

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

**YAZDIRILABİLİR AKILLI ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMİ İÇİN
PVDF-HFP ESASLI KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Didem SÜRSAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

EKİM 2025

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

**YAZDIRILABİLİR AKILLI ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMİ İÇİN
PVDF-HFP ESASLI KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Didem SÜRSAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mahmud TOKUR

EKİM 2025

Didem Sürsal tarafından hazırlanan “YAZDIRILABİLİR AKILLI ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMİ İÇİN PVDF-HFP ESASLI KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER” adlı tez çalışması 03.10.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Prof. Dr. Mustafa CAN Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Mahmud TOKUR (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Dr. Öğr. Üyesi Hasan ALGÜL Sakarya Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “YAZDIRILABİLİR AKILLI ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMİ İÇİN PVDF-HFP ESASLI KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(03/10/2025).

Didem Sürsal





Aileme ve tüm sevdiklerime ithafen...



TEŞEKKÜR

Tez sürecimin her aşamasında bilgi birikimi, yönlendirmeleri ve sabırlı desteğiyle bana yol gösteren, akademik hayatımda örnek aldığım değerli danışmanım Doç. Dr. Mahmud Tokur’a en içten teşekkürlerimi sunarım. Yalnızca bilimsel rehberliğiyle değil; titizliğe, dürüstlüğe ve sürekli öğrenmeye verdiği önemle de bana örnek olmuş, eleştirel düşünmeyi bırakmadan yenilikçi yaklaşımı teşvik etmiştir. Kendisinin rehberliği, yalnızca bu tezde değil, gelecekteki akademik ve mesleki yolculuğumda da yol gösterici bir pusula olacaktır.

Tez sürecim boyunca laboratuvar çalışmalarında karşılaştığım her güçlükte bilgi ve deneyimiyle yanımda olan, çözüm odaklı yaklaşımı ve içten desteğiyle sürecin sağlıklı ilerlemesine büyük katkı sağlayan Öğr. Gör. Samet Usta’ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Teknik sorunlara gösterdiği sabırlı müdahaleleri, açıklayıcı yönlendirmeleri ve yapıcı tavrıyla yalnızca deneysel sürecin değil, araştırma motivasyonumun da sürdürülebilirliğine katkı sağlamıştır.

Tez sürecim boyunca her aşamada birlikte çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum, bilgi paylaşımı ve ekip ruhunu en güzel şekilde hissettiren Özge DELİKANLI ve Beyza BATU’ya gönülden teşekkür ederim. Karşılaştığımız her sorunda birlikte çözüm arayışına girmemiz, yorucu süreçlerde birbirimize destek olmamız ve araştırma heyecanını birlikte paylaşmamız, bu çalışmayı yalnızca bilimsel değil, aynı zamanda arkadaşlık ve dayanışma bağlarını güçlendiren bir yolculuk hâline getirmiştir.

Bu tez kapsamında yürütülen araştırmaların hayata geçirilmesini mümkün kılan, 121N545 numaralı “Akıllı Enerji Depolama Sistemleri İçin Basılmış Süperkapasitörler ve Piller” başlıklı projeye destek sağlayan TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı’na (ARDEB) ve uluslararası CORNET programına içten teşekkür ederim.

Tezimin deneysel çalışmalarında sağladıkları altyapı ve destek için Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’ne ve SARGEM’de görevli yönetici ve araştırmacılara teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim kıymetli aileme; bugünüme ışık olan, sevgisiyle yolumu aydınlatan canım babaannem Reyhan SÜRSAL’a; her daim varlığıyla içimi güçlendiren, şefkatiyle yüreğimi saran annem Dilek SÜRSAL’a gölgesiyle arkamda bir dağ gibi duran babam M. Hikmet SÜRSAL’a, yarınıma umut olan kardeşim R. Sinem SÜRSAL’a, her zaman gururla yanımda olduğunu hissettiren amcam Nüşet SÜRSAL’a ve değerli ailesine sonsuz teşekkür ederim.

Didem SÜRSAL



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xv
SİMGELER	xvii
TABLO LİSTESİ	xix
ŞEKİL LİSTESİ	xxi
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxv
1. BÖLÜM: GİRİŞ	1
2. BÖLÜM: ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ VE GELİŞİMİ	7
2.1. Giriş	7
2.2. Enerji Depolama Sistemleri ve Pil Teknolojileri	8
2.3. Lityum İyon Piller	12
2.3.1. Lityum iyon pillerin tarihi	13
2.3.2. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi	15
2.3.3. Lityum iyon pil bileşenleri	16
2.3.3.1. Katot	16
2.3.3.2. Anot	18
2.3.3.3. Separatör	19
2.3.3.4. Elektrolit	21
3. BÖLÜM: POLİMER VE KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER	25
3.1. Giriş	25
3.2. Polimer Elektrolitler	25
3.2.1. Polimer konaklar	27
3.2.2. Tuzlar	28
3.2.3. Çözücüler	28
3.3. Polimer Elektrolit Çeşitleri	29
3.3.1. Jel polimer elektrolitler	29
3.3.2. Katı polimer elektrolitler	30
3.3.3. Kompozit polimer elektrolitler	31
3.4. Polimer Elektrolitlerin İyonik İletkenlik Mekanizması	32
3.4.1. Kompozit polimer elektrolitlerde iyonik iletkenlik artış mekanizması ...	34
3.5. Polimer Elektrolitlerin Performansını Artırmaya Yönelik Yaklaşımlar	35
3.5.1. Polimer karıştırma	35
3.5.2. Kopolimerler	36
3.5.3. Çapraz bağlı polimerler	36
3.5.4. Plastikleştiriciler	38
3.5.5. İnorganik dolgu malzemeleri	39
4. BÖLÜM: PVDF-HFP ESASLI KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER	41

4.1. Giriş	41
4.2. PVDF-HFP Polimerinin Yapısı ve Özellikleri	42
4.3. MXene Katkılı PVDF-HFP Kompozit Polimer Elektrolit	43
4.3.1. MXene ($Ti_3C_2T_x$) malzemesinin yapısı ve özellikleri	43
4.3.2. MXene'in kompozit polimer elektrolite katkı mekanizması	45
4.3.2.1. İyon transferinin iyileştirilmesi	45
4.3.2.2. Mekanik özelliklerinin güçlendirilmesi	48
5. BÖLÜM: ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN YAZDIRILABİLİR TEKNOLOJİLER.....	51
5.1. Giriş	51
5.2. Yazdırılabilir Teknolojiler	52
5.2.1. Serigrafi	52
5.2.1.1. Ekran ağı	55
5.2.1.2. Serigrafi bıçağı	56
5.2.2. Enerji depolama sistemlerinde serigrafi uygulamaları	56
5.2.2.1. Serigrafi baskılı mikro piller	57
5.2.2.2. Serigrafi baskılı mikro süperkapasitörler	57
5.2.2.3. Serigrafi baskılı mikro sensörler	57
5.2.3. Enerji depolama sistemlerinde kullanılan diğer baskı teknikleri	58
5.2.3.1. Mürekkep püskürtmeli baskı	58
5.2.3.2. Şablon baskı	58
5.2.3.3. Transfer baskı	59
5.2.3.4. Fleksografik baskı	59
5.2.3.5. Sprey baskı	59
5.2.3.6. Doğrudan mürekkep yazdırma	60
5.2.4. Yazdırılabilir sistemler için mürekkep formülasyonu ve reolojik özellikler	60
6. Bölüm: DENEYSEL ÇALIŞMALAR	65
6.1. Kullanılan Malzemeler	65
6.2. Elektrolit Hazırlama	66
6.2.1. Polimer elektrolit hazırlama	66
6.2.2. Kompozit polimer elektrolit hazırlama	66
6.2.2.1. MAX (Ti_3AlC_2) fazından MXene ($Ti_3C_2T_x$) malzemesinin sentezi	67
6.3. Yapısal ve Kimyasal Karakterizasyonlar	68
6.3.1. X-ışınları kırınım analizi (XRD)	68
6.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	69
6.3.3. Raman spektroskopisi	70
6.3.4. Reolojik analiz	72
6.4. Serigrafi Yöntemiyle Elektrolit Mürekkeplerinin Uygulanması ve Elektrokimyasal Test Hücresi Hazırlama	73
6.5. Elektrokimyasal Testler	73
6.5.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	74
6.5.1.1. İyonik iletkenliğin hesaplanması	74
6.5.2. Doğrusal tarama voltametri (LSV)	75
6.5.3. Kronoamperometri (CA)	76
6.5.3.1. Lityum aktarım sayısının (t_{Li+}) hesaplanması	76
6.5.4. Galvanostatik şarjdeşarj (GCD) testleri	77
7. BÖLÜM: DENEYSEL SONUÇLAR	79
7.1. Yapısal ve Kimyasal Karakterizasyonlar	80
7.1.1. X-ışınları kırınım analizi (XRD)	80

7.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	84
7.1.3. Raman spektroskopisi	86
7.1.4. Reolojik Analiz	88
7.2. Elektrokimyasal Testler.....	91
7.2.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	91
7.2.2. Doğrusal tarama voltametrisi (LSV).....	93
7.2.3. Kronoamperometri (CA).....	95
7.2.4. Galvanostatik şarj deşarj (GCD) testleri	96
8. BÖLÜM: SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	101
KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ.....	123





KISALTMALAR

A	: Amper
AC	: Alternatif akım
CA	: Kronoamperometri
cm	: Santimetre
CNT	: Karbon nanotüpler
CPE	: Kompozit polimer elektrolitler
DIW	: Doğrudan mürekkep yazdırma
DMAC	: Dimetilasetamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMK	: Elektromotor kuvvet
ERS	: Elektronik raman saçılması
ESS	: Enerji depolama sistemleri
ESW	: Elektrokimyasal kararlılık penceresi
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	: Gram
GCD	: Galvanostatik şarj deşarj
GO	: Grafen oksit
GPE	: Jel polimer elektrolitler
HF	: Hidroflorik asit
HSP	: Hegzagonal sıkı paket
Hz	: Hertz
IJP	: Mürekkep püskürtmeli baskı
IL	: İyonik sıvılar
IoT	: Nesnelerin interneti
LIB	: Lityum-iyon piller
LISICON	: Lityum süper iyonik İletken
LiTFSI	: bis(triflorometan sülfonil)imid
LSV	: Doğrusal tarama voltametrisi
mA	: Miliamper

mAh/g	: Miliamper saat / gram
mL	: Mililitre
mV	: Milivolt
NASICON	: Sodyum süper iyonik iletkenler
NMC	: Lityum nikel mangan kobalt oksit
NMP	: N-Metil-2-pirolidon
Pa	: Paskal
PB	: Birincil piller
PE	: Polimer elektrolit
PEO	: Poli(etilen oksit)
PVDF	: Poli(viniliden florür)
PVDF-HFP	: Poli(viniliden florür hekzafloropropilen)
PW	: Düz dokuma
R	: Direnç
S/cm	: Siemens / santimetre
s	: Saniye
SB	: İkincil piller
SPE	: Katı polimer elektrolitler
TEGDME	: Tetraetilen glikol dimetil eter
TW	: Çapraz dokuma
V	: Voltaj
XRD	: X-ışınları kırınım analizi
YMK	: Yüzey merkezli kübik
2D	: İki boyutlu
3ITT	: Üç aralıklı tiksotrop

SİMGELER

$\text{\AA}$	: Armstrong
A_A	: Amorf piklerin alanı
A_C	: Kristalin piklerin alanı
$^{\circ}\text{C}$	: Celsius
I_0	: Başlangıç akımı [A]
I_{ss}	: Kararlı durum akımı [A]
M_a	: Moleküler ağırlık [g/mol]
R_b	: Yığın direnci [Ohm]
T_b	: Kaynama noktası [$^{\circ}\text{C}$]
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı [$^{\circ}\text{C}$]
t_{Li^+}	: Lityum aktarım sayısı
T_m	: Erime noktası [$^{\circ}\text{C}$]
ϵ	: Dielektrik sabiti
η	: Viskozite [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
θ	: Saçılan düzlemler arasındaki açı
λ	: Gelen X-ışını demetinin dalga boyu
μm	: Mikrometre
σ	: İyonik iletkenlik [S/cm]
Ω	: Ohm



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Polimer elektrolitlerin özellikleri, avantajları ve uygulamaları [26].	26
Tablo 5.1. Serigrafi için önemli parametrelerin seçimi [112].	54
Tablo 7.1. Polimer elektrolit sistemlerine ait kodlama ve içerik bilgileri.	79
Tablo 7.2. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri.	92





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması [39].	9
Şekil 2.2. LIB teknolojisinin tarih boyunca gelişimi ve güncel eğilimler [48].	14
Şekil 2.3. Lityum iyon pilin şematik gösterimi (LiCoO ₂ /grafit) [51].	16
Şekil 3.1. Polimer elektrolitlerin fiziksel durumlarına ve bileşimlerine göre sınıflandırılması.	29
Şekil 3.2. Polimerin amorf bölgesindeki lityum iyon iletimi [70].	33
Şekil 3.3. a) Bir kopolimerin hazırlanmasının resimli modeli. b) PVDF-HFP, PVDF ve HFP tarafından oluşturulan bir kopolimer örneği [26].	36
Şekil 3.4. a) Çapraz bağlı bir polimerin hazırlanmasına ilişkin resimli model [26]. b) PMMA ve PVC tarafından oluşturulan çapraz bağlı bir polimerin örneği [79].	37
Şekil 3.5. Polimer elektrolit sistemlerinde kullanılan çeşitli plastikleştiricilerin yapısal formülleri [70].	38
Şekil 4.1. PVDF-HFP polimer esaslı CPE'lerde lityum iyon iletiminin şematik gösterimi [88].	43
Şekil 5.1. Serigrafi prosesinin şematik olarak gösterimi [111, 112].	53
Şekil 6.1. Bragg yasasının şematik gösterimi.	69
Şekil 7.1. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerin XRD analizleri: (a) Numunelerin karşılaştırmalı XRD desenleri; (b-d) Saf PVDF-HFP, PVDF-HFP/DA-S ve PVDF-HFP/DA-ST numunelerine ait yüzde kristalinite hesaplamaları. ..	81
Şekil 7.2. MXene katkılı PVDF-HFP esaslı kompozit polimer elektrolitlerin XRD analizleri: (a) Numunelerin karşılaştırmalı XRD desenleri; (b-f) Farklı MXene oranlarına sahip numunelere ait yüzde kristalinite hesaplamaları; (g) Numunelerin kristalinite değerlerinin sütun grafiği.	82
Şekil 7.3. Saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerin FTIR spektrumları.	85
Şekil 7.4. MXene katkılı PVDF-HFP esaslı kompozit polimer elektrolitlerin FTIR spektrumları.	86
Şekil 7.5. (a) Saf PVDF-HFP, PVDF-HFP/DA-S, PVDF-HFP/DA-ST ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 polimer elektrolitlerinin; (b) Farklı MXene oranlarına sahip polimer elektrolitlerin Raman spektrumları.	88
Şekil 7.6. PVDF-HFP/DA-ST ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 polimer elektrolitlerine ait reolojik analiz sonuçları: (a, c) Elektrolitlere ait kayma hızı ile değişen viskozite eğrileri; (b, d) Elektrolitlere uygulanan 3ITT testi.	89
Şekil 7.7. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlere ait Nyquist diyagramları.	91
Şekil 7.8. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlere ait LSV eğrileri.	93
Şekil 7.9. (a) PVDF-HFP/DA-ST ve (b) PVDF-HFP/DA-ST-MX5 polimer elektrolitlerine ait; 10 mV sabit polarizasyon voltajı altında gerçekleştirilen DC polarizasyon eğrileri ile polarizasyon öncesi ve sonrası elde edilen Nyquist diyagramları.	95

Şekil 7.10. Polimer elektrolitler ile birleştirilen NMC811|PE|Li yarım hücrelerinin GCD testleri: a) PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitinin 0.1C oranında şarj deşarj profilleri; b) PVDF-HFP/DA-ST-MX5 ve PVDF-HFP/DA-ST elektrolitlerinin 0.1C oranında çevrim performansları ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitinin kulombik verimlilik değeri; c-d) PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitinin C-rate performansı. 97



YAZDIRILABİLİR AKILLI ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMİ İÇİN PVDF-HFP ESASLI KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER

ÖZET

Günümüzde artan nüfus ve teknolojik gelişmeler, enerjiye olan talebin hızla yükselmesine neden olmaktadır. Bu ihtiyacın büyük bir bölümü hâlen fosil yakıtlar aracılığıyla karşılanmaktadır. Ancak bu kaynakların sınırlı rezervleri, çevresel zararları ve ekonomik yükleri sürdürülebilirlik açısından ciddi sorunlar doğurmaktadır. Bu nedenle, fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim artmıştır. Güneş, rüzgâr, jeotermal ve biyokütle gibi çevre dostu seçeneklerin geliştirilmesi, enerji altyapısının dönüşümünü desteklemektedir. Ancak bu sistemlerin doğaya bağımlı üretim profilleri, enerji arzının sürekliliği açısından bazı sınırlamalar ortaya koymaktadır. Bu nedenle, yenilenebilir enerjinin etkin kullanımında enerji depolama sistemleri kilit rol oynamaktadır.

Enerji depolama teknolojileri arasında lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunlukları, uzun çevrim ömürleri ve sistemlere kolay entegrasyonları sayesinde ön plana çıkmaktadır. Son yıllarda ise, esnek ve giyilebilir elektronik cihazların yaygınlaşmasıyla birlikte, mekanik esneklik, hafiflik ve şekil uyumluluğu gibi özelliklere sahip enerji depolama sistemlerine duyulan ihtiyaç artmıştır. Geleneksel üretim yöntemleri bu tür yapılar için yetersiz kalmakta, bu nedenle alternatif üretim teknolojileri araştırılmaktadır. Bu bağlamda yazdırılabilir pil sistemleri, üretim kolaylığı, düşük maliyet ve ölçeklenebilirlik gibi avantajlarıyla dikkat çekmektedir. Özellikle serigrafi baskı, esnek pil bileşenlerinin üretimi için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri hâline gelmiştir.

Serigrafi baskı sürecinde mürekkebin reolojik özellikleri kritik öneme sahiptir. Ancak sıvı elektrolitlerin düşük viskoziteleri ve uçuculukları, bu yöntemde uygun olmamalarına neden olmaktadır. Bu nedenle serigrafiyle uyumlu alternatif çözümler gerekmektedir. Bu noktada polimer elektrolitler, hem güvenli yapıları hem de baskıya uygun reolojik özellikleriyle öne çıkmaktadır. Özellikle PVDF-HFP kopolimeri, yüksek dielektrik sabiti, mekanik dayanımı ve iyon taşıma kapasitesi ile dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, bu yapının kristalin doğası iyon hareketliliğini sınırlandırabilmektedir. Bu sınırlamaları aşmak adına, polimer matrislere inorganik nano katkıların dahil edilmesi, son yıllarda sıklıkla başvurulan bir yaklaşımdır. Özellikle iki boyutlu malzemeler olan MXene'ler, elektrokimyasal performansı iyileştirmedeki potansiyelleriyle dikkat çekmektedir. Ancak bu malzemelerin polimer elektrolit sistemlerinde kullanımına dair çalışmalar henüz sınırlıdır.

Bu tez çalışması kapsamında, PVDF-HFP esaslı bir polimer matrise Ti_3C_2Tx -MXene katkısı yapılarak, yüksek iyonik iletkenlik, elektrokimyasal kararlılık ve baskı teknolojileriyle uyumluluk gibi çok yönlü performans kriterlerini sağlayan kompozit bir elektrolit sistemi geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışmalar, farklı oranlarda (ağırlıkça %5, %10, %15, %20 ve %25) MXene katkılarıyla yürütülmüş ve katkı oranının elektrolit performansı üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Elde edilen bulgular, MXene miktarının sadece varlığıyla değil, aynı zamanda miktarının

hassas biçimde kontrol edilmesiyle performansın doğrudan ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır. Bu doğrultuda yürütülen fiziksel, reolojik ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları sonucunda, optimum performansı sağlayan katkı oranı belirlenmiştir. Bu katkı oranı, yüksek iyonik iletkenlik değerleriyle birlikte geniş bir elektrokimyasal pencere sağlamıştır. Ayrıca NMC811 katotu ile yarım hücre düzeneğinde test edilmiş; 100 çevrim sonunda kapasiteyi yüksek oranda koruyarak dikkat çekici elektrokimyasal stabilite sunmuştur. Reolojik analizler de bu elektrolitin viskozite ve akış özelliklerinin baskı sürecine uyumlu olduğunu doğrulamıştır. Elde edilen bu bulgular, geliştirilen yapının hem serigrafi ile üretilebilirliğini hem de enerji depolama uygulamaları açısından pratik potansiyelini ortaya koymaktadır.



PVDF-HFP BASED COMPOSITE POLYMER ELECTROLYTES FOR PRINTABLE SMART ENERGY STORAGE SYSTEM

SUMMARY

Energy is a fundamental component of many areas such as the maintenance of modern life, industrial production, transportation, and communication technologies. The growing global population and constantly evolving technology are increasing the demand for energy day by day. In the face of this growing demand, the sustainability and environmental impacts of existing energy sources are being seriously questioned. Today, a large portion of the world's energy needs is still met by fossil fuels. However, these resources cause environmental pollution and, due to their finite nature, do not offer long-term solutions. The greenhouse gases produced by the combustion of fossil fuels bring with them many negative consequences, such as climate change, air pollution, and ecosystem degradation. At the same time, the limited nature of these resources threatens energy supply security and increases energy costs. Therefore, research into environmentally friendly, sustainable, and economically viable energy solutions that can replace fossil fuels has gained momentum.

In this context, renewable energy sources have become one of the most discussed alternatives today. Renewable sources such as solar, wind, geothermal, and biomass stand out because they can be obtained continuously from nature and have lower carbon emissions. These types of energy sources contribute to reducing environmental impacts in energy production while also reducing external dependency and contributing to energy security. However, an important feature of renewable energy systems is that their production fluctuates depending on nature, i.e., weather conditions and environmental variables. This fluctuating production profile also poses certain challenges in terms of grid stability and the ability to provide continuous energy to consumers.

In order to overcome the above-mentioned challenges, systems capable of balancing the time mismatch between energy production and consumption, i.e., energy storage technologies, are needed. Energy storage systems enable the energy obtained from renewable sources to be used when needed, thereby increasing the continuity and efficiency of the system. In this context, electro-chemical storage systems in particular stand out due to their high energy densities, long cycle lives, and fast response times.

Lithium-ion batteries (LIBs) are attracting considerable interest as a promising electrochemical storage solution due to their high energy density, low self-discharge rate, high open-circuit voltage, and long life. The last 25 years have seen the rapid spread of portable electronic devices worldwide, with lithium-ion batteries playing an important role in powering mobile devices such as smartphones, tablets, cameras, and laptops. Nowadays, it is one of the strongest candidates for electric vehicles and energy storage networks. Along with this, LIB chemistry has been continuously developed since it was first commercialized in 1991, reaching a level that can meet the performance requirements of new generation technologies.

With the widespread use of lithium-ion batteries, significant developments have also been made in adapting these systems to new generation technologies. In particular, in recent years, there has been growing interest in flexible, lightweight, safe, and user-friendly energy storage solutions to meet energy needs in areas such as wearable devices, flexible electronics, smart textiles, and medical sensors. Such systems are expected not only to be high-performance, but also to demonstrate mechanical flexibility, applicability to different surfaces, and production processes that are economical, fast, and scalable. The traditional battery production methods are insufficient to meet the requirements of these new generation applications. Therefore, it has become inevitable to develop alternative approaches that are both structurally more flexible and more functional in terms of production.

Traditional battery manufacturing processes typically involve multiple stages and many standardized steps. These processes include mixing the active material with a solvent to form a slurry, coating this mixture onto a current collector surface, and then drying, calendaring, and cutting. In addition, this production method has various disadvantages in terms of cost, material loss, and time. For these reasons, the need for new production techniques that are compatible with flexible surfaces, offer high production speeds, and result in less material waste is increasing day by day.

Printable battery systems developed in this direction offer a new perspective in energy storage technologies. Printable batteries are gaining increasing attention in both academic research and industrial applications due to their advantages such as simplicity of production processes, low production costs, environmental friendliness, and easy scalability. The printing techniques used in these systems enable the direct application of patterned electrodes, separators, and electrolyte layers onto different substrates, thereby simplifying the production process and allowing for greater diversity in device design.

Although various printing techniques are used in printable battery technologies, screen printing is one of the leading methods in this field. Screen printing is widely used in many industrial sectors due to its low cost, suitability for high-volume production, ability to work with inks of different viscosities, and applicability to various surfaces. In this technique, ink applied to a screen or stencil is spread evenly across the surface using a printing blade, and then when the stencil is removed, the desired pattern is transferred directly to the substrate. It is highly suitable for mass production because it allows multiple components to be printed simultaneously. In addition, the rheological properties of the ink, which is one of the key factors determining print quality, play a critical role in terms of pattern resolution and layer integrity.

Success in screen printing depends largely on the rheological properties of the ink used. Parameters such as ink viscosity, flow behavior, and spreadability directly affect print quality and pattern consistency. However, this technique is not suitable for liquid electrolytes with low viscosity and volatile structures. Therefore, there is a need for stable and safe electrolyte systems that are compatible with screen printing. At this point, polymer-based electrolytes emerge as an important alternative. In addition to their suitability for the printing process thanks to their adaptable viscosity, they also offer safer and structurally integrated solutions, making them an attractive option. Polymer electrolyte inks formulated for screen printing offer strong potential in terms of both performance and manufacturability in the production of flexible energy storage devices.

Polymer electrolytes were first introduced by Fenton and his colleagues in 1973, and the importance of this structure in technological applications was recognized in the early 1980s. Over the past thirty years, research on the development of polymer electrolytes has continued due to their potential applications in electrochemical energy production, storage, and conversion systems. Polymer electrolyte (PE) is a membrane formed by the dissolution of salts in a high molecular weight polymer matrix. In the preparation of PE, at least one main (host) polymer matrix is required as the basic building block before any additives are added. For this purpose, different types of polymer matrices can be used. At this point, poly(vinylidene fluoride) (PVDF), which has a semi-crystalline structure, stands out as the primary polymer matrix due to its high dielectric constant ($\epsilon = 8.4$) and the presence of strong electron-withdrawing -C-F functional groups, which facilitate the dissolution of lithium salts and thus support high ion carrier concentrations. In addition, the copolymer obtained by incorporating hexafluoropropylene (HFP) into the PVDF matrix has been widely preferred in electrolyte systems due to its structural advantages. The amorphous HFP phase in the structure of this copolymer enables the retention of a high amount of liquid electrolyte, while the crystalline PVDF phase provides mechanical support to the polymer matrix. However, the high crystalline structure of the poly(vinylidene fluoride hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) skeleton limits the mobility of lithium ions, which causes a decrease in performance in practical applications. Increasing the ionic conductivity of PVDF-HFP-based polymer electrolytes is a fundamental problem that still needs to be solved. Studies conducted in this direction have revealed that this problem can be overcome by incorporating inorganic nano-filler materials into polymer electrolyte systems. In addition, incorporating two-dimensional (2D) fillers such as graphene oxide and boron nitride into polymer electrolytes is an effective method for improving the mechanical properties and ionic conductivity of PEs. In recent years, MXene compounds, which are metal carbide and nitride compounds with a 2D layered structure, have been widely used as functional materials in energy storage and conversion systems. These materials are particularly noteworthy as additives for improving the electrochemical performance of polymer electrolytes. However, there are only a limited number of studies in the literature on the application of MXenes in PE systems, and research in this area is still ongoing.

Within the scope of this thesis study, a composite electrolyte system was developed by incorporating $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ -MXene into a PVDF-HFP-based polymer matrix, aiming to achieve multifunctional performance criteria such as high ionic conductivity, electrochemical stability, and compatibility with printing technologies. The studies were conducted with MXene contributions at different ratios (5%, 10%, 15%, 20%, and 25% by weight), and the effect of the contribution ratio on electrolyte performance was systematically investigated. The findings reveal that performance is directly related not only to the presence of MXene but also to the precise control of its amount. As a result of physical, rheological, and electrochemical characterization studies conducted in this direction, the optimum performance-providing additive ratio has been determined. This additive ratio has provided a wide electrochemical window along with high ionic conductivity values. Additionally, it has been tested in a half-cell configuration with an NMC811 cathode and demonstrated remarkable electrochemical stability, retaining a high percentage of its capacity after 100 cycles. Rheological analyses have also confirmed that the viscosity and flow properties of this electrolyte are compatible with the printing process. These findings demonstrate that the developed structure can be produced using screen printing and has practical potential for energy storage applications.



1. BÖLÜM: GİRİŞ

Bir sistemin iş yapabilme kapasitesi olarak tanımlanan enerji, yaşamın devamlılığı açısından vazgeçilmez bir gereksinimdir. [1, 2]. Geleneksel yakıt kaynakları arasında yer alan kömür, petrol ve doğal gaz, günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılamaya devam etmektedir. Ancak bu kaynaklar, çevre dostu olmamaları, yüksek maliyetli yapıları ve sınırlı rezervleri nedeniyle uzun vadede sürdürülebilir bir enerji altyapısı için ciddi tehdit oluşturmaktadır [3]. Nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler ile birlikte artan enerji talebi, bu fosil yakıtların kullanımında ciddi bir yükselişi beraberinde getirmiştir [4]. Bu durum, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi önemli çevresel sorunlara yol açmaktadır [5, 6]. Bu doğrultuda, dünya genelinde araştırmacılar fosil yakıt kullanımını azaltmaya ya da tamamen ortadan kaldırmaya yönelik alternatif çözümler aramaktadır [4].

Yenilenebilir enerji teknolojileri ve enerji dönüşüm stratejileri, iklim değişikliğinin ele alınmasında ve gelecek için sürdürülebilir enerji kaynaklarının sağlanmasında ön planda yer almaktadır [7]. Bu sektör güneş, rüzgar, hidroelektrik, jeotermal ve biyokütle enerjisi dahil olmak üzere çeşitli teknolojileri kapsamaktadır [7, 8]. Bu yenilenebilir kaynaklar fosil yakıtlara temiz alternatifler sunarak sera gazı emisyonlarını azaltmakta ve çevresel etkileri hafifletmektedir. Teknolojik gelişmeler ve artan çevre bilincinin etkisiyle yenilenebilir enerjiye yönelim hız kazanmıştır. Dünya genelinde birçok ülke, ekonomilerini karbonsuzlaştırmak ve Paris Anlaşması'nda belirtilen iklim hedeflerine ulaşmak için yenilenebilir enerji altyapısına yatırım yapmaktadır ve enerji dönüşümü stratejileri uygulamaktadır [7].

Yenilenebilir enerji kaynakları, doğal koşullara bağlı olarak sürekli ve dengeli bir enerji üretimi sağlayamamaktadır. Fosil yakıtlara dayalı geleneksel enerji sistemlerinin yerini alabilmeleri ve enerji altyapısının dönüşümünü sağlayabilmeleri için bu üretim dalgalanmalarının kontrol altına alınması gerekmektedir [9, 10]. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı kadar, elde edilen enerjinin depolanması da büyük önem taşımaktadır. Enerji depolama sistemleri, kaynakların yetersiz kaldığı durumlarda ihtiyaç duyulan enerjinin kullanılmasına olanak

tanımlanmaktadır [1]. Enerji depolama sistemleri farklı kriterlere göre sınıflandırılmaktadır. En yaygın sınıflandırma ise enerjinin depolandığı fiziksel forma dayanmaktadır. Bu kapsamda enerji; mekanik, kimyasal, elektrokimyasal, elektriksel, ve termal olmak üzere farklı formlarda depolanabilmektedir [11, 12]. Piller, elektrokimyasal enerji depolama sistemleri arasında en yaygın ve gelişmiş teknolojilerden biridir. Yüksek şarj-deşarj verimliliği, esnek güç çıkışı, uzun çevrim ömrü, düşük bakım gereksinimi ve çeşitli şebeke işlevlerini karşılayabilme yeteneği gibi birçok umut verici özelliğiyle öne çıkmaktadır [13].

Lityum iyon piller (LIB'ler) yüksek enerji yoğunluğu, düşük kendi kendinedeşarj oranı, yüksek açık devre voltajı ve uzun ömürleri sayesinde gelecek vadeden bir enerji depolama çözümü olarak büyük ilgi görmektedir [14]. Son 25 yıl içerisinde, taşınabilir elektronik cihazların dünya genelinde hızla yaygınlaşmasında önemli bir rol oynamış; akıllı telefon, tablet, kamera ve dizüstü bilgisayar gibi mobil cihazlara enerji sağlamada yaygın olarak kullanılmıştır. Günümüzde ise elektrikli araçlar ve enerji depolama şebekeleri için en güçlü adaylardan biridir [15, 16]. Bununla beraber LIB kimyası, 1991 yılında ilk kez ticarileştirilmesinden bu yana sürekli olarak geliştirilmiş ve böylece yeni nesil teknolojilerin ihtiyaç duyduğu performans gereksinimlerini karşılayabilecek düzeye ulaşmıştır [16].

Son yıllarda, giyilebilir elektroniklerin gelişmesiyle birlikte, özellikle şarj edilebilir lityum iyon piller olmak üzere, elektroniklere entegre edilebilecek yüksek performans, üstün esneklik ve dayanıklılığa sahip esnek güç kaynakları tasarlamak ve geliştirmek istenmektedir [17]. Bu doğrultuda, lityum iyon pillerdeki önemli bir ilerleme, esnek LIB'lerin geliştirilmesi olmuştur. Bu sistemler, katlanabilir, hafif, gerilebilir ve hatta implante edilebilir olmaları sayesinde, esnek ve konfor odaklı cihazlarda kullanım için ideal hale gelmiştir [18]. Bu çok yönlü yapılar, nesnelerin interneti (IoT), katlanabilir ekranlar, akıllı ev sistemleri, medikal teknolojiler gibi alanlarda yeni fırsatlar doğurmakta; dolayısıyla klasik LIB sistemlerinin ötesine geçerek yeni nesil akıllı enerji depolama sistemlerinin temelini oluşturmaktadır [19].

Bu gelişmelerin sonucunda ortaya çıkan akıllı enerji depolama sistemleri, yalnızca enerjiyi depolamakla kalmayıp; aynı zamanda enerji üretimi, tüketimi ve şebeke koşullarına göre gerçek zamanlı karar verebilen, kendini optimize edebilen sistemler olarak tanımlanmaktadır. Bu sistemler; sensörler, yazılımlar, kontrol algoritmaları ve haberleşme altyapılarıyla birlikte çalışarak, enerji yönetimini daha verimli ve

sürdürülebilir hale getirmektedir [20]. Bu bağlamda esnek piller, akıllı sistemlere entegre edilebilir yapıları sayesinde yalnızca bir malzeme yeniliği değil, aynı zamanda enerji depolama teknolojilerinde giderek artan bir öneme sahiptir.

Artan tasarım esnekliği ve uygulama çeşitliliği ihtiyacı doğrultusunda, "basılı güç kaynakları" yeni nesil enerji depolama sistemleri arasında dikkat çeken bir çözüm haline gelmiştir. Bu doğrultuda yazdırılabilir ve esnek pillerin gelişimi, bahsi geçen cihazların uygulama alanlarını ve potansiyelini geleneksel pillerle elde edilebilecek olanın ötesinde genişletmiştir [21, 22]. Basılı piller, basit, düşük maliyetli ve ölçeklenebilir baskı teknikleriyle üretilmektedir. Öne çıkan avantajları arasında; geleneksel teknolojilerle elde edilmesi zor olan farklı form faktörleri, şekle uyumluluk ve cihazlarla bütünleşik entegrasyon yer almaktadır. Yüksek verimli süreçler olarak bilinen geleneksel baskı yöntemleri (örn. serigrafi, şablon, fleksografik, gravür ve spreyci baskı) çeşitli uygulama alanlarında ticari olarak benimsenmiştir. Bu baskı yöntemlerinden serigrafi, pil bileşenleri üretmek için yaygın olarak kullanılan baskı tekniklerinden biridir. İşlevsel özellikler taşıyan mürekkeplerin kontrollü olarak yüzeye aktarılmasına dayanan bir üretim yöntemidir. Serigrafi baskı tek bir adımda birden fazla diziyi basabildiği için seri üretimde bir avantaja sahiptir. Basitliği ve ölçeklenebilirliği nedeniyle, basılı pillerin üretiminde en çok tercih edilen tekniklerden biri olmuştur [21].

Başarılı bir şekilde basılı piller geliştirmek için, iyi ayarlanmış reolojik özelliklere ve dağılım durumlarına sahip mürekkeplerin sentezlenmesi gerekmektedir [23]. Bu sistemlerde, en kritik bileşenlerden biri elektrolit mürekkepleridir. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip sıvı elektrolit, ticari bir lityum iyon pil oluşturmak için önemli bir bileşendir. Ancak yanıcılık, toksisite, uçuculuk ve sızıntı riski gibi güvenlik sorunları, özellikle bükülme ve gerilme gibi mekanik zorlanmalara maruz kalan esnek pil uygulamaları açısından önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır [18]. Bu tür sıvı sistemlerin güvenli şekilde çalışabilmesi için, genellikle ilave paketleme malzemeleri ve elektrotlar arasında elektriksel yalıtım sağlayacak ayırıcı membranlara ihtiyaç duyulmaktadır; bu da hücre tasarımında esnekliği azaltarak form faktörü üzerinde yapısal kısıtlamalara neden olmaktadır [21]. Bu nedenle, sıvı elektrolitlerin yerine geçebilecek alternatif sistemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir. Özellikle polimer elektrolitler, daha güvenli olmaları ve separatör gibi

bileşenleri ortadan kaldırılabilmeleri nedeniyle bu alanda öne çıkan seçenekler arasında yer almaktadır [23].

Polimer elektrolitler ilk olarak 1973 yılında Fenton ve arkadaşları tarafından tanıtılmış [24], bu yapının teknolojik uygulamalardaki önemi ise 1980'li yılların başında anlaşılmıştır [25]. Son otuz yılda, elektrokimyasal enerji üretimi, depolama ve dönüştürme sistemlerindeki potansiyel kullanımları nedeniyle, polimer elektrolitlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar halen devam etmektedir [26]. Polimer elektrolit (PE), yüksek moleküler ağırlıklı bir polimer matriste tuzların çözünmesinden oluşan bir membrandır [27]. PE hazırlanmasında, herhangi bir katkı malzemesi eklenmeden önce temel yapı taşı olarak görev yapan en az bir ana (konak) polimer matrisine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla farklı polimer matris türleri kullanılabilmektedir [26]. Bu noktada, yarı kristal yapıya sahip poli(vinilidene florür) (PVDF), yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon = 8.4$) ve güçlü elektron çeken -C-F fonksiyonel gruplarının varlığı sayesinde lityum tuzlarının çözünmesini kolaylaştırması ve böylece yüksek iyon taşıyıcı konsantrasyonunu desteklemesiyle ana polimer matrisi olarak öne çıkmaktadır [28]. Bununla beraber, son yıllarda PVDF matrisine hekzafloropropilen (HFP)'in dahil edilmesiyle elde edilen kopolimer, sahip olduğu yapısal avantajlar nedeniyle elektrolit sistemlerinde sıkça tercih edilmektedir. Bu kopolimerin yapısındaki amorf HFP fazı, yüksek miktarda sıvı elektrolitin tutulmasına olanak sağlarken; kristal PVDF fazı ise polimer matrisine mekanik destek sağlamaktadır [29]. Ancak, poli(viniliden florür hekzafloropropilen) (PVDF-HFP) iskeletinin yüksek kristal yapısı, lityum iyonlarının hareket kabiliyetini sınırlamakta ve bu durum pratik uygulamalarda performansın düşmesine neden olmaktadır [30]. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin artırılması, halen çözülmesi gereken temel bir problemdir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar, inorganik nano dolgu malzemelerinin polimer elektrolit sistemlerine dahil edilmesiyle bu sorunun aşılabileceğini ortaya koymaktadır [31]. Buna ek olarak polimer elektrolitlere grafen oksit ve bor nitrür gibi iki boyutlu (2D) dolgu maddelerinin dahil edilmesi, PE'lerin mekanik özelliklerini ve iyonik iletkenliğini iyileştirmek için etkili bir yöntemdir. Son yıllarda, 2D katmanlı yapıya sahip metal karbür ve nitrür bileşikleri olan MXene'ler, enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinde işlevsel malzemeler olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu malzemeler, polimer elektrolitlerin elektrokimyasal performansını iyileştirmek amacıyla katkı maddesi olarak özellikle dikkat çekmektedir [32]. Ancak, MXene'lerin

PE sistemlerindeki uygulamalarına dair literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır ve bu alandaki araştırmalar hâlen devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında, PVDF-HFP esaslı polimer elektrolit sistemine iki boyutlu MXene (Ti_3C_2Tx) katkısı yapılarak, yüksek iletkenlik, elektrokimyasal stabilite ve yazdırılabilirlik gibi çok yönlü performans kriterlerini sağlayan bir kompozit elektrolit yapısının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Çalışma kapsamında; MXene katkısının elektrolitin fiziksel yapısına, iyonik iletkenliğine, reolojik özelliklerine ve elektrokimyasal performansına etkisi sistematik olarak değerlendirilecektir. Ayrıca geliştirilen elektrolit sisteminin serigrafi baskı yöntemiyle yazdırılabilirliği test edilecek ve yazdırılabilir enerji depolama sistemleri açısından potansiyeli tartışılacaktır. Bu yönüyle tez çalışması, hem PVDF-HFP/MXene kompozit yapılarının enerji depolama uygulamaları için uygunluğunu ortaya koymayı hem de bu sistemlerin yazdırılabilirlik perspektifinden değerlendirilerek gelecekteki esnek ve akıllı cihazlara yönelik katkılar sağlamayı hedeflemektedir.



2. BÖLÜM: ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ VE GELİŞİMİ

2.1. Giriş

Enerji, insan yaşamının temel ihtiyaçlarından biri olmasının yanı sıra, toplumların gelişiminde de başlıca itici güç olmuştur. Teknolojik ilerlemeler ve yaşam tarzının giderek daha fazla mekanikleşmesiyle birlikte, enerjiye duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır [33]. Enerji, farklı formlarda bulunabilse de, genel olarak birincil ve ikincil enerji olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır. Birincil enerji kaynakları; yalnızca doğadan çıkarılan veya doğrudan elde edilen, çoğu zaman ayrıştırma, temizleme ya da sınıflandırma gibi basit işlemler dışında herhangi bir dönüşüm işlemine tabi tutulmadan kullanılabilen enerji formlarıdır. Bu tür enerji kaynakları doğada doğal halleriyle bulunurlar. Ham petrol, kömür, biyokütle, rüzgâr, güneş, gelgit, doğal uranyum, jeotermal enerji, akan su ve doğal gaz birincil enerji kaynaklarına örnek olarak verilebilir. Buna karşılık, ikincil enerji kaynakları, birincil enerjinin çeşitli enerji dönüşüm süreçlerinden geçirilmesiyle elde edilen enerji formlarıdır. Elektrik enerjisi ve rafine petrol ürünleri (örneğin benzin veya dizel), ikincil enerji kaynaklarına örnek olarak gösterilebilir. Bu ayrım, enerji kaynaklarının kullanım şekillerini ve dönüşüm süreçlerini anlamak açısından büyük önem taşımaktadır [34].

Son yüzyılda enerji üretiminde ağırlıklı olarak fosil yakıt kaynakları kullanılmaktaydı. Fosil yakıtlar, genellikle büyük ölçekli termik santrallerde elektriğe dönüştürülmekte ve bu elektrik, uzun mesafeler boyunca iletilerek son kullanıcılara ulaştırılmaktadır. Bu sistemlerde birincil enerjinin elektriğe dönüşüm verimi oldukça düşüktür ve iletim ile dağıtım süreçlerinde önemli düzeyde enerji kayıpları yaşanmaktadır. Ayrıca, iletim ve dağıtım altyapısının karmaşık yapısı; sistem maliyetlerini artırmakta, bu sistemlerin korunmasını ve kontrolünü ise zorlaştırmaktadır [35]. Bu olumsuzlukların aşılması ve enerji arz güvenliğinin sağlanması amacıyla, fosil yakıtların yerini alabilecek, temiz, ekonomik, güvenli ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının temin edilmesi, birçok ülkenin karşı karşıya olduğu temel sorunlardan biri haline gelmiştir.

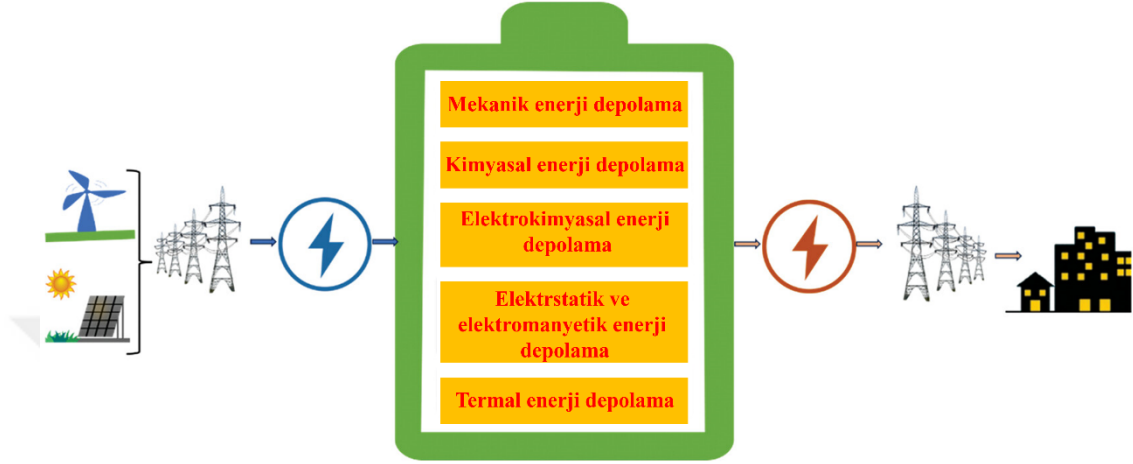
Dünya, karbondioksit (CO₂) emisyonlarının neden olduğu çevresel krize çözüm bulmak amacıyla yenilenebilir enerji alternatiflerini dikkat çekici bir hızla benimsemektedir. Yenilenebilir enerji sistemleri, sera gazı veya diğer kirletici emisyonlar üretmedikleri için çevrenin karbonsuzlaştırılmasında büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak, yenilenebilir enerji sistemleri enerji üretimi için güneş ışığı, rüzgâr, su ve jeotermal kaynaklar gibi doğal kaynaklara bağımlıdır ve bu kaynaklar genellikle öngörülemez olup hava koşullarına, mevsimlere ve yıllık değişimlere bağlıdır. Bu süreksizlikleri dengeleyebilmek için yenilenebilir enerjinin çeşitli tekniklerle depolanması ve ihtiyaç duyulduğunda tutarlı ve kontrol edilebilir bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Bu da beraberinde bilim insanlarının araştırmalarını ‘Enerji Depolama Sistemlerine’ yönlendirmiştir ve enerji depolama son derece önemli bir başlık haline gelmiştir [36].

