oksit konakçıları, oda sıcaklığında bile şekilsiz olmaları ile bilinmektedir [83]. PEO ve PPO gibi düşük T_g 'ye polimerler, sıvı çözeltilerin bazıları ile karşılaştırılabilir iletkenliklere sahiptir [87,88].

Katı polimer elektrolitler üretimi için kullanılan birçok polimer matrisi mevcuttur. Bunlar içerisinde PEO bazlı polimer elektrolitler ilk olarak 1973'te keşfedilmiştir [82]. Ancak iyonik iletkenlik değerleri yeterli değildi. Sonrasında Poli (akrilonitril) (PAN) bazlı elektrolitler, PAN'ın kabul edilebilir iyonik iletkenliği ve geniş elektrokimyasal penceresi sebebiyle araştırılmıştır. Bununla birlikte, PAN esaslı elektrolitlerin, lityum metal anotlarla temas ettiğinde şiddetli pasivasyonu nedeniyle doğrudan lityum piller için uygun olmadığı bulunmuştur [89,90]. Poli (metil metakrilat) (PMMA) ve poli (viniliden florür) (PVDF) gibi diğer matrisler, lityum piller için potansiyel konakçılar olarak gösterilmiştir.

Polimer elektrolitlerinin özelliklerini geliştirmek için pek çok olası polimer matrisi kullanılabilmesine rağmen, hazırlanan polimer elektrolitlerinin iletkenliği pratik

kullanım için hala büyük bir sorundur. Yüksek sıcaklıkta çalışmanın bir çözüm olduğuna inanılmaktadır, ancak lityum pillerle kullanıldığında pratik değildir. Seramik dolgu maddelerinin eklenmesi de etkili bir çözüm olarak kabul edilmektedir. Seramik dolgu maddelerinin iletkenlik de dahil olmak üzere elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde geliştirebildiği gösterilmiştir [91,92].

Katı polimer elektrolitlerin birçok üstünlüğü olmasına rağmen, Anderman, 1994 yılında yayınlanan bir derleme makalesinde katı polimer elektrolitlerin uygulanmasını ele almıştır [93]. Sonuç olarak katı polimer elektrolitler; lityum pillerin esneklik, kalınlık, üretim kolaylığı ve mekanik mukavemeti gibi üstün özellikleriyle lityum pillere uygulanabilir olarak görülüyordu. Ancak lityum pillere katı polimer elektrolitlerin uygulanması hala sınırlıdır.

4.2.2. Jel polimer elektrolit

Katı polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliği, uygulamalarını sınırlayan ana sorun olduğundan, jel polimer elektrolitler olarak bilinen jel benzeri yapılar oluşturulmuştur. Jel polimer elektrolitler sistemde plastikleştirici olarak sıvı çözeltiler eklenmesiyle elde edilirler. Katı polimer elektrolitlerle karşılaştırıldığında, jel polimer elektrolitler birçok lityum pil endüstrisinde ticarileştirilmiştir. Jel polimer elektrolitler; yüksek iyonik iletkenlik, elektrokimyasal stabilite, güvenlik ve mekanik özellikler dahil olmak üzere üstün özellikleri nedeniyle yaygın olarak incelenmiştir [83].

Lityum pillerdeki jel polimer elektrolitlerin kullanımının, lityum pillerdeki ana sorun olan lityum dendritin büyümesini etkili bir şekilde önleyeceğine inanılmaktadır. Polimer elektrolitler ayrıca çevrim sırasında hücrelerin esnekliğini daha da artırarak elektrotların hacim değişikliğine dayanmasına yardımcı olmaktadır. Lityum pillerde kullanılan jel polimer elektrolitlerin bir başka avantajı, sıvı elektrolitlerin pil reaksiyonlarına ve lityum anotlarına karşı reaktivitesini azaltma kabiliyetleridir. Bu nedenle jel polimer elektrolitler sıvı elektrolitlerden daha güvenli hale gelmektedir. Tüm bu avantajlarının yanında, imalat bütünlüğü ve kolaylığı da bir avantajdır.

Jel polimer elektrolitler üretiminde birçok polimer matrisi kullanılmaktadır. Katı polimer elektrolitlere benzer şekilde, PEO jel polimer elektrolitlerinde de kullanılabilir. Sistemlere sıvı plastikleştirici ilave edilmesi, PEO'nun kristalli içeriğinin azalması ve iyonik iletkenliğin artmasına neden olan polimer zincir hareketliliğinin artması ile sonuçlanır. Genel olarak, plastikleştirici olarak düşük molekül ağırlıklı polieterler ve polar organik çözücüler kullanılır [94, 95].

Jel polimer elektrolit sisteminde polimer yüzdesi düşük olduğundan, polimer matrisinin işlevi artık lityum tuzları için bir çözücü değildir. Sıvı çözücüler tarafından şişen polimer matrisleri sadece boyutsal kararlılık sağlamak için hareket eder [78]. Bu, lityum iyonları ile oksijen veya flor atomları arasındaki etkileşimlerin artık elektrolit oluşturmak için gerekli olmadığı ve polimer matris seçimlerinin çeşitlendiği anlamına gelir. PAN bazlı elektrolitler, düşük kristal içeriği nedeniyle lityum pillerde kullanılmıştır.

Abraham ve Jiang şarj edilebilir lityum hava pillerinde PAN bazlı bir elektrolit kullandılar ve 3 çevrim elde ettiler. Bu çalışma lityum hava pillerinde organik elektrolit kullanımının ilk yayını olarak bilinir [96]. 1985'te Jel Polimer elektrolitte PMMA kullanılmıştır [97]. PMMA bazlı elektrolitin iletkenliği oda sıcaklığında 10^{-3} S cm⁻¹'e ulaşmıştır. O zamandan beri, PMMA bazlı elektrolitler geniş bir şekilde incelenmiştir [98,99]. Ancak PMMA'nın zayıf mekanik mukavemeti, uygulamalarını sınırlandırmaktadır. PMMA'nın mekanik özelliklerini geliştirmek için poli (vinil klorür) (PVC) gibi katkı maddeleri kullanılmıştır [100, 101].

Poli- (viniliden florür) (PVDF) ve PVC gibi diğer polimer matrisleri de jel polimer elektrolit üretiminde kullanılmaktadır [102,103]. Kimyasal olarak eylemsiz bir polimer olan PVDF, diğer tüm polimer elektrolit konakçıları arasında büyük ilgi görmüştür. PVDF'nin dielektrik sabiti -C – F– fonksiyonel gruplarının yoğun elektron çekilmesinden dolayı 8.4'e eşittir. Büyük dielektrik sabiti, Li tuzlarının iyonizasyonunu kolaylaştırır ve sonuç olarak daha ayrılmış iyonlar ve daha fazla yük taşıyıcı olur.

Son zamanlarda, poli (viniliden florür-heks floropropilen) (PVDF-HFP) büyük dikkat çekmiştir. Çünkü HFP'nin amorf fazı yüksek miktarda sıvı elektrolitin tutulmasına yardımcı olabilir ve PVDF'nin kristal fazı polimer matrisi olarak mekanik destek sağlayabilir. PVDF-HFP esaslı elektrolitlerin araştırılması Li-ion ve Li-O₂ pillerinde de yaygın olarak yürütülmüştür [104,105,106,107]. Amorf PVDF-HFP esaslı jel polimerleri, oda sıcaklığında daha yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir ve daha fazla Li tuz seçeneği ile uyumludur [108,109].

Polimerlerin çoğu sıvı plastikleştiriciler tarafından şiştikten sonra mekanik özelliklerini kaybederler. Ayrıca iletkenlik artışıyla genellikle mekanik mukavemet kaybı, lityum metallere uyumluluğun azalması ve güvenliğin azaltılması gibi sorunlar oluşur. Bu sorunları çözmek için sistemlere zeolitler, iyonitler ve bazı nötr dolgu maddeleri gibi çeşitli seramik dolgu maddeleri eklenmektedir [110]. Bu tip jel polimer elektrolitler kompozit polimer elektrolitleri olarak bilinirler [111]. Seramik dolgu maddelerinin eklenmesiyle polimer matrislerinin kristallik derecesi azaltılarak polimer konakçılarının iletkenliğini ve ayrıca lityum metalleri ile temas halindeki ara yüzey özellikleri önemli ölçüde geliştirilmektedir.

İyonik sıvılar (IL'ler) jel polimer elektrolitleri için plastikleştirici olarak da kullanılmıştır. IL'ler, tamamen oda sıcaklığında iyonlardan oluşan sıvılardır. Düşük buhar basıncı, yüksek iyonik iletkenlik ve iyi termal ve elektrokimyasal özellikleri gibi benzersiz özellikleri, Li-ion pillerde kullanılan polimer elektrolitlerde plastikleştirici olarak potansiyel adaylar olmasını sağlar [112,113]. Ayrıca Li-O₂ pillerinde IL'lere dayanan polimer elektrolitler de kullanılmıştır [114,115].

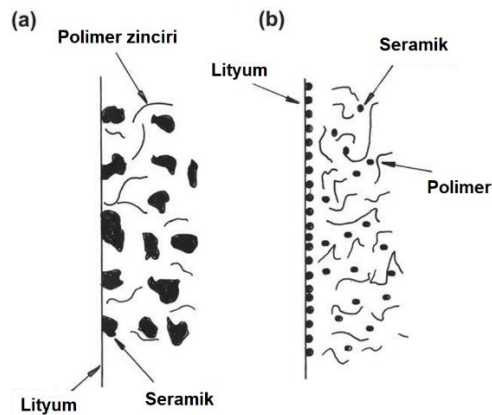
Polimer elektrolitler çok fazla üstünlük gösterse de lityum hava pillerinde polimer elektrolitlerin kullanımı hala istenilen seviyede değildir. Lityum hava pillerinde kullanılan jel polimer elektrolitlerin çoğu düşük çevrim ömrüne sahiptir [114,115]. Yüksek performansa sahip, etkili Li-O₂ piller elde etmek için gelecekte yüksek çaba sarf edilmesi gerekmektedir.

4.2.3. Kompozit katı / jel polimer elektrolitler

Polimer matrisin mekanik stabilitesi, Al_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2 gibi nano dolgu maddeleri ilave edilerek arttırılabilir. Metal oksit seramik dolgu maddelerinin eklenmesi, jel polimer elektrolitlerin elektrokimyasal, arayüzey ve morfolojik özelliklerini geliştirmenin en önemli yollarından biri olmuştur [116]. Seramik iyon matrisi, iyonik iletkenlik mekanizmasına doğrudan katkıda bulunmaz, ancak iyon transferinin büyük kısmı yumuşatılmış polimerik zincirlerden gerçekleşir. Croce ve ark., iletkenliğin arttırılmasının, dolgu maddelerinin varlığı nedeniyle çoğunlukla polimer kristallik seviyesinin azalmasından etkilendiği araştırmıştır [117].

Son yıllarda çeşitli dolgu maddeleri incelenmiştir. Başlangıçta makro ve mikro dolgu maddeleri amaçlanmıştır, ancak bunların olumsuz tokluğu ve sertliği dolgu maddelerinin doğasını nano boyuta değiştirme yolunu açmıştır. Bu fikir, dolgu maddesinin toplanmasının en aza indirildiği polimer konağının matrisine düzgün dağılmış nano dolgu içeriği fikrine dayanmaktadır.

En yaygın olarak kullanılan seramik dolgu maddeleri Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , LiAl_2O_3 ve TiO_2 'dir. Başka bir hipotez, seramik dolguların eklenmesinin, Şekil 4.2.'de gösterildiği gibi lityum metalleri ve polimer zincirleri arasındaki olası yan reaksiyonları önemli ölçüde azaltabileceğidir [111]. Dolgu maddelerinin parçacık boyutu da önemli bir rol oynar.



Şekil 4.2. Seramik dolgu maddelerinin eklenmesinin şematik mekanizması ve farklı parçacık boyutlarının etkisi, (a) makro boyut ve (b) nano boyut

Nano boyutlu seramik partiküllerinin daha fazla yüzey alanı sağlayabilmesi, mikro veya makrodakilere kıyasla nano partiküllerinin daha iyi performans göstermesine neden olur [118].

4.3. Jel Polimer Elektrolitlerin İyonik İletkenlik Mekanizması

Sıvı elektrolitlere yakın daha yüksek iyonik iletkenlik değerleri elde etmek jel polimer elektrolitler için önemli bir hedeftir. Bir jel polimer zarındaki iletkenlik mekanizması, polimerin ve iyonların segmental hareketi arasındaki bağlantıyla ilişkilidir. İlk olarak Haris ve ark. PEO bazlı polimer elektrolitin iyonik iletkenliğinin özellikle amorf bölgede meydana geldiğini göstermişlerdir [119].

PVDF gibi yarı kristalimsi bir polimer konakçıda iki bağımsız iyon taşıma mekanizması vardır: (1) yumuşak polimerik zincirler vasıtasıyla amorf bölgedeki segmental hareketler ve (2) tane sınırları veya nokta kusurları yoluyla kristalin bölgede iyon atlaması [120]. Sonuç olarak, bir polimer elektrolitte, plastikleştiricilerin dahil edilmesiyle amorf bölgenin artırılması hedeflenerek polimerik zincirlerin hareketliliği geliştirilmektedir. Plastikleştiricilerin ilave edilmesinin sadece kristallliği azaltmakla kalmayıp aynı zamanda polimerin dielektrik sabitini arttırdığı ve iyonların oda sıcaklığında daha yüksek ayrışmasına yol açtığı da bildirilmiştir.

Genel olarak, polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğini geliştirmek için yoğun çaba sarf edilmiştir. Bu çabalar, yanıcı olmayan / uçucu organik plastikleştiricilerin dahil edilmesini, büyük boyutlu anyonların eklenmesini, polimer harmanlarının ve ko-polimerlerin kullanımını, yan zincirleri dahil ederek ve mikron / nano boyutlu seramik dolguları ekleyerek polimer konağının modifikasyonunu içerir [121].

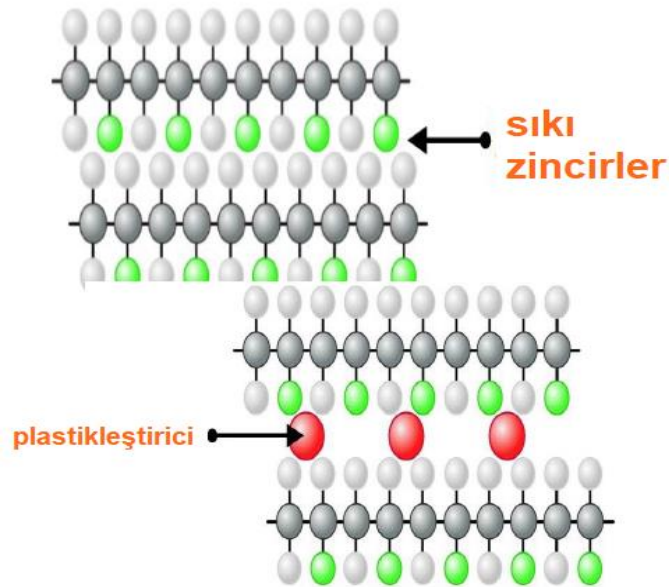
4.3.1. Jel polimer elektrolitin iyonik iletkenliğini artırmak için plastikleştiricilerin eklenmesi

Bir polimer elektrolitin iyonik iletkenliği, lityum iyonlarının konakçı polimer matrisi içine aktarılmasıyla polimerik zincirlerin segmental hareketleri sonucunda azaltılmış enerji bariyeri ve polimerin amorfluğuyla ilişkilidir. Teknik olarak polimer elektrolit,

iyonların segmental hareketi için düşük cam geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olmalıdır. Düşük T_g , daha düşük bir enerji bariyerine karşılık gelmektedir. Bu nedenle plastikleştiriciler, T_g 'yı düşürerek iyonik iletkenliği artırabilirler [122,123].

Plastikleştiricinin bazı özellikleri, polimer segmentlerine eklenmesinin etkisini tanımlayabilir. Bu özellikler plastikleştiricinin dielektrik sabiti, iyonlar ve polimer segmentleri ile fiziksel etkileşimi ve viskozitesi şeklindedir. Plastikleştiriciler polimer moleküllerine kıyasla nispeten daha küçük boyutlu moleküllere sahiptir. Dolayısıyla polimer konakçısını istila edebilirler ve polimerik zincirin molekülleri ile plastikleştirici arasında elektrostatik kuvvete neden olabilirler. Ayrıca konakçı polimerin matrisi içinde serbest hacim sağlayarak plastikleştiriciler, polimer zincirleri arasındaki yapışkan etkileşimi azaltarak zincirlerin ve iyonların artan hareketliliğini sağlar [124,125].

Rajendran ve ark., plastikleştiricilerin eklenmesi nedeniyle iyonlar için ekstra yollarının sağlandığını göstermiştir [126]. Şekil. 4.3'te plastikleştiricinin eklenmesinin, bir polimer konakçı matrisi içinde serbest hacmi nasıl sağlayabildiğini gösterir [127].



Şekil 4.3. plastikleştirici ilave edilmesi, bir polimer konakçı matrisi içinde serbest hacmi sağlayabilir

Polietilen glikol (PEG), Dimetilformamid (DMF), poli karbonat (PC), Dimetil sülfoksit (DMSO) ve Etilen karbonat (EC) gibi plastikleştiriciler en popüler olanlar arasındadır. EC ve PC, sırasıyla 64.4 ve 89.6'lık yüksek dielektrik sabitleri nedeniyle elektrolit yapısında bulunur. 2000 yılında Jacob ve ark. PVDF- bazlı polimer konakçı için çoklu katkı maddesi plastikleştiricileri üzerinde çalışmış ve DMF'nin PVDF-bazlı polimer matrisinde polimer omurgalarını yumuşatmak için yeterli bir seçim olduğu sonucuna varılmıştır [128]. Bu çalışmada, plastikleştirici olarak DMF, 37.8'e eşit dielektrik değerine sahip olduğundan ve PVDF-HFP polimer için en iyi plastikleştirici olduğundan tercih edilmiştir.

4.3.2. Lityum tuzu konsantrasyonunun etkisi

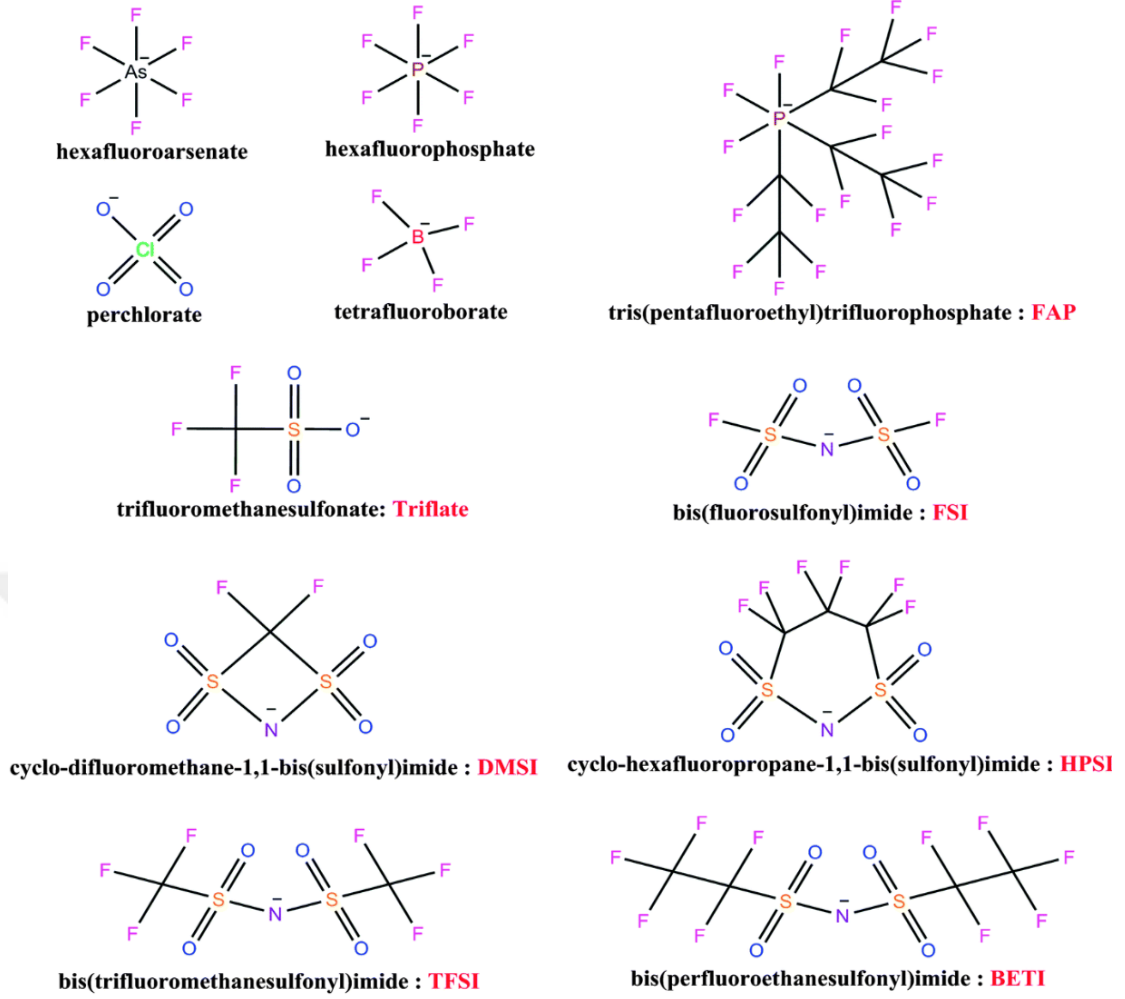
Serbest iyonların sayısı, elektrolitin iyonik iletkenliği ile doğrudan ilişkilidir, bu da iyon transfer yoluyla kolayca ayrışabilen ve yeniden birleşebilen bir lityum tuzu ihtiyacını doğurur. Bununla birlikte, optimum bir tuz konsantrasyonu dikkate alınması gereken bir parametredir. Tuz doyma noktasından daha fazla kullanılırsa, sadece fazla iyonlar iyonik iletkenliğe yardımcı olmaz, aynı zamanda iyonların agregasyonu, iyon çifti veya kümesi olarak adlandırılan olumsuz bir yapı oluşturur. Bu durum sonucunda polimer zincirinin hareketliliği kısıtlanacaktır [126,129]. Bu çalışmada, tetra (etilen) glikol dimetil eter TEGDME solventi içerisinde hazırlan LiClO_4 , LiTFSI ve LiPF_6 tuzların seçilmiş olup aşağıda bu solvent ve tuzların seçim nedenleri verilmektedir.

Lityum hava pilleri için sulu olmayan elektrolitlerin ilk yayını Abraham ve Jiang tarafından yapılmış olup dikkat çekici bir konu olmuştur [19]. Başlangıçta Propilen karbonat (PC), dimetil karbonat (DMC), etilen karbonat (EC) gibi alkil karbonat çözücülere dayanan elektrolitler tercih edilmiştir. Bu çözücüler düşük uçuculuk, iyi Li uyumluluğu, yüksek iyonik iletkenlik, oksijen çözünürlüğü ve geniş çalışma penceresi özelliklerine sahiptir [130]. Ancak, son zamanlarda yapılan çalışmalar organik karbonatların uzun ömürlü Li-O_2 pilleri için uygun olmadığını göstermiştir. Karbonat çözücülü sistemlerde Li_2O_2 dışında deşarj yan ürünleri oluşur [131,132]. Deşarj işlemi sırasında süperoksit radikallerinin oluştuğuna ve bu türlerin karbonatlara nükleofilik reaksiyonları etkilediği düşünülmektedir. Bu nedenle, karbonat çözücülere dayanan elektrolit, üstünlüklerine rağmen Li-O_2 pilleri için uygun değildir.

Karbonat esaslı olanlardan daha iyi stabiliteleri ile bilinen eter bazlı elektrolitler, Li-O₂ pillerinde test edilmiş ve Li₂O₂'nin ilk birkaç döngüde oluştuğu kanıtlanmıştır [133,134]. Örneğin Read, 2006 yılında Li-O₂ pillerinde 1,3-dioksolan (DOL) ve 1,2-dimetoksietan (DME) kullandı [135]. Ayrıca Xu ve diğ. DME, dietilen glikol dimetil eter (DG), dietilen glikol dietil eter (EDG), dietilen glikol dibutil eter (BDG), 1,2-dietoksietan (DEE) ve 1-tert-butoksi gibi birkaç eter bazlı çözücü kullanıldı ve her adayın performansını karşılaştırdı. 2012 yılında tetra (etilen) glikol dimetil eter (TEGDME) 'nin oksijen indirgeme reaksiyonuna karşı stabil olduğu bulunmuştur [136] ve Jun ve ark. 500 mAg⁻¹'de en az 30 döngü elde edilmiştir [137].

TEGME gibi eter esaslı solventler susuz Li-O₂ pilleri için son yıllarda en büyük adaylardan biri olarak görülmektedir. Bunun sebebi TEGME'nin oda sıcaklığındaki buharlaşma basıncının yaklaşık 10⁻⁵ bar olması, karbonat esaslı elektrolitlere göre oldukça yüksek kararlılığa sahip olması ve 4.5V potansiyel değerlerine kadar bu elektrolitin kararlı kalabilmesidir [138]. Bu çalışmada lityum tuzlarını çözücü olarak tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) kullanıldı.

1970-1980'lerde metal anotlu lityum pillerle ilgili ilk elektrolit çalışmaları, hekzafluoroarsenat (AsF₆⁻), perklorat (ClO₄⁻), hekzaflüorofosfat (PF₆⁻), tetrafloroborat (BF₄⁻) ve triflorometansülfonat ya da triflat (Tf) (CF₃SO₃⁻) anyon gruplarında yapılmıştır. Bu anyon gruplarının içinde olduğu birkaç anyonun kimyasal yapıları ile şematik Şekil 4.4.'te sunulmaktadır [139,140]. Lityum pillerin geliştirilmesi ile LiAsF₆ ve LiClO₄ güvenlik ve toksisite endişeleri nedeniyle ticari hücreler için uygun olmadığı düşünüldü. Benzer şekilde, LiTf ye dayanan elektrolitlerin nispeten düşük iletkenlikleri de bu tuzu daha az ilgi çekici yapmıştır.



Şekil 4.4. Bazı anyon gruplarının kimyasal yapıları

Grafit anotlarının ticarileştirilmesiyle, LiPF_6 ve LiBF_4 , etilen karbonat (EC) gibi çözücülerle birlikte, grafit üzerinde katı bir elektrolit interfaz (SEI) oluşturabildiğinden, şarj edilebilir olduklarından en popüler Li-tuzları haline geldi [141,142]. Sonuçta, LiPF_6 ticari lityum pillerde en baskın tuz haline geldi ve hala da öyle devam etmektedir. LiPF_6 'nın bu başarısı tüm kategorilerde “en iyi” tuz olarak kabul edilmesi değildir. Ancak başarısı, grafit anot üzerinde uygun bir SEI ve alüminyum katot akım toplayıcısı üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır [143,144].

Li + katyon iletkenliği (σ_{Li+}) hem toplam iyonik iletkenlikten hem de katyon aktarma numarasından (t_{Li+}) kaynaklanır. Sulu olmayan çözücülerdeki t_{Li+} değerinin genellikle 0.5'ten küçük olduğu göz önüne alındığında, iyonik iletkenlik değerleri pil performansında kritik bir rol oynar [145]. Prensipinde, bir Li-tuzun bir çözücü içinde çözülmesi, tuz konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak (yük taşıyıcılarının sayısını arttırarak) elektrolit iletkenliğini arttırır. Li⁺'da daha fazla konsantrasyon artışı düşük iyonik hareketlilik ile sonuçlanır. Bu durumun tersi çalışmalar da mevcuttur [146]. Bununla birlikte, herhangi bir aprotik Li-tuz esaslı elektrolitin iletkenliği sadece tuz konsantrasyonuna değil aynı zamanda anyon, çözücü bileşimi ve sıcaklığa da bağlıdır. Tablo 4.1.'de bazı tipik elektrolit çözücüler / çözücü kombinasyonlarında çözündürülmüş birkaç seçilmiş Li-tuzunun iyonik iletkenliği gösterilmiştir [147]. Toplam iyonik iletkenlik ölçüsünün, iletkenliğin lityum iyon kısmının σ_{Li+} 'nın katkısı dikkate alınmadan, çoğunlukla elektrolitler için bir tarama kriteri olarak kullanıldığı belirtilmelidir.

Tablo 4.1. Seçilmiş birkaç Li-tuzunun elektrolitlerinin iyonik iletkenlikleri değerleri. Elde edilen tüm iyonik iletkenlikler, 20-25 ° C'de 1M çözücü karışımlarında (a - hacim ve b - ağırlık) çözündürüldü.

Lityum tuz iyonu	Çözücü(karışım)	İyonik iletkenlik (mScm ⁻¹)
ClO₄⁻	EC-DMC ^a	10.1
	DME-DOL ^a	5
	TEGDME-DOL ^a	11.1
PF₆⁻	EC-DMC ^b	10.8
BF₄⁻	EC-DMC ^b	4.9
TFSI	EC-DMC ^b	9
	DME-DOL ^a	11
	TEGDME-DOL ^a	7

LiPF₆, geliştirilmiş güvenlik ve iyonik iletkenliğe sahiptir, ancak 80 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda ayrıştığı için düşük termal stabilite sergilemektedir. Termal stabilite açısından, zayıf P – F bağına sahip LiPF₆'nın zayıf termal stabiliteye sahip olduğu iyi bilinmektedir [148]. Tablo 4.2.'de birkaç Li-tuzunun erime noktalarını ve başlangıç bozunma sıcaklıklarını göstermektedir [147]. Bununla birlikte, Li-tuzun termal stabilitesi, pillerin termal stabilitesini arttırmak için yeterli bir önlem olmak zorunda değildir. Çözücü kimyası, elektrot bileşimi ve morfolojisi Li-tuzu ile hücrelerin termal stabilitesini etkiler [149].

Tablo 4.2. Termogravimetrik analizle ölçüldüğü üzere Li-tuzlarının erime noktaları ve başlangıç ayrışma sıcaklıkları

Tuz	Erime noktası [° C]	İlk bozunma sıcaklığı [° C]
LiPF ₆	200	125
LiClO ₄	236	
LiTFSI	234	360
LiBF ₄	293–300	175

Tablo 4.1. ve Tablo 4.2. ortak olarak değerlendirildiğinde belirtilen tuzların çeşitliliği arasında LiClO₄ tatmin edici çözünürlüğü, atmosferik nemde daha kararlı olmasını sağlayan daha az higroskopikliği, 5.1 V büyük anodik stabilite ve nispeten yüksek iyonik iletkenlik nedeniyle çok dikkat çekmiştir. Ayrıca, son çalışmalar, LiClO₄'ün ayrışma reaksiyonunda nihai üründe HF bulunmadığını, LiPF₆ ve LiBF₄'e kıyasla daha düşük iç dirence ve azalmış SEI oluşumuna yol açtığını göstermiştir. Bununla birlikte, klorun yüksek oksitleyici doğası, yüksek akım veya yüksek sıcaklık gibi bazı durumlarda organik bileşenleri reaksiyona sokabilen reaktif bir oksidan oluşturur.

LiPF₆'nın kimyasal ve termal tutarlılığının yanısıra LiPF₆'yı dengeli tuz haline getiren birçok özelliği mevcuttur. Örneğin, beş farklı tipte tuzun iyonlarının ortalama hareketliliği ve ayrışma oranı aşağıda belirtilmiştir: İyonların ortalama hareketliliği: LiBF₄ > LiClO₄ > LiPF₆ > LiAsF₆ > LiTf > LiIm Ayrışma oranı sabiti: LiTf < LiBF₄

$\text{LiClO}_4 < \text{LiPF}_6 < \text{LiAsF}_6 < \text{LiIm}$ LiBF_4 ve LiClO_4 gibi tuzlar daha yüksek iyon hareketliliğine sahiptir, ancak daha düşük ayrışma oranı sabitlerine sahiptirler, yani LiPF_6 genel olarak yeterli bir lityum tuzu olarak en dengeli özelliklere sahiptir [150].

LiTFSI tuzu yüksek ayrışma kabiliyetine sahiptir [151,152]. Düşük maliyet özelliklerinin yanında popülerlikleri esas olarak yüksek termal kararlılıklarına ve sıklıkla uygulanan eter çözücülere dayanmaktadır [153,154]. Lityum hava pillerinde Li-tuzlarının seçimi; viskoziteyi, oksijen çözünürlüğünü ve elektrolitlerin ıslanabilirliğini doğrudan etkiler. Yayınlanan çalışmada deşarj kapasitelerinde, $\text{LiBr} > \text{LiTriflat} > \text{LiTFSI} > \text{LiBETI}$ sonucu elde edildi. Bu durum, Li-tuzları tarafından değiştirilen elektrolitlerin hem viskozitesine hem de oksijen çözünürlüğüne bağlandı [155].

Li- O_2 bataryalarında çözücü ve çözelti içinde tuz çözünme yapısı ile tuz etkileşimleri şu ana kadar sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır [177]. Lityum hava ve Li – S piller için “süper konsantre” elektrolit yaklaşımının yanı sıra, iki çalışma da son zamanlarda nispeten yüksek konsantrasyonda Li-tuz, 3–5 M'nin Li – O_2 pillerin performansını da artırabildiğini göstermiştir [156,157]. Bu çalışmalar, koruma mekanizmasının, süperoksit radikalının artık çözülmüş Li + ile çözücü moleküllere göre daha yüksek bir reaksiyon olasılığına sahip olduğunu öne sürmektedir.

Bu çalışmada 1-1.5-2 M şeklinde farklı molar oranlarında LiClO_4 , LiTFSI ve LiPF_6 tuzları içeren sıvı elektrolitleri PVDF-HFP kopolimer matriksi içerisinde incelenmiştir. Yapılan elektrokimyasal testlerle lityum hava bataryaları için optimum tuz konsantrasyonu ve bileşimi araştırılmıştır.

4.3.3. İnorganik nano dolgu maddelerinin eklenmesinin etkisi

Jel polimer elektrolitin mekanik stabilitesinin iyileştirilmesi, muhtemelen nano boyutlu seramik dolgu maddelerinin eklenmesinin en göze çarpan etkisidir. Ek olarak Croce ve ark. nano boyutlu nano dolgu maddeleri eklendikten sonra iyonik iletkenlikteki artışın, dolgu maddelerinin varlığı nedeniyle polimerlerin kristallik seviyesindeki azalmaya bağlı olduğunu bildirmiştir [117].

Ayrıca, plastikleştirici kullanılarak halihazırda ayrılmış olan polimerik zincirin yeniden düzenlenmesinden korunma kompozit jel polimer elektrolitlerin bir başka avantajıdır. Lewis asit-baz etkileşimleri esas olarak nano seramik parçacıklarının iyonik iletkenliğe katkısından sorumludur. Dolgu maddeleri yüzeyindeki oksijen veya hidroksil (-OH) grupları, anyonlar ve katyonlarla etkileşime girerek lityum iyonlarının iyonik ayrışma / yeniden birleşmesi için ek alan yaratır [118].

Genel olarak, polimer elektrolitler için seramik dolgu maddeleri iki tipe ayrılır: aktif dolgu maddeleri ve pasif dolgu maddeleri. Aktif dolgu maddeleri, yapılarında Li iyonlarının bulunması nedeniyle elektrolitin toplam iyonik iletimine katkıda bulunabilir; TiO_2 , Al_2O_3 ve SiO_2 gibi pasif dolgu maddeleri Li iyonu iletim işlemiinde yer almaz. İnorganik dolguların, uygun olmayan polimerin cam geçiş sıcaklığını artırabileceği de dikkate alınmalıdır, bu nedenle dolgu maddelerinin polimer konakçıya ağırlık oranının seçimi optimize edilmelidir. Li ve ark. çalışmalarında ağırlıkça yüzde 10 (ağırlıkça%) PVDF-HFP dikkate alınmıştır [158].

Literatürde TiO_2 [159], SiO_2 [160], Al_2O_3 [161] gibi seramik nanodolgu malzeleri kullanımıyla polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin, mekanik ve elektrokimyasal niteliklerinin arttığı raporlanmıştır. İyonik iletkenlikteki artış, nano partiküllerin katı plastikleştiriciler gibi hareket etmesi ve polimerin kristalleşmesine engel olmasına dayandırılmıştır. Diğer bir deyişle nano dolgu maddelerinin eklenmesiyle polimer amorfluğu ve zincir hareketliliği artar.

Fang ve diğ. nanoboyutlu seramik partiküllerinin arayüzey özelliklerinin artırılması için elektrotlarla daha iyi uyumluluğa sahip olduğu ve bunu takiben jel elektrolitin mikron boyutlu dolgu maddelerine göre kütle direncinin azaltıldığı ve farklı tiplerde TiO_2 ve SiO_2 seramik partiküllerinin avantajlarını araştırmıştır [162,163]. Ayrıca, bu çalışmadaki iki oksidin kombinasyonu, titanyumun topaklaşma eğiliminde olmasından ve silikon ilavesinin, titanyumun anatazdan rutil forma faz dönüşümünü önleyen titanyumun dağılım seviyesini arttırdığı tartışılmıştır [164,165].

TiO_2 ve SiO_2 pasif dolgu maddeleri, Li iyonu ayrışma hızını artırarak jel polimer elektrolitinin toplam iyonik iletkenliğine katkıda bulundukları bilinmektedir. Ayrıca

TiO₂ ve SiO₂, dolgu maddesinin yüzey grubu özelliklerine bağlı olarak iyonik iletkenlik artışına neden olabilir. Lewis asit / baz kurallarına göre, modifiye edilmiş metal oksitlerdeki pozitif Li iyonları ve geliştirilmiş Hidroksil grupları (-OH) arasındaki etkileşimler, elektrolitlerdeki serbest iyonların seviyesini ve dolayısıyla nano kompozit jel polimer elektrolitlerinin iyonik iletkenliğini artırır [166].

Lityum tuzu, ilave edilen dolguların yüzey fonksiyonel grubu ve lityum tuzu arasındaki Lewis asit-baz kuvvetleri çözülebilmektedir [167]. Ek olarak, Li-metal oksit bazlı aktif dolgu maddeleri, lityum oksit oluşturmak için lityumun yüksek reaktivitesi nedeniyle havaya yüksek oranda reaktiftir. Bu da bu tip aktif nano dolgu maddelerinin, eldiven kutusu gibi en aza indirilmiş hava difüzyonu ortamlarında çalışılması anlamına gelir.

Seramik katkı maddelerinin aynı zamanda, elektrot ile elektrolit arasında istenmeyen reaksiyonlardan kaynaklanan emrütelerin temizlenmesini sağladığı rapor edilmiştir [21]. Ayrıca seramik katkı maddelerinin belirtilen etkileri, lityum elektrotta ara yüzey direncini azalttığı rapor edilmiştir [26].

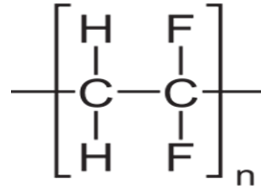
Bu çalışmada Al₂O₃, TiO₂ ve LATP seramik maddeleri dolgu malzemesi olarak seçilmiştir. Ağırlıça %2.5-5-10 ve 20 oranlarında katkılar; 1M LiTFSI tuzu ile hazırlanan sıvı elektrolitleri içeren PVDF-HFP kopolimeri içerisinde incelenmiştir. Yapılan elektrokimyasal testlerle lityum hava bataryaları için optimum seramik katkısı ve bileşimi araştırılmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Malzemeler

5.1.1. PVDF-HFP

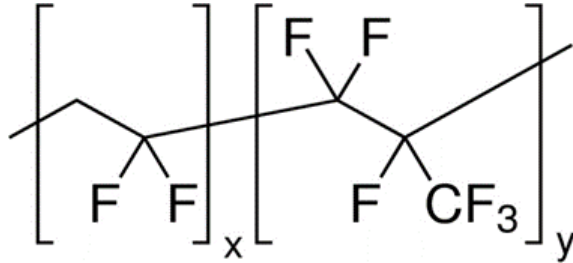
PVDF, viniliden diflorürün polimerizasyonu ile üretilen son derece reaktif olmayan bir floropolimerdir. Asidik ve bazik bileşenlere maruz kaldığında yüksek saflık, solvent direnci ve stabilitesi, onu lityum pillerin elektrolitin de uygulama için mükemmel bir seçim haline getirir. Daha da önemlisi, PVDF, elektrolit içinde istenmeyen neme bağlı reaksiyon olasılığını en aza indirecek süper hidrofobik bir yapıya sahiptir. Kimyasal formül- $(C_2H_2F_2)_n$ - beyazımsı katı bir görünüme sahiptir. Şekil 5.1. bu polimerin rezonans formunu göstermektedir [168].



Şekil 5.1. PVDF polimerinin rezonans formu

PVDF-HFP, PVDF ve HFP tarafından kopolimerize edilmektedir. PVDF matrisinde kullanılan HFP miktarına bağlı olarak, farklı derecelerde amorflik elde edilecektir. Örneğin, HFP içeriği mol olarak %5-15 arasında ise, nihai kopolimerler termoplastik yapıları nedeniyle esnek PVDF olarak bilinir. Bununla birlikte, HFP içeriği mol olarak %20-50'ye çıkarılırsa, kopolimerin amorf doğası baskın olur. Yük taşımacılığı için mümkün olan en yüksek amorflik derecesi istenmiştir [169]. PVDF-HFP $(CH_2CF_2)_x[-CF_2CF(CF_3)-]_y$ kimyasal formülüne sahiptir. PVDF-HFP

kopolimerlerinin rezonans formunu Şekil 5.2.'de göstermektedir [170]. HFP'nin daha fazla amorflik elde etmek için PVDF omurgalarını yumuşattığı bilinmesine rağmen, PVDF daha güvenilir bir mekanik stabilite sağlar.



Şekil 5.2. PVDF-HFP kopolimerlerinin rezonans formu

Polimer elektrolit üretiminde PVDF-HFP'nin seçilmesinin başlıca nedeni, polimer konağın yumuşatılmış ve esnek polimer omurgalarına sahip baskın amorf fazı olmasıdır. Bu amorf faz, ortam sıcaklığında iyonik iletkenliği artırır. Tablo 5.1.'de PVDF-HFP'nin bazı temel fiziksel özellikleri gösterilmektedir [171]. Tabloda gösterildiği gibi, diğer polimer konakçılara kıyasla yüksek dielektrik sabiti, yüksek viskoziteli, nispeten daha düşük erime noktası gibi özellikleriyle lityum iyon pilde elektrolit malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Tablo 5.1. PVDF-HFP'nin bazı temel fiziksel özellikleri

Erime noktası	4-10 g/10 min(230°C/12.5kg)
Dielektrik sabiti	11.38, 100 Hz (ASTM D 750)
Viskozite	20,000-25,000 poise (Pa.s)
Geçiş sıcaklığı	T _m 135-140 °C (ASTM D 3418)
Yoğunluk	1.78 g/mL at 25 °C

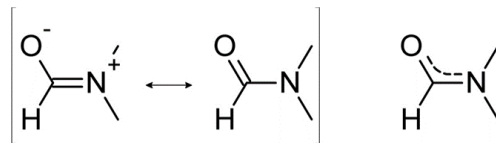
PVDF-HFP düşük Tg camsı geçiş sıcaklığına (-35 °C) sahiptir. Ayrıca PVDF-HFP çoğu çözücü ve sert kimyasal maddelere karşı mükemmel kimsayasal dirençte olup mekanik mukavemet ve sağlamlığa sahiptir. Yüksek aşınma direnci ve kolay üretilebilirliğiyle PVDF-HFP kopolimeri, jel polimer elktrolit üretiminde sıklıkla tercih edilir.

PVDF-HFP bazlı polimer elektrolit üretiminde sıklıkla “Döküm Yöntemi”, “Faz inversiyon Yöntemi” ve “Elektrospinning Yöntemi” kullanılır [76-172]. Bu çalışmada döküm yöntemi kullanılarak PVDF-HFP esaslı polimer elktrolitler üretilmiştir.

Döküm yönteminde polimer matriks sıvı elektrolit karışımı ve düşük kaynama noktasına sahip solvent ile çözündürülür. Hazırlanan viskoz çözelti altlık üzerine dökülerek solvent uçurulur ve jel polimer elektrolit üretilmiş olur. Lityum iyon bataryaları için bu yöntemle endüstriyel üretimler gerçekleştirilmiştir [173,174].

5.1.2. DMF

Acros Organics şirketinden temin edilen (%99 saf) Dimetilformamid (DMF), PVDF-HFP polimeri için plastikleştirici ve çözücü olarak kullanıldı. DMF, formik asidin amitlerinden biri olan formamidin bir alt ürünüdür. Doğal olarak, DMF hidrofilik özelliklere sahip bir polar çözücüdür. DMF'nin yüksek polaritesi, lityum tuzlarında meydana gelen iyonik ayrışma gibi parçacığın ayrışmasını gerektiren bu tür reaksiyonlara yardımcı olur. Ayrıca DMF, daha sonra sıvı elektrolitin polimer membran matrisine daha iyi yerleşmesine yol açacak polimer partiküllerine nüfuz eder. Şekil 5.3.'te (CH₃)₂NC(O)H kimyasal formülü ile DMF'nin iki farklı rezonans formunu gösterilmektedir [175].



Şekil 5.3. DMF'nin iki farklı rezonans formu

Tablo 5.2.'de DMF'nin bazı temel özellikleri gösterilmektedir [175]. DMF'nin düşük viskozitesi, lityum iyonlarının daha kolay akmasına yardımcı olabileceğinden PVDF-HFP çözücü madde için uygun bir seçimdir. Ek olarak, yüksek dipol moment değişimi, polimerlerin elektrolit matrisi içindeki iyonların ayrılmasına ve yeniden birleşmesine yardımcı olur.

Tablo 5.2. DMF'nin bazı temel özellikleri

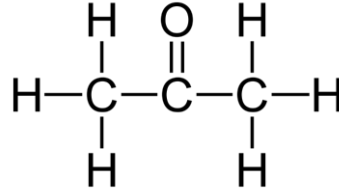
Molar Kütle	73.10 g·mol ⁻¹
Yoğunluk	0.948 g mL ⁻¹
Erime Noktası	-60,5 °C; -76.8 °F; 212.7 K
Kaynama Noktası	152 -154 °C; 305 -309 °F; 425-427 K
Suda Çözünürlük	Çözünür
Viskozite	0,92 mPa.s (oda sıcaklığında)
Dipol Momenti	3.86 D

5.1.3. Aseton

Aseton, (CH₃)₂CO formülüne sahip organik bir bileşiktir [176]. En basit ve en küçük ketondur. Karakteristik bir kokusu olan renksiz, uçucu, yanıcı bir sıvıdır. Aseton suyla karışabilir ve kendi başına, endüstri, ev ve laboratuvarlarda önemli bir çözücü görevi görür [177,178]. Laboratuvarlarda aseton, aprotik bir çözücü olarak kullanılır. Aseton çözücüsü kullanımı Jones oksidasyonu için kritik öneme sahiptir.

Aseton, birçok plastik ve bazı sentetik elyaflar için iyi bir çözücüdür. Düşük maliyeti ve uçuculuğu yüksek olduğu için polimer elektrolit üretimde çözü olarak kullanılır.

Şekil 5.4. ve Tablo 5.3.'de sırasıyla Aseton'un kimyasal yapısını ve bazı temel özellikleri gösterilmektedir [179].



Şekil 5.4. Aseton'un kimyasal yapısı

Tablo 5.3. Aseton'un bazı temel özellikleri

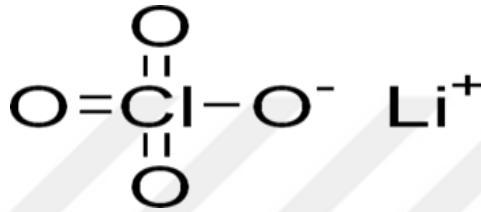
Molar Kütle	58.080 g · mol ⁻¹
Yoğunluk	0,7845 g / cm ³ (20 ° C)
Erime Noktası	794,7 ° C (-138,5 ° F; 178.5 K)
Kaynama Noktası	56,05 ° C (132,89 ° F; 329,20 K)
Suda Çözünürlük	Karıştırılabilir
Viskozite	0.295 mPa · s (25 ° C)
Dipol Momenti	2.91 D

5.1.4. LiClO₄ tuzu

Lityum perklorat (Sigma-Aldrich Co., %99), çeşitli polar çözücülerde çok yüksek çözünürlüğe sahip beyaz kristalli bir lityum tuzudur. Perklorat ailesi arasında en büyük oksijen- ağırlık oranına sahiptir. LiClO₄'ün ana cazibe merkezlerinden biri, negatif elektrot veya anot üzerinde okside edilememesi ve lityum pil elektroliti için geniş ölçüde uygulanabilir olmasıdır. Yüksek anodik stabilitesine ek olarak, diğer lityum tuzlarından daha yüksek çözünürlük ve iyonik iletkenlik özelliklerine sahiptir. LiClO₄

ayrıca diğer lityum tuzlarından daha az higroskopiktir ve bu da onu neme karşı daha kararlı hale getirir. LiClO_4 'ün kolay kullanımı ve düşük maliyet, popülerliğinin diğer nedenleridir. Rajendran ve ark. Tarafından bildirilen LiClO_4 , daha düşük ayrışma enerjisi ile sonuçlanan diğer Li tuzlarına kıyasla küçük bir iyonik yarıçapa sahip olmaklabirlikte daha büyük anyonlara sahiptir [126].

