

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

**YAZDIRILABİLİR PİLLER İÇİN AÇIK ATMOSFERDE KARARLI
POLİETİLEN OKSİT ESASLI POLİMER ELEKTROLİTLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Beyza BATU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

TEMMUZ 2025

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

**YAZDIRILABİLİR PİLLER İÇİN AÇIK ATMOSFERDE KARARLI
POLİETİLEN OKSİT ESASLI POLİMER ELEKTROLİTLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Beyza BATU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mahmud TOKUR

TEMMUZ 2025

Beyza Batu tarafından hazırlanan “YAZDIRILABİLİR PİLLER İÇİN AÇIK ATMOSFERDE KARARLI POLİETİLEN OKSİT ESASLI POLİMER ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması 08.07.2025 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 :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Unvan Adı SOYADI Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Unvan Adı SOYADI Bilecik Şeyh Edebali 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 PİLLER İÇİN AÇIK ATMOSFERDE KARARLI POLİETİLEN OKSİT ESASLI POLİMER ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ” 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.

(08/07/2025).

Beyza BATU





Aileme ve sevdiklerime ithafen...



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, sadece laboratuvarlarda geçirilen uzun saatlerin ve akademik araştırmaların değil, aynı zamanda değerli insanların katkılarıyla anlam kazanan bir yolculuğun ürünü olmuştur. Bu süreçte yanımda olan, bana inanan ve destek veren herkese gönülden teşekkür ederim.

Öncelikle, bilgi birikimi, yol göstericiliği ve akademik duruşuyla bana her zaman ilham veren, araştırma sürecimin her aşamasında destekleyici ve sabırlı yaklaşımıyla yanımda olan değerli tez danışmanım Doç. Dr. Mahmud TOKUR'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Sadece akademik anlamda değil, bilimsel düşünce yapımı geliştirmemde, sorumluluk bilinci kazanmamda ve karşılaştığım zorlukları yönetme yetkinliğimi artırmamda gösterdiği katkılar benim için son derece kıymetlidir.

Tez sürecinde deneysel çalışmaları yürütürken, karşılaştığım zorluklarda bilgisi, deneyimi ve sabrıyla bana büyük destek veren değerli hocam Öğr. Gör. Samet USTA'ya ayrıca teşekkür etmek isterim. Kendisi, laboratuvarında her zaman çözüm odaklı ve yol gösterici bir yaklaşım sergileyerek bu süreci benim için çok daha verimli ve öğretici hale getirmiştir.

Bu çalışmanın yürütülmesinde birlikte emek verdiğim, deney düzeneklerinin kurulmasından veri analizine kadar birçok aşamada bilgi paylaşımı yaptığımız, fikir alışverişinde bulunduğumuz değerli çalışma arkadaşlarım Özge DELİKANLI ve Didem SÜRSAL'a da içtenlikle teşekkür ederim. Ekip ruhunu ve akademik dayanışmayı birlikte hissetmek, bu süreci hem verimli hem de anlamlı kılmıştır.

Ayrıca, bu tezde yer alan araştırmaların gerçekleştirilmesini mümkün kılan ve 121N545 numaralı “Akıllı Enerji Depolama Sistemleri İçin Basılmış Süperkapasitörler ve Piller” başlıklı proje kapsamında destek veren TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı'na (ARDEB) ve uluslararası CORNET programına teşekkür ederim. Sağladıkları bu destek, araştırmamın kapsamını genişletmeme ve daha derinlikli sonuçlara ulaşmama olanak tanımıştır.

Tüm bu akademik ve teknik desteklerin ötesinde, yaşamım boyunca koşulsuz sevgileriyle her zaman arkamda duran, en büyük moral kaynağım olan aileme en derin teşekkürlerimi sunuyorum. Varlıklarıyla güç bulduğum sevgili annem Meziyet BATU'ya, her daim yanımda olduğunu hissettiren kıymetli babam Metin BATU'ya, destekleriyle bana güç veren canım kardeşlerim Ceyda BATU ve Serhat BATU'ya şükranlarımı sunarım. Onların sevgisi, sabrı ve anlayışı olmasaydı bu zorlu süreci bu denli azimle tamamlamam mümkün olmayabilirdi.