2.2. Enerji Depolama Sistemleri ve Pil Teknolojileri

Enerji üretimi ile tüketimi arasındaki dengesizliğin giderilmesi ve yenilenebilir enerji kaynaklarının doğasında bulunan aralıklı üretim (kararsızlık, istikrarsızlık, süreksizlik) sorununun aşılabilmesi için enerji depolama sistemleri (ESS'ler), günümüz enerji altyapısında önemli bir rol üstlenmektedir. Bu sistemler, enerjinin talep fazlası olduğu zamanlarda depolanmasını ve ihtiyaç duyulan anlarda tekrar kullanılmasını sağlayarak enerji yönetiminin optimize edilmesine olanak tanır [36].

Genel olarak ESS’ler, işlevlerine ve depoladıkları enerji formlarına göre geniş bir şekilde sınıflandırılabilir. Ancak literatürde en yaygın kullanılan sınıflandırma yöntemi, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi sistemlerin depoladığı enerji formuna dayanmaktadır [37]. Bu yaklaşıma göre ESS’ler beş ana kategori altında incelenmektedir: mekanik, kimyasal, elektrokimyasal, elektriksel ve termal enerji depolama sistemleri. Enerji ayrıca iki ayrı biçimin bir karışımı olan hibrit bir biçimde de depolanabilmektedir [36, 38]. Her ESS, onu belirli enerji altyapı ihtiyaçlarına uygun hale getiren özgün teknik özelliklere sahiptir; bu nedenle her enerji depolama türü, Genel olarak ESS’ler, işlevlerine ve depoladıkları enerji formlarına göre geniş bir şekilde sınıflandırılabilir. Ancak literatürde en yaygın kullanılan sınıflandırma yöntemi, Şekil 2.1’de görüldüğü gibi sistemlerin depoladığı enerji formuna dayanmaktadır [37]. Bu yaklaşıma göre ESS’ler beş ana kategori altında incelenmektedir: mekanik, kimyasal, elektrokimyasal, elektriksel ve termal enerji

depolama sistemleri. Enerji ayrıca iki ayrı biçimin bir karışımı olan hibrit bir biçimde de depolanabilmektedir [36, 38]. Her ESS, onu belirli enerji altyapı ihtiyaçlarına uygun hale getiren özgün teknik özelliklere sahiptir; bu nedenle her enerji depolama türü, sahip olduğu avantajlar ve sınırlamalar doğrultusunda farklı uygulama alanlarında tercih edilmektedir [39].



Şekil 2.1. Enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılması [39].

Enerji depolama teknolojileri arasında mekanik enerji depolama sistemleri, sahip oldukları hızlı enerji dönüşüm ve geri salım kabiliyetleri sayesinde dünya genelinde yaygın kullanılan sistemler arasında yer almaktadır. Bu sistemler, elektrik enerjisini potansiyel veya kinetik formda mekanik enerjiye dönüştürerek depolar. Pompalı hidroelektrik enerji depolama (PHES), basınçlı hava enerji depolama (CAES), volan enerji depolama (FES) ve yerçekimi enerji depolama (GES), bu kategoriye giren başlıca sistemler olup, her birinin kendine özgü çalışma prensipleri ve uygulama alanları bulunmaktadır. Kimyasal enerji ise atomlar ve moleküller arasındaki kimyasal bağlarda depolanır ve bu enerji, bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesiyle açığa çıkar; genellikle maddenin başka bir forma dönüşmesiyle sonuçlanır. Hidrojen, sentetik doğal gaz ve güneş yakıtı gibi kaynaklar, kimyasal enerji depolama sistemlerinin en yaygın örnekleridir. Elektrostatik ve elektromanyetik enerji depolama sistemleri, elektrik enerjisini herhangi bir dönüşüm işlemine gerek kalmadan, doğrudan elektrik alanı formunda depolar. Kapasitörler, süperkapasitörler ve süperiletken manyetik enerji depolama sistemleri (SMES) bu grupta yer almaktadır[39, 40]. Termal enerji depolama sistemleri ise ısı enerjisini depolayarak gerektiğinde elektrik enerjisine dönüştürür. Bu sistemler, duyulur ısı, gizli ısı ve

termokimyasal ısı depolama (absorpsiyon ve adsorpsiyon sistemleri) olmak üzere üç ana başlık altında sınıflandırılmaktadır [39].

Çeşitli enerji depolama teknolojileri arasında, elektrokimyasal enerji depolama sistemleri yüksek enerji ve güç yoğunlukları, verimlilikleri ve ölçeklenebilirlikleri nedeniyle öne çıkan çözümler olarak ortaya çıkmaktadır. Pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için kimyasal reaksiyon kullanan yaygın bir enerji depolama cihazıdır. Başka bir ifadeyle, depolanan kimyasal enerji, kontrol edilebilir bir şekilde elektrik enerjisine çevrilmektedir. Bir pil, genellikle elektrokimyasal hücreler olarak adlandırılan küçük birimlerden oluşmaktadır. Piller, içerdikleri elektrokimyasal hücrelerin yapısına göre genellikle birincil piller ve ikincil piller olmak üzere iki geniş kategoriye ayrılmaktadır [41].

- Birincil piller (PB'ler), yalnızca bir kez kullanılabilen ve şarj edilemeyen pil türleridir. Enerji depolar ve sağlarlar; ancak şarj işlemi mümkün değildir. Kullanım sırasında elektrik üreten kimyasal süreç geri döndürülemediği için, kullanım sonrasında atılmaları gerekmektedir.

Kuru piller ve alkali piller bu gruba örnek gösterilebilir. Kuru pillerin en yaygın örneği çinko-karbon (Zn-C) pilleridir. Bu pillerin elektrolit sızıntısı sorunu, uzun vadeli depolama için önemli bir engel oluşturmaktadır. Buna karşılık, alkali piller, daha yüksek enerji yoğunluğu ve daha kararlı elektrolit yapıları ile öne çıkmaktadır. Genellikle elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılmaktadır. Elektrolit sızıntısı riski daha düşüktür ve aşırı hava koşullarında çinko-karbon pillere kıyasla daha iyi performans göstermektedirler. Lityum-MnO₂ (Li/MnO₂), gümüş oksit (Ag₂O) ve alkali-MnO₂ sistemleri alkali pil örnekleri arasında yer almaktadır.

- İkincil piller (SB'ler), birden çok kez kullanılabilen, şarj edilebilir pil sistemleridir. Bu piller, birçok şarj-deşarj döngüsü boyunca sürekli olarak enerji depolamakta ve sağlamaktadır. Kullanım esnasında elektrik üreten kimyasal reaksiyon, harici bir akım yardımıyla tersine çevrilebilmektedir. İkincil piller, genellikle telefonlar, bilgisayarlar ve kameralar gibi taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [41, 42].

Kullanılan elektrolit ve elektrotların kimyasal bileşimine bağlı olarak çeşitli ikincil piller vardır. İkincil pil örnekleri aşağıda verilmiştir [36].

- ❖ Kurşun-asit (LA),

- ❖ Lityum-iyon (LIB),
- ❖ Lityum-sülfür (Li-S),
- ❖ Nikel-kadmiyum (Ni-Cd),
- ❖ Nikel-metal hidrit (NiMH),
- ❖ Nikel-çinko (Ni-Zn),
- ❖ Sodyum sülfür (Na-S),
- ❖ Sodyum-iyon (Na-Ion),
- ❖ Metal hava

Elektrokimyasal pilin MÖ 1. yüzyılda, Bağdat yakınlarındaki bir bölgede arkeolojik kazılar sırasında bulunan ve Pers uygarlığına atfedilen “Bağdat Pili” adı verilen bir kabın keşfiyle doğduğuna dair bazı inançlar olsa da [43], yaklaşık 1800’lü yıllarda, İtalyan bilim insanı Alessandro Volta ilk gerçek elektrokimyasal hücreyi geliştirerek pil kavramının temelini attığı evrensel olarak kabul edilmektedir. Volta, bu hücreyi tuzlu suya batırılmış bir bez aracılığıyla temas halinde bulunan çinko ve gümüş levhalardan oluşan bir yığın kullanarak oluşturmuştur. Bu düzende çinko anot, gümüş ise katot olarak görev yapmaktadır. Elektronlar, anottan katoda doğru dış devre üzerinden hareket etmektedir. Elektron akışına neden olan net elektromotor kuvvet (EMK), elektrot ve elektrolit arayüzlerinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır [41]. 1836 yılında, İngiliz kimyager John Frederic Daniell, bakırın katot (pozitif elektrot) olarak bakır (II) sülfat çözeltisine, çinkonun ise anot (negatif elektrot) olarak çinko sülfat ya da seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırıldığı Daniell hücresini icat etmiştir. İki çözelti, gözenekli bir iyon membranı ile ayrılmış iki bölmeye yerleştirilmiş bir kaptadır. Elektrotlar dış devre üzerinden bağlandığında, kimyasal potansiyeldeki dengesizlik nedeniyle akım akmaya başlamaktadır ve elektrot yüzeyinde reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bundan sonra, 1859 yılı civarında Fransız fizikçi Gaston Planté, ticari olarak üretilen ilk şarj edilebilir pil olan kurşun-asit pili icat etmiştir. Bu pil, anot olarak kurşun alaşımı ve katot olarak ise seyreltik sülfürik asit elektrolitine daldırılmış kurşun oksit içermektedir [41, 44]. Daha sonra, 1866’da Fransız bir elektrik mühendisi olan Georges Leclanché, dünyada yaygın olarak kullanılan çinko-karbon pilini icat etmiştir. Leclanché hücresi olarak da adlandırılan bu yapıda, anot olarak çinko, katot

olarak ise gözenekli bir malzeme içine yerleştirilmiş karbonlu mangan dioksit (MnO_2) kullanılmaktadır. Elektrolit olarak ise amonyum klorür (NH_4Cl) çözeltisi içermektedir. Leclanché keşfinden bir süre sonra, pil evriminde bir diğer önemli adım 1899'da şarj edilebilir nikel-kadmiyum pilini keşfeden İsveçli mühendis Waldmar Jungner tarafından atılmıştır. Pozitif elektrot olarak nikel ve negatif elektrot olarak kadmiyum kullanılan Ni-Cd pili uzun yıllar boyunca şarj edilebilir piller arasında etkili bir seçenek olarak kullanılmıştır [36, 41, 44]. Ancak, kadmiyumun toksik özellikleri nedeniyle çevresel ve sağlık açısından çeşitli sınırlamalar ortaya çıkmıştır. Bu nedenle, daha yüksek enerji yoğunluğu sağlayan ve çevresel etkileri azaltan yeni elektrot ve elektrolit malzemelerine yönelik araştırmalar hız kazanmıştır.

Pillerde Li iyonlarının kullanılmasının ardından dev pil teknolojisine doğru önemli bir adım atılmıştır. Lityumun hafif bir element olması, yüksek elektrokimyasal potansiyeli ve yüksek teorik özgül kapasitesi, onu elektrot malzemesi olarak enerji yoğunluğunu artırmak açısından son derece uygun bir seçenek hâline getirmektedir. Bu üstün özellikleri sayesinde, lityum esaslı sistemler üzerine çalışmalar yoğunlaşmış ve bu doğrultuda lityum-iyon pil teknolojisi geliştirilmiştir [41].

2.3. Lityum İyon Piller

LIB'ler, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları ve elektrotlar arasındaki lityum iyonlarının geri dönüşümlü interkalasyonu/deinterkalasyonu ile tanımlanmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir enerji depolama teknolojisidir [45]. Cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlardan, elektrikli araçlara kadar geniş bir uygulama alanına sahiptirler. LIB'lerin doğuşu, ani bir bilimsel atılım değil, önceki nesil elektrokimyasal sistemlerin temel alınarak uzun süren araştırmalarla gelişen bir süreçtir. 1990'lı yıllarda ticarileştirilen bu teknoloji, birçok bilim insanı ve mühendisin yoğun katkılarıyla olgunlaşmıştır [46].

Zamanla, enerji yoğunluğu, şarj oranı, kullanım ömrü, kararlılık ve güvenlik gibi temel performans özelliklerini geliştirmeye yönelik önemli ilerlemeler kaydedilmiştir [46]. LIB'lerin hızlı gelişimi, üretim süreçlerinin verimliliğini artırmış ve maliyetleri düşürmüştür. Bu durum, farklı araç tipleri de dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde pil kullanımını yaygınlaştırmıştır [45]. Artan enerji depolama talebini karşılamak amacıyla yeni nesil LIB'lerin geliştirilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir. Özellikle elektronik, mekanik ve otomasyon sektörlerinin hızla değişen ihtiyaçlarına

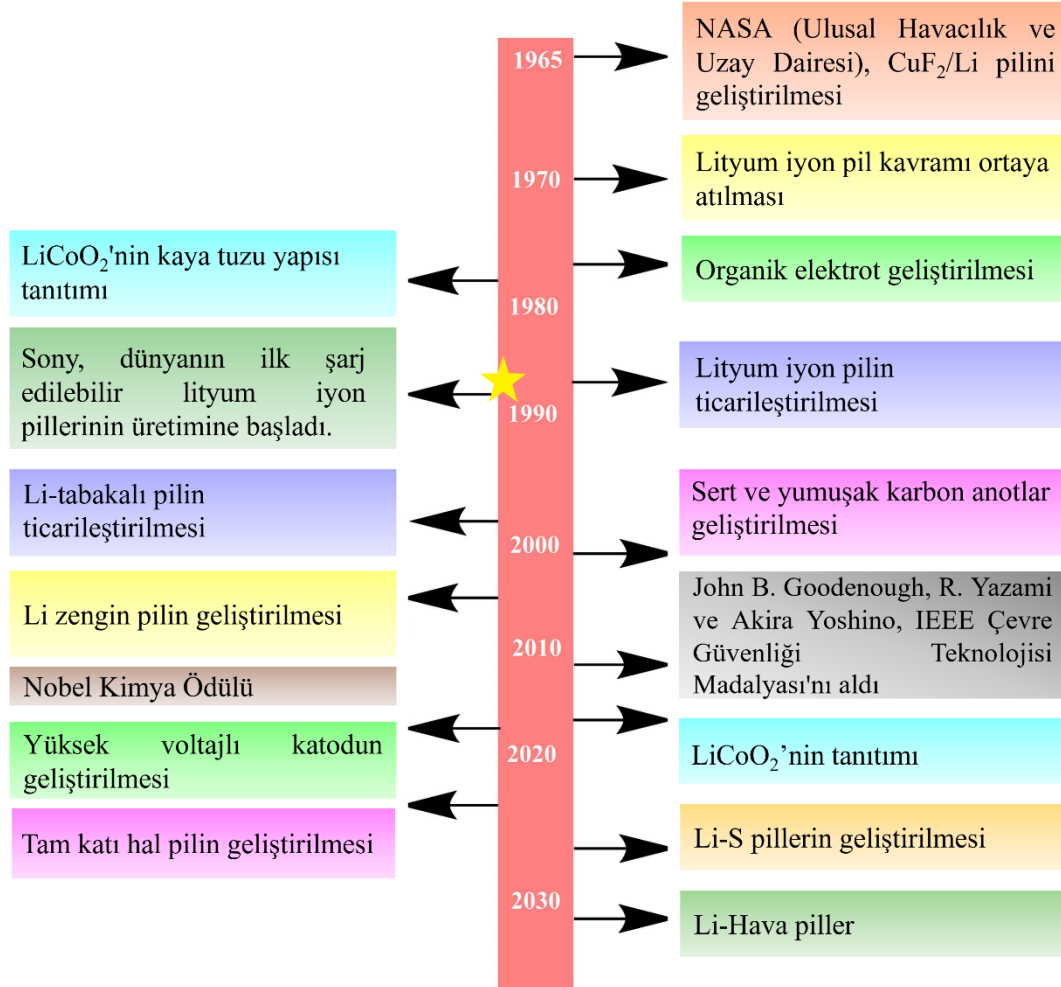
cevap verebilecek çözümler aranmaktadır. Günümüzde, bu alandaki yenilikçi yaklaşımlar yalnızca enerji yoğunluğu açısından değil, aynı zamanda giyilebilir ve esnek elektronik sistemlerle uyumluluk bakımından da önemli dönüşümler yaratmaktadır [47].

2.3.1. Lityum iyon pillerin tarihi

NASA (Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi), 1960'lerden itibaren şarj edilebilir lityum-iyon pil araştırmalarının en erken örneklerinden biri olan CuF_2/Li pilini 1965 yılında geliştirmiştir. İngiliz kimyager M. Stanley Whittingham ise 1974 yılında günümüzdeki lityum-iyon pilin ilk prototipini ortaya koymuştur [48]. Whittingham, TiS_2 malzemesini yüksek performans gösteren bir elektrot olarak tanıtmıştır. TiS_2 , katot malzemesi olarak kullanılan, kristal yapıyı önemli ölçüde değiştirmeden lityum iyonlarını emebilen katmanlı bir yapıya sahiptir. 1970'lerin sonlarında Exxon, bu pili ticarileştirmeye çalışmış; ancak sentez sürecinin pahalı olması ve TiS_2 'nin nem ve suyla teması durumunda tehlikeli hidrojen sülfür (H_2S) gazı yayması nedeniyle bu girişim zorlayıcı olmuştur. Hücrenin metalik lityum bileşimi kendiliğinden tutuşma riski taşımış ve bu durum ciddi bir güvenlik sorunu yaratmıştır. Bu ve diğer nedenlerden dolayı Exxon, Whittingham'ın lityum titanyum sülfür pilleri gibi sistemlerin üretimini durdurmuştur [47, 48].

Lityum-iyon pil teknolojisinin gelişiminde önemli bir dönüm noktası olan 1980–1990'lar dönemi, enerji depolama bileşenlerinin tarihinde kayda değer gelişmelerin yaşandığı bir süreç olarak öne çıkmaktadır. Bu dönemde, 1980 yılında lityum kobalt oksit (LiCoO_2 veya LCO), katmanlı yapısı, havada kararlı oluşu ve daha yüksek voltaj üretme kapasitesi sayesinde, önceki katot malzemesi olan titanyum disülfürün (TiS_2) yerini almıştır. Bu çalışma, ayrı gruplarda araştırmalarını sürdüren Ned A. Godshall, Koichi Mizushima ve John B. Goodenough tarafından gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen bu bileşik, yangınlık sorununu tamamen çözmemiş olsa da daha sonra ilk ticari lityum-iyon pilde kullanılacaktır. Rashid Yazami o sırada lityum grafit elektrodu geliştirdi ve lityumun grafit (anot) ile elektrokimyasal redoks interkalasyonunu geliştirdi [48]. 1987 yılında Akira Yoshino, soft karbon (karbon benzeri malzeme) anot, daha önce yeterince iyi olduğu bildirilen bir LCO katot ve karbonat ester bazlı bir elektrolit içeren ilk ticari lityum pilin patentini almıştır [48, 49]. Yoshino'nun bu konseptine dayanarak Sony, 1991 yılında dünyanın ilk şarj edilebilir lityum-iyon pillerini üretmeye ve satışa sunmaya başlamıştır.

Bu fikir ilk olarak 1974 yılında bilim insanı Jürgen Otto Besenhard tarafından önerilmiş, ancak dönemin elektrolitleri ile yaşanan uyumsuzluklar nedeniyle uygulamaya konulamamıştır.



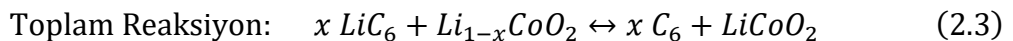
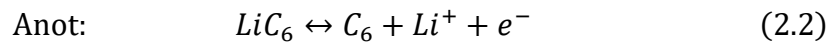
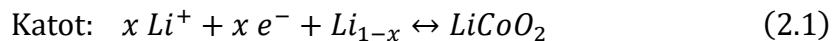
Şekil 2.2. LIB teknolojisinin tarih boyunca gelişimi ve güncel eğilimler [48].

1990'lı yıllarda, soft karbon anotun önce sert karbon, ardından grafit ile değiştirilmesiyle sistem nihai hâline getirilmiştir [48]. 2000'li yıllara gelindiğinde, lityum-iyon piller LiMnCoO_2 , LiMnO_2 ve LiFePO_4 gibi birçok farklı türde geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir [47]. 2012 yılında John B. Goodenough, Rashid Yazami ve Akira Yoshino, lityum pillerinin geliştirilmesine yaptıkları katkılardan dolayı IEEE Çevre Güvenliği Teknolojisi Madalyası'na layık görülmüştür. 2019 yılında ise Goodenough, Whittingham ve Yoshino'ya Nobel Kimya Ödülü verilmiştir [48]. Şekil 2.3, lityum iyon pillerin tarihsel gelişim sürecini ve bu süreçteki önemli teknolojik dönüm noktalarını özetlemektedir.

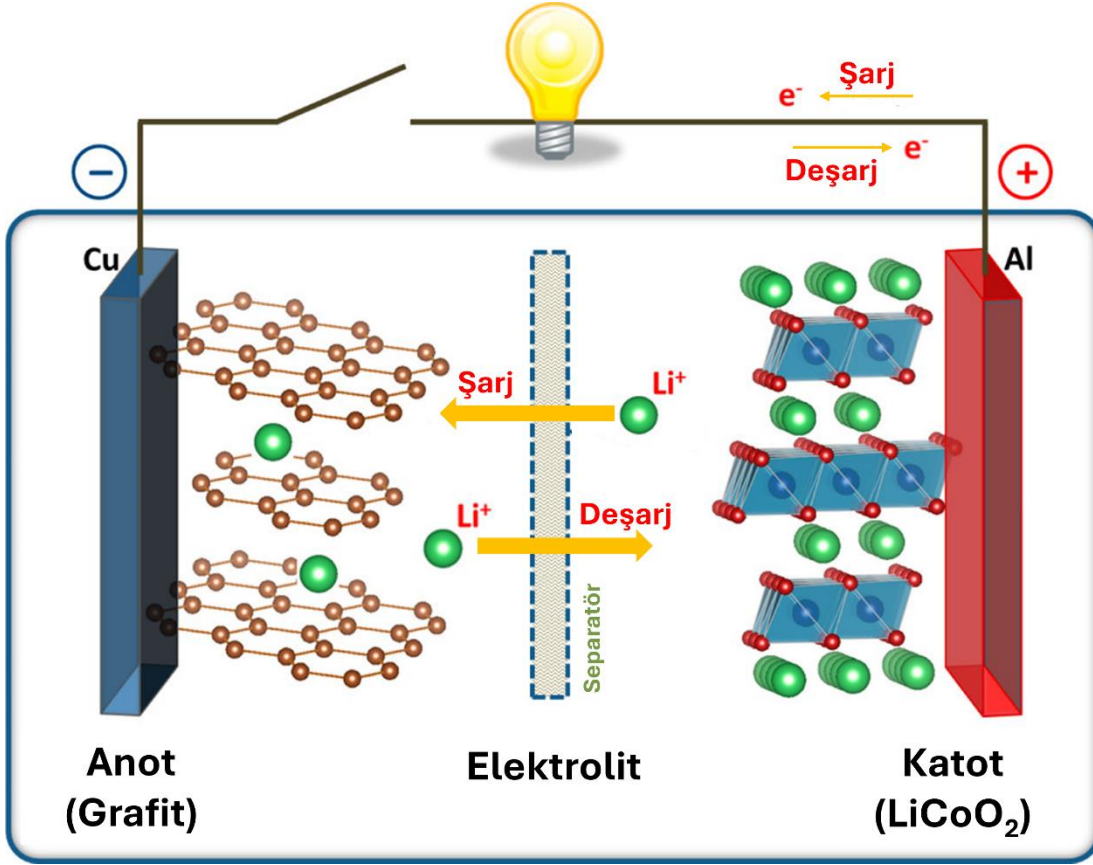
2.3.2. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi

Şarj edilebilir lityum iyon pillerin çalışma prensibi, şarj döngüsü sırasında elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye, deşarj döngüsü sırasında ise kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesine dayanmaktadır. Bu pillerin önemli bir özelliği, şarj ve deşarj döngüsünün çok sayıda kez tekrarlanabilmesidir. Bir lityum iyon pil, interkalasyonlu bir lityum bileşiği olan katot (genellikle lityum kobalt oksit, LiCoO_2) ve karbon bazlı bir anot (tipik olarak grafit) içermektedir. Genellikle aktif elektrot malzemeleri, elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla kullanılan metalik bir taşıyıcı tabaka olan akım toplayıcı folyonun bir yüzeyine kaplanmaktadır. Katot malzemesi tipik olarak alüminyum folyo üzerine, anot malzemesi bakır folyo üzerine kaplanmaktadır. Her iki elektrot da sıvı bir elektrolit içerisine daldırılmakta ve aralarında kısa devre oluşmasını önlemek amacıyla gözenekli bir polimer separatör (genellikle polipropilen [PP] veya polietilen [PE]) ile fiziksel olarak ayrılmaktadır. Bununla birlikte, elektrotlar elektrolit aracılığıyla iyonik olarak ve harici bir devre üzerinden elektriksel olarak birbirine bağlanmaktadır.

Şarj edilebilir pillerin çalışma prensibi, katot (pozitif elektrot, oksitleyici) ile anot (negatif elektrot, indirgeyici) arasında gerçekleşen tersinir bir redoks reaksiyonuna dayanmaktadır. Çalışma sırasında lityum iyonları interkalasyon ve de-interkalasyon döngüsüne girer ve sonuç olarak elektrotlar arasındaki elektrolit boyunca mekik dokur (ileri geri hareketler). Bu durum "sallanan sandalye modeli" (rocking-chair model) olarak tanımlanmaktadır. Elektrotlarda meydana gelen redoks reaksiyonları, bir akım üretmek için harici elektrik devresi boyunca hareket eden elektronlar üretmektedir. Böylece, harici güç kimyasal olarak enerji depolamak için kullanılır. Yük taşıyıcı olarak hareket eden lityum iyonları ise iç devre (elektrolit) boyunca hareket eder [50]. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi bir Li-iyon pilinde lityum iyonları ve elektronlar şarj sırasında katottan anoda doğru ve deşarj sırasında ise anottan katoda doğru göç eder. Şarj durumunda anot elektron alarak indirgenirken katot elektron kaybederek yükseltgenmektedir. Deşarj işlemi durumunda, redoks reaksiyonları tersine dönmektedir [51].



Bir LiCoO_2 katot ve grafit anot pil için deşarj döngüsü sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki denklem 2.1, denklem 2.2 ve denklem 2.3 ile açıklanmaktadır: İki redoks reaksiyonu arasında ortaya çıkan voltaj farkı pilin çıkış voltajını oluşturmaktadır [50].



Şekil 2.3. Lityum iyon pilin şematik gösterimi (LiCoO_2 /grafit) [51].

2.3.3. Lityum iyon pil bileşenleri

Daha önce belirtildiği üzere, lityum iyon piller dört temel bileşenden oluşmaktadır: anot, katot, separatör ve elektrolit. Bu bileşenlerin her biri için uygun malzeme seçimi, elektrotlar arasında optimum lityum iyon difüzyonunu sağlamak ve dolayısıyla yüksek performanslı bir lityum iyon pil üretmek açısından kritik öneme sahiptir [50].

2.3.3.1. Katot

Katot, lityum iyon pilin temel bileşenlerinden biridir ve pozitif elektrot olarak adlandırılmaktadır. Deşarj süresi boyunca lityum iyonlarını absorbe ettiğinden, kullanılan malzemeler ve bu malzemelerin özellikleri pilin genel performansı üzerinde doğrudan etkilidir. Ancak, lityumun saf hali yeterince kararlı değildir. Bu nedenle, yapısında lityum iyonu bulunan lityum oksit gibi aktif malzemeler genellikle katot

olarak tercih edilmektedir [52]. Li-iyon pillerde ideal bir katot, Li^+ iyonlarının interkalasyonu ve de-interkalasyonunu destekleyen bir ağ yapısına sahip aktif malzemeden oluşmalıdır. Katot, bu aktif malzemeyi içeren kompozisyonun alüminyum folyo üzerine kaplanmasıyla elde edilmektedir [50]. Farklı katot malzemelerine sahip lityum-iyon piller kapasite, hız veya güç, çevrim ömrü ve diğer parametreler açısından farklı performans özelliklerine sahiptir. Bazı malzemeler özgül enerji gibi belirli özelliklerde üstün performans sergilerken, bazıları ise farklı performans kriterlerinde daha iyi sonuçlar ortaya koyabilmektedir. Yapılarına göre kategorize edilen geleneksel katot malzemeleri arasında katmanlı bileşikler LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{vb.}$), spinel bileşikler LiM_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{vb.}$) ve olivin bileşikleri LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{vb.}$) yer almaktadır [53].

- **Katmanlı geçiş metal oksit katotları (LiMO_2)**

Katmanlı bileşik LiMO_2 'nin ideal yapısında, oksijen anyonları 6-koordinasyonlu oktahedral kristal bölgelerde konumlanan katyonlarla birlikte sıkı paketlenmiş yüzey merkezli kübik (YMK) bir kafes yapısı oluşturur. Bu yapıda MO_2 tabakaları ile lityum tabakaları istiflenmiştir. Goodenough tarafından incelenen ve daha sonra ticarileştirilen en eski katmanlı geçiş metali oksit yapısı LiCoO_2 'dir. Bununla beraber, Lityum nikel oksit (LiNiO_2), lityum mangan oksit (LiMnO_2) ve lityum nikel kobalt mangan oksit ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ – NMC), katmanlı oksit yapıdaki katot malzemelerinin başlıca örneklerindendir [54].

- **Spinel katotlar (LiM_2O_4)**

LiM_2O_4 spinel yapısının oksijen iskeleti, LiMO_2 katmanlı yapısıyla benzerlik göstermektedir. M katyonları hâlâ oktahedral bölgeleri işgal etmektedir; ancak bu katyonların 1/4'ü lityum katmanında yer alırken, geçiş metali katmanındaki oktahedral bölgelerin 1/4'ü boş kalmaktadır. Li iyonları, lityum katmanındaki tetrahedral bölgeleri işgal eder ve bu bölgeler, geçiş metali katmanında yer alan boş oktahedral bölgelerle yüzey paylaşmaktadır. Bu yapı, üç boyutlu bir MO_2 iskeletine dayanmaktadır ve geçiş metali katmanındaki boşluklar, üç boyutlu lityum difüzyon yollarını mümkün kılmaktadır [54]. Lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) ve lityum alüminyum-mangan oksit ($\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$) bileşikleri, spinel yapıdaki katot malzemelerinin örneklerindendir [50].

- **Olivin katotlar (LiMPO_4)**

Olivin malzemeler, geleneksel tabaka ve spinel oksitlerde meydana gelen oksijen kaybını geciktirebilen veya en aza indirebilen polianyon grubunun doğal kararlılığı nedeniyle giderek artan bir ilgi görmektedir. Polianyon malzemeleri arasında olivin lityum demir fosfat ($\text{LiFePO}_4\text{-LFP}$), mükemmel elektrokimyasal özelliklerinin yanı sıra düşük maliyeti, toksik olmaması, mükemmel termal kararlılığı ve çevre dostu olması nedeniyle ilgi çekmektedir [50].

2.3.3.2. Anot

Anot, lityum iyon pilin temel bileşenlerinden biridir ve negatif elektrot olarak adlandırılmaktadır. Anot malzemeleri, şarj süresi boyunca lityum iyonu aldığı için pilin performansına ve işlevine doğrudan katkı sağlamaktadır [52]. İlk lityum iyon piller, lityum metal veya lityum alaşımı anot elektrotlardan oluşmaktaydı. Ancak bu piller, Li-metal ile sıvı organik çözücü elektrolit arasındaki reaksiyonlar nedeniyle önemli kapasite kaybı, zayıf çevrim ömrü ve dendritik büyüme gibi sorunlarla karşı karşıya kalmıştır. Anottan çıkan dendritik yapılar zamanla büyüyerek separatörü delmekte ve katot ile temas edene kadar ilerlemeye devam etmektedir. Oluşan bu elektriksel olarak iletken yol, hücre içinde kısa devreye yol açmaktadır. Kısa devre ise, katot yüzeyinde pilin alev almasına neden olabilecek bir termal kaçak reaksiyonunu tetiklemektedir. Bu tür sorunlar nedeniyle, daha sonraki çalışmalarda hem hücre döngüsü ömrünü hem de güvenlik seviyesini artırmak amacıyla Li-metal anotlar, alternatif yeni malzemeler ile değiştirilmiştir. Günümüzde lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan farklı türde anot malzemeleri bulunmaktadır [50].

Grafit ve sert karbon bazlı anotlar, kararlı yapıları nedeniyle araştırılmıştır. Li-metal anotların, 1980'lerin başında grafit bazlı karbon malzemeler ile değiştirilmesiyle birlikte, interkalasyon ve de-interkalasyon süreçlerinin grafit yapılar üzerinde gerçekleştiği gösterilmiştir. Sert karbonlar ise, düzensiz yapıları ve içerdikleri boşluklar sayesinde lityum iyonlarının depolanmasına olanak tanımakta ve daha uzun çevrim ömrü sağlamaktadır [55].

Grafen, iki boyutlu bir malzemedir ve sahip olduğu yüksek yüzey alanı, elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanım sayesinde lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak, düşük Li yüklemesi, yüksek çalışma voltajı ve düşük çevrim ömrü gibi sınırlamaları bulunmaktadır. Bu sorunları aşmak için grafen anotlara metal oksit katkılarıyla hibrit yapıların geliştirilmesi üzerine çalışmalar sürmektedir.

Karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen tabakalarının silindirik olarak sarılmasıyla oluşan, yüksek elektriksel iletkenlik ve mekanik dayanım sunan yapılardır. CNT'ler, lityum interkalasyon süreçlerine uygun yapıları sayesinde yüksek depolama kapasitesi sağlar. Ayrıca metal oksitlerle katkılanmış hibrit yapılarla performansları artırılabilir. Ancak, büyük ölçekli üretim ve maliyet sorunları nedeniyle daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır [50].

Titanyum oksit bazlı anot malzemeleri düşük toksisite, yüksek çevrim ömrü ve minimum güvenlik sorunları gibi avantajlar sunmaktadır. Lityum titanyum oksit ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO), düşük kapasitesine rağmen yüksek termal kararlılığı, Li-iyon geri dönüşümlülüğü ve dendrit oluşumunu önleyici yapısı ile dikkat çekmektedir. Ancak, düşük elektronik iletkenlik ve yüzey reaksiyonları gibi sınırlamaları bulunduğu için, karbon kaplama ve nanoyapılandırma gibi iyileştirme çalışmaları sürmektedir [50, 55].

Alaşım bazlı anotlar, lityum iyon pillerde enerji kapasitesini artırmak için önemli seçenekler arasında yer almaktadır. Silisyum ve silisyum oksitler, yüksek kapasite, kimyasal kararlılık ve düşük maliyet avantajlarıyla öne çıkarken; germanyum, yüksek iletkenliğe rağmen maliyet ve hacim değişimi sorunlarıyla sınırlanmaktadır. Bu tür malzemelerin büyük hacim değişimlerini dengelemek amacıyla nanoyapılandırma ve kompozit tasarımlar üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Lityum iyon pillerin performansını, çevrim ömrünü ve güvenliğini artırmak amacıyla anot malzemelerinin yapısal, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin optimize edilmesine yönelik çalışmalar, güncelliğini ve önemini korumaktadır [50].

2.3.3.3. Separatör

Lityum iyon pilin diğer önemli bileşeni, anot ve katot elektrodu arasında bir güvenlik bariyeri görevi gören separatördür; ayrıca bu iki elektrodu uygun bir mesafede tutarak pilin termal kararlılığını sağlamaktadır. Lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu, pil güvenliği, güç yoğunluğu, çevrim ömrü gibi çeşitli performans parametreleri büyük ölçüde separatörün yapısına ve davranışına bağlıdır. Separatör ile görünür bir kimyasal reaksiyon olmamasına rağmen, gözenekli bir yapı, şarj ve deşarj sırasında iyon transferini kolaylaştırmaktadır. Separatör, kısa devre oluşumu sırasında termal kaçışı önleyen bir blokaj arayüzü özelliği taşımaktadır [52].

Lityum iyon piller, şu üç farklı tipte separatör içermektedir: (1) mikro gözenekli separatörler, (2) kompozit separatörler ve (3) polimer karışımları. Separatörler tek

katmanlı veya çok katmanlı yapılarda olabilir. Çok katmanlı yapılar, mekanik ve termal açıdan tek katmanlı yapılara göre daha sağlam ve karardır. Bu alanda çeşitli malzemeler araştırılmış ve lityum iyon pillerde kullanım amacıyla çok sayıda separatör geliştirilmiştir.

- **Mikro gözenekli separatörler**

Separatörler, genellikle gözenekli yapıya sahip çeşitli organik ve inorganik malzemelerden üretilmektedir. En yaygın kullanılan mikro gözenekli separatörler, polietilen (PE), polipropilen (PP) gibi poliolefin polimerlerinden veya her ikisinin kombinasyonundan oluşmaktadır. Poliolefin bazlı separatörler, düşük ıslanabilirlik ve termal kararlılık gibi dezavantajlar gösterdiğinden, poli(etilen oksit) (PEO), poliakrilonitril (PAN), poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(viniliden florür) (PVDF) ve poli(viniliden florür-ko-hekzafloropropilen) (PVDF-HFP) gibi alternatif polimerler araştırılmıştır. Bu materyallerin eksik yönlerini gidermek amacıyla, polimer matrislere inorganik dolgu maddeleri eklenerek yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir.

- **Kompozit separatörler**

Son araştırmalar, gelişmiş yapısal ve malzeme özelliklerine sahip kompozit separatörler elde etmek amacıyla, geleneksel separatör malzemelerine dolgu maddeleri veya kaplamalar eklenmesine odaklanmaktadır. Bu bağlamda, silika (SiO_2) ve alümina (Al_2O_3) gibi seramik bileşikler, sahip oldukları avantajlı özellikler nedeniyle dolgu malzemesi olarak incelenmiştir. Ayrıca, karbon bazlı malzemeler (grafen, grafen oksit), metal ve metal oksit parçacıkları, nitrürler (bor nitrür - BN, alüminyum nitrür - AN, niyobyum nitrür- NbN) ve fosfor türevleri de separatör performansını artırmaya yönelik potansiyel katkı veya kaplama malzemeleri olarak araştırılmaktadır.

- **Polimer karışım separatörler**

Tek bir polimer bazlı separatörün performansını artırmanın bir yöntemi, onu başka bir polimer malzemeyle bir araya getirerek karışım oluşturmaktır. Uygun polimer kombinasyonları, iyonik iletkenlik ile mekanik ve termal kararlılığı bir arada sunabilmektedir. Bu doğrultuda, poli(oksifenilen benzimidazol) (PBI) ve etil selüloz (EC) karışımı yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık göstermesiyle örnek olarak verilebilir. Benzer şekilde, poliimid (PI) ve PVDF içeren sandviç yapıları separatörler, iyi gözeneklilik, yüksek iyonik iletkenlik ve yüksek termal kararlılık sergilemektedir [50].

2.3.3.4. Elektrolit

Elektrolit, şarj ve deşarj döngüleri sırasında katot ve anot arasında Li^+ iyonlarının göç ve difüzyon yoluyla taşınmasını sağlayan bir ortam görevi görmektedir. Elektrolitin iletkenliği, hücre direncini, ısı üretimini, akım yoğunluğunu ve dolayısıyla maksimum güç çıkışı belirlemektedir. Ayrıca, anot, katot ve separatör dahil olmak üzere tüm pil bileşenleriyle doğrudan temas halindedir. Bu nedenle elektrolitler, pillerin genel performansını doğrudan etkilemektedir [50].

Etkin bir elektrolit, (1) elektrotlar arasında yüksek bir Li^+ iyon iletim yolu sağlamalı ve tersine çalışma sırasında iç direnci azaltmalıdır; (2) kısa devreleri önlemek amacıyla elektrotlar arasında elektronik yalıtım ve fiziksel ayırma sağlamalıdır; (3) yüksek çalışma voltajlarında ayrışmayı önlemek için geniş bir elektrokimyasal kararlılık aralığına sahip olmalıdır; (4) parazitik yan reaksiyonların oluşumunu engellemeli ve anot ile katot potansiyel aralığında kimyasal olarak kararlı kalmalıdır; (5) mekanik ve termal olarak kararlı olmalı, sıvı elektrolitler için kaynama ve erime noktaları hücrenin çalışma sıcaklık aralığının dışında olmalıdır; (6) elektrotlar, akım toplayıcılar ve separatör gibi diğer pil bileşenlerine karşı kimyasal olarak inert olmalıdır; (7) ekonomik olarak üretilebilmeli ve uzun bir hizmet ömrü sunmalı; (8) düşük toksisiteye sahip olmalı, geri dönüştürülebilir olmalı ve çevresel etkisi minimum düzeyde olmalıdır. Bu özellikler, elektrolitin pil performansı üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymaktadır [52]. Bu parametrelerin her birine yanıt verebilmek amacıyla, araştırma ve geliştirme çalışmaları dört farklı elektrolit türü üzerine yoğunlaşmıştır: (1) sıvı elektrolitler (çözücüler içerisinde çözünmüş lityum tuzları), (2) iyonik sıvılar (IL'ler), (3) katı hal elektrolitleri ve (4) katı/jel polimer elektrolitler

- **Sıvı elektrolitler**

Günümüzde piyasada bulunan lityum iyon pillerin büyük bir çoğunluğu, lityum tuzları içeren susuz sıvı elektrolit çözücüler kullanılmaktadır. Elektrolit çözücülerinin seçim aralığı sınırlıdır; bu çözücülerin hem anot (düşük potansiyel) hem de katot (yüksek potansiyel) ortamında mekanik, termal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmaları gerekmektedir. Ayrıca, elektrolitin bozulmadan kalabilmesi için hem kaynama hem de erime noktalarının hücrenin çalışma sıcaklık aralığının dışında olması beklenmektedir. Lityum iyon pillerde sıklıkla kullanılan organik çözücüler arasında dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC), etil metil karbonat (EMC), etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) gibi karbonat bazlı bileşikler yer almaktadır. Bununla beraber

günümüzde kullanılan elektrolit sistemleri, genellikle organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip olan lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) gibi karmaşık anyonik tuzları içermektedir. Ayrıca, lityum perklorat (LiClO_4), lityum alüminyum tetraklorür (LiAlCl_4) ve lityum tetrafloroborat (LiBF_4) gibi çeşitli lityum tuzları da elektrolit bileşeni olarak kullanılmıştır [50].

- **İyonik sıvılar**

Son yıllarda oda sıcaklığında sıvı halde bulunan iyonik sıvılar (IL'ler), yüksek iyonik iletkenlikleri, uçuculuklarının olmaması, yanmazlıkları, termal ve kimyasal kararlılıkları ile geniş elektrokimyasal pencereye sahip olmaları nedeniyle dikkat çekmektedir. Yapılan çalışmalar, IL bazlı elektrolitlerin organik çözücülere kıyasla daha yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılık gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ancak, IL'lerin yüksek üretim maliyetleri ve organik çözücülere kıyasla oldukça yüksek viskoziteleri, kullanım alanlarını kısıtlayan başlıca dezavantajlar arasında yer almaktadır. Bu nedenle, IL'lerin organik karbonat çözücülerle birlikte kullanımı, iletkenliği artırırken güvenlik avantajlarını da korumaktadır. Günümüzde IL bazlı elektrolitler, lityum iyon pillerde potansiyel uygulamalar açısından hem deneysel hem de teorik düzeyde araştırılmaktadır [56].

- **Katı hal elektrolitleri**

Katı hal elektrolitleri, yanıcı olmayan yapıları ve sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında çok daha yüksek erime noktalarına sahip olmaları nedeniyle yüksek termal kararlılık sergileyen inorganik malzemelerden oluşmaktadır. Kristalin (örneğin cam bazlı) ve amorf yapıdaki inorganik malzemeler, yüksek oda sıcaklığı iyonik iletkenlikleri ve hızlı arayüz yük taşıma özellikleri sayesinde lityum iyon pillerde katı hal elektroliti olarak potansiyel kullanım açısından araştırılmaktadır. Bu kapsamda amorf oksitler, perovskitler, garnet tipi yapılar, sodyum süperiyonik iletkenler (NASICON) ve sülfidler gibi çok çeşitli malzemeler incelenmiştir.

- **Katı/jel polimer elektrolitler**

Polimer elektrolitler (PE'ler), elektrolit sızıntısı olmaması, uçuculuk ve yanıcılık içermemeleri, dendrit oluşumunu engellemeleri ve gelişmiş güvenlik sağlamaları gibi avantajları nedeniyle geleneksel sıvı elektrolitlere alternatif olarak değerlendirilmektedir. Katı, jel ve kompozit olmak üzere üç ana gruba ayrılan PE'ler, geniş sıcaklık ve voltaj aralıklarında elektrokimyasal kararlılık sunmakta ve elektrot

arayüzleriyle uyumlu yapılar sergilemektedir [50]. Bu tez kapsamında, yazdırılabilir enerji depolama teknolojileri için polimer elektrolitler, Bölüm 3'te kapsamlı bir şekilde ele alınacaktır.





3. BÖLÜM: POLİMER VE KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER

3.1. Giriş

Karbon nötrlüğüne yönelik küresel hedefler doğrultusunda geliştirilen yeni nesil elektrikli araçlar ve büyük ölçekli enerji depolama sistemleri kapsamında LIB'ler, yüksek verimlilikleri sayesinde etkili bir enerji depolama çözümü olarak öne çıkmaktadır. Ancak, artan enerji yoğunluğu ve güvenlik gereksinimleri, mevcut sıvı elektrolit bazlı LIB sistemleri için ciddi zorluklar teşkil etmektedir [57]. Bununla beraber son yıllarda, giyilebilir sensörler ve cihazlar, rulo ekranlar gibi esnek taşınabilir elektroniklerdeki gelişmeler katlanma veya bükülme gibi deformasyonlar sırasında işlevselliğini koruyarak esnek cihazlara entegre edilebilen enerji depolama çözümlerine olan gereksinimi artırmaktadır. Bu doğrultuda teknolojik olgunluğa ulaşmış olan lityum-iyon piller, esnek enerji sistemlerinde öncelikli seçenek olarak değerlendirilmektedir. Ancak esneklik gerektiren yeni nesil uygulamalarda, geleneksel lityum-iyon pil elektrolitleri bu ihtiyaçlara yanıt verememektedir. Mevcut sınırlamaların bir sonucu olarak, mekanik esneklik, yüksek elektrokimyasal kararlılık ve güvenlik avantajları sunan polimer elektrolitler, bu alanda öne çıkan alternatif çözümler arasında değerlendirilmektedir [58].