Şekil 5.5. ve Tablo 5.4.'de sırasıyla LiClO_4 'ün kimyasal yapısını ve bazı temel özellikleri gösterilmektedir [127].



Şekil 5.5. LiClO_4 'ün kimyasal yapısı

Tablo 5.4. LiClO_4 'ün bazı temel özellikleri

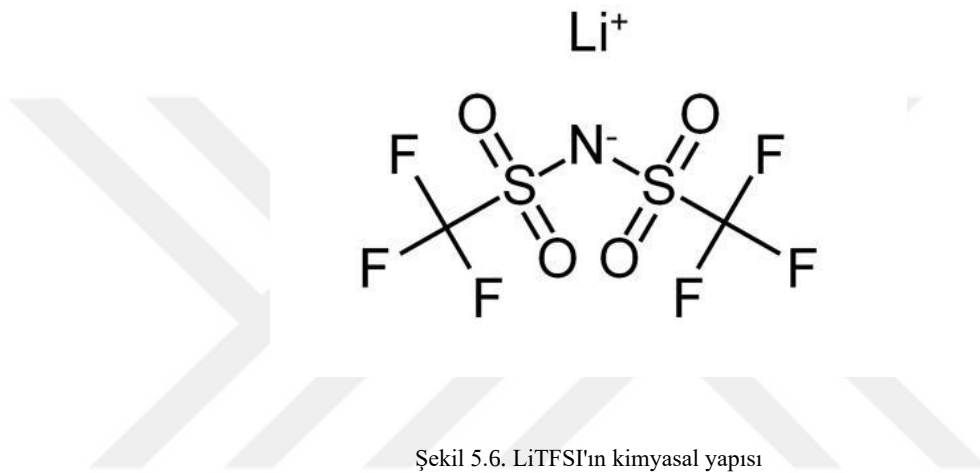
Erime noktası	236 ° C
Görünümü	Beyaz(katı)
Molekül ağırlığı	106.39 g Mol ⁻¹
Yoğunluk	2,42 g.cm ⁻³
Suda çözünürlük	60 g / 100 mL
Kaynama noktası	430 ° C

5.1.5. LiTFSI tuzu

Lityum trifloromethansülfonimid (LiTFSI) tuzu çoğunlukla iyi termal, kimyasal ve elektrokimyasal stabiliteye sahip olduğu ve aynı zamanda yüksek iletkenlik sağladığı için kullanılır. Kimyasal formülü $\text{LiC}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$ olan bir hidrofilik tuzdur [180].

Termal kararlılıklarıyla LiPF_6 'dan daha güvenli bir alternatif olarak Li-ion pillerde elektrolit olarak kullanılır [181]. Bir Li katyonu ve bir bistriflimid anyondan oluşur.

Sudaki yüksek çözünürlüğü nedeniyle, LiTFSI sulu lityum-iyon piller için tuzlu su elektrolitlerinde lityum tuzu olarak kullanılmıştır [182,183]. Şekil 5.6. ve Tablo 5.5.'de sırasıyla LiTFSI'nin kimyasal yapısını ve bazı temel özelliklerini göstermektedir [184].



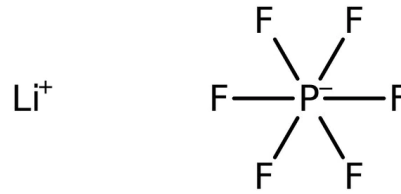
Tablo 5.5. LiTFSI'nin bazı özellikleri

Erime noktası	236 ° C (457 ° F; 509 K)
Görünümü	Beyaz(katı)
Molekül ağırlığı	287.075 g / mol
Yoğunluk	1,33 g / cm ³
Suda çözünürlük	Suda çözünebilir

5.1.6. LiPF₆ tuzu

Lityum heksaflüorofosfat (LiPF₆) formülüne sahip inorganik bir bileşiktir. Beyaz bir kristal tozudur. Sulu olmayan polar çözücülerdeki yüksek çözünürlüğünü kullanan bir uygulama olan ticari ikincil pillerde kullanılır. Spesifik olarak, etilen karbonat, dimetil karbonat, dietil karbonat ve / veya etil metil karbonatın karbonat karışımlarındaki lityum heksaflüorofosfat çözeltileri, az miktarda floroetilen karbonat ve vinilen karbonat gibi bir veya daha fazla katkı maddesi içeren çözeltilerdir. Lityum iyon pillerde ticari elektrolit olarak kullanılmaktadır [185,186].

LiPF₆ tuzu, termal olarak nispeten karardır, ancak 200 °C'de %50 ağırlık kaybeder [187]. Şekil 5.7. ve Tablo 5.6.'da sırasıyla LiPF₆'ın kimyasal yapısını ve bazı fiziksel özelliklerini göstermektedir [188].



Şekil 5.7. LiPF₆'nın kimyasal yapısı

Tablo 5.6. LiPF₆'nın bazı temel özellikleri

Erime noktası	200 ° C (392 ° F; 473 K)
Görünümü	Beyaz(katı)
Molekül ağırlığı	151.905 g / mol
Yoğunluk	1,5 g / cm 3
Suda çözünürlük	Suda çözünebilir

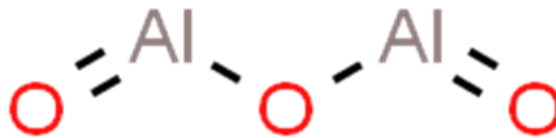
Tablo 5.7. TiO₂'nin bazı temel fiziksel özellikleri

Molar kütle	79.866 g Mol ⁻¹
Görünüm	Beyaz (katı)
Yoğunluk	4.23 g.cm ⁻³
Erime noktası	1.843 ° C- 3.349 ° F- 2.116 K
Kaynama noktası	2.972 ° C- 5.382 ° F- 3.245 K
Suda çözünürlük	Çözünmez

5.1.8. Al₂O₃

Alüminyum oksit, Al₂O₃ kimyasal formülüne sahip alüminyum ve oksijenin kimyasal bir bileşiğidir. Genellikle alümina olarak adlandırılır ve beyaz renklidir. Al₂O₃, sertliği nedeniyle bir aşındırıcı olarak ve yüksek erime noktası nedeniyle bir refrakter malzeme olarak alüminyum metal üretiminde kullanılmaktadır [193].

Kimyasal olarak inert olan alüminyum oksit, jel polimer elektrolitler için tercih edilen bir dolgu maddesidir [167]. Şekil 5.9. ve Tablo 5.8.'de sırasıyla Al₂O₃'ün kimyasal yapısını ve bazı temel özelliklerini göstermektedir [194-196].

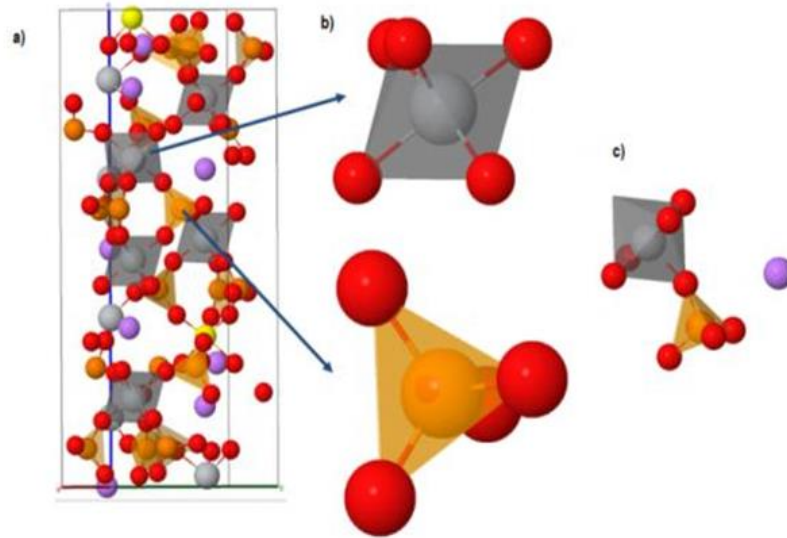
Şekil 5.9. Al₂O₃'ün kimyasal yapısı

Tablo 5.8. Al_2O_3 'ün bazı temel fiziksel özellikleri

Molar kütle	$101.960 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Görünüm	Beyaz (katı)
Yoğunluk	$3.987 \text{ g} / \text{cm}^3$
Erime noktası	$2,072^\circ \text{C}$ ($3,762^\circ \text{F}$; $2,345 \text{ K}$)
Kaynama noktası	2.977°C (5.391°F ; 3.250 K)
Suda çözünürlük	Çözünmez

5.1.9. LATP

Katı hal elektrolitleri genellikle inorganik seramiklere ve organik polimerlere dayanır. LATP yüksek iletkenlik (oda sıcaklığında $\sim 10^{-4} \text{ S} / \text{cm}$), geniş elektrokimyasal pencere ve güçlü kimyasal kararlılıklarıyla tercih edilen seramik elektrolittir. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) türleri arasında $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3$)'ün en yüksek iyonik iletkenlik değerine sahip bileşimidir. Ayrıca LATP düşük hammadde maliyeti ve $\text{H}_2\text{-O}_2$ direnci sebebiyle tercih edilmektedir [197,198]. Şekil 5.10.'da LATP'nin üç boyutlu bir kristal yapısı verilmektedir [199].



Şekil 5.10. LATP'nin kristal yapısı yapısı Li, Al, Ti, P ve O sırasıyla mor, sarı, gri, turuncu ve kırmızı renk ile gösterilmiştir

Geniş yüzey alanları ve elektrolit iyon türleriyle güçlü Lewis asit-baz etkileşimi nedeniyle, seramik nanoparçacıkları polimer matrislerinin kristalleşmesini azaltabilir, Li tuzu ayrışmasını kolaylaştırabilir ve iyon iletkenliğini artırabilir [200]. Bu çalışmada LATP seramik dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

5.2. Elektrolit Hazırlama

Bu tez çalışması kapsamında LiClO_4 , LiTFSI ve LiPF_6 tuzları TEGDME içerisinde 1-1.5-2 molar oranlarda çözündürülerek sıvı elektrolitler hazırlanmıştır. Farklı molar oranlardaki sıvı elektrolitler PVDF-HFP polimer matriks içerisine dahil edilerek Jel Polimer elektrolit üretimi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen elektrokimyasal testler ile PVDF-HFP matrisinde optimum tuz ve konsantrasyonuna sahip bileşim belirlenmiştir. Belirlenen bileşim üzerinden seramik dolgu maddeleri ilave edilerek kompozit jel polimer elektrolit üretimi gerçekleştirilmiştir. Seramik katkılı kompozit jel polimer elektrolit üretiminde Al_2O_3 , TiO_2 ve LATP nano tozları seramik dolgu maddeleri olarak kullanılmıştır.

5.2.1. Sıvı Elektrolit hazırlama

Lityum hava pillerinde elektrolitlerin geliştirilmesi son zamanlarda üzerinde yoğun bir şekilde çalışılan konulardan biri olmuştur [201]. En yüksek verimler susuz elektrolitlerden elde edilmiştir. Buna ek olarak, yüksek kapasite, yüksek çevrim ömrü, yüksek yapısal kararlılık gibi özellikleriyle tetraetilen glikol dimetileter (TEGDME) lityum hava pillerinde kullanılan en önemli solventlerden biri olmuştur. Her ne kadar bu solvent yüksek elektrokimyasal kararlılık gösteriyor olsa da katotta lityum hava pillerinin deşarjı sırasında karakteristik ürünü olan, Li_2O_2 ve LiO_2 oluşması sonucu şarj potansiyelinin artmasıyla kararsız hale gelmekte ve çözünmektedir. Çözünen elektrolit ise daha sonra bu tuzlar ile geri dönüşümsüz deşarj ürünleri oluşturarak, katot gözeneklerini tıkamakta ve pili çalışamaz hale getirmektedir. Bu şekilde, hücre içerisinde gerçekleşen sınırlamalar göz önüne alındığında elektroliti ve dolayısıyla pilin kapasite / çevrim verimini kısıtlayan problemlerin üstesinden gelinmeye çalışılmaktadır [202,203].

Bu tez çalışmasında lityum hava pillerinde kullanılan tetraetilen glikol dimetileter (TEGDME) esaslı solvent ve lityum tuzlarından Lithiumperchlorate (LiClO_4), Lithiumbis(triflorometansülfonil)imid (LiTFSI) ve Lithiumhexafluorophosphate (LiPF_6) oluşan elektrolitler üretilmiştir. Sıvı elektrolit üretimi eldivenli kutuda (glovebox) içerisinde molar olarak farklı molar oranlarda hesaplanarak üretilmiştir. Sıvı elektrolitler her bir tuz için 1 molar, 1.5 molar ve 2 molar olarak üretilmiştir. Molar olarak kullanılacak tuz ağırlığı belirlenmiş ve TEGDME içerisinde 400 rpm'de 12 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak sıvı elektrolit üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11.'deki dijital görüntüde glovebox içerisinde sıvı elektrolit karışımı manyetik karıştırıcıda karıştırılırken gösterilmektedir.



Şekil 5.11. Glovebox içerisinde sıvı elektrolit manyetik karıştırıcıda karıştırılırken

Lityum hava pillerine dolaylı yoldan karışan nemin olumsuz etkilerinden önceki bölümlerde bahsedilmiştir [204]. Bu etkileri önlemek ve elektrolit üzerinden lityum anoda karışabilecek nemi gidermek için kullanılacak olan lityum tuzları vakumlu bir

sistemde 50 °C’de nem giderme işlemine tabi tutulmuştur. Tez çalışmada kullanılan lityum tuzlar, %99 saflığa sahiptir ve bir argon atmosferi altında muhafaza edilmiştir.

5.2.2. Jel polimer elektrolit hazırlama

LiTFSI, LiClO₄ ve LiPF₆ gibi organik tuzlar, polimer zincirlerinin serbest bir şekilde hareket etmesine olanak sağlarlar. Bunun sonucunda polimerik malzemeler, elektrokimyasal hücrelerde kullanılabilir elektrolit malzemesi olabilirler. Lityum hava pillerinde polimer elektrolitler geniş elektrokimyasal çalışma pencereleri ve yüksek termal kararlılıkları sebebiyle yoğun olarak çalışılan konulardandır.

İlk yapılan çalışmalarda PeO’in metal alkali tuzlarla kompleks hale geldiğinde iletken olabileceği görülmüştür. Bu elektrolitler, oda sıcaklığında matriksin kristalizasyonu sebebiyle, düşük iyonik iletkenlik göstermişlerdir. Bunun sonucu olarak, amorf fazı arttırılarak polimer elektrolitin iyonik iletkenliğini arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır [205]. Bu bağlamda, polimer elektrolit için en önemli matrislerden biri olan PVDF-HFP, yüksek çözünürlüğü, düşük kristalitesi, iyi elektrokimyasal ve mekanik özelliklerinden faydalanılarak lityum hava pilleri için polimer jel elektrolit üretimine uygundur [206].

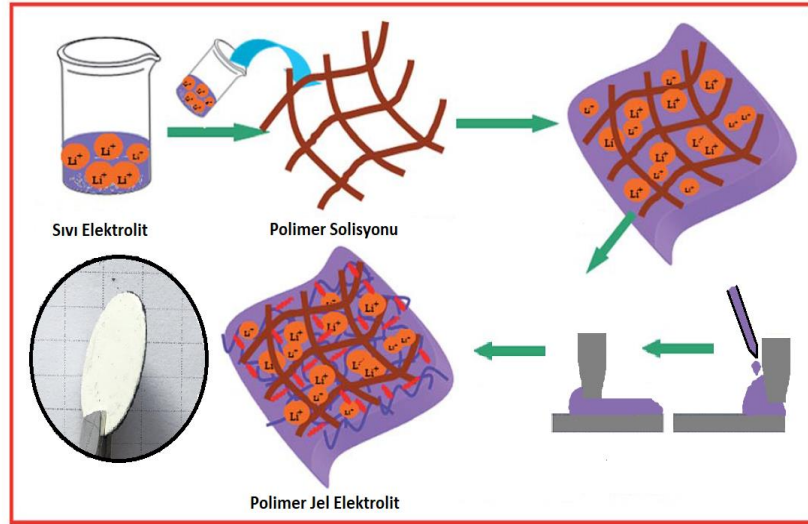
Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan sıvı elektrolitler LiClO₄, LiTFSI ve LiPF₆ tuzları kullanılarak TEGDME içerisinde 1, 1.5, 2 molar şeklinde eldivenli oda içerisinde (glovebox) hazırlanmıştır. Jel polimer elektrolit üretiminde ilk olarak PVDF-HFP kopolimerinden %16’lık bir çözelti elde etmek için aseton ve N, N-Dimetilformamida (ağırlıkça 7: 3 oranında) karıştırılmıştır [203]. Karıştırılan solventlerin içerisine polimer külçe olan PVDF-HFP eklenerek, manyetik karıştırıcıda yaklaşık 350 rpm’de polimer külçelerin çözünmesi sağlanmıştır. Sonrasında karışım içerisine polimer külçe, sıvı elektrolit oranı ağırlıkça 8:2, 8:1, 16:1 oranlarında ilave edilmiştir.

Elde edilen polimer-sıvı elektrolit karışımı bir film kaplama cihazı olan doctorblade’de kaplanarak jel polimer elektrolit elde edilmiştir. Film kaplama cihazı olan doctorblade

Şekil 5.12.'de gösterilmektedir. Ayrıca polimer jel elektrolit üretimine ait şematik gösterim Şekil 5.13.'de sunulmaktadır.



Şekil 5.12. Bir film kaplama cihazı olan doctorblade

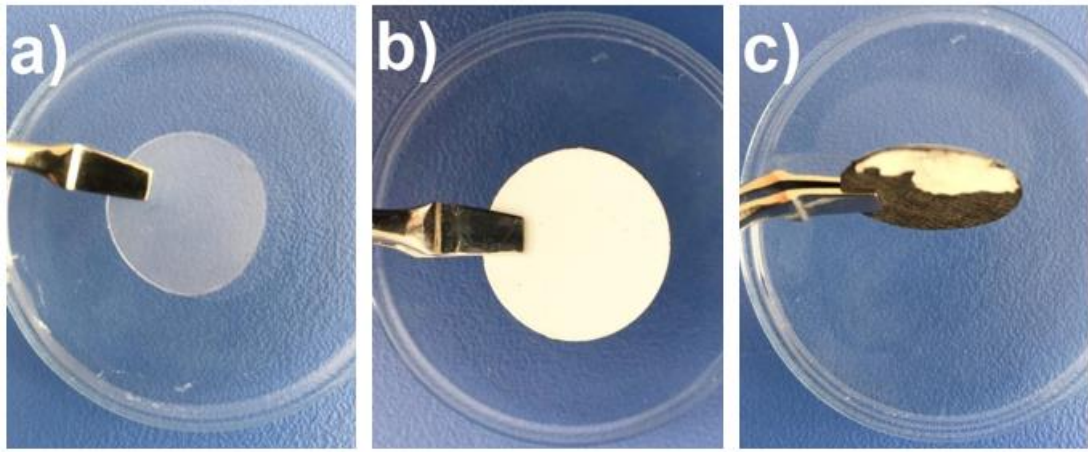


Şekil 5.13. jel polimer elektrolitin üretimine ait şematik gösterim

Polimer elektrolitler bir gün açık atmosferde kurutularak asetonun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sonrasında 12 saat vakum fırınında 50 °C'de kurutarak içerisinde bulunan nem uzaklaştırılmıştır. Aseton ve nemin uzaklaştırılması ile jel polimer

elektrolitler $\varnothing$ 18 mm'lik kayış zımbası veya dairesel kesici kullanılarak swagelog hücrelerinin içine uygun boyuta getirilmiştir.

Fiziksel görünüş olarak üç farklı jel polimer elektrolit üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk üretimde kaplama işleminin yapıldığı cam altlık soğuk tutularak şeffaf görünümlü jel polimer elektrolit elde edilmiştir. İkinci üretimde kaplama yapılan cam altlık ile dökümü gerçekleştirilen karışımın sıcaklıkları birbirine yakın seçilerek mat görünümlü jel polimer elektrolit elde edilmiştir. Şeffaf ve mat görüntüleri olan bu iki üretimde cam altlığın sıcaklığı değiştirilerek, tane boyutu değiştirilmiştir. Şekil 5.14. 'de (a) şeffaf, (b) mat jel-polimer elektrolitlerin görüntüleri verilmektedir.



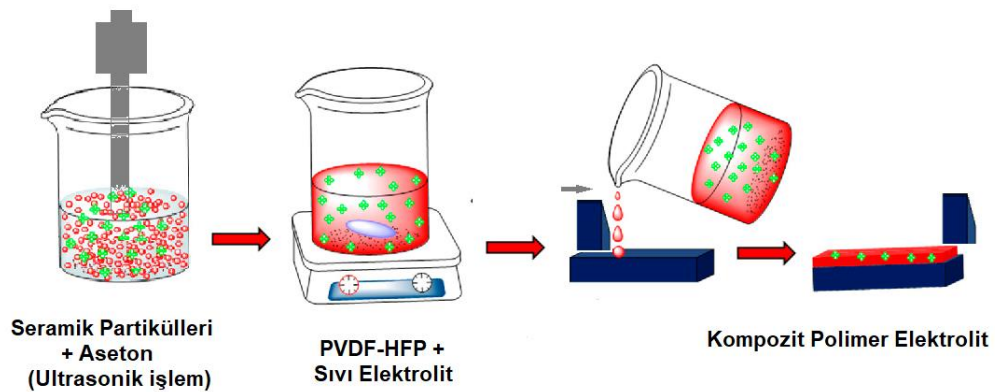
Şekil 5.14. (a) şeffaf (b) mat (c) GDL üzerine kaplanmış jel-polimer elektrolit numunelerinin görüntüleri

Katı sistemlerin en büyük sıkıntılarından biri olan elektrolit / elektrot teması problemini önlemek amacıyla; katot olarak kullanılan GDL üzerine, polimer jel elektrolit kaplanarak temas arttırılmıştır. Şekil 5.14. (c) 'de GDL üzerine kaplanmış jel-polimer elektrolitlerin görüntüleri verilmektedir. Oluşturulan polimer elektrolit ile katot elektrolit temas probleminin önlenmesi, katot gözeneklerinin tıkanması, Li_2O_2 ve LiO_2 ürünleri oluşması sonucu meydana gelen kararsızlığın önlenmesi hedeflenmemiştir.

5.2.3. Kompozit jel polimer elektrolit hazırlama

Polimer esaslı elektrolitlere Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 [207, 208, 209] gibi seramik partiküllerin ilavesiyle polimer amorf fazları uzatılarak iyonik iletkenlikte artış sağlanırken, mekanik ve elektrokimyasal özelliklerde de iyileşmeler görülmüştür. Bu iyileşmelerin mekanizması şu şekilde açıklanabilir; Lewis asit- baz yüzey gruplarının iyonlar ile etkileşimi sonucu polimer segmentleri lityum katyonları için parçacık yüzeylerinde ilave iletim yolları oluştururlur ve anyon transferini engeller. Nano seramik katkılarıyla, değişen kimyasıyla parçacık yüzeyine daha yakın bölgelerde elektrostatik ortamdan farklı bir ortama taşınmasına olanak sağlanır [210].

Tez çalışması kapsamında, seramik katkılı jel polimer elektrolit üretiminde başlangıçta aseton ve N, N-Dimetilformamid içerisinde 2 saat ultrasonik dağıtma işlemine tabi tutulan ağırlıkça %2,5, %5, %10 ve %20 oranlarındaki seramik tozları homojen olarak dağıtılmıştır. Seramik katkılı polimer jel elektrolit üretiminde nano boyutta Al_2O_3 , TiO_2 , LATP tozları kullanılarak kompozit polimer jel elektrolit üretimi sağlanmıştır. Seramik katkısında kullanılan tozlar nano boyutta olup 50-100 nm boyutundadır. Kompozit jel polimer elektrolit üretimine ait şematik gösterim Şekil 5.15.'de sunulmaktadır.



Şekil 5.15. Kompozit jel polimer elektrolit üretimi şematik gösyerim

Solventler içerisinde homojen olarak dağıtılan seramik tozlarının içerisinde polimer külçesi olan PVDF-HFP ilave edilerek, manyetik karıştırıcıda yaklaşık 350 rpm'de polimer külçelerin çözünmesi sağlanmıştır. Sonrasında karışım içerisinde polimer külçe, sıvı elektrolit oranı ağırlıkça 8:2, 8:1, 16:1 oranlarında sıvı elektrolit ilave edilmiştir. Elde edilen polimer-sıvı elektrolit karışımı doctorblade'de kaplanarak Kompozit polimer elektrolit elde edilmiştir. Kompozit jel polimer elektrolitler bir gün açık atmosferde kurutularak asetonun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sonrasında 12 saat vakum fırınında 50 °C'de kurutarak içerisinde bulunan nem uzaklaştırılmıştır. Kompozit jel polimer elektrolitler Ø 18 mm'lik kayış zımbası veya dairesel kesici ile kesilerek swagelog hücrelerinin içine uygun boyuta getirilmiştir.

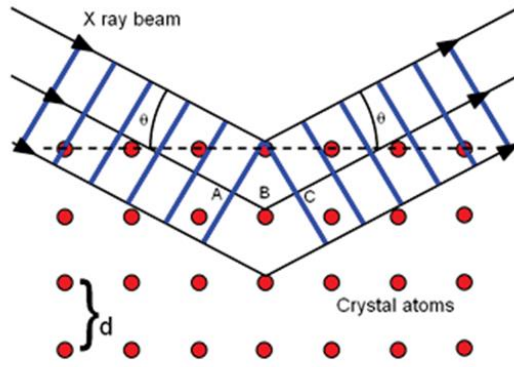
5.3. Fiziksel Karakterizasyon Analizleri

PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerin morfolojisini ve faz yapısını yapısını karakterize etmek için tez kapsamında XRD, FT-IR ve FESEM karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

5.3.1. X-ışınları kırınım (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD), çok çeşitli malzemelerin kimyasal bileşimi, kristal fazı ve yapısı hakkında ayrıntılı bilgileri ortaya çıkaran, tahribatsız bir analitik karakterizasyon yöntemidir. X-ışını difraktometresi, numuneye farklı açılardan gönderilen ve geri sayılan X-ışını üretir. Belirli bir numune, birim hücre içinde belirli bir atom düzenlemesine sahiptir. Bu durum, X-ışını çarpması sonucu kaydedilen kırınım piklerinin belirli nispi yoğunluklarına yol açar. Sonuç olarak, birim hücre boyutu ve geometrisi çözülebilir.

X-ışını kırınımının açılal pozisyonlarından XRD deseni elde edilir. Ortaya çıkan pik çizgileri; kristal derecesi, kimyasal bileşim ve malzemelerin fiziksel özellikleri hakkında bilgi sağlayan bir XRD modeli olarak adlandırılır. Her kristalin Bragg yasasına göre benzersiz bir XRD modeli vardır. Bragg yasası teorisi Şekil 5.16'da gösterilmektedir [211].



Şekil 5.16. Bragg yasasının şematik çizimi

Bu tez çalışmasında XRD'nin temel kullanımı, elde edilen XRD modellerini bilinen standart kırınım pikleri ile karşılaştırarak ürünlerin bileşimini ve fazını belirlemenin yanında kristalinitesini öğrenmek olmuştur. Tez çalışması kapsamında XRD analizlerinde Şekil 5.17.'de görülen Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Xışın kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. Xışınları taraması 10° ile 90° arasında $1^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir



Şekil 5.17. Rigaku D/MAX 2000 X-ışınları difraktometresi

5.3.2. Alan emisyonlu Taramalı elektron mikroskobu (FESEM)

Alan Taramalı elektron mikroskobu (FESEM), bir numuneyi yüksek enerjili elektron ışınıyla raster tarama düzeninde tarayarak görüntüleyebilen bir karakterizasyon tekniğidir. Taramadan sonra, numunenin yüzey topografisi, bileşimi ve elektrik iletkenliği gibi diğer özellikler hakkında bilgi verir. Genellikle, ön analiz için FESEM veya Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılır.

Bu tez çalışmasında FESEM'in temel kullanımı, hazırlanan elektrolitlerin yüzey morfolojisi, tane büyüklükleri ve gözenklilik durumunu incelemektir. Tez çalışmasında kullanılan SEM enstrümanı, 5-20 kV ve 10-30 mm diyafram hızlanma voltajına sahip Şekil 5.18.'de gösterilen FEI Quanta FEG 450 FESEM cihazıdır. Görüntüler bir lens içi ikincil detektör tarafından 'Low Vacuum Mode' kullanılarak çekilmiştir.



Şekil 5.18. FEI Quanta FEG 450 FESEM analiz cihazı

5.3.3. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), bir katı, sıvı veya gazın emme, emisyon, foto iletkenlik veya Raman saçılımının kızılötesi spektrumlarını elde etmek için kullanılır. Bir FTIR spektrometresi aynı anda geniş spektral aralıkta spektral veri toplar. Bu, bir seferde dar bir dalga boyu aralığındaki yoğunluğu ölçen bir dağıtıcı spektrometreye göre önemli bir avantaj sağlar.

Bu tez çalışmasında FTIR ölçümleri Şekil 5.19.'da gösterilen Perkin Elmer marka ve Spectrum Two model spektrofotometre 4 cm^{-1} çözünürlükte ATR modu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometre seramik ışık kaynağı, KBr/Ge ışın ayırıcı (beam splitter) ve döteryumlanmış l-alanin triglisin sülfat (deuterated l-alanine triglycine sulfate) (DLATGS) esaslı detektör içermektedir. PVDF-HFP polimeri ve PVDF-HFP tabanlı polimer elektrolitlerin FTIR spektrumlarının ölçümleri $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında toplamda 4 ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Ölçüm öncesinde kristal yüzeyi temizlendikten sonra havadaki nem ve CO₂ etkisini yok etmek üzere arka plan spektrumları (background spectra) alınarak bozucu etkiler elimine edilmiştir.



Şekil 5.19. Perkin Elmer marka Spectrum Two model spektrofotometre

5.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

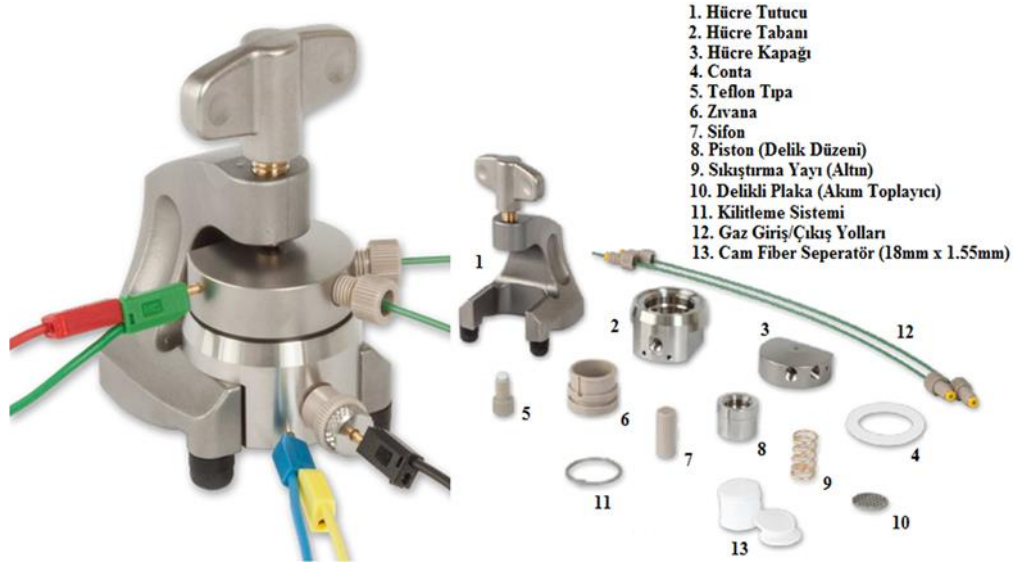
Hazırlanan polimer elektrolitlerin elektrokimyasal özellikleri ve lityum hava pil performansı elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Bu teknikler, çevrimsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), doğrusal tarama voltametrisi (LSW) ve galvanostatik şarj-deşarj testlerini içermektedir. Polimer elektrolitlerin elektrokimyasal test ölçümleri Şekil 5.20.'de gösterilen ölçümleri Gamry Interface 1000 potentiostat/galvonastot cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.20. Gamry Interface 1000 Potentiostat/Galvonastot

5.4.1. Elektrokimyasal test hücresi hazırlama

Üretilen polimer elektritlerin elektrokimyasal performanslarını ölçmek için Şekil 5.21.'de gösterilen (Standart Swagelok ECC-Air) test hücresi kullanılmıştır. Hücre, su ve oksijen seviyesi 0.1 ppm'den az olan bir glovebox (MBraun) içerisinde argon atmosferi altında birleştirilmiştir. Anot malzemesi olarak, 18mm çapında bir lityum folyo kullanılmıştır. Katot malzemesi ise ticari olarak kullanılan (SIGRACET 24BC, SGL Carbon Inc.) hava geçirimli gaz difüzyon tabakası (GDL) 18mm çapında kesilerek kullanılmıştır. Seperatör ve elektrolit malzemesi olarak üretilen jel polimer elektrolitler kullanılmıştır.



Şekil 5.21. EL-Cell GmbH lityum hava test hücresi ve bileşenleri

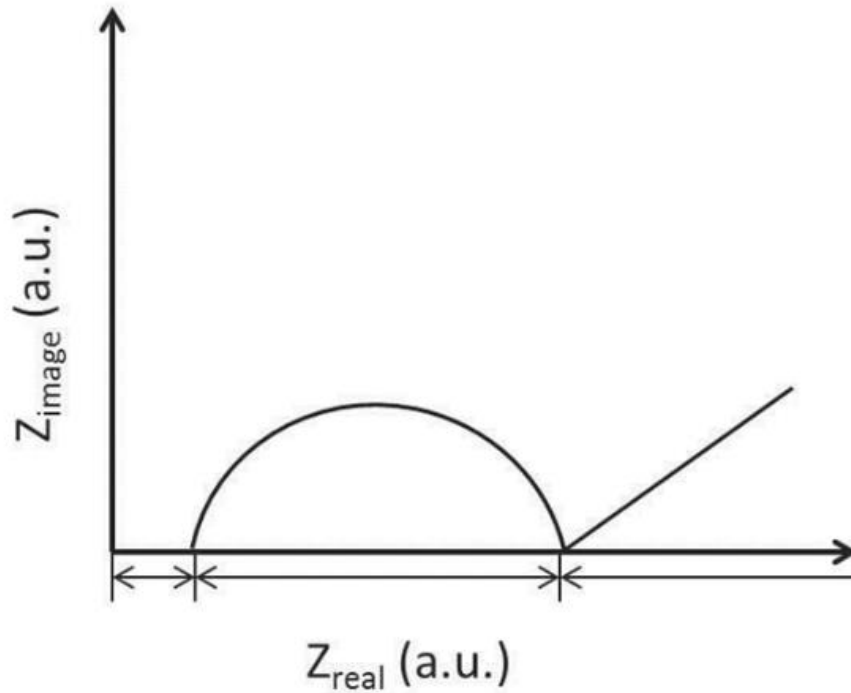
Hücre birleştirilmesinde 2 numaralı hücre tabanı içerisine 6 numaralı zıvana yerleştirilir, 11 numaralı kilitleme sistemi ve 5 numaralı teflon tıpayla sabitlenir. Hücre tabanı içerisine sırasıyla; anot olarak lityum folyo, elektrolit olarak üretilen jel polimer elektrolit ve katot olarak GDL konulur.

Hücresinin kapatılmasında 10 numaralı delikli plaka akım toplayıcı işleviyle katot malzemesinin üzerine konulur ve 8 numaralı piston delikli levha üzerine yerleştirilir. 3 numaralı hücrenin üst kapağı, 7 numaralı sifon 9 numaralı sıkıştırma yayı ile monte edilerek hazır hale getirilir. Hücre alt kapağının üstüne 4 numaralı conta konularak kısa devre engellenir ve monte edilmiş üst kapak kapatılır. Hücre 1 numaralı hücre tutucuyla sabitlenir ve gaz giriş çıkış vanaları takılarak hazır hale getirilir. Hazırlanan pil, elektrokimyasal testler yapılmak üzere glovebox'tan çıkartılır.

5.4.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) Alternatif akım (AC) Empedansı olarak da bilinir. EIS yardımıyla, elektrokimyasal hücrelerin kompleks empedanslarını, AC frekansın geniş bir aralığında ölçebiliriz. EIS genellikle

elektrokimyasal bir sürecin dinamiklerini, elektrokimyasal bir hücrenin farklı frekanslarda uygulanan bir potansiyele yanıtı açısından karakterize etmek için kullanılır. Mevcut yanıt gözlemleyerek, farklı frekanslardaki direnç incelenebilir. Direnç tipik bir Nyquist eğrisinden okunabilir. Nyquist eğrileri genellikle bir yarım daire ve onu takip eden düz bir çizgiden oluşmaktadır. Şekil 5.22.'de tipik bir Nyquist eğrisi gösterilmektedir. Şekilde şarj aktarım direncini (R_{ct}) temsil eden orta frekans bölgesinde sıkıştırılmış bir yarım daire ve düşük frekans aralığında, atfedilen Warburg empedansını temsil eden eğimli bir çizgiden oluşan bir batarya sisteminin tipik empedans Nyquist eğrisi gösterilmektedir. Difüzyon çizgisinin gerçek eksendeki yüksek frekanslı kesişimi, akım toplayıcının elektrolit bulk direncine ve elektronik direncine karşılık gelir [212-214].



Şekil 5.22. Batarya sisteminin tipik bir ESI Nyquist eğrisi

Empedans değeri, ohm kanununun uygulanması ile türetilmiştir ve Z' gerçek değeri ile Z'' sanal değerlerinden oluşmaktadır. Empedans spektroskopisi metodunda elektrokimyasal hücreye düşük genlikli sinüzoidal voltaj sinyali uygulanarak akım tepkisi ölçülür. Daha sonra veriler, sanal değerlerin gerçek değerlere bağlı olduğu

Nyquist eğrileri olarak sunulur. Bu eğriler arayüzeyler ve elektron transfer reaksiyonları hakkında detaylı bilgi içerirler. Nyquist eğrileri genellikle eksen üzerinde duran yarı bir yarı daire ve onu takip eden düz bir çizgiden oluşmaktadır.

Empedans spektroskopisi ölçümleri Gamry Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma ve karşıt elektrot olarak lityum kullanılmıştır. Empedans ölçümleri 10 mV AC genişliğinde potansiyel uygulanarak 0.01 Hz – 1000 kHz frekans aralıklarında gerçekleştirilmiştir. EIS analizleri sonucunda üretilen polimer elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerleri, denklem 6.1.' de verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{d}{SAXR} \quad (5.1)$$

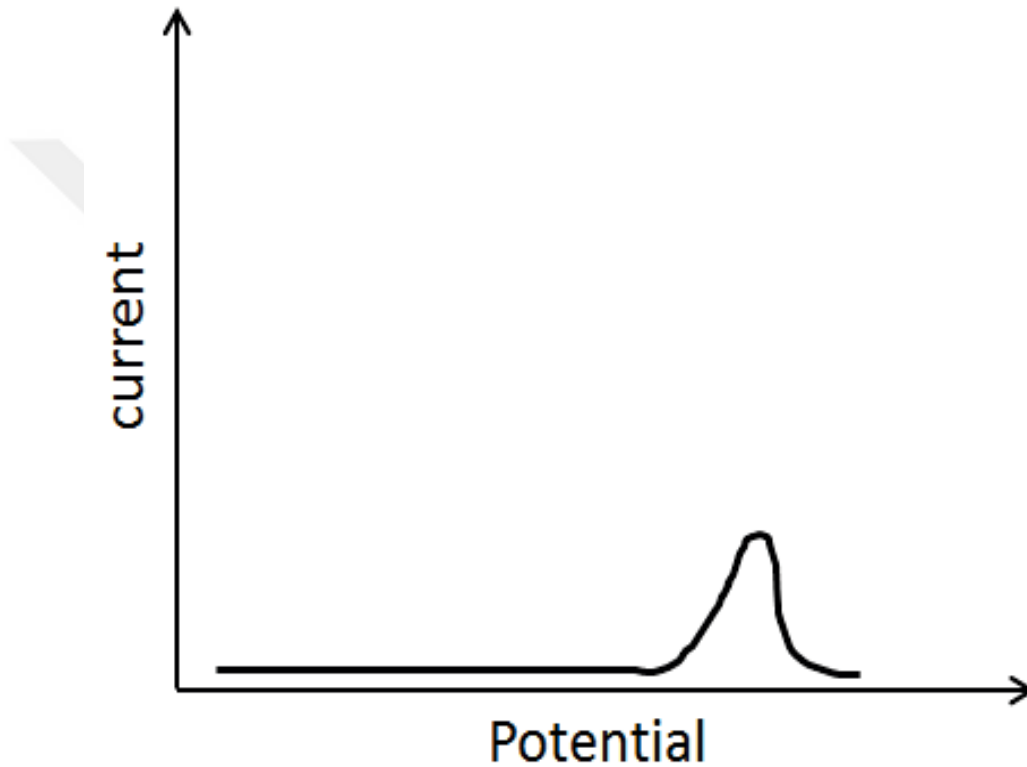
Eşitlikte σ , d , SA ve R kısaltmalarıyla sırasıyla iletkenlik (S/cm), elektrolit kalınlığı (cm), elektrot yüzey alanı (cm²) ve direnç (ohm) ifade edilmiştir. Direnç değeri empedans verisinde Warburg difzyon eğrisinin interpolasyonunda x eksinini kestiği değer ile belirlenmiştir.

5.4.3. Doğrusal tarama voltametri (LSV)

Doğrusal tarama voltametri (LSV) yaygın olarak kullanılan bir potansiyodinamik elektrokimyasal ölçümdür. Çalışma elektrotu ve referans elektrot arasındaki potansiyel zaman içinde doğrusal olarak taranırken, çalışma elektrotundaki akım ölçülür. Tüm tarama işlemi sabit tarama hızı (V / s) ile gerçekleştirilir.

Tarama sırasında, çalışma elektrotu üzerindeki malzemeler redoks reaksiyonları üstlenmektedir. Malzemenin oksitlenmeye veya indirgenmeye başladığı potansiyelde akım sinyali oluşmaktadır. Tarama işlemi sadece bir kez veya tekrar tekrar çalıştırılabilir. Temel mekanizma CV ölçümüne benzer.

Doğrusal tarama voltametrisi, çalışma elektrot ile bir referans elektrot arasındaki potansiyelin zaman içinde doğrusal olarak tarandığı ve bu sırada çalışma elektrottaki akımın ölçüldüğü bir yöntemdir. Çalışma elektrotunun oksitlenmeye veya indirgenmeye başlama potansiyelinde akım sinyalinde bir tepe veya oluk olarak kaydedilir. Şekil 5.23.'te bir LSV ölçümünün tipik sonucunu göstermektedir.



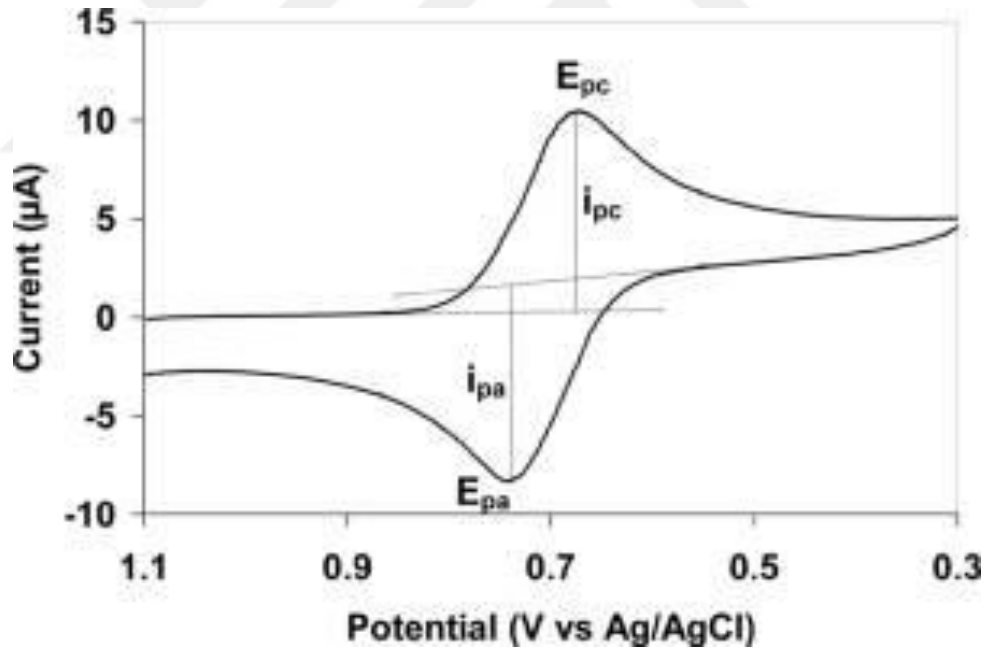
Şekil 5.23. LSV ölçümünün tipik bir sonucu.

LSV ölçümleri Gamry Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma ve karşıt elektrot olarak lityum kullanılmıştır. Farklı tuzlara sahip GPE'lerin elektrokimyasal penceresini değerlendirmek için Lineer Tarama Voltametrisi (LSV) testleri gerçekleştirilmiştir. LSV testi, Li / GPE / SS hücresinde 0.1 mVs^{-1} tarama hızı da 0-7V arasında yapılmıştır.

5.4.4. Çevrimsel voltametri (Cv)

Çevrimsel voltametri veya CV olarak bilinen, Li-ion ve Li-O₂ pillerdeki malzemelerin elektrokimyasal karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan bir tür potansiyodinamik elektrokimyasal ölçümdür. Çalışma elektrotunun potansiyeli zamana karşı doğrusal olarak yükseltildiğinde akım ve voltaj ilişkisi kaydedilir. CV iki elektrotlu ve üç elektrotlu sistemler de gerçekleştirilebilir.

Çevrimsel voltametri, kimyasal reaksiyon türlerini, redoks çiftlerinin dönüşümlü veya dönüşümsüz davranışını, reaksiyon mekanizmalarını ve oluşum potansiyellerini araştırmakta yaygın olarak kullanılan bir elektrokimyasal tekniktir. Şekil 5.24.'de CV ölçümünün tipik bir sonucunu göstermektedir.



Şekil 5.24. CV ölçümünün tipik bir sonucu

Çevrimsel voltametri, elektrot potansiyeli döngüsel fazlarda zamana karşı doğrusal olarak yükselir. Bu aşamaların her biri boyunca zaman içindeki voltaj değişim hızı,

deneyin tarama hızı (V / s) olarak bilinir. Potansiyel, çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında ölçülürken, akım çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında ölçülür. Bu veriler, uygulanan potansiyele (E) karşı akım (i) olarak çizilir ve CV eğrisi oluşur. Burada, I_{pc} ve I_{pa} tersinir reaksiyonlar için sırasıyla katodik ve anodik akımı gösterir.

Bu tez çalışmasında PVDF-HFP esaslı katkısız ve seramik katkılı polimer elektrolitlerinin çevrimsel voltametri testleri Gamry marka Reference 1000 model Potentiostat/Galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CV testleri 2-4.5 voltaj penceresinde ve 0.2 V tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

5.4.5. Galvanostatik çevrim Testleri

Galvanostatik şarj-deşarj testleri, elektrokimyasal performansları belirlemek için sabit bir akım yoğunluğunun uygulandığı elektrokimyasal testlerdir. Şarj veyadeşarj sırasındaki kapasiteler aşağıdaki denklemle hesaplanabilir,

$$Q = I * t \quad (5.2)$$

I akım yoğunluğunu temsil eder, t şarj veyadeşarj süresidir ve Q şarj veyadeşarj işlemi sırasındaki kapasiteyi temsil eder. Genellikle galvanostatik şarj/deşarj testleri şarj/deşarj kapasiteleri, şarj/deşarj profilleri, Kolombik verimlik ve çevrim özellikleri gibi elektrokimyasal bilgileri gösterebilirler. Galvanostatik çevrim testinde hücre, alt ve üst voltaj limitleri arasında (sabit akımda) galvanostatik olarak şarj vedeşarj işlemine tabi tutulur.