Bu çalışmanın, bilime ve topluma faydalı olması en büyük temennimdir.

Beyza BATU



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. LİTYUM İYON PİLLER	5
2.1. Giriş	5
2.2. Lityum İyon Pil Çalışma Prensibi	6
2.3. Lityum İyon Pil Bileşenleri	9
2.3.1. Anot	10
2.3.1.1. İnterkalasyon tipi anotlar	10
2.3.1.2. Alaşım tipi anotlar	10
2.3.1.3. Dönüşüm tipi anotlar	11
2.3.2. Katot	11
2.3.2.1. Tabakalı geçiş metali oksitleri	12
2.3.2.2. Spinel yapılar	12
2.3.2.3. Olivin yapılar	13
2.3.3. Separatör	13
2.3.3.1. Ticari ve poliolefin esaslı separatörler	13
2.3.3.2. Seramik katkılı kompozit separatörler	13
2.3.3.3. Nonwoven ve nanofiber esaslı separatörler	14
2.3.4. Elektrolit	14
2.3.4.1. Sıvı elektrolitler	14
2.3.4.2. Katı elektrolitler	16
2.3.4.3. Kompozit elektrolitler	17
3. POLİMER ELEKTROLİTLER	19
3.1. Giriş	19
3.2. Polimer Elektrolit Çeşitleri	20
3.2.1. Katı polimer elektrolit	21
3.2.2. Jel polimer elektrolit	23
3.2.2.1. Polietilen oksit (PEO) esaslı jel polimer elektrolit	25
3.2.3. Kompozit polimer elektrolit	27
3.3. Polimer Elektrolitin İyonik İletkenlik Mekanizması	28
3.3.1. İyon sıçrama modeli	30
3.3.2. İyonik iletkenliği arttırmaya yönelik literatürde kullanılan stratejiler	31
3.3.2.1. Polimer/tuz oranı ve lityum tuzu seçimi	32

3.3.2.2. İyonik sıvılar ve plastikleştiriciler	32
3.3.2.3. İnorganik dolgu malzemeleri	32
3.3.2.4. Polimer zincir modifikasyonu: amorf faz mühendisliği ve tg düşürme yaklaşımları	33
3.3.2.5. In situ polimerizasyon ile arayüz reaktivitesinin bastırılması ve iletim sürekliliğinin sağlanması.....	33
3.3.2.6. Lewis asidik dolgu-polimer etkileşimleri ile kristalinliğin kontrollü bastırılması	33
3.4. Jel polimer elektrolitlerin atmosferik koşullara karşı kararlılığı	34
4. YAZDIRILABİLİR TEKNOLOJİLER VE ELEKTROKİMYASAL UYGULAMALARI	37
4.1. Yazdırılabilir Pil Üretiminde Kullanılan Baskı Teknolojileri	38
4.1.1. Serigrafi	38
4.1.2. Doğrudan mürekkeple yazma (DIW).....	40
4.1.3. Mürekkep püskürtmeli baskı.....	40
4.1.4. Diğer baskı yöntemleri.....	41
4.2. Piller için Yazdırılabilir Mürekkeplerin Formülasyonu ve Reolojik Özellikleri	41
4.3. Yazdırılabilir Elektrot ve Elektrolit Yapılarında Malzeme-Seçim Kriterleri..	43
4.3.1. İletken katkılar (karbon nanotüpler, grafen, karbon siyahı vb.).....	43
4.3.2. Polimer matrisler (PEO, PVDF, PMMA vb.)	44
4.3.3. Katı veya jel halde elektrolit sistemleri.....	44
4.4. Yazdırılabilir Teknolojilerin Elektrokimyasal Uygulamaları	45
4.4.1. Hızlı şarj ve düşük tortuöziteli elektrotlar.....	45
4.4.2. Esnek ve geometrik olarak uyarlanabilir hücreler.....	46
4.4.3. Mikro-piller ve giyilebilir uygulamalar.....	46
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
5.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	47
5.2. Polietilen Oksit Esaslı Jel Polimer Elektrolitlerin Sentezi	47
5.3. Serigrafi Baskı ile Elektrolit Filminin Uygulanması.....	48
5.4. Karakterizasyon Yöntemleri.....	48
5.4.1. Yapısal ve kimyasal karakterizasyon	49
5.4.1.1. X-Işını kırınım analizi (XRD)	49
5.4.1.2. Kimyasal yapı analizi (FTIR).....	49
5.4.1.3. Moleküler etkileşimlerin incelenmesi (raman spektroskopisi)	50
5.4.1.4. Reolojik özelliklerin belirlenmesi (viskozite ölçümü)	50
5.4.2. Elektrokimyasal karakterizasyon	51
5.4.2.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	51
5.4.2.2. Lineer taramalı voltametri (LSV).....	52
5.4.2.3. Kronoamperometri (CA)	53
5.4.2.4. Galvanostatik şarj-deşarj testleri	54
6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	57
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	95