3.2. Polimer Elektrolitler

PE'ler ilk olarak 1973 yılında Fenton ve çalışma arkadaşları tarafından tanıtılmış; bu malzemelerin teknolojik uygulamadaki potansiyeli ise 1980'li yılların başında fark edilmiştir [59]. PE, yüksek moleküler ağırlıklı bir polimer matriste tuzların çözünmesiyle oluşan membranlardır. Geleneksel sıvı elektrolitlere kıyasla sahip oldukları birçok avantaj sayesinde dikkat çekmektedir. Bu sistemler; yüksek iyonik iletkenlikleri, geniş elektrokimyasal kararlılık pencereleri, düşük uçuculukları, yapısal kararlılıkları ve hafiflikleri ile öne çıkmaktadır. Ayrıca, şeffaflık, ince film oluşturabilme kabiliyeti, esnek geometri ve kolay işlenebilirlik gibi uygulamaya dönük özellikleri sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptirler. PE'lerin kullanımı, elektrolit sızıntısı, kısa devre riski ve zararlı gaz üretimi gibi sıvı elektrolit kaynaklı güvenlik sorunlarının önlenmesine katkı sağlamaktadır. Bu katı ve çözücüsüz sistem,

lityum-iyon piller olmak üzere, katı hâl pilleri ve şarj edilebilir piller gibi elektrokimyasal cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, polimer elektrolitlerin; süper kapasitörler, yakıt hücreleri, boya duyarlı güneş hücreleri, elektrokimyasal sensörler, analog bellek aygıtları ve elektrokromik camlar gibi esneklik gerektiren gelişmiş sistemlerde de potansiyel uygulama alanları bulunmaktadır. Tablo 3.1, polimer elektrolitlerin özelliklerini, avantajlarını ve uygulamalarını özetlemektedir [26].

Tablo 3.1. Polimer elektrolitlerin özellikleri, avantajları ve uygulamaları [26].

Polimer Elektrolitler		
Özellikler	Avantajlar	Uygulamalar
Şeffaflık	Kolay üretim	Elektrokromik cam
Çözücüsüz yapı	Uzun ömür	Katı hal piller
Hafiflik	Aşındırıcı çözücülerin kullanımını sınırlama	Güneş pilleri, yakıt hücreleri
Kimyasal ve termal kararlılık	Yüksek parlama noktası	Katı hal piller
Esnek geometrik yapı	Zararlı gaz üretimi yok	Süperkapasitör
İnce-film oluşturma yeteneği	Sızıntıyı önleme	Cep telefonları
Geniş elektrokimyasal pencere	Dendrit oluşumunu engelleme	Elektrokimyasal sensörler
Artırılmış güvenlik	Azaltılmış yanıcılık	Analog bellek aygıtları
Çok yönlülük	Düşük maliyet	Elektrikli araçlar
Yüksek iyonik iletkenlik	Toksik değildir	Elektrokromik görüntüleme cihazları
Düşük kendi kendine deşarj	İç kısa devre önleme	Katı hal piller
Elektrotlarla uyumluluk	İyon göçü için kolay yol sağlama	Katı hal piller

Polimer elektrolitlerin etkin performans sergileyebilmeleri için çeşitli temel elektrokimyasal özelliklere sahip olmaları gerekmektedir [60]:

1. Oda sıcaklığında yüksek iyonik iletkenlik ($>10^{-4}$ S/cm)
2. Minimum elektronik iletkenlik ($<10^{-6}$ S/cm)
3. Yüksek katyon aktarım sayısı (t_{iyonu})
5. Mükemmel kimyasal, termal ve mekanik kararlılık
6. Elektrot malzemeleri ile iyi uyumluluk
7. Geniş çalışma sıcaklığı aralığı
8. Çevre dostu
9. Ucuz ve gelişmiş güvenlik
10. Düşük toksisite, düşük ağırlık ve kolay bulunabilirlik
11. Düşük cam geçiş sıcaklığı (T_g)

Bu özellikler doğrultusunda, polimer elektrolitlerin performansı üzerinde belirleyici olan polimer matrislerin, kullanılan tuzların ve çözücü bileşenlerin özellikleri büyük önem taşımaktadır.

3.2.1. Polimer konaklar

Polimer elektrolitlerin hazırlanabilmesi için, öncelikle temel matris işlevi görece en az bir adet konak polimerin kullanılması gerekmektedir [26]. İyon iletimi açısından uygun bir polimer elektrolit yapısının oluşturulabilmesi için polimer matrisin bazı temel özellikleri sağlaması gerekmektedir. Öncelikle, polimer zincirinin yapısında elektron verici grupların bulunması, iyonlarla koordinasyonun sağlanabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte, polimer zincirinin segmental hareketliliğinin yüksek olması, iyon taşınımını kolaylaştırarak iletkenliği artırmaktadır. Ayrıca, düşük cam geçiş sıcaklığı ve yüksek bozunma sıcaklığına sahip polimerler, geniş bir sıcaklık aralığında termal kararlılık ve yapısal bütünlük sunarken yüksek moleküler ağırlık, mekanik dayanım açısından avantaj sağlamaktadır. PE üretiminde yaygın olarak tercih edilen konak polimerler arasında poli(vinil klorür) (PVC), poli(vinil alkol) (PVA), poli(akrilik asit) (PAA), poli(etilen oksit) (PEO), poli(akrilonitril) (PAN), poli(etil metakrilat) (PEMA), poli(metil metakrilat) (PMMA), ve PVDF ve PVDF-HFP yer almaktadır [60].

3.2.2. Tuzlar

Tuz, elektrolitlerin temel bileşenlerinden biri olup, polimer elektrolit sistemlerinde iletkenlik performansını doğrudan etkilemektedir. Bu doğrultuda, iletken tür olarak kullanılan lityum tuzlarının bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar arasında; yüksek termal ve kimyasal kararlılık göstermesi, yüksek iyonik iletkenlik sunması, düşük maliyetli ve kolay işlenebilir olması yer almaktadır. Ayrıca, anyonların katotta oksidatif ayrışmaya karşı kararlı olması, hücre güvenliği ve uzun vadeli çevrim performansı için elektrotlarda düşük dirençli katı elektrolit ara yüzeyleri oluşturması gerekmektedir. Bununla birlikte hem anyon hem de katyonun hücredeki diğer bileşenlere karşı inert kalması da beklenen nitelikler arasında yer almaktadır. Bu özellikler doğrultusunda, uygun tuz seçimi, polimer elektrolitlerin genel performansı açısından belirleyici rol oynamaktadır. Polimer elektrolit sistemlerinde iletken tuz olarak sıklıkla lityum perklorat (LiClO_4), lityum tetrafloroborat (LiBF_4), lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6), lityum bis(florosülfonil)imid (LiFSI), lityum bis(pentaflorotiy)imid (LiBETI), lityum bis(oksalat)borat (LiBOB), lityum diflorooksalatoborat (LiDFOB) ve lityum bis(triflorometan sülfonil)imid (LiTFSI) gibi tuzlar tercih edilmektedir [26, 60].

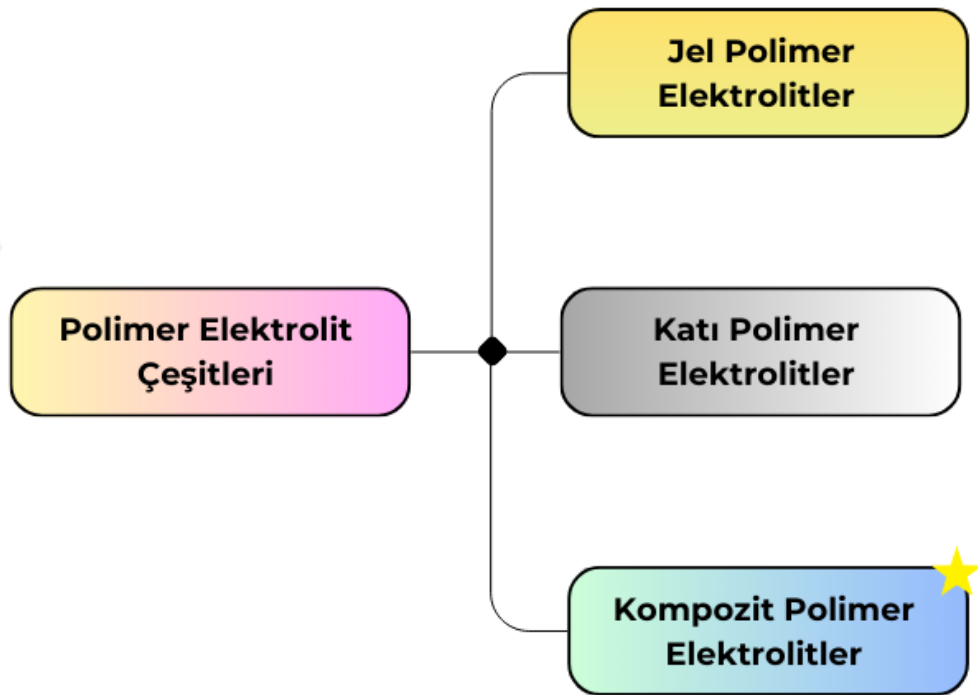
3.2.3. Çözücüler

Polimer elektrolit, iyon taşınımı için bir ortam görevi görmektedir ve tuzun bir çözücü içerisinde çözündürülmesiyle hazırlanmaktadır. Hem iletken türler hem de çözücü, iyon-dipol etkileşimi yoluyla karşılıklı olarak etkileşime girmektedir. Çözünme sürecinde çözücü molekülleri, çözünen madde moleküllerinin etrafında moleküler düzeyde iyon-dipol etkileşimi ile düzenlenmektedir. Tuz sistemlerinde, çözünen madde görevini iyonik türler, çözücü rolünü ise polar moleküller (dipoller) üstlenmektedir. İyon boyutu küçüldükçe çözücü ile etkileşim kuvveti artmakta ve çözünme miktarı da buna bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca, elektrostatik etkileşim yoluyla gerçekleşen çözünme, çözücünün dipol momenti (μ) ile doğru orantılıdır. Born modeli kapsamında ifade edildiği üzere, yüksek dielektrik sabitine sahip olmaları nedeniyle su, nitril ve amid gibi polar çözücüler daha iyi çözünme sağlamaktadır. Bu bağlamda, iyonların daha etkin çözünmesini ve yüksek iyon hareketliliğini sağlamak amacıyla kullanılan çözücülerin; yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon > 15$), düşük viskozite, düşük erime noktası (T_m), yüksek kaynama noktası (T_b), düşük buhar basıncı, toksik olmayan ve ekonomik yapı ve daha fazla iyon ayrışması için yüksek donör sayısı (DN)

sayısı gibi temel özellikleri karşılaması gerekmektedir. Polimer elektrolit sistemlerinde çözücü olarak yaygın şekilde kullanılan bazı organik ve inorganik bileşikler arasında asetonitril (ACN), tetrahidrofuran (THF), dimetilformamid (DMF), dimetilsülfoksit (DMSO), dimetil karbonat (DMC), etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dimetoksietan (DME), aseton gibi çözücüler bulunmaktadır [60].

3.3. Polimer Elektrolit Çeşitleri

PE'ler, fiziksel durumları ve bileşimlerine göre üç ana gruba ayrılmaktadır: (i) jel polimer elektrolitler, (ii) katı polimer elektrolitler ve (iii) kompozit polimer elektrolitler. Söz konusu sınıflandırma, bu sistemlerin yapısal ve fonksiyonel özellikleri doğrultusunda gerçekleştirilmektedir ve Şekil 3.1'de şematik olarak sunulmaktadır [60].



Şekil 3.1. Polimer elektrolitlerin fiziksel durumlarına ve bileşimlerine göre sınıflandırılması.

3.3.1. Jel polimer elektrolitler

Polimer elektrolitlerin bu kategorisi ne sıvı ne de katı olan veya tersine hem sıvı hem de katı olan "jel polimer elektrolit" olarak adlandırılmaktadır [61]. Jel polimer elektrolitler (GPE), ilk kez 1975 yılında Feuillade ve Perche tarafından tanıtılmıştır [62]. GPE, plastikleştirici ilavesiyle sıvı elektrolit içerisinde şişen jelleşmiş bir polimer

matris olarak tanımlanmaktadır. Uygun bir polimer matris, lityum tuzu gibi bir alkali metal tuzu ve çözücü içeren bir karışımın ısıtılmasıyla kolayca hazırlanabilmektedir. Elde edilen viskoz berrak sıvı karışım, sıcak halde dökülerek soğutulmakta ve ince film yapısında bir elektrolit elde edilmektedir [26].

Jeller hem sıvıların yayılma özelliğine hem de katıların kohezyon özelliğine sahiptirler [61]. Sıvı ve katı bileşenlerin avantajlarını bir araya getirmeleri sayesinde GPE'ler hem elektrolit hem de separatör işlevini yerine getiren ikili yapılarıyla dikkat çekmektedir. Sıvı fazdan yüksek iyonik iletkenlik ve iyi arayüz özellikleri, katı fazdan ise dayanıklılık gibi özellikleri bünyesinde barındırmaktadır [63]. GPE'ler, fiziksel ve kimyasal jeller olarak iki gruba ayrılmaktadır. Fiziksel jellerde, sıvı elektrolit, polimer ve çözücü arasında bağ oluşumu olmaksızın bir polimer matris içerisine hapsedilmektedir. Kimyasal jellerde ise, çapraz bağlayıcı ajanlar aracılığıyla polimerin fonksiyonel grupları arasında kimyasal bağlar oluşmaktadır.

GPE'ler, yaklaşık 10^{-3} S/cm mertebesinde yüksek iyonik iletkenlik, geniş bir elektrokimyasal kararlılık penceresi ve gelişmiş iyonik hareketlilik sergilemektedir. Bu özellikler sayesinde elektrotlarla uyumlu çalışabilmekte; farklı şekillerde üretilbilme, hafiflik, maliyet etkinliği ve yüksek güç yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadırlar. Ayrıca, elektrolit sızıntısını ve dahili kısa devre riskini azaltarak raf ömrünün uzatılmasına katkı sağlamaktadırlar [26, 63]. Ancak, sıvı elektrolitlerin polimer matrise dahil edilmesi mekanik dayanımı azaltabilmekte ve bu durum, anot ve katot elektrotları arasında oluşan gerilimlere karşı direnç gösterilmesini zorlaştırmaktadır. Bu doğrultuda, GPE sistemlerinin performansını artırmaya yönelik çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir ve araştırmalar hâlen aktif olarak devam etmektedir [26].

3.3.2. Katı polimer elektrolitler

Katı polimer elektrolitler (SPE'ler), sıvı elektrolitlere özgü güvenlik sorunlarını aşmak amacıyla geliştirilen potansiyel çözümler arasında değerlendirilmektedir. Katı matris görevi gören bir alkali metal tuzu ile bir polimer konakçının, herhangi bir organik çözücü ilavesi olmadan bir araya getirilmesiyle oluşturulmaktadır [64]. SPE'ler üzerine yapılan ilk araştırmalar, yaklaşık otuz yıl önce Wright ve çalışma arkadaşları tarafından başlatılmış olup, bu çalışmalarda PEO polimerinin alkali metal iyonları için iletken bir matris olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur [65]. Ardından, Armand ve çalışma arkadaşları, 1983 yılında lityum-iyon piller için ilk PEO/Li⁺ kuru SPE

sistemini (40–60 °C’de $\approx 10^{-4}$ S/cm) raporlayarak SPE’lerin elektrokimyasal cihazlardaki teknolojik uygulamalarını ortaya koymuşlardır. Bu kapsamda, PEO bazlı “kuru katı” polimer elektrolit, literatürde araştırılan ilk SPE örneği olarak kaydedilmiştir [66].

SPE’ler, yüksek dayanıklılık, uzun raf ömrü, yüksek enerji yoğunluğu, hafiflik, geniş elektrokimyasal ve termal kararlılık aralığı, düşük uçuculuk, elektrotlara karşı düşük reaktivite gibi avantajlara sahiptir. Çözücü sızıntısı ve zararlı gaz oluşumu gibi güvenlik risklerini ortadan kaldırmaları sebebiyle paketleme maliyetlerini düşürmeleri yönüyle de tercih edilmektedir. Tasarım esnekliği, minyatürleştirmeye uygunluk, cihaz üretiminde kolaylık gibi nitelikleri sayesinde SPE’ler, elektrokimyasal uygulamalarda yaygın olarak araştırılmaktadır. Ortam ve ortam altı koşullarında optimize edilmiş iletkenlik ve kararlılık özellikleri, SPE’leri lityum iyon piller, süper kapasitörler ve yakıt hücreleri gibi katı hal aygıtlarında potansiyel aday hâline getirmektedir [26, 60].

SPE’lerin sahip oldukları birçok avantajın yanında, ortam sıcaklığında düşük iyonik iletkenlik, lityum iyonu transfer sayısının sınırlı olması ve yüksek arayüz direnci gibi bazı temel dezavantajları bulunmaktadır [26]. Bu nedenle, güncel araştırmalar SPE’lerin performansını artırmaya yönelik çeşitli stratejiler geliştirmeye odaklanmaktadır. Bu stratejiler, özellikle SPE yapılarında Li^+ iyonlarının çözücü bölgelerinden ayrışma enerjisi, polimer zincirlerinin segmental hareketliliği, faz homojenliği, iyon taşıma yollarının sürekliliği ve taşıma uzunluğu gibi parametrelerin optimize edilmesi üzerine şekillenmektedir. Bu doğrultuda yürütülen çalışmalar, SPE’lerin elektrokimyasal performansını iyileştirmeye yönelik önemli adımlar olarak değerlendirilmektedir [67].

3.3.3. Kompozit polimer elektrolitler

SPE’lerin ve GPE’lerin çeşitli sınırlamaları ve dezavantajlarını aşma çabaları, kompozit polimer elektrolitler (CPE’ler) olarak adlandırılan yeni bir malzeme sınıfının geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu doğrultuda, CPE’lerin hazırlanması ve yapısal tasarımı amacıyla farklı yöntemler geliştirilmiştir. Literatürde öne çıkan başlıca yöntemler arasında polimer karışımları, çapraz bağlı polimer matrisler, dallanmış kopolimerler ve plastikleştirici katkı maddelerinin kullanımı, nanomalzemelerle, iyonik sıvılarla ve inorganik dolgu maddeleri ile takviye yöntemleri yer almaktadır.

CPE'ler, geliştirilen çeşitli yaklaşımlar sayesinde iyon hareketliliğini artırarak yüksek iyonik iletkenlik, iyi esneklik, gelişmiş termal kararlılık ve elektrotlarla etkili arayüz teması gibi özellikler sunmaktadır. CPE'lerin iyonik iletkenlikleri; kullanılan dolgu maddelerinin özelliklerine, parçacık boyutuna, gözenekliliğine, konsantrasyonuna, yüzey alanına ve parçacıklarla polimer matris arasındaki etkileşime bağlı olarak şekillenmektedir. Bu gelişmiş elektrokimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde, CPE'ler günümüzde elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde yaygın olarak araştırılan ve öne çıkan sistemlerden biri hâline gelmiştir [26].

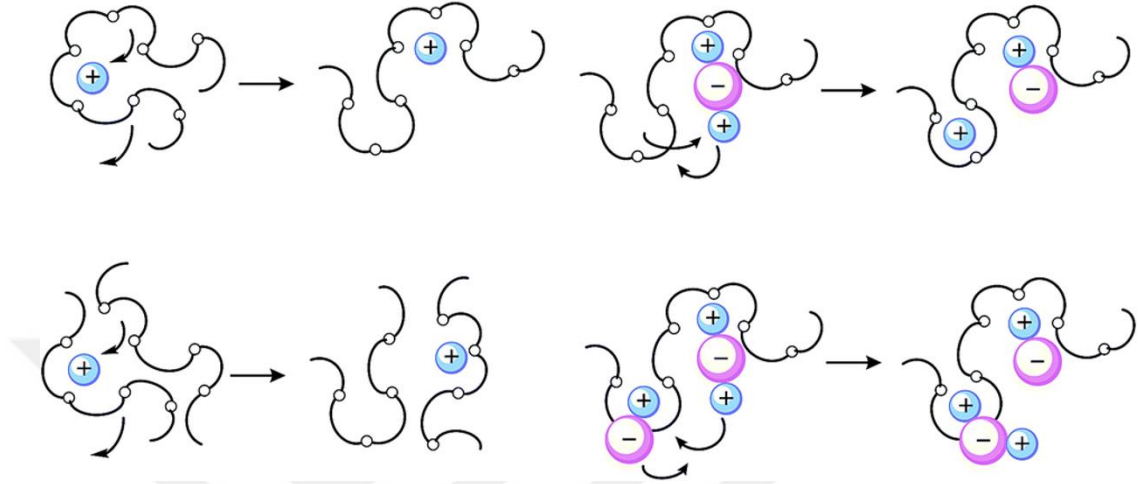
Kompozit polimer elektrolitlerin üretimine yönelik geliştirilen çeşitli yöntemler, temel olarak polimer elektrolitlerin yapısal ve elektrokimyasal performansını iyileştirme hedefi doğrultusunda şekillenmektedir. Bu kapsamda, söz konusu üretim stratejileri ve iyileştirme girişimleri, tekrarları önlemek ve konu bütünlüğünü sağlamak amacıyla “Polimer Elektrolitlerin Performansını Artırmaya Yönelik Çalışmalar” başlığı altında daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

3.4. Polimer Elektrolitlerin İyonik İletkenlik Mekanizması

İyonik iletkenlik, bir elektrolitin temel özelliklerinden biridir ve verimli lityum iyon difüzyonu için yüksek olması gerekmektedir. Bu durum, hücre performansını ve enerji çıktısını doğrudan etkilemektedir. Aynı zamanda, iyonik iletkenlik değeri, polimer elektrolitlerin pratik uygulamalarda kullanılabilirliğini belirleyen kritik bir parametre olarak değerlendirilmektedir. Polimer elektrolitlerdeki iyon iletim mekanizması, uzun yıllardır araştırılmaktadır. Literatürde yaygın kabul gören görüşe göre, lityum iyonlarının iletimi, polimer zinciri üzerindeki bir noktadan diğerine veya polimer segmentleri arasında gerçekleşen sıçramalı taşıma mekanizmasına dayanmaktadır [68].

Polimer elektrolit sistemlerinde, yapıda bulunan ($-O-$, $-S-$, $-N-$, $-P-$, $C=O$, $C=N$ vb.) gibi polar gruplar, lityum tuzlarının çözünmesini kolaylaştırmakta ve polimer-tuz komplekslerinin oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bu sistemlerde iyonik iletkenlik; polimer zincirinin esnekliği, mevcut lityum iyonlarının yoğunluğu ve taşıdıkları elektrik yükü gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Lityum tuzlarının düşük kafes enerjisine sahip olması, yüksek dielektrik sabiti taşıyan bir polimer matriste iyonların ayrışmasını desteklemektedir. Polimer elektrolitlerin iletkenliğini artırmak amacıyla, camsı geçiş sıcaklığının oldukça üzerinde amorf

yapıya sahip polimerlerin kullanılması gerekli görülmektedir [69]. Bu yapıların amorf bölgeleri, segmental hareketliliğe bağlı iyon taşınımına olanak tanımakta ve bu sayede yüksek iyonik iletkenlik sağlamaktadır. Şekil 3.2, polimerlerin amorf bölgesindeki lityum iyon iletimin şematik gösterimini sunmaktadır.



Şekil 3.2. Polimerin amorf bölgesindeki lityum iyon iletimi [70].

Bununla birlikte, polimer matrislerin yalnızca amorf değil, belirli oranlarda kristalin bölgeler de içerdiği bilinmektedir. Genel kabul gören görüşe göre, kristalin bölgelerdeki iyon taşıma kinetiği, amorf faza kıyasla oldukça düşüktür ve bu nedenle kristalin yapıların iyon iletimine katkısı ihmal edilebilir düzeyde kabul edilmektedir. Ancak son yıllarda yapılan bazı çalışmalar, kristalin bölgelerdeki Li^+ iyon taşınımının, belirli koşullar altında etkin olabileceğini ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, iyon iletiminin amorf ya da kristalin fazda hangi koşullarda daha verimli gerçekleştiği konusu hâlen tartışmalı olup, polimer elektrolitlerdeki iyon transfer mekanizmasının tam olarak anlaşılabilmesi için daha fazla deneysel ve teorik çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır [71]. Bununla birlikte, literatürde giderek artan sayıda çalışma, iyonik taşınımın ağırlıklı olarak amorf fazda gerçekleştiğini desteklemekte ve bu konuda bilimsel bir uzlaşma oluşmaya başlamaktadır [72].

Bir polimer elektrolitin iyonik iletkenliğinin, genellikle iki baskın iletim mekanizması ile açıklanmaktadır: Arrhenius teorisi ve Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) teorisi. Arrhenius teorisi için denklem 3.1, σ iyonik iletkenliği; σ_0 ön-üssel faktörü; E_a , polimer zincirlerinin segmental hareketinden kaynaklanan iyon sıçramasının aktivasyon enerjisini; T , termodinamik sıcaklığı; R ise molar gaz sabitini ifade etmektedir [73]. Arrhenius davranışı ile uyumlu sistemler, bu yapılarda Li^+ iyon taşınımının, polimer

zincirlerinin segmental hareketinden bağımsız olarak gerçekleşen sıçrama mekanizmasına dayandığını göstermektedir.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

VTF modeli, Li-iyon sıçramasının ve polimer zincirlerinin segmental hareketinin iyon iletimine katkısını dikkate almaktadır. Cam geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde, polimer zincirindeki birimlerin bağlanma noktaları etrafındaki hareketliliği artmakta ve bu hareketlilik iyon göçünü desteklemektedir. Bu nedenle, T_g 'nin üzerindeki sıcaklıklarda iyonik hareket, yapısal gevşemelere bağlı olarak gerçekleşmektedir. Söz konusu yapısal gevşemeler ise, sıcaklığın artmasıyla birlikte sistemin viskozitesinde meydana gelen azalmaya bağlıdır. VTF, iyonik iletkenliği cam geçiş sıcaklığı ile ilişkilendirerek bu bağımlılığı açıklamaktadır. VTF davranışı, denklem 3.2 ile tanımlanmakta olup burada B, iletkenlik için psödo-aktivasyon enerjisini; T_0 ise genellikle deneysel cam geçiş sıcaklığının 10 ila 50 K altına karşılık gelen referans sıcaklığını ifade etmektedir. VTF modeli, camsı ve amorf yapıdaki malzemelerde iyonik difüzyon süreçlerini açıklamak üzere geliştirilmiştir ve polimer elektrolit sistemlerinde iyon taşınım mekanizmasını açıklamak için yaygın şekilde kullanılmaktadır [68].

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.2)$$

CPE'lerdeki lityum iyon iletim mekanizması eklenen bileşenlere bağlı olarak değişebilmektedir. Aşağıda ayrıntılı olarak tartışılacaktır.

3.4.1. Kompozit polimer elektrolitlerde iyonik iletkenlik artış mekanizması

Dolgu maddelerinden kaynaklanan iyonik iletkenlik artışı çeşitli CPE sistemlerinde elde edilmiştir. CPE'lerdeki iyonik iletkenlik artışının, polimer-Li tuz kompleksine üçüncü bir bileşenin dahil edilmesiyle oluşan çok fazlı yapının karmaşıklığı nedeniyle tam olarak anlaşılması güçtür. Bununla birlikte, şimdiye kadar bu artışı açıklamak amacıyla iki temel mekanizma önerilmiştir. İlk mekanizma, iyonik iletkenlik artışının, inorganik dolgu maddeleri tarafından polimer elektrolitlerin kristalliğinin azaltılmasına bağlanmasıdır. Dağılmış dolgu maddeleri, çevresindeki polimer zincirlerinin kristalleşmesini baskılayarak amorf faz oranını artırmakta ve bu durum Li^+ iyon taşınımını kolaylaştırmaktadır. Literatürdeki çeşitli bulgular, dolgu maddesi

katkısının kristallik oranını azalttığını ortaya koymaktadır. Ancak, bu mekanizmanın yeterliliği iki önemli durumla sınanmaktadır: İlki, kristalliğin iletkenlik üzerinde minimum etkiye sahip olduğu yüksek sıcaklıklarda da iyonik iletkenlik artışının gözlenebilmesidir. İkincisi ise, farklı dolgu maddelerinin (örneğin Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 vb.) iletkenliğe farklı düzeylerde katkıda bulunmasıdır [74].

Bu doğrultuda, ikinci mekanizma olarak Lewis asit-baz etkileşim teorisi geliştirilmiştir. Bu teoriye göre, dolgu maddelerinin yüzey grupları polimer segmentleri ile solvatlanmış katyonlar veya anyonlarla arasında etkileşime girerek yapısal değişimlere neden olmakta ve bu etkileşimler, inorganik yüzeylerde göç edebilen serbest Li^+ iyonlarının oranında bir artışa yol açtığı varsayılmaktadır. Günümüzde, her iki mekanizmanın da iyonik iletkenlik artışına eş zamanlı katkı sağladığı genel olarak kabul edilmektedir [29].

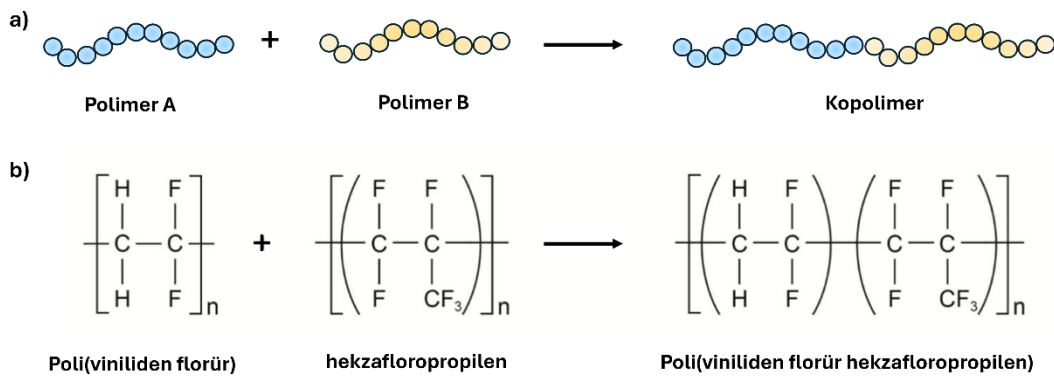
3.5. Polimer Elektrolitlerin Performansını Artırmaya Yönelik Yaklaşımlar

3.5.1. Polimer karıştırma

Çeşitli yaklaşımlar arasında, polimer karıştırma yöntemi en uygulanabilir tekniklerden biri olarak değerlendirilmektedir. Polimer karıştırma, aralarında herhangi bir kimyasal bağ bulunmaksızın en az iki farklı polimerin bir araya getirilmesiyle gerçekleştirilen bir işlemdir. Bu nedenle, bir polimer karışımı iki veya daha fazla polimer/kopolimerin fiziksel karışımıdır. Ticari ve endüstriyel uygulamalar açısından, bu tür karışımlar, bileşen polimerlerin özelliklerinden daha üstün özellikler sergileyebildikleri için uygulanabilir ürünler arasında yer almaktadır [26]. Nicotera ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, PMMA/PVdF karışımı esaslı bir polimer elektrolitin lityum iyon iletkenliği açısından dikkate değer bir iyileşme gösterdiği ve bu iki polimerin karıştırılmasının, incelenen sıcaklık aralığı boyunca iyi bir mekanik kararlılık sağladığı rapor edilmiştir [75]. Itoh ve çalışma arkadaşları, $BaTiO_3$ ve $LiN(CF_3SO_2)_2$ tuzunun PEO-HBP karışımı içerisinde harmanlanmasıyla hazırlanan bir kompozit polimer elektrolitte, %30 oranında HBP ilavesiyle daha yüksek iyonik iletkenlik elde edildiğini bildirmiştir. XRD çalışmaları, karışım polimer sisteminin daha yüksek iletkenliğinin, polimerler arasındaki etkileşimin en üst düzeye çıkarıldığı daha düşük kristallik derecesinden kaynaklandığını doğrulamaktadır [76].

3.5.2. Kopolimerler

Kopolimer, en az iki farklı tipte monomerin bir araya getirilmesiyle elde edilen bir polimer türü olarak tanımlanmaktadır. PVDF-HFP, Şekil 3.3'te gösterildiği üzere, PVDF ile HFP monomerlerinin kopolimerizasyonu ile elde edilen ve literatürde en yaygın kullanılan kopolimerlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Söz konusu kopolimer, tek başına kullanılan monomere kıyasla, birleşik yapısındaki sinerjik etkilere atfedilebilecek şekilde üstün özellikler sergilemektedir. PVDF-HFP kopolimeri, PVDF'e kıyasla daha düşük kristallilik, daha düşük cam geçiş sıcaklığı ve organik çözücülerde daha iyi çözünürlük özellikleri göstermektedir [26].



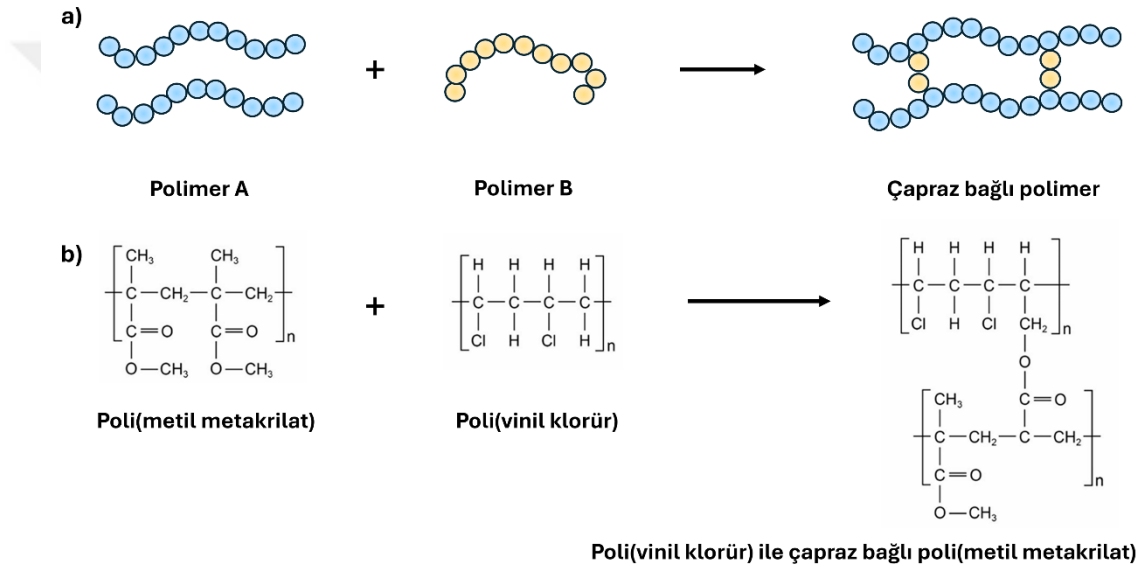
Şekil 3.3. a) Bir kopolimerin hazırlanmasının resimli modeli. b) PVDF-HFP, PVDF ve HFP tarafından oluşturulan bir kopolimer örneği [26].

Kompozit elektrolitlerin performansını artırmak amacıyla PEO ve PMMA'nın kopolimerizasyonu da umut vadeden bir yaklaşım olarak değerlendirilmektedir. Y. Lim ve arkadaşları ile Priyanka Dhatwarwal ve arkadaşları, PEO ve PMMA'yı karıştırarak PEO-PMMA bazlı polimer elektrolit elde etmişlerdir. Bu işlem sonucunda, polimerin amorf bölgesinin etkili şekilde artırıldığı, PEO'nun cam geçiş sıcaklığının önemli ölçüde azaldığı ve oda sıcaklığındaki iyonik iletkenliğin $\sim 10^{-4}$ S/cm düzeyine ulaştığı bildirilmiştir. Ayrıca, PMMA'nın varlığının kompozit polimer elektrolitlerin mekanik dayanımı ile termal kararlılığını iyileştirdiği ifade edilmektedir [77, 78].

3.5.3. Çapraz bağlı polimerler

Çapraz bağlı polimer elektrolitler, çeşitli yapısal ve fonksiyonel avantajları nedeniyle dikkat çekmektedir. (i) Üç boyutlu çapraz bağlı polimer ağları, mekanik dayanımı ve elastikiyeti önemli ölçüde artırmakta; böylece, lityum dendritlerinin neden olduğu kısa devreleri ve elektrot malzemelerindeki hacim değişimlerinden kaynaklanan gerilimleri

etkin bir şekilde sınırlamaktadır. (ii) Çapraz bağlı polimer sistemlerinde, moleküler zincirler arasındaki etkileşimler sayesinde, malzeme kendini iyileştirme ve şekil hafızası gibi ileri düzey özellikler kazanabilmektedir; bu durum, moleküler yapı ile fiziksel özellikler arasındaki ilişkilerin daha iyi anlaşılmasına katkı sunmaktadır. (iii) Doğrusal polimer zincirleriyle karşılaştırıldığında, çapraz bağlı yapılar, zincir düzenini bozarak kristalliliğin azalmasına, termal hareketliliğin artmasına ve buna bağlı olarak Li^+ iyonlarının taşınmasında iyileşme sağlanmasına olanak tanımaktadır. Bu avantajlar doğrultusunda, çapraz bağlı polimer elektrolit sistemleri, son yıllarda araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir.



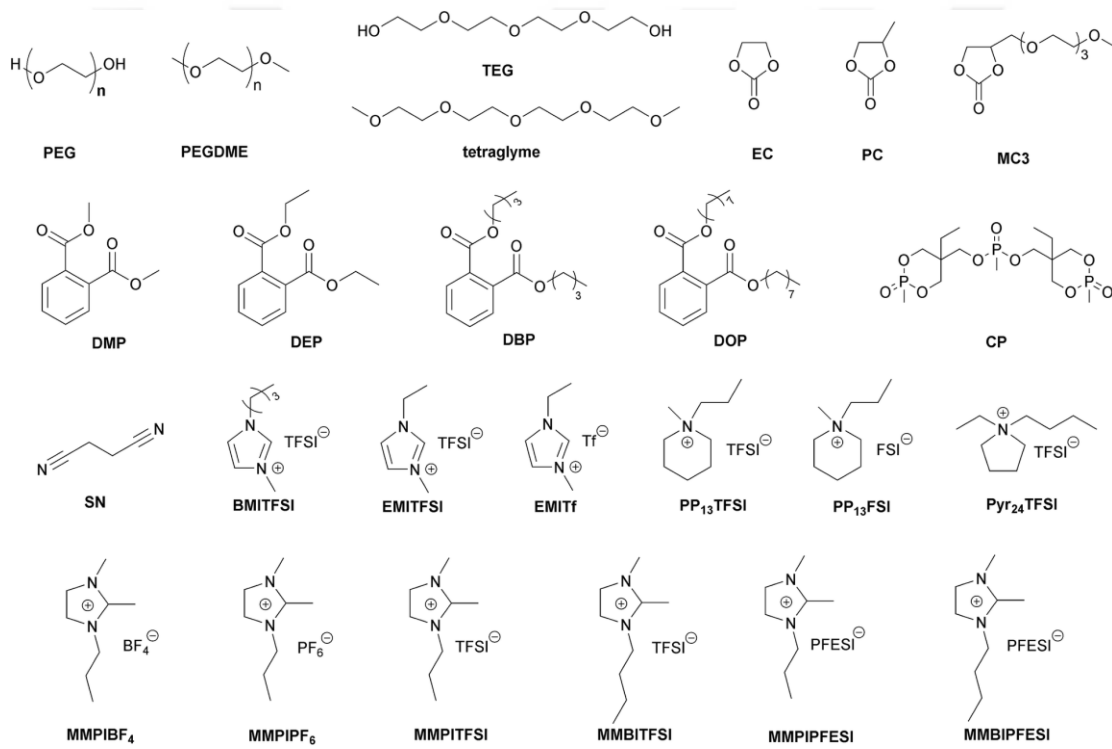
Şekil 3.4. a) Çapraz bağlı bir polimerin hazırlanmasına ilişkin resimli model [26]. b) PMMA ve PVC tarafından oluşturulan çapraz bağlı bir polimerin örneği [79].

Çapraz bağlama işlemleri fiziksel ve kimyasal olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel çapraz bağlama; elektrostatik etkileşim, hidrojen bağları, iyon koordinasyonu veya zincir dolanması gibi fiziksel kuvvetlerle polimer zincirleri arasında etkileşim kurulmasını ifade etmektedir. Bu yöntemle oluşturulan kompozit çapraz bağlı polimer yapısı, orijinal moleküler yapı üzerinde kimyasal bir değişikliğe neden olmadan elde edilmektedir. Kimyasal çapraz bağlama ise polimer zincirlerinin ışık, ısı, radyasyon, mekanik kuvvet veya çapraz bağlayıcı ajanlar yardımıyla kimyasal bağlarla üç boyutlu bir ağ oluşturacak şekilde birleştirilmesiyle gerçekleşmektedir. Bu strateji; dayanım, termal ve elektrokimyasal kararlılık gibi özellikleri artırmak amacıyla polimer elektrolitlerin tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır [57]. Ramesh ve arkadaşları,

Şekil 3.4'te gösterildiği gibi PMMA ve PVC'nin çapraz bağlı bir polimerini bildirmişlerdir [79].

3.5.4. Plastikleştiriciler

Plastikleştiricilerin, polimer elektrolitlerde amorf faz içeriğini artırarak segmental hareketi desteklediği bildirilmektedir. Ayrıca, iyon çiftlerinin ayrışmasını kolaylaştırarak, yük taşıyıcı sayısında artışa ve dolayısıyla iyonik iletkenliğin iyileştirilmesine katkı sağladığı ifade edilmektedir. Polimer elektrolit sistemlerinde kullanılan plastikleştiriciler, yapısal çeşitliliklerine göre sınıflandırılabilir. Şekil 3.5, polimer elektrolitlerde kullanılan bazı plastikleştiricilerin yapısal formüllerini göstermektedir.



Şekil 3.5. Polimer elektrolit sistemlerinde kullanılan çeşitli plastikleştiricilerin yapısal formülleri [70].

Polietilen glikol (PEG), polietilen glikol dimetil eter (PEGDME), tetraetilen glikol (TEG), ve tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) gibi düşük moleküler ağırlıklı organik bileşikler; dimetil ftalat (DMP) dioktil ftalat (DOP) ve süksininonitril (SN) gibi ftalatlar; etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC) gibi organik çözücüler ve iyonik sıvılar (IL'ler) literatürde yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerdendir [73]. Frech ve arkadaşları, PEO–LiCF₃SO₃ (9:1) sistemine TEG ve tetraetilen glikol dimetil eter TEGDME ilave ederek

$[(\text{PEO})(\text{TEG})_3]_9 \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ bileşimini elde etmiş; bu sistemin 30 °C'deki iyonik iletkenliğinin aynı sıcaklıktaki $(\text{PEO})_9\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ sistemine kıyasla yaklaşık üç kat daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir [80]. Yamamoto ve arkadaşları, plastikleştirici olarak PEGDME içeren PEO–LiTFSI sisteminde, %18 oranında PEGDME ilavesiyle iyonik iletkenliğin 60 °C'de $1,3 \times 10^{-4}$ S/cm'den $3,8 \times 10^{-4}$ S/cm'ye yükseldiğini bildirmişlerdir [81].

3.5.5. İnorganik dolgu malzemeleri

İnorganik seramik dolgu malzemeleri, genel olarak pasif ve aktif olmak üzere iki ana kategori altında sınıflandırılmaktadır. Hem pasif hem aktif seramik dolgu malzemeleri, polimer matrisin kristalliğini azaltarak veya kristal yapıyı bozarak plastikleştirici etkisi göstermekte ve bu sayede Li^+ iyon taşınımını teşvik etmektedir. Buna ek olarak, aktif dolgu malzemeleri, Li^+ iyonları için doğrudan taşınım yolları sunmakta ve bu yönüyle kompozit elektrolit sistemlerinin iletkenlik performansına katkı sağlamaktadır. Literatürde, pasif dolgu malzemesi arasında alüminyum oksit (Al_2O_3), lityum alüminat (LiAlO_2), titanyum dioksit (TiO_2), silisyum dioksit (SiO_2), itriyum oksit (Y_2O_3), zirkonyum dioksit (ZrO_2) ve magnezyum borat ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$); aktif dolgu malzemeleri arasında ise LISICON (lityum süper iyonik iletken) tipi, NASICON tipi, garnet tipi, perovskit tipi, sülfid elektrolit ve oksinitrür elektrolit gibi örnekler yer almaktadır [82].

İnorganik dolgu maddeleri, sadece iyonik taşınımı kolaylaştırmakla kalmayıp, aynı zamanda polimer matrisin mekanik dayanımını ve yapısal bütünlüğünü de artırmaktadır. Bu bağlamda, dolgu maddelerinin morfolojisi, parçacık boyutu, şekli ve dağılımı gibi parametrelerin hem elektrokimyasal hem de mekanik performans üzerindeki etkileri kritik öneme sahiptir. Güncel araştırmalar, CPE'lerde bu iki özelliğin eş zamanlı olarak optimize edilmesine yönelik kapsamlı yaklaşımlar sunmaktadır [83].

Pasif ve aktif dolgu maddelerinin yanı sıra, son yıllarda metal organik çerçeveler (MOF'lar), iki boyutlu-2D malzemeler [grafen, grafen oksit (GO), MXene, hekzagonal bor nitrür (h-BN)] gibi benzersiz fonksiyonel dolgu maddeleri ortaya çıkmıştır. Bu dolgu maddeleri tipik olarak özel bir yapıya ve bol miktarda işlevsel gruba sahiptir, bu da CPE'lerin elektrokimyasal ve mekanik özelliklerini aynı anda iyileştirebilmekte ve elektrolitleri pratik uygulamalar için daha cazip hale getirebilmektedir [84]. Bu yapılar arasında özellikle 2D fonksiyonel dolgu malzemeleri yüksek özgül yüzey alanları, güçlü anizotropik özellikleri ve polimer

matrislerle etkili arayüz etkileşimleri sayesinde ön plana çıkmaktadır. Düşük katkı oranlarında dahi iyonik iletkenlik ve mekanik performansta sağladıkları kayda değer iyileşmeler nedeniyle, 2D malzemeler son yıllarda en fazla ilgi gören dolgu türleri arasında yer almaktadır [85].