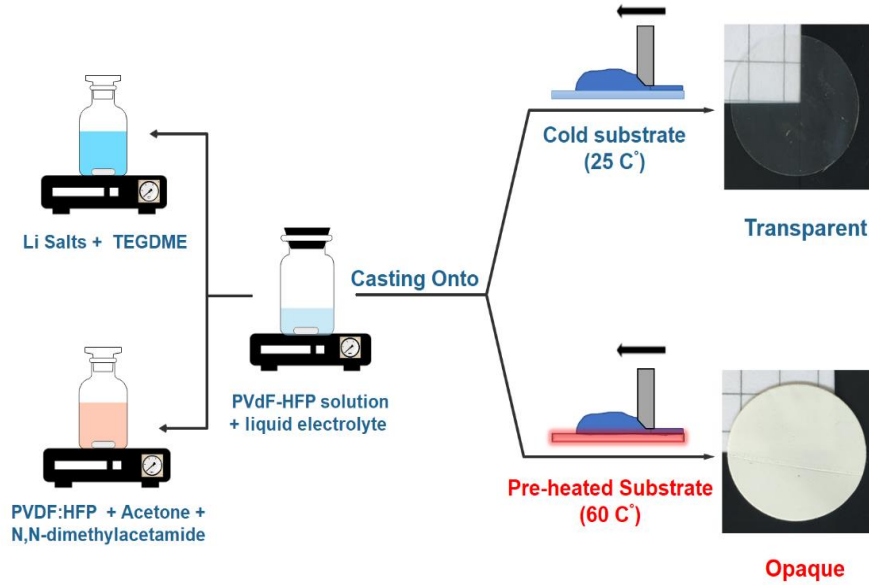
Bu tez çalışmasında PVDF-HFP bazlı jel polimer elektrolitlerin galvanostatik çevrim testleri, Gamry marka Referans 1000 model Potentiostat / Galvanostat cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik Şarj/Deşarj testi 10 saat boyunca 2-4.5 V aralığında 0.1 mA / cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Polimer Elektrolitlerin Fiziksel Karakterizasyonu

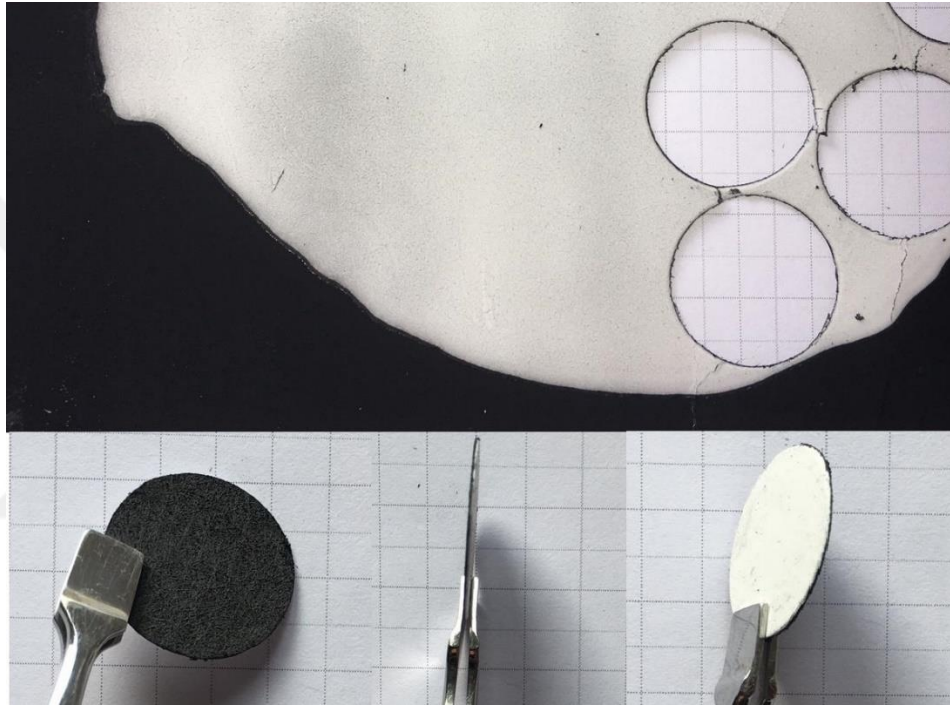
6.1.1 Şeffaf, mat ve GDL üzerine kaplanmış eletrolitler

PVDF-HFP polimeri içerisinde 1 molar LiTFSI tuzu ilave edilerek hazırlanan polimer jel elektrolitlerden fiziksel görünüş olarak 2 farklı üretim (şeffaf, mat) gerçekleştirilmiştir. Bu üretimlerde, cam altlık yüzeyine herhangi bir önceden ısıtma işlemi uygulanmadan üretim gerçekleştirildiğinde jel polimer elektrolit şeffaf (t-GPE) görünümde olmaktadır. Cam altlık önceden 60°'a ısıtıldığında ve döküm işlemi bu altlığa yapıldığında jel polimer elektrolitin görünümü mat (o-GPE) olmaktadır. Üretim yönteminin şematik gösterimi Şekil 6.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Şeffaf ve mat görünümlü jel polimer elektrolitlerin üretim yöntemlerinin şematik gösterimi

Ayrıca katı sistemlerin en büyük tıkanıklıklarından biri olan elektrolit / elektrot teması problemini önlemek amacıyla; katot olarak kullanılan GDL üzerine, polimer jel elektrolit kaplanarak temas problemin önlenmesi hedeflenmiştir. Şekil 6.2.'de GDL üzerine jel polimer elektrolit kaplanmış ve 18mm çapında($\varnothing$) kesilmiş numunenin dijital görüntüleri sunulmuştur.

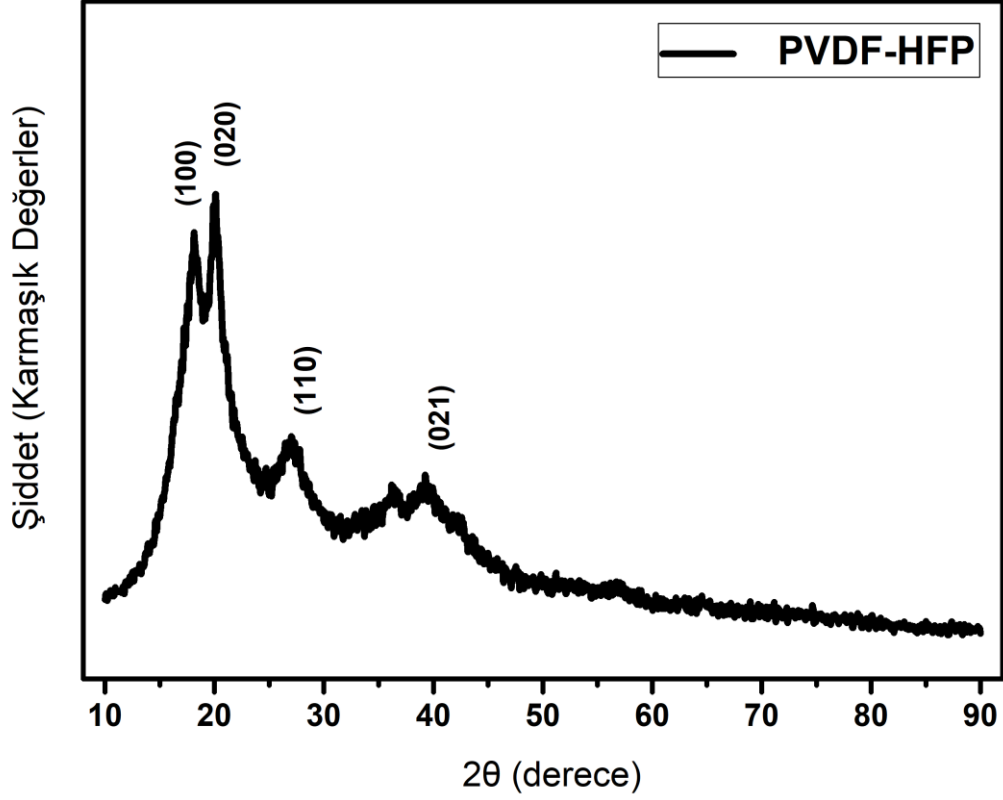


Şekil 6.2. GDL üzerine kaplanmış jel polimer elektrolitin dijital görüntüleri

Benzer üretimler diğer tuz bileşimleri içinde aynı parametreler uygulanarak sağlanabildiğinden öncelikle 1 molar LiTFSI tuzu içeren mat ve şeffaf görünümlü jel polimer elektrolitler tez kapsamında karşılaştırılmıştır.

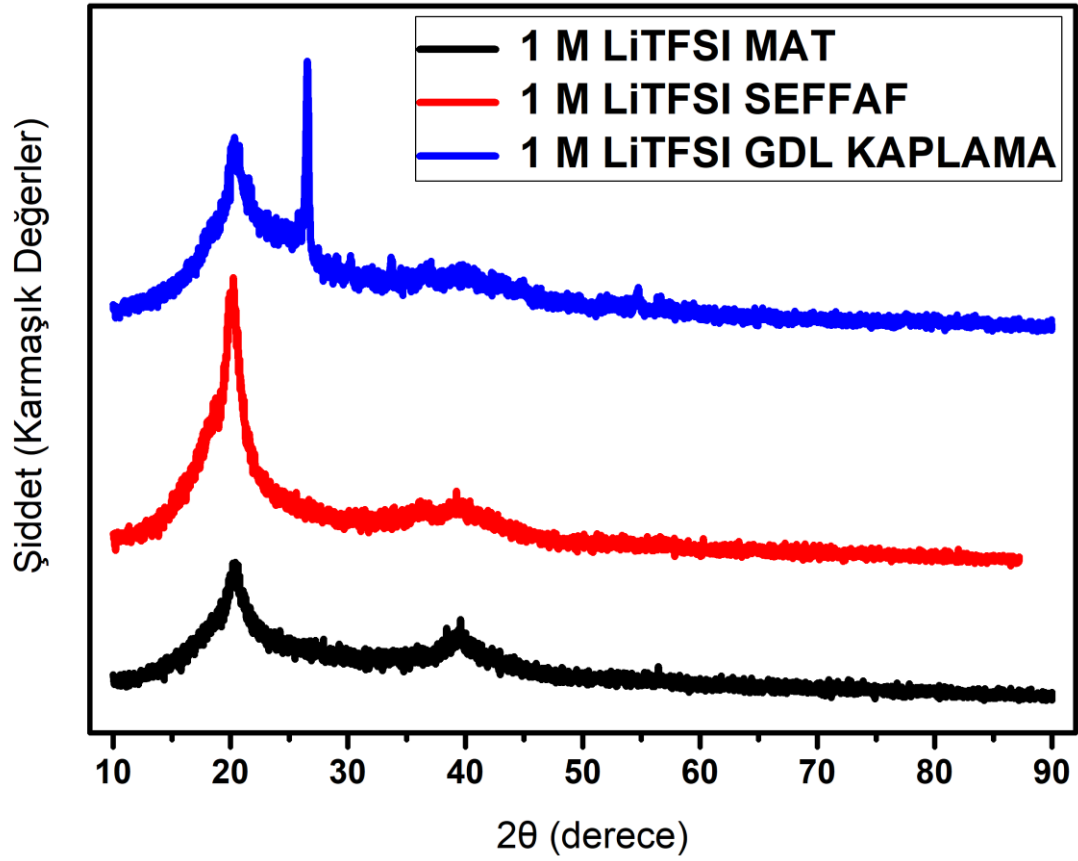
PVDF-HFP esaslı polimer jel elektrolitlerin üretimi gerçekleştirildikten sonra ilk olarak XRD analiziyle karakterize edilmiştir. XRD analizinde elde edilen pikler, bilinen standart kırınım pikleri ile karşılaştırılarak GPE'lerin bileşimi ve kristalinitesi

hakkında bilgi elde edilmiştir. Şekil 6.3.'te saf PVDF-HFP ile hazırlanmış jel polimer elektrolitin XRD eğrisi sunulmaktadır.



Şekil 6.3. Katkısız PVDF-HFP ile hazırlanmış jel polimer elektrolitin XRD paternleri

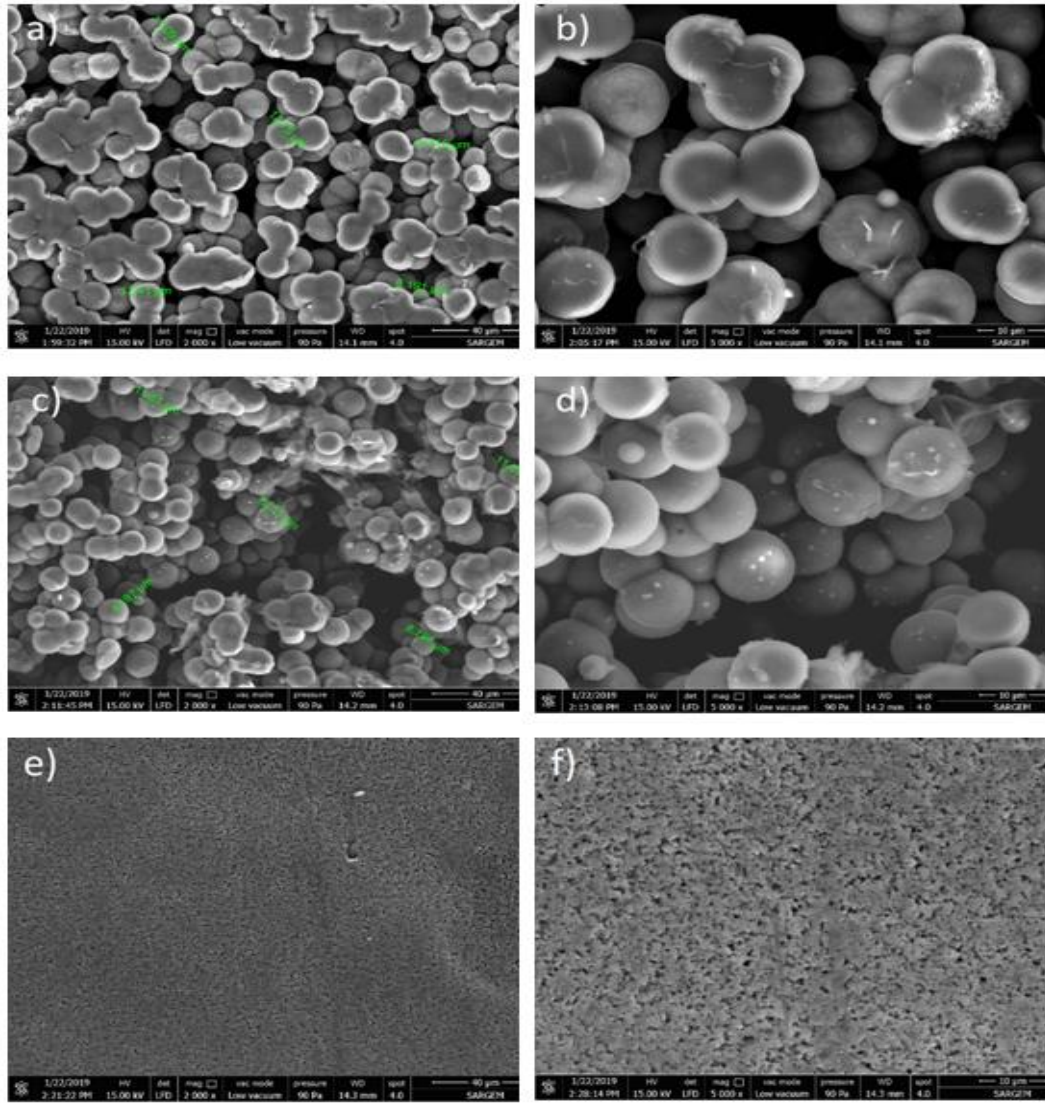
PVDF-HFP GPE'nin sırasıyla (100), (020), (110) ve (021) düzlemlerini gösteren $2\theta = 18,4^\circ$, 20° , $26,7^\circ$ ve 38° 'de belirgin piklere sahip yarı kristalli bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir. XRD sonuçlarında jel polimerin varlığını gösteren geniş pikler açıkça görülmektedir [215,216]. Şekil 6.4.'te 1 molar LiTFSİ tuzu ilave edilerek hazırlanan jel polimer elektrolitlerin XRD eğrisi sunulmuştur.



Şekil 6.4. 1 molar LiTFSİ tuzu ilave edilerek hazırlanan jel polimer elektrolitlerin XRD paternleri

Çözünmüş lityum tuzlarının (1M LiTFSI) ilave edilmesiyle, PVDF-HFP'nin kristallığı, hem t-GPE hem de o-GPE'de gözlemlendiği gibi saf PVDF-HFP'ye kıyasla azalmıştır. Ayrıca, substrat soğutma sıcaklığı GPE'lerin kristallik derecesini belirgin şekilde etkilememiştir. GDL katot üzerine kaplanan 1mol LiTFSI tuzu içeren polimer jel elektrolitte (020) karbon düzlemi görülmektedir.

1 molar LiTFSİ tuzu ilave edilerek hazırlanan jel polimer elektrolitlerin yüzey morfolojisini ve tane yapısını incelemek amacıyla FESEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.5.'te mat, GDL üzerine kaplanmış ve şeffaf jel polimer elektrolitlerin farklı büyütme ölçeklerinde yüzey görüntüleri sunulmuştur.

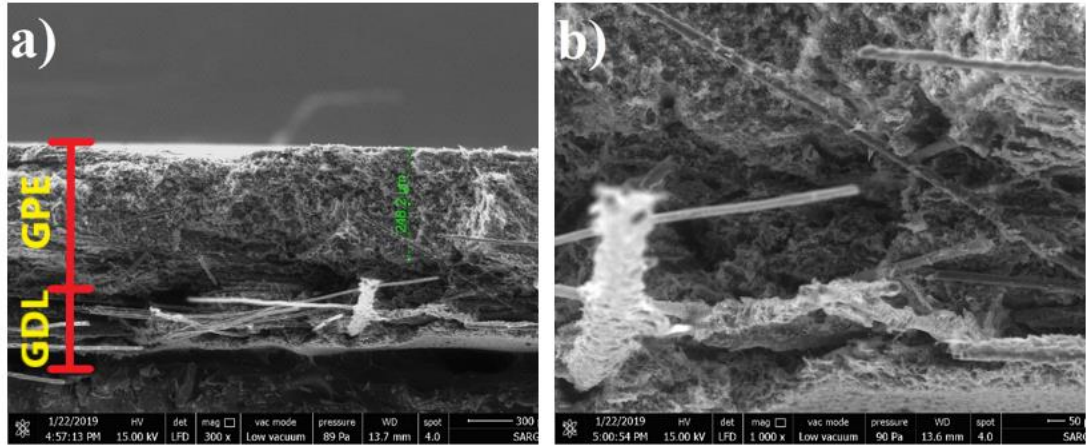


Şekil 6.5. Jel polimer elektrolitin (a-b) mat (c-d) GDL üzerine kaplama (e-f) şeffaf yüzey görüntüleri

FESEM görüntüleri incelendiğinde mat olan yapının daha büyük taneli ve poröz yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu durum da ışığın farklı saçılımına ve emilmesine neden olur ve GPE'lerin farklı görünmesine neden olmuştur. GPE'lerin morfolojisindeki ve tane boyutundaki değişimin lityum tuzu depolama kapasitesini [217] ve iyonik iletkenliği etkilemesi beklenmektedir. t-GPE, küçük PVDF-HFP partiküllerinden oluşur, bu nedenle polimer yapısı boyunca Li^+ difüzyonuna karşı yüzey bariyerini arttırması beklenir.

Elektrokimyasal testlerde, mat formdaki jel polimer elektrolitler daha iyi sonuç vermektedir. Bu durum polimerdeki geniş boşlukların iyon difüzyonuna daha elverişli olduğunu, iyon difüzyonu için aktivasyon bariyerini düşürdüğünü göstermektedir. Bu tez kapsamında yapılan jel polimer elektrolitlerde tuz konsatrasyonu çalışmaları ve farklı seramik tozları ilavesiyle kompozit jel polimer elektrolit çalışmaların da mat görünümlü olan o-GPE kullanılmıştır.

GDL üzerine kaplanmış jel polimer elektrolitin yüzey ve kesit görüntüleri alınarak bahsedilen temas problemi açısından GDL üzerine kaplamanın fizksel etkisi incelenmiştir. Şekil 6.6.'da GDL üzerine kaplanmış jel polimer elektrolitin kesit görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 6.6. GDL üzerine kaplanmış jel polimer elektrolitin FESEM kesit görüntüleri

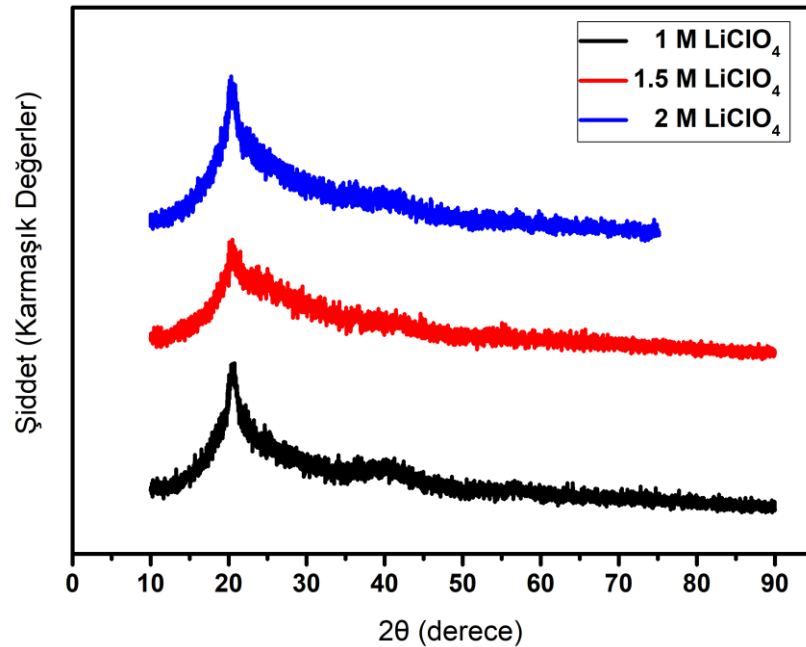
Gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde, jel polimer elektrolitin GDL katot yüzeyine kaplanmasıyla elektrolit / elektrot temasını arttırdığını ve deşarjda voltaj kayıplarını azalttığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, bu tez çalışmasında gerçekleştirilen Galvonastatik şarj/deşarj testleri ve çevrimsel voltmetri testleri GDL üzerien kaplanmış jel polimer elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.1.2. Tuz ve tuz konsantrasyonunun etkisi

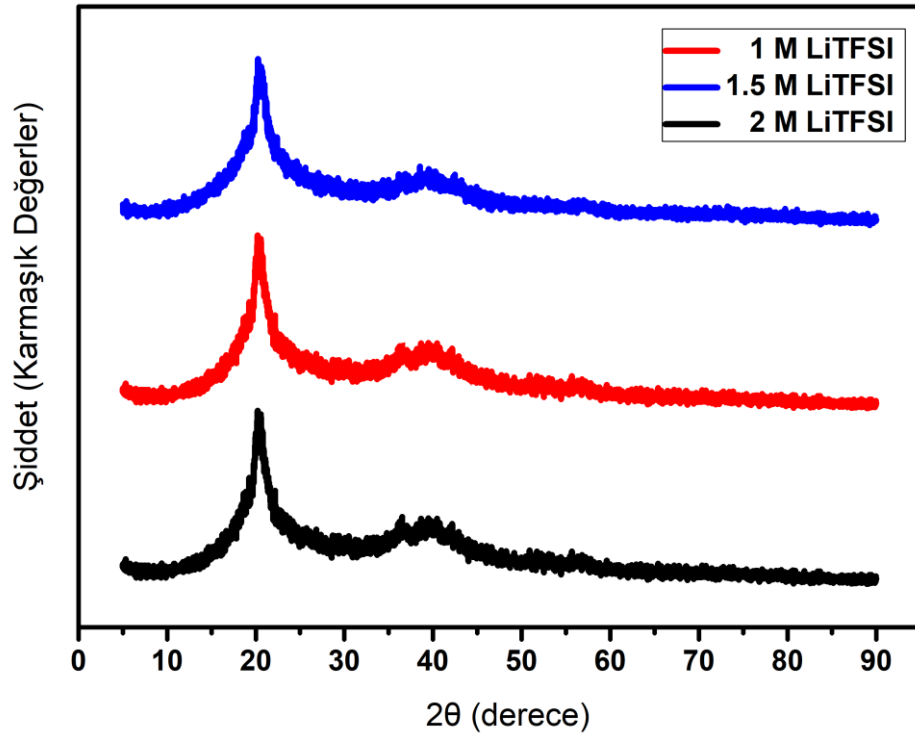
Serbest iyonların sayısı ve optimum tuz konsantrasyonunun önemi önceki bölümlerde tartışılmıştır. Bu parametreler polimer elektrolitin iyonik iletkenliği ile doğrudan ilişkilidir. Sonuç olarak bu durum, iyon transfer yoluyla kolayca ayrışabilen ve yeniden birleşebilen bir lityum tuzu ihtiyacını doğurmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında TEGDME içerisinde LiClO_4 , LiTFSI ve LiPF_6 tuzları 1,1.5 ve 2 molar oranlarda çözündürülerek sıvı elektrolitler hazırlanmıştır. Hazırlanan sıvı elektrolitler PVDF-HFP polimer matrisi içerisine eklenerek jel polimer elektrolitler hazırlanmıştır. Bu tez çalışması kapsamında üç farklı tuzun üç farklı konsantrasyondaki etkisi toplam dokuz farklı numunede araştırılmıştır.

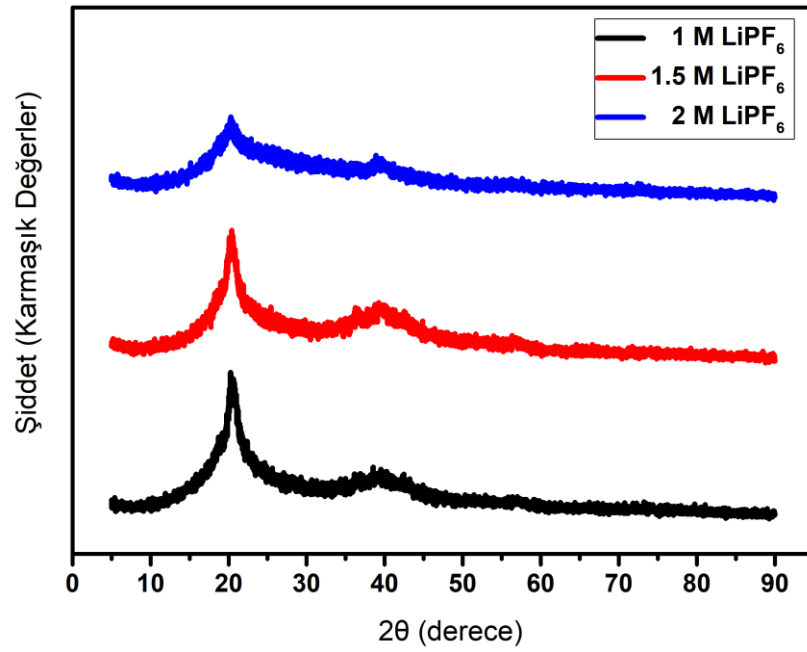
XRD analiziyle, polimer elektrolitlerin bileşimi ve kristalinitesi hakkında bilgi toplanmıştır. Şekil 6.7.'de LiClO_4 , Şekil 6.8.'de LiTFSI ve Şekil 6.9.'da LiPF_6 tuzlarıyla hazırlanan jel polimer elektrolitlerin molar değişimli ile elde edilen Xrd eğrileri sunulmuştur.



Şekil 6.7. LiClO_4 tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin XRD paternleri



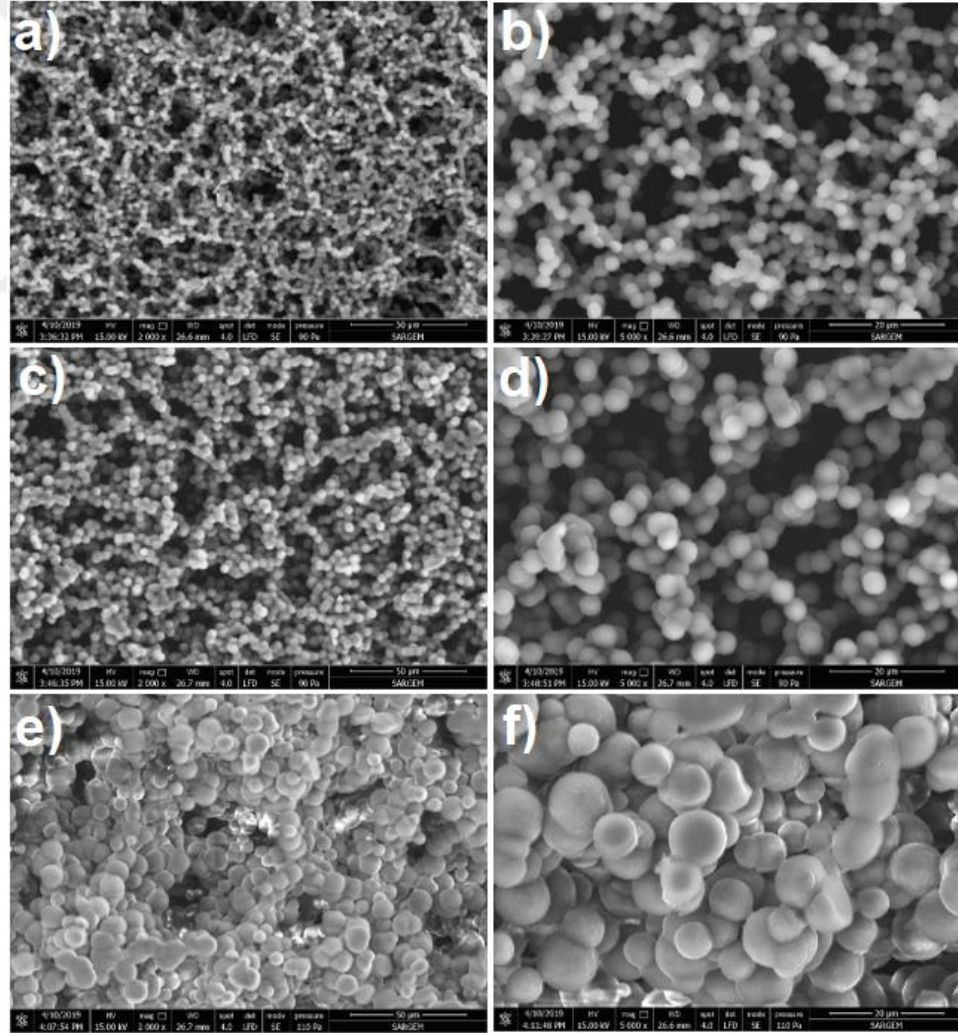
Şekil 6.8. LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin Xrd eğrileri



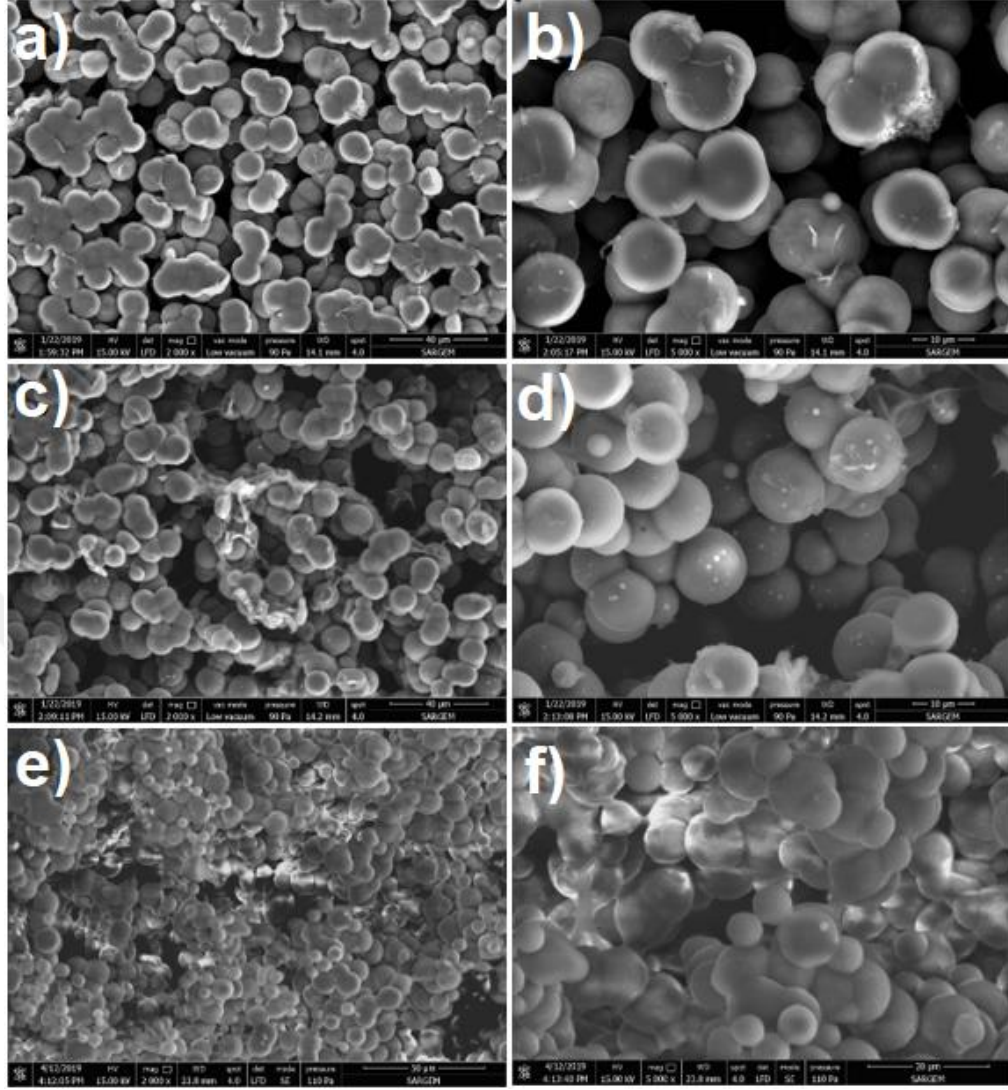
Şekil 6.9. LiPF₆ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin Xrd eğrileri

Tuz konsantrasyonu ve tuz değişimi ile Xrd analizinden elde edilen sonuçlarda belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir. PVDF-HFP GPE'nin yarı kristalin formda (100), (020), (110) ve (021) düzlemlerini gösteren $2\theta = 18,4^\circ$, 20° , $26,7^\circ$ ve 38° 'de belirgin pikleri tespit edilmiştir[215,216]. Tuzların varlığı bağlanmaların türünü FTIR spektroskopisi yöntemi ile ortaya koyulmuştur.

Tuz ve tuz konsantrasyonundaki değişimin jel polimer elektrolitlerin yüzey morfolojisine ve tane yapısına etkisini incelemek amacıyla FESEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.10.'da LiClO_4 , Şekil 6.11.'de LiTFSI ve Şekil 6.12.'de LiPF_6 tuzlarıyla hazırlanan jel polimer elektrolitlerin farklı molar oranlarda ve farklı büyütmelerde FESEM görüntüleri sunulmuştur.



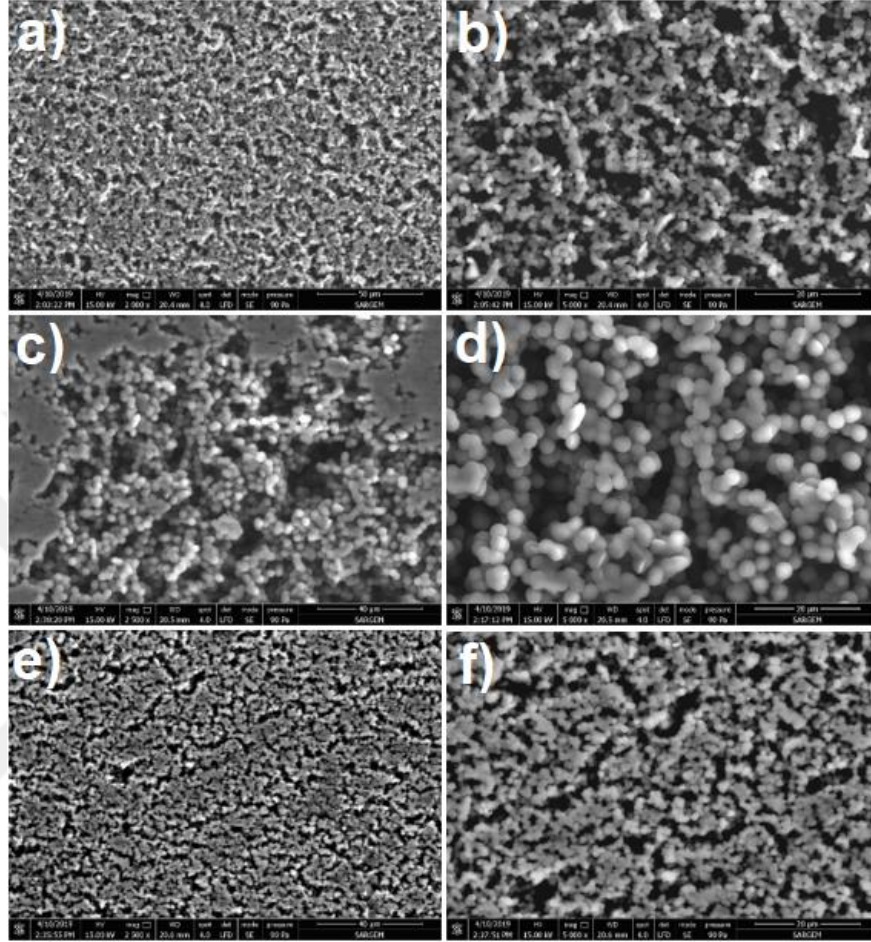
Şekil 6.10. (a-b) 1M (c-d) 1.5M (e-f) 2M LiClO_4 tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri



Şekil 6.11. (a-b) 1M (c-d) 1.5M (e-f) 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri

Polimer Jel elektrolitin tane morfolojisi ve yapıdaki gözenek boyutların etkisi önceki bölümlerde detaylı olarak açıklanmıştır. Tane boyutu büyük ve poroz yapıya sahip olan polimer jel elektrolitlerin yüksek pil çevrim kararlılığı ve yüksek iyonik iletkenliklere sahip olduğu raporlanmıştır. Bu durum, polimerdeki geniş boşlukların iyon difüzyonuna daha elverişli olduğu ve iyon difüzyonu için aktivasyon bariyerini düşürdüğü yorumunu desteklemektedir. LiClO_4 ve LiTFSI tuzları ile hazırlanan polimer jel elektrolitler 11-13 μm tane boyutuna sahip olup benzer morfolojide

oldukları görülmektedir. Şekil 6.12.'de LiPF_6 tuzu ile hazırlanan polimer jel elektrolitlerin FESEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 6.12. (a-b) 1M (c-d) 1.5M (e-f) 2M LiPF_6 tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri

LiClO_4 ve LiTFSI tuzları ile hazırlanan polimer jel elektrolitlerin tane morfolojisiyle benzerlik gösteren LiPF_6 / PVDF-HFP GPE'leri 6-8 μm tane boyutuna sahip olup poroz yapıdadır. FESEM görüntüleri tüm GPE'lerin gözenekli doğasını ortaya koymakla berabe lityum tuzlarının homojen dağılımını göstermektedir.

FTIR spektroskopisi polimer elektrolitlerde bulunan kovalent bağlanmaların türünü ve hangi elementler arasında olduğunu belirlemede güçlü bir araç olarak

kullanılmaktadır. PVDF-HFP kopolimeri ile hazırlanmış polimer elektrolitlerin titreşim bantlarının spektral atanması Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Farklı lityum tuz konsantrasyonlarıyla hazırlanan PVDF-HFP jel poimer elektrolitlerin spektral atamaları.

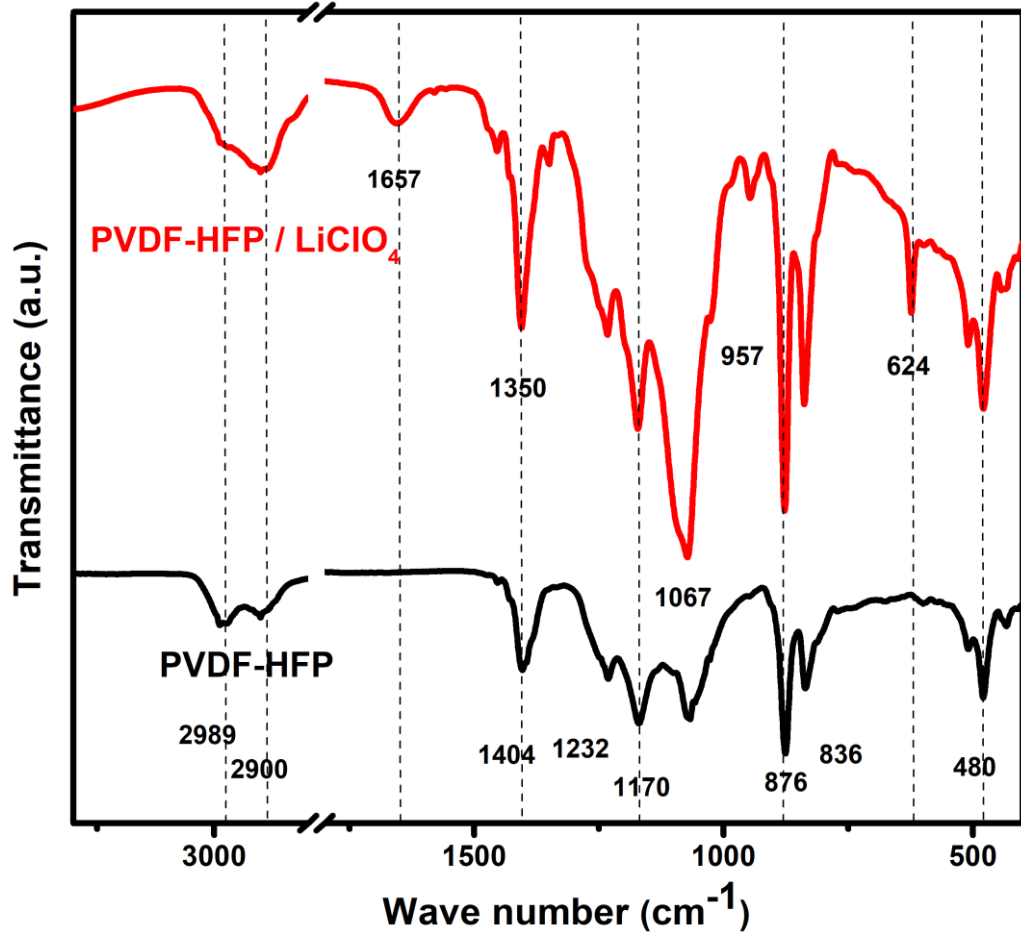
IR pik	Wavenumbers (cm ⁻¹) ^a				Assignments ^b	Ref.
	PVDF-HFP	PVDF-HFP LiClO ₄ (2M)	PVDF-HFP LiTFSI (2M)	PVDF-HFP LiPF ₆ (2M)		
1	432	443	-	432	t(CH ₂)	[218]
2	480	480	-	481	δ _{op} (CH ₂), δ _{ip} (CF ₂), δ _{ip} (CH ₂), t(CH ₂), δ _{ip} (ClO ₄ ⁻)	[218,219]
3	513	510	-	510	δ _{ip} (CF ₂)	[218]
				558	δ _{ip} (PF ₂)	[220]
	-	-	571	-	δ _{op} (CF ₃)	[221,222]
4	600	600	601	600	δ _{op} (CF ₂)	[223]
	-	-	616	-	δ _{op} (CF ₃)	[222]
5	-	624	-	-	δ _{ip} (ClO ₄ ⁻)	[219]
	-	-	654	-	δ _{ip} (S-N-S), δ _{op} (S-N-S)	[222]
	-	-	740	-	S-N stretching mode	[221,224]
				741	δ _{ip} (PF ₂)	[220]
	-	-	762	-	CF ₃ symmetric bending mode	[221]
				774	v _s (PF ₂)	[220]
6	836	839	837	837	δ _{ip} (CH ₂), v _a (CF ₂)	[218,225]
7	876	878	877	876	v _s (CF ₂), δ _{op} (CH ₂)	[218,227]
8	-	957	948	948	v _s (ClO ₄ ⁻), v _s (CO)	[219,221,227]
9	1067	1072	1064	1073	v _a (CC), δ _{op} (CH ₂), δ _{op} (CF ₂), C-O-C stretch	[218,226,227]
	-	-	1098	-	Asymmetric S-N-S stretching mode of LiTFSI	[221]
	-	-	1135	-	C-SO ₂ -N bonding mode	[228]
10	1170	1172	1173	1171	δ _{ip} (CCC), v _s (CF ₂), v _s (CC)	[218]
	-	-	1193	-	Asymmetric stretching mode of CF ₃ of LiTFSI	[221]
11	1232	1233	1231	1232	v _a (CF ₂), δ _{ip} (CF ₂), δ _{op} (CH ₂), v _s (CC), δ _{ip} (CCC)	[229]
	-	-	1333	-	C-SO ₂ -N bonding mode of LiTFSI	[221]
12	-	1350	-	-	V _a (ClO ₄ ⁻), δ _{ip} (CH ₂)	[219,226]
				1350	δ _{ip} (CH ₂)	[226]
	-	-	1352	-	Asymmetric SO ₂ stretching mode of LiTFSI, δ _{ip} (CH ₂)	[221,226]
13	1404	1406	1406	1406	δ _{ip} (-CH ₂), v _a (CH)	[230]
14	1453	1454	1454	1454	δ _{ip} (CH ₂)	[231]
15	-	1657	1667	1667	δ _{ip} (H ₂ O), δ _{op} (H ₂ O)	[219,232]
	-	-	2876	-	S-CF ₃ bonding mode of LiTFSI	[221]
16	2900	2901	2901	2901	V _s (CH ₂)	[233]
17	2989	2972	2972	2972	V _a (CH ₂)	[233,234]
18	-	3476	3475	3455	overtone δ _{ip} (H ₂ O) and δ _{op} (H ₂ O)	[219]
19	3672	3670	3676	3649	V _a (CN) and overtone C=O vibration of solvents	[235]

^a Tahmini belirsizlik = ± 2 cm⁻¹

^b v_s = simetrik germe, v_a = antisimetrik germe δ_{ip} = düzlemde (makaslama, sallanma) bükme, δ_{op} = düzlem dışı (sallanma) bükme, t = burulma.

PVDF-HFP spektrumunda bulunan 480, 836, 876, 1067, 1170, 1232, 1404, 2900 ve 2989 cm^{-1} dalgasayısındaki pikler kopolimerin karakteristik pikleridir [218,219]. 1067 ve 836 cm^{-1} dalga boylarında ortaya çıkan titreşim frekansları, bir amorf ve iki kristalin olmak üzere 3 boyutlu halka dizilişinin karakteristik pikleridir [218,227,229]. Membran hazırlanırken kullanılan çözücülerden yapıda kalmış olanların meydana getirdiği C-N ve C-O bağlarının asimetrik ve armonik (overtone) titreşimleri 3672 cm^{-1} dalga sayısında görece zayıf ve orta genişlikte bir pik meydana getirmiştir [235].