KISALTMALAR

ACN	: Asetonitril
CA	: Kronoamperometri
CEI	: Katot-elektrolit arayüzü
CGPE	: Kompozit jel polimer elektrolit
CNF	: Karbon nanolif
CNT	: Karbon nanotüp
CPE	: Kompozit polimer elektrolit
DIOX, DOL	: 1,3 dioksolan
DIW	: Doğrudan mürekkeple yazma
DLP	: Dijital ışık işleme
DMC	: Dimetil karbonat
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EC	: Etilen karbonat
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
ESS	: Enerji depolama sistemleri
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi
GPE	: Jel polimer elektrolit
LFP	: Lityum demir fosfat
LIB	: Lityum iyon pil
LiTFSI	: Lityum bis(trifloro-metansülfonil)imid
LSV	: Lineer taramalı voltametri
NMC	: Lityum nikel mangan kobalt oksit
PAN	: Poliakrilonitril
PC	: Propilen karbonat
PE	: Polimer elektrolit
PEG	: Polietilen glikol
PEGDME	: Polietilen glikol dimetil eter
PEO	: Polietilen oksit
PILE	: Polimerik İyonik Sıvı Elektrolit
PMMA	: polimetil metakrilat

PVA	: polivinil alkol
PVDF HFP	: poliviniliden florür-heksafloro propilen
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SLA	: Stereolitografi
SN	: Süksinonitril
SPE	: Katı polimer elektrolit
SSE	: Katı hal elektrolit
TEGDME	: Tetraetilen glikol dimetil eter
V	: Voltaj
XCT	: X-ray tomografi
XRD	: X-ışını kırınımı analizi



SİMGELER

I_0	: Başlangıç Akımı
I_s	: Kararlı Akım
R_0	: Kütle direnci
R_{ct}	: Yük transfer direnci
R_e	: Yüzey direnci
t_{Li}^+	: Lityum iyon aktarım sayısı
μm	: Mikrometre
Ω	: Ohm



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Çeşitli polimer elektrolit türlerinin karşılaştırması [51].....	21
Tablo 4.1. Farklı Mürekkep Formülasyonlarının Reolojik Özellikleri ve Baskı Uygunlukları	42
Tablo 6.1. Deneysel sonuçlarda kullanılan kısaltmaların açıklamaları	57