En yaygın kullanılan 2D dolgu maddesi olan GO, sahip olduğu yüksek özgül yüzey alanı ve çok sayıda oksijen içeren fonksiyonel grubu sayesinde CPE sistemlerinde yaygın olarak tercih edilmektedir. GO'nun düzenli ve uzun menzilli katman yapısının, polimer-GO arayüzünde hızlı iyon taşınım kanalları oluşturması beklendiği bildirilmektedir. Jia ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada, GO, LiClO₄-PAN bazlı polimer elektrolit sistemine dolgu maddesi olarak eklenmiştir. Çalışmada elde edilen bulgulara göre, GO üzerindeki oksijen açısından zengin fonksiyonel grupların Li tuzunun ayrışmasını kolaylaştırmak üzere elektron sağlayabildiği; ayrıca GO'daki Lewis asidi karakterli fonksiyonel gruplar, C≡N gruplarının yalnız çift elektronlarıyla etkileşime girerek polimer zinciri üzerinde yapısal değişim oluşturduğu belirtilmiştir. %1,0 ağırlıkça GO içeren sistemin, oda sıcaklığında $2,6 \times 10^{-4}$ S/cm iyonik iletkenlik ve 80 MPa çekme modülü değerleri ile istenen performansı sergilediği rapor edilmiştir [86]. Shi ve arkadaşları, setiltrimetil amonyum bromür öncülüğünde MXene (Ti₃C₂) yüzeyinde tetraetil ortosilikatın hidroliziyle mezogözenekli silika nanotabakası (MXene-mSiO₂) hazırlamış ve bu yapıyı PPO polimer matrisi içerisinde dağıtarak bir kompozit polimer elektrolit (CPE) üretmişlerdir. Elde edilen MXene-mSiO₂/PPO CPE'nin, Si/PPO CPE'ye kıyasla yaklaşık 34 kat daha yüksek mekanik mukavemet ve Young modülü sergilediği bildirilmiştir. Ayrıca, MXene-mSiO₂ ile LiTFSI arasındaki Lewis asit-baz etkileşimleri sayesinde MXene-mSiO₂/PPO arayüzünde Li⁺ iyonları için iletken bir otoyol oluşturulduğu ve plastikleştirici katkısıyla birlikte CPE'nin iyonik iletkenliğinin oda sıcaklığında $4,6 \times 10^{-4}$ S/cm düzeyine çıkarıldığı rapor edilmiştir [87]. İki boyutlu fonksiyonel dolgu malzemelerine yönelik araştırmalar, polimer elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal ve mekanik performansını iyileştirmeye yönelik çalışmalar kapsamında artarak devam etmektedir.

4. BÖLÜM: PVDF-HFP ESASLI KOMPOZİT POLİMER ELEKTROLİTLER

4.1. Giriş

Kompozit polimer elektrolitlere sahip lityum iyon piller, son yıllarda enerji depolama sistemlerinde öne çıkan teknolojiler arasında yer almaktadır. Bu yapılar, artırılmış mekanik dayanım, geliştirilmiş arayüz özellikleri ve esneklik gibi avantajları ile dikkat çekmektedir. Polimer matris olarak sıklıkla tercih edilen PVDF-HFP, elektron çekici gruplar içeren kimyasal yapısı sayesinde lityum tuzlarının ayrışmasını kolaylaştırmakta ve iyonik iletkenlik açısından uygun bir ortam sunmaktadır. Bu kapsamda, PVDF-HFP bazlı kompozit elektrolit sistemlerine çeşitli katkı malzemeleri eklenerek iletkenlik, yapısal bütünlük ve hücre performansı gibi parametrelerde iyileştirmeler sağlanmaktadır [88].

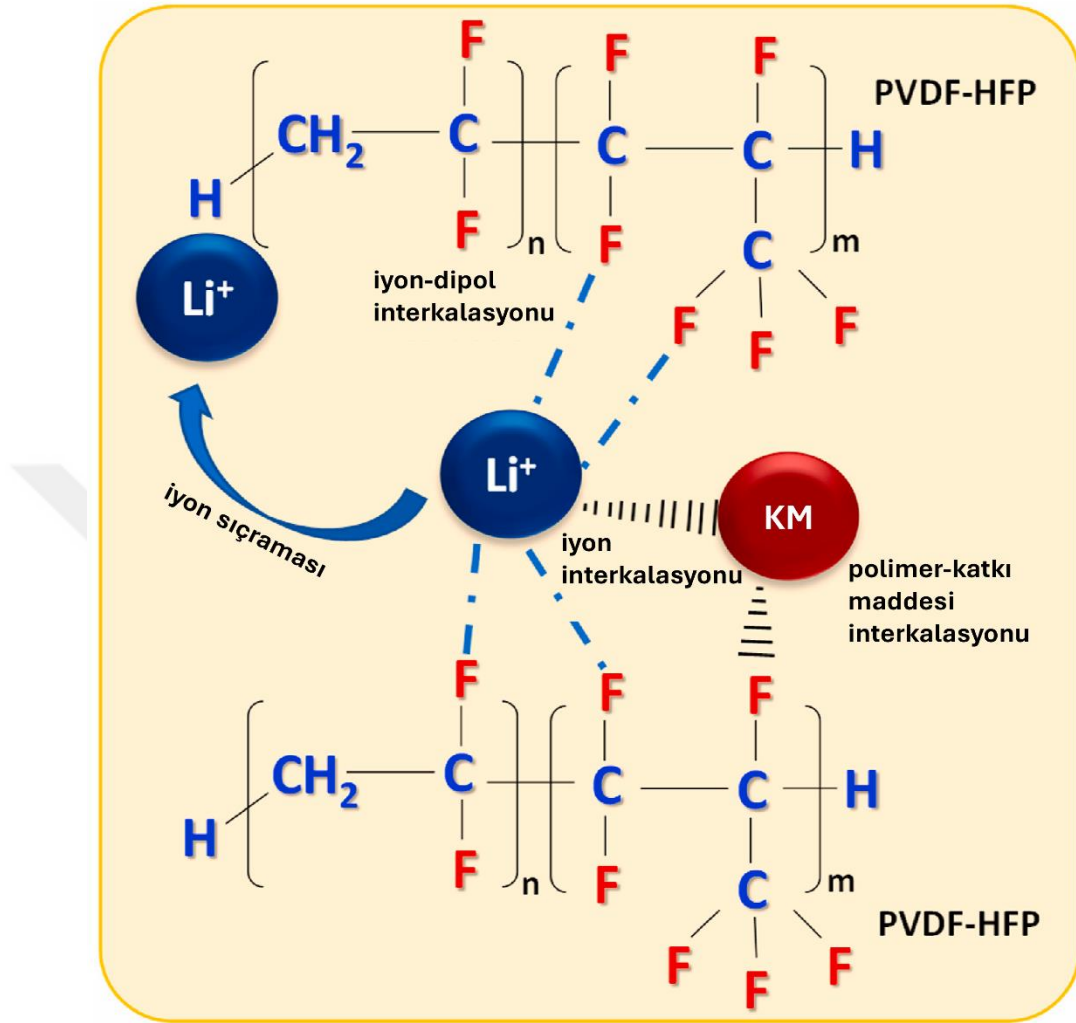
Son yıllarda, polimer elektrolitlerin performansını artırmaya yönelik yürütülen çalışmalar doğrultusunda, çeşitli morfolojik yapılara sahip inorganik dolgu maddelerinin polimer matrislere entegre edilmesi yaygın olarak araştırılmaktadır. Bu kapsamda sıfır boyutlu (0D) parçacıklar, bir boyutlu (1D) tel benzeri yapılar ve özellikle iki boyutlu (2D) tabakalı malzemeler ön plana çıkmaktadır [85]. 0D ve 1D dolgularla karşılaştırıldığında, 2D yapıları dolgu maddeleri daha geniş spesifik yüzey alanı sunmaktadır; bu özellik, yalnızca polimer matrisin kristallikliğini azaltmakla kalmamaz, aynı zamanda arayüz fazını artırarak Li^+ iyonlarının hızlı difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, 2D dolgu maddelerinin mekanik dayanımı artırma yeteneği, lityum dendritlerinin büyümesini engelleme açısından daha düşük boyutlu dolgu maddelerine kıyasla daha etkilidir. Bu kapsamda, 2D dolgu maddeleri arasında yer alan geçiş metali karbürleri ve nitrürlerinden oluşan yeni bir malzeme ailesi olan MXene, yüksek mekanik mukavemeti, yüzeyinde yer alan -OH, -F ve -O gibi fonksiyonel grupların fazlalığı ve güçlü litofilik özellikleriyle dikkat çekmektedir [89]. Söz konusu avantajları nedeniyle MXene'ler, PVDF-HFP bazlı kompozit polimer elektrolitlerin üretiminde umut vadeden katkı malzemeleri arasında yer almaktadır.

4.2. PVDF-HFP Polimerinin Yapısı ve Özellikleri

PVDF-HFP genellikle PVDF ve HFP kopolimerizasyonu ile elde edilmektedir [90]. Yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon = 8.4$) ve $(-\text{CF}_3)$ gibi güçlü elektron çekici gruplar içermesi sayesinde, lityum iyonlarını tuzlarda bulunan anyonlardan ayırma yeteneğini artırmasıyla bilinen bir PVDF kopolimeridir. PVDF-HFP iki fazdan oluşur: kristalin faz, polimer elektrolit için mekanik bir destek görevi görürken, polimerin amorf bileşeni iyonik iletimin artmasına yardımcı olmaktadır. Daha yüksek amorfite, polimer zincirleri arasında daha fazla düzensizlik oluşturan VDF ve HFP monomerlerinin rastgele birleşiminden kaynaklanmaktadır [91]. PVDF-HFP ayrıca lityum metale karşı uyumluluk, lityum tuzları için iyi karışabilirlik ve $-62\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik düşük camsı geçiş sıcaklığı göstermektedir. Buna ek olarak, iyi termal stabiliteye sahiptir. Kompozit polimer elektrolitlerde, matris içerisindeki $-\text{CF}$ ve $-\text{CF}_3$ birimlerinin varlığı, lityum iyonları için yüksek donör sayısı sağlamaktadır; bu da iyonların polimer zincirleri boyunca zincir içi ya da zincirler arası segmental hareket ile taşınmasını kolaylaştırmakta ve iyonik iletkenliğin artmasına katkı sunmaktadır. Bununla beraber polimerin moleküler ağırlığı, Li^+ iyonlarının uzun menzilli taşınmasında kritik rol oynamaktadır. Moleküler ağırlığın düşük olması durumunda, zincir uzunluğu iyon taşınımı için yetersiz kalmakta ve segmental hareket sınırlanmaktadır. PVDF-HFP'nin moleküler ağırlığı yaklaşık $400.000\text{ g mol}^{-1}$ olup, bu özelliği de onu iyon taşınımı için uygun bir matris yapmaktadır. Dolayısıyla, bu farklı özellikler PVDF-HFP'yi diğer polimerlerden üstün kılmaktadır ve onu kompozit polimer elektrolitlerde uygun bir aday haline getirmektedir [88] .

Ancak, PVDF birimlerinden kaynaklanan kristalin bölgeler, serbest hacmin azalmasıyla birlikte iyon taşınımını sınırlayarak iletkenliğin düşmesine neden olmaktadır [91]. Bu sorunu gidermek amacıyla, plastikleştiricilerin ve inorganik dolgu maddelerinin eklenmesi gibi yaklaşımlar benimsenmekte ve bu sayede daha amorf fazlar oluşturularak iyonik iletkenlik iyileştirilmektedir. Söz konusu yöntemlerin, polimer matrisinde iyonların yer değiştirebileceği serbest hacmi artırdığı ve kristallik derecesinde azalma sağladığı bildirilmektedir [92]. Dolayısıyla, kristallik derecesinin kontrolü, PVDF-HFP esaslı sistemlerde iyonik iletkenliğin optimize edilmesinde hayati bir rol oynamaktadır. Şekil 4.1, PVDF-HFP esaslı kompozit polimer elektrolitlerdeki lityum-iyon iletimini göstermektedir. Polimer matrisinde bulunan

fonksiyonel gruplar ile kullanılan katkı maddeleri, sistemin performansını belirleyen başlıca etkenler arasında yer almaktadır [88].



Şekil 4.1. PVDF-HFP polimer esaslı CPE’lerde lityum iyon iletiminin şematik gösterimi [88].

4.3. MXene Katkılı PVDF-HFP Kompozit Polimer Elektrolit

4.3.1. MXene ($Ti_3C_2T_x$) malzemesinin yapısı ve özellikleri

Grafenin keşfi ve sahip olduğu üstün kimyasal ve fiziksel özellikler nedeniyle, son yıllarda bilim insanlarının iki boyutlu malzemelere olan ilgisi artmıştır. Bu doğrultuda yeni iki boyutlu malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır. 2011 yılında MXene olarak adlandırılan, Gogotsi ve Barsoum tarafından geçiş metali karbürleri, nitrürleri ve karbonitrürleri ailesine ait yeni bir 2D malzeme grubu keşfedilmiştir [93]. MXene ("maxines" olarak telaffuz edilir.) isminde "MX", maksimum fazlı seramik malzemelerden elde edildiğini ve "ene" eki ise mikroskobik

tabakasa yapısının grafene benzerliğini göstermektedir [94]. MXenler genellikle MAX fazları olarak bilinen yeni katmanlı malzemelerden 'A' katmanlarının seçici olarak aşındırılması yoluyla sentezlenmektedir [93]. Araştırmaların derinleşmesiyle beraber daha fazla MAX fazı keşfedilmesinden dolayı MXene ailesi büyümeye devam etmektedir

MXene'ler sergiledikleri olağanüstü özellikleri nedeniyle birçok alanda uygulama bulmaktadırlar [93]. MXene'lerin çok sayıda dikkat çekici mekanik, elektronik, manyetik ve elektrokimyasal özellikler göstermesinin sebebi çok yönlü kimyalarından kaynaklanmaktadır. MXenler, özellikle diğer malzemelerle kompozitler oluşturmasını kolaylaştıran 2D morfolojisi ve katmanlı yapılarıyla birleşen iyi esnekliğe sahiptir. Dolayısıyla bu da farklı malzemelerin üstün özelliklerini tamamlayıcı olarak entegre etme fırsatı sunmaktadır. Yani sadece MXene'ler değil, aynı zamanda MXene esaslı kompozitler de birçok uygulama için büyük umut veren araştırmaların konusudur. MXene'ler ve MXene kompozitleri, yüksek iletkenlikleri ve üstün elektrokimyasal aktiviteleri nedeniyle enerji depolama uygulamalarında yer bulmaktadır.

$M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3$) genel formülüne sahip olan MAX fazlarındaki M, erken geçiş metallerini ($M = Ti, Sr, V, Cr, Ta, Nb, Zr, Mo$ veya Hf), A periyodik tablonun ana grup elementlerini (çoğunlukla IIIA veya IVA), X ise C veya N'yi veya her ikisini de temsil etmektedir [95]. Katmanlı altıgen MAX fazları, yoğun olarak paketlenmiş M katmanlarından ve X atomlarının kapladığı oktahedral bölgelerden oluşurken, M ve X katmanları, A atomlarıyla birbirine bağlanır. M-X bağı iyonik, metalik, kovalent özellikleri bir karışım halinde sergilerken M-A bağı genellikle metalik bir karakter göstermektedir [96]. M-X bağı M-A bağından daha güçlü olduğundan dolayı, bu da katmanlı katıdan A katmanının çıkarılmasına olanak sağlamaktadır [95]. MAX fazları hem seramiklerin hem de metallerin özelliklerinin alışılmadık bir karışımını sergilemektedir. Metaller gibi ısı ve elektriği iyi bir şekilde iletirken, seramiklerde olduğu gibi iyi sertlik, gevreklik, termal kararlılık ve mukavemete sahiptirler [96].

MXene 2D malzeme ailesi $M_{n+1}X_nT_x$ kimyasal bileşimine sahiptir. Burada n, 1 ile 3 arasında değişmektedir; T; OH, F, O gibi bir yüzey sonlandırmalarını temsil etmektedir. -O, -F ve/veya -OH; dağlama esnasında asitlerle etkileşimden kaynaklanan fonksiyonel gruplardır. MXene'lerin elektronik özelliklerinin bileşimlerinden ve yüzeylerine bağlı fonksiyonel gruplardan (OH, F, H, O vb.) etkilendiği gözlemlenmiştir. Elde edilen MXene'in n değerine bağlı olarak olası üç

kafes yapısı bulunmaktadır [93]. Bunlar, M_2X , M_3X_2 ve M_4X_3 olarak bilinmektedir. MXenes genellikle hegzagonal sıkı paket (HSP) kristal yapısına sahiptir. Bununla birlikte, M_2X 'deki M atomlarının HSP dizisi (ABABAB) sergilediği, M_3X_2 ve M_4X_3 'ün YMK dizisini (ABCABC) tercih ettiği bildirilmektedir [96]. MXene'nin eşsiz konfigürasyonu ve aynı zamanda birçok hassas ayarlanabilir özelliği mevcuttur. Bu nedenle çeşitli alanlarda MXene türevlerinin sentezini, yapısını, özelliklerini ve uygulamalarını keşfetmek için araştırmalar devam etmektedir.

Bu tez kapsamında, MXene- Ti_3C_2 malzemesi sahip olduğu üstün kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle, PVDF-HFP esaslı kompozit polimer elektrolitlerde inorganik dolgu maddesi olarak kullanılmıştır.

4.3.2. MXene'in kompozit polimer elektrolite katkı mekanizması

Son yıllarda yürütülen çalışmalar, MXene'lerin hem yapısal özellikleri hem de uygulama potansiyelleri açısından kompozit polimer elektrolit sistemlerine çok yönlü katkılar sunabileceğini ortaya koymaktadır [97]. Kompozit polimer elektrolitlerde MXene katkısı, polimer matris ve lityum tuzu gibi bileşenlerle kurduğu etkileşimler sayesinde geniş bir yapısal bütünlük içinde ortaya çıkmaktadır. Böylece taşıyıcı iyon hareketliliği ve mekanik dayanım eş zamanlı olarak iyileştirilebilmektedir [98]. Bu bağlamda, katkı mekanizmasının temel olarak iki başlık altında incelenmesi mümkündür: iyon transferinin iyileştirilmesi ve mekanik özelliklerin güçlendirilmesi.

4.3.2.1. İyon transferinin iyileştirilmesi

Polimer elektrolit sistemlerinde iyonik iletkenliğin artırılması, taşıyıcı iyonların serbestçe hareket edebileceği yapısal ortamların oluşturulmasını gerektirmektedir [99]. Bu bağlamda MXene nanotabakaları, zengin yüzey fonksiyonelliği, yüksek iyon erişilebilirliği ve katmanlı yapıları sayesinde öne çıkan inorganik dolgu malzemeleri arasında yer almaktadır [97, 100]. Polimer elektrolit sistemlerine dahil edilen MXene'ler, plastikleştirici olarak işlev görerek, polimer konakçının kristalleşme derecesini düşürmekte ve polimer zincirlerinin hareketliliğini artırmaya yardımcı olmaktadır [97, 101]. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerde karşılaşılan en temel sınırlamalardan biri, yapıda bulunan kristalin bölgelerin serbest hacmi kısıtlaması nedeniyle iyon taşınımını engellemesidir; bu nedenle, amorf fazın artırılması, söz konusu yapısal sınırlamayı ortadan kaldırarak PVDF-HFP sistemlerinde iyonik iletkenliğin iyileştirilmesine yardımcı olmaktadır [91, 101]. Ayrıca $-OH$ ve $-F$ gibi

yüzey grupları, lityum iyonlarının lokalize edilmesini kolaylaştırmakta ve polimer matrisin yeniden yapılanmasını teşvik ederek iyon taşınım yollarının yeniden şekillenmesini sağlamaktadır [97, 101]. Bu tez çalışması kapsamında tercih edilen LiTFSI tuzu, güçlü bir Lewis asidi olan TFSI⁻ anyonuna sahip yapısıyla, MXene yüzeyindeki -OH ve -F gibi fonksiyonel gruplarla çok sayıda Lewis asit-baz etkileşimi kurabilmektedir. Bu etkileşimler, LiTFSI tuzunun ayrışmasını kolaylaştırarak lityum iyonlarının serbestleşmesini desteklemekte ve böylece polimer matriste ek iyon iletim yolları oluşturulmasına katkı sunmaktadır. Özellikle TFSI⁻ anyonunun -OH grupları ile kurduğu daha güçlü etkileşimler, taşıyıcı iyonların yönlendirilmiş şekilde taşınmasını mümkün kılarken, -F gruplarının görece zayıf etkileşimleri de iyonların daha kolay ayrışıp iletim ortamına katılmasına olanak tanımaktadır [102]. Bununla beraber, katmanlı yapısı sayesinde MXene'ler, iyonların interkale olabileceği düzlemler sunarak taşıyıcı iyonların daha hızlı ve yönlendirilmiş şekilde hareket etmesine imkân tanımaktadır [97, 98, 101]. Diğer bir ifadeyle iki boyutlu yapısı daha fazla arayüz fazı oluşturarak Li⁺ 'nın hızlı difüzyonunu sağlamaktadır [89].

Elektrolit sistemlerinde performans kadar güvenlik de dikkate alınması gereken başlıca parametreler arasında yer almaktadır. Bilindiği üzere elektrolitlerin temel işlevi iyonik taşıyıcılara iletim imkânı sunmaktır. Bununla beraber olası kısa devre riskini ortadan kaldırmak amacıyla elektronik olarak yalıtkan olması gerekmektedir [103]. Kompozit polimer elektrolitlerde iyi iyonik iletkenlikleriyle dikkat çeken MXene'ler, buna karşın yüksek elektronik iletkenlikleri nedeniyle bazı önemli endişelere de yol açmaktadır [89, 97, 98, 101, 104]. Perkolasyon eşiği, yalıtkan bir polimerin iletken bir kompozit malzemeye dönüşmesine neden olan kritik dolgu konsantrasyonunu ifade etmektedir [105]. Bu eşik değerinin aşılması durumunda yani MXene belirli sınırların üzerinde kullanıldığında kompozit polimer elektrolite elektronik bir iletim yolu kazandırabilmektedir. Bu durum, özellikle malzeme yapısında bir perkolasyon ağı oluştuğunda, istenmeyen kısa devre senaryolarına zemin hazırlamaktadır. Bu potansiyel risk, MXene'lerin bu sistemlerdeki kullanımını belirli sınırlar içerisinde tutmaktadır [103]. Yapılan çalışmalar, yeterince düşük yüklemelerde MXene dolgu parçacıklarının bir sızma yolu oluşturmadığını ve bu nedenle elektronik iletkenliğin ihmal edilebilir düzeyde kaldığını göstermektedir [103, 104, 106]. Pan ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, farklı oranlarda MXene (Ti₃C₂T_x) yüklemeleriyle

hazırlanmış PEO/LiTFSI esaslı kompozit polimer elektrolitler (MCPE'ler) incelenmiştir. Çalışmada, %3,6 ağırlıkta MXene içeren CPE'nin oda sıcaklığında (28 °C) $2,2 \times 10^{-5}$ S/cm ile en yüksek iyonik iletkenliği gösterdiği bildirilmiş ve bu bulgu, MXene katkısının iyon taşınımı üzerindeki olumlu etkisini ortaya koymuştur. Bununla beraber düşük yüklemelerde MXene'lerin polimer matrisi tarafından tamamen çevrelendiği, böylece elektronik iletim için bir perkolasyon ağı oluşturmadığı gözlemlenmiştir. DC polarizasyon yöntemiyle ölçülen elektronik iletkenlik değerinin yaklaşık 10^{-10} S/cm seviyesinde kaldığı ve bu değer iyonik iletkenlikten altı büyüklük mertebesi daha düşük olduğu rapor edilmiştir [103]. Tang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, katmanlı MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) ile katkılanmış PVDF-HFP esaslı bir kompozit iyonojel-içinde-MXene elektrolit (CIME) tasarlanmıştır. Hazırlanan CIME, $1,54 \times 10^{-3}$ S/cm gibi yüksek iyonik iletkenlik ve 0,67 değerinde bir Li^+ aktarım sayısı sergileyen 3D gözenekli bir yapıya sahip olup, elektrokimyasal açıdan oldukça etkili bir performans göstermektedir. Ancak aynı çalışmada, MXene içeriği arttıkça elektronik iletkenliğin de belirgin şekilde yükseldiği bildirilmiştir. %2 ağırlık oranında MXene içeren CIME elektrolitinde elektronik iletkenlik $1,26 \times 10^{-10}$ S/cm olarak rapor edilmişken, bu oran %3'e çıkarıldığında $5,42 \times 10^{-9}$ S/cm'ye kadar ulaşmıştır. Bu değerlerin, özellikle kısa devre riskini artırabilecek seviyelere karşılık geldiği belirtilmiş ve bu nedenle MXene katkısının yalnızca iyon taşınımı açısından değil, aynı zamanda sistem güvenliği yönünden de dikkatle optimize edilmesi gerektiği vurgulanmıştır [106].

Literatürde kısa devre riskini önlemek amacıyla genellikle elektronik olarak iletken malzemelerin kullanımından kaçınılsa da kontrollü elektronik iletkenliğin faydalı olabileceğine yönelik bulgular da rapor edilmiştir. Bazı çalışmalar, düşük miktarda karbon temelli iletken dolgu maddelerinin eklenmesiyle pillerde daha düşük aşırı potansiyel değerleri ve daha iyi çevrim kararlılığı elde edilebildiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, elektrik alan dağılımının homojenleşmesi yoluyla elektronik olarak iletken katkıların olumlu etkilerine dair alternatif bir bakış açısı sunmaktadır. Guo ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, iletken dolgu maddesi olarak süper P küresel asetilen karbon karası kullanılarak bu katkının katı polimer elektrolitler üzerindeki etkileri detaylı biçimde incelenmiştir. Çalışmada, az miktarda karbon dolgu maddesinin dahi elektrolit performansını belirgin biçimde artırabileceği gösterilmiş ve bu iyileşmenin arkasında iki ana mekanizma önerilmiştir: (1) mikroskobik düzeyde,

karbon dolgu maddeleri yerel elektrik alanı dağılımını yoğunlaştırarak parçacık sınırlarında dendrit oluşumunu baskılamış ve yük transferini kolaylaştırmıştır; (2) makroskobik düzeyde ise, sistemin dielektrik özelliklerinde sağlanan gelişme, arayüz bölgesinde çift katman oluşumunu ve tuz solvasyonunu artırarak iyon taşınımını desteklemiştir. Ayrıca, çalışmada karbon karası katkısı için perkolasyon eşiğinin malzeme türü ve geometrisine bağlı olarak değiştiği belirtilmiş ve güvenli çalışma sınırı olarak polimer ağırlığının %3'ü üst limit olarak önerilmiştir [107]. Bu çerçevede, katkı oranının dikkatli biçimde optimize edilmesi, sistemin hem güvenliği hem de performansı açısından son derece önemlidir. Bu tez çalışmasında da benzer bir yaklaşımla, inorganik dolgu malzemesi olarak kullanılan MXene'in farklı oranlarda PVDF-HFP esaslı polimer elektrolit sistemine ilavesi gerçekleştirilerek hem katkı miktarının kritik eşikleri hem de bu eşiklerin yapısal ve fonksiyonel özellikler üzerindeki etkileri sistematik biçimde araştırılmıştır.

4.3.2.2. Mekanik özelliklerinin güçlendirilmesi

Bu tez çalışması kapsamında, yazdırılabilir enerji depolama sistemleri için geliştirilen kompozit polimer elektrolitler, serigrafi yöntemiyle üretilmiştir. Yazdırılabilir sistemlerde, yalnızca elektrokimyasal performans değil, aynı zamanda mekanik esneklik, yapışma kabiliyeti ve katmanlar arası bütünlük gibi yapısal özellikler de büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, elektrolit malzemelerinin mekanik dayanımı ve esneklik gibi parametreleri optimize edilmelidir [21]. Özellikle, mekanik dayanımı yetersiz olan elektrolit tabakalarının yapısal bütünlüğünü kaybetmesi durumunda yalnızca performans değil, aynı zamanda sistem güvenliği açısından da ciddi riskler oluşabilmektedir. Bu etkiler, yazdırılabilir teknolojilerde elektrolit tabakasının baskı sonrası stabilitesini ve güvenliğini koruması bakımından kritik rol oynamaktadır. Bu bağlamda, kompozit yapıya eklenen MXene katkısının, yalnızca iyon taşınımı üzerindeki etkileriyle değil, aynı zamanda mekanik performansa katkılarıyla da dikkat çektiği literatürde bildirilmektedir [97, 101].

PVDF-HFP esaslı sistemlerde MXene katkısının bu yöndeki etkisi, polimer matris ile dolgu malzemesi arasında oluşan güçlü fiziksel ve kimyasal etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. MXene yüzeydeki aktif gruplar ile polimer zincirleri arasında oluşan hidrojen bağları, van der Waals ve elektrostatik etkileşimler, organik-inorganik fazların düzgün bir şekilde karışmasını sağlamaktadır. Çalışmalar MXene katkısının homojen bir dağılımın gerçekleşmesini kolaylaştırdığını; dolayısıyla ortaya çıkan

CPE'lerin kararlılığını ve mekanik özelliklerini güçlendirdiğini göstermektedir [98]. Özellikle MXene'in hidrofilik yüzeyi, PVDF-HFP gibi polimerlerle daha etkin bir arayüz etkileşimi kurmasına olanak tanımakta; bu da kristalin bölgelerin bastırılmasına ve daha amorf, esnek bir yapı elde edilmesine katkı sağlamaktadır [103]. Böylece, yalnızca mekanik stabilite değil, aynı zamanda elektrolit boyunca gerilim altındaki dayanıklılık da artırılmaktadır. Bu çok yönlü etkileşimler sayesinde, MXene katkılı PVDF-HFP elektrolitler, yapısal kararlılık ve esneklik açısından geleneksel sistemlere kıyasla daha gelişmiş özellikler sergilemektedir.





5. BÖLÜM: ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ İÇİN YAZDIRILABİLİR TEKNOLOJİLER

5.1. Giriş

Giyilebilir elektronikler, vücuda yerleştirilebilir tıbbi cihazlar, IoT ve elektrikli araçlar gibi teknolojilerdeki hızlı ilerlemeler, esnek yapıya sahip ve güvenilir elektrokimyasal performans sunan enerji depolama sistemlerine duyulan gereksinimi artırmaktadır [21]. Bu doğrultuda, minyatür piller ve süper kapasitörler gibi minyatürleştirilmiş elektrokimyasal enerji depolama aygıtları, küçük ölçekli elektronik sistemlerde temel güç kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Mikroelektromekanik sistemler, kablosuz sensörler ve mikrorobotlar gibi uygulamalarda yaygın şekilde kullanılan bu aygıtların; düşük ağırlık, şekil ve boyut kontrolü, yüksek dayanıklılık ve esneklik gibi çok işlevli özellikler taşıması gerekmektedir [108].

Mevcut enerji depolama sistemleri, tipik bir elektrot hazırlığı süreci gerektirmektedir. Bu süreç, sıyırma bıçağı ekipmanı kullanılarak bir akım toplayıcı üzerine bulamacın kaplanmasını, ardından kalenderleme ve kesme işlemlerini içermektedir. Ancak, bu yöntem sabit hücre şekilleriyle sonuçlanmakta ve küçük ölçekli yapılar için boyut kontrolünü zorlaştırmaktadır. Geleneksel montaj süreçleri kullanıldığında, elde edilen sistemler sınırlı form faktörlerine ve mekanik esnekliğe sahip olmaktadır [21, 109]. Bu durum, karmaşık geometrilere sahip elektronik cihazlarla entegrasyonu zorlaştırmaktadır. Son yıllarda, tasarım çeşitliliği ve yapısal esneklik konularında yaşanan bu sınırlamaları aşmak amacıyla, yeni nesil enerji depolama teknolojileri olarak "yazdırılabilir güç kaynakları" ön plana çıkmaktadır. Bu doğrultuda, yazdırılabilir ve esnek sistemlerin gelişimi, söz konusu cihazların kullanım alanlarını ve potansiyelini geleneksel yaklaşımlarla ulaşılabilecek sınırların ötesine taşımaktadır.

Yazdırılabilir piller, basit ve ölçeklenebilir baskı süreçleriyle üretilmektedir [23]. Düşük maliyetli ve yüksek verimli süreçler olarak bilinen geleneksel baskı yöntemleri (örneğin serigrafi, şablon, fleksografik, gravür ve spreay baskı), çeşitli uygulama alanlarında ticari olarak benimsenmektedir. Bu yöntemler arasında serigrafi, esnek pil bileşenlerinin üretiminde yaygın olarak tercih edilen bir tekniktir. Serigrafi, tek

adımında birden fazla dizinin basılmasına olanak tanınması nedeniyle seri üretim açısından avantaj sağlamaktadır. Basit yapısı ve üretim ölçeklenebilirliği sayesinde serigrafi, yazdırılabilir pillerin üretiminde en yaygın kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir [21].

Yazdırılabilir pillerin başarıyla geliştirilebilmesi için, reolojik özellikleri iyi ayarlanmış mürekkeplerin formüle edilmesi ve uygun baskı teknikleriyle uyumlu hâle getirilmesi gerekmektedir [23]. Bu süreçte elde edilen yapıların elektrokimyasal performansları ve güvenlik toleransları ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmelidir. Mürekkep formülasyonu, baskı kalitesini doğrudan etkileyen kritik bir adımdır ve bu formülasyonda en belirleyici faktör mürekkebin reolojik özellikleridir [109]. Gelecek vaat eden bir iletken mürekkep; yüksek basılabilirlik, uzun süreli kararlılık, düşük maliyet, farklı alt tabakalarla uyumluluk, esnemeye karşı direnç ve belirli bir uzama gerilimine dayanım gibi gereksinimleri karşılamalıdır [23]. Ayrıca, baskı mürekkebinde kullanılan malzemelerin türü ve özellikleri, elde edilen pilin performansı ve geometrik yapısı üzerinde doğrudan etkili olmaktadır.

Basılı elektroniklerde en kritik bileşenlerden biri elektrolitlerdir. Sıvı elektrolitler, sızıntıyı önlemek amacıyla paketleme malzemelerine ve elektrotlar arasındaki elektriksel teması engellemek için separatörlere ihtiyaç duymaktadır. Bu durum, hücre montajında çeşitli kısıtlamalar yaratmakta ve geleneksel pillerin form faktörleri ile tasarım esnekliğini sınırlandırmaktadır [21]. Polimer elektrolitler ise, sıvı elektrolitlere kıyasla daha güvenli bir alternatif sunmakta; ayrıca separatör gibi katı ve inaktif bileşenleri ortadan kaldırarak hem pil boyutunun küçülmesine hem de cihazların daha esnek hale gelmesine olanak tanımaktadır. Serigrafi baskı tekniğine uygun yazdırılabilir sistemlerin geliştirilmesinde, polimer elektrolitlerin hem reolojik özelliklerinin baskı süreciyle uyumlu olması hem de elektrokimyasal performanslarını koruması kritik bir gerekliliktir. Bu nedenle, söz konusu malzemelerin tasarımı ve optimizasyonu günümüzde hâlâ araştırılmaya devam etmektedir [110].

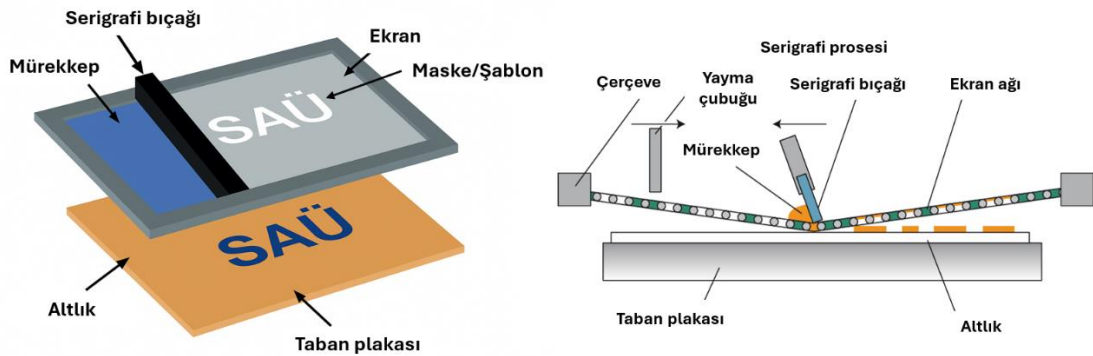
5.2. Yazdırılabilir Teknolojiler

5.2.1. Serigrafi

Endüstride, özellikle tekstil ve elektronik baskı uygulamalarında yaygın olarak kullanılan tipik gözenekli baskı yöntemlerinden biri serigrafi baskıdır. Bu yöntem; düz, esnek ve hatta eğimli yüzeylere sahip alt tabakalar üzerine desen aktarabilme

yeteneğiyle öne çıkmaktadır [111]. Serigrafi baskı teknolojisinin önemli avantajlarından biri, pürüzlü yüzeyler ve büyük parçacık boyutlarına (yaklaşık birkaç onlarca mikrometreye kadar) sahip malzemelerle çalışabilme yeteneğidir. Ayrıca, bu yöntemle tek bir baskı adımında biriktirilen katman kalınlıkları 1 μm 'nin altından başlayarak 100 μm 'nin üzerine kadar çıkabilmektedir. Serigrafi baskı ile işlenebilen mürekkepler ise, yaklaşık 100 cP ile 100.000 cP arasında geniş bir viskozite aralığında yer almaktadır [112].

Serigrafi baskı işlemi, serigrafi bıçağı, ekran ağı ve mürekkep bileşenlerinin koordinasyonlu çalışmasıyla gerçekleştirilmektedir. Baskı işlemi sırasında, bir ekran çerçevesi tarafından desteklenen ağ, alt tabakanın üzerine yerleştirilmekte; mürekkep ise bir sıyrma bıçağı yardımıyla ağ yüzeyine uygulanmaktadır. Mürekkep yüzeye yayıldığında, yalnızca ekran ağının açık bölgelerinden geçerek alt tabaka üzerinde belirlenen desenin oluşmasını sağlamaktadır [111]. Baskı adımının ardından mürekkep, ekranın sol tarafında birikmektedir. Mürekkebi başlangıç konumuna geri taşımak amacıyla, serigrafi bıçağının ters yönünde hareket eden ve ekranın sol tarafına monte edilen bir yayma çubuğu kullanılmaktadır. Bu çubuk, sağdan sola hareket ederken yalnızca mürekkebi ekran boyunca yaymak amacıyla ağ yüzeyine indirilmekte, sonrasında yeniden kaldırılmaktadır. Bu işlem sırasında mürekkep, ağ boyunca eşit şekilde dağıtılmakta ve açık ağ alanları mürekkeple doldurulmaktadır. Mürekkebin durma konumu, solvent buharlaşmasını sınırlandırmak veya baskı alanı üzerine yönlendirme amacıyla optimize edilebilmektedir. Şablondaki kolay erişilebilen içi boş desen yapıları sayesinde, serigrafi baskı yöntemi esnek ve ince film tabanlı cihazların üretiminde önemli bir yer edinmiş ve artan bir ilgiyle araştırılmaya devam etmektedir [112].



Şekil 5.1. Serigrafi prosesinin şematik olarak gösterimi [111, 112].

Serigrafi baskı temel olarak iki ana sistem üzerinden gerçekleştirilmektedir: düz yataklı serigrafi baskı ve döner serigrafi baskı sistemleri. Düz yataklı serigrafi baskıda alt tabaka bir taban plakasına sabitlenir, böylece baskı alanı düz olur. Milimetre mertebesinde bir mesafe ile ekran paralel olarak tutulur (atlama mesafesi). Ağ, bir gerilim sağlamak üzere metal bir çerçeveye sabitlenmiştir [112]. Şekil 5.1’de, düz yataklı serigrafi baskı prosesi şematik olarak sunulmakta olup, baskı adımlarında yer alan temel bileşenler ve hareket yönleri gösterilmektedir.

Tablo 5.1. Serigrafi için önemli parametrelerin seçimi [112].

Bileşen	Parametre
Serigrafi makinesi	Baskı hızı
	Çekme mesafesi
	Tekrarlanabilirlik
Altlık	Malzeme
	Yüzey özellikleri
Baskı mürekkebi	Viskozite
	Homojenlik
	Bileşim
	Emilim özellikleri
	Çözücülerin buharlaşma özellikleri
	Kuruma özellikleri
Ekran	Malzeme
	Gerilim
	Elastikiyet
	İplik yoğunluğu
	Kaplama kalınlığı
	Ağ genişliği
	Şablon malzemesinin kalınlığı
	Atlama mesafesi
Serigrafi bıçağı	Hizalama açısı
	Baskı basıncı

Düz yataklı serigrafi baskının temel prensipleri, endüstriyel ölçekte daha yüksek verim elde etmek amacıyla döner sistemlere uyarlanmıştır. Web beslemeli uygulamalarda, ekran ağı düz yüzey yerine döner bir silindir formunda tasarlanmakta ve bu yapı "döner ağ" olarak adlandırılmaktadır. Bu sistem, her dönüşte kesintisiz baskı yapılmasına olanak tanımaktadır. Döner sistemde, serigrafi bıçağı sabit kalırken hem ekran ağı hem de alt tabaka birlikte hareket ettirilmekte olup, böylece baskı prensibi korunarak sürekli üretim sağlanmaktadır [112].

Serigrafi baskı, uygulama süreci nispeten basit olmasına rağmen, elde edilen filmlerin kalitesi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir [113]. Bu süreci etkileyen 50'den fazla bilinen parametre vardır [112]. En önemli parametreler Tablo 5.1'de verilmiştir. Serigrafi baskıda desenleme çözünürlüğü, baskı kalitesini doğrudan etkileyen temel özelliklerden biridir ve büyük ölçüde ekran ağlarının sayısı ile kullanılan malzeme türüne bağlıdır. Baskılanan desenler, ekran ağ yapısının doğrudan bir kopyası niteliğindedir. Ayrıca, önceden belirlenen desenin kenarlarının dağılmadan ve yüksek hassasiyetle alt tabakaya aktarılabilmesi, mürekkebin reolojik özellikleriyle yakından ilişkilidir [113].

5.2.1.1. Ekran ağı

Serigrafi baskıda, ağ malzemesi olarak naylon, paslanmaz çelik, polyester elyaf, ipek ve krom kaplı tel gibi çeşitli malzemeler kullanılmaktadır [113]. Bu ağlar, gözenekli ve gözeneksiz bölgelerden oluşmakta olup, baskı desenini oluşturan alanlar gözenekli bölgeler aracılığıyla tanımlanmaktadır. Serigrafi baskı işleminde aktarılan mürekkep miktarı, şablonun yapısına ve geçirilebilecek maksimum parçacık boyutuna bağlı olarak belirlenmektedir. Kullanılan ağ türü genellikle "120 24 YPW" gibi bir ifade ile tanımlanmaktadır. Bu ifadede "120", santimetre (cm) başına düşen iplik sayısını, "24" ise ipliklerin çapını mikrometre (μm) cinsinden ifade etmektedir. "Y" harfi, sarı renkli ağ malzemesini; "W" harfi ise beyaz renkli malzemeyi ifade etmektedir. "PW" ifadesi düz dokuma (plain weave), "TW" ise çapraz dokuma (twill weave) yapısını göstermektedir. Serigrafi baskı formunun bir diğer önemli parametresi, mürekkep geçişine izin verilmemesi gereken ağ bölgelerini kaplayan emülsiyon tabakasıdır. Bu tabaka, baskı desenini doğrudan tanımlamakta ve mürekkep transferini yalnızca açık (gözenekli) alanlarla sınırlamaktadır. Ayrıca, baskı süreci sırasında hesaplanan ağ hacminin yalnızca yaklaşık %70'inin alt tabakaya aktarıldığı kabul edilmekte ve bu oran, mürekkep hacmi hesaplamalarında dikkate alınmaktadır [112, 114].

5.2.1.2. Serigrafi bıçağı

Serigrafi baskı sürecinde, ekran ağı ve mürekkep dışında en kritik bileşenlerden biri serigrafi bıçağıdır. Serigrafi bıçağı; mürekkebi ekran yüzeyinde hareket ettirerek açık ağları doldurmakta, kapalı bölgelerden uzaklaştırmakta ve alt tabakaya mürekkep transferini sağlayacak temas hattını oluşturmaktadır. Serigrafi bıçağının hızı ve fiziksel özellikleri mürekkep transferini doğrudan etkilemektedir. Desen özelliklerinin boyutuna bağlı olarak, yüksek çözünürlüklü desenler için düşük baskı hızı önerilmektedir. Pil baskısında kullanılan desenlerin çoğu nispeten kaba olduğu için, serigrafi bıçağının hızının artırılması aktarılan tabaka kalınlığını artırabilmektedir.

Serigrafi bıçaklarının iki temel fiziksel özelliği sertlik ve şekildir. Sertlik, genellikle elastomer malzemenin renginden anlaşılmakta ve Shore sertlik derecesiyle tanımlanmaktadır: kırmızı (60° – 65° Shore), yeşil (70° – 75° Shore) ve mavi (75° – 80° Shore). Shore derecesi arttıkça elastomerin sertliği artmakta, dolayısıyla deformasyonu azalmakta ve baskı işlemi sırasında daha yüksek basınç uygulanmasına neden olmaktadır. Bu da daha büyük desen boyutlarıyla sonuçlanabilmektedir. Alt tabaka sertliği arttıkça, güvenilir mürekkep transferi sağlayabilmek için daha yumuşak bir serigrafi bıçağı tercih edilmelidir.

Bıçağın kesit profili de transfer edilen mürekkep hacmini doğrudan etkilemektedir. Dikdörtgen profilli serigrafi bıçakları daha dar bir temas hattı oluştururken, yuvarlak profiller daha geniş temas hattı sağlayarak daha fazla mürekkep transferine olanak tanımaktadır. Son olarak, serigrafi bıçağı ile ekran arasındaki açı da baskı sürecinde önemli bir parametre olup, bu açının değişimi mürekkep içerisindeki basıncı ve dolayısıyla alt tabakaya aktarılan mürekkep miktarını etkilemektedir [112, 114].

5.2.2. Enerji depolama sistemlerinde serigrafi uygulamaları

Serigrafi baskı, farklı araştırma grupları tarafından; fotovoltaik sistemler (boya duyarlı güneş pilleri, ince film ve polimer güneş pilleri), katı oksit yakıt hücreleri, sensör sistemleri (biyosensörler, elektrokimyasal sensörler, gaz sensörleri), termistörler, basılı elektronikler, esnek elektronikler ve iletken film üretimi gibi pek çok alanda yaygın olarak uygulanmaktadır [115]. Bu bölümde, serigrafi baskının enerjiyle ilişkili güncel bazı uygulamalarına kısaca değinilmektedir.

5.2.2.1. Serigrafi baskılı mikro piller

Esnek enerji depolama cihazlarının sürdürülebilir gelişimi, yüksek güvenlik, düşük maliyet ve ölçeklenebilir üretim teknolojilerini zorunlu kılmaktadır. Son yıllarda 3D baskı ve fotolitografi gibi yöntemlerle önemli ilerlemeler kaydedilmiş olsa da bu tekniklerin yüksek maliyeti, karmaşık ekipman gereksinimleri ve sınırlı ticari uygulanabilirliği bazı kısıtlamalar doğurmaktadır. Bu bağlamda, serigrafi baskı yöntemi; düşük maliyet, üretim kolaylığı ve esnekliği sayesinde mikro pillerin üretiminde dikkat çeken bir alternatif hâline gelmiştir. Lityum iyon, çinko-gümüş oksit, çinko-manganez dioksit gibi çeşitli mikro pil sistemlerinin üretiminde kullanılabilen bu yöntem, aynı zamanda yazdırılabilir elektrolit membranlar ve tam katı hâl pillerin elde edilmesinde de uygulanmaktadır. Serigrafi baskı süreci, aktif malzeme parçacıklarının boyutu ve morfolojisiyle doğrudan ilişkili olarak, üretilen elektrot katmanlarının kalınlığı ve iyon iletim performansı üzerinde etkili olmaktadır. Bu bağlamda, mürekkep gözenekliliği ve malzeme dağılımı da cihaz performansını belirleyen önemli parametreler arasında yer almaktadır [113].