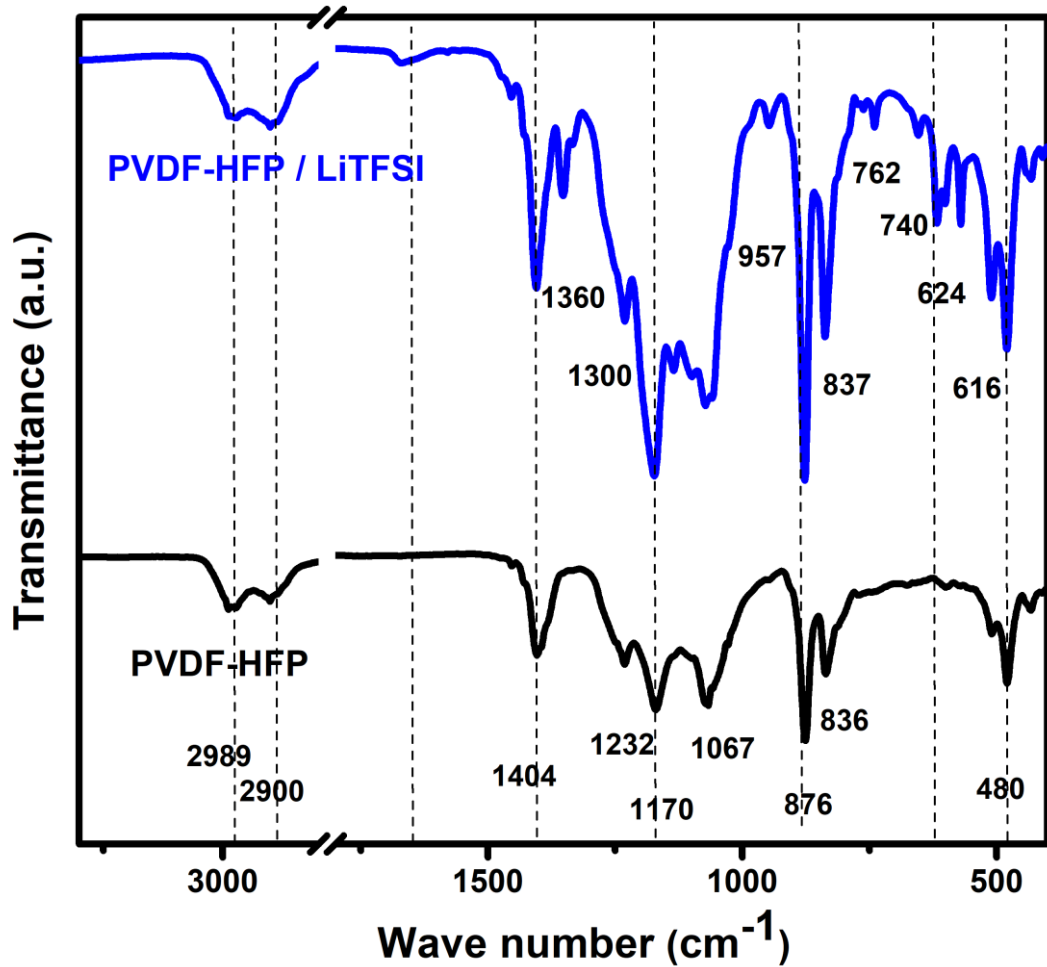
PVDF-HFP-LiClO₄ FTIR spektrası Şekil 6.13.'te, bu spektradaki pikleri oluşturan bağ titreşimleri Tablo 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.13. PVDF-HFP ve PVDF-HFP-LiClO₄'ün FTIR spektrumu

PVDF-HFP-LiClO₄ ile hazırlanmış esnek polimer elektrolitin spektrumu PVDF-HFP polimer elektrolit ile karşılaştırıldığında 624, 957, 1350, 1657 ve 3476 cm⁻¹ pikleri polimer elektrolitin içinde LiClO₄ iyonlarının varlığını göstermektedir [219,236,237]. Aynı zamanda iki spektrum karşılaştırıldığında bazı piklerin genişlemesi ve kayması polimer-tuz etkileşiminin meydana geldiğinin bir diğer göstergesidir.

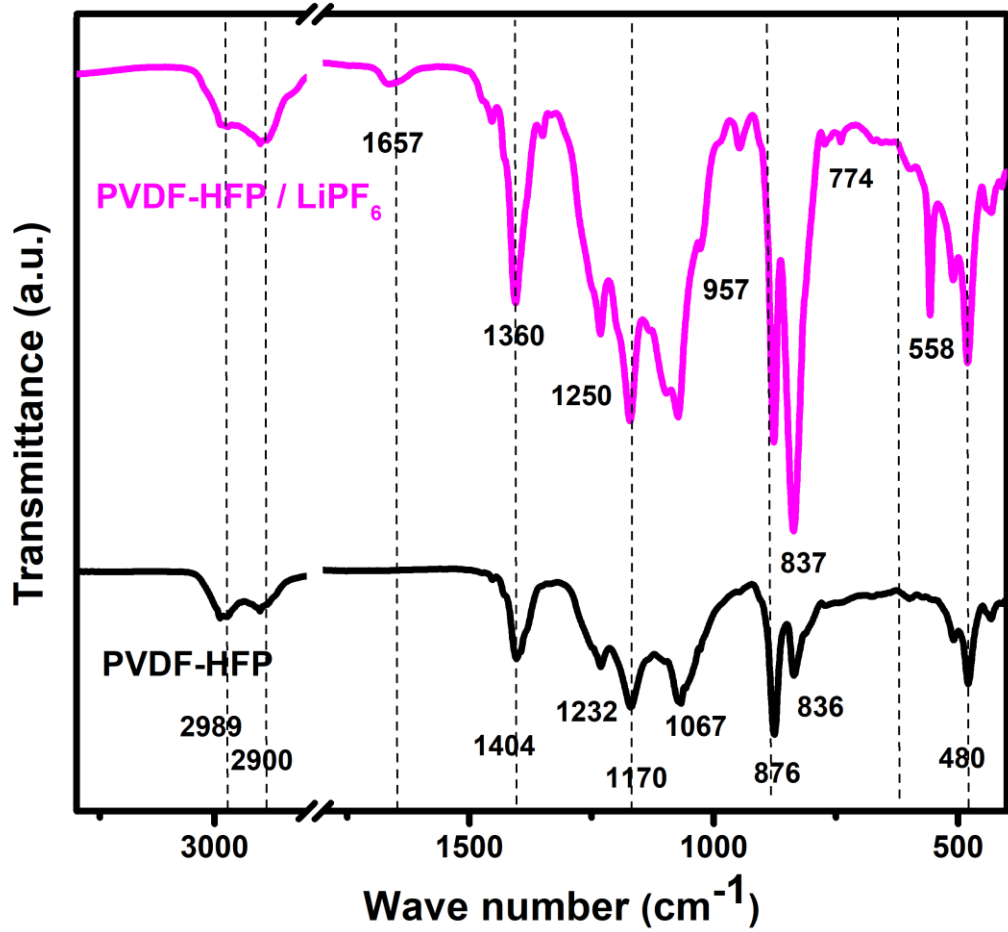
Şekil 6.14.'te PVDF-HFP-LiTFSI FTIR spektrası, bu spektradaki pikleri oluşturan bağ titreşimleri Tablo 6.1.'de verilmiştir.



Şekil 6.14. PVDF-HFP ve PVDF-HFP-LiTFSI'nin FTIR spektrumu

PVDF-HFP-LiTFSI FTIR spektrasında 1667 cm^{-1} pikinin PVDF-HFP-LiClO₄ spektrasındaki gibi bulunması tuz molekülündeki kükürt atomlarına çift bağlı oksijen atomlarının hidrojen bağı yaptığını göstermektedir [232]. $1300\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ aralığında LiTFSI tuzu iki karakteristik yanyana pik verir [221]. Bunlardan meydana gelen 1333 cm^{-1} piki C-SO₂-N bağı grubundan, 1353 cm^{-1} piki ise SO₂ asimetrik titreşimi sebebi ile oluşmuştur [226]. C-SO₂-N bağı grubunun bir başka titreşim modu da 1135 cm^{-1} bölgesindedir. Ayrıca yeni oluşan 762 , 740 ve 616 cm^{-1} dalgasayılarında yeni oluşan pikler de polimer elektrolit yapısında LiTFSI tuzunun varlığının göstergesidir.

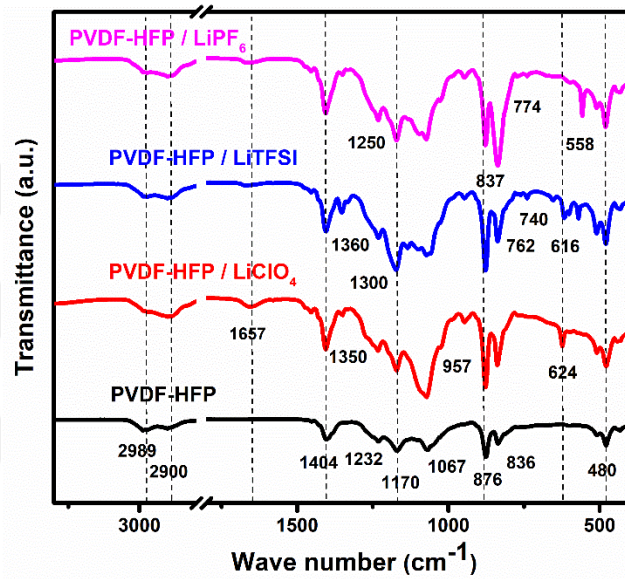
Şekil 6.15.'te PVDF-HFP-LiPF₆'de FTIR spektrumu verilmiştir. Bu spektradaki pikleri oluşturan bağı titreşimleri Tablo 6.1.'de listelenmiştir.



Şekil 6.15. PVDF-HFP ve PVDF-HFP-LiPF₆'nin FTIR spektrumu

LiPF₆ infrared spektrumunda 558, 774, 837 ve 1250 cm⁻¹ piklerini verir [220,225]. Bu piklerden bazıları polimer kompozit üzerinde diğer pikler ile kombine olduğundan görülmemektedir. P–F bağlarının titreşiminden kaynaklanan 558, 774 ve şiddeti önemli ölçüde artan 837 cm⁻¹ piklerini spektrada gözlemlenebilmesi LiPF₆ tuzunun başarılı bir şekilde polimer elektrolitte bulunduğunu göstermektedir.

PVDF-HFP-LiClO₄, PVDF-HFP-LiTFSI ve PVDF-HFP-LiPF₆ elektrolitlerinin belirgin FTIR spektraları Şekil 6.16.'da verilmiştir



Şekil 6.16. PVDF-HFP-LiClO₄, PVDF-HFP-LiTFSI ve PVDF-HFP-LiPF₆ elektrolitlerinin FTIR spektraları

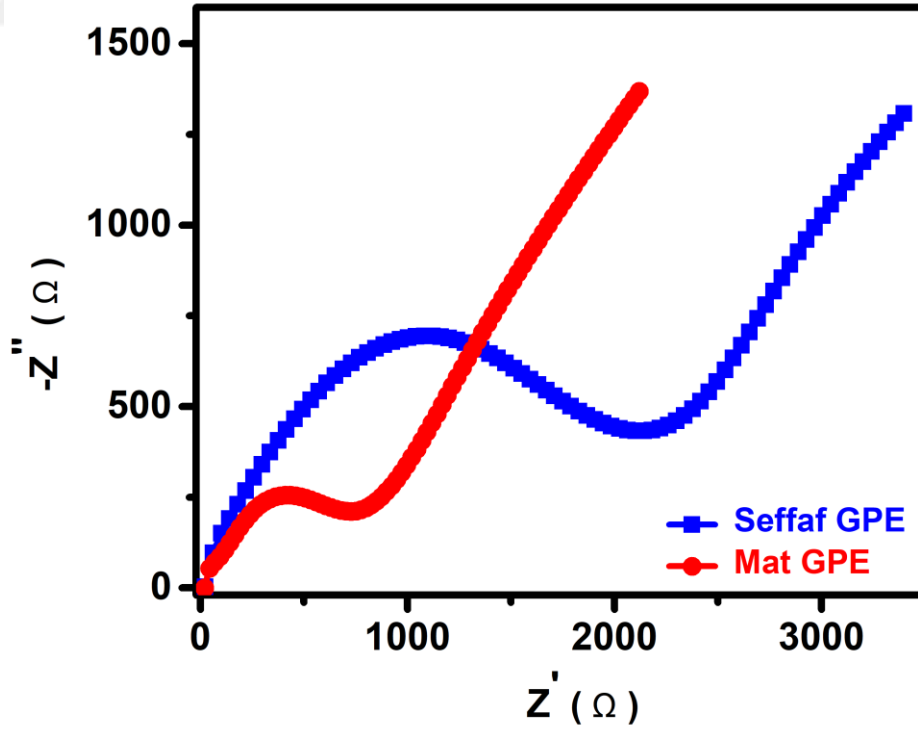
PVDF-HFP-LiClO₄, PVDF-HFP-LiTFSI ve PVDF-HFP-LiPF₆ elektrolitlerinin spektralarında sırası ile yeni oluşan 957, 948 ve 948 cm⁻¹ pikleri C-O simetrik titreşimlerinden kaynaklandığından polimer zinciri ile lityum tuzunun etkileşime girdiği söylenebilir [221]. Aynı zamanda bu pikler ile birlikte, C–O–C bağlarının esneme titreşimini karakterize eden 1100 cm⁻¹ dolaylarındaki diğer titreşimler ile kombine olan pikler ve CH₂ bağlarının düzlemindeki birlikte sallanmasından (rocking) kaynaklanan 1350 cm⁻¹ dolaylarındaki pikler her bir tuz çözeltisinde bulunmaktadır. Bunun sebebi kullanılan lityum tuzlarından değişen konsantrasyonlarda çözelti hazırlanması sırasında TEGDME çözücüsü

kullanılmasından ve bu çözücünün de doğal olarak kompozit yapısında bulunmasından kaynaklanmaktadır [226].

6.2. Polimer Elektrolitlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

6.2.1 Şeffaf, mat ve GDL üzerine kaplanmış eletrolitler

1 molar LiTFSI tuzu ilavesiyle hazırlanan t-GPE ve o-GP'nin tane yapısındaki farklılık FESEM görüntüleri ile önceki bölümlerde ortaya koyulmuştur. FESEM görüntülerinde mat olan yapının daha büyük taneli ve poroz yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun, lityum tuzu depolama kapasitesini ve iyonik iletkenliği doğrudan etkileyeceği düşünülmüştür. Küçük PVDF-HFP partiküllerinden oluşan t-GPE'nin, küçük tanelerinin Li^+ difüzyonuna karşı yüzeyin bariyer oluşturacağı ve dolayısı ile düşük iyonik iletkenlik değerine sahip olacağı düşünülmüştür. İyonik iletkenlik değerlerini belirlemek amacıyla EIS ölçümleri alınmıştır. Şekil 6.17.'de 1M LiTFSI tuzu ile hazırlana t-GPE ve o-GPE'nin empedans ölçümleri sunulmuştur.

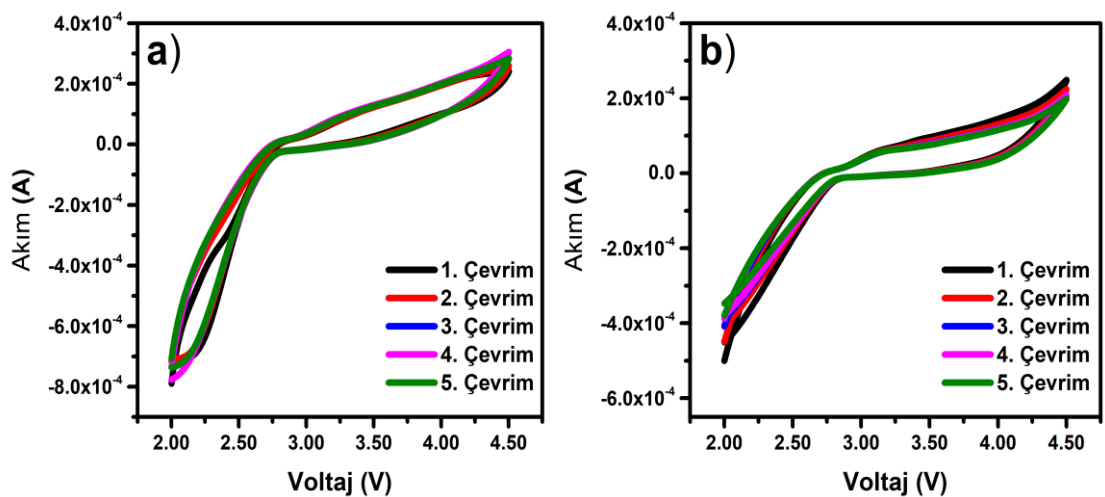


Şekil 6.17. 1M, 1.5M ve 2M LiClO₄ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri

T-GPE ve o-GPE'nin iyonik iletkenliği, Li / GPE / Li simetrik hücrelerde ölçülmüştür. Hazırlanan GPE'lerin toplam iyonik iletkenliği, x ekseninin lineer sivri uç ile kesişmesi ile saptanmış ve t-GPE ve o-GPE için sırasıyla $1.18 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ ve $2.75 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Jel polimer elektrolitlerde iyonik iletkenlik, polimer zincirlerinin hareketi ve hareketliliği ile gerçekleştirilir, bu nedenle amorf bölgelerde, bazı seramik kristal yapıları (yani NASICON, Garnet, tiyo-LISICON vb.) oluşmadıkça daha hızlıdır [238,239]. Ayrıca şekilsiz yapılar, lityum iyonlarının difüzyonu için daha geniş alan sağlar ve polimer zincirleri arasındaki daha büyük boşluklar nedeniyle daha fazla lityum tuzuna ev sahipliği yapması beklenir [240]. Sonuç olarak o-GPE'nin gözenekli yapısı ve polimer tanelerinin iyi etkileşimi, kolay iyon taşınmasını ve düşük iyonik iletkenliği sağlamıştır.

t-GPE ve o-GPE için çevrimsel voltametri testi gerçekleştirilerek, kimyasal reaksiyon türlerini, redoks çiftlerinin dönüşümlü veya dönüşümsüz davranışını, reaksiyon mekanizmaları ve oluşum potansiyelleri araştırılmıştır.

Şekil 6.18.'de hem t-GPE hem de o-GPE ile birleştirilen hücreler için CV analizi sonuçları verilmiştir.



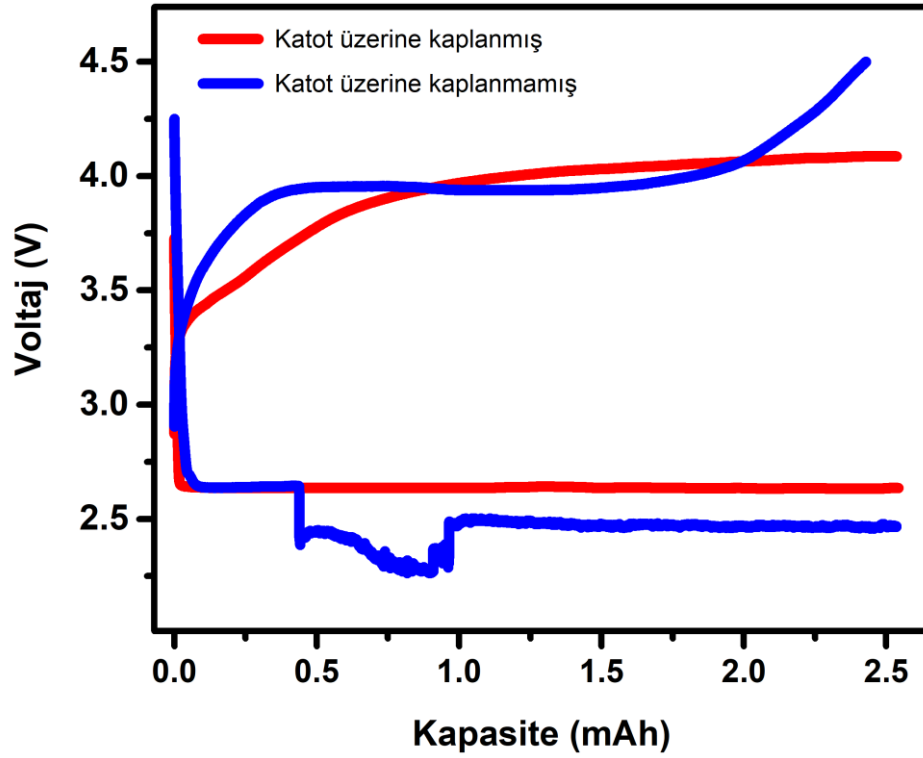
Şekil 6.18. (a) mat (b) Şeffaf jel polimer elektrolitlerin CV eğrileri

Gözlemlendiği gibi, redoks pikleri ve akımları, muhtemelen katottaki yük transferini arttıran elektrolitten hızlı iyon transferi nedeniyle o-GPE'nin kullanıldığı hücrede daha yüksektir.

Farklı lityum tuzları ve konsantrasyonlarına sahip GPE'lerin elektrokimyasal şarj/deşarj durumunu test etmek için Li / GPE / GDL hücreleri oluşturuldu. Çevrim testleri, 10 saat zaman limitli galvanostatik şarj/deşarj analiziyle gerçekleştirildi. İlk çevrimlerde, Şekil 6.18.'de gösterildiği gibi yaklaşık 2.5V'dadeşarj sırasında ani voltaj kayıpları elde edildi. Voltaj düşüşü, şarjdeşarj sırasında GDL katodu ve GPE'ler arasındaki arayüz teması kaybına bağlandı, benzer bulgular önceki çalışmada da rapor edilmiştir [241].

Katı sistemlerin tıkanıklıklarından biri olan elektrolit / elektrot teması problemini önlemek amacıyla; GDL üzerine, GPE kaplanarak (GDL@GPE) temas problemini ve dolayısı ile voltaj kayıplarını önlemek hedeflenmiştir. Kaplama işlemini GPE solisyon halindeyken doğrudan GDL yüzeyine dökerek gerçekleştirdik. Önceki bölümlerde; (Şekil 6.2.'de) GDL@GPE'nin dizital görüntüleri ve (Şekil 6.6.'da) GDL@GPE' in yüzey ve kesit FESEM görüntüleri sunulmuştur.

Gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde, jel polimer elektrolitin GDL katot üzerine kaplanmasıyla elektrolit / elektrot temasının arttırıldığı vedeşarjda voltaj kayıplarını azalttığı testpit edilmiştir. Şekil 6.19.'da GDL üzerine kaplanmış GPE ve kaplanmamış GPE'nin golvanastatik ilk şarj/deşarj eğrileri sunulmuştur



Şekil 6.19. GDL üzerine kaplanmış GPE ve kaplanmamış GPE'nin galvanostatik ilk şarj/deşarj eğrileri

Sonuçlar doğrultusunda, bu tez çalışmasında gerçekleştirilen Galvanostatik şarj/deşarj testleri ve çevrimsel voltmetri testlerinin GDL üzerine kaplanmış jel polimer elektrolitler kullanılarak gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

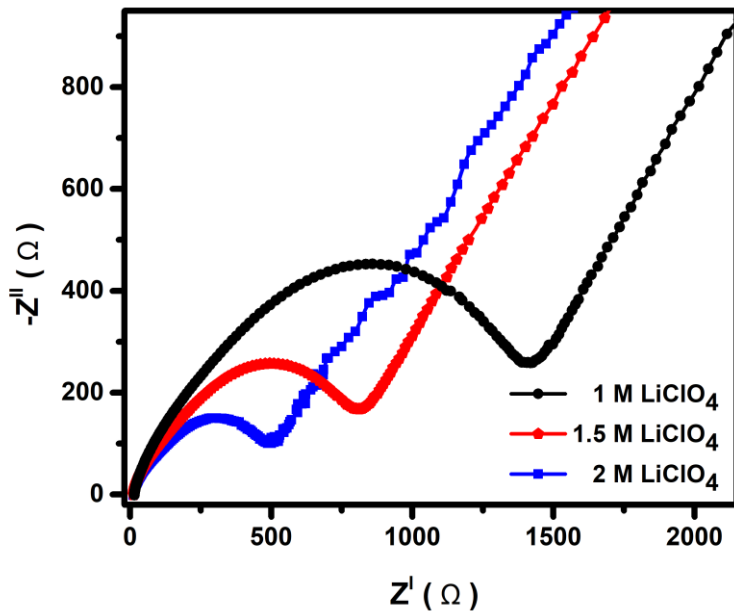
6.2.2 Tuz ve tuz konsantrasyonunun etkisi

Bu tez çalışması kapsamında TEGDME içerisinde LiClO_4 , LiTFSI ve LiPF_6 tuzları 1,1.5 ve 2 molar oranlarda çözündürülerek PVDF-HFP makrisi içerisinde jel polimer elektrolitler hazırlanmıştır. Tez çalışması kapsamında üç farklı tuzun üç farklı konsantrasyondaki etkisi toplam dokuz farklı numunede araştırılmıştır. Fiziksel karakterizasyonları önceki bölümlerde araştırılan dokuz numunenin, bu bölümde iyonik iletkenlikleri, elektrokimyasal kararlılıkları ve çevrim kararlılıkları incelenmiştir. Serbest iyonların sayısı ve optimum tuz konsantrasyonunun önemi bilindiğinden bu durum; LiClO_4 , LiTFSI ve LiPF_6 tuzları için farklı konsantrasyonlarda araştırılmıştır.

Farklı lityum tuzlarına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerlerini tesbit etmek için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizi gerçekleştirildi. EIS ölçümleri, 0.1Hz- 1.0MHz arasında 10 mV AC akımda Li / GPE / Li simetrik hücrelerde gerçekleştirildi. İyonik iletkenlik değerleri, denklem 6.1.'den hesaplandı; σ , d, SA ve R ile sırasıyla iletkenlik (S/cm), GPE'nin kalınlığını (cm), GPE'nin yüzey alanını (cm²) ve direnç (ohm) ile ifade edilmiştir [242].

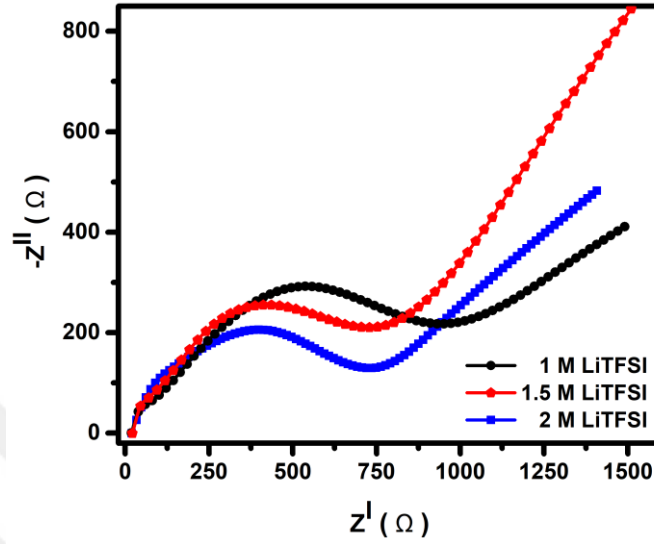
$$\sigma = \left(\frac{1}{R}\right) \frac{d}{SA} \quad (6.1)$$

Direnç değeri, empedans verisinde lineer eğrinin interpolasyonunda x eksenini kestiği değer ile belirlenmiş olup, GPE'lerin iyonik iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Şekil 6.20.'de 1M, 1.5M ve 2M LiClO₄ tuzu içeren GPE'lerin EIS eğrileri verilmiştir.



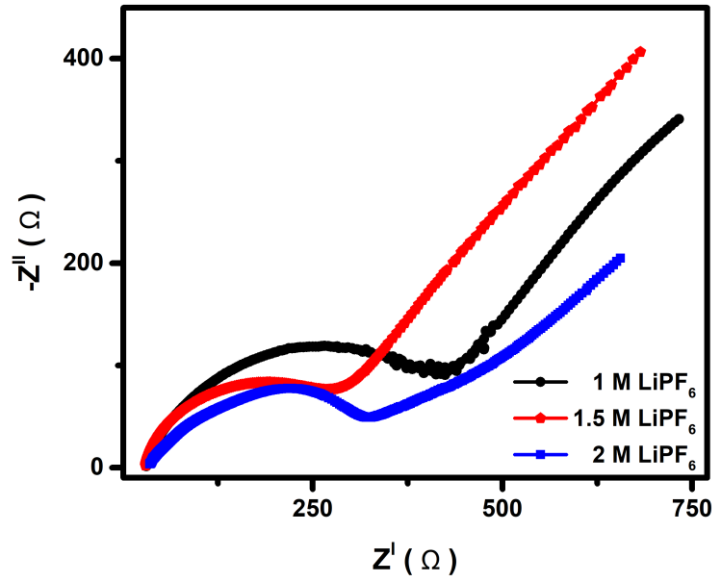
Şekil 6.20. 1M, 1.5M ve 2M LiClO₄ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri

LiClO_4 tuzu ile hazırlan GPE'lerde en yüksek iyonik iletkenlik değeri 2M LiClO_4 içeren jel polimer elektrolitte $5.4588 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Şekil 6.21.'de 1M,1.5M ve 2M LiTFSI tuzu içeren GPE'lerin EIS eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.21. 1M,1.5M ve 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri

LiTFSI tuzu ile hazırlan GPE'lerde en yüksek iyonik iletkenlik değeri 2M LiTFSI içeren jel polimer elektrolitte $3.3555 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Şekil 6.22.'de 1M,1.5M ve 2M LiPF_6 tuzu içeren GPE'lerin EIS eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.22. 1M,1.5M ve 2M LiPF_6 tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri

LiPF₆ tuzu ile hazırlan GPE'lerde en yüksek iyonik iletkenlik değeri 2M LiPF₆ içeren jel polimer elektrolitte $9.4435 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Lityum tuzu tipine bakılmaksızın, 2M konsantrasyonlarında en yüksek iyonik iletkenlik değerleri elde edilmiştir.

'Space-charge' kavramı dağılmamış yüklerin bir alan üzerinde bir yük sürekliliği oluşturması ve buna bağlı olarak katıda kalan yüklü moleküllerin bir boşluk oluşturmasıdır. Yüksek lityum tuzu konsantrasyonunun, 'space-charge' etkisine bağlı olarak iyonik iletkenliği azalttığı bildirilmektedir [243]. Ancak, 2M konsantrasyonuna kadar iyonik iletkenlikte herhangi bir azalma gözlemlenmemiştir. Bu durum, muhtemelen sıvı elektrolitlerin katkısı ile 'space-charge' etkisini önleyen GPE'le homojen karışmasından kaynaklanmaktadır.

Lityum tuzları arasında, LiPF₆ katkılı GPE'lerin, tüm molar konsantrasyonlarda en iyi iyonik iletkenliği sağladığı bulunmuştur. Hesaplamalara göre, en iyi iyonik iletkenlik değerleri PVDF-HFP / 2M LiPF₆ GPE'de $9.44 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Tüm konsantrasyonlar için iyonik iletkenlik değerleri Tablo 6.2.'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Farklı lityum tuz konsantrasyonlarıyla hazırlanan GPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri

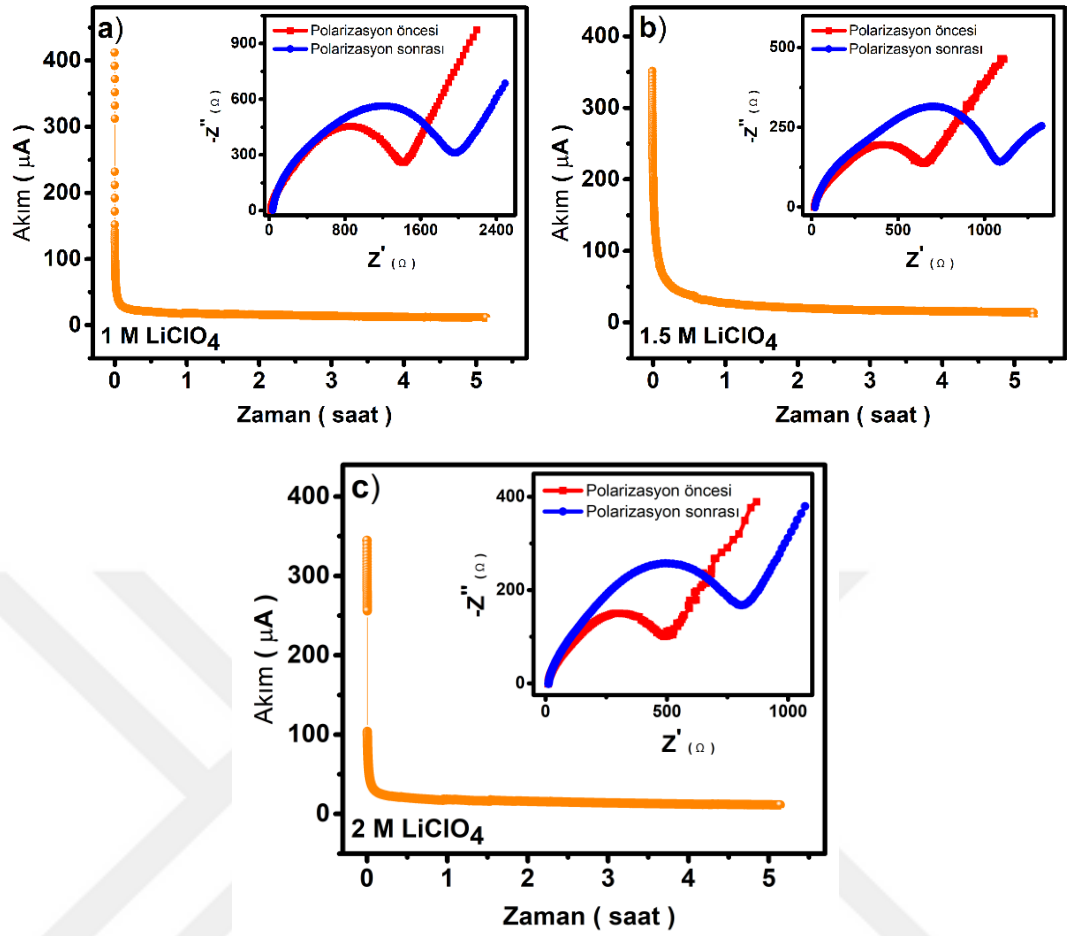
Salt	Molarity	R_0 / Ω	σ
LiClO ₄	1M	1314	1.7033×10^{-5}
	1.5M	704	3.1791×10^{-5}
	2M	410	5.4588×10^{-5}
LiTFSI	1M	815	2.7462×10^{-5}
	1.5M	694	3.2250×10^{-5}
	2M	677	3.3555×10^{-5}
LiPF ₆	1M	352	6.3583×10^{-5}
	1.5M	268	8.3512×10^{-5}
	2M	237	9.4435×10^{-5}

Farklı lityum tuzu konsantrasyonlarına sahip GPE'lerin iyonik iletkenliklerindeki artış, GPE matrisinde artan sayıda ayrılmış lityum iyonuna bağlanmıştır. Aynı konsantrasyon aralığında, sistemlerin iyonik iletkenliği $\text{LiPF}_6 > \text{LiTFSI} > \text{LiClO}_4$ olarak sıralanmıştır. Genel olarak, lityum tuzlarının iyonik iletkenliği baskın olarak viskoziteyi sabit tutan ayrışma derecesi ve anyon boyutu ile kontrol edilmektedir. LiTFSI tuzu en kolay ayrışan sistem olarak rapor edilmesine rağmen [150], daha büyük anyon boyutu, büyük / ağır iyonların yavaş hareketine bağlı olarak iyonik iletkenliği engellemiştir. Aynı şekilde, LiPF_6 'nın en yüksek iyonik iletkenliği, ayrıldıktan sonra en küçük anyon boyutunun varlığına atfedilmiştir.

GPE'lerin iyonik iletkenliğinde bir diğer önemli parametre olan lityum-iyon aktarım sayısı (t_{Li^+}) chronoamperometry testi ile belirlenmektedir. DC polarizasyon tekniği olan chronoamperometry testinde simetrik Li / GPE / Li hücrelerde [244-247] farklı lityum tuzlarına sahip GPE'lerin lityum-iyon aktarım sayısı (t_{Li^+}) hesaplanmıştır. EIS ölçümleri polarizasyondan önce ve sonra yapılmış ve lityum iyon aktarma sayısı (t_{Li^+}) aşağıda verilen Bruce-Vincent-Evans denklemi ile hesaplanmıştır [248].

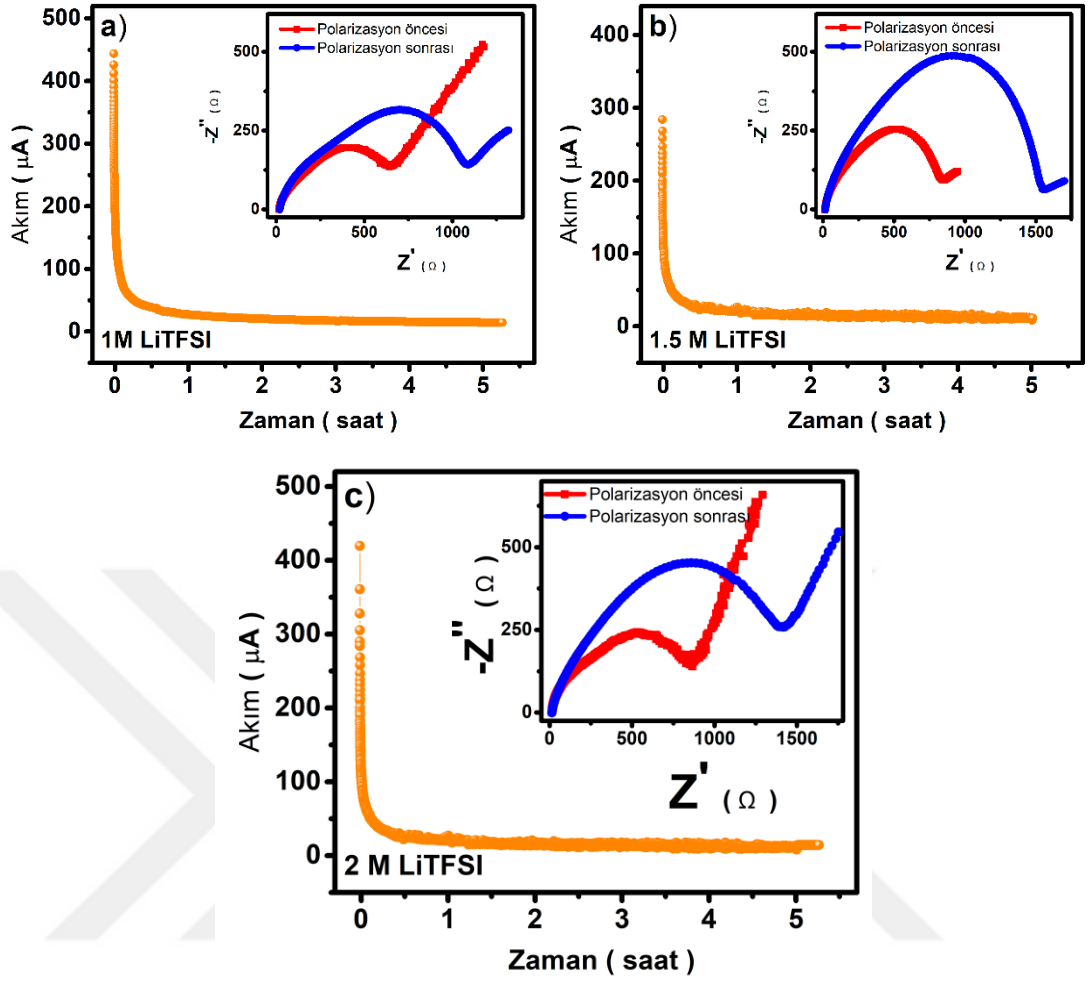
$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s(V - I_0 R_0)}{I_0(V - I_s R_s)} \quad (6.2)$$

Denklem 6.2.'de, I_0 ve I_s DC polarizasyon eğrisindeki başlangıç ve kararlı durum akımlarını gösterir ve R_0 ve R_s EIS ölçümü ile polarizasyondan önce ve sonra elde edilen arayüzey dirençleridir. Polarizasyon gerilimi 0.01V olarak ayarlanmış ve ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.23.'de 1M, 1.5M ve 2M LiClO_4 tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri verilmiştir.



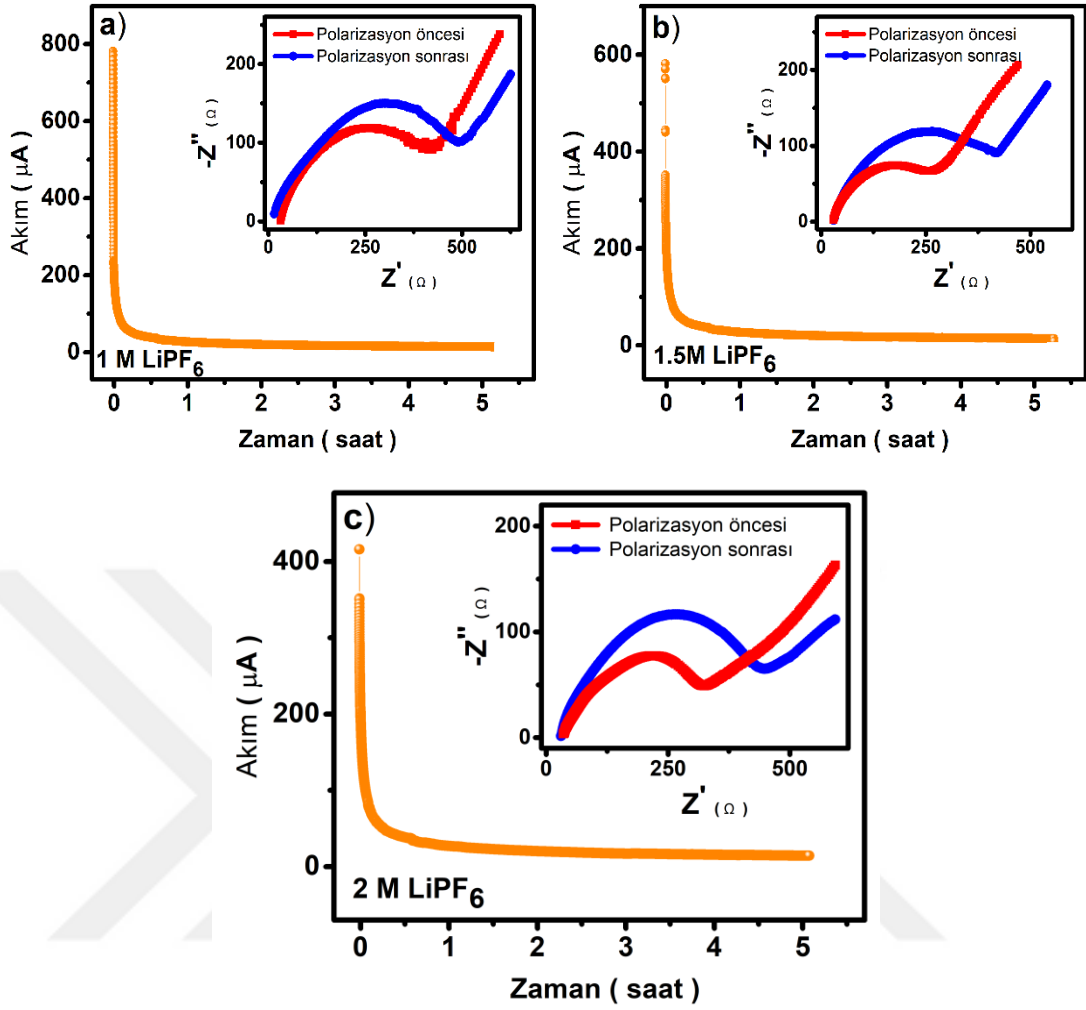
Şekil 6.23. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiClO_4 tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri

LiClO_4 tuzu ile hazırlanan GPE'lerde en yüksek lityum-iyon aktarım sayısı (t_{Li^+}) değeri 1M LiClO_4 içeren jel polimer elektrolitte 0.7228 olarak ölçülmüştür. Şekil 6.24.'de 1M, 1.5M ve 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.24. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri

LiTFSI tuzu ile hazırlan GPE'lerde en yüksek lityum-iyon aktarım sayısı (t_{Li^+}) değeri 1M LiTFSI içeren jel polimer elektrolitte 0.7044 olarak ölçülmüştür. Şekil 6.25.'de 1M, 1.5M ve 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.25. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiPF₆ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri

LiPF₆ tuzu ile hazırlan GPE'lerde en yüksek lityum-iyon aktarım sayısı (t_{Li^+}) değeri 1M LiPF₆ içeren jel polimer elektrolitte 0.7198 olarak ölçülmüştür. Lityum-hava pil sistemlerindeki elektrokimyasal reaksiyonlar için, sadece reaksiyonlarda yer alan katyonik bileşenler (Li^+), böylece lityum iyonlarının lityum tuzlarının toplam iletkenliğine katkısını gösteren lityum iyon aktarım sayısının ölçülmesi önemlidir. Lityum iyon aktarım sayısı hesaplamaları, tuz konsantrasyonuna bağlılığı olarak Tablo 6.3.'te verilmiştir.

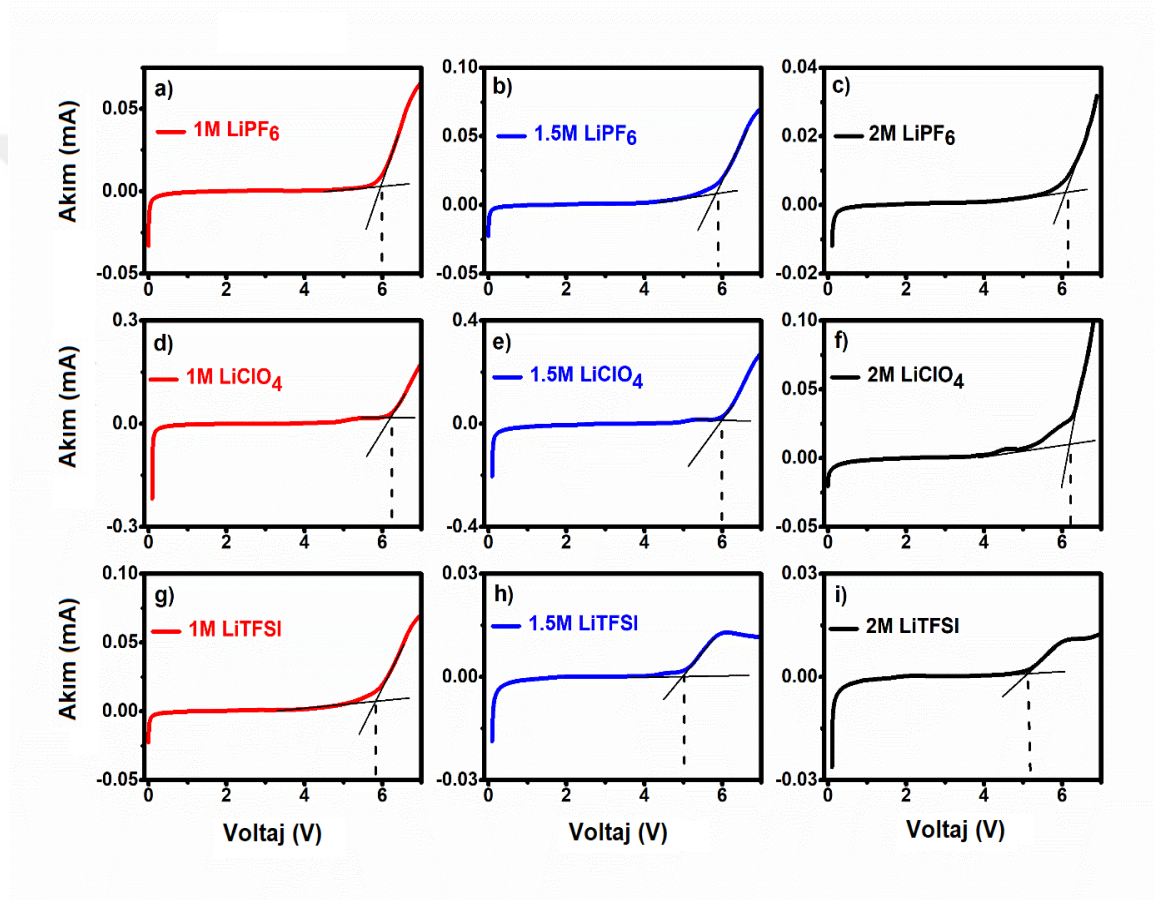
Tablo 6.3. Farklı lityum tuz konsantrasyonlarıyla hazırlanan GPE'lerin lityum iyon aktarım sayısının ölçümleri

Salt	Molarity	R_0/Ω	R_s/Ω	$I_o/\mu A$	$I_s/\mu A$	$\Delta V/mV$	t_{Li^+}
LiClO₄	1M	1314	1818	412	19.56	10	0.7228
	1.5M	704	984	351	28.41	10	0.7154
	2M	410	687	344	15.48	10	0.6686
LiTFSI	1M	815	1157	440	20.67	10	0.7044
	1.5M	694	1324	281	11.81	10	0.5997
	2M	677	1168	416	13.78	10	0.5796
LiPF₆	1M	352	489	789	35.71	10	0.7198
	1.5M	268	424	580	24.46	10	0.6321
	2M	237	388	415	44.17	10	0.6108

Lityum tuzları için hesaplanan lityum iyonu aktarım sayıları 1 molar LiClO₄, LiTFSI ve LiPF₆ için sırasıyla 0.7228, 0.7044 ve 0.7198'dir. Artan lityum iyon aktarım sayısı ayrışan yapı ile ilişkilidir. Anyon boyutu ve kütlesi açısından, [TFSI]⁻ [ClO₄]⁻ ve [PF₆]⁻'den daha büyük ve ağırdır. Bu durum, anyonların iyonik hareketini engelleyerek, böylece lityum iyonlarının toplam iyonik iletkenliğe daha çok katkıda bulunmasını sağlar. Bu bağlamda, [TFSI]⁻ > [ClO₄]⁻ > [PF₆]⁻ anyon boyutları nedeniyle artan lityum iyon aktarma sayısı LiTFSI > LiClO₄ > LiPF₆ sırasıyla elde edilmelidir.