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Lityum-iyon pil teknolojilerinin tarihsel gelişimi ve ilerlemeleri [4].....	2
Şekil 2.1. Lityum iyon pil çalışma prensibi şematik gösterimi [21].....	7
Şekil 2.2. Çeşitli elektrolitlerin ayırt edici özellikleri [17].	16
Şekil 3.1. Çeşitli polimer matris malzemelerinin özellikleri [17].....	24
Şekil 3.2. GPE'de Li^+ taşınımının şematik diyagramı [45].....	29
Şekil 3.3. $\text{PEO}_6/\text{LiAsF}_6$ yapılarının açıklaması: Li, mavi top; As, beyaz top; F, eflatun(mor) top; C, yeşil top; O, kırmızı top [74].....	31
Şekil 4.1. Katmanlı yapıların üretiminde kullanılan serigrafi baskı tekniğinin temel uygulama süreci.	39
Şekil 6.1. PEO, LiTFSI tuzu ve farklı çözücü sistemleri (ACN, TEGDME, 1,3-dioksolan) içeren jel polimer elektrolitlerin X-ışını kırınım desenleri.....	58
Şekil 6.2. Farklı çözücü ve katkı maddeleri (DIOX, ACN, SN) içeren PEO–LiTFSI esaslı jel polimer elektrolitlerin FTIR spektrumları.....	60
Şekil 6.3. Saf PEO ve farklı çözücülerle (asetronitril – ACN, 1,3-dioksolan – DIOX) ve LiTFSI tuzunun ilavesiyle hazırlanmış polimer elektrolitlere ait Raman spektrumları.....	62
Şekil 6.4. PEO esaslı farklı çözücü ve katkı bileşimlerine sahip jel polimer elektrolitlerin reolojik özellikleri.	65
Şekil 6.5. PEO esaslı farklı çözücü ve katkı kombinasyonlarıyla hazırlanmış jel polimer elektrolit sistemlerine ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarının Nyquist diyagramı.	67
Şekil 6.6. Farklı çözücü ve katkı kombinasyonlarıyla hazırlanan PEO esaslı jel polimer elektrolitlerin lineer tarama voltammetresi (LSV) eğrileri.	69
Şekil 6.7. a) PEO-STD, b) PEO-STD-SN GPE’lerin DC polarizasyon analizi.....	71
Şekil 6.8. PEO-STD jel polimer elektrolit kullanılarak hazırlanmış $\text{Li} \text{GPE} \text{LFP}$ yarım hücresine ait galvanostatik şarj–deşarj verileri. (a) 0.1C hızında 50 çevrim boyunca elde edilen voltaj–kapasite eğrileri, (b) 250 çevrimlik özgül kapasite ve kulombik verimlilik değerleri, (c–d) farklı C-rate değerlerinde gerçekleştirilen performans testi.	72
Şekil 6.9. PEO-STD-SN jel polimer elektrolit ile hazırlanmış $\text{Li} \text{GPE} \text{LFP}$ yarım hücresine ait galvanostatik şarj–deşarj verileri. (a) 0.1C’de 50 çevrimlik voltaj–kapasite eğrileri, (b) 100 çevrimlik özgül kapasite ve kulombik verimlilik değerleri, (c–d) farklı C-rate koşullarındaki hücre davranışları.	74
Şekil 6.10. PEO-STD jel polimer elektrolit ile oluşturulmuş $\text{Li} \text{GPE} \text{NMC}$ yarım hücresine ait galvanostatik şarj–deşarj verileri. (a) 0.1C akım hızında 50 çevrimlik voltaj–kapasite eğrileri, (b) kapasite ve kulombik verimlilik verileri, (c–d) artan C-rate değerlerine karşılık sistemin performansı 76	76
Şekil 6.11. PEO-STD-SN jel polimer elektrolit ile hazırlanmış $\text{Li} \text{GPE} \text{NMC}$ yarım hücresine ait galvanostatik şarj–deşarj verileri. (a) 0.1C hızında 50 çevrim boyunca voltaj–kapasite davranışı, (b) özgül kapasite ve kulombik	

verimlilik değişimleri, (c–d) farklı C-rate değerlerine göre hücre performansı.....	78
---	----