5.2.2.2. Serigrafi baskılı mikro süperkapasitörler

Yüksek çıkış gücü, hızlı şarj-deşarj kabiliyeti, uzun çevrim ömrü ve üretim kolaylığı gibi avantajları sayesinde mikro süperkapasitörler (MSC'ler), çip üstü mikro ölçekli enerji depolama birimleri olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Bu sistemler, yalnızca pil teknolojilerine tamamlayıcı olmakla kalmayıp, aynı zamanda esnek elektroniklerde mikro ölçekli güç kaynağı olarak da değerlendirilebilmektedir. MSC'lerin yaygın uygulamalarına olanak sağlamak için, yüksek verimli ve düşük maliyetli elektrot üretim süreçlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu doğrultuda serigrafi baskı, basit yapısı, yüksek tekrarlanabilirliği ve işlevsel mürekkeplerle uyumluluğu sayesinde düzlemsel MSC üretimi için öne çıkan bir yöntemdir. Geleneksel sandviç yapılı sistemlere kıyasla, iç içe geçmiş düzlemsel MSC'ler daha yüksek güç yoğunluğu sunarak, mikro ve nano ölçekli cihazlarla kolay entegrasyon avantajı sağlamaktadır. Üstelik serigrafi baskı ile farklı tasarım desenlerinde yüzlerce MSC, kısa sürede yüksek çözünürlükle üretilebilmektedir [113].

5.2.2.3. Serigrafi baskılı mikro sensörler

Serigrafi baskı teknolojisi, mikro piller ve mikro süperkapasitörlerin yanı sıra, esnek ve çok işlevli mikro sensörlerin üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknoloji; gıda güvenliği, çevresel izleme, bileşim analizi, klinik tanı ve sağlık takibi

gibi birçok alanda geliştirilen sensör sistemlerine entegre edilmektedir. Serigrafi baskılı elektrotlar, düşük maliyet, esnek tasarım, küçük boyut ve taşınabilirlik gibi avantajları sayesinde, geleneksel elektrotların sınırlamalarını aşarak yüksek hassasiyet ve tekrarlanabilirlik sunmaktadır [115]. Özellikle biyosensörlerde, tek kullanımlık yapıları desteklemesi ve minyatürizasyonu mümkün kılması nedeniyle serigrafi baskı önemli bir üretim tekniği hâline gelmiştir. Sensörlerin doğrudan numune ortamında analiz gerçekleştirebilmesine olanak tanıyan bu yapı, çevresel koşulların bozulmadan korunmasını sağlamak açısından da kritik öneme sahiptir. Günümüzde serigrafi baskı, sensör teknolojilerinde en kapsamlı şekilde araştırılan ve uygulanan yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır [113].

5.2.3. Enerji depolama sistemlerinde kullanılan diğer baskı teknikleri

Çeşitli baskı teknolojileri, enerji depolama sistemlerinin tasarım ve üretim süreçlerinde önemli roller üstlenmektedir. Aşağıda serigrafi baskı yöntemi dışında literatürde öne çıkan diğer baskı tekniklerine genel bir bakış sunulmaktadır.

5.2.3.1. Mürekkep püskürtmeli baskı

Mürekkep püskürtmeli baskı (IJP), baskı mürekkebinin çeşitli alt tabakalara doğrudan biriktirebilen temsili bir biriktirme tekniğidir. Bu yöntemle, damlacık sayısı kontrol edilerek istenilen kalınlıkta ve yüksek çözünürlüklü yapılar elde edilebilmektedir. Süreçte, mürekkep tasarlanan yol boyunca alt tabakaya biriktirilmekte ve çözücünün buharlaşmasıyla katmanlar oluşmaktadır. Böylece, yapının kalınlığı biriktirilen katman sayısı ile ayarlanabilmektedir. Elde edilen ince film elektrotlar, yüksek gözeneklilik ve iyi yüzey özellikleri sunmakta; geleneksel kaplamalı elektrotlara göre daha yüksek hız performansı göstermektedir. Ancak, düşük alan kapasitesi ve yapısal çeşitlilik eksikliği nedeniyle yüksek enerji yoğunluklu uygulamalarda sınırlı kalmaktadır [116].

5.2.3.2. Şablon baskı

Şablon baskı, içi boş desenleri şablon olarak kullanarak bir maskenin üzerine mürekkebin aktarılmasını sağlayan temaslı bir işlemdir. Bu yöntem genellikle, alt tabaka ile temas halinde yerleştirilen lazerle kesilmiş metal veya plastik şablonlar kullanılarak uygulanmaktadır. Mürekkep, bir baskı bıçağı yardımıyla şablon üzerine yayılır; içi boş desenler mürekkep ile doldurularak alt tabakaya aktarılırken, fazla mürekkep şablonla birlikte uzaklaştırılır. Baskı sonrası şablon temizlenerek tekrar

kullanılabilir. Oluşan katman kalınlığı, şablonun kalınlığına bağlıdır. Mürekkebin şablon üzerinde düzgün hareket edebilmesi için yeterli akışkanlıkta olması, aynı zamanda kenarlardan sızmayı önlemek için uygun viskoziteye ve düşük ıslanabilirliğe sahip olması gerekmektedir. Son yıllarda, giyilebilir elektronik cihazlar için esnek ve şekil değiştirilebilir pillerin üretiminde şablon baskı yöntemi yaygın şekilde uygulanmaktadır [111].

5.2.3.3. Transfer baskı

Transfer baskı, mikro ve nano ölçekli malzemeleri iki veya üç boyutlu düzenlemeler içinde uzamsal olarak organize ederek işlevsel yapılara dönüştürmek için çok yönlü ve kontrollü bir yaklaşım sunmaktadır. Aynı zamanda büyük ölçekli entegrasyon için de uygun bir yöntem olması, uygulama alanlarını genişletmektedir. Tipik bir transfer baskı süreci iki temel aşamadan oluşur: alma ve basma. İlk aşamada, donör alt tabaka üzerinde önceden hazırlanmış mikro/nano yapıdaki işlevsel bileşenler elastomerik bir damgaaracılığıyla alınır. Ardından bu damga, hedef alt tabakaya temas ettirilerek yapılar transfer edilir. Her iki aşamada da damganın özellikleri, işlem doğruluğu ve başarısı açısından belirleyici rol oynamaktadır. Bu yöntem; nanojeneratörler, transistörler (TFT), piller ve diğer esnek ince film cihazlarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [111, 117].

5.2.3.4. Fleksografik baskı

Fleksografik baskı, endüstride yaygın olarak fleksografik baskı, kağıt, plastik ve metalik folyolar dahil olmak üzere alt tabakalara basılmış farklı çıkıntılı şablonlar ve karmaşık desenler gerektiren bir kabartma baskı tekniğidir. Endüstriyel sistem; mürekkebin dolduğu havuz silindiri, aniloks silindiri, plaka silindiri ve baskı silindirinden oluşmaktadır. Mürekkep, havuz silindirinden aniloks silindire, oradan plaka silindirine ve son olarak baskı silindiri yardımıyla alt tabakaya aktarılmaktadır. Mürekkebin viskozitesi, akma gerilimi, ıslanabilirliği ve dağılılabilirliği baskı kalitesini doğrudan etkilemektedir. Güneş pilleri ve şarj edilebilir pillerin ölçeklenebilir üretimi için kullanılmaktadır [111].

5.2.3.5. Sprey baskı

Sprey baskı teknolojisi, sıkıştırılmış gazla çalışan boya tabancası aracılığıyla farklı viskozite aralığındaki mürekkepleri çeşitli alt tabakalara püskürtmektedir [118]. Mürekkep çözücüsü ve kurutma parametrelerinin uygun şekilde ayarlanması, baskı

kalitesi açısından büyük önem taşımaktadır. Homojen desen oluşumu için mürekkep dağılabilirliği yüksek olmalı, aynı zamanda şablon üzerinde düşük ıslanabilirlik ve yeterli akışkanlık göstermelidir. Sprey baskı, katmanlar halinde üst üste biriktirilen çoklu mürekkepler ile pil üretimi için özellikle uygun bir yöntemdir. Hızlı kuruma süreci sayesinde, her bir elektrot katmanını alttaki katmanları etkilemeden biriktirilebilmektedir. İyi yapılandırılmış bir endüstriyel sprej baskı sistemi ile piller, birkaç dakika içerisinde geniş yüzeylere homojen şekilde basılabilmektedir [111].

5.2.3.6. Doğrudan mürekkep yazdırma

Doğrudan mürekkep yazdırma (DIW), düşük maliyeti, basit kullanımı ve malzeme çeşitliliği nedeniyle pillerin elektrot ve elektrolitlerinin tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır. DIW süreci; reolojik özellikleri optimize edilmiş mürekkep hazırlama, baskı, kurutma ve kütleme adımlarını içermektedir. Baskı çözünürlüğü, nozul çapı, uygulanan basınç ve mürekkep özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Mürekkebin viskozitesi, elastisite modülü, akma gerilimi gibi reolojik özellikleri 3D yapıların oluşumunda belirleyici rol oynamaktadır. DIW ile oluşturulan elektrot ve elektrolit yapıları, hiyerarşik gözenekli çerçeve ve iç içe geçmiş kompakt yapılar sayesinde elektrokimyasal performansı artırmaktadır. Bu yapılar, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip lityum pillerde ve lityum metal pil anotlarında kullanılmaktadır. Ancak, baskı işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için mükemmel reolojik özelliklere sahip mürekkep geliştirilmesi gerekmektedir [119, 120].

5.2.4. Yazdırılabilir sistemler için mürekkep formülasyonu ve reolojik özellikler

Yazdırılabilir sistemler için mürekkep geliştirmedeki temel zorluklardan biri, uygun reolojik özelliklere sahip işlevsel mürekkeplerin elde edilmesidir. Mürekkep bileşimi hem baskı prosedürünü hem de oluşturulan baskılı yapının mimarisini ve elektrokimyasal performansını etkilemektedir. Mürekkebin reolojik özellikleri; viskozite (η), yüzey gerilimi, elastik (G') ve viskoz (G'') modüller ile kayma gerilimi gibi parametrelerle tanımlanmaktadır. Bu özellikler, mürekkebin düşük basınç altında katı gibi davranmasını, belirli bir gerilimin üzerinde ise akışkan hâle geçmesini sağlamalıdır [108].

Reolojik açıdan, mürekkepler Newtonyen ve Newtonyen olmayan olmak üzere iki temel sınıfa ayrılmaktadır. Newtonyen akışkanlar, uygulanan kayma gerilimi ile viskozite arasında doğrusal bir ilişki gösterirken; Newtonyen olmayan akışkanlar bu

yasaya uymaz. Newtonyen olmayan davranış, kayma incelmesi (psödoplastik), kayma kalınlaşması ve Bingham tipi olmak üzere üç ana başlık altında incelenmektedir [121]. Kayma incelmesi, viskozitenin artan kayma gerilimi ile azalmasını ifade etmekte olup, baskı süreçlerinde en yaygın görülen davranıştır. Buna karşılık, kayma kalınlaşması durumunda viskozite artmakta ve bu durum, mürekkebin basınç altında işlenmesini zorlaştırabilmektedir. Bingham tipi davranış ise belirli bir akma gerilimi altında akışkanın katı gibi davranmasını, bu eşik aşıldığında ise viskoz akış göstermesini tanımlamaktadır. Yazdırılabilir mürekkepler için tercih edilen reolojik özelliklerin başında, viskozitenin kayma gerilimine duyarlı olduğu Newtonyen olmayan akış davranışı gelmektedir [108].

Enerji depolama sistemlerinde kullanılacak mürekkeplerin taşınması gereken temel gereksinimler; bileşenlerin homojen dağılımı, baskı işlemine uygun reolojik özellikler (viskozite ve viskoelastisite), baskı sonrası yapısal kararlılıktır (alt tabaka ile iyi yapışma, mekanik dayanım) [21]. Sorunsuz bir süreç sağlamak için mürekkep viskozitesini modüle etmek çok önemlidir. Düşük viskoziteli mürekkepler damlacıklar oluşturabilir ve basılı yapıyı desteklemek için yeterli akma gerilimine sahip olmayabilirken, yüksek viskoziteli mürekkepler nozül tıkanmasına yol açabilir. İdeal olan, mürekkebin tıkanma olmadan nozülden sorunsuz bir şekilde akması ve biriktirme sonrasında hızla katılaşmasıdır. Yazdırılabilir enerji depolama sistemlerinde kullanılan baskı mürekkepleri, genellikle dolgu maddeleri, bağlayıcılar ve çözücülerden oluşmakta olup, bu bileşenlerin oranları alt tabaka türüne göre ayarlanmaktadır [113]. Yüksek kaliteli bir mürekkep elde edebilmek için, katı yükleme miktarı, çözücü tipi ve bağlayıcı seçimi gibi değişkenlerin, mürekkep formülasyon sürecinden önce uygun şekilde belirlenmesi gerekmektedir [122].

- **Bağlayıcılar**

Mürekkep formülasyonunda bağlayıcılar, yalnızca alt tabakaya yapışmayı sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda mürekkebin viskozite ve reolojik davranışlarını doğrudan etkileyen kritik bileşenler arasında yer almaktadır [113]. Viskozite üzerindeki en belirleyici faktörlerden biri, bağlayıcının kimyasal yapısı ve kullanım oranıdır. Bu durum, özellikle farklı yüzey türlerine baskı yapılacağı durumlarda, mürekkebin akış özelliklerini kontrol etmede belirleyici olmaktadır. Bağlayıcılar; kaynaklarına, çözünürlüklerine ve moleküler ağırlıklarına (MW) göre sınıflandırılmaktadır. Kaynaklarına göre doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılmakta; çözünürlük esasına

göre ise suda çözünebilenler su esaslı, alkoller veya asetatlar gibi organik çözücülerde çözünebilenler ise çözücü esaslı bağlayıcılar olarak sınıflandırılmaktadır. Moleküler ağırlıklarına göre, düşük MW'li olanlar çözelti reçineleri, yüksek MW'li olanlar ise emülsiyon reçineleri olarak tanımlanmaktadır. Polimerik bağlayıcılar ayrıca termoset ve termoplastik yapılı olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Termoplastik bağlayıcılar (örneğin, EC, PVDF, polikarbonat ve PMMA), düşük çapraz bağlanma dereceleri sayesinde mürekkep sistemlerine belirli bir esneklik kazandırmaktadır. Buna karşılık, epoksi reçineler ve akrilikler gibi termoset bağlayıcılar, yüksek çapraz bağlanma derecelerine sahip olmaları nedeniyle daha kırılğan bir yapı sergilemektedir. Ayrıca, mekanik deformasyona dayanıklı ve kendi kendini onarma özelliğine sahip polimerler gibi yüksek şekil değiştirebilirliğe sahip bağlayıcı malzemeler de mürekkep formülasyonunda kullanılabilmektedir [123].

- **Çözücüler**

Çözücüler, mürekkebe reolojik özellik kazandırarak viskoziteyi düzenlemekte ve baskı sürecine uygunluk sağlamaktadır. Buharlaştırma oranlarına göre sınıflandırılan çözücüler, düşük veya yüksek uçuculuk özelliklerine sahip olabilir. Çözücünün buharlaştırma hızı ve kaynama noktası, baskı yöntemine bağlı olarak seçilmeli; tıkanma veya düzensiz kuruma gibi olumsuzlukları engelleyecek özellikte olmalıdır. Özellikle serigrafi baskı uygulamalarında, orta kaynama noktasına sahip, kimyasal olarak inert ve safsızlıklardan arındırılmış çözücüler tercih edilmektedir. Mürekkep formülasyonunda önemli bir yer tutan çözücüler, mürekkebin işlenebilirliğini doğrudan etkileyerek reolojik davranış ve akış özelliklerinde belirleyici rol oynamaktadır [123]. Günümüzde baskı mürekkeplerinde genellikle toluen, THF, DMSO, N-Metil-2-pirolidon (NMP), DMF, glikol türevleri, 2-propanol ve etanol gibi uçucu ve toksik çözücüler kullanılmaktadır. Ancak bu çözücüler, toksisiteleri ve düşük biyouyumlulukları nedeniyle özellikle giyilebilir elektronik gibi uygulamalarda sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle, sürdürülebilir üretim hedefleri doğrultusunda yalnızca dolgu maddelerinin çözünürlüğü ve kararlılığını sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda çevresel ve sağlık açısından da güvenli olan yeşil çözücülerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Bu bağlamda, deiyonize su ve biyoesaslı çözücüler gibi alternatif sistemler üzerine son yıllarda kapsamlı araştırmalar yürütülmektedir [113].

- **İletken Katkılar**

Mürekkeplerin genel performansını iyileştirmek, aglomera oluşumunu önlemek, homojen yapıyı iyileştirmek, iletkenliği artırmak ve viskoziteyi değiştirmek gibi amaçlarla karışıma katkı maddeleri eklenmektedir. Bunlar mürekkeplerin bileşiminin yaklaşık %0,1-0,2'sini oluşturmaktadır [123]. Mürekkep teknolojisinde karbon karası, asetilen siyahı, grafit ve karbon nanotüpler gibi iletken katkı maddeleri yaygın olarak kullanılmaktadır [113]. Özellikle grafen, yüksek elektriksel iletkenliği ve iki boyutlu lamine yapısı sayesinde serigrafi baskı mürekkeplerinde düzlemsel iletken ağlar oluşturmak amacıyla tercih edilmektedir. Ayrıca, 1D karbon nanotüplerin 2D grafen ile birleştirilmesi, üç boyutlu bir iletken ağ oluşturarak mürekkebin genel iletkenliğini daha da artırmaktadır [124]. Bazı metalik mürekkep sistemlerinde ise grafen, metal parçacıkların bağlanmasını kolaylaştırmak ve baskı kalitesini iyileştirmek amacıyla katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu tür iletken katkılar, enerji depolama, sensör teknolojileri ve iletken karbon tabanlı sistemler gibi farklı uygulama alanlarına hizmet eden aktif malzemelerle birlikte değerlendirilmektedir [113].



6. BÖLÜM: DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Malzemeler

Bu tez kapsamında PVDF-HFP ($M_a \approx 400,000$ g/mol, Sigma-Aldrich) temel polimer matrisi olarak kullanılmıştır. Elektrolit yapısında iyonik iletkenliği artırmak amacıyla aktif plastikleştirici olarak TEGDME ($M_a = 222.28$ g/mol, Sigma-Aldrich) ve lityum iyon kaynağı olarak yüksek elektrokimyasal kararlılığa ve iletkenliğe sahip LiTFSI ($M_a = 287.1$ g/mol, Sigma-Aldrich) tercih edilmiştir. Çözücü sisteminde, düşük maliyeti ve yüksek uçuculuğu nedeniyle aseton ($M_a = 58.08$ g/mol, Sigma-Aldrich), yüksek çözünürlüğü ve yavaş buharlaşma özelliği sayesinde homojen ve düzgün yüzeyli film oluşumuna katkı sağlayan DMAC (Dimetilasetamid, $M_a = 97.12$ g/mol, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Kompozit elektrolitlerin hazırlanması amacıyla, yüzey etkileşimleri ve mekanik/elektrokimyasal performansı iyileştirmek üzere dolgu malzemesi olarak 2 boyutlu MXene (Ti_3C_2) yapısı eklenmiştir. MXene sentezi için başlangıç malzemesi olarak MAX fazı (Ti_3AlC_2 , $\geq 90\%$ saflık, ≤ 100 μm parçacık boyutu, Sigma-Aldrich), aşındırıcı ajan olarak HF (hidroflorik asit, $M_a = 20.01$ g/mol, Sigma-Aldrich) ve soyma/ayırma işlemlerinde DMSO ($M_a = 78.13$ g/mol, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Hazırlanan kompozit polimer elektrolitlerin elektrokimyasal testlerinde katot aktif malzemesi olarak NMC811 ($LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$, $M_a \approx 97.28$ g/mol, MTI Corporation), NMP ($M_a = 99.13$ g/mol, Sigma-Aldrich) çözücü, iletken katkı maddesi olarak iletken karbon (Timcal Super P, MTI Corporation) ve bağlayıcı olarak PVDF ($M_a \approx 534,000$ g/mol, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Tüm tozlar, olası nem kalıntılarının giderilmesi amacıyla argon atmosferi altında glovebox içerisinde (H_2O , $O_2 < 0.5$ ppm), $50^\circ C$ sıcaklıkta 24 saat boyunca kurutulmuştur.

6.2. Elektrolit Hazırlama

Bu tez kapsamında, yazdırılabilir enerji depolama sistemlerinde kullanılmak üzere PVDF-HFP esaslı polimer ve kompozit polimer elektrolitler hazırlanmıştır. Her iki yapı, benzer formülasyon yaklaşımıyla ve kontrollü laboratuvar koşullarında sentezlenmiş; elde edilen numuneler yapısal ve elektrokimyasal açıdan değerlendirilmiştir. Polimer matrisine uygulanan farklı katkı stratejileri ile oluşturulan bu sistemler, performansları bakımından sistematik bir şekilde karşılaştırılarak literatüre katkı sağlayacak özgün bulgular elde edilmesi amaçlanmıştır.

6.2.1. Polimer elektrolit hazırlama

Polimer elektrolitlerin hazırlanmasında öncelikle PVDF-HFP, DMAC ve aseton karışımı içerisinde çözündürülmüştür. Bu işlemde çözücü oranı DMAC:Aseton = 3:7 (a/a) olarak belirlenmiş ve son karışımda PVDF-HFP oranı ağırlıkça %21 olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen çözelti, yüksek viskoziteli jel formasyonunun sağlanabilmesi amacıyla 350 rpm'de, 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda homojenleştirilmiştir. Başka bir beherde LiTFSI tuzu TEGDME içerisinde hazırlanmış ve bu çözeltinin hazırlanması işlemi, inert atmosfer sağlayan argon dolu bir glovebox içerisinde, 700 rpm'de 12 saat boyunca manyetik karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çözeltinin molar konsantrasyonu 1.5 M olacak şekilde ayarlanmıştır. Ardından, TEGDME içerisinde çözünmüş LiTFSI çözeltisi ile PVDF-HFP çözeltisi birleştirilmiş ve bu iki fazın kütle oranı 7:2 olacak şekilde düzenlenmiştir. Elde edilen karışım, yeniden glovebox ortamında 350 rpm'de 24 saat manyetik karıştırma işlemine tabi tutularak homojen bir polimer elektrolit çözeltisi elde edilmiştir.

Bu tez kapsamında hazırlanan farklı formülasyondaki elektrolitlerin deneysel sonuçlar bölümünde karşılaştırmalı olarak sunulabilmesi amacıyla, sistematik bir kodlama yöntemi benimsenmiştir. TEGDME katkılı polimer elektrolitler, PVDF-HFP/(DA)-ST formatında kodlanmıştır. Burada D, kullanılan çözücülerden DMAC'ı; A, aseton kullanımını; S, LiTFSI tuzunun varlığını; T ise TEGDME varlığını temsil etmektedir. Bu gösterim sayesinde, her bir elektrolit sisteminin bileşenleri açık şekilde tanımlanmakta ve sonuçların aktarımında kavramsal bütünlük sağlanmaktadır.

6.2.2. Kompozit polimer elektrolit hazırlama

Kompozit polimer elektrolitlerin hazırlanmasında, temel olarak polimer elektrolit sentez prosedürü izlenmiş olup; çözücü oranları, karıştırma koşulları ve bileşenlerin

eklenme sıralaması birebir korunmuştur. Kompozit yapının elde edilebilmesi amacıyla, bu çözeltiye inorganik katkı malzemesi olarak MXene eklenmiştir. MXene oranı, PVDF-HFP polimer matrisine göre kütlece %5, %10, %15, %20 ve %25 olacak şekilde ayarlanarak beş farklı kompozit sistem hazırlanmıştır. Katkı işlemini takiben, her bir kompozit sistem, argon atmosferi altında çalışan glovebox ortamında, 350 rpm'de 24 saat boyunca manyetik karıştırma ile homojen hale getirilmiştir. Böylece, MXene'in polimer matris içerisinde eşit şekilde dağılması ve kararlı bir kompozit yapı oluşturulması hedeflenmiştir. Tüm örnekler, aynı koşullar altında hazırlanarak karşılaştırmalı değerlendirme için deneysel bütünlük sağlanmıştır. Bu katkı stratejisiyle, farklı MXene içeriklerinin elektrolit sisteminin elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisinin sistematik olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Kompozitlerde kullanılan MXene malzemesi, Ti_3AlC_2 esaslı MAX fazından türetilmiş olup, sentez süreci takip eden alt başlıkta detaylı olarak açıklanacaktır.

6.2.2.1. MAX (Ti_3AlC_2) fazından MXene (Ti_3C_2Tx) malzemesinin sentezi

Kompozit polimer elektrolitlerin elde edilmesi amacıyla inorganik katkı malzemesi olarak kullanılacak MXene yapısının sentezi, Ti_3AlC_2 esaslı MAX fazından kimyasal dağlama yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda 2 g Ti_3AlC_2 tozu, 20 mL'lik, ağırlıkça %40 konsantrasyona sahip HF çözeltisi içerisinde, 50 °C sıcaklıkta ve 72 saat boyunca sürekli karıştırılarak dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda, koyu siyah renkli dağlanmış Ti_3C_2 ürünü elde edilmiştir.

Dağlama sonrası oluşan katı faz, HF kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla saf su ile üç kez yıkama ve santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Delaminasyon adımı, dağlanmış Ti_2C , 5 mL DMSO içinde oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırılarak ara katman genişlemesi sağlanmıştır. Takiben karışım santrifüjlenmiş ve DMSO süpernatanı uzaklaştırılmıştır. Elde edilen toza 100 mL saf su ilave edilerek 4 saat süresince sonikasyon uygulanmış ve sonrasında tekrar yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yüksek yüzey alanlı, iyi dağılımlı bir yapı elde edilebilmesi ve aglomerasyonun önlenmesi amacıyla, elde edilen ürün dondurulmuş ve freeze-dryer yöntemi kullanılarak kurutulmuştur. Nihai Ti_3C MXene tozları, kompozit polimer elektrolit sentezinde kullanılmak üzere uygun koşullarda saklanmıştır.

Benimsenen kodlama yaklaşımına göre kompozit sistemler, PVDF-HFP/(DA)-ST-MX_x formatında tanımlanmıştır. Kodun sonunda yer alan MX ifadesi, sisteme ilave edilen inorganik katkı malzemesi olan MXene’i belirtmektedir; x sayısal değeri ise MXene’in PVDF-HFP’ye göre kütlece %5, %10, %15, %20 ve %25 oranlarında eklendiğini ifade etmektedir.

Bu kapsamda hazırlanan örnekler aşağıdaki şekilde kodlanmıştır:

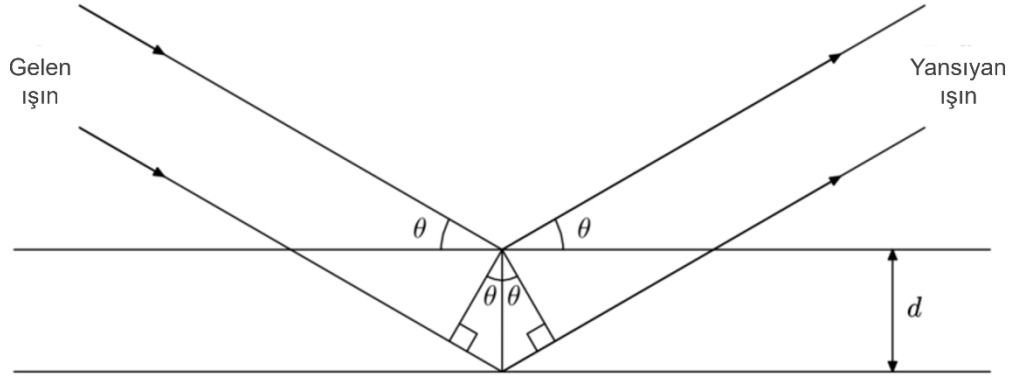
- PVDF-HFP/(DA)-ST-MX5 → %5 MXene katkılı kompozit elektrolit
- PVDF-HFP/(DA)-ST-MX10 → %10 MXene katkılı kompozit elektrolit
- PVDF-HFP/(DA)-ST-MX15 → %15 MXene katkılı kompozit elektrolit
- PVDF-HFP/(DA)-ST-MX20 → %20 MXene katkılı kompozit elektrolit
- PVDF-HFP/(DA)-ST-MX25 → %25 MXene katkılı kompozit elektrolit

6.3. Yapısal ve Kimyasal Karakterizasyonlar

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan polimer ve kompozit polimer elektrolitlerin kristal yapısı, fonksiyonel grupları, moleküler etkileşimleri ve akış özelliklerini değerlendirmek amacıyla X-ışınları kırınım analizi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve reolojik analizler gerçekleştirilmiştir.

6.3.1. X-ışınları kırınım analizi (XRD)

XRD, kristal yapıya sahip malzemelerin faz bileşimi, atomik düzende dizilimi ve yapısal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi elde etmeye olanak sağlayan, tahribatsız bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntem, gelen X-ışını demetinin numuneyle etkileşime girerek saçılması ve bu saçılmanın belirli açılar, polarizasyon durumu ve dalga boyu/enerji parametrelerine bağlı olarak analiz edilmesi esasına dayanmaktadır. Kristal yapıdaki her numune, birim hücre içerisinde düzenli bir atom dizilimine sahiptir. X-ışını demeti bu düzene çarptığında, kaydedilen kırınım (difraksiyon) sinyalleri belirli yoğunluklara ve açısal konumlara sahip pikler oluşturmaktadır. Bu piklerin konumları ve şiddetleri, kristal yapının birim hücre boyutları ve geometrisi hakkında bilgi edinilmesini mümkün kılmaktadır. Elde edilen bu kırınım desenleri, malzemenin kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve bazı fiziksel özelliklerine dair bilgi sağlayan XRD deseni olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 6.1. Bragg yasasının şematik gösterimi.

Kırınım olayı, Bragg yasası ile açıklanır ve her kristal yapının kendine özgü bir XRD deseni vardır. Bragg yasası, aşağıda gösterilen denklem 6.1 ile ifade edilmektedir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6.1)$$

Burada n tamsayıyı, λ gelen X-ışını demetinin dalga boyunu, d kristaldeki atom katmanları arasındaki mesafeyi ve θ gelen açığı temsil etmektedir. Bragg yasasının teorisi Şekil 6.1’de gösterilmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında üretilen numunelerin faz yapıları, 1°/dakika’lık bir tarama hızında 10° ile 90° 2θ değerleri arasında Rigaku D/Max 2000 X-ışını difraktometresi (CuKα radyasyonu, $\lambda=1,5360\text{\AA}$) ile karakterize edilmiştir. Bununla beraber tüm numunelerin kristalinlik dereceleri, OriginPro 2019b yazılımının sinyal işleme özelliği kullanılarak kantitatif olarak belirlenmiştir. Bu hesaplamalarda, kristalin tepe alanlarının toplam (kristalin + amorf) tepe alanlarına oranı esasına dayanmakta olup, denklem 6.2 yardımıyla kristalinlik yüzdesi elde edilmiştir. Burada A_C , kristalin piklerin alanını; A_A , amorf bölgeye karşılık gelen alanı ifade etmektedir.

$$Kristalinite = \frac{A_C}{A_C + A_A} \times 100 \quad (6.2)$$

6.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Modifiye edilmiş fonksiyonel grupları incelemek için FTIR kullanılmıştır. FTIR, polimer karışımlarının kantitatif analizlerinin karakterizasyonu, moleküller arası hidrojen bağları yoluyla uyumluluklarının belirlenmesi ve ayrıca bozunma süreçlerinin araştırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. FTIR, polimer karışımlarının fiziksel özelliklerinin, moleküler zincir yapılarından etkilenmesi nedeniyle karışım sistemlerinin incelenmesinde uygulanmaktadır. Karışımın doğasına

bağlı olarak, farklı polimer karışımları farklı etkileşim türleri ve yapısal düzenlemeler sergileyebilmekte; bu durum da ilgili sistemlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin tahmin edilmesine yardımcı olmaktadır.

FTIR, bir kızılötesi (IR) radyasyon ile katı, sıvı veya gaz fazında bulunabilen bir numune arasındaki etkileşimin belirlenmesine dayanan bir tekniktir. Bu yöntem, numunenin soğurduğu frekansları ve bu soğurmaların yoğunluklarını ölçmektedir. Frekanslar, kimyasal fonksiyonel grupların radyasyonu farklı frekanslarda emmesinden sorumlu olması nedeniyle, numunenin kimyasal yapısının tanımlanmasına yardımcı olmaktadır. Bileşenlerin konsantrasyonları ise absorpsiyon yoğunluklarına göre belirlenebilmektedir. FTIR spektrumu, numunenin emilim yoğunluğunu ve frekansını temsil eden iki boyutlu bir grafik olarak elde edilmektedir.

Kızılötesi (IR) bölge üç alt bölgeye ayrılmaktadır: yakın IR (NIR, $\nu = 10.000\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$), orta IR (MIR, $\nu = 4.000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) ve uzak IR (FIR, $\nu = 200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$). Tüm bileşikler, IR spektral bölgesinde kendilerine özgü karakteristik absorpsiyon veya emisyon özellikleri sergilemektedir. Bu nedenle, FTIR spektroskopisi hem kantitatif hem de kalitatif analizlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, PVDF-HFP polimeri ile PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerin FTIR spektrumları, $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte ve toplam dört taramanın ortalaması alınarak elde edilmiştir. Ölçümler, Shimadzu IRPrestige-21 model FTIR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.3.3. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, titreşimsel, rotasyonel ve diğer düşük frekanslı modların gözlemlenmesine olanak sağlayan bir tekniktir. Makromoleküllerin kristal yapısı ile polimerik malzemedeki yapısal değişimlerin belirlenmesinde kızılötesi spektroskopiyi tamamlayıcı bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, görünürden yakın morötesine kadar uzanan monokromatik bir lazer ışığının elastik olmayan saçılımı esasına dayanmaktadır. Lazer ışığı, moleküler titreşimler, fononlar veya diğer uyarımlar ile etkileşime girerek foton enerjisinde bir artış veya azalışa neden olmakta, bu da titreşim modları hakkında bilgi vermektedir.

Raman spektroskopisi, malzeme bilimi ve kimya alanında, moleküllerin kimyasal yapısının doğrudan tanımlanmasına ve yorumlanmasına olanak tanıyan karakteristik titreşim modları vermesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Tahribatsız oluşu,

mikroskopik ölçekte analiz yapabilme kapasitesi ve hem kimyasal analiz hem de görüntüleme karakterizasyonları için uygun olması, bu yöntemin en önemli avantajları arasında yer almaktadır. Ayrıca, minimum numune hazırlığı ile hızlı ve etkili veri elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Bu teknik, polimer karakterizasyonunda da yaygın olarak kullanılmakta ve fonksiyonel gruplar ile grup yapılarının belirlenmesi; makromolekül zincirlerinin konformasyonu ve yönelimi ile çevresel veya mekanik streslerin neden olduğu yapısal değişimlerin izlenmesi için değerli bilgiler sunmaktadır. Polimerlerin kristal yapısının incelenmesi, kristallerdeki intramoleküler kuvvetlerin anlaşılması ve bu kuvvetlerin kararlı polimer yapıları üzerindeki etkilerinin açıklanması açısından önem taşımaktadır. Raman bantlarının temel titreşim modlarına karşılık gelmesi sayesinde, polimerik malzemelerin kimyasal yapısıyla doğrudan ilişkilendirilmesi mümkün olmaktadır.

Buna ek olarak, moleküler yapı çevresindeki değişiklikler de Raman spektroskopisi aracılığıyla etkili bir biçimde analiz edilebilmektedir. Örneğin, PVDF esaslı malzemeler, hazırlama koşullarına bağlı olarak çeşitli moleküler ve kristal yapılarla sahip olabilmektedir. Bu nedenle, PVDF'nin farklı kristal fazlarını ve polimer zincir kusurlarının varlığını ayırt etmek için Raman spektroskopisi kullanılabilmektedir.

Polimerik membranların karakterizasyonunda Raman spektrumları, (i) fonksiyonel gruplar arasındaki moleküller arası ve molekül içi etkileşimler, (ii) makromoleküllerin kristal yapısı, (iii) film oluşumu sırasında yapısal değişimler, (iv) ısıtma işlemi etkisiyle meydana gelen değişiklikler ve (v) kompozit ya da kaplanmış membranların arayüzey özellikleri hakkında hem nitel hem de nicel bilgi sağlamaktadır. Ayrıca bu titreşimsel teknik, özellikle asimetrik polimerik membranlarda karşılaşılan kalitatif ve kantitatif analiz problemlerinin çözümünde güvenilir bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Raman spektroskopisi, bir polimer matrisine dahil edilen inorganik partiküllerin bileşimini ve dağılımını belirlemek amacıyla da kullanılmaktadır.

Tez çalışmaları kapsamında, modifiye edilmiş fonksiyonel grupların Raman analizleri Kaiser Optical Systems RXN-1-785 nm cihazı kullanılarak 0–3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

6.3.4. Reolojik analiz

Yazdırılabilir kompozit polimer elektrolitlerin üretiminde, reolojik özellikler mürekkebin baskı kalitesi ve uygulanabilirliği açısından kritik bir rol oynamaktadır. Serigrafi ile elektrolit mürekkeplerinin basılabilirliğini en üst düzeye çıkarmak için, seçilen baskı parametrelerinin mürekkebin viskoelastik davranışlarını dikkate alması gerekmektedir. Bu bağlamda reoloji, malzemelerin akış ve deformasyon davranışlarını inceleyen bilim dalı olarak, elektrolit performans değerlendirmesinde önemli bir karakterizasyon yöntemidir. Reolojik analizlerde, belirli bir zaman boyunca bir malzemeye kontrollü gerilim veya deformasyon uygulanır ve oluşan kuvvet tepkisi ölçülerek malzemenin viskozite, modül, akma gerilimi gibi özellikleri belirlenmektedir. Bu parametreler, mürekkebin baskı sürecinde düzgün yayılması, baskı sonrası ise yapısal bütünlüğünü koruması açısından önemlidir.

Mürekkebin işleme sırasında deformasyona karşı gösterdiği yapısal geri kazanım kabiliyetini değerlendirmek amacıyla, Üç Aralıklı Tiksotropi Testi (3-Interval Thixotropy Test, 3ITT) uygulanmıştır. Bu test üç aşamadan oluşmaktadır. İlk aralıkta, malzemenin dinlenme halindeki reolojik özellikleri düşük kayma hızı altında ölçülür. İkinci aralıkta mürekkep, yüksek gerilim koşullarında deformasyona maruz bırakılarak baskı süreci simüle edilir. Son olarak üçüncü aralıkta, malzemenin yeniden düşük deformasyon koşullarına geçerek yapısal geri kazanım davranışı incelenir. Eğer malzeme bu üçlü döngü sonunda ilk koşullardaki yapısını büyük ölçüde geri kazanabiliyorsa, bu durum mürekkebin işlemeye ve baskı sonrası uygulamalara uygun olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, 3ITT testi, yazdırılabilir elektrolitlerin işlenebilirliğini ve reolojik stabilitesini değerlendirmede etkili bir araçtır.

Reolojik karakterizasyon çalışmaları, Physica MCR-302 (Anton Paar) model reometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 25 °C sabit sıcaklıkta ve 22 mm çapındaki paralel plaka geometrisiyle yapılmıştır. Kayma geometrisine bağlı olarak numune yükleme sırasında oluşabilecek mekanik geçmiş etkisini ortadan kaldırmak amacıyla, her numune ölçüm öncesinde $0,5 \text{ s}^{-1}$ sabit kayma hızı altında 60 saniyelik bir ön kayma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında numuneler, sistemin dengelenmesi için 120 saniye süreyle bekletilmiştir. Reolojik ölçümler kapsamında, numunelerin viskoelastik davranışını belirlemek üzere, 1 Hz frekans ve %0,1 gerilim altında küçük genlikli salınımlı kayma testleri uygulanmıştır. Bu sayede, hem elastik (G') hem de viskoz (G'') modüller belirlenmiştir. Ayrıca, numunelerin akış davranışını

değerlendirmek amacıyla, kayma hızına bağlı viskozite ölçümü, logaritmik dağılımla $0,1 \text{ s}^{-1}$ ile 100 s^{-1} arasında değişen sabit kayma hızları altında gerçekleştirilmiş ve toplamda 100 saniyelik bir ölçüm süresi uygulanmıştır.

6.4. Serigrafi Yöntemiyle Elektrolit Mürekkeplerinin Uygulanması ve Elektrokimyasal Test Hücresi Hazırlama

Bu tez çalışmasında, hazırlanan elektrolitlerin yüzey üzerine kontrollü kalınlıkta, homojen şekilde uygulanabilmesi amacıyla serigrafi baskı kullanılmıştır. Bu teknik, yüksek viskoziteli çözeltilerin belirli bir geometri ve kalınlıkta yüzeye uygulanmasına olanak sağlayarak, elektrolit tabakasının morfolojik ve yapısal bütünlüğünün korunmasını mümkün kılmıştır. Baskı işlemleri sırasında $68 \mu\text{m}$ açıklığa sahip 90/230-40 PW özelliklerinde ipek mesh kullanılmıştır ve elektrolit mürekkepleri önceden hazırlanmış katot yüzeyine manuel olarak uygulanmıştır.

Katot aktif malzemesi olarak NMC811 kullanılmıştır. Katot bulamacı, ağırlıkça %80 aktif madde, %10 iletken karbon (Super P) ve %10 PVDF içerecek şekilde hazırlanmıştır. Bağlayıcı olarak kullanılan PVDF, NMP çözücüsü içerisinde çözündürülmüştür.

Katot yüzeyine serigrafi yöntemiyle uygulanan polimer elektrolitlerin elektrokimyasal performansını değerlendirmek amacıyla CR2032 tipi yarım hücreler yapılandırılmıştır. Hücre montajı, argon atmosferi altında çalışan bir glovebox (Mbraun, H_2O ve $\text{O}_2 < 0,5 \text{ ppm}$) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak Li çip kullanılmıştır.

6.5. Elektrokimyasal Testler

Bu tez çalışması kapsamında, sentezlenen polimer elektrolitlerin elektrokimyasal performansını değerlendirmek amacıyla çeşitli testler gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile iyonik iletkenlik değerleri belirlenmiş, doğrusal tarama voltametrisi aracılığıyla elektrolitlerin elektrokimyasal stabilite penceresi incelenmiştir. Kronoamperometri yöntemi ile lityum iyonu transfer sayısı hesaplanmış ve galvanostatik çevrim testleri ile şarj-deşarj profilleri elde edilerek elektrolitlerin döngü performansları değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler, geliştirilen elektrolitlerin enerji depolama sistemleri için uygunluğunu değerlendirmede temel oluşturmuştur.

6.5.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

EIS, enerji dönüşüm ve depolama sistemlerinde yaygın olarak kullanılan, elektrokimyasal sistemlerin kinetik ve mekanik özelliklerine dair kapsamlı veriler sunan tahribatsız bir analiz yöntemidir. Hem toplu faz hem de arayüzey süreçlerine karşı duyarlılığı sayesinde özellikle pil gibi çok bileşenli yapıların incelenmesinde etkin bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bir elektrokimyasal hücreye küçük genlikli sinüzoidal bir alternatif akım (AC) uygulanması ve buna karşılık oluşan akım tepkisinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntem, sistemin frekans temelli tepkilerini analiz ederek hem elektrot hem de elektrolit arayüzeylerine ilişkin önemli bilgilerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Kısa süreli ölçümlerle sistemin bütünlüğünü koruyarak bilgi sağlaması, EIS'i diğer tekniklerden ayıran önemli bir avantajdır. Elektriksel, elektrokimyasal ve fiziksel süreçleri birbirinden ayırt edebilme yeteneği, EIS'in bilgi derinliğini artırmakta ve bu yönüyle polimer elektrolitlerin iyonik iletkenlik, arayüzey stabilitesi ve genel elektrokimyasal performanslarının değerlendirilmesinde kritik bir rol üstlenmektedir.

6.5.1.1. İyonik iletkenliğin hesaplanması

EIS ölçümleri genellikle, empedans verileri ile incelenen sistemde gerçekleşen fiziksel süreçleri temsil eden eşdeğer devre modelleri veya grafiksel analiz yöntemleri aracılığıyla yorumlanmaktadır. En sık başvurulanan grafiksel analiz yöntemi, basitliği ve görsel açıdan anlaşılabilirliği nedeniyle Nyquist diyagramı olarak öne çıkmaktadır. Nyquist diyagramı, empedansın gerçek kısmı (Z' veya Z_{Re}) x eksenine, sanal kısmının negatif değeri ($-Z''$ veya $-Z_{Im}$) ise y eksenine yerleştirilerek oluşturulmaktadır. Bu diyagramdan, yüksek frekans bölgesindeki kesişim noktasında elde edilen direnç değeri kullanılarak, iyonik iletkenlik hesaplanmaktadır.

Empedans spektroskopisi ölçümleri, Gamry Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler, 25 °C sabit sıcaklıkta, simetrik hücre konfigürasyonunda yürütülmüştür. Elektrolitler, iki paslanmaz çelik (SS) elektrot arasına yerleştirilerek simetrik hücreler oluşturulmuş ve bu yapı üzerinden test edilmiştir (SS, çap = 15.8 mm; hücre konfigürasyonu: SS|PE|SS). Ölçümler, 10 mV potansiyel genliği ve 1000 kHz ile 0.1 Hz arasında değişen frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda iyonik iletkenlik, aşağıda verilen denklem 6.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{S} \quad (6.3)$$

Burada σ iyonik iletkenlik (S/cm), d elektrolit kalınlığı (cm), R direnç (ohm) ve S elektrolit ile temas eden elektrotların yüzey alanıdır (cm²).

6.5.2. Doğrusal tarama voltametri (LSV)

Elektrokimyasal kararlılık penceresi (ESW), bir elektrolitin oksidasyon ve redüksiyon tepkimelerine karşı gösterdiği direnç sınırını ifade etmektedir ve bu özellik, enerji depolama sistemlerinde güvenilirlik ve performans açısından temel bir kriterdir. Polimer elektrolitlerin ESW'si LSV kullanılarak belirlenmiştir.

Hızlı ve güvenilir bir karakterizasyon tekniği olarak bilinen LSV, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyelin zamanla doğrusal olarak taranması esasına dayanan temel bir voltammetrik yöntemdir. Bu süreçte, çalışma elektrodu üzerinde meydana gelen akım, uygulanan potansiyelin zamana göre değişim hızı olan tarama hızı (V/s) cinsinden kaydedilmektedir. LSV ölçümlerinin tipik bir çıktısı, akımın potansiyele karşı grafiğidir. Potansiyel belirli bir değere ulaştığında sistemde yer alan türlerin oksidasyon veya indirgenmesi başlar ve bu durum, akımda gözlemlenebilen bir tepe sinyaliyle kendini göstermektedir. Bu sayede, sistemde gerçekleşen redoks süreçleri hakkında hem nitel hem de nicel bilgiler elde edilebilmektedir.