Düşük lityum aktarım sayısının katotlar ve anotlar arasında iyon konsantrasyonu gradyanları oluşturma eğilimini arttırdığı ve böylece bataryanın iletkenlik ve çevrim ömrünün ciddi şekilde azalmasına neden olduğu bildirilmektedir [249].

Farklı tuzlara sahip GPE'lerin elektrokimyasal penceresini değerlendirmek için Lineer Tarama Voltametrisi (LSV) testleri gerçekleştirilmiştir. LSV testi, Li / GPE / SS hücresinde 0.1 mVs^{-1} tarama hızı da 0-7V arasında yapılmıştır. Farklı tuz ve konsantrasyona sahip GPE'lerin elektrokimyasal stabiliteleri, artan voltaj taramasına göre akımdaki değişiklik ile karakterize edildi. Şekil 6.26.'da (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiPF₆, (d) 1M (e) 1.5M (f) 2M LiClO₄ ve (g) 1M (h) 1.5M (j) 2M LiTFSI tuzu içeren GPE'lerin cronoamperometre eğrileri tverilmiştir.



Şekil 6.26. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiPF₆, (d) 1M (e) 1.5M (f) 2M LiClO₄ ve (g) 1M (h) 1.5M (j) 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin LSVeğrileri

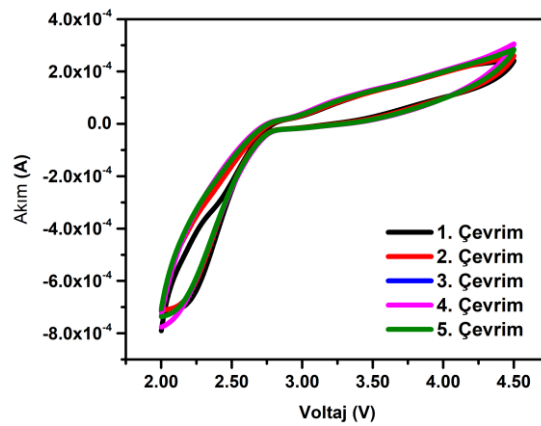
Farklı lityum tuzu ve konsantrasyonlarıyla hazırlanan GPE'lerin LSV ölçümleri Tablo 6.4.'te verilmiştir.

Tablo 6.4. Farklı lityum tuzu ve konsantrasyonlarıyla hazırlanan GPE'lerin LSV ölçümleri

Salt	Molarity	V
LiClO₄	1M	5.74
	1.5M	5.88
	2M	6.02
LiTFSI	1M	5.28
	1.5M	5.41
	2M	5.64
LiPF₆	1M	5.37
	1.5M	5.68
	2M	5.92

GPE'lerin elektrokimyasal stabilitesini temsil eden artan voltaja ilk akım yanıtının, lityum tuzlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu gözlenmektedir. Genel olarak, LiClO₄ tuzu içeren GPE'ler oksit esaslı katotların çalışma potansiyelinin çok üzerinde olan yaklaşık 6V'luk en büyük elektrokimyasal pencereye sahiptir. Aksine, LiTFSI tuzu, 1.5M ve 2M konsantrasyonlarında 5V'nin başlangıcında bozulmaya başlayan en dar elektrokimyasal pencereye sahiptir.

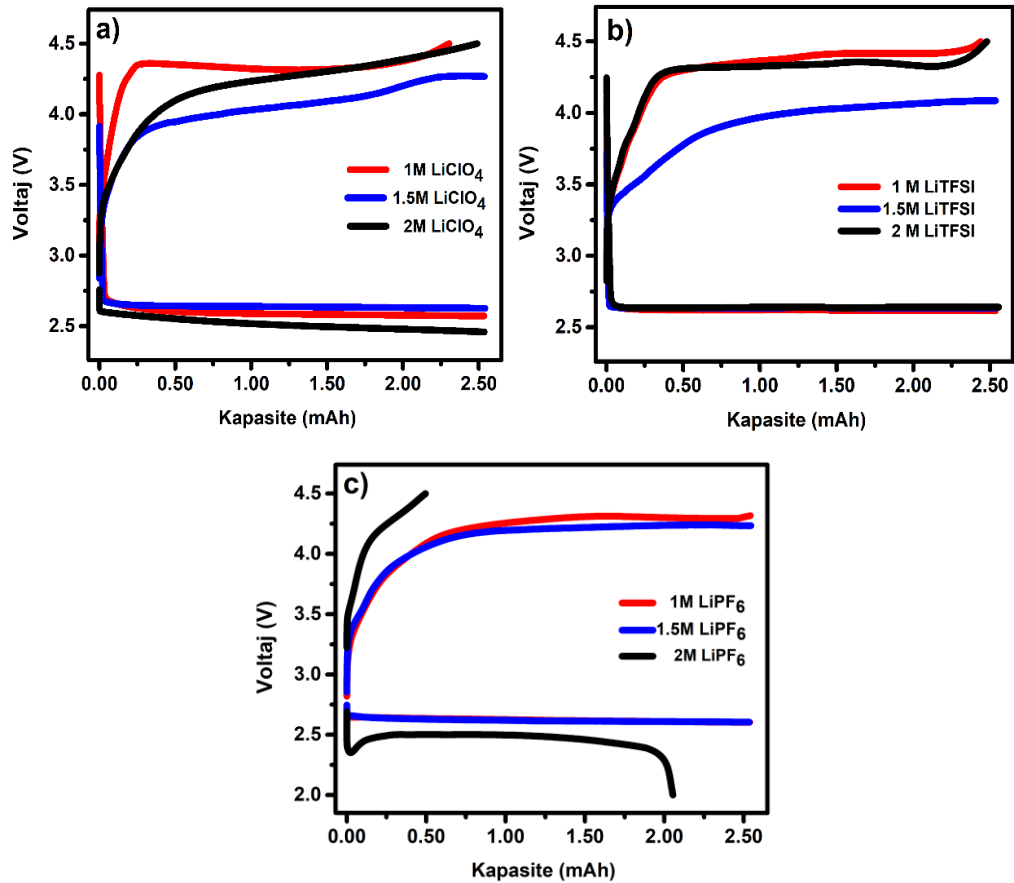
Tez çalışması kapsamında kullanılacak olan GDL katodun voltaj çalışma aralığı belirlemek için çevrimsel voltametri (CV) testleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.27.'de GDL@GPE'ye ait tipik CV eğrisi verilmiştir.



Şekil 6.27. GDL@GPE'ye ait tipik CV eğrisi

CV testleri 0.2 mVs^{-1} tarama hızıyla 2-4.5V arasında gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel voltametri analiziyle, anodik ve katodik reaksiyonları ve Li / GPE@GDL hücresine karşılık gelen voltajları 2-4.5V olarak belirlenmiş olup galvanostatik çevrim testleri bu voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir. CV eğrileri GPE'in tuz ve konsantrasyona bağlı olmadığından CV eğrilerinde belirgin bir fark bulunmamaktadır.

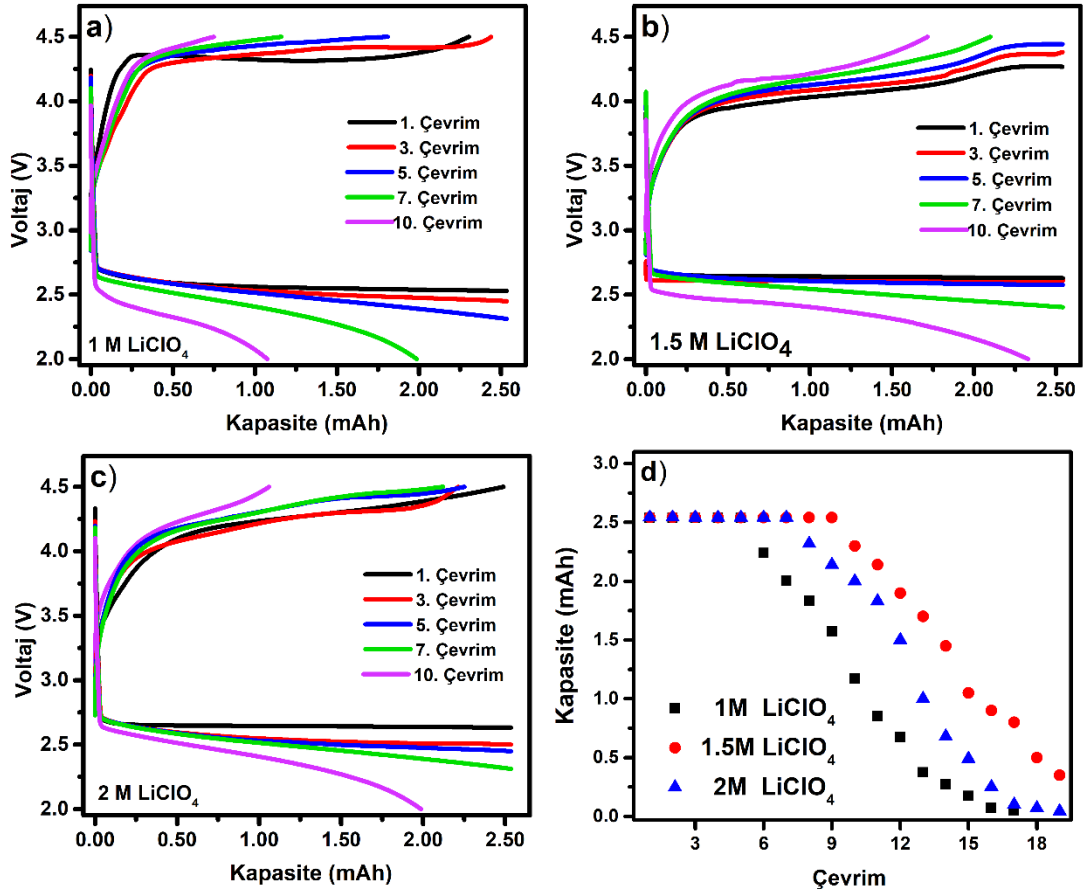
10 sa. zaman sınırlı galvanostatik şarj-deşarj testleri, Li/GPE@GDL hücresinde 2-4.5V arasında, 0.1 mAcm^{-2} akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Tüm elektrokimyasal testler Gamry Reference 1000 potansiyostat/galvanostat cihazında ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Başlangıç şarj-deşarj eğrilerini görüp farklı konsantrasyonlar da polarizasyon değerlerini hesaplamak için ilk şarj/deşarj eğrileri alınmıştır. Şekil 6.28.'de LiClO_4 , LiTFSI ve LiPF_6 tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim kapasite/voltaj eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.28. LiClO_4 , LiTFSI ve LiPF_6 tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim kapasite/voltaj eğrileri

Farklı konsantrasyonlarda tüm lityum tuzları arasında en az polarizasyon, sırasıyla 4V ve 2.7V'de şarj ve deşarj platoları ile 1.5M LiTFSI tuzunda elde edilmiştir. Ayrıca, lityum tuzlarından bağımsız olarak, 1.5M konsantrasyonlarında en düşük polarizasyon değerleri hesaplanmıştır.

Farklı lityum tuzlarına sahip GPE'lerin çevrimsel davranışını test etmek için, 0.1 mAcm⁻² akım yoğunluğuna sahip Li / GPE @ GDL hücrelerinde 10 saat zaman sınırlı galvanostatik şarj/deşarj analizleri yapılmıştır. Şekil 6.29.'de LiClO₄ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.29. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiClO₄ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin kapasite/voltaj ve (d) kapasite/çevrim eğrileri

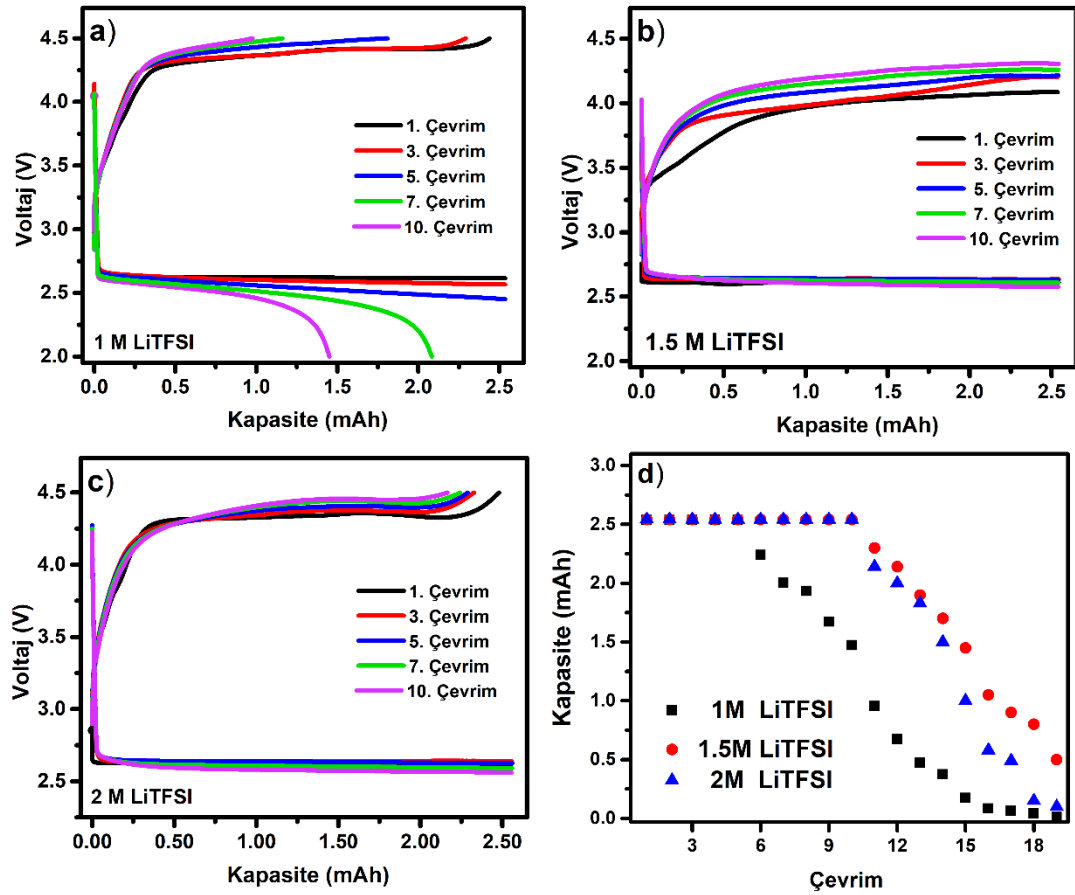
10 saat şarj ve 10 saat deşarj şeklinde limitli olarak gerçekleştirilen pil testleri sonucunda, LiClO_4 tuzu içeren GPE’lerde molaritenin çevrim ömrüne etkisi incelenmiştir. Sınırlandırılmış pil testlerinden alınan verilere göre polimer elektrolit ile hazırlanan hücrenin şarj/deşarj eğrileri, 2,5 V ile 4,4 V arasında 1.9 V’luk bir voltaj aralığında 10’ar saat boyunca devam etmiştir.

1M LiClO_4 tuzu içeren GPE incelendiğinde; testlerin 10 saat ile sınırlandırıldığı düşünülürse ilk beş çevrimde deşarjda kapasite kaybının olmadığı söylenebilmektedir. Ancak yedinci çevrimde deşarj kapasitesi 2,0 mAh’e düşerken şarj kapasitesi 1,2 mAh’lere kadar düşmüştür. Buna sebep olarak güçlü bir çözücü olan TEGDME iyonik sıvısı tarafından, lityumun korozyona uğramasının geri dönüşümlü reaksiyonları kısıtlaması olarak değerlendirilmektedir. Bu şartlar altında 10. çevrim sonunda hücre 1,1 mAh’lik bir değerle yaklaşık %60 kapasite kaybına uğrayıp ilerleyen çevrimler de hızlı bir şekilde düşüş göstermiştir.

LiClO_4 /PVDF-HFP GPE’leri içerisinde 1.5 molar LiClO_4 tuzuyla hazırlanan jel polimer elektrolitlerin, diğer GPE’lere kıyasla çevrim kararlılığının daha iyi olduğu görülmektedir. 1.5M LiClO_4 tuzu içeren GPE’lerin çevrim kapasiteleri incelendiğinde; dokuz çevrim boyunca kapasite kaybının yaşanmadığı görülmektedir. Ancak oksijenin agresif yapısıyla lityum anot onuncu çevrim sonrasında hızla tükenerek pilin çevrim ömrünü sınırlamaktadır.

2M LiClO_4 tuzu içeren GPE incelendiğinde; 1.5M LiClO_4 tuzu içeren GPE’e yakın bir bir kapasite-çevrim eğrisi sergilediği görülmektedir. Ancak sekizinci çevrim sonunda kapasite kaybının başladığı ve pilin tükenmeye başladığı görülmektedir. Bu şartlar altında 15. çevrim sonunda hücre 1,22 mAh’lik bir deşarj kapasite değeriyle yaklaşık %50 kapasite kaybına uğrayıp ilerleyen çevrimler de hızlı bir şekilde tükenmiştir.

LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin çevrim kararlılığını incelemek için Li/GPE@GDL hücrelerinde 10 saat zaman sınırlı galvanostatik şarj/deşarj analizleri yapılmıştır. Şekil 6.30.’da LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.30. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin kapasite/voltaj ve (d) kapasite/çevrim eğrileri

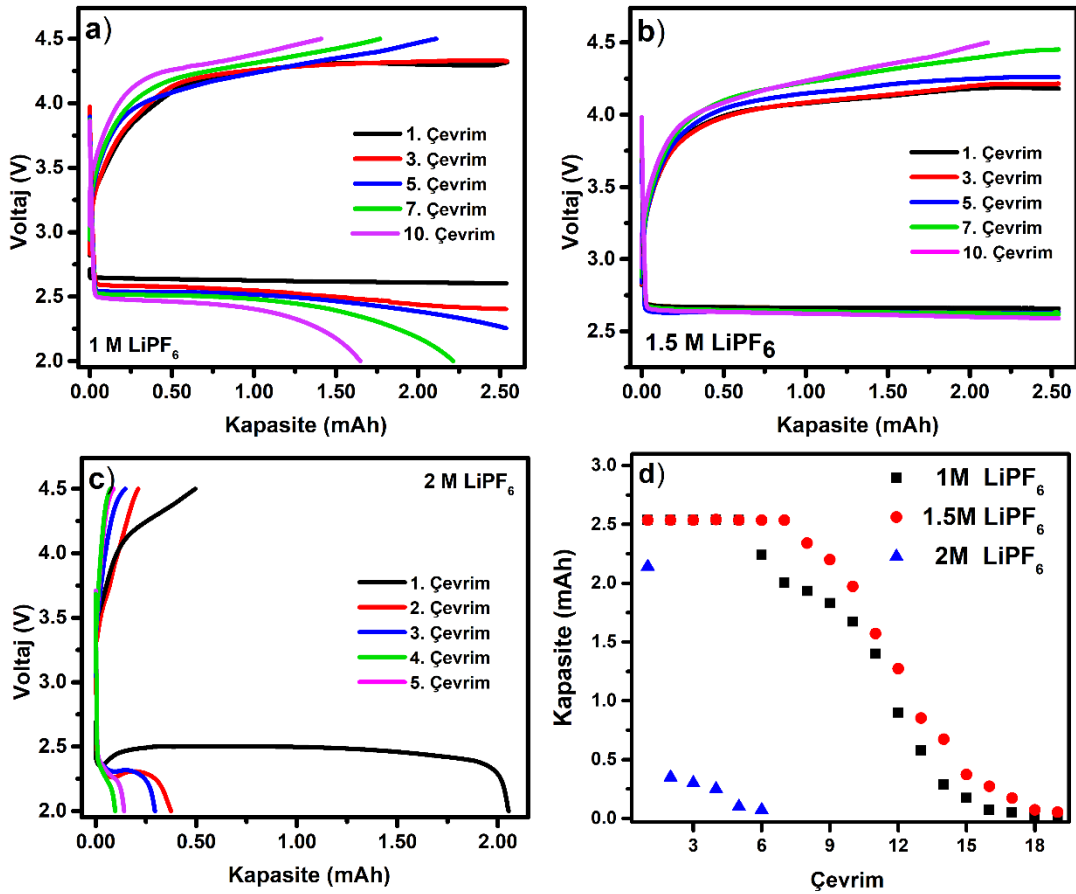
Zaman limitli olarak gerçekleşen pil çevrim testlerin de LiTFSI tuzu içeren GPE'lerde molaritenin çevrim ömrüne etkisi incelenmiştir. Kapasite/çevrim kararlılığı açısından 1M LiTFSI tuzu içeren GPE'in 5 çevrim boyunca deşarjda kapasite kaybı olmadığı görülmektedir. Ancak 11 çevrim sonunda deşarjda %50 kapasite kaybına uğrayarak hızlı bir şekilde tükendiği görülmektedir. LiClO₄ /PVDF-HFP GPE sistemi ile karşılaştırıldığında 1M LiTFSI tuzu içeren GPE'nin çok daha iyi olduğu görülmektedir.

LiTFSI/PVDF-HFP GPE'leri içerisinde 1.5 molar LiTFSI tuzuyla hazırlanan GPE en kararlı çevrim yapısına sahip GPE'dir. 1.5 molar LiTFSI tuzuyla hazırlanan GPE 12 çevrim boyunca kararlılığını korumuştur. 15 inci çevrimde yarı ömrüne ulaşmış ve lityumun tükenmesiyle pil bozunmuştur. Şarj/deşarj profillerine bakılarak düşük

polarizasyon ve nispeten yüksek çevrim kararlılığıyla 1.5 molar LiTFSI tuzu içeren GPE'ler bu tez çalışması kapsamında araştırılan en kararlı tuz ve konsantrasyona sahip bileşimdir.

2M LiTFSI tuzu içeren GPE incelendiğinde; 1.5M LiTFSI tuzu içeren GPE'ye yakın bir bir kapasite-çevrim eğrisi olduğu görülmektedir. Sınırlandırılmış pil testlerinden alınan verilere göre, 2M LiTFSI tuzu içeren GPE, 10 çevrim boyunca kararlı olup yarı ömrüne 14. çevrimde ulaşmakta ve sonrasında hızla tükenmektedir.

LiPF₆ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin çevrim kararlılığını incelemek için Li/GPE@GDL hücrelerinde 10 saat zaman sınırlı galvanostatik şarj/deşarj analizleri yapılmıştır. Şekil 6.31.'de LiPF₆ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.31. (a) 1M (b) 1.5M (c) 2M LiPF₆ tuzu içeren jel polimer elektrolitlerin kapasite/voltaj ve (d) kapasite/çevrim eğrileri

1M LiPF₆ tuzu içeren GPE incelendiğinde; deşarj kapasitesinde beşinci çevrim sonrasında hızlı bir düşüş olduğu görülmektedir. Çevrim testlerinin 10 saat zaman sınırlı olduğu düşünülürse pilin 11 çevrim sonunda yarı ömrü tükenmiştir. Bu şartlar altında 11. çevrim sonunda hücre deşarjda yaklaşık 1,2 mAh'lık bir değerle %50 kapasite kaybına uğrayıp ilerleyen çevrimler de hızlı bir şekilde tükenmiştir.

LiPF₆ /PVDF-HFP GPE'leri içerisinde 1.5 molar LiPF₆ tuzuyla hazırlanan jel polimer elektrolitlerin en kararlı çevrim/kapasitesine sahiptir. 1.5M LiPF₆ tuzu içeren GPE on çevrim boyunca deşarj kapasitesini korumuştur. Ancak sonrasında lityumun korozyonu ile çevrim kararlılığı düşmüş ve onikinci çevrimde yarı ömrüne ulaşmıştır.

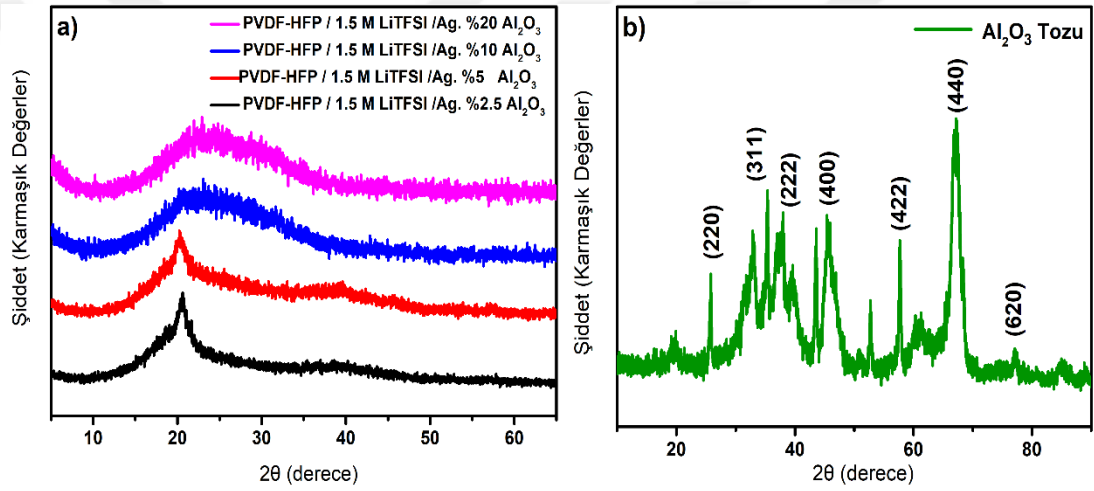
2M LiPF₆ tuzu içeren GPE en agresif deşarj karakteristiğine sahip bileşim olmuştur. TEGDME içerisinde artan LiPF₆ molaritesiyle sıvı elektrolitin bozulduğu gözlenmiştir. 2M LiPF₆ tuzu içeren GPE düşük çevrim kararlılığı yapısı sıvı elektrolitin bozunmasına dayandırılmıştır. 2 M tuz konsantrasyonu en yüksek iyonik iletkenlik değerleri gösterilmesine rağmen, düşük lityum aktarım sayısı 'space effect' etkisine neden olur, şarj ve deşarj arasındaki polarizasyon boşluğunu artırır ve zayıf çevrim ömrü ile sonuçlanır [250]. Kapasite voltaj eğrilerinde verilen kapasite değerlerinin, GDL katodun ağırlığıyla doğrudan bir ilişkisi yoktur. Bunun sebebi GDL üzerindeki aktif karbon miktarının net olarak bilinmemesidir [251].

Sonuç olarak , PVDF-HFP GPE'lerde çözünmüş farklı lityum tuzlarının çeşitli elektrokimyasal özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar her tuzun farklı elektrokimyasal performans özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. En iyi iyonik iletkenlik LiPF₆ ile elde edilirken, lityum iyon aktarma sayıları LiTFSI ve LiClO₄'ten daha düşüktür. Lityum tuzlarının elektrokimyasal stabilite penceresi açısından, LiClO₄'ün 6V'a kadar kararlı olduğu bulunmuştur. Elektrokimyasal çevrim kararlılığını analiz etmek için galvanostatik kapasite sınırlı şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Sonuçlarımız, muhtemelen daha düşük ayrışma enerjisine ve daha yüksek lityum iyon aktarma sayısına atfedilen yüksek lityum iyon iletkenliği nedeniyle, döngü kararlılığı açısından LiTFSI'nın en kararlı lityum tuzu olduğunu göstermektedir.

6.3. Kompozit Polimer Elektrolitlerin Fiziksel Karakterizasyonu

6.3.1. Al_2O_3 katkısı

Al_2O_3 katkılı GPE'lerin kristalilik derecesini ve Al_2O_3 katkısı ile XRD eğrilerindeki değişimi incelemek amacıyla LATP katkılı GPE'e XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.32.'de Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ve Al_2O_3 tozunun XRD eğrileri sunulmuştur.

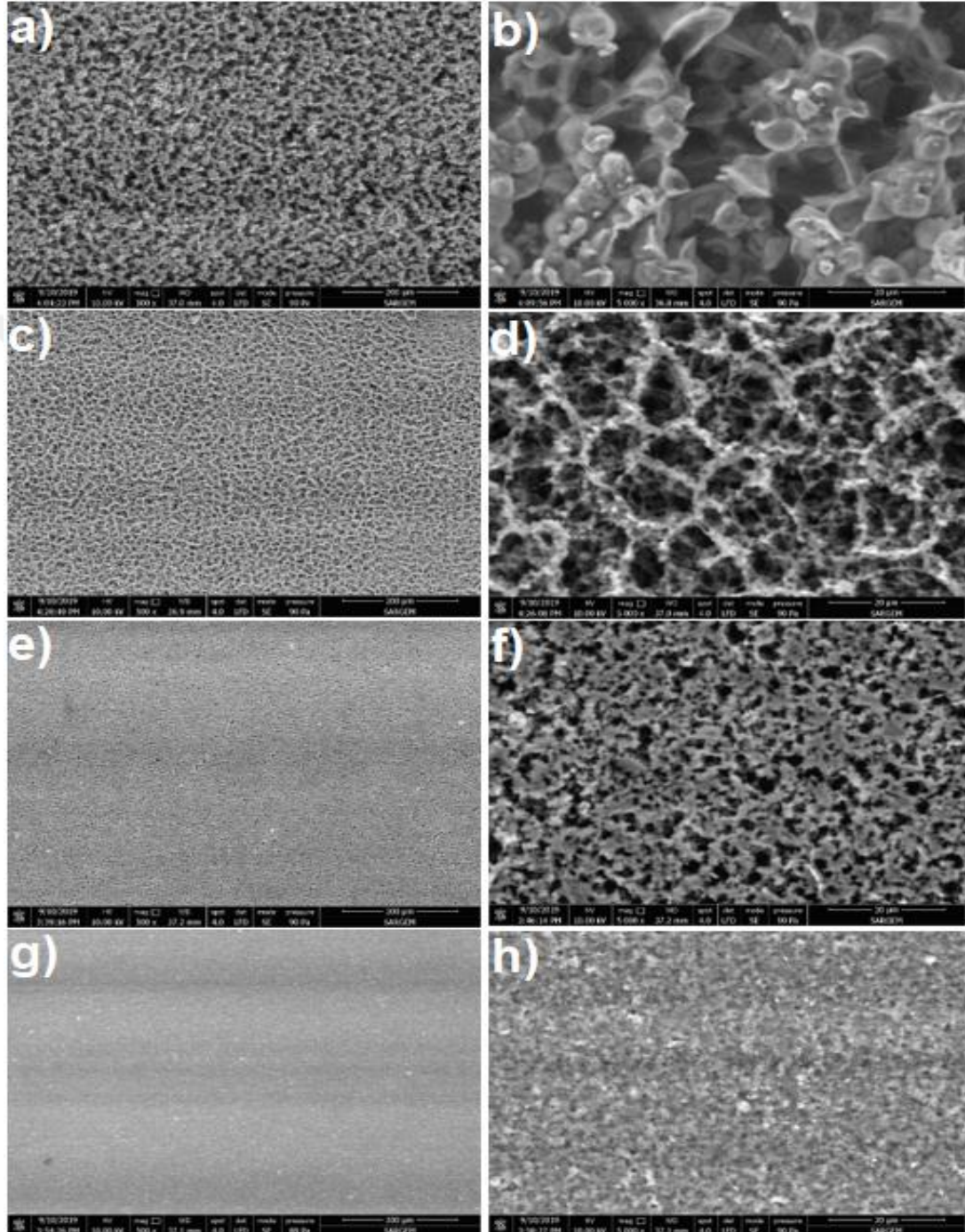


Şekil 6.32. (a) Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin (b) Al_2O_3 tozunun XRD görüntüleri

Tez çalışması kapsamında kullanılan Al_2O_3 nano partiküllerinden elde edilen XRD pikleri (JCPDS kart ID: 79-1558) kartıyla uyumlu olarak yüz merkezli kafes yapısına sahip Al_2O_3 'tür.

Saf PVDF-HFP matrisinin yaklaşık $2\theta = 18,4^\circ$, 20° ve $26,7^\circ$ 'de ki piklerinin Al_2O_3 nano partiküllerinden katkısı ile bariz bir şekilde şiddetinin azaldığı ve PVDF-HFP'nin amorf faza döndüğü gözlemlenmiştir. Artan Al_2O_3 miktarıyla beraber polimer matrikse ait piklerin kristalinite azalmıştır.

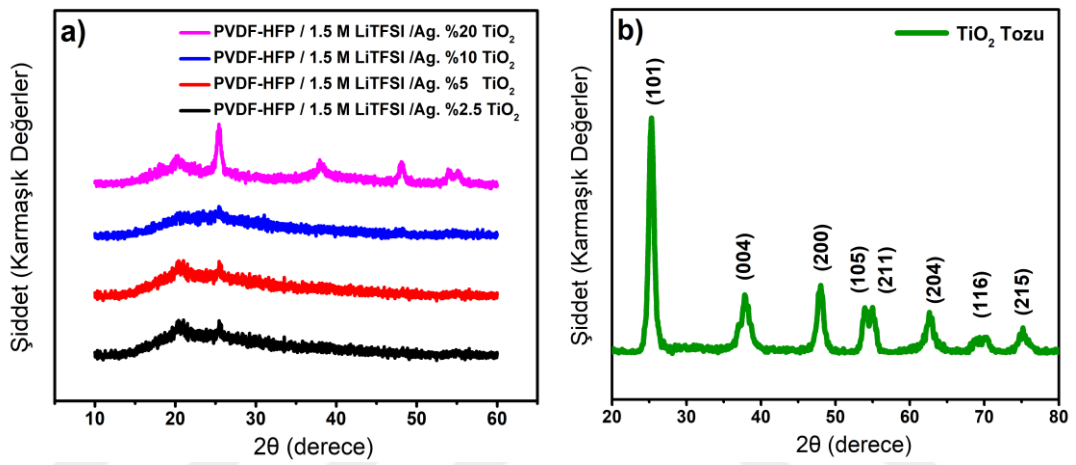
Al_2O_3 katkılı GPE'lerin tane morfolojisini ve partikül dağılımını incelemek amacıyla Al_2O_3 katkılı GPE'nin FESEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.33.'te Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 6.33. (a-b) ağ. %2,5 (c-d) ağ. %5 (e-f) ağ. %10 (g-h) ağ. %20 Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri

6.3.2. TiO₂ katkısı

TiO₂ katkılı GPE'lerin kristalilik derecesini ve TiO₂ katkısı ile XRD eğrilerindeki değişimi incelemek amacıyla TiO₂ katkılı GPE'e XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.34.'te TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ve TiO₂ tozunun XRD eğrileri sunulmuştur.

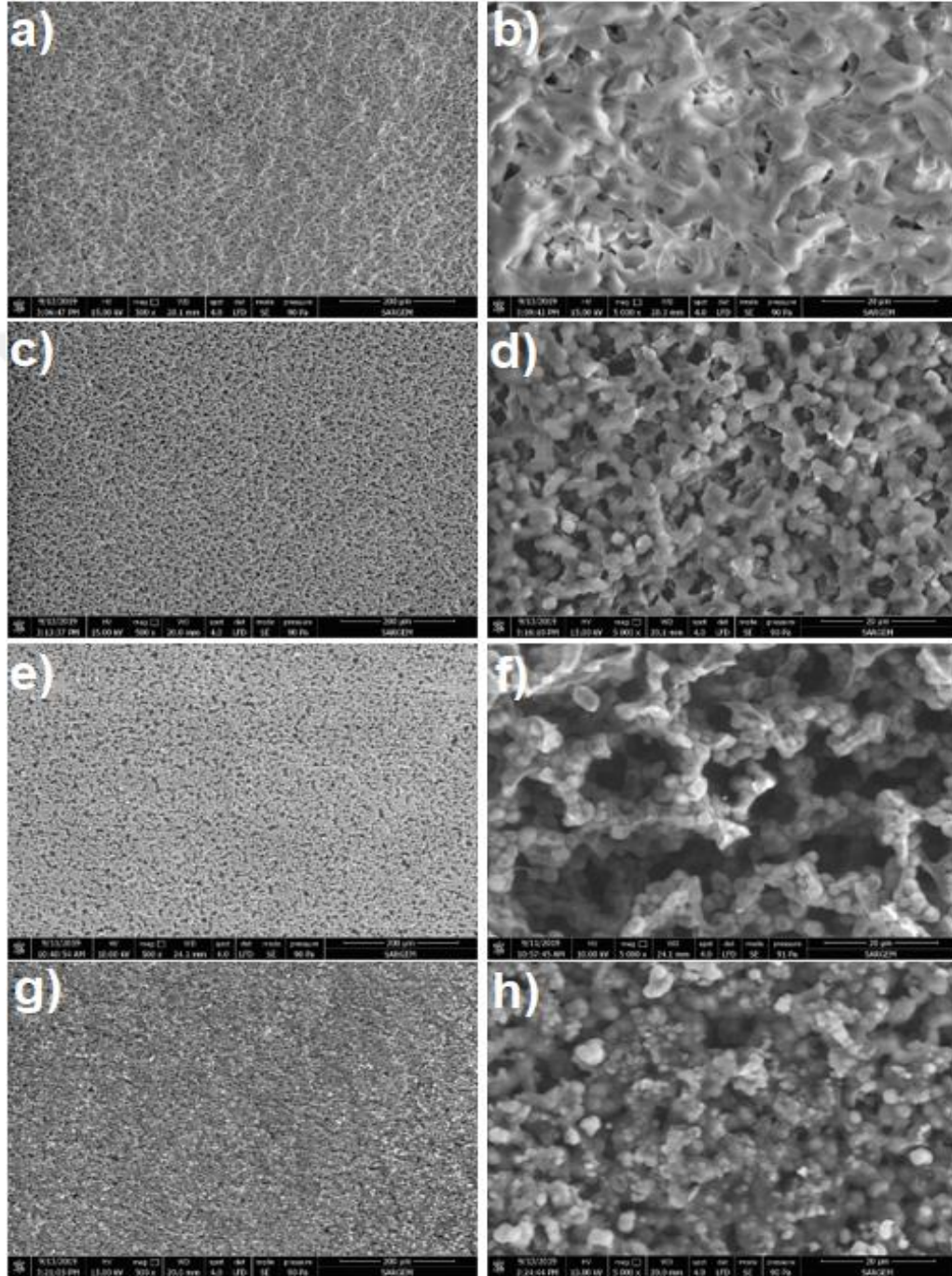


Şekil 6.34. (a) TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin (b) TiO₂ tozunun XRD görüntüleri

Tez çalışması kapsamında kullanılan TiO₂ nano partiküllerinden elde edilen XRD pikleri (PDF 73-1764) kartıyla uyumlu olarak tetragonal kristal yapıdaki Anataz TiO₂'dir.

Literatürde seramik partikül ilavesiyle polimer matrikslerinin amorf faza döndüğü literatürde raporlanmıştır [119-123]. Saf PVDF-HFP matrisinin yaklaşık $2\theta = 18.4^\circ$, 20° ve 26.7° 'de ki piklerinin TiO₂ katkısı ile bariz bir şekilde şiddetinin azaldığı ve PVDF-HFP'nin amorf faza döndüğü gözlemlenmiştir. Artan TiO₂ katkısı ile birlikte GPE'lerde TiO₂'ye atfedilen (101), (004), (200), (105) ve (211) düzlemlerindeki piklerin belirgenleştiği görülmektedir. Bu durum GPE'lerde TiO₂'nin varlığını açıkça göstermektedir

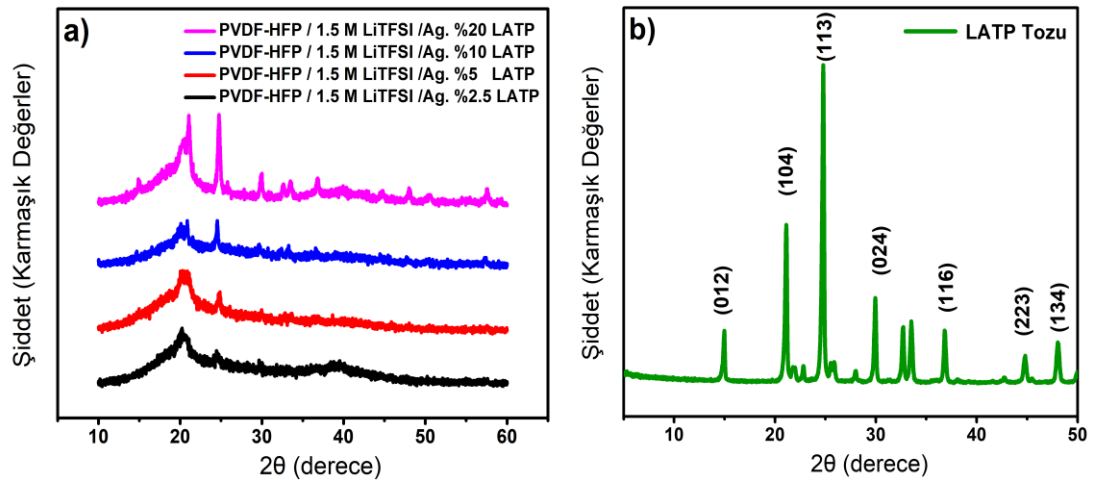
TiO₂ katkılı GPE'lerin tane morfolojisini ve partikül dağılımını incelemek amacıyla TiO₂ katkılı GPE'nin FESEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.35.'de TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 6.35. (a-b) ağ. %2,5 (c-d) ağ. %5 (e-f) ağ. %10 (g-h) ağ. %20 TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri

6.3.3. LATP katkısı

LATP katkılı GPE'lerin kristallilik derecesini ve LATP katkısı ile XRD eğrilerindeki değişimi incelemek amacıyla LATP katkılı GPE'e XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.36.'da LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ve LATP tozunun XRD eğrileri sunulmuştur.



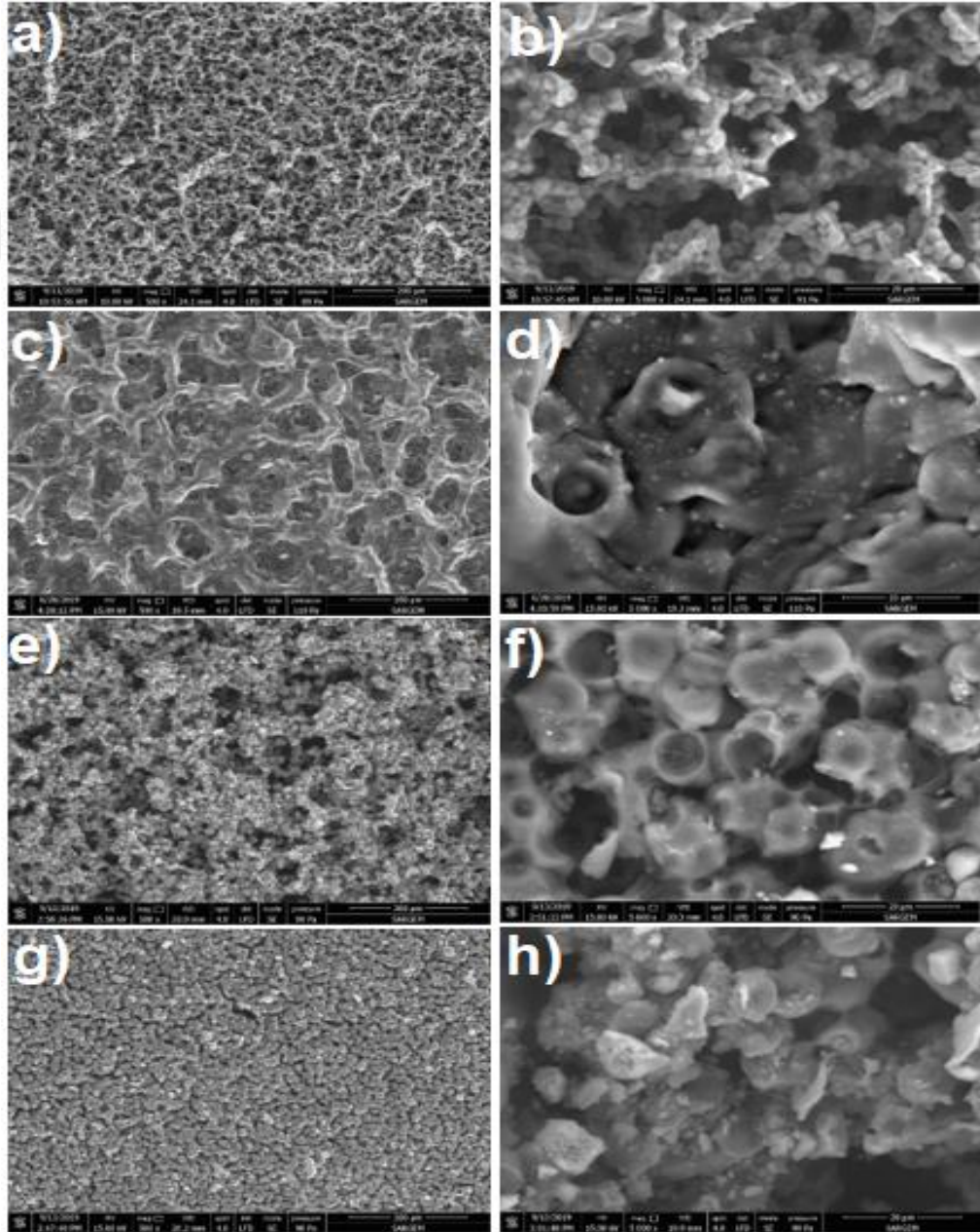
Şekil 6.36. (a) LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin (b) LATP tozunun XRD görüntüleri

Tez çalışması kapsamında kullanılan LATP seramik nanopartikülleri, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ kristaline (JCPDS kart ID: 35-0754) benzer tipik XRD kırınimleri sergilemiştir. Artan LATP miktarı ile LATP'ye ait pikler belirginleşmiştir. Seramik partikül ilavesiyle polimer matrikselerin amorf faza döndüğü literatürde raporlanmıştır [119-123].

Şekil 6.36.'da LATP içermeyen saf PVDF-HFP matrisinin yüksek kristallik derecesini düşündüren, yaklaşık $2\theta = 18,4^\circ$, 20° ve $26,7^\circ$ 'de ki pikler açıkça görülüyordu. Bu tipik pikler, ağı. %2,5-5-10-20 LATP ilavesiyle tamamen kaybolarak, GPE'lerde düşük PVDF-HFP kristallliğini sergilemiştir. Bununla birlikte, $2\theta = 18,4^\circ$, 20° ve $26,7^\circ$ 'de (PVDF-HFP 'ye atfedilen) ve $21,1^\circ$ ve $24,5^\circ$ de (LATP'nin (104) ve (113) kafes

düzlemlerine atfedilen) zirveler yüksek oranda LATP ilavesiyle çıkışarak, PVDF-HFP / LATP GPE'leri ortaya çıkartmıştır.

LATP katkılı GPE'lerin tane morfolojisini ve partikül dağılımını incelemek amacıyla LATP katkılı GPE'nin FESEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 6.37.'de LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri sunulmuştur.



Şekil 6.37. (a-b) ağ. %2,5 (c-d) ağ. %5 (e-f) ağ. %10 (g-h) ağ. %20 LATPkatkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin FESEM görüntüleri

Saf PVDF-HFP GPE'nin sırasıyla (100), (020), (110) ve (021) düzlemlerini gösteren $2\theta = 18,4^\circ$, 20° , $26,7^\circ$ ve 38° 'de belirgin zirvelere sahip yarı kristalli bir yapıya sahip olduğu Şekil 6.37. 'de gösterilmiştir. Seramik nano partikül ilave edilmesiyle, GPE'lerin kristallliği tüm katkılarda gözlemlendiği gibi saf PVDF-HFP'ye kıyasla azalır. Katkı yüzdesi arttıkça tozun karakteristik pikleri PVDF-HFP ile çakışarak kristal derecesi yüksek pikler oluşturmuştur.

Tez çalışması kapsamında Al_2O_3 , TiO_2 ve LATP seramik dolgu malzemeleri ağı. %2.5-5-10 ve 20 oranlarında katkılanmış olup tane morfolojisi ve partikül dağılımını incelemek amacıyla FESEM görüntüleri alınmıştır. Sırasıyla Al_2O_3 , TiO_2 ve LATP ye ait FESEM görüntüleri Şekil 6.33., Şekil 6.35., Şekil 6.37.'de verilmiştir.

İnorganik plastikleştiricilerin eklenmesiyle iyonlar için ekstra yollarının sağlandığı raporlanmıştır [126]. Plastikleştiriciler, polimer zincirleri arasındaki yapışkan etkileşimi azaltarak zincirlerin ve iyonların artan hareketliliğini sağlayarak iyonik iletkenliği arttırırlar. İyonik iletkenlikteki artış, nano partiküllerin katı plastikleştiriciler gibi hareket etmesi ve polimerin kristalleşmesine engel olmasına dayandırılmıştır. Diğer bir deyişle nano dolgu maddelerinin eklenmesiyle polimer amorfluluğu ve zincir hareketliliği artar.

PVDF-HFP GPE'nin küresel taneli yapısı önceki bölümlerde sunulmuştur. Seramik katkılı FESEM görüntüleri incelendiğinde, inorganik plastikleştiricinin eklenmesinin PVDF-HFP polimer konakçı matrisi içinde serbest hacim oluşturduğu gözlemlenmiştir [127].

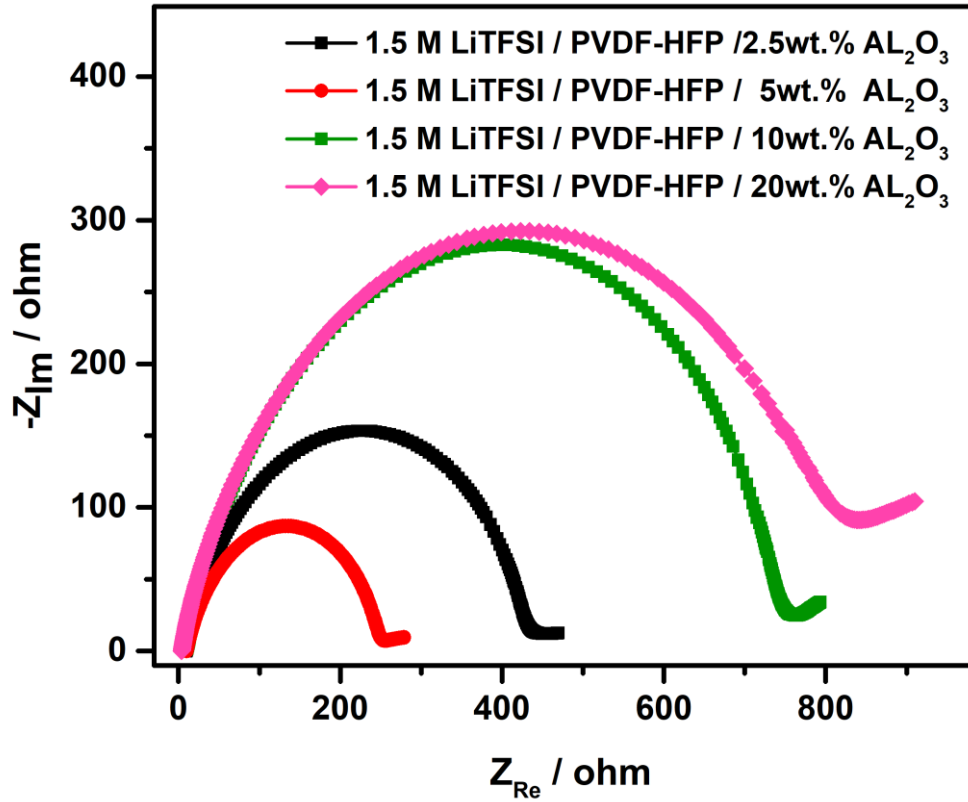
Nano boyutlu seramik partiküllerinin arayüzey özelliklerinin arttırılması için elektrotlarla daha iyi uyumluluğa sahip olduğu ve bunu takiben jel elektrolitin mikron boyutlu dolgu maddelerine göre kütle direncinin azaltıldığı araştırılmıştır [162,163]. Ancak, nano seramik tozu ilavesiyle topaklaşma eğilimi ve GPE içinde seramik tozu dağılım seviyesinin düşmesi problemleri karşımıza çıkmaktadır [165].

Şekil 6.33., Şekil 6.35., Şekil 6.37.'deki FESEM görüntüleri incelendiğinde topaklaşma eğiliminin önemli dercede önüne geçildiği tane boyutlarının ve gözeneklilik dağılımının oldukça homojen olduğu görülmektedir.

6.4. Kompozit Polimer Elektrolitlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

6.4.1. Al_2O_3 katkısı

Al_2O_3 katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerlerini tesbit etmek için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizi gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri, 0.1Hz- 1.0MHz arasında 10 mV AC akımda Li / GPE / Li simetrik hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.38.'de Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri sunulmuştur.



Şekil 6.38. Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri

EIS ölçümleri oda sıcaklığında yapılmış olup iyonik iletkenlik değerleri, denklem 6.1.'den hesaplanmıştır. Al_2O_3 katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerlerini Tablo 6.5.'te sunulmuştur.

Tablo 6.5. Al_2O_3 katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerlerini

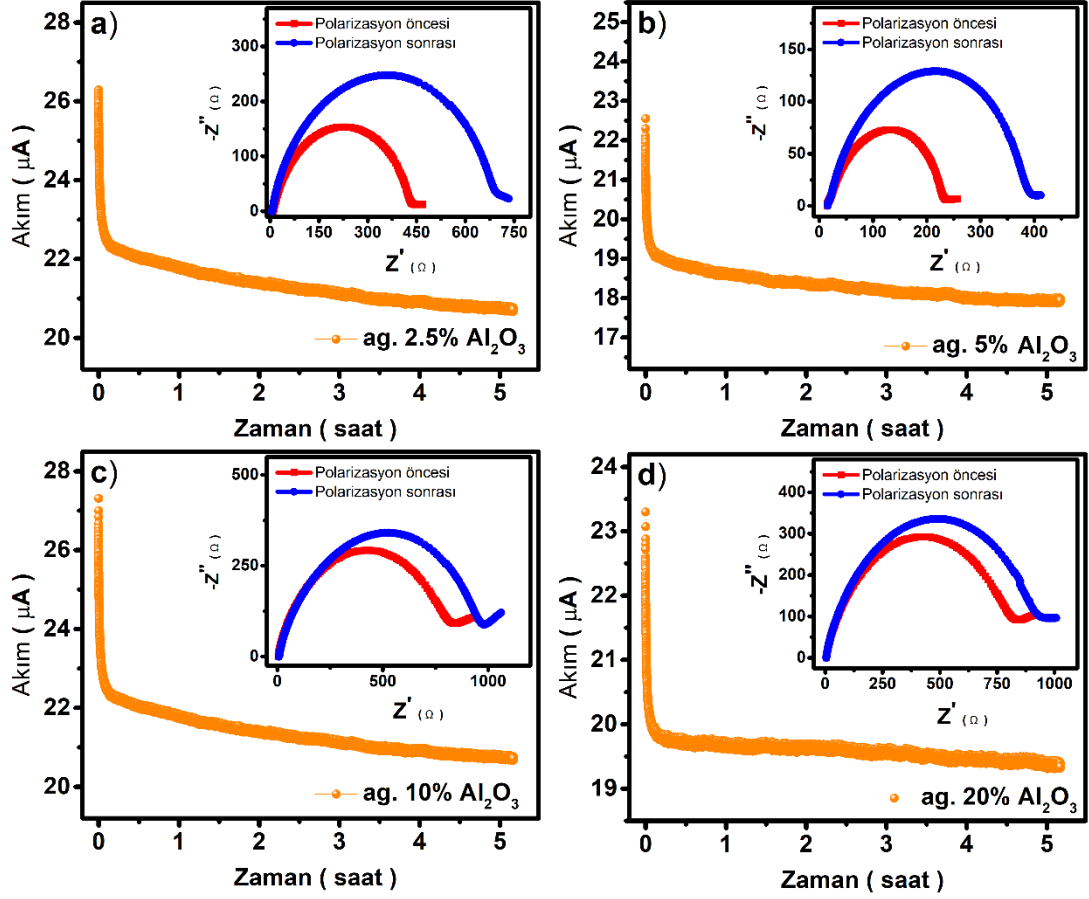
Katkı	Ağ. %katkı	R_0 / Ω	$\sigma (\text{Scm}^{-1})$
Al_2O_3	2.5	435	5.1451×10^{-5}
	5	234	9.5646×10^{-5}
	10	781	2.8657×10^{-5}
	20	867	2.5814×10^{-5}

Al_2O_3 katkısı ile hazırlanan GPE'lerde en yüksek iyonik iletkenlik değeri Ağ. %5 Al_2O_3 katkısı içeren GPE'de $9.5646 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Artan katkı oranıyla iyonik iletkenlik değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durumun GPE'lerde oluşan 'space charge' etkisi ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca yüksek katkı oranlarının zincir hareketliliğini azalttığı ve dolayısı ile iyonik iletkenliği düşürdüğü düşünülmektedir.

GPE'lerin iyonik iletkenliğinde bir diğer önemli parametre olan lityum-iyon aktarım sayısı (t_{Li^+}) chronoamperometry testi ile belirlenmiştir. DC polarizasyon tekniği olan chronoamperometry testinde simetrik Li / GPE / Li hücrelerde Ağ.%2.5-5-10-20 oranında Al_2O_3 katkısı içeren GPE'lerin lityum transfer sayısı (t_{Li^+}) hesaplanmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında alınmış olup, EIS ölçümleri polarizasyondan önce ve sonra yapılmıştır. Şekil 6.39.'da Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri verilmiştir.

Lityum iyon aktarma sayısı (t_{Li^+}) Denklem 6.2.'de verilen Bruce-Vincent-Evans denklemi ile hesaplanmıştır. Polarizasyon gerilimi 0.01V olarak ayarlanmış olup, Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin lityum iyon aktarım sayısı

hesaplamaları Tablo 6.6.'da verilmiştir. Tabloda I_0 ve I_s DC polarizasyon eğrisindeki başlangıç ve kararlı durum akımlarını ve R_0 ve R_s EIS ölçümü ile polarizasyondan önce ve sonra elde edilen arayüzey dirençlerini göstermektedir



Şekil 6.39. Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri

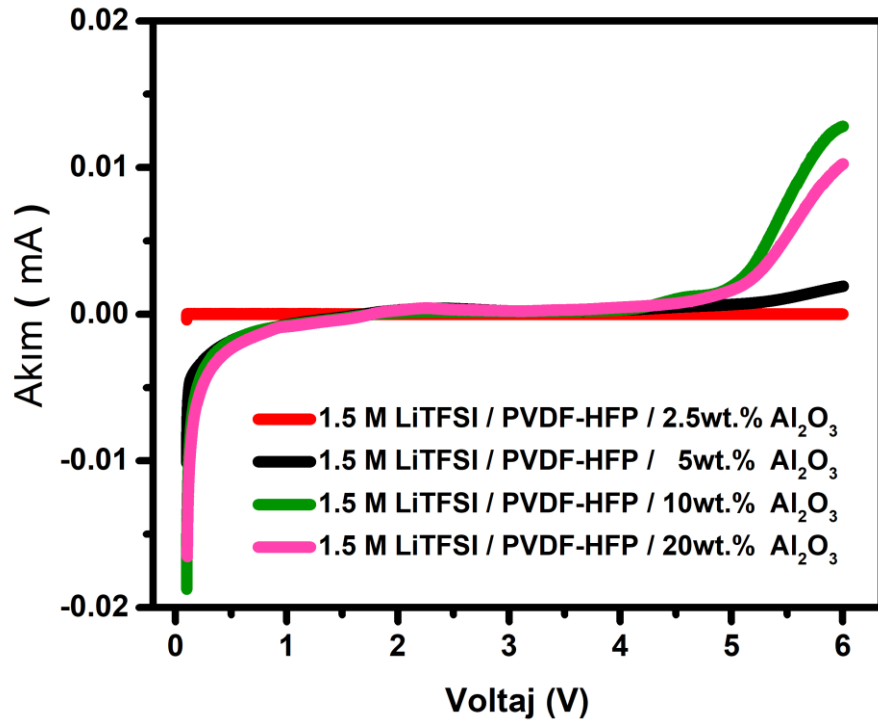
Tablo 6.6. Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin lityum iyon aktarım sayısı hesaplamaları

Katkı	Ağ. katkı %	R_0/Ω	R_s/Ω	$I_0/\mu\text{A}$	$I_s/\mu\text{A}$	$\Delta V/\text{mV}$	t_{Li^+}
Al_2O_3	2.5	437	687	26.29	21.19	10	0.6361
	5	234	416	22.54	18.12	10	0.5625
	10	867	946	27.17	20.79	10	0.9165
	20	878	929	23.14	19.57	10	0.9350

Al_2O_3 katkısı ile hazırlan GPE'lerde en yüksek lityum-iyon aktarım sayısı değeri Ağ.%20 Al_2O_3 içeren GPE'de 0.9350 olarak ölçülmüştür. Düşük lityum aktarım sayısının katotlar ve anotlar arasında iyon konsantrasyonu gradyanları oluşturma eğilimini arttırdığı ve böylece bataryanın iletkenlik ve çevrim ömrünün ciddi şekilde azalmasına neden olduğu bildirilmektedir. Al_2O_3 katkılı GPE'lerde azalan iyonik iletkenlikle lityum iyon aktarma sayısının arttığı tespit edilmiştir.

Al_2O_3 katkısı ile hazırlan GPE'lerin elektrokimyasal penceresini değerlendirmek için Lineer Tarama Voltametri (LSV) testleri gerçekleştirilmiştir. LSV testi, Li / GPE / SS hücrelerinde 0.1 mVs^{-1} tarama hızı da 0-7V arasında yapılmıştır.

Al_2O_3 katkısı ile hazırlan GPE'lerin elektrokimyasal stabiliteleri, artan voltaj taramasına göre akımdaki değişiklik ile karakterize edildi. Şekil 6.40.'da Al_2O_3 katkısı ile hazırlanan GPE'lerin LSV eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.40. Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin LSV eğrileri

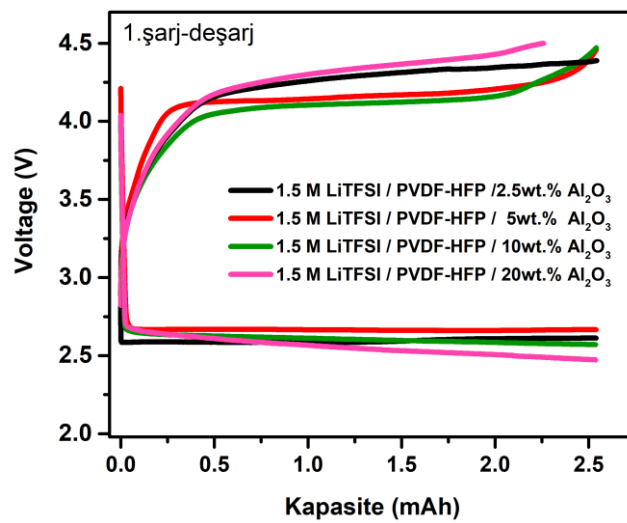
Al_2O_3 katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV ölçümleri Tablo 6.7.'de verilmiştir.

Tablo 6.7. Al_2O_3 katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV ölçümleri

Katkı	Ağ. % katkı	V
Al_2O_3	2.5	6.00
	5	5.88
	10	5.10
	20	5.02

GPE'lerin elektrokimyasal stabilitesini temsil eden artan voltaja ilk akım yanıtının, Al_2O_3 konsantrasyonuna bağlı olduğu gözlenmektedir. Genel olarak, Al_2O_3 katkısı tuzu içeren GPE'ler oksit esaslı katotların çalışma potansiyelinin çok üzerinde olan yaklaşık 5-6V'luk yüksek elektrokimyasal pencereye sahiptir. En geniş elektrokimyasal pencereye 6V ile Ağ. %2,5 Al_2O_3 katkılı GPE sahiptir.

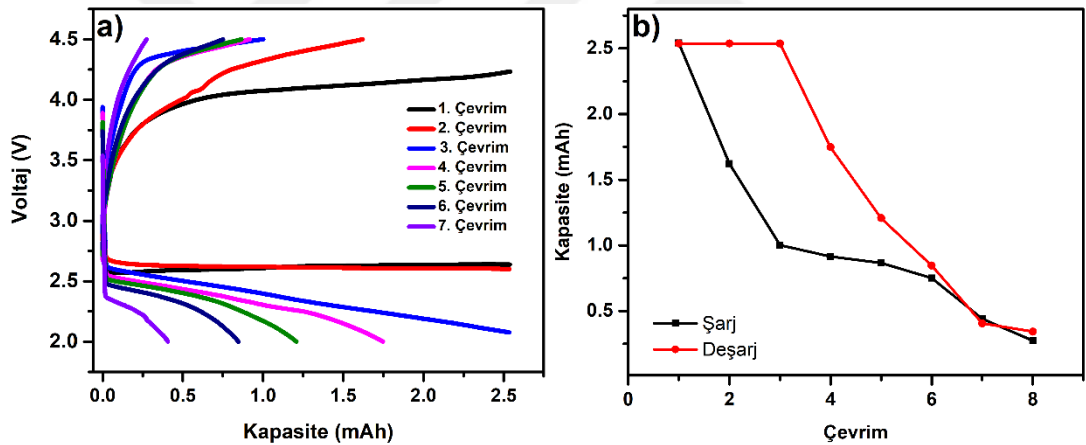
Galvanostatik şarj-deşarj testleri 10 sa. zaman sınırlı olarak Li/GPE@GDL hücresinde 2-4.5V arasında, 0.1 mAcm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç şarj-deşarj eğrilerini görüp, polarizasyon değerlerini hesaplamak için ilk şarj/deşarj eğrileri alınmıştır. Şekil 6.41.'de Al_2O_3 katkılı kompozit GPE'lerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.41. Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Tüm elektrokimyasal testler Gamry Reference 1000 potansiyostat/galvanostat cihazında ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Farklı Al_2O_3 konsantrasyonları arasında en düşük polarizasyon, sırasıyla 4.2V ve 2.8V'de şarj ve deşarj platoları ile Ağ. %5 Al_2O_3 katkılı GPE'de elde edilmiştir.

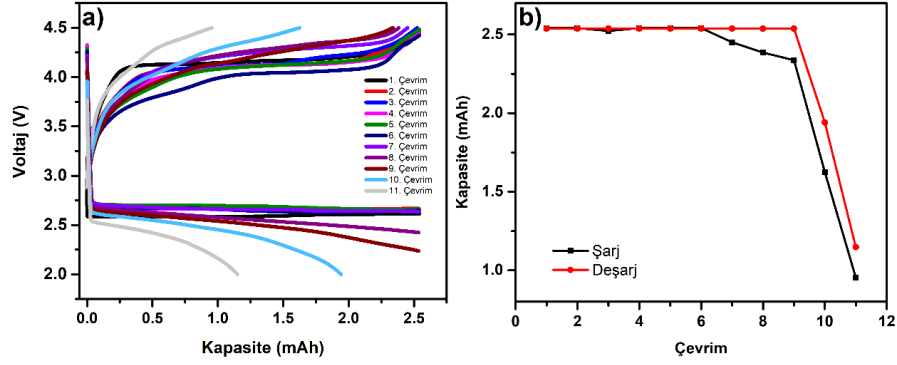
Farklı lityum tuzlarına sahip GPE'lerin çevrimsel davranışını test etmek için, 0.1 mAcm^{-2} akım yoğunluğuna sahip Li / GPE @ GDL hücrelerinde 10 saat zaman sınırlı galvanostatik şarj/deşarj analizleri yapılmıştır. Şekil 6.42.'de Ağ. %2,5 Al_2O_3 katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.42. Ağ. %2,5 Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Ağ. %2,5 Al_2O_3 içeren GPE'nin çevrim eğrileri incelendiğinde; testlerin 10 saat ile sınırlandırıldığı düşünülürse ilk üç çevrimde deşarjda kapasite kaybının olmadığı söylenebilmektedir. Ancak dördüncü çevrimde deşarj kapasitesi 2,0 mAh'in altına düşerken şarj kapasitesi 1,0 mAh'lere kadar düşmüştür. Bu şartlar altında sekizinci çevrim sonunda hücre 0,5 mAh'lik bir değerle yaklaşık %80 kapasite kaybına uğrayıp ilerleyen çevrimler de hızlı bir şekilde tükenmiştir.

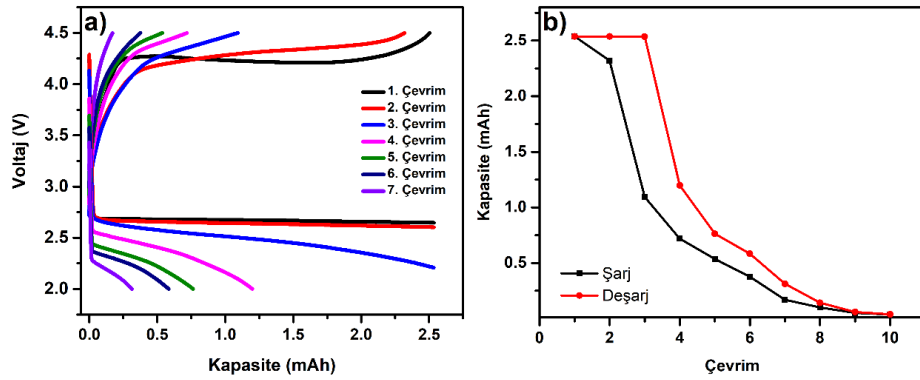
Şekil 6.43.'de Ağ. %5 Al_2O_3 katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.43. Ağ. %5 Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Ağ. %5 Al_2O_3 içeren GPE'lerin çevrim kapasiteleri incelendiğinde; dokuz çevrim boyunca deşarjda kapasite kaybı olmadığı görülmektedir. Ancak oksijenin agresif yapısıyla lityum anot onuncu çevrim sonrasında hızla tükenerek pilin çevrim ömrünü sınırlandırarak 11 çevrimde pili tamamen tüketmiştir.

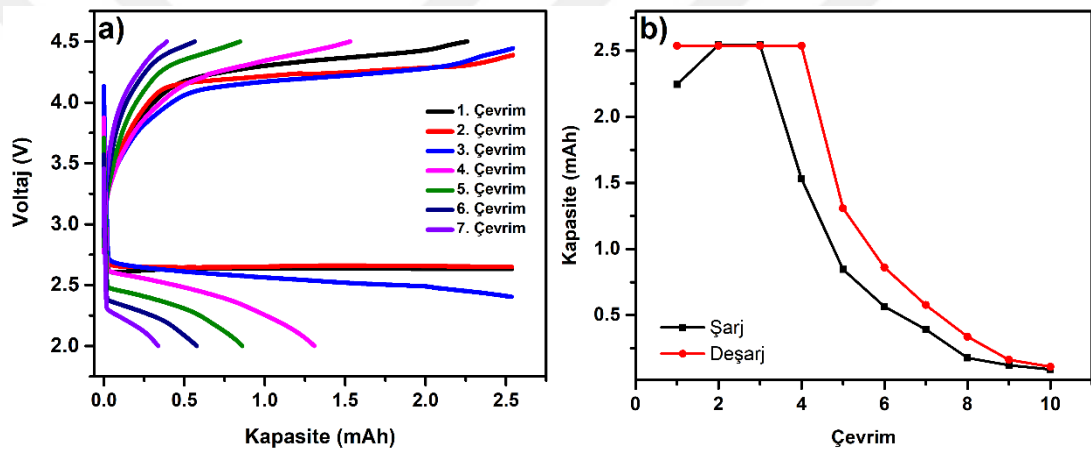
Şekil 6.44.'de Ağ. %10 Al_2O_3 katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.44. Ağ. %10 Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Ağ. %10 Al_2O_3 içeren GPE'lerin çevrim eğrileri incelendiğinde; Ağ. %2,5 Al_2O_3 içeren içeren GPE'e yakın bir kapasite-çevrim eğrisi sergilediği görülmektedir. İlk üç çevrimde deşarjda kapasite kaybının olmadığı söylenebilmektedir. Ancak dördüncü çevrimde deşarj kapasitesi 1,5 mAh'in altına düşerken şarj kapasitesi 1,0 mAh'in altına düşmüştür. Bu şartlar altında onuncu çevrim sonunda pil tamamen tükenmiştir.

Şekil 6.45.'te Ağ. %20 Al_2O_3 katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



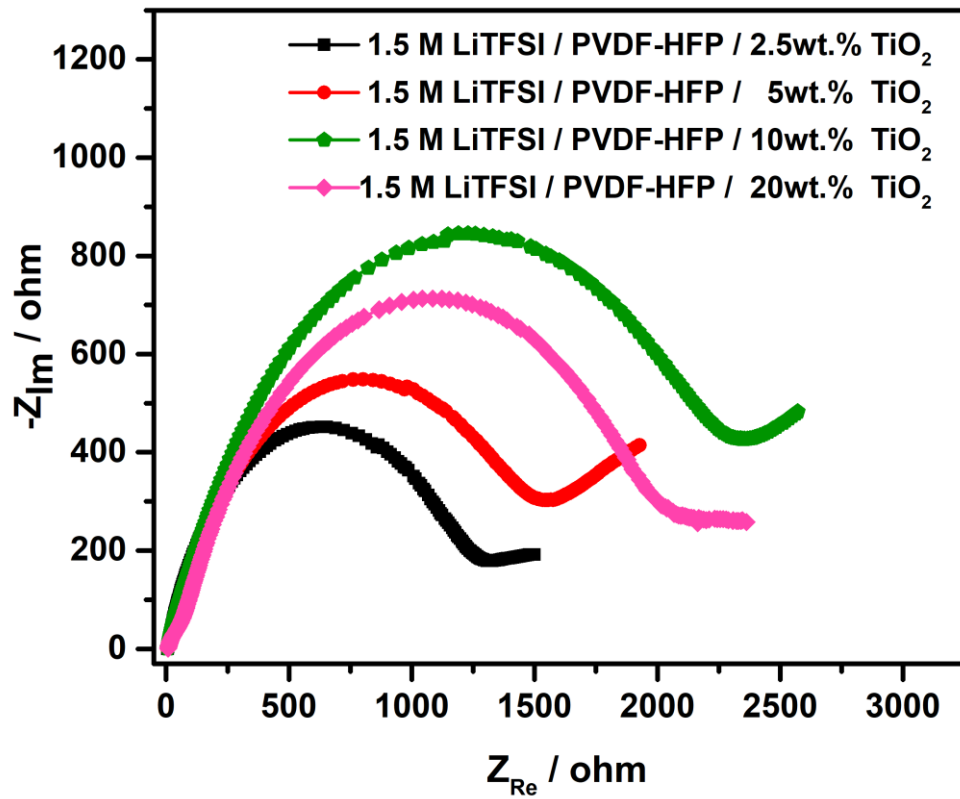
Şekil 6.45. Ağ. %20 Al_2O_3 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Ağ. %20 Al_2O_3 içeren GPE'lerin çevrim eğrileri incelendiğinde; İlk dört çevrimde deşarjda kapasite kaybının olmadığı söylenebilmektedir. Ancak beşinci çevrimde deşarj kapasitesi 1,5 mAh'in altına düşerken şarj kapasitesi 1,0 mAh'e düşmüştür. İlerleyen çevrimlerle birlikte pil hızla tükenerek onuncu çevrimde tamamen bitmiştir.

Al_2O_3 katkılı PVDF-HFP GPE'lerde değişen yüzde ağırlık oranının elektrokimyasal özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. En iyi iyonik iletkenlik ve en iyi çevrim ömrü Ağ. %5 Al_2O_3 içeren GPE'lerde elde edilirken, en yüksek lityum iyon aktarma sayıları Ağ. %20 Al_2O_3 elde edilmiştir. Elektrokimyasal stabilite penceresi açısından, Ağ. %2,5 Al_2O_3 içeren GPE'nin 6V'a kadar kararlı olduğu bulunmuştur.

6.4.2. TiO₂ katkısı

TiO₂ katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerlerini tesbit etmek için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizi gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri, 0.1Hz- 1.0MHz arasında 10 mV AC akımda Li / GPE / Li simetrik hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.46.'da TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri sunulmuştur.



Şekil 6.46. TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin empedans eğrileri

EIS ölçümleri oda sıcaklığında yapılaş olup iyonik iletkenlik değerleri, denklem 6.1.'den hesaplanmıştır. TiO₂ katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri Tablo 6.8.'de sunulmuştur.

Tablo 6.8. TiO₂ katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri

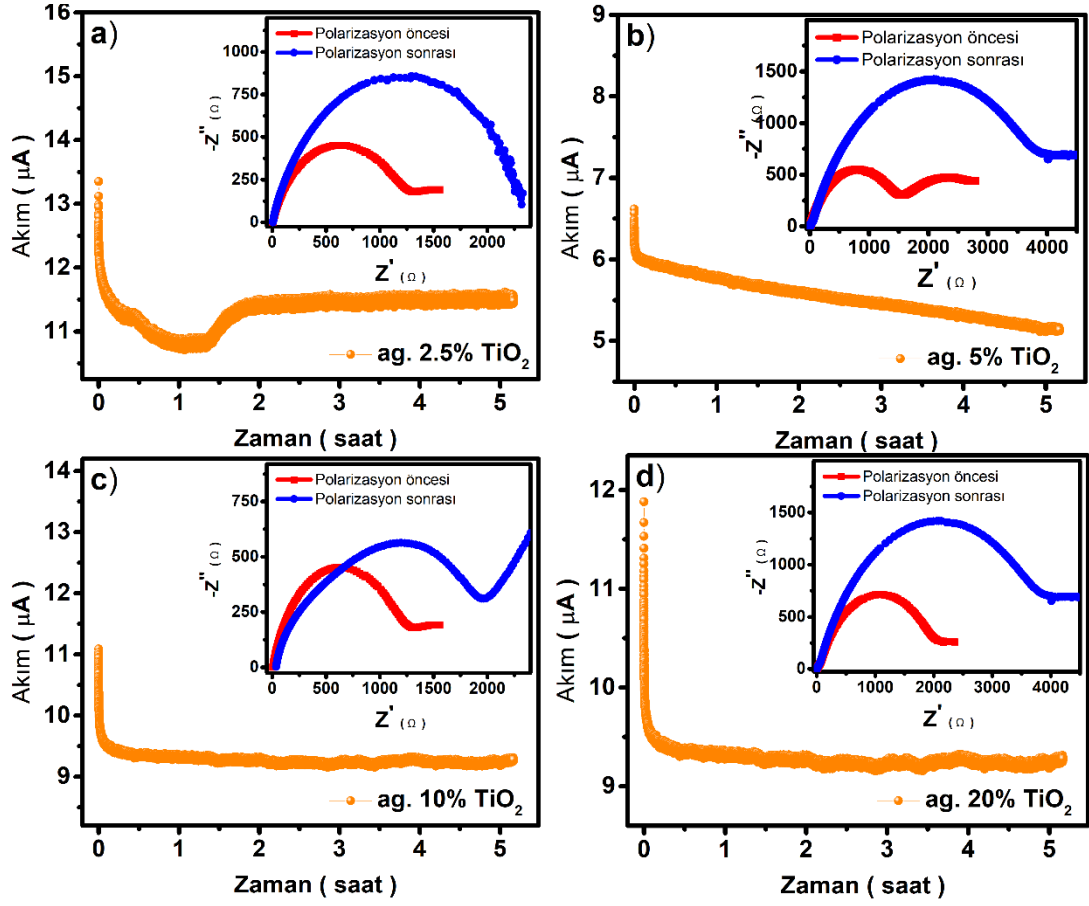
Katkı	Ağ.%katkı	R ₀ /Ω	σ(Scm ⁻¹)
TiO₂	2.5	1280	1.7485 x10 ⁻⁵
	5	1302	1.7190 x10 ⁻⁵
	10	1588	1.4094 x10 ⁻⁵
	20	2223	1.0068 x10 ⁻⁵

TiO₂ katkısı ile hazırlanan GPE'lerde en yüksek iyonik iletkenlik değeri Ağ. %2,5 TiO₂ katkısı içeren GPE'de 1.7485 x10⁻⁵ Scm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Artan katkı oranıyla iyonik iletkenlik değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. TiO₂ partikül büyüklüğünün iyonik iletkenlikle doğrudan ilişkili olduğu tahmin edilmektedir. Al₂O₃ ve LATP seramik katkılarına kıyasla TiO₂ partiküllerinin büyük olması sebebiyle daha düşük katkı oranları denenmelidir. Büyük partiküllü katı plastikleştiriciler zincir hareketliliğini azalttığı için iyonik iletkenliği düşürmüştür.

GPE'lerin iyonik iletkenliğinde bir diğer önemli prametre olan lityum-iyon aktarım sayısı (t_{Li+}) chronoamperometry testi ile belirlenmiştir. DC polarizasyon tekniği olan chronoamperometry testinde simetrik Li / GPE / Li hücrelerde Ağ.%2.5-5-10-20 oranında TiO₂ katkısı içeren GPE'lerin lityum transfer sayısı (t_{Li+}) hesaplanmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında alınmış olup, EIS ölçümleri polarizasyondan önce ve sonra yapılmıştır. Şekil 6.47.'de TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri verilmiştir.

Lityum iyon aktarma sayısı (t_{Li+}) Denklem 6.2.'de verilen Bruce-Vincent-Evans denklemi ile hesaplanmıştır. Polarizasyon gerilimi 0.01V olarak ayarlanmış olup, TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin lityum iyon aktarım sayısı hesaplamaları Tablo 6.9.'da verilmiştir. Tabloda I₀ ve I_s DC polarizasyon eğrisindeki başlangıç ve

kararlı durum akımlarını ve R_0 ve R_s EIS ölçümü ile polarizasyondan önce ve sonra elde edilen arayüzey dirençlerini göstermektedir.



Şekil 6.47. TiO_2 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin chronoamperometri eğrileri

Tablo 6.9. TiO_2 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin lityum iyon aktarım sayısı hesaplamaları

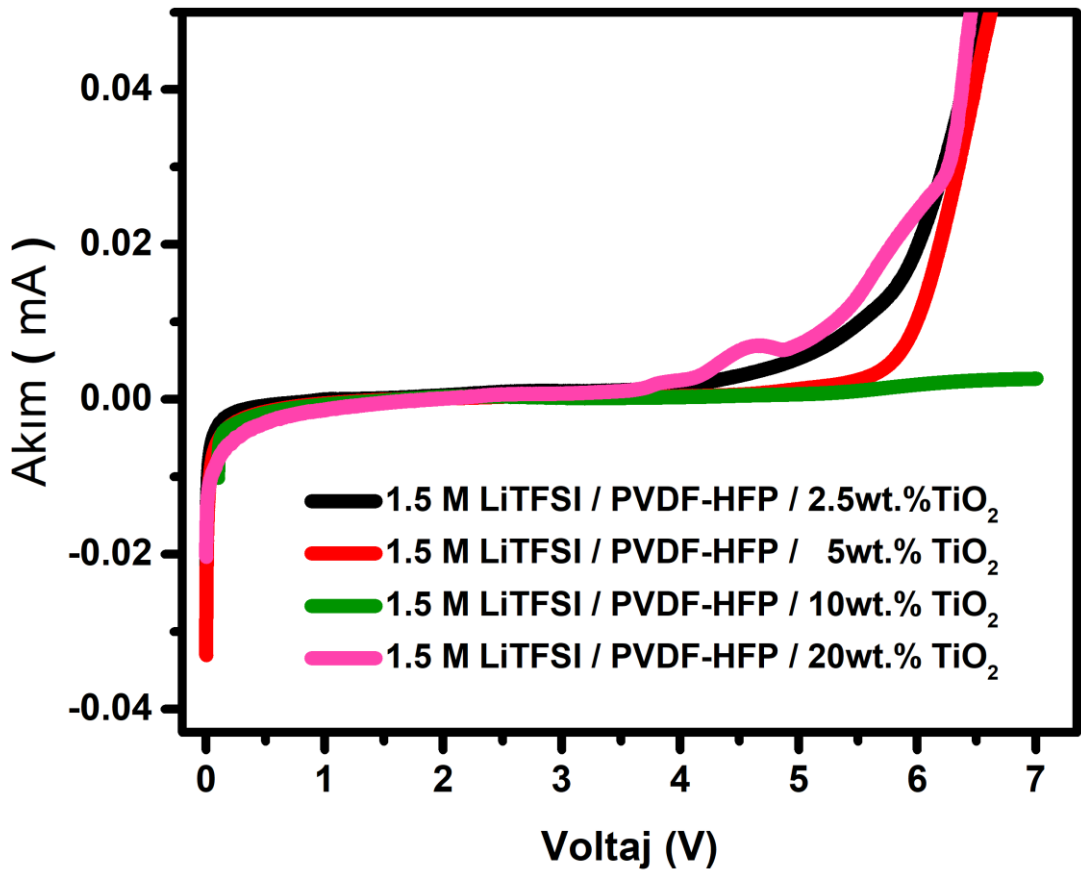
Katkı	Ağ. katkı %	R_0/Ω	R_s/Ω	$I_0/\mu\text{A}$	$I_s/\mu\text{A}$	$\Delta V/\text{mV}$	t_{Li^+}
TiO_2	2.5	1280	2300	13.19	11.42	10	0.5565
	5	1302	3720	6.80	5.22	10	0.3500
	10	1588	2156	11.1	9.2	10	0.7365
	20	2223	3820	11.8	8.4	10	0.5819

TiO_2 katkısı ile hazırlan GPE'lerde en yüksek lityum-iyon aktarım sayısı değeri Ağ.%10 TiO_2 içeren GPE'de 0.7365 olarak ölçülmüştür. Düşük lityum aktarım

sayısının katotlar ve anotlar arasında iyon konsantrasyonu gradyanları oluşturma eğilimini arttırdığı ve böylece bataryanın iletkenlik ve çevrim ömrünün ciddi şekilde azalmasına neden olduğu bildirilmektedir. TiO_2 katkılı GPE'lerde azalan iyonik iletkenlikle lityum iyon aktarma sayısının arttığı tespit edilmiştir.

TiO_2 katkısı ile hazırlan GPE'lerin elektrokimyasal penceresini değerlendirmek için Lineer Tarama Voltametri (LSV) testleri gerçekleştirilmiştir. LSV testi, Li / GPE / SS hücrelerinde 0.1 mVs^{-1} tarama hızı da 0-7V arasında yapılmıştır.

TiO_2 katkısı ile hazırlan GPE'lerin elektrokimyasal stabiliteleri, artan voltaj taramasına göre akımdaki değişiklik ile karakterize edildi. Şekil 6.48.'de Al_2O_3 katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.48. TiO_2 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin LSV eğrileri

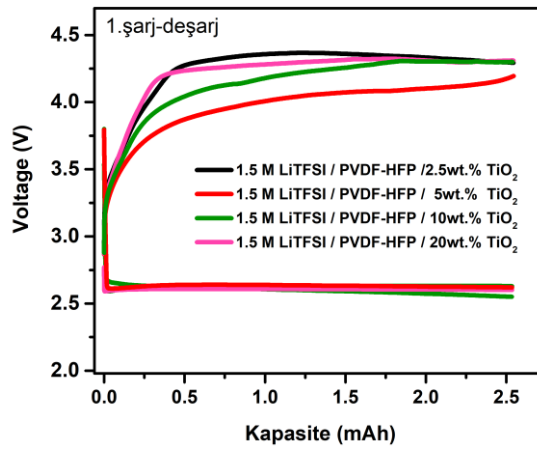
TiO₂ katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV ölçümleri Tablo 6.10.'da verilmiştir.

Tablo 6.10. TiO₂ katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV ölçümleri

Katkı	Ağ. % katkı	V
TiO ₂	2.5	5.42
	5	5.88
	10	5.92
	20	4.85

GPE'lerin elektrokimyasal stabilitesini temsil eden artan voltaja ilk akım yanıtının, TiO₂ konsantrasyonuna bağlı olduğu gözlenmektedir. Genel olarak, TiO₂ katkısı tuzu içeren GPE'ler oksit esaslı katotların çalışma potansiyelinin çok üzerinde olan yaklaşık 4,85-5,92 V'luk yüksek elektrokimyasal pencereye sahiptir. En geniş elektrokimyasal pencereye 5.92 V ile Ağ. %10 TiO₂ katkılı GPE sahiptir.

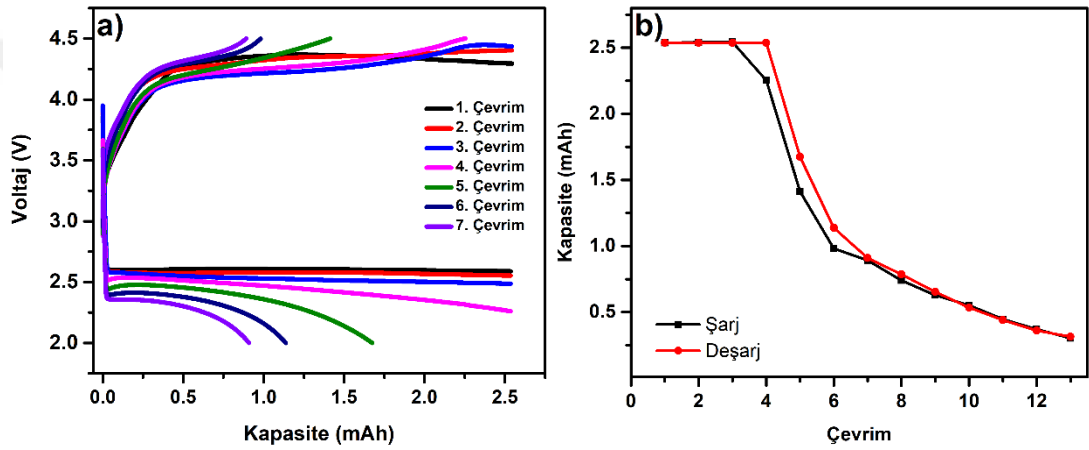
Galvanostatik şarj-deşarj testleri 10 sa. zaman sınırlı olarak Li/GPE@GDL hücresinde 2-4.5V arasında, 0.1 mAcm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç şarj-deşarj eğrilerini görüp, polarizasyon değerlerini hesaplamak için ilk şarj/deşarj eğrileri alınmıştır. Şekil 6.49.'da TiO₂ katkılı kompozit GPE'lerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.49. TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Tüm elektrokimyasal testler Gamry Reference 1000 potansiyostat/galvanostat cihazında ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Farklı TiO_2 konsantrasyonları arasında en düşük polarizasyon, sırasıyla 4.2V ve 2.8V'de şarj ve deşarj platoları ile Ağ. %5 TiO_2 katkılı GPE'de elde edilmiştir.

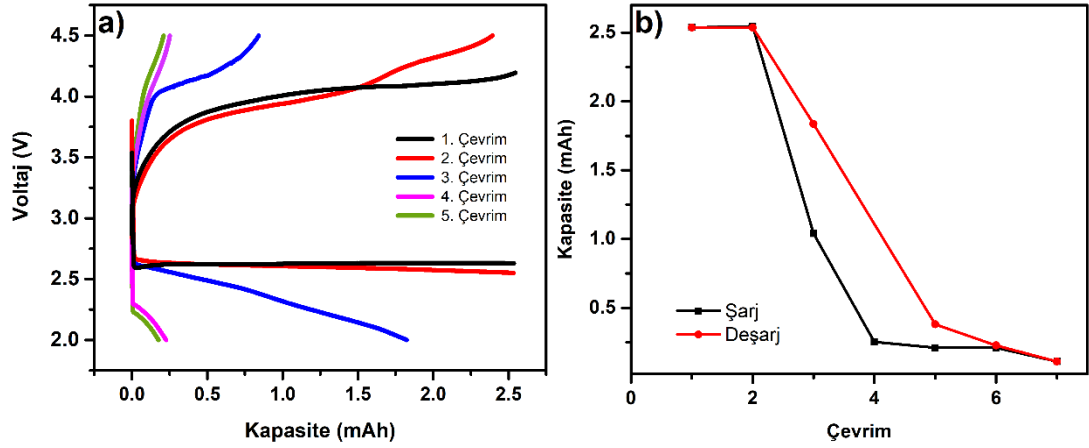
Farklı lityum tuzlarına sahip GPE'lerin çevrimsel davranışını test etmek için, 0.1 mAcm^{-2} akım yoğunluğuna sahip Li / GPE @ GDL hücrelerinde 10 saat zaman sınırlı galvanostatik şarj/deşarj analizleri yapılmıştır. Şekil 6.50.'de Ağ. %2,5 TiO_2 katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.50. Ağ. %2,5 TiO_2 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Ağ. %2,5 TiO_2 içeren GPE'nin çevrim eğrileri incelendiğinde; testlerin 10 saat ile sınırlandırıldığı düşünülürse ilk dört çevrimde deşarjda kapasite kaybının olmadığı söylenebilmektedir. Ancak beşinci çevrimde deşarj kapasitesi 1,7 mAh'in altına düşerken şarj kapasitesi 1,5 mAh'lere kadar düşmüştür. Bu şartlar altında onbeş çevrim sonunda pil tamamen tükenmiştir. Bu durumun sebebinin lityumun agresif yapısı ve Ağ. %2,5 TiO_2 düşük lityum aktarım sayısı olduğu tahmin edilmektedir.

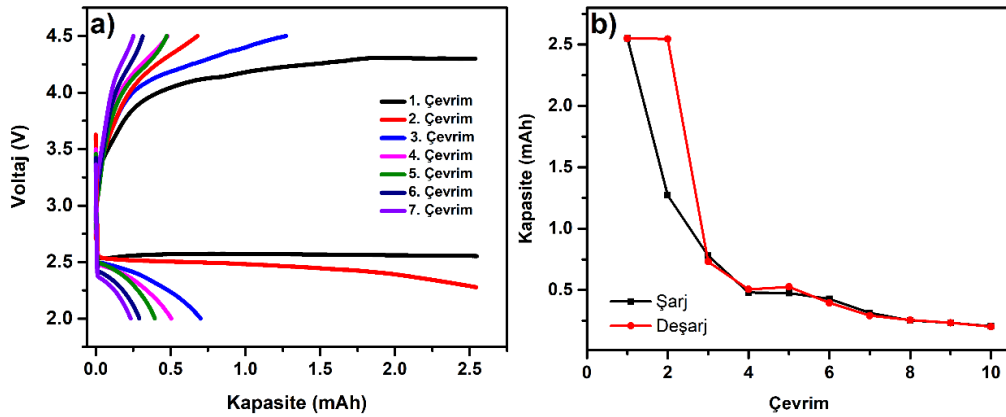
Şekil 6.51.'de Ağ. %5 TiO_2 katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.51. Ağ. %5 TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

En düşük lityum aktarım sayısına sahip Ağ. %5 TiO₂ içeren GPE'lerin çevrim kapasiteleri incelendiğinde; yedi çevrimde çok hızlı tükendiği görülmektedir. En düşük lityum aktarım sayısı katot ve anot arasında iyon konsantrasyonu gradyanları oluşturma eğilimini arttırdığı ve böylece bataryanın çevrim ömrünün ciddi şekilde azalmasına neden olduğu görülmektedir.

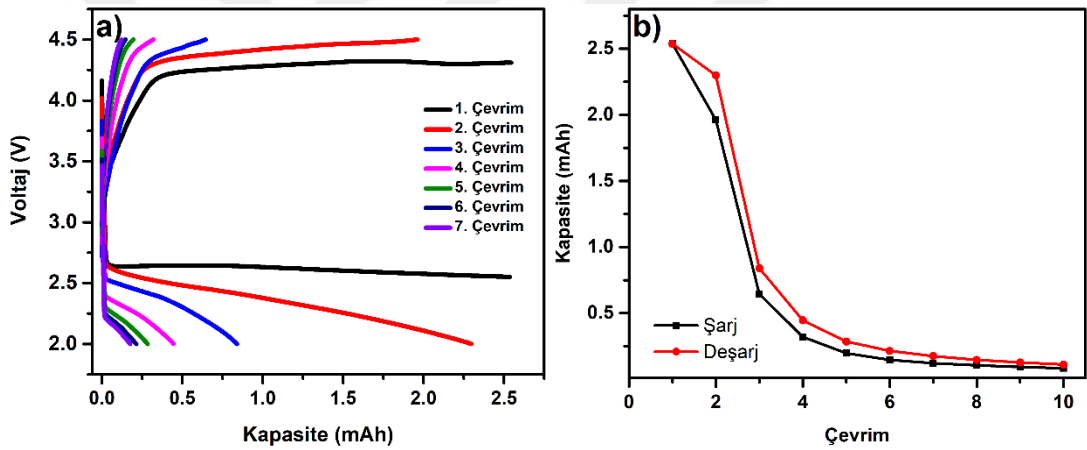
Şekil 6.52.'de Ağ. %10 TiO₂ katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.52. Ağ. %10 TiO₂ katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Ağ. %10 TiO_2 içeren GPE'lerin çevrim eğrileri incelendiğinde; Ağ. %5 TiO_2 içeren GPE'e yakın bir kapasite-çevrim eğrisi sergilediği görülmektedir. İlk iki çevrimde deşarjda kapasite kaybının olmadığı söylenebilmektedir. Ancak dördüncü çevrimde deşarj kapasitesi 1,0 mAh'in altına düşmüştür. İlerleyen çevrimlerde kapasite kaybına devam etmiş ve onbirinci çevrimde pil tamamen tükenmiştir.