LSV yöntemi, polimer elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresini değerlendirmek amacıyla sıklıkla inert ve engelleyici özellikteki elektrotlarla uygulanmaktadır. Bu tür çalışmalarda, pil ortamını taklit edebilmek amacıyla genellikle paslanmaz çelik veya platin gibi kimyasal olarak tepkimeye girmeyen metallerden oluşan simetrik hücre konfigürasyonları tercih edilmektedir. Bu elektrotlar, elektrolit ile doğrudan reaksiyona girmedikleri için engelleyici (bloking) elektrot olarak tanımlanmaktadır ve test süresince elektrokimyasal olarak inaktif kabul edilir. Böylece, elde edilen akım sinyali yalnızca elektrolitin ayrışma davranışını yansıtır ve elektrot yüzeyinden kaynaklı etkileşimler ölçüm sonuçlarını etkilemez.

LSV ölçümleri, Gamry Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat cihazı kullanılarak, 25 °C sabit sıcaklıkta, 10 mV/s tarama hızıyla ve 0 ile 6.0 V arasındaki potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal kararlılık penceresinin belirlenmesi amacıyla, polimer elektrolitler iki paslanmaz çelik (SS) arasına yerleştirilerek simetrik hücre konfigürasyonu (SS|PE|SS) oluşturulmuştur. Bu hücrelerde kullanılan

paslanmaz çelikler (ap = 15.8 mm), inert özellikleri sayesinde engelleyici (blocking) elektrot olarak görev yapmış ve elektrolit ile doğrudan reaksiyona girmeden sistemin kararlılık sınırlarının belirlenmesine olanak sağlamıştır.

6.5.3. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri, sabit bir potansiyel adımı altında zamanla değişen akım tepkisini izlemeye dayalı, elektrokimyasal sistemlerin kinetik ve taşınım özelliklerini değerlendirmede yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, özellikle iyon taşınımı ve difüzyon süreçlerinin anlaşılmasında değerli veriler sunmaktadır. Potansiyelin uygulanmasıyla başlayan redoks sürecine eşlik eden difüzyon kontrollü taşınım, akımın zamanla sistematik olarak azalmasına neden olmaktadır. Bu davranışın analiz edilmesiyle, elektrolit sisteminin iyon iletimiyle ilgili önemli parametreleri elde edilebilmektedir.

6.5.3.1. Lityum aktarım sayısının (t_{Li^+}) hesaplanması

Lityum iyonu aktarım sayısının belirlenmesinde, kronoamperometri tekniği ile elektrokimyasal empedans spektroskopisinin birlikte uygulandığı yöntemler literatürde yaygın olarak kabul görmektedir. Bu bağlamda, Bruce-Vincent yöntemi olarak bilinen ve DC polarizasyon ile AC empedans ölçümlerinin bir arada kullanıldığı yaklaşım ne çıkmaktadır. Uygulamada, lityum elektrotlu simetrik hücreye düşük genlikli bir potansiyel uygulanarak sistem polarize edilir; bu sırada elde edilen akım-zaman davranışı kronoamperometri yöntemiyle kaydedilir. Aynı sistemde polarizasyondan önce ve sonra alınan empedans spektrumları yardımıyla arayüzey dirençleri belirlenir. Potansiyel uygulaması, elektrolit içerisinde bir konsantrasyon gradyanının oluşmasına neden olur ve bu durum, sabit durum akımına ulaşıldığında transfer sayısının hesaplanmasına olanak tanır. Bu yöntemde, potansiyostatik kontrol altında redoks reaksiyonu içermeyen bir başlangıç potansiyelinden iyon taşınımını başlatan bir değere geçilerek, sistemin iyonik taşıma özellikleri değerlendirilir. Söz konusu yaklaşım, polimer elektrolit sistemlerinin iyonik katkısını doğru ve güvenilir biçimde ortaya koymak açısından oldukça etkilidir. Lityum aktarım sayısı teorik olarak 0 ile 1 arasında bir değer almaktadır.

Bu tez çalışmasında, polimer elektrolitlerin lityum aktarım sayısı, simetrik Li|PE|Li hücrelerinde DC polarizasyon yöntemiyle değerlendirilmiş; polarizasyondan önce ve

sonra elde edilen EIS verileri kullanılarak, denklem 6.4 (Bruce–Vincent–Evans denklemi) aracılığıyla hesaplanmıştır.

$$t_{Li^+} = \frac{I_{ss}(V - I_0 R_0)}{I_0(V - I_{ss} R_s)} \quad (6.4)$$

Burada, I_0 ve I_{ss} , DC polarizasyon eğrisi üzerinde sırasıyla başlangıç ve kararlı durum akımlarını; R_0 ve R_s , EIS ölçümleriyle polarizasyondan önce ve sonra elde edilen ara yüzey dirençlerini; V ise hücre boyunca uygulanan potansiyeli ifade etmektedir. Polarizasyon voltajı 10 mV olarak sabitlenmiştir. Tüm ölçümler, Gamry Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat cihazı kullanılarak, 25 °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

6.5.4. Galvanostatik şarjdeşarj (GCD) testleri

Galvanostatik şarjdeşarj testleri, sabit akım şarjdeşarj yöntemine dayanan ve özellikle piller gibi enerji depolama sistemlerinin elektrokimyasal performansını değerlendirmede yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. GCD, bir malzemeyi/sistemi belirli potansiyel sınırları içerisinde şarj vedeşarj etmek için sabit pozitif ve negatif akımların uygulanması esasına dayanmaktadır. Genellikle birden fazla döngü boyunca tekrarlanan bu işlem, test edilen sistemin çevrim kararlılığı hakkında da bilgi sağlar. Elde edilen GCD eğrileri, kapasitif davranışın niteliğini değerlendirmek, sistemde geri döndürülemez Faradaik reaksiyonların varlığını tespit etmek ve özgül kapasitans, kapasite, enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu gibi temel performans parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, geliştirilen polimer elektrolitlerin elektrokimyasal performansları, GCD testleri ile detaylı şekilde incelenmiştir. Testler, NMC811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) katot malzemesi ve karşıt elektrot olarak lityum çip ile yarım hücre konfigürasyonunda, 2.8–4.2 V potansiyel aralığında sabit akım altında çevrimlendirilmiştir. Böylece elektrolitlerin çalışma aralığındaki kararlılığı, iyon iletim kapasitesi ve elektrot-elektrolit ara yüzey etkileşimi değerlendirilmiştir.

Kompozit polimer elektrolitin hız performansını incelemek amacıyla farklı akım oranlarında (C-rate) GCD testleri gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta 0.1C akım oranıyla başlanan testlerde sırasıyla 0.5C ve 1C değerlerinde ölçümler yapılmış; ardından tekrar 0.1C oranına dönülerek elektrolitlerin kararlılığı incelenmiştir. Özellikle yüksek C

oranlarında kapasite kaybı gözlenip gözlenmediği değerlendirilerek hız performansı hakkında bilgi edinilmiştir.

Elde edilen şarj/deşarj profilleri üzerinden kapasite tutma oranı ve kulombik verimlilik gibi temel performans parametreleri hesaplanmıştır. Kulombik verimlilik, sistemdeki tersinmez reaksiyonların varlığını ortaya koyarken; kapasite tutma oranı, çevrim dayanımı ve uzun vadeli stabilite hakkında bilgi sağlamıştır.

Tüm galvanostatik şarj/deşarj testleri, 25 °C sıcaklıkta MTI BST8 model pil test cihazı kullanılarak ve BTSDA3000 yazılım arayüzü üzerinden kontrol edilerek gerçekleştirilmiştir.



7. BÖLÜM: DENEYSEL SONUÇLAR

Tablo 7.1. Polimer elektrolit sistemlerine ait kodlama ve içerik bilgileri.

No	Elektrolit	İçerik
1	PVDF-HFP/DA	PVDF-HFP, DMAC, Aseton
2	PVDF-HFP/DA-S	PVDF-HFP, DMAC, Aseton, LiTFSI
3	PVDF-HFP/DA-ST	PVDF-HFP, DMAC, Aseton, LiTFSI, TEGDME
4	PVDF-HFP/DA-ST-MX5	PVDF-HFP, DMAC, Aseton, LiTFSI, TEGDME, MXene (%5)
5	PVDF-HFP/DA-ST-MX10	PVDF-HFP, DMAC, Aseton, LiTFSI, TEGDME, MXene (%10)
6	PVDF-HFP/DA-ST-MX15	PVDF-HFP, DMAC, Aseton, LiTFSI, TEGDME, MXene (%15)
7	PVDF-HFP/DA-ST-MX20	PVDF-HFP, DMAC, Aseton, LiTFSI, TEGDME, MXene (%20)
8	PVDF-HFP/DA-ST-MX25	PVDF-HFP, DMAC, Aseton, LiTFSI, TEGDME, MXene (%25)

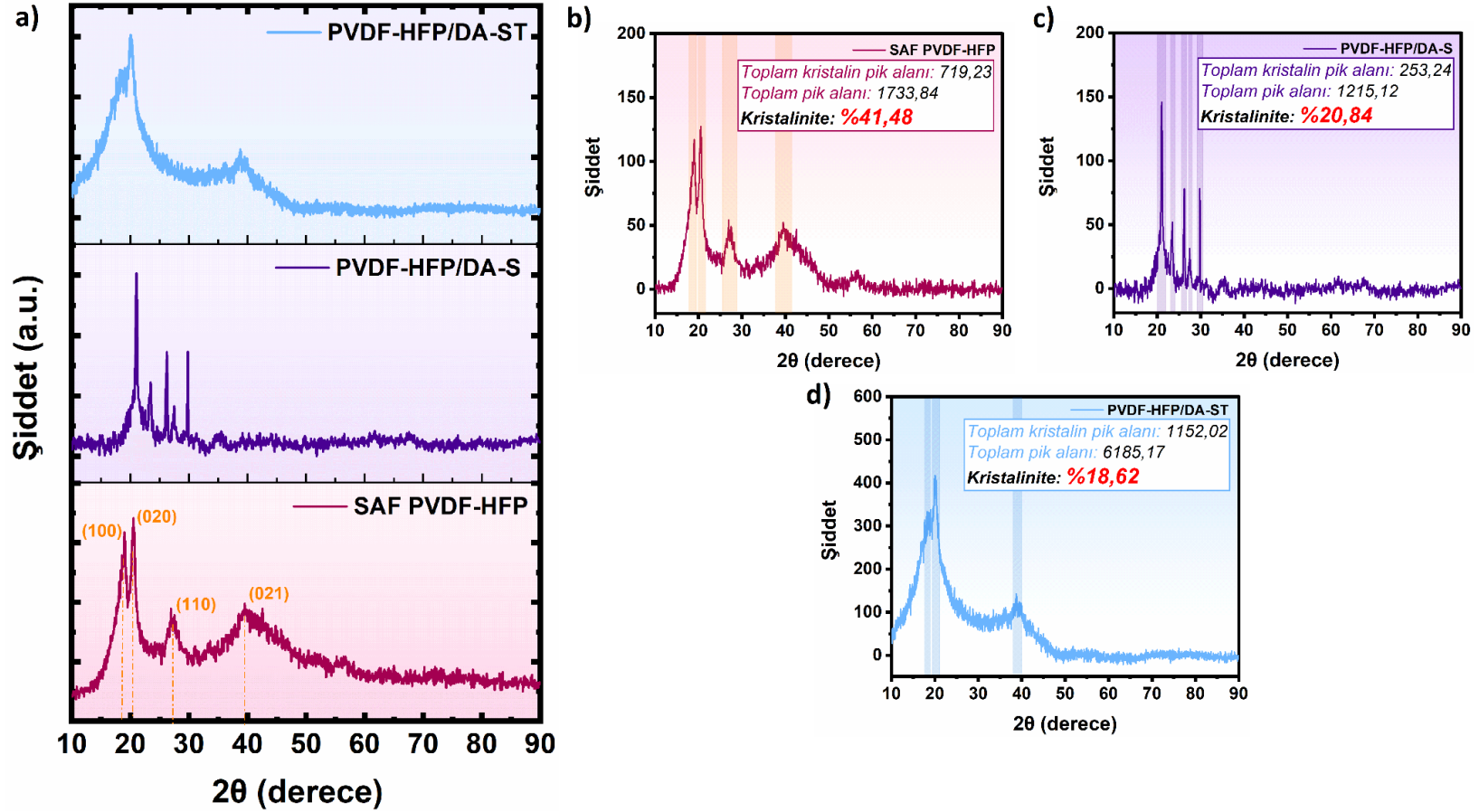
Tablo 7.1’de, bu tez çalışması kapsamında hazırlanmış farklı formülasyona sahip polimer elektrolit sistemlerine ait kodlama ve içerik bilgileri sunulmaktadır. Daha önce “Deneyisel Çalışmalar” başlığı altında ayrıntılı olarak açıklanan kodlama sistemine uygun şekilde, her bir elektrolit bileşimi özgün bir koda karşılık gelecek biçimde tanımlanmıştır. Kodlama yapısı hem çözücü, tuz ve plastikleştirici içeriğini hem de katkı malzemesi olarak ilave edilen MXene oranlarını yansıtacak şekilde yapılandırılmıştır. Deneyisel sonuçlar bu kodlamaya referansla verilmiş ve yorumlanmıştır.

7.1. Yapısal ve Kimyasal Karakterizasyonlar

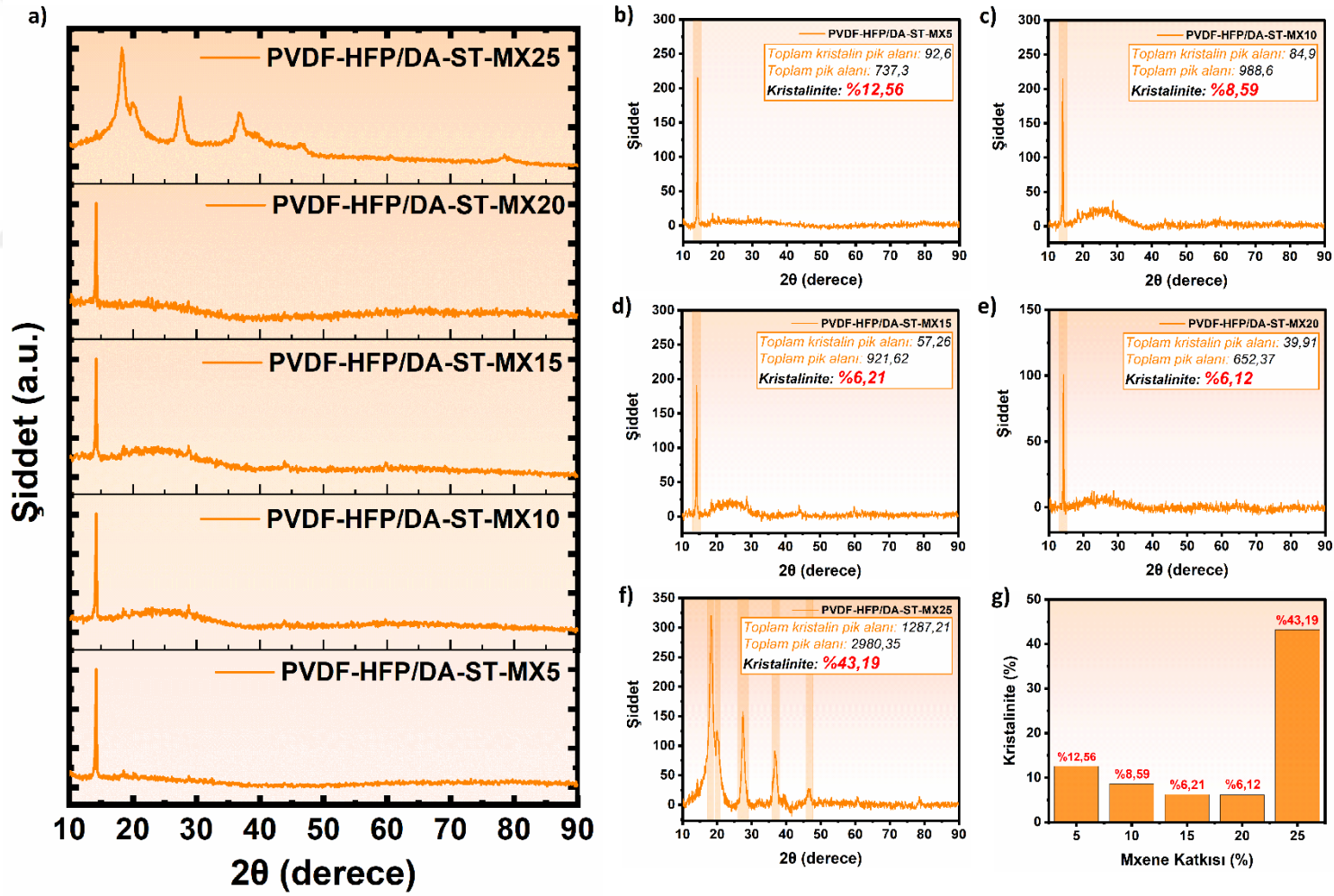
7.1.1. X-ışınları kırınım analizi (XRD)

Bu tez kapsamında, PVDF-HFP esaslı polimer elektrolit sistemlerinde katkı maddelerinin polimer matrisindeki kristalleşme davranışına etkilerini incelemek amacıyla XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, katkı ilavesinin kristal ve amorf faz dağılımı üzerindeki etkileri değerlendirilmiş ve kristalinite dereceleri OriginPro 2019b yazılımı kullanılarak sinyal işleme yöntemleri yardımıyla nicel olarak hesaplanmıştır [125]. Saf PVDF-HFP ve polimer elektrolitlerin XRD analiz sonuçları Şekil 7.1'de verilmiştir. Şekil 7.1a'da tüm numunelere ait karşılaştırmalı XRD desenleri sunulmakta olup, Şekil 7.1b, 7.1c ve 7.1d'de ise sırasıyla saf PVDF-HFP, PVDF-HFP/DA-S ve PVDF-HFP/DA-ST numunelerine ait kristalinite hesaplamaları gösterilmektedir.

Şekil 7.1a'dan görüleceği üzere, saf PVDF-HFP XRD desenlerinde 2θ değerleri yaklaşık olarak 18.8° , 20.6° , 26.6° ve 39.4° olan pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla α (100), $(\alpha + \beta)$ (020), $(\alpha + \gamma)$ (110) ve α (021) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir ve literatür ile uyumludur. Bu, kopolimerdeki PVDF birimlerinin kısmi kristalleşmesini doğrulamakta ve PVDF-HFP'nin yarı kristalin bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir [126, 127]. Sisteme LiTFSI tuzunun eklenmesiyle PVDF-HFP'nin karakteristik kırınım tepe noktalarının şiddetlerinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum, lityum tuzunun polimer zincirleri ile etkileşerek kristalin düzenin kısmen bozulmasına ve amorf faz oranının artmasına neden olduğunu göstermektedir [128]. Literatürde LiTFSI tuzunun kristalin karakterini ortaya koyan keskin ve yoğun kırınım pikleri rapor edilmiştir. Bu pikler sırasıyla $2\theta = 11.04^\circ$, 16.03° , 19.09° , 20.55° , 21.54° , 23.32° , 25.07° , 27.4° , 29.03° , 32.20° , 33.48° , 38.30° ve 44.54° konumlarında yer almakta ve (002), (011), (201), (111), (202), (013), (113), (212), (114), (015), (115), (116) ve (125) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir [129]. Ancak çalışılan sistemde LiTFSI tuzunun büyük çoğunluğunun çözünmesiyle bu kristalin tepelerin önemli bir kısmı kaybolmuş, yalnızca $2\theta = 23.32^\circ$, 25.07° ve 29.03° konumlarındaki bazı kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Bu piklerin varlığı, tuzun tam çözünemeyen kısmına ve matriste oluşan lokal kristalize olmuş LiTFSI kalıntılarına bağlanmaktadır. Şekil 7.1c'den görüleceği üzere, PVDF-HFP/DA-ST numunesine ait XRD deseninde, saf PVDF-HFP'ye kıyasla karakteristik kristalin tepe noktalarının belirgin şekilde bastırıldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 7.1. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerin XRD analizleri: (a) Numunelerin karşılaştırmalı XRD desenleri; (b-d) Saf PVDF-HFP, PVDF-HFP/DA-S ve PVDF-HFP/DA-ST numunelerine ait yüzde kristalinite hesaplamaları.



Şekil 7.2. MXene katkılı PVDF-HFP esaslı kompozit polimer elektrolitlerin XRD analizleri: (a) Numunelerin karşılaştırmalı XRD desenleri; (b-f) Farklı MXene oranlarına sahip numunelere ait yüzde kristalinite hesaplamaları; (g) Numunelerin kristalinite değerlerinin sütun grafiği.

Sisteme TEGDME eklenmesiyle birlikte polimer zincirleri arasındaki etkileşimlerin zayıfladığı, segmental hareketliliğin arttığı ve buna bağlı olarak amorf fazın baskın hale geldiği anlaşılmaktadır. Sisteme dahil edilen TEGDME, LiTFSI tuzunun polimer matrisi içinde daha homojen dağılmasına katkı sağlamış; bu durum, tuza ait belirgin kristalin piklerin gözlemlenmemesiyle desteklenmiştir. Bu bulgular, TEGDME'nin polimer zincirleri üzerindeki etkisiyle kristal düzenin bozulduğuna dair XRD temelli literatür bulgularını desteklemektedir.[91, 130].

OriginPro 2019b yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen sinyal işleme tekniği ile elde edilen verilere göre, Şekil 7.1b–d'de gösterilen kristalinite oranları sırasıyla saf PVDF-HFP, PVDF-HFP/DA-S ve PVDF-HFP/DA-ST numuneleri için %41,48, %20,84 ve %18,62 olarak hesaplanmıştır. Saf PVDF-HFP için hesaplanan %41,48'lik kristalinite değeri, literatürde bildirilen oran ile uyumludur [131]. Yüzde kristalinite hesaplamaları, sisteme eklenen LiTFSI ve TEGDME katkılarıyla birlikte PVDF-HFP'nin kristal fazının bastırıldığını ve buna bağlı olarak amorf yapının belirgin şekilde arttığını ortaya koymaktadır.

MXene katkılı kompozit polimer elektrolitlere ait XRD analiz sonuçları Şekil 7.2'de sunulmaktadır. Şekil 7.2a'da farklı MXene katkı oranlarına sahip numunelerin karşılaştırmalı XRD desenleri yer almakta; Şekil 7.2b–f'de ise ilgili numunelere ait kristalinite oranları detaylı olarak gösterilmektedir.

Şekil 7.2a incelendiğinde, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında MXene katkısı yapılan PVDF-HFP kompozitlerde XRD desenlerinin büyük oranda amorf karakterde olduğu ve kristalin piklerin bastırıldığı görülmektedir. Bu durum, PVDF-HFP zincirleri ile MXene yüzeyindeki fonksiyonel gruplar (–F, –OH, –O) arasında gerçekleşen zayıf asit-baz etkileşimlerinin, polimerin düzenli kristal yapılar oluşturmamasını engellemesiyle ilişkilendirilmektedir [104]. Ancak MXene katkı oranı %25'e çıkarıldığında, XRD deseninde belirgin kristalin piklerin yeniden ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu pikler, özellikle $2\theta \approx 18,36^\circ$, $27,4^\circ$ ve $36,64^\circ$ civarlarında belirginleşmekte olup, sırasıyla MXene-Ti₃C₂'nin (004), (006), ve (103) düzlemlerine karşılık gelmektedir [132, 133]. Bu durum, yüksek oranlı MXene katkısının kompozit içinde kristal yapı oluşumunu yeniden teşvik ettiğini göstermektedir.

MXene içeren kompozit polimer elektrolit numunelerine ait kristalinite oranları, Şekil 7.2b–f'de %5, %10, %15, %20 ve %25 katkı oranları için sırasıyla %12,56, %8,59,

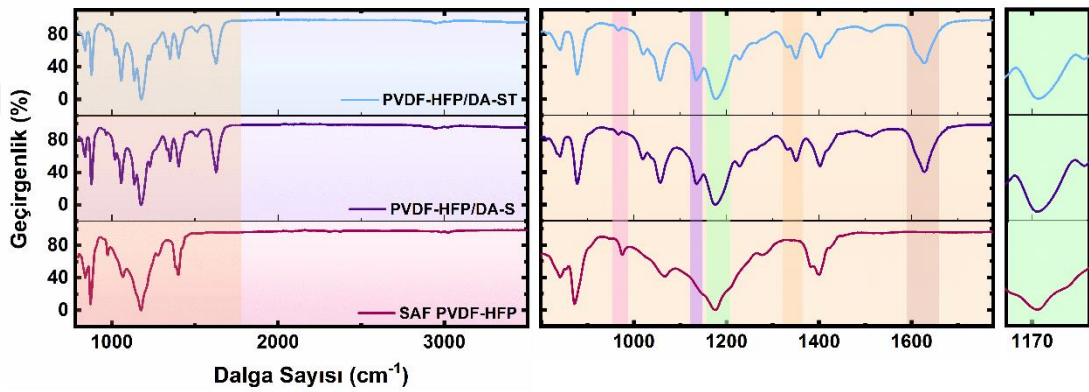
%6,21, %6,12 ve %43,19 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular, kompozit sistemde MXene oranının kritik bir eşik değere sahip olduğunu ve bu eşik değerin altında amorflik üzerinde olumlu bir etki gösterirken, eşik değerin aşılması durumunda kristallik oranında artışa neden olduğunu ortaya koymaktadır.

7.1.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Bu tez kapsamında FTIR, katkı maddelerinin PVDF-HFP polimer matrisi üzerindeki kimyasal etkilerini ve fonksiyonel grup etkileşimlerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.3, saf PVDF-HFP, PVDF-HFP/DA-S ve PVDF-HFP/DA-ST polimer elektrolitlerine ait FTIR spektrumlarını göstermektedir.

Saf PVDF-HFP örneğine ait FTIR spektrumunda, 838, 876, 975, 1067, 1176, 1276 ve 1402 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen absorpsiyon pikleri, bu kopolimere özgü karakteristik titreşim modlarını yansıtmaktadır [28]. Polimer PVDF-HFP'nin yarı kristalin bir polimer olduğu bilinmektedir, bu nedenle saf PVDF-HFP'nin FTIR spektrumları bazı kristalin (α -faz) ve amorf (β -faz) faz ile ilişkili tepeler içermektedir [134]. 838 cm^{-1} piki CH_2 salınımına ve CF_2 asimetrik gerilmenin karışık moduna atanırken 876 cm^{-1} 'deki pik ise sırasıyla ve birleşik CF_2 ve CC simetrik gerilme titreşimlerine atfedilmektedir. Bu pikler polimerin amorf fazı (β -fazı) ile ilgilidir [135]. 975 cm^{-1} ve 1067 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla C-F gerilmesini ve F-C-F simetrik gerilme titreşimini göstermektedir. Bu pikler polimerin kristalin fazından (α -fazı) kaynaklanmaktadır. CF_2 'nin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri 1176 ve 1276 cm^{-1} piklerinde mevcuttur. 1402 cm^{-1} 'deki pik, CH_2 titreşim absorpsiyon pikine atfedilmektedir [135, 136, 137]. FTIR analizleri, PVDF-HFP matrisine LiTFSI tuzu ilave edilmesinin ardından yapısal değişimlerin belirgin biçimde meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Özellikle 975 cm^{-1} 'de yer alan karakteristik C-F gerilme titreşim bandının şiddetinde gözlenen azalma, PVDF-HFP'nin kristalin α -faz yapısının bozulduğuna işaret etmektedir [138]. LiTFSI'nin polimer yapıya dahil edilmesiyle birlikte, 1136, 1330 ve 1354 cm^{-1} civarında ortaya çıkan yeni absorpsiyon bantları, TFSI⁻ anyonlarının PVDF-HFP zinciriyle güçlü etkileşimler kurduğunu göstermektedir [139]. Özellikle 1300–1360 cm^{-1} aralığında belirginleşen iki karakteristik pikten 1333 cm^{-1} 'deki, C–SO₂–N bağ grubuna; 1353 cm^{-1} 'deki ise SO₂ gruplarının asimetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, 1136 cm^{-1} civarındaki absorpsiyon bandı da C–SO₂–N grubunun alternatif bir titreşim modunu temsil etmektedir [28]. Ek olarak, 1627 cm^{-1} 'de gözlemlenen yeni bir pik, C–

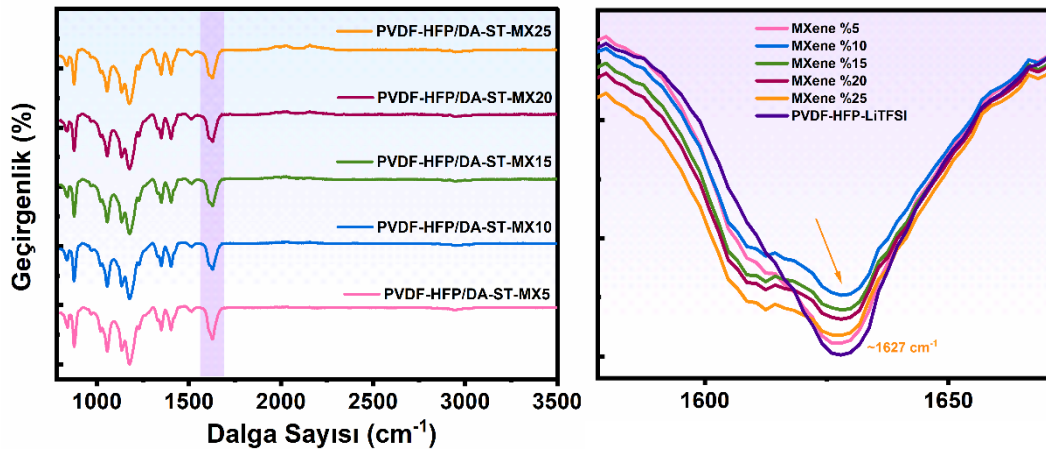
H ve C–F grupları arasındaki etkileşimlere atfedilmekte olup, tuz katkısı sonrasında oluşan kompleks yapının bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir [140, 141]. TEGDME katkısının sisteme dahil edilmesiyle, FTIR spektrumunda PVDF-HFP'ye ait CF_2 simetrik gerilme titreşimine (1176 cm^{-1}) ve CH_2 salınım hareketine (1402 cm^{-1}) karşılık gelen bantların şiddetinde azalmaya neden olmaktadır. Bu azalma, polimer zincirleri arasındaki düzenli yapının bozulduğunu ve kristalin bölgelerin zayıfladığını göstermektedir. Bu durum, TEGDME'nin plastikleştirici etkisiyle polimer zincirlerinin daha serbest hareket etmesine olanak tanıdığına ve sistemin daha düzensiz, yani amorf bir yapıya geçiş yaptığını işaret etmektedir [142].



Şekil 7.3. Saf PVDF-HFP ve PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerin FTIR spektrumları.

Şekil 7.4, farklı oranlarda MXene katkısı içeren PVDF-HFP esaslı kompozit polimer elektrolitlerin FTIR spektrumlarını göstermektedir. MXene dolgu maddesi eklendikten sonra, kompozit polimer elektrolitlerin ve katkısız polimer elektrolitlerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, fonksiyonel gruplara ait absorpsiyon bölgelerinde belirgin bir farklılık gözlemlenmemiş; bantların şiddet ve şekil bakımından büyük ölçüde benzer kaldığı görülmüştür. Bu durum, PVDF-HFP zincirleri ile MXene yüzeyi arasında meydana gelen etkileşimlerin büyük oranda fiziksel düzeyde ve sınırlı yüzey bölgelerinde gerçekleştiğini düşündürmektedir. Literatürde, kristal yapı düzenini bozarak amorf faz oluşumunu teşvik edebileceği ifade edilen etkileşimler arasında, özellikle PVDF-HFP'nin $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CF}_2$ grupları ile MXene'in $-\text{OH}$, $-\text{F}$ ve $=\text{O}$ fonksiyonel grupları arasında oluşabilecek zayıf H–F ve H–O tipi hidrojen bağları da yer almaktadır [97, 106, 143]. Bu hidrojen bağlarının, tüm polimer matrisi boyunca homojen dağılmaktan ziyade sadece MXene yüzeyine yakın bölgelerde lokal olarak meydana gelmesi muhtemeldir. Bu tür lokal etkileşimler, FTIR

analizinde makroskobik düzeyde algılanabilir düzeyde bir sinyal değişimine yol açmamış olabilir. Bununla beraber tuz katkısı sonrasında oluşan kompleksleşmiş yapıya işaret eden $\sim 1627 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki pik, FTIR analizlerinde %5 ve %10 MXene katkı oranlarında belirgin şekilde zayıflamıştır. Bu pikte oluşan şiddet azalması, katkı miktarına bağlı olarak sistemde yapısal bir değişikliğin meydana geldiğine işaret etmektedir. Bu durumun, TFSI⁻ anyonlarının MXene yüzeyindeki –OH ve –F gibi fonksiyonel gruplarla kurduğu çok sayıda Lewis asit–baz etkileşimi sonucunda, PVDF-HFP matrisiyle olan özgün etkileşimlerinin zayıflamasıyla ilişkili olabileceği değerlendirilmektedir [102]. Daha yüksek oranlardaki katkılarda ($\geq \%15$), bu etkileşim kısmen yeniden tanımlanmakta ve bandın şiddetinde artış gözlenmektedir. Bu durum, sistemin belirli bir MXene katkı oranında kritik bir yapısal geçişe uğradığını düşündürmektedir.



Şekil 7.4. MXene katkılı PVDF-HFP esaslı kompozit polimer elektrolitlerin FTIR spektrumları.

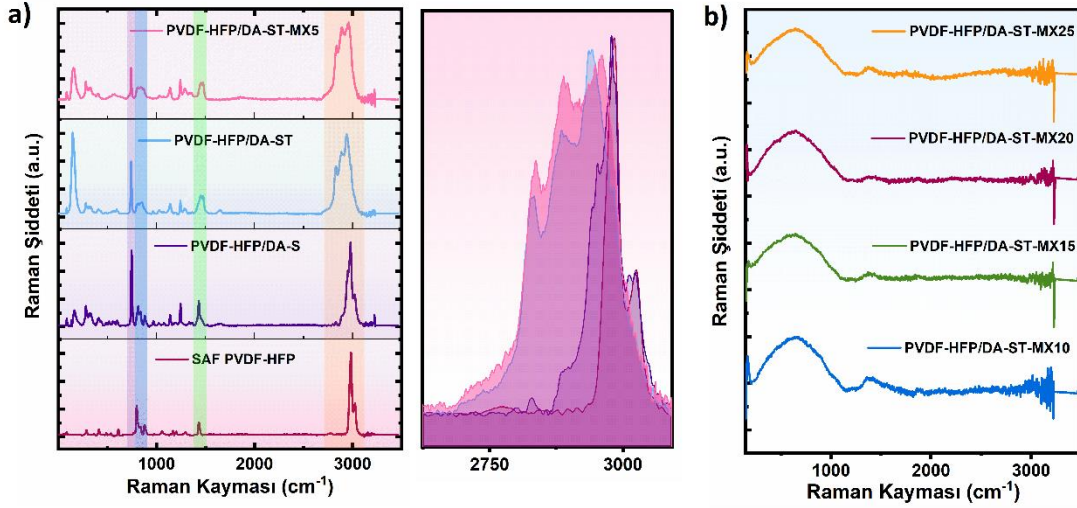
7.1.3. Raman spektroskopisi

Bu tez çalışmasında, katkı maddeleri ile polimer matrisi arasındaki etkileşimlerin belirlenmesinde FTIR analizini tamamlayıcı bir karakterizasyon yöntemi olarak Raman spektroskopisi kullanılmıştır. Şekil 7.5a, saf PVDF-HFP, PVDF-HFP/DA-S, PVDF-HFP/DA-ST polimer elektrolitlerine ve %5 MXene katkısı içeren PVDF-HFP/DA-ST-MX5 kompozit polimer elektrolitine ait Raman spektrumlarını göstermektedir. Şekil 7.5b ise farklı oranlarda MXene katkısı içeren kompozit polimer elektrolitlere ait spektrumları sunmaktadır.

Saf PVDF-HFP, yaklaşık 795 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ile CH_2 salınımı ve CF_2 gerilimi modlarının kombinasyonunu göstermektedir [144]. 873 cm^{-1} dalga

sayısındaki pik ise C–C–C iskelet bağı ile C–C simetrik gerilme modlarının birleşimine karşılık gelmektedir [145]. Bu pikler, PVDF-HFP'nin α -fazına özgü karakteristik titreşim modlarını yansıtmaktadır [144, 146]. Bununla beraber sırasıyla 836 cm^{-1} ve 2985 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen, CH_2 salınım ve CH_2 simetrik gerilme modlarına atfedilen karakteristik Raman pikleri β -fazı ile ilişkilendirilmektedir [144, 147]. 1436 cm^{-1} civarındaki pik, PVDF'nin her üç fazında da bulunan ancak esas olarak β - ve γ -fazlarında bulunan CH_2 bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [147, 148]. Raman spektrumunda, sisteme tuz katkısı yapılmasının ardından 745 cm^{-1} dalga sayısında yeni bir pik gözlemlenmiştir. Bu bant, TFSI anyonunun genleşme-büzülme moduyla ilişkilendirilmekte olup, özellikle iyon-iyon etkileşimlerine ve konformasyonel değişikliklere karşı yüksek duyarlılık göstermektedir. Literatürde bu pik, polimer matris ile iyonik bileşenler arasındaki etkileşimlerin bir göstergesi olarak değerlendirilmekte ve iyonik ortamda meydana gelen yapısal yeniden düzenlemelere işaret etmektedir [144, 149]. Bununla beraber LiTFSI eklendiğinde, daha önce gözlemlenen piklerin bazıları sönümlenir, böylece 795 cm^{-1} pik artık gözlemlenmez, bunun yerine 811 cm^{-1} ve 836 cm^{-1} 'de çift pik görülür. Bu durum, PVDF-HFP filminin kristal durumunun α -fazından β - (836 cm^{-1}) ve γ -fazı (811 cm^{-1}) karışımına değişmesiyle gözlemlenmektedir [141]. Sisteme dahil edilen diğer bileşenler ile Raman spektrumunda 836 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} ve 2985 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenen bantlarda belirgin yapısal değişiklikler meydana gelmiştir. 836 cm^{-1} ve 2985 cm^{-1} dalga sayılarındaki bantlar, polimer zincirlerinin tüm-trans konformasyonu ile ilişkilendirilmekte olup, bu düzenli yapının literatürde özellikle amorf bölgelerdeki şişmeye bağlı olarak gelişen iç gerilmeler sonucunda oluştuğu ve bu durumun β -faz oluşumunu teşvik ettiği belirtilmektedir [148, 150]. Tuz, TEGDME ve %5 MXene katkısıyla sistemde gözlemlenen bu bantlardaki değişimler, katkılarının polimer zincirleri üzerinde yarattığı yeniden düzenlenme etkisini ortaya koymaktadır. Özellikle 2985 cm^{-1} bandında gözlemlenen nispi yoğunluk artışı, bu katkılarının amorf faz üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu düşündürmekte ve katkılara bağlı olarak amorf faz oranında bir artış meydana geldiğine işaret etmektedir.

Şekil 7.5b incelendiğinde, farklı MXene oranlarına sahip kompozit polimer elektrolitlerine ait Raman spektrumlarında belirgin ve ayırt edilebilir karakteristik piklerin gözlemlenmediği dikkat çekmektedir. Spektrumlar, özellikle $1000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında yüksek şiddetli, sürekli ve dağınık bir sinyal zeminine sahiptir.



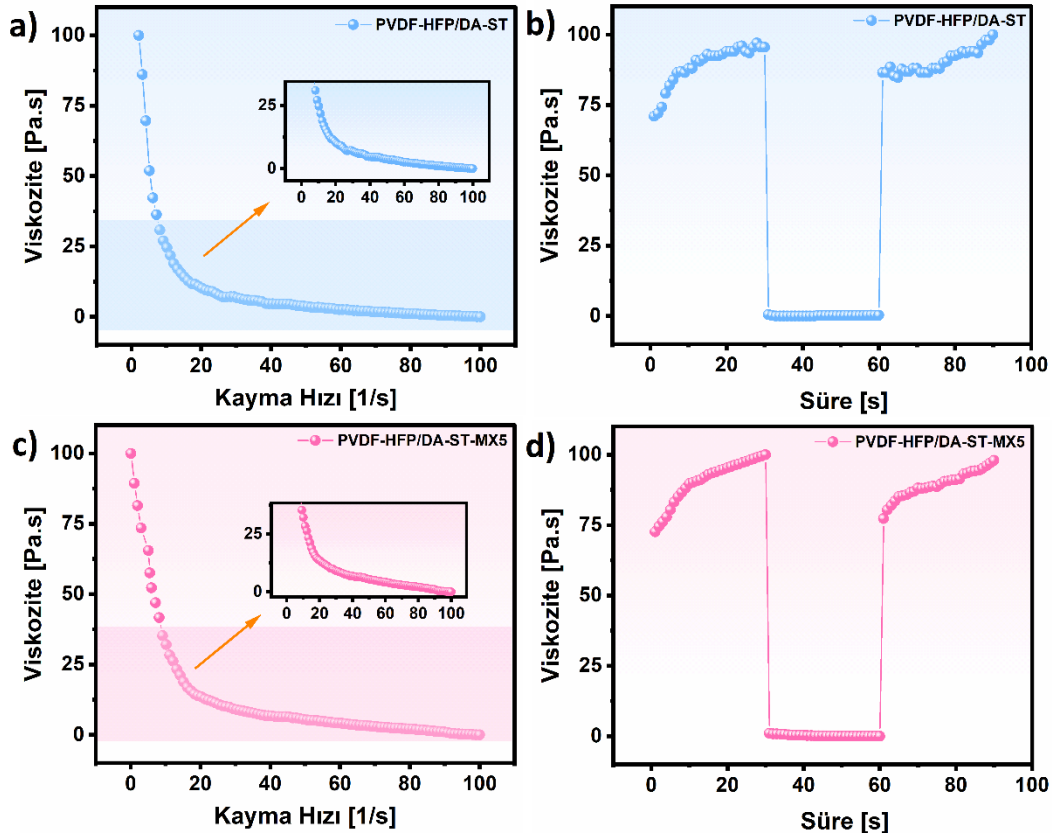
Şekil 7.5. (a) Saf PVDF-HFP, PVDF-HFP/DA-S, PVDF-HFP/DA-ST ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 polimer elektrolitlerinin; (b) Farklı MXene oranlarına sahip polimer elektrolitlerin Raman spektrumları.

Bu durum, Raman spektroskopisinin temel avantajı olan spesifik moleküler titreşim modlarının tanımlanmasını güçleştirmekte; dolayısıyla yapısal analiz açısından beklenen piklerin tayin edilmesini olanaksız kılmaktadır. Bunun nedeni, $Ti_3C_2T_x$ MXene'nin metalik yapısının, Raman spektrumunda fonon bantlarının üzerine binen elektronik Raman saçılması yoluyla geniş ve sürekli bir arka plan oluşturmasıdır. Bu arka planın, iletim bandındaki elektron–delik geçişlerinin Fermi seviyesi civarında fotonlarla esnek olmayan etkileşimi sonucu ortaya çıkan elektronik Raman saçılması (Electronic Raman Scattering, ERS) kaynaklı olduğu değerlendirilmektedir. Bu durum, klasik fonon modlarının net bir şekilde ayırt edilmesini zorlaştırmakta ve özellikle düşük frekans bölgelerinde piklerin bastırılmasına neden olmaktadır [151]. Bu sonuçlar doğrultusunda, %10 ve üzerindeki MXene katkı oranlarında elde edilen kompozit polimer elektrolitlerde, perkolasyon ağının oluşmuş olabileceği düşünülmektedir. Bu bağlamda, ilgili katkı düzeylerinde kritik dolgu konsantrasyonunun aşıldığı ve bu durumun yapıda sürekli iletken yolların oluşmasına neden olduğu değerlendirilmektedir.

7.1.4. Reolojik Analiz

Yazdırılabilir kompozit polimer elektrolitlerin geliştirilmesinde, reolojik karakterizasyon süreci, mürekkebin baskı koşullarına uyumu ve yapısal kararlılığı açısından temel bir belirleyicidir [108]. Bu tez çalışmasında, serigrafi yöntemiyle yazdırılabilirlik potansiyeli değerlendirilmek üzere PVDF-HFP/DA-ST ve %5 MXene

katkısı içeren PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitlerinin reolojik davranışları incelenmiştir. MXene ilavesinin serigrafiyle baskıya uygunluk üzerinde yapıcı ya da sınırlayıcı bir etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Bu kapsamda, kayma hızıyla değişen viskozite profili ve üç aralıklı tiksotropi (3ITT) testleri uygulanmış; katkılı yapının deformasyon altındaki akış karakteri ile yeniden yapılanma kabiliyeti, katkısız sistemle gösterdiği benzerlik açısından değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.6'da sunulmaktadır.



Şekil 7.6. PVDF-HFP/DA-ST ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 polimer elektrolitlerine ait reolojik analiz sonuçları: (a, c) Elektrolitlere ait kayma hızı ile değişen viskozite eğrileri; (b, d) Elektrolitlere uygulanan 3ITT testi.

Şekil 7.6a ve 7.6c'de sırasıyla PVDF-HFP/DA-ST ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitlerine ait kayma hızı ile değişen viskozite değerleri incelendiğinde, her iki sistemin de karakteristik kayma incelmeleri davranışı sergilediği gözlemlenmektedir. Bu durum, artan kayma gerilimiyle birlikte viskozitenin azalması şeklinde tanımlanır ve Newtonyen olmayan psödoplastik akış özelliklerine işaret etmektedir [121]. Literatürde de ideal serigrafi mürekkeplerinin bu tür bir davranış sergilemesi gerektiği belirtilmektedir. Psödoplastiklik, uygulanan kayma kuvveti altında mürekkebin elek

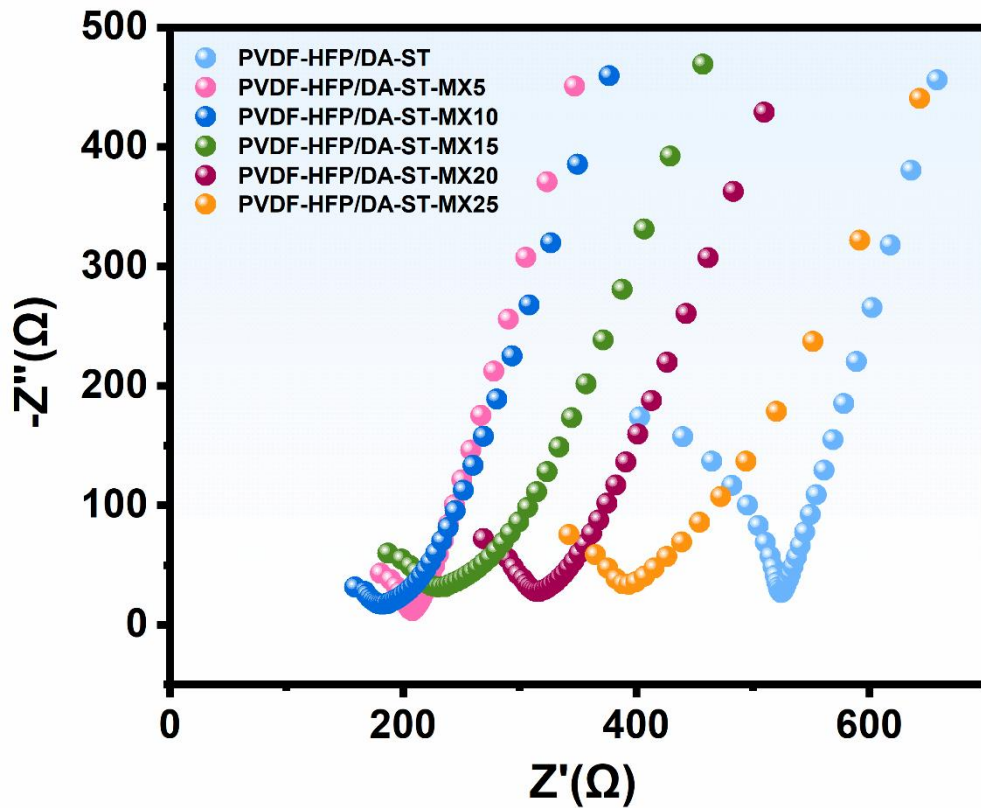
yapısından kolayca akmasını sağlarken; kayma ortadan kalktığında viskozitenin hızla toparlanarak yüzeyde yüksek çözünürlüklü ve düzgün bir film oluşturmaya olanak tanımaktadır [152].

Elektrolitlerin işlem sırasında maruz kaldığı mekanik deformasyona karşı yapısal bütünlüğünü ne ölçüde yeniden kazanabildiğini değerlendirmek amacıyla, numunelere serigrafi baskı koşullarını taklit eden 3ITT test prosedürü uygulanmıştır [153]. Şekil 7.6b ve 7.6d’de sırasıyla PVDF-HFP/DA-ST ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 polimer elektrolitlerine ait 3ITT test sonuçlarını gösteren eğriler sunulmaktadır. Baskı süreci için bu test üç aşamaya ayrılmıştır. İlk aşama, $0,1 \text{ s}^{-1}$ sabit kayma hızıyla 30 saniye boyunca gerçekleştirilmiş ve baskı öncesinde elektrolitin bekleme koşullarında, hareketsiz durumda maruz kaldığı düşük kayma kuvveti ortamı simüle edilmiştir. Bu adım, başlangıç viskozitesinin belirlenmesi açısından önem taşımaktadır. İkinci aşamada, baskı işlemi sırasında elektrolit mürekkebinin maruz kaldığı yüksek deformasyon koşulları taklit edilmiştir. Bu amaçla numuneler, 30 saniye boyunca 100 s^{-1} ’lik yüksek kayma hızına tabi tutulmuştur. Üçüncü aşamada ise, sistemin yapısal toparlanma yeteneğini gözlemlemek amacıyla yeniden $0,1 \text{ s}^{-1}$ ’lik kayma hızı uygulanarak 30 saniyelik bir izleme süreci gerçekleştirilmiştir [154, 155]. Polimer elektrolit mürekkeplerin 3ITT testleriyle elde edilen reolojik davranışları değerlendirildiğinde, düşük kayma hızından yüksek kayma hızına ani geçiş esnasında her iki numuneninde belirgin bir kayma incelmesi davranışı sergilediği ve ardından viskozite değerlerini yeniden kazanarak yapısal toparlanma gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu özellik, baskı süreci boyunca mürekkebin geçici olarak akışkan hale gelip elek üzerinden rahatlıkla geçmesini, ardından ise viskozitesini hızla toparlayarak baskı deseninin bütünlüğünü korumasını mümkün kılmaktadır [155]. Elde edilen veriler, elektrolit mürekkeplerinin serigrafi baskıya uygun reolojik karakterde üretildiklerini doğrular niteliktedir. Bununla beraber PVDF-HFP/DA-ST ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 numuneleri karşılaştırıldığında, her iki sistemin de benzer reolojik davranışlar gösterdiği, MXene katkısının, polimer elektrolitin yazdırılabilirlik özellikleri üzerinde herhangi bir sınırlayıcı etki oluşturmadığı anlaşılmaktadır. Hatta MXene katkılı numunenin, baskı sonrası süreçte daha hızlı bir viskozite geri kazanımı göstererek daha dengeli bir profil sunduğu ve bu bağlamda serigrafi baskı süreci açısından potansiyel bir avantaj sağladığı söylenebilmektedir.

7.2. Elektrokimyasal Testler

7.2.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Bu tez çalışmasında üretilen elektrolitlerin elektrokimyasal testleri kapsamında, empedans ölçümleri oda sıcaklığında paslanmaz çelik kullanılarak simetrik hücre konfigürasyonunda (SS|PE|SS) 10 mV potansiyel genliği ve 1000 kHz ile 0.1 Hz arasında değişen frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen Nyquist diyagramları üzerinden elektrolitlere ait direnç değerleri belirlenmiş ve bu değerler kullanılarak, denklem 6.3 ile iyonik iletkenlikler hesaplanmıştır. Şekil 7.7, PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlere ait Nyquist diyagramlarını sunmaktadır.



Şekil 7.7. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlere ait Nyquist diyagramları.

Şekil 7.7 incelendiğinde, tüm grafiklerde yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire ve ardından düşük frekans bölgesinde eğimli bir doğru gözlemlenmektedir. Yüksek frekans bölgesi, hareketli iyonların ve hareketsiz polimer zincirlerinin birleşik davranışına atfedilmektedir; bu durum, yığın direnci ile kapasitansın paralel birleşimine eşdeğerdir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen eğimli doğru ise, iyonların difüzyonunu temsil eden Warburg empedansı ile ilişkilidir. Bu davranış, özellikle elektrot-elektrolit arayüzünde meydana gelen iyon taşınımı ve ara yüzey

homojensizliklerinden kaynaklanmaktadır. Nyquist diyagramında yarım dairenin düşük frekans ucunda, gerçek eksenle kesiştiği nokta, polimer elektrolitlerin yığın direncini (R_b :bulk resistance) vermektedir [156, 157, 158].

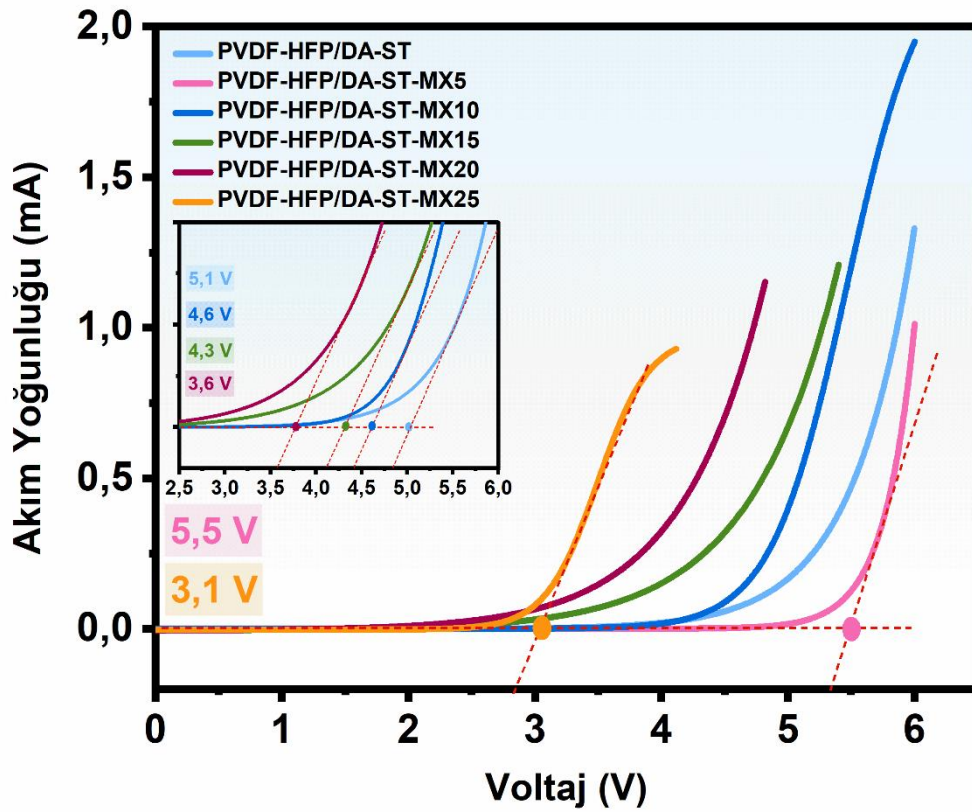
Tablo 7.2. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri.

Elektrolit	İyonik İletkenlik (S/cm)
PVDF-HFP/DA-ST	$1,81 \times 10^{-4}$
PVDF-HFP/DA-ST-MX5	$7,97 \times 10^{-4}$
PVDF-HFP/DA-ST-MX10	$1,23 \times 10^{-3}$
PVDF-HFP/DA-ST-MX15	$5,66 \times 10^{-4}$
PVDF-HFP/DA-ST-MX20	$4,79 \times 10^{-4}$
PVDF-HFP/DA-ST-MX25	$4,55 \times 10^{-4}$

MXene katkısının varlığı, katkısız sisteme kıyasla polimer elektrolitlerin yığın direncini (R_b) belirgin şekilde düşürmüştür. Özellikle %5 ve %10 oranında MXene içeren elektrolitlerde, katkısız yapıya göre yığın direncinde (R_b) gözle görülür bir azalma meydana gelmiştir. Ancak dolgu maddesi oranı %10'un üzerine çıktığında, yığın direncinde yeniden artış gözlemlenmektedir. Eğrilerden hesaplanan iyonik iletkenlik değerleri Tablo 7.2'de sunulmaktadır. MXene katkısı ile iyonik iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Bu artış, bir yandan MXene'nin polimer matrisin amorflik derecesini artırarak segmental hareketliliği kolaylaştırması ve iyon taşınımını desteklemesiyle; diğer yandan da LiTFSI tuzunun TFSI⁻ anyonu ile MXene yüzeyindeki -OH ve -F gibi fonksiyonel gruplar arasında oluşan Lewis asit-baz etkileşimleri sayesinde lityum iyonlarının serbestleşmesinin kolaylaşmasıyla ilişkilendirilebilir. Bu etkileşimler, polimer elektrolit içerisinde iyonların daha verimli ve hızlı hareket etmesini sağlayarak genel iletkenliği artırmaktadır [102, 106]. Elde edilen elektrolitler arasında en yüksek iyonik iletkenlik, sırasıyla $7,97 \times 10^{-4}$ S/cm ve $1,23 \times 10^{-3}$ S/cm ile PVDF-HFP/DA-ST-MX5 ve PVDF-HFP/DA-ST-MX10

numunelerinde elde edilmiştir. Dolgu maddesi oranının %10'un üzerine çıkmasıyla birlikte iyonik iletkenlikte gözlemlenen azalma, kompozit polimer elektrolitindeki artan Mxene miktarının iyon çiftlerine ve iyon agregasyonuna yol açarak iyonik iletimi engellemesi ve amorf fazda segmental hareketliliği kısıtlamasıyla açıklanabilir [159]. Benzer şekilde, literatürde de belirli bir katkı oranına kadar artan dolgu miktarının iyonik iletkenliği artırdığı, ancak daha yüksek oranlarda iyon çiftleşmesi ve agregasyon gibi etkilerle bu iletkenliğin azaldığı çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir [159, 160].

7.2.2. Doğrusal tarama voltametri (LSV)



Şekil 7.8. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlere ait LSV eğrileri.

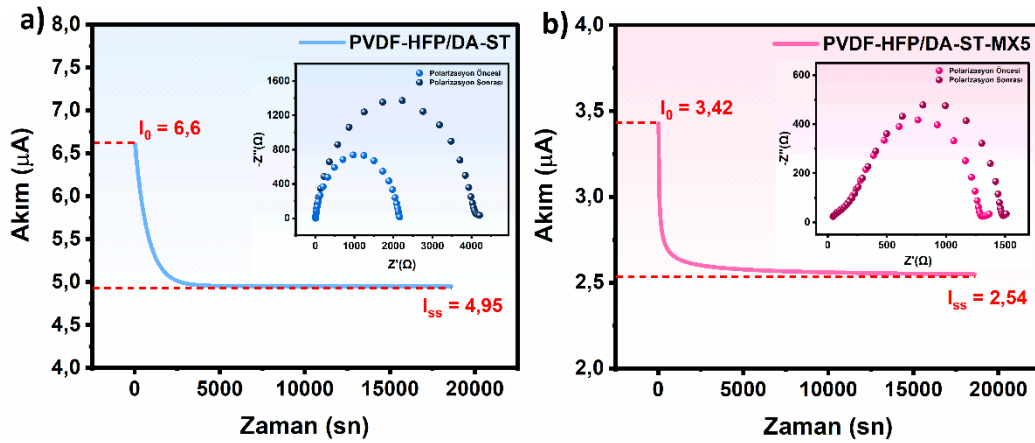
Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresi, özellikle yüksek voltajlı enerji depolama sistemlerinin performansı ve güvenliği açısından belirleyici bir parametredir. Bu pencere, elektrolitin uygulanan potansiyel aralığında ayrışmadan kararlı kalabildiği voltaj sınırlarını tanımlamaktadır [161]. Bu çalışmada, elektrolitlerin elektrokimyasal stabilite davranışlarını incelemek amacıyla LSV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 0–6.0 V potansiyel aralığında, $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ tarama hızıyla ve 25°C sabit sıcaklıkta yürütülmüştür. Ölçümler için simetrik hücre

konfigürasyonu (SS|PE|SS) oluşturulmuş; paslanmaz çelik (SS) elektrotlar, elektrolit ile doğrudan reaksiyona girmeyen engelleyici elektrotlar olarak görev yapmıştır [162]. Bu yöntem sayesinde, polimer elektrolitlerin gerçek voltaj dayanım sınırları, elektrot etkisinden bağımsız olarak güvenilir biçimde belirlenmiştir. PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitlere ait elektrokimyasal kararlılık pencereleri, Şekil 7.8’de verilen LSV eğrileri üzerinde sunulmaktadır.

Şekil 7.8 incelendiğinde, elde edilen elektrolitlerden PVDF-HFP/DA-ST ve PVDF-HFP/DA-STD örneklerinin sırasıyla 5,1 V ve 5,5 V ayrışma (oksidasyon) potansiyelleri sergilediği görülmektedir. Bu sonuçlar, MXene katkısının polimer elektrolit sistemlerine dahil edilmesinin, elektrokimyasal kararlılık açısından olumlu etkiler yarattığını ve bu yapıların lityum iyon pillerde özellikle yüksek voltajlı NMC tipi katotlarla kullanılmaya uygun olduğunu göstermektedir; söz konusu bulgular, literatürde MXene katkısının elektrokimyasal stabilite üzerindeki iyileştirici etkilerine dair yapılan çalışmalarla da uyumludur [89, 104, 161]. Bununla birlikte, MXene oranının daha da artırıldığı elektrolitlerde kararlılık penceresinin daraldığı gözlemlenmiştir. Öyle ki, %10 MXene katkılı örnekte ayrışma potansiyeli 4,6 V seviyesine gerilerken, bu değer %15 katkıda 4,3 V’a, %20 katkıda 3,6 V’a ve %25 katkılı sistemde ise en düşük değer olan 3,1 V’a kadar düşmüştür. Bu sistematik azalma, yüksek katkı oranlarının elektrolit kararlılığı üzerinde olumsuz etkiler oluşturduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Bu durumun altında yatan nedenler doğrudan ölçümlerle net olarak belirlenmemiş olsa da literatür verileri ve sistem davranışları doğrultusunda bazı varsayımsal açıklamalar yapılabilir. Özellikle yüksek MXene içeriği, sistem içinde sürekli bir iletken ağ (percolation network) oluşturarak lokal elektron transferini artırabilir ve bu da elektrolitin daha düşük potansiyellerde ayrışmasına yol açabilir [107]. Ayrıca tabakaların istiflenmeye eğilim göstermesi sonucu oluşabilecek agregasyon, iyonların homojen dağılmasını zorlaştırarak yerel alan dengesizlikleri ve yük birikimlerine sebep olabilir. MXene’in yüzeyinde yer alan fonksiyonel grupların faz arayüzlerinde reaktif bölgeler oluşturması ve iyon kümelenmesini (aglomerasyonu) teşvik etmesi de elektrolit kararlılığı üzerinde negatif etki yaratabilecek diğer olası faktörler arasında değerlendirilmektedir. Tüm bu değerlendirmeler ışığında, %5 ve %10 MXene katkısı arasında bir geçiş bölgesi olduğu ve bu aralıkta denenebilecek ara oranların (örneğin %6–%8) elektrokimyasal kararlılık açısından daha optimize sonuçlar verebileceği düşünülmektedir.

7.2.3. Kronoamperometri (CA)

Polimer elektrolitlere kronoamperometri testi uygulanarak, sistem içerisindeki lityum iyonlarının taşınım davranışı değerlendirilmiştir ve lityum aktarım sayısı hesaplanmıştır. Lityum aktarım sayısı, Li iyonunun elektrolitte göç etme yeteneğini tanımlamaktadır ve polimer elektrolitinin performansını ölçen önemli parametrelerden biridir [163]. Aktarım sayısını belirlemede en yaygın kullanılan yöntemlerden biri, Wagner'in DC polarizasyon testi ile AC empedans spektroskopisinin birlikte değerlendirildiği Bruce-Vincent yaklaşımıdır [164]. Bu tez çalışmasında, polimer elektrolitlerin lityum aktarım sayısı DC polarizasyon yöntemiyle değerlendirilmiş; polarizasyondan önce ve sonra elde edilen EIS verileri kullanılarak denklem 6.4 ile hesaplanmıştır. Bu kapsamda, polarizasyon voltajı 10 mV olarak sabitlenmiş ve testler simetrik Li|PE|Li hücre konfigürasyonunda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.9. (a) PVDF-HFP/DA-ST ve (b) PVDF-HFP/DA-ST-MX5 polimer elektrolitlerine ait; 10 mV sabit polarizasyon voltajı altında gerçekleştirilen DC polarizasyon eğrileri ile polarizasyon öncesi ve sonrası elde edilen Nyquist diyagramları.

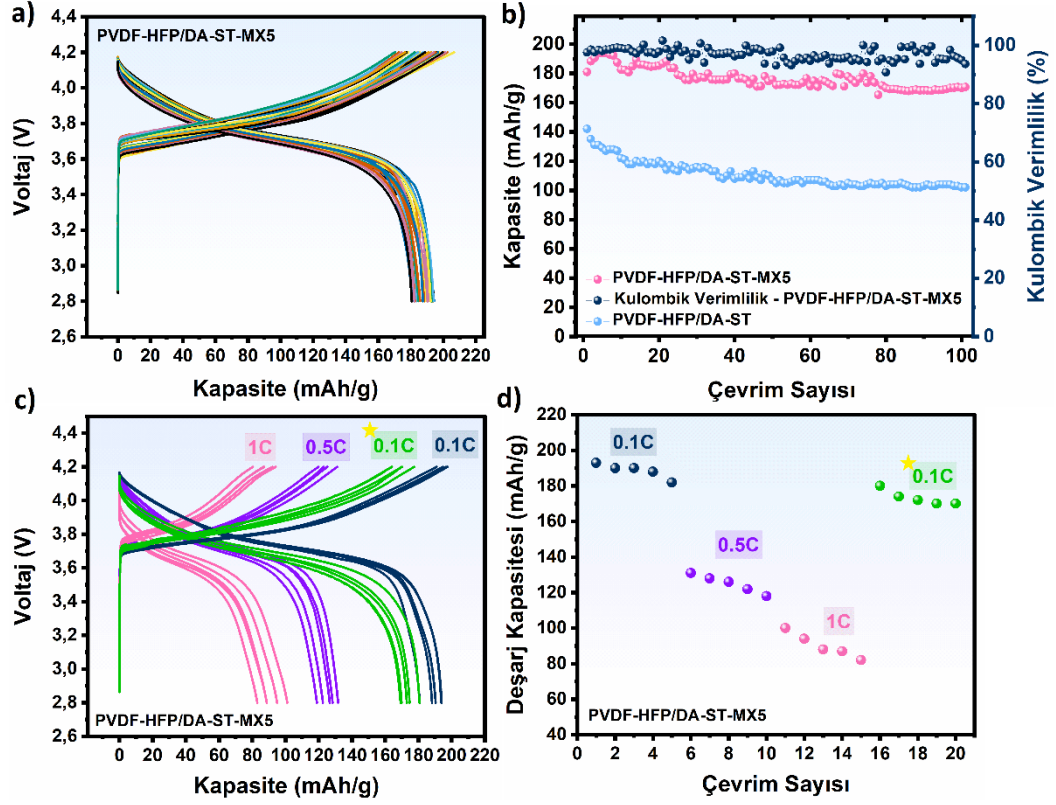
PVDF-HFP/DA-ST ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 polimer elektrolitlerine ait grafikler ile Şekil 7.9'da sunulmuştur. PVDF-HFP/DA-ST sisteminde başlangıç akımı (I_0) 6,6 μA olup, zamanla azalarak (I_{ss}) 4,95 μA'lık kararlı duruma ulaşırken; PVDF-HFP/DA-ST-MX5 sisteminde ise başlangıç akımı (I_0) 3,42 μA olarak kaydedilmiş ve akım, (I_{ss}) 2,54 μA seviyesinde kararlı hale gelmiştir. PVDF-HFP/DA-ST-MX5 sistemine ait DC polarizasyon eğrisi, akım yoğunluğunda minimum kayıp sergilemekte olup, bu durum yapının uzun vadeli elektrokimyasal kararlılığının yüksek olduğunu ortaya koymaktadır [165]. Ayrıca, her iki sistem için sunulan EIS

sonuçları, polarizasyon öncesi ve sonrası arayüz özelliklerinin değişimini göstermektedir. Özellikle MXene katkılı sistemde polarizasyon sonrası arayüz direncinin daha düşük olduğu gözlenmektedir. Elde edilen grafikler doğrultusunda, lityum aktarım sayısı PVDF-HFP/DA-ST için 0,57, PVDF-HFP/DA-ST-MX5 sistemi için ise 0,78 olarak hesaplanmıştır. Sisteme %5 oranında MXene katkısı eklenmesiyle birlikte lityum iyon transfer sayısı iyileştirilmiştir. Li^+ göç sayısının yüksek olması, şarj ve deşarj işlemleri sırasında oluşan konsantrasyon polarizasyonunun azalmasına katkı sağlar [163]. Bu durum, elektrot aşırı potansiyelini ve toplam hücre empedansını düşürerek pilin enerji yoğunluğunun artırılmasına olanak tanıyabilir. Bu iyileşme, MXene katkısının sistemde oluşturduğu iyon iletimine elverişli yapıdan kaynaklanmaktadır. MXene tabakalarının yüksek yüzey alanı ve yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ($-\text{OH}$, $-\text{F}$, $=\text{O}$ gibi) sayesinde iyonların yönlendirilmiş ve homojen dağılımı desteklenir [102]. Ayrıca polimer matris içinde iyi dağılmış MXene, iyon taşınım yollarının genişlemesini sağlarken, polimer zincir hareketliliğini de kısmen düzenleyerek daha dengeli bir iyonik ortam oluşturur [106]. Bu etkilerin birleşimi, lityum iyonlarının göç kabiliyetini artırarak transfer sayısının yükselmesine katkıda bulunmuştur.

7.2.4. Galvanostatik şarj deşarj (GCD) testleri

Elde edilen yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları doğrultusunda, %5 oranında MXene katkısı içeren kompozit polimer elektrolit optimum özellikler göstermesi nedeniyle seçilmiştir. Bu elektrolitin performansını daha iyi anlayabilmek ve katkısız PVDF-HFP/DA-ST elektroliti ile karşılaştırmak amacıyla, galvanostatik şarj deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Li çip ve NMC811 katot ile yarım hücre konfigürasyonunda birleştirilen buton tipi CR2032 piller 2,8–4,2 V'luk voltaj pencerelerinde test edilmiştir.

Şekil 7.10a'da, PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektroliti ile hazırlanan yarım hücrenin, 0.1C akım oranında gerçekleştirilen 50 çevrimlik galvanostatik şarj-deşarj profilleri sunulmaktadır. Grafik üzerinde yer alan eğriler, her çevrimde oldukça benzer bir voltaj-kapasite davranışı göstererek sistemin elektrokimyasal stabilitesine işaret etmektedir. İlk oluşum döngüsünde yaklaşık 193 mAh/g seviyesinde yüksek bir deşarj kapasitesi elde edilmiştir; bu da geliştirilen elektrolitin iyonik iletkenliğinin ve lityum iyon taşıma kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.10. Polimer elektrolitler ile birleştirilen NMC811|PE|Li yarı hücrelerinin GCD testleri: a) PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitinin 0.1C oranında şarjdeşarj profilleri; b) PVDF-HFP/DA-ST-MX5 ve PVDF-HFP/DA-ST elektrolitlerinin 0.1C oranında çevrim performansları ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitinin kulombik verimlilik değeri; c-d) PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitinin C-rate performansı.

Şekil 7.10b’de, %5 MXene katkılı PVDF-HFP/DA-ST-MX5 ve katkısız PVDF-HFP/DA-ST elektrolit sistemlerinin 0.1 C akım oranında 100 çevrim boyunca gösterdiği çevrim performansı ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitine ait kulombik verimlilik değerleri sunulmuştur. MXene katkısı içeren PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektroliti, yaklaşık 193 mAh/g’lik ilkdeşarj kapasitesiyle çevrimlere güçlü bir başlangıç yapmış ve kapasitesini 100 çevrim sonunda dahi ~170 mAh/g düzeyinde koruyarak başlangıç kapasitesinin yaklaşık %88’ini muhafaza etmiştir. Aynı sistemde gözlemlenen kulombik verimlilik ise %95’in üzerinde sabit kalmış, bu da hücredeki yan reaksiyonların minimal olduğunu ve lityum iyonlarının geri dönüşüm etkinliğinin yüksek olduğunu göstermiştir. Öte yandan, katkısız PVDF-HFP/DA-ST elektroliti kullanan hücrede kapasite ilk çevrimde dahi 140 mAh/g’nin altında kalmış ve çevrimler ilerledikçe sürekli bir düşüş göstererek yaklaşık 100 mAh/g seviyelerine kadar gerilemiştir ve başlangıç kapasitesinin yalnızca %71’ini koruyabilmiştir. Bu

veriler doğrultusunda, MXene katkısının yalnızca kapasite değerini artırmakla kalmadığı, aynı zamanda elektrolitin çevrim ömrünü ve lityum iyon aktarım verimliliğini de önemli ölçüde iyileştirdiği görülmektedir.

Şekil 7.10c'de PVDF-HFP/DA-ST-MX5 kompozit elektrolitiyle hazırlanan hücrenin 0.1C, 0.5C ve 1C akım oranlarında elde edilen galvanostatik şarjdeşarj profilleri sunulmaktadır. Görüldüğü üzere, düşük akım oranı olan 0.1C'de yaklaşık 200 mAh/g düzeyinde yüksek bir kapasite elde edilmiştir. Akım oranı arttıkça kapasite değerlerinde azalma gözlemlenmiş; 0.5C'de ~130 mAh/g, 1C'de ise ~100 mAh/g düzeylerine düşmüştür. Bu beklenen bir durum olup, yüksek akım oranlarında lityum iyonlarının elektrot içindeki difüzyon süresi azalmakta ve reaksiyon kinetiği sınırlanmaktadır. Buna rağmen, her C oranında elde edilen şarjdeşarj eğrilerinin karakteristik voltaj profili korunduğu için, elektrolit yapısının hızlı-şarj koşullarında dahi kararlı çalışabildiği söylenebilir.

Şekil 7.10d'de ise farklı C oranlarında çevrimler boyunca elde edilendeşarj kapasite değerleri sunulmakta olup, bu grafik sistemin oran performansına karşı gösterdiği kapasite değişimini görselleştirmektedir. C oranı arttıkça kapasitenin düştüğü, ancak 1C'den tekrar 0.1C'ye döndüğünde kapasitenin yaklaşık 190 mAh/g seviyesine kadar geri kazandığı görülmektedir. Bu durum, elektrolit yapısında kalıcı bir bozulma olmadığını, yüksek akım etkisinin geçici olduğunu ve yapının yeniden lityum iyon taşıma kapasitesine uyum sağlayabildiğini göstermektedir. Bu geri kazanım, elektrolitin yapısal bütünlüğünü ve iyon iletim yollarının yeniden etkinleşebildiğini göstermesi açısından oldukça değerlidir. MXene katkısının bu noktada sağladığı iyonik ve elektronik iletkenlik avantajı, sistemin yüksek akım altında dahi fonksiyonel kalmasını desteklemektedir.

Elde edilen elektrokimyasal veriler, PVDF-HFP/DA-ST-MX5 kompozit polimer elektrolitinin, katkısız yapıya kıyasla belirgin şekilde üstün performans sergilediğini açıkça ortaya koymaktadır. Bu yüksek performansın temelinde, MXene tabakalarının çok işlevli yapısı yatmaktadır. MXene, yüksek yüzey alanı ve tabakalı morfolojisi sayesinde elektrolit matrisi içinde lityum iyonları için yönlendirilmiş iletim yolları oluşturmakta ve aynı zamanda polimer zincirleriyle olan etkileşimi sayesinde segmental hareketliliği artırarak iyonik iletkenlikte belirgin bir artış sağlamaktadır [102, 106]. Bununla beraber, elektriksel iletkenliğe sahip MXene'nin kontrollü ve düşük oranlarda (bu çalışmada %5) polimer elektrolitlere eklenmesi, elektrik alan

dağılımının homojenleşmesini sağlayarak sistem performansına önemli katkılar sunmuştur. MXene tabakalarının yerel elektrik alanı dengeli bir şekilde dağıtarak dendrit oluşumunu baskıladığı ve yük transferini kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Ayrıca, katkının sistemin dielektrik sabitini artırarak arayüzde çift katman oluşumunu ve tuz solvasyonunu desteklediği, böylece iyon taşınımını iyileştirmiş olabileceği değerlendirilmektedir [107].





8. BÖLÜM: SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, PVDF-HFP esaslı polimer elektrolitler serigrafı baskıya uygun olarak başarıyla üretilmiştir. İlk aşamada, elektrolit sistemine tuz olarak LiTFSI ve plastikleştirici olarak TEGDME eklenmiş; bu bileşenlerin polimer yapı üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Bu temel sistem üzerinde, Ti_3C_2Tx -MXene katkısı farklı oranlarda (ağırlıkça %5, %10, %15, %20 ve %25) ilave edilerek, kompozit polimer elektrolit sistemleri oluşturulmuş ve katkı miktarının elektrolit performansı üzerindeki etkisi sistematik biçimde incelenmiştir.

Yapılan XRD analizleri sonucunda, PVDF-HFP esaslı polimer elektrolit sistemine LiTFSI ve TEGDME ilavesiyle kristalin yapının baskılandığı, amorf faz oluşumunun teşvik edildiği ve kristalinite oranının önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Devamında, farklı oranlarda MXene katkısı ile hazırlanan kompozit elektrolitlerin kristalinite düzeyleri karşılaştırılmış; %5–%20 aralığındaki katkı oranlarında kristallik azalmaya devam etmiş ve amorf yapının baskın hale geldiği gözlemlenmiştir. Bu eğilim, OriginPro yazılımı kullanılarak yapılan sinyal işleme analizleri ile nicel olarak da doğrulanmıştır. Bu durum, PVDF-HFP zincirleri ile MXene yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ($-F$, $-OH$, $=O$) arasında oluşan asit–baz etkileşimlerinin, polimerin düzenli kristal yapılar oluşturmasını engellemesiyle ilişkilendirilmiştir. Ancak %25 katkı seviyesinde MXene ait kristalin piklerin belirginleştiği tespit edilmiş ve bu durum, MXene katkı oranının yapısal düzen üzerinde kritik bir eşik değere sahip olduğunu göstermektedir.

FTIR analizleri kapsamında, PVDF-HFP matrisine LiTFSI tuzunun ilavesiyle yapısal düzeyde belirgin değişikliklerin meydana geldiği tespit edilmiştir. Tuz katkısı sonrasında, polimer zincirleri ile iyonik etkileşimleri yansıtan yeni bantların ortaya çıktığı ve kristalin faza ait bazı karakteristik bantların şiddetinde azalmalar gözlemlendiği belirlenmiştir. Bu durum, LiTFSI'nin polimer yapıya entegre olarak zincirler arası etkileşimleri değiştirdiğini göstermektedir. TEGDME katkısıyla birlikte, polimer zincirleri arasındaki düzenin zayıfladığına dair bulgular elde edilmiş; özellikle spektrumda belirli bantların şiddetindeki düşüşler, plastikleştirici etkisi

sonucu segmental hareketliliğin arttığını ve yapının daha düzensiz bir hale geldiğini ortaya koymuştur. Her iki bileşenin de polimer matrisiyle doğrudan etkileşim içinde olduğu ve yapısal organizasyonu önemli ölçüde etkilediği değerlendirilmiştir. MXene katkısı sonrası elde edilen FTIR spektrumlarında, katkısız yapıya kıyasla belirgin bant değişimleri gözlemlenmemiştir. Bu durum, PVDF-HFP zincirleri ile MXene yüzeyi arasında büyük ölçüde fiziksel düzeyde ve lokal bölgelerde gerçekleşen zayıf hidrojen bağı temelli etkileşimlerin, spektral olarak sınırlı düzeyde yansıdığı şeklinde değerlendirilmektedir. Bununla beraber FTIR analizlerinde, tuz katkısı sonrasında oluşan kompleks yapıya işaret eden belirli bir pik şiddetinde, MXene katkısıyla birlikte değişimler gözlemlenmiştir. Bu değişimin, TFSI⁻ anyonları ile MXene yüzeyinde yer alan -OH ve -F gibi fonksiyonel gruplar arasında gerçekleşen Lewis asit-baz etkileşimlerinden kaynaklandığı ve bu durumun literatürde belirtilen yapısal etkileşim mekanizmalarıyla uyumlu olduğu doğrulanmıştır.

Raman analizleri, LiTFSI, TEGDME ve %5 MXene katkılarının PVDF-HFP zincirleri üzerinde yapısal değişimlere yol açtığını ortaya koymuştur. Spektrumlarda gözlemlenen belirli bantlardaki kaymalar ve yoğunluk değişimleri, katkı maddelerine bağlı olarak polimerin konformasyonel düzeninde yeniden yapılanmalar meydana geldiğini ve bu değişimlerin amorf faz oluşumunu teşvik ettiğini göstermektedir. Artan MXene oranlarında elde edilen Raman spektrumlarında, belirgin piklerin bastırıldığı ve yoğun bir arka plan sinyali olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, MXene'nin metalik yapısından kaynaklanan elektronik Raman saçılması ile ilişkilendirilmiş; aynı zamanda bu katkı seviyelerinde perkolasyon ağının oluştuğuna ve kritik dolgu konsantrasyonunun aşıldığına işaret etmektedir.

Serigrafi yöntemiyle yazdırılabilirlik potansiyeli değerlendirilmek üzere PVDF-HFP/DA-ST ve %5 MXene katkısı içeren PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektrolitlerinin reolojik davranışları incelenmiştir. Her iki sistemin de literatürde serigrafi mürekkeplerinde arzu edilen psödoplastik kayma incelmesi davranışını sergilediği gözlemlenmiştir. 3ITT testleri sonucunda, katkılı ve katkısız sistemlerin deformasyon sonrası viskoziteyi yeniden kazanabildiği ve MXene katkısının yazdırılabilirlik üzerinde sınırlayıcı bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Aksine, katkılı sistemin viskozite toparlanma eğiliminde olumlu katkılar sunduğu değerlendirilmiştir.

Polimer elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri, empedans spektroskopisiyle değerlendirilmiş ve MXene katkısının yığın direncini azaltarak iletkenliği artırdığı

belirlenmiştir. En yüksek iyonik iletkenlik değerleri, sırasıyla $1,23 \times 10^{-3}$ S/cm ve $7,97 \times 10^{-4}$ S/cm ile PVDF-HFP/DA-ST-MX10 ve PVDF-HFP/DA-ST-MX5 numunelerinde elde edilmiştir. Bu değerler, oda sıcaklığında ulaşılan yüksek iletkenlik seviyeleriyle geliştirilen kompozit elektrolitlerin elektrokimyasal performans açısından güçlü bir potansiyel taşıdığını göstermektedir. Dolgu oranı %10'un üzerine çıktığında ise, iyon çiftleşmesi ve agregasyon gibi etkilerle iyonik iletkenlikte düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, sistemde belirli bir kritik dolgu eşiğinin aşıldığını ve bu eşik sonrasında MXene'in iyon hareketliliğini sınırlayan bir yapısal yoğunluğa neden olduğunu göstermektedir.

Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresi, LSV ölçümleri ile değerlendirilmiş ve MXene katkısının düşük oranlarda (özellikle %5) elektrolitin voltaj dayanımını artırdığı gözlemlenmiştir. PVDF-HFP/DA-ST-MX5 örneği 5,5 V'luk yüksek bir ayrışma potansiyeli sergileyerek kararlılık açısından öne çıkmıştır. Ancak MXene oranı arttıkça, elektrokimyasal pencerenin daraldığı ve kararlılığın olumsuz yönde etkilendiği belirlenmiştir. Bu düşüş, yüksek katkı oranlarında iletken ağ oluşumuna bağlı olarak elektroaktif bölgelerin artmasıyla ilişkilendirilmektedir.

Kronoamperometri testi ile belirlenen lityum aktarım sayıları, katkısız PVDF-HFP/DA-ST elektroliti için 0,57, %5 MXene katkılı PVDF-HFP/DA-ST-MX5 elektroliti için ise 0,78 olarak hesaplanmıştır. MXene katkısı ile elde edilen bu artış, iyon iletim yollarının daha yönlendirilmiş ve homojen hale gelmesiyle ilişkilendirilmiştir. Özellikle MXene'in yüksek yüzey alanı ve -OH, -F gibi fonksiyonel grupları, lityum iyonlarının göçünü kolaylaştırıcı bir ortam oluşturmuştur. Bu iyileşme, katkının polimer matrisinde segmental hareketliliği destekleyen yapısal bir düzen sağladığını ve iyon taşınımını olumlu yönde etkilediğini doğrulamaktadır.

%5 MXene katkısı içeren kompozit polimer elektrolit, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları sonucunda en uygun performansı gösteren sistem olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, söz konusu elektrolitin performansını katkısız PVDF-HFP/DA-ST sistemiyle karşılaştırmak amacıyla galvanostatik şarj-deşarj testleri uygulanmıştır. Elde edilen veriler, katkılı sistemin yaklaşık 193 mAh/g'lik yüksek başlangıç deşarj kapasitesi göstermiştir ve 100 çevrim sonunda kapasitesinin %88'ini koruduğunu göstermiştir. Buna karşın, katkısız sistem 140 mAh/g'nin altında bir başlangıç kapasitesi sunmuş ve kapasitesinde belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Her

iki elektrolit karşılaştırıldığında, PVDF-HFP/DA-ST-MX5 örneğinin daha kararlı bir kapasite profili ve %95'in üzerinde kulombik verimlilik sağladığı görülmüştür. Ayrıca MXene katkılı elektrolit, farklı C oranlarında gerçekleştirilen testlerde, artan akım oranlarına bağlı kapasite düşüşüne rağmen karakteristik voltaj profilini korumuş; düşük akıma dönüşte kapasitesini büyük oranda geri kazanarak elektrokimyasal kararlılığını ortaya koymuştur.

Elde edilen yapısal, elektrokimyasal ve reolojik veriler bütüncül olarak değerlendirildiğinde, %5 oranında MXene katkısı içeren PVDF-HFP/DA-ST-MX5 kompozit polimer elektrolitin, optimum performans gösterdiği belirlenmiştir. Bu katkı oranı, iyonik iletkenlik, lityum iyon aktarım sayısı ve çevrim kararlılığı gibi parametrelerde MXene katkısız yapıya kıyasla belirgin iyileşmeler sağlamıştır. Bulgular, MXene'in sadece varlığının değil, aynı zamanda miktarının hassas bir şekilde kontrol edilmesinin elektrolit performansı açısından kritik olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle yüksek katkı oranlarında, katkılarının perkolasyon ağı oluşturduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda bu yüksek katkı miktarının agregasyon eğilimi göstermesi, iyon taşınım yollarının bloke olmasına ve performansın düşmesine neden olmaktadır. Reolojik test sonuçları ise, %5 MXene katkılı sistemin kayma incelenmesi ve yapısal toparlanma gibi kriterler açısından serigrafi baskı süreciyle tam uyumlu özellikler sergilediğini göstermiştir. Tüm bu bulgular, geliştirilen PVDF-HFP/DA-ST-MX5 kompozit polimer elektrolitin, yazdırılabilir enerji depolama sistemlerinde kullanılabilecek umut vadeden bir aday olduğunu ortaya koymaktadır.

ÖNERİLER

Katkı oranı optimizasyonu: %5 MXene katkısı, bu çalışma kapsamında elde edilen karakterizasyon sonuçları doğrultusunda optimum performans göstermiştir. Ancak, %5–%10 aralığında yer alan ara katkı oranlarının (örneğin %6, %7, %8) sistematik olarak incelenmesi, kritik katkı eşiğinin daha hassas biçimde belirlenmesini sağlayabilir. Bu tür çalışmalar, yalnızca optimum katkı oranını netleştirmekle kalmayıp; aynı zamanda belirli ara oranların, yapısal ve elektrokimyasal açıdan %5 değerinden dahi üstün performans sergileme ihtimaline karşı değerlendirilmesine de olanak tanıyacaktır.

MXene yüzey modifikasyonlarıyla performans artırımı: MXene yüzeylerinin kimyasal olarak modifiye edilmesi, kompozit polimer elektrolit içerisindeki dağılım

homojenliğini artırmak ve arayüz etkileşimlerini iyileştirmek adına önemli bir strateji olarak değerlendirilmektedir. Özellikle yüksek iyonik iletkenliğe ve geniş elektrokimyasal pencereye sahip iyonik sıvılar (IL), MXene yüzeylerinde işlevsel kaplama ajanları olarak kullanılabilir. Bu tür modifikasyonların, MXene'nin hem dispersiyon kararlılığını artırması hem de CPE'lerde iyonik iletimi desteklemesi bakımından gelecek çalışmalarda değerlendirilmesi önerilmektedir.

Lityum tuzu seçimi ve molar oranlarının ayarlanmasına yönelik çalışmalar: Bu çalışmada iletken tuz olarak LiTFSI kullanılmıştır. Ancak elektrolit performansının daha kapsamlı anlaşılabilmesi için farklı lityum tuzlarının (örneğin LiBF_4 , LiPF_6 veya LiClO_4) polimer matrisle ve MXene katkısıyla etkileşimleri araştırılabilir. Tuzların yapısal organizasyon, iyonik iletkenlik ve elektrokimyasal kararlılık üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmelidir. Ayrıca, tuz/polimer oranlarının farklı molar oranlarda sistematik olarak incelenmesi, ideal iyon taşıma ortamının belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. Bu tür çalışmalar, elektrolit sisteminin iyonik ve elektro-kimyasal davranışını optimize etmek adına yol gösterici olabilir.

Serigrafi parametrelerinin optimizasyonu: Serigrafi baskı sürecinde elde edilen desen kalitesi ve film bütünlüğü, yalnızca elektrolit mürekkebinin reolojik özelliklerine değil, aynı zamanda baskı parametrelerinin doğru şekilde belirlenmesine de bağlıdır. Bu doğrultuda, serigrafi ağı gözenek boyutu, serigrafi bıçağı açısı ve baskı hızı gibi işlem parametrelerinin sistematik olarak optimize edilmesi, film kalitesini ve fonksiyonel performansı doğrudan etkileyebilir. Ayrıca, alt tabaka yüzey enerjisi, ön ısıtma sıcaklığı ve kurutma protokollerinin de mürekkep-substrat etkileşimi açısından değerlendirilmesi, baskı sonrası elde edilen yapının homojenliğini ve yapışma kararlılığını artırabilir.

Elektrolit kalınlığının optimizasyonu: Serigrafi baskı yöntemiyle üretilen polimer elektrolitlerde, kalınlık parametresi elektrolitin iyonik iletkenliği, mekanik dayanımı ve hücre içi performansı üzerinde doğrudan etkili olabilmektedir. Elektrolit kalınlığı; serigrafi parametreleri ve mürekkep vizkozitesi gibi faktörlerden etkilenmekte olup, bu parametrelerin optimize edilmesiyle birlikte istenen kalınlık değerlerine ulaşmak mümkündür. Bu kapsamda, farklı viskozite değerlerine sahip elektrolit mürekkepleriyle yapılan çok katmanlı baskı denemeleri sonucunda elde edilen kalınlıkların sistematik olarak değerlendirilmesi, optimum performans aralığının belirlenmesini sağlayabilir.

Mekanik performansın değerlendirilmesi: MXene katkısının sadece iletkenlik değil, aynı zamanda mekanik dayanım üzerinde de etkili olduğu literatürde sıkça rapor edilmiştir. Bu nedenle, gelecekte yapılacak çalışmalarda geliştirilen kompozit polimer elektrolitlerin gerilme, elastikiyet ve kopma uzaması gibi mekanik özelliklerinin çekme testi gibi standart yöntemlerle değerlendirilmesi faydalı olacaktır. Böylece, elektrolitin hem elektrokimyasal hem de mekanik yönden bütünsel performansı ortaya konabilir.

Elektriksel iletkenliğin belirlenmesine yönelik çalışmalar: Bu çalışmada PVDF-HFP bazlı kompozit elektrolitlerin genel performansı değerlendirilmiş olsa da MXene katkısının oluşturduğu iletkenlik ağı üzerine daha derinlemesine bir analiz yapılması, malzemenin potansiyelini daha iyi ortaya koyacaktır. Özellikle, MXene'in elektriksel iletkenliğe katkı sağlama potansiyeli, perkolasyon eşiği gibi kritik bir parametreyle yakından ilişkilidir. Bu eşik aşıldığında oluşabilecek kısa devre riskleri, enerji depolama sistemlerinin güvenliği açısından önem arz etmektedir. Bu tür analizler, MXene'in iletkenlik katkısının sadece iyon taşınımı üzerindeki etkisini değil, aynı zamanda elektrolitin toplam elektriksel davranışına olan katkısını da netleştirecektir. Gelecek çalışmalarda dört uçlu prob (four-point probe method) ölçümleri gibi yöntemlerle elde edilecek veriler, MXene'nin polimer elektrolit sistemlerindeki uygulanabilirliğini daha somut biçimde değerlendirmeye olanak sağlayacaktır.