Şekil 6.53.'te Ağ. %20 TiO_2 katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.53. Ağ. %20 TiO_2 katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

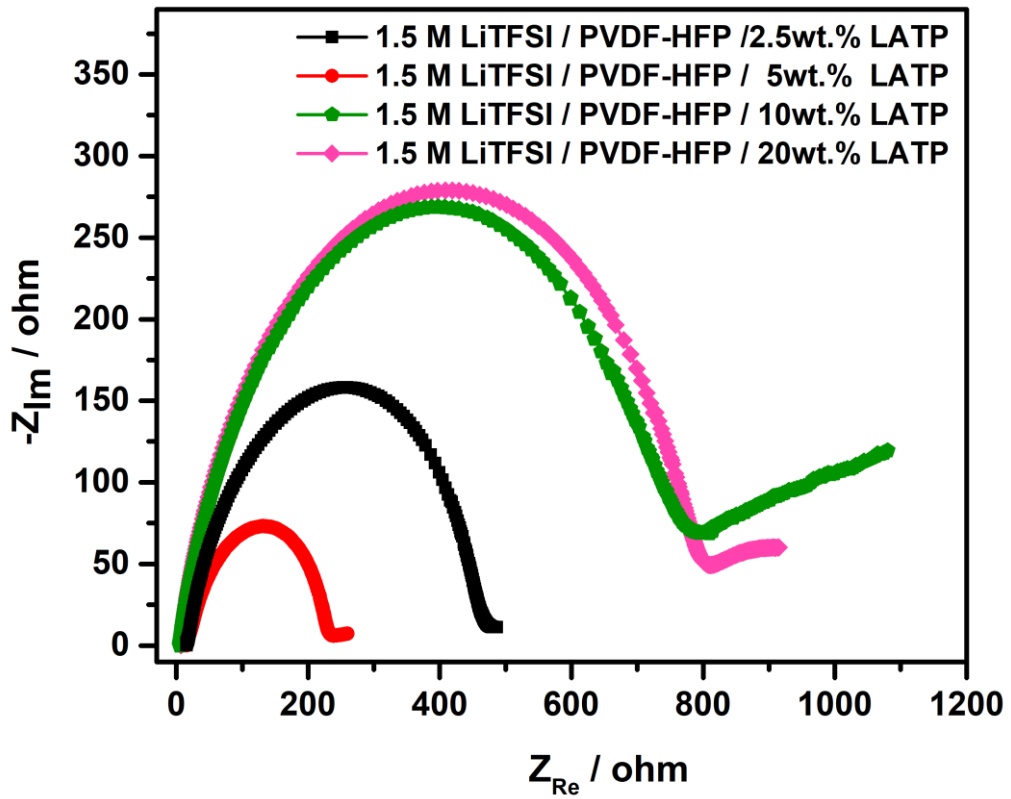
Ağ. %20 TiO_2 içeren GPE'lerin çevrim eğrileri incelendiğinde; İlk çevrimden itibaren kapasite kaybı yaşamaya başladığı söylenebilir. İlerleyen çevrimlerde pil hızla tükenerek kötü bir çevrim performansı sergilemiştir. Sebep olarak yüksek katkı miktarı ve TiO_2 'nin büyük partikül boyutundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Fang ve diğ. Farklı boyutlu seramik partiküllerinin arayüzey özelliklerinin incelemiş ve nano boyutlu partiküllerin katkısında, partikül boyutunun önemini ortaya koymuştur [162,163]. Bu tez çalışmasında kullandığımız TiO_2 boyutunun büyük

olması sebebi ile diğer katkılara oranla düşük iyonik iletkenlik, düşük lityum aktarım sayısı ve bunlara bağlı olarak düşük çevrim kararlılığı görülmüştür. En iyi iyonik iletkenlik ve en yi çevrim ömrü Ağ. %2,5 TiO_2 içeren GPE'lerde tespit edilmiştir.

6.4.3. LATP katkısı

LATP katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerlerini tesbit etmek için Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) analizi gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri, 0.1Hz- 1.0 MHz arasında 10 mV AC akımda Li / GPE / Li simetrik hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.54.'te LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin EIS eğrileri sunulmuştur.



Şekil 6.54. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin empedans eğrileri

EIS ölçümleri oda sıcaklığında yapılmış olup iyonik iletkenlik değerleri, denklem 6.1.'den hesaplanmıştır. LATP katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri Tablo 6.11.'de sunulmuştur.

Tablo 6.11. LATP katkısına sahip GPE'lerin iyonik iletkenlik değerleri

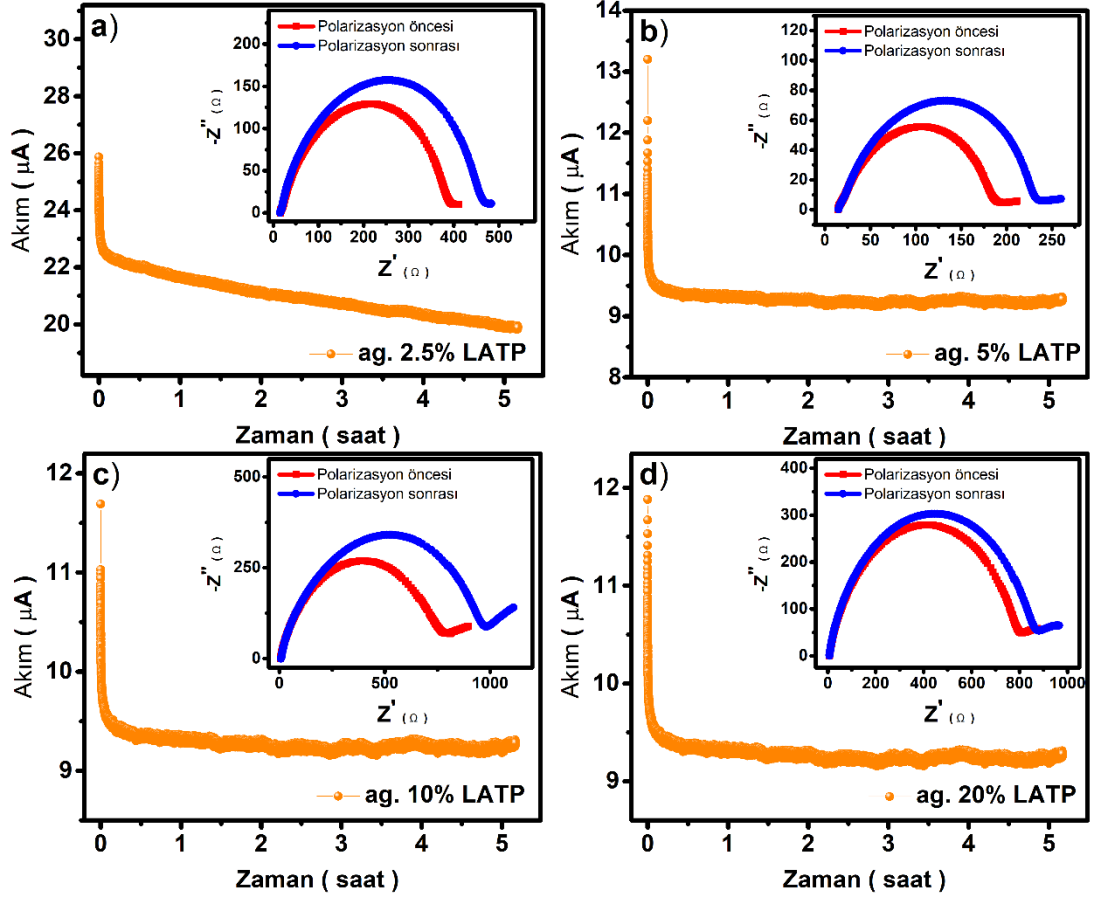
Katkı	Ağ.%katkı	R_0/Ω	$\sigma(\text{Scm}^{-1})$
LATP	2.5	423	5.2911×10^{-5}
	5	218	1.0267×10^{-4}
	10	816	2.7428×10^{-5}
	20	823	2.7195×10^{-5}

LATP katkısı ile hazırlan GPE'lerde en yüksek iyonik iletkenlik değeri Ağ. %5 LATP katkısı içeren GPE'de $1.0267 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Artan katkı oranıyla iyonik iletkenlik değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durumun GPE'lerde oluşan 'space charge' etkisi ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca yüksek katkı oranlarının zincir hareketliliğini azalttığı ve dolayısı ile iyonik iletkenliği düşürdüğü düşünülmektedir.

GPE'lerin iyonik iletkenliğinde bir diğer önemli parametre olan lityum-iyon aktarım sayısı (t_{Li^+}) chronoamperometry testi ile belirlenmiştir. DC polarizasyon tekniği olan chronoamperometry testinde simetrik Li / GPE / Li hücrelerde Ağ.%2,5-5-10-20 oranında LATP katkısı içeren GPE'lerin lityum transfer sayısı (t_{Li^+}) hesaplanmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında alınmış olup, EIS ölçümleri polarizasyondan önce ve sonra yapılmıştır. Şekil 6.55.'de LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin chronoamperometry eğrileri verilmiştir.

Lityum iyon aktarma sayısı (t_{Li^+}) Denklem 6.2.'de verilen Bruce-Vincent-Evans denklemi ile hesaplanmıştır. Polarizasyon gerilimi 0.01V olarak ayarlanmış olup, LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin lityum iyon aktarım sayısı

hesaplamaları Tablo 6.12.'de verilmiştir. Tabloda I_0 ve I_s DC polarizasyon eğrisindeki başlangıç ve kararlı durum akımlarını ve R_0 ve R_s EIS ölçümü ile polarizasyondan önce ve sonra elde edilen arayüzey direnç değerleri göstermektedir.



Şekil 6.55. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin kronoampremetri eğrileri

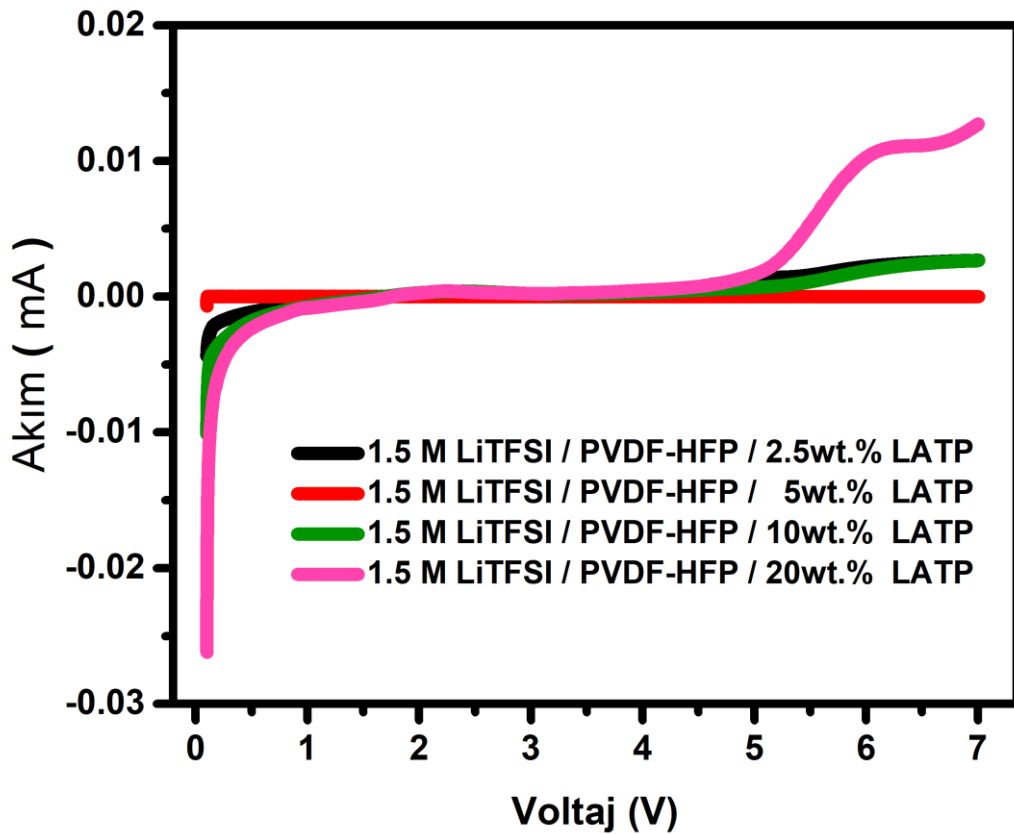
Tablo 6.12. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin lityum iyon aktarım sayısı hesaplamaları

Katkı	Ağ. katkı %	R_0/Ω	R_s/Ω	$I_0/\mu A$	$I_s/\mu A$	$\Delta V/mV$	t_{Li^+}
LATP	2.5	423	466	25.93	20.67	10	0.9077
	5	218	245	13.22	9.78	10	0.8898
	10	816	986	11.76	9.68	10	0.8276
	20	823	887	12.15	9.71	10	0.9278

LATP katkısı ile hazırlanan GPE'lerde en yüksek lityum-iyon aktarım sayısı değeri Ağ.%20 LATP içeren GPE'de 0.9278 olarak ölçülmüştür. LATP aktif dolgu olması yönüyle lityum aktarım sayısını yükseltmiştir. TiO_2 ve Al_2O_3 katkılı GPE'lere kıyasla LATP içerisinde Lityum kaynağı barındırmakta ve dolayısı ile iyonik iletkenlikte ve lityum aktarım sayısında bariz artış görülmektedir

LATP katkısı ile hazırlan GPE'lerin elektrokimyasal penceresini değerlendirmek için Lineer Tarama Voltametrisi (LSV) testleri gerçekleştirilmiştir. LSV testi, Li / GPE / SS hücrelerinde 0.1 mVs^{-1} tarama hızı da 0-7V arasında yapılmıştır.

LATP katkısı ile hazırlan GPE'lerin elektrokimyasal stabiliteleri, artan voltaj taramasına göre akımdaki değişiklik ile karakterize edildi. Şekil 6.56.'da LATP katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.56. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin LSV eğrileri

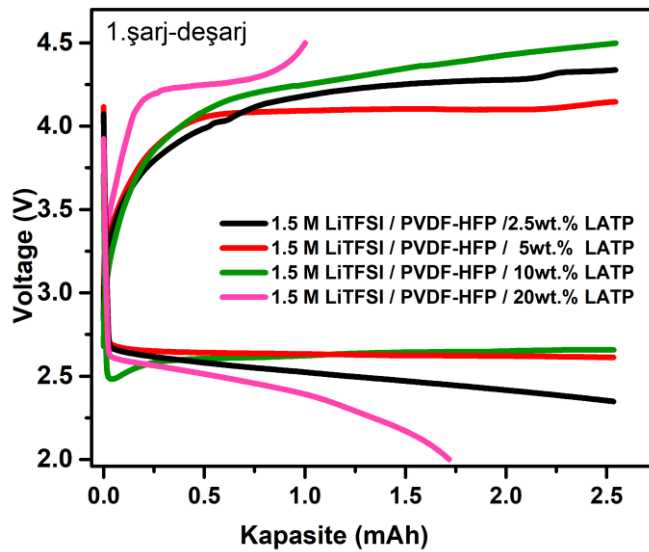
LATP katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV ölçümleri Tablo 6.13.'te verilmiştir.

Tablo 6.13. LATP katkısı ile hazırlan GPE'lerin LSV ölçümleri

Katkı	Ağ. % katkı	V
LATP	2.5	5.60
	5	7.00
	10	5.56
	20	5.12

GPE'lerin elektrokimyasal stabilitesini temsil eden artan voltaja ilk akım yanıtının, LATP konsantrasyonuna bağlı olduğu gözlenmektedir. Genel olarak, LATP katkısı tuzu içeren GPE'ler oksit esaslı katotların çalışma potansiyelinin çok üzerinde olan yaklaşık 5.12-7V'luk yüksek elektrokimyasal pencereye sahiptir. En geniş elektrokimyasal pencereye 7 V ile Ağ. %5 LATP katkılı GPE sahiptir.

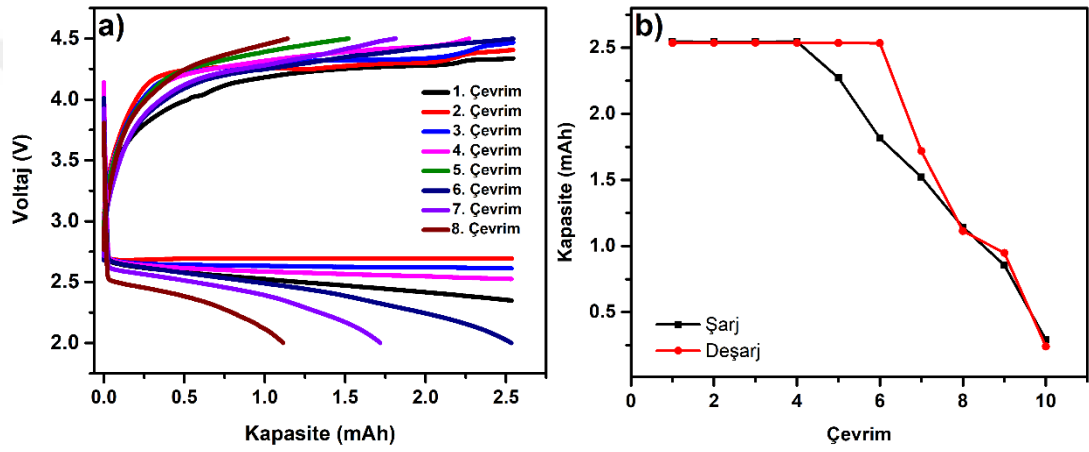
Galvanostatik şarj-deşarj testleri 10 sa. zaman sınırlı olarak Li/GPE@GDL hücresinde 2-4.5V arasında, 0.1 mAcm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç şarj-deşarj eğrilerini görüp, polarizasyon değerlerini hesaplamak için ilk şarj/deşarj eğrileri alınmıştır. Şekil 6.57.'de LATP katkılı kompozit GPE'lerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.57. LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Tüm elektrokimyasal testler Gamry Reference 1000 potansiyostat/galvanostat cihazında ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Farklı Al_2O_3 konsantrasyonları arasında en düşük polarizasyon, sırasıyla 4.2V ve 2.8V'de şarj ve deşarj platoları ile Ağ. %5 LATP katkılı GPE'de elde edilmiştir.

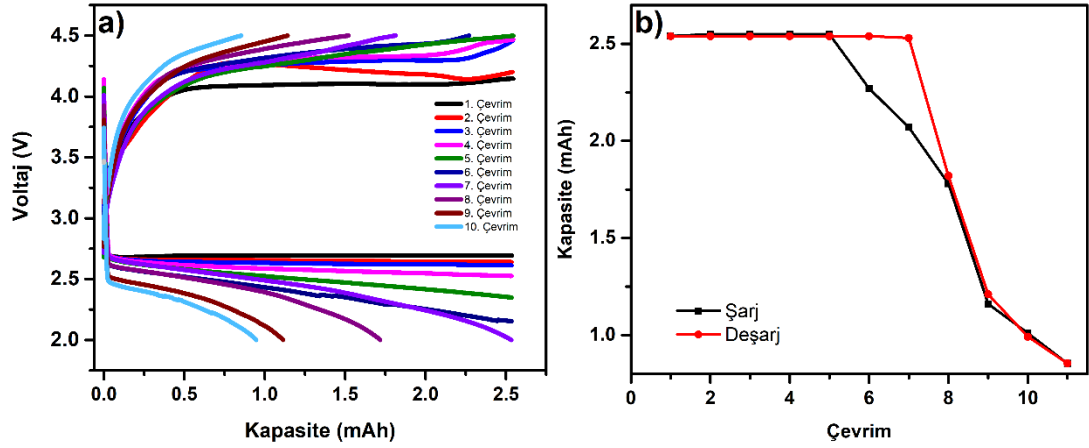
Farklı lityum tuzlarına sahip GPE'lerin çevrimsel davranışını test etmek için, 0.1 mAcm^{-2} akım yoğunluğuna sahip Li / GPE @ GDL hücrelerinde 10 saat zaman sınırlı galvanostatik şarj/deşarj analizleri yapılmıştır. Şekil 6.58.'de Ağ. %2,5 LATP katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.58. Ağ. %2,5 LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Ağ. %2,5 LATP içeren GPE'nin çevrim eğrileri incelendiğinde; testlerin 10 saat ile sınırlandırıldığı düşünülürse altı çevrim boyunca deşarjda kapasite kaybının olmadığı söylenebilir. Ancak yedinci çevrimde deşarj kapasitesi 1,75 mAh'in altına düşmüştür. İlerleyen çevrimlerde pil hızla tükenerek onuncu çevrimde tamamen tükenmiştir. Bu durumun sebebinin anatto bulunan lityumun tükenmesi olduğu düşünülmektedir.

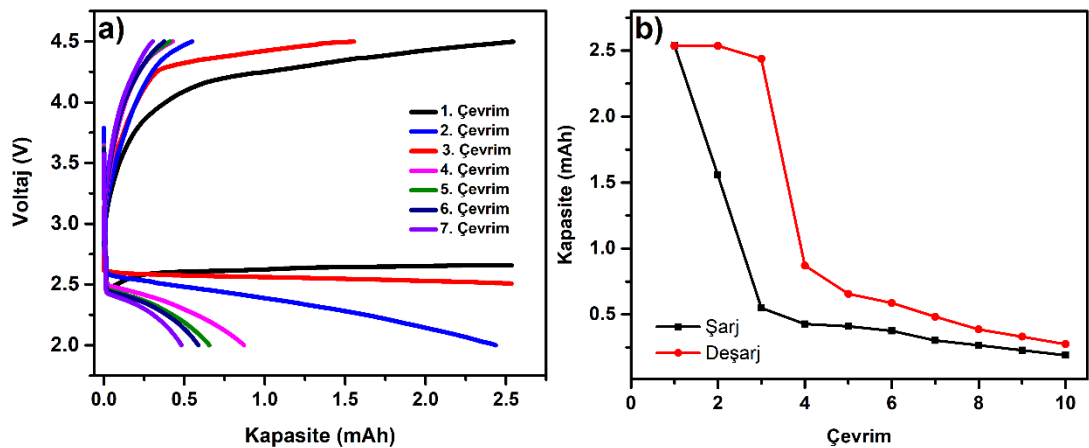
Şekil 6.59.'da Ağ. %5 LATP katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.59. Ağ. %5 LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

En yüksek iyonik iletkenliğe ve en düşük polarizasyon değerine sahip Ağ. %5 LATP içeren GPE'lerin çevrim kapasiteleri incelendiğinde; sekiz çevrim boyunca deşarjda kapasite kaybı olmadığı görülmektedir. Ancak oksijenin agresif yapısıyla lityum anotun tükenmesi sonucu Ağ. %2,5 LATP ile benzer şekilde onbirinci çevrimde pili tamamen tüketmiştir.

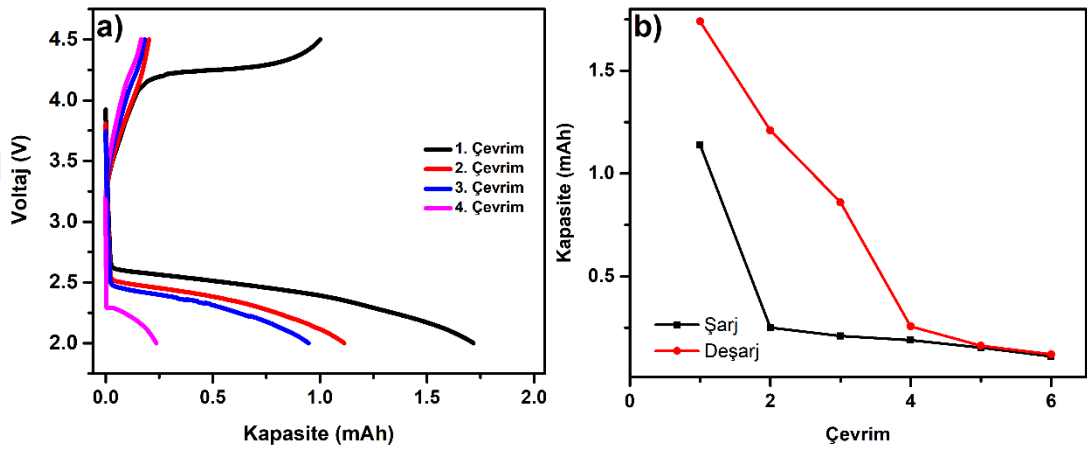
Şekil 6.60.'da Ağ. %10 LATP katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.60. Ağ. %10 LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Ağ. %10 LATP içeren GPE'lerin çevrim eğrileri incelendiğinde; üçüncü çevrimden sonra deşarjda kapasite kaybının başladığı söylenebilmektedir. Kapasitedeki bu düşüş hızla ilerleyerek onun çevrim sonunda pili tamamen tükenmiştir. Bu durumun sebebinin yüksek katkı miktarı ile oluşan 'space charge' etkisi olarak görülmektedir.

Şekil 6.61.'de Ağ. %20 LATP katkılı kompozit GPE'lerin kapasite/voltaj ve kapasite/çevrim eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.61. Ağ. %20 LATP katkılı kompozit jel polimer elektrolitlerin ilk çevrim voltaj/kapasite eğrileri

Ağ. %20 LATP içeren GPE'lerin çevrim eğrileri incelendiğinde; Ağ. %10 LATP içeren GPE'e ifade edilen 'space charge' etkisinin bariz bir şekilde karşılık bulduğu söylenebilir. Artan katkı miktarı ile polimer gözecliliği ve hareketliliği önlemiş ve dolayısı ile pil çevrim ömrü bu durumdan olumsuz etkilenmiştir. İlk çevrimden dahi on saat limitli kapasite değeri olan 2,54 mAh'in altında olan pil altıncı çevrim sonunda tamamen tükenmiştir.

Aktif dolgu malzemesi olan LATP'nin PVDF-HFP içerisine değişen yüzde ağırlık oranlarında ilavesiyle elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. En iyi iyonik iletkenlik ve en iyi çevrim ömrü Ağ. %5 LATP içeren GPE'lerde elde edilirken, en yüksek lityum iyon aktarma sayısı Ağ. %20 LATP'de 0.9278 olarak elde edilmiştir. Elektrokimyasal stabilite penceresi açısından, Ağ. %5 LATP katkılı GPE'nin oksit

esaslı katotların çalışma potansiyellerinin çok üzerinde olan 7V'a kadar kararlı olduğu bulunmuştur.

Tez çalışması kapsamında Al_2O_3 , TiO_2 ve LATP nano partikülleri ağırlıkça %2,5-5-10 ve 20 oranlarında PVDF-HFP/1.5M LiTFSI içerisine katkılanmıştır. Seramik katkılar katı plastikleştirici işlevi görerek iyonik iletkenliği belirli bir oranda iyileştirmiştir. Bu oran Al_2O_3 ve LATP de Ağırlıkça %5 iken TiO_2 katkısında Ağırlıkça %2,5'tir. İyonik iletkenlikte katkı miktarının yanında toz boyutunda önemli bir etmen olduğu düşünülmektedir.

Çevrim kararlılığı ve iyonik iletkenliği doğrudan etikleyen lityum aktarım sayısı değerlerin LATP katkısında en yüksek olduğu ve bu durumun sebebinin LATP nin aktif dolgu maddesi olmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Elektrokimyasal stabilite açısından lityum hava pillerinde kullanılan katotların çalışma potansiyelinin çok çok üzerinde olan 7V değeri, Ağırlıkça %5 LATP katkılı GPE'de elde edilmiştir.

Üretilen Al_2O_3 , TiO_2 ve LATP nano partikülleri dolgulu GPE'lerin çevrim ömürleri lityum hava bataryalarında araştırılmıştır. Jel polimer elektrolit içerisine seramik ilavesiyle çevrim kararlılığını arttırmak hedeflenmiştir. Ancak lityumun agrasif yapısı ve zamanla tükenmesi problemi bu duruma engel olmuştur. Lityum yüzeyinin koruyucu bir filme kaplanması çevrim kararlılığını arttıracak düşünülmektedir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yeni nesil enerji depolama sistemleri arasında Lityum-hava bataryaları umut verici olarak görülmektedir. Ancak lityum hava bataryalarının bazı temel problemleri vardır. Bu problemlerin başında uçucu, yanıcı ve sızıntı yapabilen organik sıvı elektrolitlerin kullanımından kaynaklanan güvenlik problemi gelmektedir. Sıvı elektrolitlerin yerine en umut verici aday olan jel polimer elektrolitler, akademik ve endüstriyel lityum-iyon pil araştırmalarında büyük ilgi görmüştür. Benzer şekilde jel polimer elktrolitler Lityum-hava bataryaları içinde umut vadedici bir çözümdür.

Bir lityum iyon pile kıyasla Lityum- hava pili, açık hava sistemi altında çalışması ve Li_2O_2 , LiO_2 , LiOH , Li_2CO_3 ve O_2 gibi özel deşarj / şarj ürünleri nedeniyle büyük farklılıklarda bulunmaktadır. Bu nedenle, jel polimer elektrolitlerinin kullanımı için elektrolitlerinin stabilitesi, iyonik iletkenliği, arayüzey kimyası gibi önemli zorlukların üstesinden gelinmelidir. Öte yandan Li-hava pillerinin gelecekteki gelişimi için jel polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu durum Li-hava bataryalarının pratik uygulamaları için bir ön koşuldur.

Jel polimer elektrolitlerinin iyonik iletkenliğini arttırmak için; yeni polimer / kopolimer matrisleri ve lityum tuzlarının geliştirilmesi, Li + iyon aktif / inaktif dolgu maddeleri ile birleştirilmesi ve yeni tuzlu polimer sistemlerinin bulunması gibi çeşitli alternatifler kullanılabilir. Ayrıca arayüz kimyası, jel polimer elektrolit Li + iyon transferini ve sonuçta Li'nin gidiş-dönüş verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. Olası strateji, aşağıdaki yönergeleri içeren yüksek verimli bir mühendislik arayüzü tasarlamak ve inşa etmektir:

1. Anot, polimer elektrolit ve katot arasında uyumluluk,
2. Katı hal elektroliti içinde Li + iyon transferinin iyileştirilmesi
3. Yüksek verimli katotların kullanılması.

Son olarak, Li-hava pillerin daha geniş uygulamalarını engelleyen bir diğer zorluk, kirleticiler katottan anoda kadar geçişinin nasıl engelleyeceğidir. Kirleticiler lityum anodunu bozar ve pilin performansını olumsuz etkiler. Mükemmel hidrofobik özelliklere sahip fonksiyonel bir jel polimer elektrolit, CO₂ ve H₂O'nun girişini önlemek için etkili bir yaklaşım sağlayabilir. Kirleticilerin etkileri kaldırılarak Li-hava pilinin kararlı bir döngü performansı sağlanabilir. Jel polimer elektrolitlerin hidrofobik özelliklerini elde etmek için, polimer elektrolitin hidrofobik yüzeyi gereklidir, bu yüzey florlu veya silikon bileşikleri gibi düşük yüzey serbest enerjili hidrofobik malzemelerle yapılabilir. Diğer yandan hidrofobik gruplarla (–CH₂–) bir polimer matrisin kullanılması, Li-hava pillerinin geliştirilmesi için hidrofobik özelliklere sahip bir polimer elektrolit elde etmek için alternatif bir yol haline gelecektir.

Önemli bir ilerleme kaydedilmiş olmasına rağmen, Li-hava pillerin gereksinimlerini karşılamak için ele alınması gereken jel polimer elektrolitlerle ilgili bazı temel sorunların olduğu bir gerçektir. Katı hal Li-hava pillerinin geliştirilmesi için halen dünya çapında önemli araştırma çalışmaları yapılmaktadır. Bu tez çalışmasında, tüm bu sorunlar için çözümler aranmış olup, dünya çapında yapılan araştırmalara bir yenisi eklenmiştir.

7.1. Sonuçlar

Tez çalışması kapsamında lityum hava pillerin çevrim ömrünü arttırmak amacıyla TEGDME solventi içerisinde 1, 1.5, 2 mol LiClO₄, LiTFSI ve LiPF₆ tuzları çözülerek farklı sıvı elektrolitler hazırlanmıştır. Hazırlanan sıvı elektrolitler, polimer jel elektrolit üretiminde ve kompozit polimer jel elektrolit üretiminde kullanılmıştır. Üretilen jel polimer elektrolitlerin ve kompozit polimer jel elektrolitlerin; elektrolit ve elektrot kararlılığı açısından olumlu etki yapması beklenmiştir. Polimer jel elektrolitlerde molar artışının performansa etkisi incelenirken, kompozit polimer jel elektrolitlerde katkılar için yüzde ağırlık değişiminin etkisi incelenmiştir.

Polimer elektrolitin iyonik iletkenliği, lityum iyonlarının konakçı polimer matrisi içine aktarılmasıyla polimerik zincirlerin segment hareketleri sonucunda azaltılmış enerji

bariyeri ve polimerin amorfluğuyla ilişkilidir. Gerçekleştirilen XRD analizyle PVD-HFP matriksine katkılanan seramik tozları ve çözünmüş lityum tuzlarının etkisi incelenmiştir. PVDF-HFP'ye eklenen çözünmüş lityum tuzlarıyla kristalinite azaltılmış ve seramik dolgu maddelerinin ilavesiyle yapıyı tamamen amorf yapıya dönüştürülmüştür. Al_2O_3 , TiO_2 ve LATP katkılı PVDF-HFP GPE'lerin yüksek amorflik derecesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Hazırlanan elektrolitlerin yüzey morfolojisi, tane büyüklükleri ve gözenklilik durumunu incelemek amacıyla FESEM görüntüleri alınmıştır. GPE'lerin morfolojisindeki ve tane boyutundaki değişimin lityum tuzu depolama kapasitesini ve iyonik iletkenliği doğrudan etkilediği bulunmuştur. Tane boyutu büyük ve poroz yapıya sahip olan GPE'lerin yüksek pil çevrim kararlılığına ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu raporlanmıştır. Seramik dolgu maddelerin ilavesiyle polimer zincirlerinin yeniden düzenlendiği ve buna bağlı olarak artan zicir hareketiyle iyonik iletkenliğin arttığı ortaya konulmuştur.

FTIR spektroskopisiyle kompozitlerde bulunan bağlanmaların türü ve hangi elementler arasında olduğunu belirlenmiştir. LiClO_4 ile hazırlanmış jel polimer elektrolitin spektrumu PVDF-HFP polimer elektrolit ile karşılaştırıldığında 624, 957, 1350, 1657 ve 3476 cm^{-1} pikleri polimer elektrolitin içinde LiClO_4 iyonlarının varlığını göstermiştir. LiPF_6 tuzu ile hazırlanan jel polimer elektrolitlerde ise P-F bağlarının titreşiminden kaynaklanan 558, 774 ve şiddeti önemli ölçüde artan 837 cm^{-1} piklerini spektrada gözlemlenebilmesi LiPF_6 tuzunun da başarılı bir şekilde jel polimer elektrolitte bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca bazı piklerin genişlemesi ve kayması polimer-tuz etkileşiminin meydana geldiğinin bir diğer göstergesidir.

Polimere ilave edilen farklı molaritede TEGDME içerisinde çözünmüş tuzlarda, derişimin elektrolit/elektrot ara yüzey direncine etkisi, empedans çalışmalarıyla ölçülmüştür. Polimer külçeye ilave edilen 1, 1.5, 2 mol LiClO_4 , LiTFSI ve LiPF_6 tuzları, pilin R_{ct} değerini yani şarj transfer direncini azaltarak iletkenliği arttırmaktadır. İletkenliğin artmasıyla elektrot ve elektrolit arasındaki reaksiyonların arttığı yapılan çalışma sonucunda açık bir şekilde görülmüştür. İyonik iletkenlik

değerleri 9.4435×10^{-5} S/cm mertebelerine kadar iyileştirilmiştir. Kompozit polimer jel elektrolitlerde bu değer 1.0267×10^{-4} S/cm değerine ulaşmıştır.

Elektrokimyasal çevrim testleri öncesinde CV eğrileri alınmıştır. CV eğrileri ile kullanılacak olan pilin çalışma aralığı 2 V ve 4,5 V olarak belirlenmiştir. Eşit koşullarda hazırlanan elektrolitlerle, pil hücreleri hazırlanıp elektrokimyasal testler uygulanmış ve elektrokimyasal kararlılıkları karşılaştırılmıştır.

İlk şarj/deşarj kıyaslanarak en düşük polarizasyona sahip bileşim belirlenmiştir. En düşük polarizasyon sonucun elde edildiği, 1.5 molar LiTFSI tuzu içeren jel polimer elektrolit ile hazırlanan pil hücresi, on çevrim boyunca kapasite kaybı yaşamamıştır. Ancak seramik nano toz ilavesi ile pilin çevrim ömründe yüksek bir iyileşme tespit edilmemiştir. Pil çevrim kararlılığı Ağ. %5 Al_2O_3 katkılı kompozit polimer jel elektrolite dokuz çevrim boyuncadeşarjda kapasite kaybı olmadan çalışmıştır. Ancak genel anlamda seramik katkısının lityum hava pill çevrim ömrüne beklenen etkisi tespit edilmemiştir.

Li-hava pillerinde kullanılmak üzere PVDF-HFP bazlı GPE'ler için $LiClO_4$, LiTFSI ve $LiPF_6$ tuzları arasında optimum tuzun yüksek çevrim ömrü ile 1.5 M LiTFSI olduğu tespit edilmiştir. En yüksek iyonik iletkenliğin sağlandığı 2M $LiPF_6$ nın zamanla TEGDME içerisinde bozunduğu ve pil çevrim ömrünü olumsuz etkilediği görülmüştür.

Polimer elektrolitlere seramik ilavesinde dolgu çeşidinin, dolgu konsantrasyonun ve tane büyüklüğünün etkisi bariz bir şekilde ortaya konulmuştur. Çevrim kararlılığı açısından Ağ. %5 Al_2O_3 ve Ağ. %5 LATP'nin en kararlı dolgu olduğu tespit edilireken en yüksek iyonik iletkenlik değeri Ağ. %5 LATP'de ölçülmüştür.

7.2. Öneriler

Lityum hava pillerin çevrim kararlılığını arttırma adına tam şarj/deşarj uygulaması yerine sınırlandırılmış (10 sa.) şarj/deşarj uygulaması yapılmıştır. Bu uygulamayla lityumun aniden korozyona uğraması tükenmesi engellenmiş ve çevrim ömrü uzatılmıştır. Ancak lityumun agrasif yapısı nedeniyle 15 çevrim sonrasında lityumun

korozyona uğrayarak tükendiği gözlemlenmiştir. Alternatif çözüm senaryosu olarak lityum yüzeyinin koruyucu film tabakalarıyla kaplanması önerilmektedir. Lityumun korozyonu, lityum hava pillerin çevrim ömrünü sınırlandırmaktadır.

Seramik dolguların ilavesiyle iyonik iletkenlik beklenen şekilde yükselmiştir. Ancak ilerleyen çevrimlerden elektrolit ile boşluklu katot arasındaki gözeneklerin tıkanmasıyla çevrim sayısı düşürmüştür. Bu duruma çözüm olarak 2 tabakalı bir elektrolit sistemi düşünülmektedir. Bu sistemin, katotun temas ettiği nispeten düşük iyonik iletkenlikte ancak yüksek gözeneklilikte ince bir jel polimer elektrolit tabakası ve hemen bitişik şekilde yüksek iyonik iletkenlikte kompozit jel polimer elektrolit tabakasından oluşması düşünülmektedir. Bu yöntemle üretilen kompozit jel polimer elektrolitlerin gelecekte güçlü bir aday olacağı düşünülmektedir.

Polimer-jel elektrolit'in ve kompozit polimer jel elektrolitin elektrokimyasal kararlılığını ve iyonik iletkenliğini arttıracak farklı seramik katkıları denenebileceği gibi farklı polimerlerde denenebilir. Hidrofobik gruplarla ($-CH_2-$) sahip polimer matrisin kullanılması veya kopolimerleştirilerek yeni tip polimerlerin denenmesi alternatif bir çözüm olabilir. Jel polimer elektrolitlerin geliştirilmesi için hidrofobik özelliklere sahip polimerler elde etmek sorunların çözümü için önemli bir yaklaşımdır.

Katot malzemesi olan GDL'in nano gözenekli geniş yüzey alanı, üstün bir özellik olarak görülür. Ancak elektrokimyasal testler sırasında Li_2O ve Li_2O_2 oluşumuna bağlı olarak gözeneklerin tıkanması dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sebeple, mikro gözeneklere sahip nikel köpük üzerine grafen, $\alpha-MnO_2$ ve TiO_2 esaslı kaplamaların yapılmasıyla oluşturulan katot malzemelerin kullanılması önerilmektedir. Yüksek verimli katotların geliştirilmesi lityum hava pillerinin çevrim kararlılığını doğrudan etkileyecektir. Bununla birlikte anot, polimer elektrolit ve katot arasında uyumluluk doğrudan öneme sahip olacaktır. Bu koşullar dikkate alarak tasarlanan lityum hava pillerin hücre performanslarının da önemli derecede bir artış olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] J.-S. Kim Et Al., “The Electrochemical Stability Of Spinel Electrodes Coated With ZrO_2 , Al_2O_3 , And SiO_2 From Colloidal Suspensions,” J. Electrochem. Soc., Vol. 151, No. 10, P. A1755, 2004.
- [2] Abraham, K. M.; Jiang, Z. “A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery J. Electrochem. Soc. 143, 1– 5, 1996.
- [3] S. Yamamoto, K. Kamada, S. Kurosawa, And A. Yoshikawa, “Development Of A High Resolution Lags Imaging Detector With Pulse Shape Discrimination Capability Of Different Types Of Radiations,” Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip., Vol. 922, Pp. 8–18, Apr. 2019.
- [4] Xu, K. “Electrolytes And Interphases In Li-Ion Batteries And Beyond Chem”, Rev. 114, 11503– 11618, 2014.
- [5] Lee, Y. S. Lee, J. H. Choi, J. A. Yoon, W. Y. Kim, D. W. “Cycling Characteristics Of Lithium Powder Polymer Batteries Assembled With Composite Gel Polymer Electrolytes And Lithium Powder Anode” Adv. Funct. Mater. 23, 1019– 1027, 2013.
- [6] Bonnet-Mercier, N. Wong, R. A. Thomas, M. L. Dutta, A. Yamanaka, K. Yogi, C. Ohta, T. Byon, H. R. “A Structured Three-Dimensional Polymer Electrolyte With Enlarged Active Reaction Zone For Li-O₂ Batteries” Sci. Rep. 4, 7127, 2014.
- [7] Zhang, D. Li, R. S. Huang, T. Yu, A. S. “Novel Composite Polymer Electrolyte For Lithium Air Batteries” J. Power Sources 195, 1202– 1206, 2010.
- [8] Li, Z. H. Zhang, H. P. Zhang, P. Li, G. C. Wu, Y. P. Zhou, X. D. “Effects Of The Porous Structure On Conductivity Of Nanocomposite Polymer Electrolyte For Lithium Ion Batteries” J. Membr. Sci. 322, 416– 422, 2008.

- [9] Kim, J. K. Cheruvally, G. Li, X. Ahn, J. H. Kim, K. W. Ahn, H. J. “Preparation And Electrochemical Characterization Of Electrospun, Microporous Membrane-Based Composite Polymer Electrolytes For Lithium Batteries”, J. Power Sources 178, 815– 802, 2008.
- [10] Liao, Y. H.; Rao, M. M.; Li, W. S.; Tan, C. L.; Yi, J.; Chen, L. “Improvement In Ionic Conductivity Of Self-Supported P(Mma-An-Vac) Gel Electrolyte By Fumed Silica For Lithium Ion Batteries Electrochim”, Acta, 54, 6396– 6402, 2009.
- [11] Liao, Y. H. Rao, M. M. Li, W. S. Yang, L. T. Zhu, B. K. Xu, R. Fu, C. H. “Fumed Silica-Doped Poly (Butyl Methacrylate-Styrene)-Based Gel Polymer Electrolyte For Lithium Ion Battery J. Membr. Sci. 352, 95– 99, 2010.
- [12] Zhang, P. Zhang, H. P. Li, G. C. Li, Z. H. Wu, Y. P. “ A Novel Process To Prepare Porous Membranes Comprising SnO₂ Nanoparticles And P(Mma-An) As Polymer Electrolyte Electrochim”. Commun., 10, 1052– 1055, 2008.
- [13] Besenhard, J. O., Editor, Handbook Of Battery Materials, Wiley-Vch, Weinheim, 1999.
- [14] Linden, D. A Thomas B. Reddy. Handbook Of Batteries, 2001.
- [15] D. Pavlov, Lead Acid Batteries: Science And Technology. 2011.
- [16] Kim, J. S., Johnson, C. S., Vaughney, J. T., Hackney, S. A., Walz, K. A., Zeltner, W. A., Veerson, M. A., Thackery, M. M., The Electrochemical Stability Of Spinel Electrodes Coated With ZnO, Al₂O₃, And SiO₂ From Colloidal Suspensions. J. Electrochem. Soc., 151, A1755, 2004.
- [17] Strobel, P., Anne, M., Chabre, Y., Palacin, M. R., Seguin, L., Vaughan, G., Amatucci, G., Tarascon, J. M., Characteristics Of The 4 V Plateau In LiMn₂(O-X₂) Studied By In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. J. Power. Sources, 81-82, 458, 1999.
- [18] Palacin, M. R., Cras, F. L., Seguin, L., Anne, M., Chabre, Y., Tarascon, J. M., Amatucci, G., Vaughan, G., Strobel, P., In Situ Structural Study Of 4v-Range Lithium Extraction/Insertion In Fluorine-Substituted LiMn₂O₄, J. Solid State Chem., 144, 36, 1999.
- [19] Toçoğlu, U. Pvd Yöntemi İle Silisyum Matrisli Karbon Nanotüp Takviyeli Nano Kompozit Elektrotların Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2012.

- [20] Wakihara, M. Recent Developments In Lithium Ion Batteries. *Materials Science And Engineering: R: Reports*, 33(4), 109-134, 2001
- [21] Song, M. K., Park, S., Alagmır, F. M., Cho, J., Liu, M. Nanostructured Electrodes For Lithium-Ion And Lithium-Air Batteries: The Latest Developments, Challenges, And Perspectives. *Materials Science And Engineering R*, 72: 203, 2011.
- [22] Orsini, F., Pasquier, A. D., Beaudoin, B., Tarascon, J. M., Trentin, M., Langenhuizen, N., Beer, E., Notten, P. *Journal Of Power Sources*. 81, 918-921, 1999.
- [23] Diwakar, V. D. Towards Efficient Models For Lithium Ion Batteries (Doctoral Dissertation, Tennessee Technological University), 2009.
- [24] F.-J. Kuhlmann, "Deposition Of SnO_2 Thin Films Using Reactive Rf Sputtering," The University Of Texas At El Paso, 2004.
- [25] Li, Y.G., Ve Lu, J. Metal Air Batteries: Will They Be The Future Electrochemical Energy Storage Device Of Choice? *Acs Energy Lett.* 2, 1370–1377, 2017.
- [26] Lee, J.S., Kim, S.T., Cao, R., Choi, N.S., Liu, M., Lee, K.T., Ve Cho, J. Metal-Air Batteries With High Energy Density: Li-Air Versus Zn-Air. *Adv. Energy Mater.* 1, 34–50, 2011.
- [27] Lee, S. H. Novel Composite Air Electrode For Lithium-Air Battery. State University Of New York At Buffalo, 2013.
- [28] Zhang, P., Zhao, Y., Ve Zhang, X.B. Functional Ve Stability Orientation Synthesis Of Materials Ve Structures In Aprotic Li- O_2 Batteries. *Chem. Soc. Rev.* 47, 2921–3004. P. 1–8, 2014, 2018.
- [29] Wang, H.F., Tang, C., Ve Zhang, Q. A Review Of Precious-Metal-Free Bifunctional Oxygen Electrocatalysts: Rational Design Ve Applications In Zn-Air Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1803329, 2018.
- [30] Ryu, J., Park, M., Ve Cho, J. Advanced Technologies For High-Energy Aluminum-Air Batteries. *Adv. Mater.* 31, 1804784, 2019.
- [31] Yadegari, H., Ve Sun, X.L. Recent Advances On Sodium-Oxygen Batteries: A Chemical Perspective. *Acc. Chem. Res.* 51, 1532–1540, 2018.
- [32] Ó'laoire, C. M. Investigations Of Oxygen Reduction Reactions In Non-Aqueous Electrolytes And The Lithium-Air Battery. *Chem. Diss*, 2010.