Elektrot–elektrolit arayüzü incelemeleri: Gelecekteki çalışmalarda, hücre testleri sonrasında elektrolit-elektrot arayüzünde oluşan SEI/CEI tabakalarının morfolojik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi, sistemin uzun dönem stabilitesi açısından yol gösterici olabilir. Bu kapsamda; Ex situ Raman spektroskopisi ve Ex situ FTIR ile yüzeydeki yapısal dönüşümler ve kimyasal bağ yapıları analiz edilebilir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile yüzey morfolojisi detaylı şekilde incelenebilir.

Termal stabilitenin kapsamlı değerlendirilmesi: Polimer elektrolitlerin uygulama güvenliği açısından termal kararlılığı büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, ilerleyen çalışmalarda Termogravimetrik Analiz (TGA) uygulanması önerilmektedir. TGA ile bileşenlerin ayrışma sıcaklıkları ve kütle kayıpları detaylı şekilde değerlendirilebilir. Aynı zamanda Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile cam geçiş sıcaklığı, kristallenme ve erime davranışlarının detaylı incelenmesi önerilmektedir. Bu sayede, polimer elektrolitlerin sıcaklık karşısındaki yapısal stabilitesi anlaşılabilir; böylece

gerçek çalışma koşullarındaki performansları daha doğru şekilde öngörülebilir ve güvenlik açısından kritik sıcaklık eşikleri belirlenebilir.

İleri karakterizasyon teknikleri: FTIR ve Raman spektroskopisiyle elde edilen veriler, polimer matrisi ile katkı maddeleri arasındaki etkileşimlerin değerlendirilmesinde önemli bilgiler sunmakla birlikte, bazı etkileşimlerin doğrudan tayini bu tekniklerle sınırlı kalabilmektedir. Bu nedenle, polimer elektrolit sistemlerinde yapısal ve kimyasal analizlerin daha derinlemesine yapılabilmesi için ileri karakterizasyon yöntemlerinin kullanılması önerilmektedir. Özellikle in situ ve ex situ FTIR ve Raman analizleri, proses öncesi ve sonrası karşılaştırmalı spektroskopik değerlendirmeler sunarak yapıdaki dinamik değişimleri izlemeye olanak tanımaktadır. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), yüzeydeki kimyasal bağları ve katkı-matris arayüzünü ortaya koymak açısından değerlidir. Katı Hal Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizi, polimer zincirlerinin hareketliliği ve iyon-polimer etkileşimleri hakkında bilgi sunarken; Uçuş Zamanlı İkincil İyon Kütle Spektrometrisi (ToF-SIMS), iyonik türlerin mekansal dağılımını üç boyutlu olarak görselleştirme olanağı sağlar. Geçirimli Elektron Mikroskobu ile Elektron Enerji Kayıp Spektroskopisi (TEM/EELS) kombinasyonu, nanoyapıdaki dolgu maddelerinin morfolojisi ve bağ yapısının incelenmesini mümkün kılar. Ayrıca Mikro-FTIR (μ -FTIR) analizi ile, polimer elektrolit yapısındaki fonksiyonel grupların mikroskobik ölçekteki lokal dağılımı incelenebilir; bu sayede katkı maddelerinin homojenliği ve faz ayrımı gibi yapısal özellikler hakkında detaylı bilgi elde edilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] M. Tokur, “Çok bileşenli hibrit nanomimarili silisyum/grafen/karbon nanofiber negatif elektrotların geliştirilmesi”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2019.
- [2] T. M. Gür, “Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage”, *Energy Environ. Sci.*, c. 11, sy 10, ss. 2696-2767, Eki. 2018, doi: 10.1039/C8EE01419A.
- [3] M. Thirunavukkarasu, Y. Sawle, ve H. Lala, “A comprehensive review on optimization of hybrid renewable energy systems using various optimization techniques”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, c. 176, s. 113192, Nis. 2023, doi: 10.1016/j.rser.2023.113192.
- [4] E. T. Sayed vd., “Renewable Energy and Energy Storage Systems”, *Energies*, c. 16, sy 3, Art. sy 3, Oca. 2023, doi: 10.3390/en16031415.
- [5] M. Khezri, M. S. Karimi, J. Mamkhezri, R. Ghazal, ve L. Blank, “Assessing the Impact of Selected Determinants on Renewable Energy Sources in the Electricity Mix: The Case of ASEAN Countries”, *Energies*, c. 15, sy 13, Art. sy 13, Oca. 2022, doi: 10.3390/en15134604.
- [6] C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, ve H.-M. Cheng, “Advanced Materials for Energy Storage”, *Advanced Materials*, c. 22, sy 8, ss. E28-E62, 2010, doi: 10.1002/adma.200903328.
- [7] M. S. Su'ait, N. A. Ludin, ve K. Sopian, “Introduction to Renewable Energy Technologies and Energy Transition Strategies”, içinde *Renewable Energy Technologies and Strategies in the Global Energy Transition*, c. 1499, içinde ACS Symposium Series, no. 1499, vol. 1499. , American Chemical Society, 2025, ss. 1-14. doi: 10.1021/bk-2025-1499.ch001.
- [8] T.-Z. Ang, M. Salem, M. Kamarol, H. S. Das, M. A. Nazari, ve N. Prabakaran, “A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions”, *Energy Strategy Reviews*, c. 43, s. 100939, Eyl. 2022, doi: 10.1016/j.esr.2022.100939.
- [9] D. Wang, N. Liu, F. Chen, Y. Wang, ve J. Mao, “Progress and prospects of energy storage technology research: Based on multidimensional comparison”, *Journal of Energy Storage*, c. 75, s. 109710, Oca. 2024, doi: 10.1016/j.est.2023.109710.
- [10] K. M. Tan, T. S. Babu, V. K. Ramachandaramurthy, P. Kasinathan, S. G. Solanki, ve S. K. Raveendran, “Empowering smart grid: A comprehensive review of energy storage technology and application with renewable energy integration”, *Journal of Energy Storage*, c. 39, s. 102591, Tem. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102591.

- [11] M. M. Rahman, A. O. Oni, E. Gemechu, ve A. Kumar, “Assessment of energy storage technologies: A review”, *Energy Conversion and Management*, c. 223, s. 113295, Kas. 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113295.
- [12] U. Datta, A. Kalam, ve J. Shi, “A review of key functionalities of battery energy storage system in renewable energy integrated power systems”, *Energy Storage*, c. 3, sy 5, s. e224, 2021, doi: 10.1002/est2.224.
- [13] F. Baskoro, H. Q. Wong, ve H.-J. Yen, “Strategic Structural Design of a Gel Polymer Electrolyte toward a High Efficiency Lithium-Ion Battery”, *ACS Appl. Energy Mater.*, c. 2, sy 6, ss. 3937-3971, Haz. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00295.
- [14] T. Kim, W. Song, D.-Y. Son, L. K. Ono, ve Y. Qi, “Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies”, *Journal of Materials Chemistry A*, c. 7, sy 7, ss. 2942-2964, 2019, doi: 10.1039/C8TA10513H.
- [15] S. Nowak ve M. Winter, “Elemental analysis of lithium ion batteries”, *J. Anal. At. Spectrom.*, c. 32, sy 10, ss. 1833-1847, Eki. 2017, doi: 10.1039/C7JA00073A.
- [16] D. D. Lecce, R. Verrelli, ve J. Hassoun, “Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations”, *Green Chem.*, c. 19, sy 15, ss. 3442-3467, Tem. 2017, doi: 10.1039/C7GC01328K.
- [17] K. K. Fu, J. Cheng, T. Li, ve L. Hu, “Flexible Batteries: From Mechanics to Devices”, *ACS Energy Lett.*, c. 1, sy 5, ss. 1065-1079, Kas. 2016, doi: 10.1021/acseenergylett.6b00401.
- [18] T. Tao, S. Lu, ve Y. Chen, “A Review of Advanced Flexible Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Materials Technologies*, c. 3, sy 9, s. 1700375, 2018, doi: 10.1002/admt.201700375.
- [19] L. Kong, C. Tang, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, ve Q. Zhang, “Advanced energy materials for flexible batteries in energy storage: A review”, *SmartMat*, c. 1, sy 1, 2020, doi: 10.1002/smm2.1007.
- [20] S. K. Jain ve S. N. Singh, “Smart Energy System”, içinde *Fundamentals and Innovations in Solar Energy*, S. N. Singh, P. Tiwari, ve S. Tiwari, Ed., Singapore: Springer, 2021, ss. 93-116. doi: 10.1007/978-981-33-6456-1_5.
- [21] K.-H. Choi, D. B. Ahn, ve S.-Y. Lee, “Current Status and Challenges in Printed Batteries: Toward Form Factor-Free, Monolithic Integrated Power Sources”, *ACS Energy Lett.*, c. 3, sy 1, ss. 220-236, Oca. 2018, doi: 10.1021/acseenergylett.7b01086.
- [22] J. Choi, T. Ingsel, ve R. K. Gupta, “Printable and Flexible Solid-State Batteries”, içinde *Solid State Batteries Volume 2: Materials and Advanced Devices*, c. 1414, içinde ACS Symposium Series, no. 1414, vol. 1414. , American Chemical Society, 2022, ss. 311-329. doi: 10.1021/bk-2022-1414.ch014.
- [23] S. Park vd., “Fully Screen-Printed PI/PEG Blends Enabled Patternable Electrodes for Scalable Manufacturing of Skin-Conformal, Stretchable, Wearable Electronics”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, c. 15, sy 1, ss. 2092-2103, Oca. 2023, doi: 10.1021/acsami.2c17653.

- [24] D. E. Fenton, J. M. Parker, ve P. V. Wright, “Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)”, *Polymer*, c. 14, sy 11, s. 589, Kas. 1973, doi: 10.1016/0032-3861(73)90146-8.
- [25] P. G. Bruce, *Solid State Electrochemistry*. Cambridge University Press, 1997.
- [26] K. S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, ve J. C. Juan, “A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications”, *Ionics*, c. 22, sy 8, ss. 1259-1279, Ağu. 2016, doi: 10.1007/s11581-016-1756-4.
- [27] S. Ramesh ve S.-C. Lu, “Enhancement of ionic conductivity and structural properties by 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid in poly(vinylidene fluoride–hexafluoropropylene)-based polymer electrolytes”, *Journal of Applied Polymer Science*, c. 126, sy S2, ss. E484-E492, 2012, doi: 10.1002/app.36790.
- [28] M. Celik, A. Kızılaslan, M. Can, T. Cetinkaya, ve H. Akbulut, “Electrochemical investigation of PVDF: HFP gel polymer electrolytes for quasi-solid-state Li-O₂ batteries: effect of lithium salt type and concentration”, *Electrochimica Acta*, c. 371, s. 137824, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.137824.
- [29] A. Manuel Stephan ve K. S. Nahm, “Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries”, *Polymer*, c. 47, sy 16, ss. 5952-5964, Tem. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.05.069.
- [30] L. Yi vd., “Construction and performance of PVDF-HFP-matrix *comb*-like gel copolymer electrolyte for high-performance quasi-solid-state lithium-metal batteries”, *Journal of Energy Storage*, c. 68, s. 107810, Eyl. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107810.
- [31] V. P. Hoang Huy, S. So, ve J. Hur, “Inorganic Fillers in Composite Gel Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium and Non-Lithium Polymer Batteries”, *Nanomaterials*, c. 11, sy 3, Art. sy 3, Mar. 2021, doi: 10.3390/nano11030614.
- [32] T. Yang vd., “Excellent electrolyte-electrode interface stability enabled by inhibition of anion mobility in hybrid gel polymer electrolyte based Li–O₂ batteries”, *Journal of Membrane Science*, c. 604, s. 118051, Haz. 2020, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118051.
- [33] B. Mohammadi-Ivatloo ve F. Jabari, Ed., *Operation, Planning, and Analysis of Energy Storage Systems in Smart Energy Hubs*. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-75097-2.
- [34] M. Aneke ve M. Wang, “Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review”, *Applied Energy*, c. 179, ss. 350-377, Eki. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.06.097.
- [35] M. S. Hossain, N. A. Madloul, N. A. Rahim, J. Selvaraj, A. K. Pandey, ve A. F. Khan, “Role of smart grid in renewable energy: An overview”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, c. 60, ss. 1168-1184, Tem. 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.09.098.
- [36] J. Mitali, S. Dhinakaran, ve A. A. Mohamad, “Energy storage systems: a review”, *Energy Storage and Saving*, c. 1, sy 3, ss. 166-216, Eyl. 2022, doi: 10.1016/j.enss.2022.07.002.

- [37] M. K. Khan, M. Raza, M. Shahbaz, U. Farooq, ve M. U. Akram, “Recent advancement in energy storage technologies and their applications”, *Journal of Energy Storage*, c. 92, s. 112112, Tem. 2024, doi: 10.1016/j.est.2024.112112.
- [38] H. A. Behabtu *vd.*, “A Review of Energy Storage Technologies’ Application Potentials in Renewable Energy Sources Grid Integration”, *Sustainability*, c. 12, sy 24, Art. sy 24, Oca. 2020, doi: 10.3390/su122410511.
- [39] M. Kandhasamy, B. K. Duvaragan, S. Kamaraj, ve G. Shanmugam, “An Overview on Classification of Energy Storage Systems”, içinde *Materials for Boosting Energy Storage. Volume 2: Advances in Sustainable Energy Technologies*, c. 1484, içinde ACS Symposium Series, no. 1484, vol. 1484. , American Chemical Society, 2024, ss. 1-25. doi: 10.1021/bk-2024-1484.ch001.
- [40] G. G. Njema, R. B. O. Ouma, ve J. K. Kibet, “A Review on the Recent Advances in Battery Development and Energy Storage Technologies”, *Journal of Renewable Energy*, c. 2024, sy 1, s. 2329261, 2024, doi: 10.1155/2024/2329261.
- [41] S. A. Arote, *Lithium-ion and Lithium–Sulfur Batteries: Fundamentals to performance*. IOP Publishing, 2022. doi: 10.1088/978-0-7503-4881-2.
- [42] M. Barak, *Electrochemical Power Sources: Primary and Secondary Batteries*. IET, 1980.
- [43] E. Danila, “IEEE 2010 3 RD International Symposium On The History Of Electrical Engineering And Of Tertiary-Level Engineering Education History Of The First Energy Storage Systems”, 2010, doi: 10.13140/2.1.1564.7040.
- [44] B. Scrosati, “History of lithium batteries”, *J Solid State Electrochem*, c. 15, sy 7, ss. 1623-1630, Tem. 2011, doi: 10.1007/s10008-011-1386-8.
- [45] A. Zanoletti, E. Carena, C. Ferrara, ve E. Bontempi, “A Review of Lithium-Ion Battery Recycling: Technologies, Sustainability, and Open Issues”, *Batteries*, c. 10, sy 1, Art. sy 1, Oca. 2024, doi: 10.3390/batteries10010038.
- [46] D. Deng, “Li-ion batteries: basics, progress, and challenges”, *Energy Science & Engineering*, c. 3, sy 5, ss. 385-418, 2015, doi: 10.1002/ese3.95.
- [47] P.-A. Le, “A general introduction to lithium-ion batteries: From the first concept to the top six commercials and beyond: Review paper”, *J. Electrochem. Sci. Eng.*, Şub. 2023, doi: 10.5599/jese.1544.
- [48] H. Sharma, S. Sharma, ve P. K. Mishra, “A critical review of recent progress on lithium ion batteries: Challenges, applications, and future prospects”, *Microchemical Journal*, c. 212, s. 113494, May. 2025, doi: 10.1016/j.microc.2025.113494.
- [49] A. Yoshino, “The Birth of the Lithium-Ion Battery”, *Angewandte Chemie International Edition*, c. 51, sy 24, ss. 5798-5800, 2012, doi: 10.1002/anie.201105006.
- [50] T. Wulandari, D. Fawcett, S. B. Majumder, ve G. E. J. Poinern, “Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives”, *Battery Energy*, c. 2, sy 6, s. 20230030, 2023, doi: 10.1002/bte2.20230030.

- [51] J. B. Goodenough ve K.-S. Park, “The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective”, *J. Am. Chem. Soc.*, c. 135, sy 4, ss. 1167-1176, Oca. 2013, doi: 10.1021/ja3091438.
- [52] S. Mahmud vd., “Recent advances in lithium-ion battery materials for improved electrochemical performance: A review”, *Results in Engineering*, c. 15, s. 100472, Eyl. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100472.
- [53] S. Petrovic, *Battery Technology Crash Course: A Concise Introduction*. Cham: Springer International Publishing, 2021. doi: 10.1007/978-3-030-57269-3.
- [54] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, ve Y. S. Meng, “Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, c. 73, sy 5, ss. 51-65, May. 2012, doi: 10.1016/j.mser.2012.05.003.
- [55] R. Korthauer, Ed., *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2018. doi: 10.1007/978-3-662-53071-9.
- [56] A. Balducci, “Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries”, içinde *Ionic Liquids II*, B. Kirchner ve E. Perlt, Ed., Cham: Springer International Publishing, 2018, ss. 1-27. doi: 10.1007/978-3-319-89794-3_1.
- [57] F. Pei vd., “Progress and perspectives on molecular design of crosslinked polymer electrolytes for solid-state lithium batteries”, *Review of Materials Research*, c. 1, sy 1, s. 100013, Oca. 2025, doi: 10.1016/j.revmat.2025.100013.
- [58] A. J. Blake vd., “3D Printable Ceramic–Polymer Electrolytes for Flexible High-Performance Li-Ion Batteries with Enhanced Thermal Stability”, *Advanced Energy Materials*, c. 7, sy 14, s. 1602920, 2017, doi: 10.1002/aenm.201602920.
- [59] D. Fenton, “Complex of alkali metal ions with poly (ethylene oxide)”, *Polymer*, c. 14, s. 589, 1973.
- [60] A. Arya ve A. L. Sharma, “Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study”, *Ionics*, c. 23, sy 3, ss. 497-540, Mar. 2017, doi: 10.1007/s11581-016-1908-6.
- [61] A. Manuel Stephan, “Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries”, *European Polymer Journal*, c. 42, sy 1, ss. 21-42, Oca. 2006, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- [62] G. Feuillade ve Ph. Perche, “Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells”, *J Appl Electrochem*, c. 5, sy 1, ss. 63-69, Şub. 1975, doi: 10.1007/BF00625960.
- [63] M. Zhu vd., “Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries”, *Journal of Energy Chemistry*, c. 37, ss. 126-142, Eki. 2019, doi: 10.1016/j.jechem.2018.12.013.
- [64] Y. An vd., “Progress in Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and Beyond”, *Small*, c. 18, sy 3, s. 2103617, 2022, doi: 10.1002/smll.202103617.
- [65] P. V. Wright, “Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide)”, *British Polymer Journal*, c. 7, sy 5, ss. 319-327, 1975, doi: 10.1002/pi.4980070505.

- [66] M. Armand, "Polymer solid electrolytes - an overview", *Solid State Ionics*, c. 9-10, ss. 745-754, Ara. 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90083-8.
- [67] Y. Zhao vd., "Solid Polymer Electrolytes with High Conductivity and Transference Number of Li Ions for Li-Based Rechargeable Batteries", *Advanced Science*, c. 8, sy 7, s. 2003675, 2021, doi: 10.1002/advs.202003675.
- [68] S. Tang, W. Guo, ve Y. Fu, "Advances in Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries and Beyond", *Advanced Energy Materials*, c. 11, sy 2, s. 2000802, 2021, doi: 10.1002/aenm.202000802.
- [69] K. Sashmitha ve M. U. Rani, "A comprehensive review of polymer electrolyte for lithium-ion battery", *Polym. Bull.*, c. 80, sy 1, ss. 89-135, Oca. 2023, doi: 10.1007/s00289-021-04008-x.
- [70] Z. Xue, D. He, ve X. Xie, "Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries", *J. Mater. Chem. A*, c. 3, sy 38, ss. 19218-19253, Eyl. 2015, doi: 10.1039/C5TA03471J.
- [71] Z. Wang, J. Fu, ve X. Guo, "Conduction of lithium ions in polymer-based electrolytes", *Solid State Ionics*, c. 424, s. 116858, Haz. 2025, doi: 10.1016/j.ssi.2025.116858.
- [72] Z. Li vd., "Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes", *Advanced Science*, c. 10, sy 10, s. 2201718, 2023, doi: 10.1002/advs.202201718.
- [73] L. Long, S. Wang, M. Xiao, ve Y. Meng, "Polymer electrolytes for lithium polymer batteries", *J. Mater. Chem. A*, c. 4, sy 26, ss. 10038-10069, Haz. 2016, doi: 10.1039/C6TA02621D.
- [74] P. Fan vd., "High Performance Composite Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, c. 31, sy 23, s. 2101380, 2021, doi: 10.1002/adfm.202101380.
- [75] I. Nicotera, "Investigation of ionic conduction and mechanical properties of PMMA-PVdF blend-based polymer electrolytes", *Solid State Ionics*, c. 177, sy 5-6, ss. 581-588, Şub. 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2005.12.028.
- [76] T. Itoh, Y. Ichikawa, T. Uno, M. Kubo, ve O. Yamamoto, "Composite polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide), hyperbranched polymer, BaTiO₃ and LiN(CF₃SO₂)₂", *Solid State Ionics*, c. 156, sy 3, ss. 393-399, Oca. 2003, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00682-3.
- [77] Y. S. Lim, H.-A. Jung, ve H. Hwang, "Fabrication of PEO-PMMA-LiClO₄-Based Solid Polymer Electrolytes Containing Silica Aerogel Particles for All-Solid-State Lithium Batteries", *Energies*, c. 11, sy 10, Art. sy 10, Eki. 2018, doi: 10.3390/en11102559.
- [78] P. Dhatarwal, R. J. Sengwa, ve S. Choudhary, "Effect of intercalated and exfoliated montmorillonite clay on the structural, dielectric and electrical properties of plasticized nanocomposite solid polymer electrolytes", *Composites Communications*, c. 5, ss. 1-7, Eyl. 2017, doi: 10.1016/j.coco.2017.05.001.

- [79] S. Ramesh, C.-W. Liew, E. Morris, ve R. Durairaj, “Effect of PVC on ionic conductivity, crystallographic structural, morphological and thermal characterizations in PMMA–PVC blend-based polymer electrolytes”, *Thermochimica Acta*, c. 511, sy 1, ss. 140-146, Kas. 2010, doi: 10.1016/j.tca.2010.08.005.
- [80] S. Chintapalli ve R. Frech, “Effect of Plasticizers on Ionic Association and Conductivity in the (PEO)₉LiCF₃SO₃ System”, *Macromolecules*, c. 29, sy 10, ss. 3499-3506, Oca. 1996, doi: 10.1021/ma9515644.
- [81] H. Wang vd., “A Composite Polymer Electrolyte Protect Layer between Lithium and Water Stable Ceramics for Aqueous Lithium-Air Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, c. 160, sy 4, s. A728, Şub. 2013, doi: 10.1149/2.020306jes.
- [82] X. Yu ve A. Manthiram, “A review of composite polymer-ceramic electrolytes for lithium batteries”, *Energy Storage Materials*, c. 34, ss. 282-300, Oca. 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2020.10.006.
- [83] Y. Fu, Z. Gu, Q. Gan, ve Y.-W. Mai, “A review on the ionic conductivity and mechanical properties of composite polymer electrolytes (CPEs) for lithium batteries: Insights from the perspective of polymer/filler composites”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, c. 160, s. 100815, Eyl. 2024, doi: 10.1016/j.mser.2024.100815.
- [84] S. Liu vd., “Filler-Integrated Composite Polymer Electrolyte for Solid-State Lithium Batteries”, *Advanced Materials*, c. 35, sy 2, s. 2110423, 2023, doi: 10.1002/adma.202110423.
- [85] X. Yang vd., “The Critical Role of Fillers in Composite Polymer Electrolytes for Lithium Battery”, *Nano-Micro Lett.*, c. 15, sy 1, s. 74, Mar. 2023, doi: 10.1007/s40820-023-01051-3.
- [86] W. Jia vd., “Graphene oxide as a filler to improve the performance of PAN-LiClO₄ flexible solid polymer electrolyte”, *Solid State Ionics*, c. 315, ss. 7-13, Şub. 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2017.11.026.
- [87] Y. Shi vd., “MXene-Based Mesoporous Nanosheets Toward Superior Lithium Ion Conductors”, *Advanced Energy Materials*, c. 10, sy 9, s. 1903534, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903534.
- [88] B. Halder, M. G. Mohamed, S.-W. Kuo, ve P. Elumalai, “Review on composite polymer electrolyte using PVDF-HFP for solid-state lithium-ion battery”, *Materials Today Chemistry*, c. 36, s. 101926, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.mtchem.2024.101926.
- [89] Z. Qian vd., “Ionic liquid-grafted MXene composite polymer electrolytes for high-performance solid-state batteries”, *Chemical Engineering Journal*, c. 514, s. 163121, Haz. 2025, doi: 10.1016/j.cej.2025.163121.
- [90] W. Xiao, X. Li, H. Guo, Z. Wang, Y. Zhang, ve X. Zhang, “Preparation of core-shell structural single ionic conductor SiO₂@Li⁺ and its application in PVDF–HFP-based composite polymer electrolyte”, *Electrochimica Acta*, c. 85, ss. 612-621, Ara. 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.08.120.

- [91] S. Abbrent, J. Plestil, D. Hlavata, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, ve Å. Wendsjö, “Crystallinity and morphology of PVdF–HFP-based gel electrolytes”, *Polymer*, c. 42, sy 4, ss. 1407-1416, Şub. 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(00)00517-6.
- [92] Y. Li, W. Zhang, Q. Dou, K. Wai Wong, ve K. Ming Ng, “Li₇La₃Zr₂O₁₂ ceramic nanofiber-incorporated composite polymer electrolytes for lithium metal batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, c. 7, sy 7, ss. 3391-3398, 2019, doi: 10.1039/C8TA11449H.
- [93] S. Venkateshalu ve A. N. Grace, “MXenes—A new class of 2D layered materials: Synthesis, properties, applications as supercapacitor electrode and beyond”, *Applied Materials Today*, c. 18, s. 100509, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.apmt.2019.100509.
- [94] F. Jamil, H. M. Ali, ve M. M. Janjua, “MXene based advanced materials for thermal energy storage: A recent review”, *Journal of Energy Storage*, c. 35, s. 102322, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102322.
- [95] H. Tang *vd.*, “MXene–2D layered electrode materials for energy storage”, *Progress in Natural Science: Materials International*, c. 28, sy 2, ss. 133-147, Nis. 2018, doi: 10.1016/j.pnsc.2018.03.003.
- [96] O. Salim, K. A. Mahmoud, K. K. Pant, ve R. K. Joshi, “Introduction to MXenes: synthesis and characteristics”, *Materials Today Chemistry*, c. 14, s. 100191, Ara. 2019, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.08.010.
- [97] C. K. Maity *vd.*, “Impact of 3D printed MXene electrodes on energy storage: Different dimensionalities, electrochemistry and performance optimization of printable MXene ink”, *Energy Storage Materials*, c. 73, s. 103873, Kas. 2024, doi: 10.1016/j.ensm.2024.103873.
- [98] V. Vijayakumar *vd.*, “2D Layered Nanomaterials as Fillers in Polymer Composite Electrolytes for Lithium Batteries”, *Advanced Energy Materials*, c. 13, sy 15, s. 2203326, 2023, doi: 10.1002/aenm.202203326.
- [99] W. Liu *vd.*, “Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires”, *Nat Energy*, c. 2, sy 5, ss. 1-7, Nis. 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.35.
- [100] Z. Chen *vd.*, “Grafted MXene/polymer electrolyte for high performance solid zinc batteries with enhanced shelf life at low/high temperatures”, *Energy & Environmental Science*, c. 14, sy 6, ss. 3492-3501, 2021, doi: 10.1039/D1EE00409C.
- [101] X. Li, Z. Huang, C. E. Shuck, G. Liang, Y. Gogotsi, ve C. Zhi, “MXene chemistry, electrochemistry and energy storage applications”, *Nat Rev Chem*, c. 6, sy 6, Art. sy 6, Haz. 2022, doi: 10.1038/s41570-022-00384-8.
- [102] J. Huang *vd.*, “A Flexible Supercapacitor with High Energy Density Driven by MXene/Deep Eutectic Solvent Gel Polyelectrolyte”, *ACS Energy Lett.*, c. 8, sy 5, ss. 2316-2324, May. 2023, doi: 10.1021/acsenergylett.3c00340.
- [103] Q. Pan *vd.*, “2D MXene-containing polymer electrolytes for all-solid-state lithium metal batteries”, *Nanoscale Advances*, c. 1, sy 1, ss. 395-402, 2019, doi: 10.1039/C8NA00206A.

- [104] X. Wang, X. Wang, J. Chen, Y. Zhao, Z. Mao, ve D. Wang, “Durable sodium battery composed of conductive Ti₃C₂T_x MXene modified gel polymer electrolyte”, *Solid State Ionics*, c. 365, s. 115655, Tem. 2021, doi: 10.1016/j.ssi.2021.115655.
- [105] F. Morshedi Dehaghi, M. Aberoumand, ve U. Sundararaj, “A Review on Multifunctional Polymer–MXene Hybrid Materials for Electronic Applications”, *Molecules*, c. 30, sy 9, Art. sy 9, Oca. 2025, doi: 10.3390/molecules30091955.
- [106] Y. Tang, Y. Xiong, L. Wu, X. Xiong, T. Me, ve X. Wang, “A Solid-State Lithium Battery with PVDF–HFP-Modified Fireproof Ionogel Polymer Electrolyte”, *ACS Appl. Energy Mater.*, c. 6, sy 7, ss. 4016-4026, Nis. 2023, doi: 10.1021/acsaem.3c00249.
- [107] X. Guo, Z. Ju, X. Qian, Y. Liu, X. Xu, ve G. Yu, “A Stable Solid Polymer Electrolyte for Lithium Metal Battery with Electronically Conductive Fillers”, *Angewandte Chemie International Edition*, c. 62, sy 7, s. e202217538, 2023, doi: 10.1002/anie.202217538.
- [108] J. Zhao vd., “Printable Ink Design towards Customizable Miniaturized Energy Storage Devices”, *ACS Materials Lett.*, c. 2, sy 9, ss. 1041-1056, Eyl. 2020, doi: 10.1021/acsmaterialslett.0c00176.
- [109] Y. Zou, C. Qiao, ve J. Sun, “Printable Energy Storage: Stay or Go?”, *ACS Nano*, c. 17, sy 18, ss. 17624-17633, Eyl. 2023, doi: 10.1021/acsnano.3c06195.
- [110] J. Choi, T. Ingsel, ve R. K. Gupta, “Printable and Flexible Solid-State Batteries”, içinde *Solid State Batteries Volume 2: Materials and Advanced Devices*, c. 1414, içinde ACS Symposium Series, no. 1414, vol. 1414. , American Chemical Society, 2022, ss. 311-329. doi: 10.1021/bk-2022-1414.ch014.
- [111] C.-F. Du, Q. Liang, Y. Luo, Y. Zheng, ve Q. Yan, “Recent advances in printable secondary batteries”, *J. Mater. Chem. A*, c. 5, sy 43, ss. 22442-22458, Kas. 2017, doi: 10.1039/C7TA07856K.
- [112] S. Lanceros-Méndez ve C. M. Costa, *Printed Batteries: Materials, Technologies and Applications*. John Wiley & Sons, 2018.
- [113] Y. Zhang vd., “Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics”, *Journal of Energy Chemistry*, c. 63, ss. 498-513, Ara. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2021.08.011.
- [114] M. Bolduc, “Screen Printing for Energy Storage and Functional Electronics: A Review”, 16 Nisan 2025, *Preprints*: 2025041328. doi: 10.20944/preprints202504.1328.v1.
- [115] B. R. Sankapal, A. Ennaoui, R. B. Gupta, ve C. D. Lokhande, Ed., *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition: Synthesis and Applications*. Singapore: Springer Nature, 2023. doi: 10.1007/978-981-99-0961-2.
- [116] Z. Lyu vd., “Design and Manufacture of 3D-Printed Batteries”, *Joule*, c. 5, sy 1, ss. 89-114, Oca. 2021, doi: 10.1016/j.joule.2020.11.010.

- [117] H. Zhou, W. Qin, Q. Yu, H. Cheng, X. Yu, ve H. Wu, “Transfer Printing and its Applications in Flexible Electronic Devices”, *Nanomaterials*, c. 9, sy 2, Art. sy 2, Şub. 2019, doi: 10.3390/nano9020283.
- [118] N. Singh vd., “Paintable Battery”, *Sci Rep*, c. 2, sy 1, s. 481, Haz. 2012, doi: 10.1038/srep00481.
- [119] J. Ma, S. Zheng, Y. Fu, X. Wang, J. Qin, ve Z.-S. Wu, “The status and challenging perspectives of 3D-printed micro-batteries”, *Chem. Sci.*, c. 15, sy 15, ss. 5451-5481, Nis. 2024, doi: 10.1039/D3SC06999K.
- [120] J. Yan vd., “Direct-ink writing 3D printed energy storage devices: From material selectivity, design and optimization strategies to diverse applications”, *Materials Today*, c. 54, ss. 110-152, Nis. 2022, doi: 10.1016/j.mattod.2022.03.014.
- [121] D. V. Boger, “A highly elastic constant-viscosity fluid”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, c. 3, sy 1, ss. 87-91, Eyl. 1977, doi: 10.1016/0377-0257(77)80014-1.
- [122] L. K. Bommineedi, N. Upadhyay, ve R. Minnes, “Screen Printing: An Ease Thin Film Technique”, içinde *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition: Synthesis and Applications*, B. R. Sankapal, A. Ennaoui, R. B. Gupta, ve C. D. Lokhande, Ed., Singapore: Springer Nature, 2023, ss. 449-507. doi: 10.1007/978-981-99-0961-2_11.
- [123] R. R. Suresh vd., “Fabrication of screen-printed electrodes: opportunities and challenges”, *J Mater Sci*, c. 56, sy 15, ss. 8951-9006, May. 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05499-1.
- [124] Y. Xu vd., “Screen-Printable Thin Film Supercapacitor Device Utilizing Graphene/Polyaniline Inks”, *Advanced Energy Materials*, c. 3, sy 8, ss. 1035-1040, 2013, doi: 10.1002/aenm.201300184.
- [125] S. Usta, M. Çelik, ve T. Çetinkaya, “Enhancement of the stability window of PEO for high voltage all-solid-state lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, c. 580, s. 233404, Eki. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233404.
- [126] J. Wilson, G. Ravi, ve M. A. Kulandainathan, “Electrochemical studies on inert filler incorporated poly (vinylidene fluoride - hexafluoropropylene) (PVDF - HFP) composite electrolytes”, *Polimeros*, c. 16, ss. 88-93, Haz. 2006, doi: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282006000200006>.
- [127] P. Martina, R. Gayathri, M. R. Pugalenthi, G. Cao, C. Liu, ve M. R. Prabhu, “Nanosulfonated silica incorporated SPEEK/SPVdF-HFP polymer blend membrane for PEM fuel cell application”, *Ionics*, c. 26, sy 7, ss. 3447-3458, Tem. 2020, doi: 10.1007/s11581-020-03478-9.
- [128] H. Yang vd., “Nitrogen-Doped Lithium Lanthanum Titanate Nanofiber-Polymer Composite Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries”, *J. Electrochem. Soc.*, c. 168, sy 11, s. 110507, Kas. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac30ad.
- [129] Y. Li vd., “A composite solid polymer electrolyte incorporating MnO₂ nanosheets with reinforced mechanical properties and electrochemical stability for lithium metal batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, c. 8, sy 4, ss. 2021-2032, 2020, doi: 10.1039/C9TA11542K.

- [130] J. Seol, R. Balasubramaniam, V. Aravindan, R. Thangavel, ve Y.-S. Lee, "Ameliorating the electrode/electrolyte interface compatibility in Li-ion solid-state batteries with plasticizer", *Journal of Alloys and Compounds*, c. 927, s. 167077, Ara. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167077.
- [131] R. Singh, K. Mishra, D. K. Kanchan, ve D. Kumar, "Comparative investigations on polymer gel electrolytes comprising triflate salts of Li, Na, Mg in TEGDME solvent and PVdF-HFP/PVP blend matrix", *Ionics*, c. 30, sy 7, ss. 3925-3940, Tem. 2024, doi: 10.1007/s11581-024-05557-7.
- [132] H. Fang, Y. Pan, M. Yin, ve C. Pan, "Enhanced visible light photocatalytic activity of CdS with alkalized Ti3C2 nano-sheets as co-catalyst for degradation of rhodamine B", *J Mater Sci: Mater Electron*, c. 30, sy 16, ss. 14954-14966, Ağu. 2019, doi: 10.1007/s10854-019-01868-y.
- [133] C. Likitaporn, M. Okhawilai, P. Kasemsiri, J. Qin, P. Potiyaraj, ve H. Uyama, "High electrolyte uptake of MXene integrated membrane separators for Zn-ion batteries", *Sci Rep*, c. 12, sy 1, s. 19915, Kas. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-24578-8.
- [134] Shalu, V. Kumar Singh, ve R. Kumar 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", *Journal of Materials Chemistry C*, c. 3, sy 28, ss. 7305-7318, 2015, doi: 10.1039/C5TC00940E.
- [135] Shalu, S. K. Chaurasia, R. K. Singh, ve S. Chandra, "Thermal Stability, Complexing Behavior, and Ionic Transport of Polymeric Gel Membranes Based on Polymer PVdF-HFP and Ionic Liquid, [BMIM][BF4]", *J. Phys. Chem. B*, c. 117, sy 3, ss. 897-906, Oca. 2013, doi: 10.1021/jp307694q.
- [136] L. Li, H. Li, Y. Wang, S. Zheng, Y. Zou, ve Z. Ma, "Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)/cellulose/carboxylic TiO₂ composite separator with high temperature resistance for lithium-ion batteries", *Ionics*, c. 26, sy 9, ss. 4489-4497, Eyl. 2020, doi: 10.1007/s11581-020-03587-5.
- [137] Y. Liu *vd.*, "Free radical decay and micro-structure evolution of PVDF membranes in situ irradiated by synchrotron radiation X-ray", *Polymer Testing*, c. 108, s. 107507, Nis. 2022, doi: 10.1016/j.polymertesting.2022.107507.
- [138] R. Gonçalves *vd.*, "Solid polymer electrolytes based on lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for safer rechargeable lithium-ion batteries", *Sustainable Materials and Technologies*, c. 21, s. e00104, Eyl. 2019, doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00104.
- [139] M. Sasikumar, A. Jagadeesan, M. Raja, R. Hari Krishna, ve P. Sivakumar, "The effects of PVAc on surface morphological and electrochemical performance of P(VdF-HFP)-based blend solid polymer electrolytes for lithium ion-battery applications", *Ionics*, c. 25, sy 5, ss. 2171-2181, May. 2019, doi: 10.1007/s11581-018-2679-z.

- [140] S.-Y. Du, G.-X. Ren, N. Zhang, ve X.-S. Liu, “High-Performance Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-Based Composite Electrolytes with Excellent Interfacial Compatibility for Room-Temperature All-Solid-State Lithium Metal Batteries”, *ACS Omega*, c. 7, sy 23, ss. 19631-19639, Haz. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c01338.
- [141] L. M. McGrath, J. Jones, E. Carey, ve J. F. Rohan, “Ionic Liquid Based Polymer Gel Electrolytes for Use with Germanium Thin Film Anodes in Lithium Ion Batteries”, *ChemistryOpen*, c. 8, sy 12, ss. 1429-1436, 2019, doi: 10.1002/open.201900313.
- [142] V. Madhani vd., “Effect of the progressive addition of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate as ionic liquid solvent for designing potassium ion conducting polymer gel electrolyte”, *Ionics*, c. 31, sy 1, ss. 525-539, Oca. 2025, doi: 10.1007/s11581-024-05926-2.
- [143] J. FitzPatrick vd., “Record Efficiency of β -Phase PVDF-MXene Composites in Thin-Film Dielectric Capacitors”, *Advanced Materials*, c. 37, sy 12, s. 2419088, 2025, doi: 10.1002/adma.202419088.
- [144] J. Pitawala, M. A. Navarra, B. Scrosati, P. Jacobsson, ve A. Matic, “Structure and properties of Li-ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquids of the pyrrolidinium cation and the bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion”, *Journal of Power Sources*, c. 245, ss. 830-835, Oca. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.045.
- [145] D. K. Kashyap, A. K. Srivastava, ve M. K. Gupta, “Lightweight, Self-Poled, Flexible Piezoelectric Tungsten Disulfide Quantum Dots-Reinforced PVDF-HFP-Based Nanogenerator”, *ACS Appl. Electron. Mater.*, c. 6, sy 2, ss. 862-874, Şub. 2024, doi: 10.1021/acsaelm.3c01409.
- [146] L. Mathies, D. Diddens, D. Dong, D. Bedrov, ve H. Leipner, “Transport mechanism of lithium ions in non-coordinating P(VdF-HFP) copolymer matrix”, *Solid State Ionics*, c. 357, s. 115497, Ara. 2020, doi: 10.1016/j.ssi.2020.115497.
- [147] P. Kaspar vd., “Case Study of Polyvinylidene Fluoride Doping by Carbon Nanotubes”, *Materials*, c. 14, sy 6, Art. sy 6, Oca. 2021, doi: 10.3390/ma14061428.
- [148] S. K. Chacko, M. T. Rahul, B. Raneesh, K. Vinodan, J. K. Jose, ve N. Kalarikkal, “Enhanced electroactive phase, dielectric properties and tuning of bandgap in Ho³⁺ modified PVDF-HFP composite films”, *J Polym Res*, c. 29, sy 11, s. 493, Kas. 2022, doi: 10.1007/s10965-022-03318-6.
- [149] R. Muthupradeepa, M. Sivakumar, R. Subadevi, ve V. Suryanarayanan, “Sulfonium cation based ionic liquid incorporated polymer electrolyte for lithium ion battery”, *Polym. Bull.*, c. 74, sy 5, ss. 1677-1691, May. 2017, doi: 10.1007/s00289-016-1796-y.
- [150] I. S. Elashmawi ve L. H. Gaabour, “Raman, morphology and electrical behavior of nanocomposites based on PEO/PVDF with multi-walled carbon nanotubes”, *Results in Physics*, c. 5, ss. 105-110, Oca. 2015, doi: 10.1016/j.rinp.2015.04.005.

- [151] J. Plaickner, T. Petit, P. Bärmann, T. Schultz, N. Koch, ve N. Esser, “Surface termination effects on Raman spectra of Ti₃C₂T_x MXenes: an in situ UHV analysis”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, c. 26, sy 31, ss. 20883-20890, 2024, doi: 10.1039/D4CP02197E.
- [152] N. Zavanelli ve W.-H. Yeo, “Advances in Screen Printing of Conductive Nanomaterials for Stretchable Electronics”, *ACS Omega*, c. 6, sy 14, ss. 9344-9351, Nis. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00638.
- [153] M. R. Somalu, A. Muchtar, W. R. W. Daud, ve N. P. Brandon, “Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, c. 75, ss. 426-439, Ağu. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.008.
- [154] C. Mao, Y. Tian, X. Zhou, J. Bai, S. Ma, ve H. Wang, “Unification of rheology of thixotropic yield stress fluids and screen printing properties of pastes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, c. 682, s. 132982, Şub. 2024, doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.132982.
- [155] X. Sun vd., “Study on the Rheological Behaviors, Thixotropy, and Printing Characteristics of Screen Printing Slurry for Nd-Fe-B”, *Materials*, c. 17, sy 18, Art. sy 18, Oca. 2024, doi: 10.3390/ma17184626.
- [156] J. Tang, R. Muchakayala, S. Song, M. Wang, ve K. N. Kumar, “Effect of EMIMBF₄ ionic liquid addition on the structure and ionic conductivity of LiBF₄-complexed PVdF-HFP polymer electrolyte films”, *Polymer Testing*, c. 50, ss. 247-254, Nis. 2016, doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.01.023.
- [157] A. Mallikarjun vd., “Investigation of FT-IR and impedance spectroscopy of nanocomposite PVDF-HFP based polymer electrolytes”, *Materials Today: Proceedings*, Oca. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.01.215.
- [158] S. I. A. Halim, C. H. Chan, ve J. Apotheker, “Basics of teaching electrochemical impedance spectroscopy of electrolytes for ion-rechargeable batteries – part 1: a good practice on estimation of bulk resistance of solid polymer electrolytes”, *Chemistry Teacher International*, c. 3, sy 2, ss. 105-115, Haz. 2021, doi: 10.1515/cti-2020-0011.
- [159] M. L. Verma ve H. D. Sahu, “Study on ionic conductivity and dielectric properties of PEO-based solid nanocomposite polymer electrolytes”, *Ionics*, c. 23, sy 9, ss. 2339-2350, Eyl. 2017, doi: 10.1007/s11581-017-2063-4.
- [160] J. P. Sharma ve S. S. Sekhon, “Nanodispersed polymer gel electrolytes: Conductivity modification with the addition of PMMA and fumed silica”, *Solid State Ionics*, c. 178, sy 5, ss. 439-445, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.ssi.2007.01.017.
- [161] L. Chen vd., “MXene-enhanced PEGDA crosslinked quasi-solid electrolytes: a flame-retardant 3D network for high-performance sodium-ion batteries”, *J. Mater. Chem. A*, Tem. 2025, doi: 10.1039/D5TA03060A.
- [162] X. Wu ve J. F. Whitacre, “Reevaluating the stability of the PEO-based solid-state electrolytes for high voltage solid-state batteries”, *Journal of Energy Storage*, c. 63, s. 107052, Tem. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.107052.

- [163] K. Luo *vd.*, “PVDF-HFP-modified gel polymer electrolyte for the stable cycling lithium metal batteries”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, c. 895, s. 115462, Ağu. 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115462.
- [164] R. Deivanayagam ve R. Shahbazian-Yassar, “Electrochemical Methods and Protocols for Characterization of Ceramic and Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries”, *Batteries & Supercaps*, c. 4, sy 4, ss. 596-606, 2021, doi: 10.1002/batt.202000221.
- [165] S. Dattatray Ghadge *vd.*, “Fluorine substituted (Mn,Ir)O₂:F high performance solid solution oxygen evolution reaction electro-catalysts for PEM water electrolysis”, *RSC Advances*, c. 7, sy 28, ss. 17311-17324, 2017, doi: 10.1039/C6RA27354H.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Didem SÜRSAL

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2022, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- **Yükseklisans** : 2025, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Sürsal D., Batu B., Delikanlı Ö., Usta S., Akbulut H., Tokur M., (2023, 3-8, Eylül). Gel Polymer Electrolytes for Printable Supercapacitors. *International Congress - 74. Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry*, Lyon, France.