- [33] M. Li, J. Lu, Z. Chen, And K. Amine, “30 Years Of Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Mater. Mater.*, Vol. 1800561, Pp. 1–24, 2018.
- [34] G. Girishkumar, B. Mccloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, And W. Wilcke, “Lithium - Air Battery : Promise And Challenges,” *J. Physical Chemistry Lett.*, Pp. 2193–2203, 2010.
- [35] Padbury, R., & Zhang, X. Lithium–Oxygen Batteries—Limiting Factors That Affect Performance. *Journal Of Power Sources*, 196(10), 4436-4444, 2011.
- [36] Galbraith A. Electric Vehicle Council 4th International Electric Vehicle Symposium, 1976.
- [37] Watanabe M., Ogata N. Polymer Electrolyte Review I. Maccallum J.R., Vincent C.A., Elsevier Applied Sciences, London, 1987.
- [38] Özçelik E., Özkan G. Ğkincil Lityum Pillerinde Katot Aktif Maddesi Olarak Kullanılan Licoo2“Nin Sentezi Ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 21,3, 423-42, 2006.
- [39] W. Xu, J. Xiao, J. Zhang, D. Wang, And J. Zhang, “Optimization Of Nonaqueous Electrolytes For Primary Lithium / Air Batteries Operated In Ambient Environment,” *Electrochem. Soc.*, Pp. 773–779, 2009.
- [40] J. Xiao Et Al., “Optimization Of Air Electrode For Li / Air Batteries,” *Electrochem. Soc.*, Pp. 487–492, 2010.
- [41] P. L. Ke, Y. N. Wu, Q. M. Wang, J. Gong, C. Sun, And L. S. Wen, “Study On Thermal Barrier Coatings Deposited By Detonation Gun Spraying,” *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 200, No. 7, Pp. 2271–2276, 2005.
- [42] T. Ogasawara, M. Holzapfel, P. Nova, And P. G. Bruce, “Rechargeable Li₂O₂ Electrode For Lithium Batteries,” *Jacs Articles !!!!*, No. 2, Pp. 1390–1393, 2005.
- [43] Chiang J.C., Macdiarmid A.G. Polyaniline:Protonic Acid Doping Of The Emeraldine Form To The Metallic Regime *Synth. Met.*,13, 193, 1986.
- [44] Fergus J. W. Recent Development In Cathode Materials For Lithium Ion Batteries. *Journal Of Power Sources*, 16, 2009.
- [45] Novák P., Müller K., Santhanam K.S.V., Haas O. Electrochemically Active Polymers For Rechargeable Batteries. *Chem.Rev.*,97,207, 1997.

- [46] Graham, R. W. Secondary Batteries: Recent Advances. Park Ridge, Nj, Noyes Data Corp.(Chemical Technology Review, No. 106; Energy Technology Review, No. 26), 1978. 413 P, 106, 1978.
- [47] Abraham, K. M. Status Of Rechargeable Positive Electrodes For Ambient Temperature Lithium Batteries. Journal Of Power Sources, 7(1), 1-43, 1981.
- [48] Besenhard, J. O. (Ed.) Handbook Of Battery Materials. John Wiley & Sons, 2008.
- [49] Kanevskii, L. S., & Dubasova, V. S. Degradation Of Lithium-Ion Batteries And How To Fight It: A Review. Russian Journal Of Electrochemistry, 41(1), 1-16, 2005.
- [50] Balaish, M., Kraytsberg, A., & Ein-Eli, Y. A Critical Review On Lithium–Air Battery Electrolytes. Physical Chemistry Chemical Physics, 16(7), 2801-2822, 2013.
- [51] Kraytsberg, A., & Ein-Eli, Y. Review On Li–Air Batteries—Opportunities, Limitations And Perspective. Journal Of Power Sources, 196(3), 886-893, 2011.
- [52] Wang, H., & Xie, K. Investigation Of Oxygen Reduction Chemistry In Ether And Carbonate Based Electrolytes For Li–O₂ Batteries. Electrochimica Acta, 64, 29-34, 2012.
- [53] C. Monroe, J. Newman, The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A396. doi:10.1149/1.1850854, 2005.
- [54] Jurgen E., Besenhard O. Handbook Of Battery Materials, New York, Wiley-Vch, Isbn 3-527-29469-4, 1999.
- [55] Kumar, B., Kumar, J., Leese, R., Fellner, J. P., Rodrigues, S. J., & Abraham, K. M. A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery. Journal Of The Electrochemical Society, 157(1), A50-A54, 2010.
- [56] Girishkumar, G., Mccloskey, B., Luntz, A., Swanson, S., Ve Wilcke, W. Lithium– Air Battery: Promise Ve Challenges. The Journal Of Physical Chemistry Letters, 1(14): 2193-2203, 2010.
- [57] Visco, S. J., Spellane, P., Ve Kennedy, J. H. Complex-Plane Ve Li-7 Nmr-Studies Of Highly Conductive Sulfide-Based Lithium Glasses. Journal Of The Electrochemical Society, 132(4): 751-753, 1985.

- [58] Song, M. K., Park, S., Alagmir, F. M., Cho, J., Liu, M. Nanostructured Electrodes For Lithium-Ion Ve Lithium-Air Batteries: The Latest Developments, Challenges, Ve Perspectives. *Materials Science Ve Engineering R*, 72: 203, 2011.
- [59] Wakihara, M. Recent Developments In Lithium Ion Batteries. *Materials Science Ve Engineering: R: Reports*, 33(4), 109-134, 2001.
- [60] Scrosati, B., Recent Advances In Lithium Ion Battery Materials. *Electrochimica Acta*, 45(15): 2461-2466, 2000.
- [61] McCloskey, B. D., Bethune, D. S., Shelby, R. M., Girishkumar, G., & Luntz, A. C. Solvents' Critical Role In Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry. *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 2(10), 1161-1166, 2011.
- [62] Freunberger, S. A., Chen, Y., Drewett, N. E., Hardwick, L. J., Bardé, F., & Bruce, P. G. The Lithium–Oxygen Battery With Ether-Based Electrolytes. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(37), 8609-8613, 2011.
- [63] Abraham K. M.; Jiang Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1), 1–5, 1996.
- [64] Ogasawara T.; Debart A.; Holzapfel M.; Novak P.; Bruce P. G. Rechargeable Li₂O₂ Electrode For Lithium Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (4), 1390–1393, 2006.
- [65] Debart A.; Bao J.; Armstrong G.; Bruce P. G., An O₂ Cathode For Rechargeable Lithium Batteries: The Effect Of A Catalyst. *J. Power Sources* 174 (2), 1177–1182, 2007
- [66] Visco S. J.; Katz B. D.; Nimon Y. S.; Dejonghe L. C. Protected Active Metal Electrode And Battery Cell Structures With Nonaqueous Interlayer Architecture. U.S. Patent #7282295, 2007.
- [67] Wang Y.; Zhou H., A Lithium-Air Battery With A Potential To Continuously Reduce O₂ From Air For Delivering Energy. *J. Power Sources* 195 (1), 358–361, 2010.
- [68] Kumar B.; Kumar J.; Leese R.; Fellner J. P.; Rodrigues S. J.; Abraham K. M. A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium-Air Battery. *J. Electrochem. Soc.* 157 (1), A50–A54, 2010.

- [69] Chen H. W., Chiu C.Y., Wu H.D., Shen I.W Chang, F.C. Solid State Electrolyte Nanocomposites Based On Poly (Ethylene Oxide), Poly (Oxypropylene) Diamine, Mineral Clay And Lithium Perchlorate. *Polymer*, 43, 5011-5016, 2002.
- [70] Lobitz P., Fullbier H., Reicha., Ambrabsat K. Polymer Solid Electrolytes- Peo And Alkali Halides: A Modified Preparative Technique. *Solid State Ionics*, 58, 49-54, 1992.
- [71] Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes Fundamental And Technological Applications, Vch, London, Newyork, 1991.
- [72] Kumar A.,Deka M. Nanofiber Reinforced Composite Polymer Electrolyte Membranes Department Of Physics, Tezpur University, Tezpur784028, Assam India, 2010.
- [73] Walter T. P. Underdrain For Liquid Purification Systems. Us Patent 5,296,138, Mar 22, 1994.
- [74] M.A. Ratner, D.F. Shriver, Ion-Transport In Solvent-Free Polymers, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 109-124.
- [75] M. Armand, The History Of Polymer Electrolytes, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 309-319.
- [76] Rani1 M. U., Babu R., Rajendran S. Conductivity Study On PvdF-Hfp / Pmma Electrolytes For Lithium Battery Applications. *International Journal Of Chemtech Research*, 5, 4, 1724-1732, 2013.
- [77] Jeon J. D., Kim M. J., Kwak S. Y. Effects Of Addition Of TiO_2 Nanoparticles On Mechanical Properties And Ionic Conductivity Of Solvent-Free Polymer Electrolytes Based On Porous P(Vdf-Co-Hfp)/P(Eo-Ec) Membranes. *Journal Of Power Sources*, 162, 2, 1304–1311, 2006.
- [78] J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, Review Of Gel-Type Polymer Electrolytes For Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, 77 (1999) 183-197.
- [79] F.B. Dias, L. Plomp, J.B.J. Veldhuis, Trends In Polymer Electrolytes For Secondary Lithium Batteries, *J. Power Sources*, 88 (2000) 169-191.
- [80] Kalyana Sundaram N.T., Subramania A. Nano-Size LiAlO_2 Ceramic Filler Incorporated Porous PvdF-Co-Hfp Electrolyte For Lithium-Ion Battery Applications. *Electrochimica Acta*. (2007).52, 4987–4993.

- [81] Xie H., Zhou Z. Physical And Electrochemical Properties Of Mix-Doped Lithium Iron Phosphate As Cathode Material Lithium Ion Battery. *Electrochim. Acta*. 51, (2006) 2063-206.
- [82] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Complexes Of Alkali-Metal Ions With Poly(Ethylene Oxide), *Polymer*, 14 (1973) 589-589.
- [83] S. Ahmad, Polymer Electrolytes: Characteristics And Peculiarities, *Ionics*, 15 (2009) 309-321.
- [84] W.H. Meyer, Polymer Electrolytes For Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 10 (1998)
- [85] P.G. Bruce, C.A. Vincent, Effect Of Ion Association On Transport In Polymer Electrolytes, *Faraday Discuss.*, 88 (1989) 43
- [86] F. Mullerplathe, W.F. Vangunsteren, Computer-Simulation Of A Polymer Electrolyte - Lithium Iodide In Amorphous Poly(Ethylene Oxide), *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 4745-4756.
- [87] I.W. Cheung, K.B. Chin, E.R. Greene, M.C. Smart, S. Abbrent, S.G. Greenbaum, G.K. S. Prakash, S. Surampudi, Electrochemical And Solid State Nmr Characterization Of Composite Peo-Based Polymer Electrolytes, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2149-2156.
- [88] W. Krawiec, L.G. Scanlon, J.P. Fellner, R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Polymer Nanocomposites - A New Strategy For Synthesizing Solid Electrolytes For Rechargeable Lithium Batteries, *J. Power Sources*, 54 (1995) 310-315.
- [89] Z.X. Wang, B.Y. Huang, H. Huang, L.Q. Chen, R.J. Xue, F.S. Wang, Investigation Of The Position Of Li^+ Ions In A Polyacrylonitrile-Based Electrolyte By Raman And Infrared Spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1443-1446.
- [90] K.M. Abraham, M. Alamgir, Li^+ -Conductive Solid Polymer Electrolytes With Liquid-Like Conductivity, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 1657-1657.
- [91] F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nanocomposite Polymer Electrolytes For Lithium Batteries, *Nature*, 394 (1998) 456-458.
- [92] L.M. Bronstein, R.L. Karlinsey, K. Ritter, C.G. Joo, B. Stein, J.W. Zwanziger, Design Of Organic-Inorganic Solid Polymer Electrolytes: Synthesis, Structure, And Properties, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 1812-1820.

- [93] M. Anderman, Lithium-Polymer Batteries For Electrical Vehicles - A Realistic View, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 336-342.
- [94] Y. Ito, K. Kanehori, K. Miyauchi, T. Kudo, Ionic-Conductivity Of Electrolytes Formed From PEO-LiClF₃SO₃ Complex With Low-Molecular-Weight Poly(Ethylene Glycol), *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 1845-1849.
- [95] G.B. Appetecchi, G. Dautzenberg, B. Scrosati, A New Class Of Advanced Polymer Electrolytes And Their Relevance In Plastic-Like, Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 6-12.
- [96] K.M. Abraham, Z. Jiang, A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1-5.
- [97] T. Iijima, Y. Toyoguchi, N. Eda, Quasi-Solid Organic Electrolytes Gelatinized With Polymethyl-Methacrylate And Their Applications For Lithium Batteries, *Denki Kagaku*, 53 (1985) 619- 623.
- [98] O. Bohnke, G. Frand, M. Rezrazi, C. Rousselot, C. Truche, Fast-Ion Transport In New Lithium Electrolytes Gelled With Pmma. 1. Influence Of Polymer Concentration, *Solid State Ionics*, 66 (1993) 97-104.
- [99] J.J. Xu, H. Ye, Polymer Gel Electrolytes Based On Oligomeric Polyether/Cross- Linked Pmma Blends Prepared Via In Situ Polymerization, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 829-835.
- [100] A.M. Stephan, R. Thirunakaran, N.G. Renganathan, V. Sundaram, S. Pitchumani, N. Muniyandi, R. Gangadharan, P. Ramamoorthy, A Study On Polymer Blend Electrolyte Based On Pvc/Pmma With Lithium Salt, *J. Power Sources*, 81 (1999) 752-758.
- [101] A.M. Stephan, N.G. Renganathan, T.P. Kumar, R. Thirunakaran, S. Pitchumani, J. Shrisudersan, N. Muniyandi, Ionic Conductivity Studies On Plasticized Pvc/Pmma Blend Polymer Electrolyte Containing LiBF₄ And LiClF₃SO₃, *Solid State Ionics*, 130 (2000) 123-132.
- [102] A.M. Sureshini, A. Nishimoto, M. Watanabe, Transport And Electrochemical Characterization Of Plasticized Poly(Vinyl Chloride) Solid Electrolytes, *Solid State Ionics*, 86-8 (1996) 385-393.
- [103] J.M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P.C. Warren, Performance Of Bellcore's Plastic Rechargeable Li-Ion Batteries, *Solid State Ionics*, 86-8 (1996) 49-54.

- [104] G.C. Li, P. Zhang, H.P. Zhang, L.C. Yang, Y.P. Wu, A Porous Polymer Electrolyte Based On P(Vdf-Hfp) Prepared By A Simple Phase Separation Process, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1883-1885.
- [105] K.M. Abraham, Z. Jiang, B. Carroll, Highly Conductive Peo-Like Polymer Electrolytes, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 1978-1988.
- [106] J. Y. Song, Y. Y. Wang, And C. C. Wan, "Review Of Gel-Type Polymer Electrolytes For Lithium-Ion Batteries," *Journal Of Power Sources*, Vol. 77, Pp. 183-197, 2// 1999.
- [107] D. Saikia And A. Kumar, "Ionic Conduction In P (Vdf-Hfp)/Pvdf-(Pc+ Dec)-Liclo 4 Polymer Gel Electrolytes," *Electrochimica Acta*, Vol. 49, Pp. 2581-2589, 2004.
- [108] Y. J. S. C.-Y. Chiang, M. J. Reddy, P. P. Chu, "Complexation Of Poly(Vinylidene Fluoride):Lipf6 Solid Polymer Electrolyte With Enhanced Ion Conduction In 'Wet' Form," *Journal Of Power Sources*, Vol. 123, Pp. 222-229, 2003.
- [109] A. K. T. I. N. Shukla, "Role Of Salt Concentration On Conductivity Optimization And Structural Phase Separation In A Solid Polymer Electrolyte Based On Pmma- Liclo4," Vol. 15, Pp. 357-367, 2009.
- [110] F. Capuano, F. Croce, B. Scrosati, Composite Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1918-1922.
- [111] A.M. Stephan, K.S. Nahm, Review On Composite Polymer Electrolytes For Lithium Batteries, *Polymer*, 47 (2006) 5952-5964.
- [112] K. Fujii, H. Asai, T. Ueki, T. Sakai, S. Imaizumi, U.-I. Chung, M. Watanabe, M. Shibayama, High-Performance Ion Gel With Tetra-Peg Network, *Soft Matter*, 8 (2012) 1756-1759.
- [113] N.-S. Choi, B. Koo, J.-T. Yeon, K.T. Lee, D.-W. Kim, Effect Of A Novel Amphipathic Ionic Liquid On Lithium Deposition In Gel Polymer Electrolytes, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 7249-7255.
- [114] H. Ye, J. Huang, J.J. Xu, A. Khalfan, S.G. Greenbaum, Li Ion Conducting Polymer Gel Electrolytes Based On Ionic Liquid/Pvdf-Hfp Blends, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) A1048-A1057.
- [115] D. Zhang, R. Li, T. Huang, A. Yu, Novel Composite Polymer Electrolyte For Lithium Air Batteries, *J. Power Sources*, 195 (2010) 1202-1206.

- [116] F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, And M. A. Hendrickson, "Role Of The Ceramic Fillers In Enhancing The Transport Properties Of Composite Polymer Electrolytes," *Electrochimica Acta*, Vol. 46, Pp. 2457-2461, 5/1/ 2001.
- [117] L. P. F. Croce, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, M. A. Hendrickson, "Role Of The Ceramic Fillers In Enhancing The Transport Properties Of Composite Polymer Electrolytes," *Electrochimica Acta*, Vol. 46, Pp. 2457-2461, 2001.
- [118] M. Yuan, "Poly (Ethylene Oxide)/Graphene Oxide Polymer Nanocomposite Electrolyte For Lithium Ion Batteries," Thesis For Master Of Engineering Science, University Of Houston, 2013.
- [119] S. H. C. J. M. G. Cowie, "Electrolytes Dissolved In Polymers," *Annual Review Of Physical Chemistry*, Vol. 40, Pp. 85-113, 1989.
- [120] J.-S. C. H.-M. Xiong, D.-M. Li, "Controlled Growth Of Sb₂O₅ Nanoparticles And Their Use As Polymer Electrolyte Fillers," *Journal Of Materials Chemistry*, Vol. 13, Pp. 1994-1998, 2003.
- [121] H. Y. W. Li, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y. M. Chiang, Y. Cui, "The Synergetic Effect Of Lithium Polysulfide And Lithium Nitrate To Prevent Lithium Dendrite Growth," *Journal Of Nature Communications*, Vol. 10.1038/Ncomms8436, June 2015.
- [122] Y. T. R. Kanno, T. Ichikawa, K. Nakanishi, O. Yamamoto, "Carbon As Negative Electrodes In Lithium Secondary Cells," *Journal Of Power Sources*, Vol. 26, Pp. 535-543, 1989.
- [123] H. C. E. T. C. Nardelli, B. Robaire, "Toxicogenomic Screening Of Replacements For Di(2-Ethylhexyl) Phthalate (Dehp) Using The Immortalized Tm4 Sertoli Cell Line," *Plos One*, Vol. 10, P. P. E0138421, 2000.
- [124] W. H. Meyer, "Polymer Electrolytes For Lithium-Ion Batteries," *Advanced Materials*, Vol. 10, Pp. 439-448, 1998.
- [125] P. N. K. P. C. Sekhar, A. K. Sharma, "Effect Of Plasticizer On Conductivity And Cell Parameters Of (Pmma+Naclo₄) Polymer Electrolyte System," *Journal Of Applied Physics*, Vol. 2, Pp. 1-6, 2012.
- [126] M. S. S. Rajendran, R. Subadevi, "Investigations On The Effect Of Various Plasticizers In Pva–Pmma Solid Polymer Blend Electrolytes," *Materials Letters*, Vol. 58, Pp. 641-649, 2004.

- [127] K. Hamilton, "Energy Storage: State Of The Industry," Energy Storage Association 2015.
- [128] A. K. A. M. M. E. Jacob, "FTIR Studies Of Dmf Plasticized Polyvinylidene Fluoride Based Polymer Electrolytes," *Electrochimica Acta*, Vol. 45, Pp. 1701-1706, 2000.
- [129] S. S. R. Baskaran, N. Kuwata, J. Kawamura, T. Hattori, "Conductivity And Thermal Studies Of Blend Polymer Electrolytes Based On Pvac–Pmma," *Journal Of Solid State Ionics*, Vol. 177, Pp. 2679-2682, 2006.
- [130] D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, Recent Advances In The Development Of Li-Air Batteries, *J. Power Sources*, 220 (2012) 253-263.
- [131] "History Of The Battery," In Wikipedia, Ed.
- [132] "Lead–Acid Battery," In Wikipedia, Ed.
- [133] C.O. Laoire, S. Mukerjee, K.M. Abraham, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, Influence Of Nonaqueous Solvents On The Electrochemistry Of Oxygen In The Rechargeable Lithium-Air Battery, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 9178-9186.
- [134] Z. Peng, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, Y. Chen, V. Giordani, F. Barde, P. Novak, D. Graham, J.-M. Tarascon, P.G. Bruce, Oxygen Reactions In A Non-Aqueous Li⁺ Electrolyte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 6351-6355.
- [135] J. Read, Ether-Based Electrolytes For The Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A96-A100.
- [136] H.-D. Lim, K.-Y. Park, H. Gwon, J. Hong, H. Kim, K. Kang, The Potential For Long-Term Operation Of A Lithium-Oxygen Battery Using A Non-Carbonate-Based Electrolyte, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 8374-8376.
- [137] H.-G. Jung, J. Hassoun, J.-B. Park, Y.-K. Sun, B. Scrosati, An Improved High-Performance Lithium-Air Battery, *Nat. Chem.*, 4 (2012) 579-585.
- [138] Bryantsev, V. S., Giordani, V., Walker, W., Blanco, M., Zecevic, S., Sasaki, K., ... & Chase, G. V. Predicting Solvent Stability In Aprotic Electrolyte Li–Air Batteries: Nucleophilic Substitution By The Superoxide Anion Radical (O₂•[–]). *The Journal Of Physical Chemistry A*, (2011), 115(44), 12399-12409.
- [139] G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118, 153–158.

- [140] V. R. Koch, *J. Power Sources*, 1981, 6, 357–370.
- [141] A. M. Andersson, M. Herstedt, A. G. Bishop And K. Edstro "M, *Electrochim. Acta*, 2002, 47, 1885–1898.
- [142] E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem And D. Bar-Tow, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145, 3482–3486.
- [143] J. T. Dudley, D. P. Wilkinson, G. Thomas, R. Levae, S. Woo, H. Blom, C. Horvath, M. W. Juzkow, B. Denis, P. Juric, P. Aghakian And J. R. Dahn, *J. Power Sources*, 1991, 35, 59–82.
- [144] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr And K. Kinoshita, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, 4, A42–A44.
- [145] M. Ue, T. Fujii, Z.-B. Zhou, M. Takeda And S. Kinoshita, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 323–331.
- [146] H. P. Chen, J. W. Fergus And B. Z. Jang, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147, 399–406.
- [147] Younesi, Reza, Et Al. Lithium Salts For Advanced Lithium Batteries: Li–Metal, Li–O₂, And Li–S. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8.7: 1905–1922.
- [148] S. Wilken, M. Treskow, J. Scheers, P. Johansson And P. Jacobsson, *Rsc Adv.*, 2013, 3, 16359–16364.
- [149] J. Jiang, H. Fortier, J. N. Reimers And J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151, A609–A613.
- [150] K. Xu, "Nonaqueous Liquid Electrolytes For Lithium-Based Rechargeable Batteries," *Journal Of Chemical Reviews*, Vol. 104, Pp. 4303–4417.
- [151] S.-T. Myung, Y. Hitoshi And Y.-K. Sun, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 9891–9911.
- [152] A. Hofmann, M. Schulz, V. Winkler And T. Hanemann, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161, A431–A438.
- [153] D.-J. Lee, M. Agostini, J.-W. Park, Y.-K. Sun, J. Hassoun And B. Scrosati, *Chemsuschem*, 2013, 6, 2245–2248.
- [154] K. M. Abraham, Z. Jiang And b. Carroll, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 1978–1988.
- [155] J. Read, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, A96–A100.

- [156] F. Li, T. Zhang, Y. Yamada, A. Yamada And H. Zhou, *Adv. Energy Mater.*, 2013, 3, 532–538.
- [157] Y. Liu, L. M. Suo, H. Lin, W. Yang, Y. Fang, X. Liu, D. Wang, Y.-S. Hu, W. Han And L. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 9020–9024.
- [158] X. Li, J. He, D. Wu, M. Zhang, J. Meng, And P. Ni, "Development Of Plasma-Treated Polypropylene Nonwoven-Based Composites For High-Performance Lithium- Ion Battery Separators," *Electrochimica Acta*, Vol. 167, Pp. 396-403, 6/10/ 2015.
- [159] Croce, F., Curini, R., Martinelli, A., Persi, L., Ronci, F., Scrosati, B., & Caminiti, R. Physical And Chemical Properties Of Nanocomposite Polymer Electrolytes. *The Journal Of Physical Chemistry B*, (1999), 103(48), 10632-10638.
- [160] Raghavan, P., Choi, J. W., Ahn, J. H., Cheruvally, G., Chauhan, G. S., Ahn, H. J., & Nah, C. Novel Electrospun Poly (Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene)–In Situ Sio₂ Composite Membrane-Based Polymer Electrolyte For Lithium Batteries. *Journal Of Power Sources*, (2008), 184(2), 437-443.
- [161] Bruce, P. G. Energy Storage Beyond The Horizon: Rechargeable Lithium Batteries. *Solid State Ionics*, (2008), 179(21-26), 752-760.
- [162] Q.-B. Lin, L.-W. Wang, And S.-H. Huang, "Effects Of Different Treatment Of Tio₂ Electrodes On Photovoltaic Characteristics Of Dye-Sensitized Solar Cells," *Surface Engineering And Applied Electrochemistry*, Vol. 51, Pp. 394-400, 2015.
- [163] C.-Y. Chiang, M. Jaipal Reddy, And P. P. Chu, "Nano-Tube Tio₂ Composite PvdF/Lipf₆ Solid Membranes," *Solid State Ionics*, Vol. 175, Pp. 631-635, 11/30/ 2004.
- [164] B. Kurc And T. Jesionowski, "Modified Tio₂-Sio₂ Ceramic Filler For A Composite Gel Polymer Electrolytes Working With Limn₂o₄," *Journal Of Solid State Electrochemistry*, Vol. 19, Pp. 1427-1435, 2015// 2015.
- [165] J. Fang, A. Kellarakis, Y.-W. Lin, C.-Y. Kang, M.-H. Yang, C.-L. Cheng, Et Al., "Nanoparticle-Coated Separators For Lithium-Ion Batteries With Advanced Electrochemical Performance," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, Pp. 14457-14461, 2011.

- [166] A. Manuel Stephan And K. S. Nahm, "Review On Composite Polymer Electrolytes For Lithium Batteries," *Polymer*, Vol. 47, Pp. 5952-5964, 7/26/2006.
- [167] Y.-H. A. Y.-J. Lim, N.-J. Jo, "Polystyrene-Al₂O₃ Composite Solid Polymer Electrolyte For Lithium Secondary Battery," *Nanoscale Research Letters*, Vol. 7, Pp. 1-6, 2012.
- [168] "Polyvinylidene Fluoride," In Wikipedia, Ed.
- [169] J. M. D. Tamer S. Ahmed, George W. Roberts, "Continuous Copolymerization Of Vinylidene Fluoride With Hexafluoropropylene In Supercritical Carbon Dioxide: High-Hexafluoropropylene-Content Amorphous Copolymers," *Macromolecules*, Vol. 41, Pp. 3086-3097, 2008.
- [170] S. M. P. V. V. Aravindan, A. Sivashanmugam, R. Thirunakaran, S. Gopukumar, "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*, Vol. 13, Pp. 1047-1051, 2013.
- [171] Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Hexafluoropropylene). (2016). Available: [Http://Www.Sigmaaldrich.Com/Catalog/Product/Aldrich/427187?Lang=En&Region= Us](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/427187?lang=en®ion=us), Erişim Tarihi: 17.05.2020
- [172] Cheruvally G., Kim J.-K., Choi J.-W., Ahn J.-H., Shin Y.-J., Manuel J. Electrospun Polymer Membrane Activated With Room Temperature Ionic Liquid: Novelpolymer Electrolytes For Lithium Batteries. *Journal Of Power Sources*, (2007), 172,863–869.
- [173] A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, J. M. Tarascon. Application: U.S. Patent 93-26904, 1993.
- [174] Tarascon J. M., Gozdz A. S., Schmutz C., Shokoohi F., Warren P. C. Performance Of Bellcore's Plastic Rechargeable Li-Ion Batteries. *Solid State Ionics*, (1996), 86–88, 49.
- [175] "Dimethylformamide," In Wikipedia, Ed.
- [176] Jump Up To: A B C Acetone, World Petrochemicals Report, January 2010
- [177] Jump Up To: A B C D E F Stylianos Sifniades, Alan B. Levy, "Acetone" In *Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry*, Wiley-Vch, Weinheim, 2005.

- [178] "Update: U.S. Epa Exempt Volatile Organic Compounds". American Coatings Association. 2018-01-30. Retrieved 2019-03-20.
- [179] Allen, P.W.; Bowen, H.J.M.; Sutton, L.E.; Bastiansen, O. "The Molecular Structure Of Acetone". *Transactions Of The Faraday Society*. (1952), 48: 991. Doi:10.1039/Tf9524800991.
- [180] Pubchem. "90076-65-6 | C2f6lino4s2 - Pubchem". Pubchem. Ncbi. Nlm. Nih. Gov. Retrieved 2017-03-11.
- [181] Kalhoff, Julian; Bresser, Dominic; Bolloli, Marco; Alloin, Fannie; Sanchez, Jean-Yves; Passerini, Stefano. "Enabling Litfsi-Based Electrolytes For Safer Lithium-Ion Batteries By Using Linear Fluorinated Carbonates As (Co)Solvent". *Chemsuschem*, 2014, 7 (10): 2939–2946. Doi:10.1002/Cssc.201402502. Issn 1864-564x. Pmid 25138922.
- [182] Suo, Liumin; Borodin, Oleg; Gao, Tao; Olguin, Marco; Ho, Janet; Fan, Xiulin; Luo, Chao; Wang, Chunsheng; Xu, Kang "Water-In-Salt" Electrolyte Enables High-Voltage Aqueous Lithium-Ion Chemistries". *Science*, 2015, 350 (6263): 938–943. Doi:10.1126/Science.Aab1595. Issn 0036-8075. Pmid 26586759.
- [183] Smith, Leland; Dunn, Bruce "Opening The Window For Aqueous Electrolytes". *Science*, (2015-11-20), 350 (6263): 918. Doi:10.1126/Science.Aad5575. Issn 0036-8075. Pmid 26586752.
- [184] [https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_bis\(trifluoromethanesulfonyl\)imide](https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), Erişim Tarihi: 16.05.2020.
- [185] Goodenough, John B.; Kim, Youngsik (9 February 2010). "Challenges For Rechargeable Li Batteries". *Chemistry Of Materials*. 22 (3): 587–603. Doi:10.1021/Cm901452z.
- [186] Qian, Yunxian; Hu, Shiguang; Zou, Xianshuai; Deng, Zhaohui; Xu, Yuqun; Cao, Zongze; Kang, Yuanyuan; Deng, Yuanfu; Shi, Qiao; Xu, Kang; Deng, Yonghong. "How Electrolyte Additives Work In Li-Ion Batteries". *Energy Storage Materials* (2019), 20: 208–215. Doi:10.1016/J.Ensm.2018.11.015. Issn 2405-8297.
- [187] Xu, Kang. "Nonaqueous Liquid Electrolytes For Lithium-Based Rechargeable Batteries". *Chemical Reviews*, 2014, 104 (10): 4303–4418. Doi:10.1021/Cr030203g. Pmid 15669157.
- [188] https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_hexafluorophosphate, Erişim Tarihi: 22.05.2020.

- [189] Z. A. M. H. Samira Bagheria, Amin Termeh Yousefib, Sharifah Bee Abdul Hamid, "Progress On Mesoporous Titanium Dioxide: Synthesis, Modification and Applications," *Microporous And Mesoporous Materials*, Vol. 218, Pp. 206-222, 2015.
- [190] L. G. S. B. Kumar, R.J. Spry, "On The Origin Of Conductivity Enhancement In Polymer-Ceramic Composite Electrolytes," *J. Power Sources* Vol. 96, Pp. 337-342, 2001.
- [191] A. B. B.M. Abdel-Samiea, R. Khalil¹, Eslam Mohamed Sheha, H. Tsuda And T. Matsui, "The Role Of TiO₂ Anatase Nano-Filler To Enhance The Physical And Electrochemical Properties Of Pva-Based Polymer Electrolyte For Magnesium Battery Applications " *Journal Of Materials Science And Engineering*, Vol. 3, Pp. 678-689 2013.
- [192] I. R. E. Agency, "Battery Storage For Renewable: Market Status And Technology," January 2015.
- [193] Jump Up To: A B C D E "Alumina (Aluminium Oxide) – The Different Types Of Commercially Available Grades". *The A To Z Of Materials*. 3 May 2002. Archived From The Original On 10 October 2007. Retrieved 27 October 2007.
- [194] https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_oxide, Erişim Tarihi: 24.05.2020.
- [195] Patnaik, P. (2002). *Handbook Of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill. Isbn 978-0-07-049439-8.
- [196] Raymond C. Rowe; Paul J. Sheskey; Marian E. Quinn "Adipic Acid". *Handbook Of Pharmaceutical Excipients*. Pharmaceutical Press, (2009), Pp. 11–12. Isbn 978-0-85369-792-3.
- [197] S. Wang, L. Ben, H. Li, L. Chen, Identifying Li⁺ Ion Transport Properties Of Aluminum Doped Lithium Titanium Phosphate Solid Electrolyte At Wide Temperature Range, *Solid State Ionics* (2014),
- [198] Z. Zhang, Y. Zhao, S. Chen, D. Xie, X. Yao, P. Cui, X. Xu, An Advanced Construction Strategy Of All-Solid-State Lithium Batteries With Excellent Interfacial Compatibility And Ultralong Cycle Life, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 16984–16993.

- [199] M. Pérez-Estébanez, J. Isasi-Marín, D. M. Többs, A. Rivera-Calzada, And C. León, “A Systematic Study Of Nasicon-Type $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{-(Po)}_4\text{-(M: Cr, Al, Fe)}$ By Neutron Diffraction And Impedance Spectroscopy,” Solid State Ionics, Vol. 266, P27. Aravindan V., Vickraman P., Madhavi S., Sivashanmugam A., Thirunakaran R. Gopukumar S. (2011) Improved Performance Of polyvinylidene fluoride hexafluoropropylene Based Nanocomposite Polymer Membranes Containing Lithium Bis(Oxalato)Borate By Phase Inversion For Lithium Batteries. Solid State Science, 13, 5, 1047-1051.
- [200] J. Cao, L. Wang, X. He, M. Fang, J. Gao, J. Li, L. Deng, H. Chen, G. Tian, J. Wang, S. Fan, In Situ Prepared Nano-Crystalline TiO_2 -Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Enhanced Composite Polymer Electrolyte For Li-Ion Batteries, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 5955.
- [201] L. Leng, X. Zeng, P. Chen, T. Shu, H. Song, Z. Fu, H. Wang, S. Liao, A Novel Stability-Enhanced Lithium-Oxygen Battery With Cellulose-Based Composite Polymer Gel As The Electrolyte, Electrochim. Acta. 176 (2015) 1108–1115. Doi:10.1016/J.Electacta.2015.07.111.
- [202] M. Balaish, A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, A Critical Review On Lithium-Air Battery Electrolytes, Phys. Chem. Chem. Phys. (2014). Doi:10.1039/C3cp54165g.
- [203] 3. Deformable And Flexible Electrospun Nanofiber. Pdf, (N.D.)
- [204] Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. Inorg. Chem. 35, 1167- 1178, 1996.
- [205] Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. Complexes Of Alkali- Metal Ions With Poly(Ethylene Oxide). Polymer 14(11), 589, 1973.
- [206] Zhang, D. Li, R. S. Huang, T. Yu, A. S. “Novel Composite Polymer Electrolyte For Lithium Air Batteries” J. Power Sources 195, 1202– 1206, 2010.
- [207] Bruce P. G. Energy Storage Beyond The Horizon: Rechargeable Lithium Batteries. Solid State Ionics 179(21–26), 752–760, 2008.
- [208] Krawiec W., Scanlon L. G., Fellner J. P., Vaia R. A., Vasudevan S., Giannelis E. P. Polymer Nanocomposites—A New Strategy For Synthesizing Solid Electrolytes For Rechargeable Lithium Batteries. J Power Sources 54(2), 310–315, 1995.

- [209] Jayathilaka P., Dissanayake M., Albinsson I., Mellander B. E. Effect Of Nano-Porous Al₂O₃ On Thermal, Dielectric And Transport Properties Of The (P_{eo})₉litfsi Polymer Electrolyte System. *Electrochim Acta* 47(20), 3257–3268, 2002.
- [210] Kerr J. B., Han Y. B., Liu G., Reeder C., Xie J., Sun X. Interfacial Behavior Of Polymer Electrolytes. *Electrochim Acta* 50(2–3), 235–242, 2004.
- [211] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, Nano-Sized Transition-Metaloxides As Negative-Electrode Materials For Lithium-Ion Batteries, *Nature*, 407 (2000) 496-499.
- [212] X. Lin, L. Zhou, T. Huang, A. Yu, Hierarchically Porous Honeycomb-Like Carbon As A Lithium-Oxygen Electrode, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 1239-1245.
- [213] G.Q. Zhang, J.P. Zheng, R. Liang, C. Zhang, B. Wang, M. Hendrickson, E.J. Plichta, Lithium-Air Batteries Using Swnt/Cnf Buckypapers As Air Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A953-A956.
- [214] G.Q. Zhang, J.P. Zheng, R. Liang, C. Zhang, B. Wang, M. Au, M. Hendrickson, E.J. Plichta, Alpha-MnO₂/Carbon Nanotube/Carbon Nanofiber Composite Catalytic Air Electrodes For Rechargeable Lithium-Air Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) A822-A827.
- [215] A. Manuel Stephan, K.S. Nahm, Review On Composite Polymer Electrolytes For Lithium Batteries, *Polymer (Guildf)*. (2006). Doi:10.1016/J.Polymer.2006.05.069.
- [216] D. Saikia, A. Kumar, Ionic Conduction In P(Vdf-Hfp)/Pvdf-(Pc + Dec)-LiClO₄ Polymer Gel Electrolytes, *Electrochim. Acta*. (2004). Doi:10.1016/J.Electacta.2004.01.029.
- [217] S. Khurana, A. Chandra, Ion Conducting Polymer-Silica Hybrid Ionogels Obtained Via Non-Aqueous Sol-Gel Route, *Solid State Ionics*. (2019).
- [218] M.A. Bachmann, J.L. Koenig, Vibrational analysis of phase III of poly (vinylidene fluoride), *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5896–5910. doi:10.1063/1.440908.
- [219] S.I. Ivlev, D. V. Akimov, N.B. Egorov, F. Kraus, Synthesis and characterization of LiClO₄·H₂O, *Monatshefte Fur Chemie*. 147 (2016) 279–288. doi:10.1007/s00706-015-1603-8.

- [220] H. Yang, G. V. Zhuang, P.N. Ross, Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆, *J. Power Sources*. 161 (2006) 573–579. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.058.
- [221] W. Kam, C.W. Liew, J.Y. Lim, S. Ramesh, Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly(acrylic acid)-based composite polymer electrolytes, *Ionics (Kiel)*. 20 (2014) 665–674. doi:10.1007/s11581-013-1012-0.
- [222] A. Narita, W. Shibayama, H. Ohno, Structural factors to improve physico-chemical properties of zwitterions as ion conductive matrices, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1475–1482. doi:10.1039/b515287a.
- [223] J. Su, G. Wu, Y. Liu, H. Zeng, Study on polytetrafluoroethylene aqueous dispersion irradiated by gamma ray, *J. Fluor. Chem.* 127 (2006) 91–96. doi:10.1016/j.jfluchem.2005.10.005.
- [224] N.N. Sa'Adun, R. Subramaniam, R. Kasi, Development and characterization of poly(1-vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate) copolymer based polymer electrolytes, *Sci. World J.* 2014 (2014). doi:10.1155/2014/254215.
- [225] S. Ibrahim, M.M. Yassin, R. Ahmad, M.R. Johan, Effects of various LiPF₆ salt concentrations on PEO-based solid polymer electrolytes, *Ionics (Kiel)*. 17 (2011) 399–405. doi:10.1007/s11581-011-0524-8.
- [226] T. V. Kaulgud, N.R. Dhumal, S.P. Gejji, Electronic structure and normal vibrations of CH₃(OCH₂CH₂)_nOCH₃-M⁺-CF₃SO₃⁻ (n = 2–4, M = Li, Na, and K), *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 9231–9239. doi:10.1021/jp062431v.
- [227] S. Ramesh, O.P. Ling, Effect of ethylene carbonate on the ionic conduction in poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) based solid polymer electrolytes, *Polym. Chem.* 1 (2010) 702–707. doi:10.1039/b9py00244h.
- [228] A. Wu, F. Lu, P. Sun, X. Qiao, X. Gao, L. Zheng, Low-Molecular-Weight Supramolecular Ionogel Based on Host-Guest Interaction, *Langmuir*. 33 (2017) 13982–13989. doi:10.1021/acs.langmuir.7b03504.
- [229] M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro, Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride), *Macromolecules*. 8 (1975) 158–171. doi:10.1021/ma60044a013.
- [230] Y. Zhang, B. Yang, K. Li, D. Hou, C. Zhao, J. Wang, Electrospun porous poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene-co-vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation, *RSC Adv.* 7 (2017) 56183–56193. doi:10.1039/c7ra09932k.

- [231] Y. Peng, P. Wu, A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 5295–5299. doi:10.1016/j.polymer.2004.05.034.
- [232] N. Mozhzhukhina, A.Y. Tesio, L.P.M. De Leo, E.J. Calvo, In Situ Infrared Spectroscopy Study of PYR 14 TFSI Ionic Liquid Stability for Li–O₂ Battery, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A518–A523. doi:10.1149/2.1391702jes.
- [233] R.A. Senthil, J. Theerthagiri, J. Madhavan, K. Murugan, P. Arunachalam, A.K. Arof, Enhanced performance of dye-sensitized solar cells based on organic dopant incorporated PVDF-HFP/PEO polymer blend electrolyte with g-C₃N₄/TiO₂ photoanode, *J. Solid State Chem.* 242 (2016) 199–206. doi:10.1016/j.jssc.2016.07.020.
- [234] Y.F. Liang, S.J. Deng, Y. Xia, X.L. Wang, X.H. Xia, J.B. Wu, et al., A superior composite gel polymer electrolyte of Li₇La₃Zr₂O₁₂- poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) for rechargeable solid-state lithium ion batteries, *Mater. Res. Bull.* 102 (2018) 412–417. doi:10.1016/j.materresbull.2018.02.051.
- [235] B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 2005. doi:10.1002/0470011149.
- [236] D. Saikia, A. Kumar, Ionic conduction in P(VDF-HFP)/PVDF-(PC + DEC)-LiClO₄ polymer gel electrolytes, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 2581–2589. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.029.
- [237] Y. Chen, Y.-H. Zhang, L.-J. Zhao, ATR-FTIR spectroscopic studies on aqueous LiClO₄, NaClO₄, and Mg(ClO₄)₂ solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 537–542.
- [238] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, A Lithium Superionic Conductor, *Nat. Mater.* 10 (2011) 682–686.
- [239] K.K. Fu, Y. Gong, B. Liu, Y. Zhu, S. Xu, Y. Yao, W. Luo, C. Wang, S.D. Lacey, J. Dai, Y. Chen, Y. Mo, E. Wachsman, L. Hu, Toward Garnet Electrolyte-Based Li Metal Batteries: An Ultrathin, Highly Effective, Artificial Solid-State Electrolyte/Metallic Li Interface, *Sci. Adv.* 3 (2017).

- [240] Shalu, V.K. Singh, R.K. Singh, Development Of Ion Conducting Polymer Gel Electrolyte Membranes Based On Polymer PvdF-Hfp, BmimTfsi Ionic Liquid And The Li-Salt With Improved Electrical, Thermal And Structural Properties, *J. Mater. Chem. C.* (2015).
- [241] X. Zhang, Q.J. Wang, K.L. Harrison, S.A. Roberts, S.J. Harris, Pressure-Driven Interface Evolution in Solid-State Lithium Metal Batteries, *Cell Reports Phys. Sci.* 1 (2020) 100012. doi:10.1016/j.xcrp.2019.100012.
- [242] Y. Zhao, C. Wu, G. Peng, X. Chen, X. Yao, Y. Bai, F. Wu, S. Chen, X. Xu, A new solid polymer electrolyte incorporating Li₁₀GeP₂S₁₂ into a polyethylene oxide matrix for all-solid-state lithium batteries, *J. Power Sources.* 301 (2016) 47–53. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.09.111.
- [243] D. Brogioli, F. Langer, R. Kun, F. La Mantia, Space-Charge Effects at the Li₇La₃Zr₂O₁₂/Poly(ethylene oxide) Interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 11999–12007. doi:10.1021/acsami.8b19237.
- [244] S. Kim, S.J. Park, Preparation and electrochemical properties of composite polymer electrolytes containing 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate salts, *Electrochim. Acta.* (2009). doi:10.1016/j.electacta.2009.01.070.
- [245] 245.H. Cheng, C. Zhu, B. Huang, M. Lu, Y. Yang, Synthesis and electrochemical characterization of PEO-based polymer electrolytes with room temperature ionic liquids, *Electrochim. Acta.* (2007). doi:10.1016/j.electacta.2007.02.062.
- [246] S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, M. Fagnoni, S. Protti, C. Gerbaldi, A. Spinella, Lithium ion conducting PVdF-HFP composite gel electrolytes based on N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide ionic liquid, *J. Power Sources.* (2010). doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.015.
- [247] T. Mizumo, T. Watanabe, N. Matsumi, H. Ohno, Preparation of ion conductive inorganic-organic composite systems by in situ sol-gel reaction of polymerizable ionic liquids, in: *Polym. Adv. Technol.*, 2008. doi:10.1002/pat.1221.
- [248] J. Evans, C.A. Vincent, P.G. Bruce, Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes, *Polymer (Guildf).* (1987). doi:10.1016/0032-3861(87)90394-6.

- [249] D. Dong, H. Zhang, B. Zhou, Y. Sun, H. Zhang, M. Cao, J. Li, H. Zhou, H. Qian, Z. Lin, H. Chen, Porous covalent organic frameworks for high transference number polymer-based electrolytes, *Chem. Commun.* 55 (2019) 1458–1461. doi:10.1039/C8CC08725C.
- [250] M. Ramaswamy, T. Malayandi, S. Subramanian, J. Srinivasalu, M. Rangaswamy, V. Soundararajan, Development and Study of Solid Polymer Electrolyte Based on Polyvinyl Alcohol: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 56 (2017) 992–1002. doi:10.1080/03602559.2016.1247280.
- [251] J. Zeng, J.R. Nair, C. Francia, S. Bodoardo, N. Penazzi, Aprotic Li-O₂ cells: Gas diffusion layer (GDL) as catalyst free cathode and tetraglyme/LiClO₄ as electrolyte, *Solid State Ionics*. (2014). doi:10.1016/j.ssi.2013.09.032.



ÖZGEÇMİŞ

Mustafa ÇELİK 21.05.1994 de Artvin’de doğdu. İlk ve orta öğretimini Fatih ilköğretim Okulu’nda 2008’de ve lise eğitimini Akyazı Anadolu Öğretmen Lisesi’nde 2012’de tamamladı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitime başladı ve TÜBİTAK 217M979 kodlu proje kapsamında görev aldı. Çalışmalarına halen Sakarya Üniversitesi’nde devam etmektedir.