YAZDIRILABİLİR PİLLER İÇİN AÇIK ATMOSFERDE KARARLI POLİETİLEN OKSİT ESASLI POLİMER ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Çok sayıda nesne "Nesnelerin İnterneti (IoT)" aracılığıyla kablosuz olarak birbirine bağlanacağından, giyilebilir uygulamalar, biyo-implante edilebilir cihazlar gibi yeni ortaya çıkan minyatürleştirilmiş ve özelleştirilmiş elektronikler büyük ilgi görmüştür. Bağlantısız taşınabilir elektronik cihazların artan taleplerini karşılamak için, en umut verici güç kaynaklarından biri olan şarj edilebilir Li-ion pillerin (LIB'ler), yüksek enerji yoğunluğunu ve uzun çevrim ömrünü korurken ölçeklenebilir, hafif ve sınırsız form faktörleriyle minyatürleştirilmesi beklenmektedir. Dahası, LIB'lerin yüksek derecede tasarım özgürlüğüne sahip olması ve keyfi olarak şekillendirilmiş hedef uygulamalara doğrudan entegre edilebilmesi avantajlı olacaktır. Bu talepleri gerçekleştirmek için serigrafi, sprej kaplama, mürekkep püskürtmeli baskı, transfer baskı, 3D baskı ve 4D baskı gibi çeşitli yazdırılabilir teknolojiler iyi bir şekilde geliştirilmiştir. Bu teknikler, özellikle elektrot ve elektrolit bileşenlerinin istenen geometrilere, ince film formunda ve çok katmanlı yapılar halinde üretimini mümkün kılarak, esnek ve kompakt pil sistemlerinin üretiminde kritik bir rol oynamaktadır. Yazdırılabilir mikro ölçekli enerji depolama cihazlarının esnekliği ve yüksek alan yüklemesi göz önüne alındığında, serigrafi baskı, çeşitli alt tabakalara esnek bir şekilde baskı yapabilir. Sprej kaplama ve 3D baskıya kıyasla düşük maliyetli tekrarlanan baskı işlemi ile yüksek alan yüklemesini iyileştirebilir. Buna ek olarak, geniş yelpazede yazdırılabilir bağlayıcıların ve çözücülerin keşfedilmesiyle, serigrafi baskı, mürekkep püskürtmeli baskı ve transfer baskıya kıyasla artan bir hassasiyet de gerçekleştirebilir. Bu özellikler, mikroelektroniklerin ölçeklenebilir üretimi için serigrafi baskıyı umut verici bir teknoloji hâline getirmektedir. Ayrıca, ekolojik sürdürülebilir serigrafi baskı teknolojisi, çevreye duyarlı çözücüler ve doğada kolayca bozunabilen bağlayıcılarla formüle edilen "yeşil mürekkep" konseptiyle uyumlu bir yaklaşım sunar. Yeşil mürekkep terimi, toksik olmayan, biyobozunur veya çevreye zarar vermeyen içeriklerden oluşan mürekkep sistemlerini ifade etmektedir. Bu nedenle, sulu serigrafi mürekkebi giyilebilir mikroelektroniklerin büyük ölçekli üretimi için daha uygundur.

Yazdırma tekniklerinin pil teknolojilerinde uygulanabilir hâle gelebilmesi için yalnızca elektrotların değil, aynı zamanda elektrolit, akım toplayıcı ve separatör gibi diğer tüm bileşenlerin de bu yöntemle üretime uygun şekilde tasarlanması gerekmektedir. Her bir bileşenin, yazdırma sürecine kimyasal, reolojik ve morfolojik açıdan uyum göstermesi, bütünsel bir sistem performansı açısından kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, bu teknolojinin başarılı olabilmesi için pilin tüm bileşenlerinin dikkate alınması ve geliştirilmesi gerekmektedir. Bunların arasında en önemlisi elektrolitlerdir. Elektrolit, lityum-iyon piller için temel bileşenlerden biridir ve iyonik taşıma sorumluluğunu taşır. Pillerin spesifik kapasitesi, döngü performansı, çalışma sıcaklığı aralığı ve güvenlik sorunlarının tümü seçilen elektrolitten önemli ölçüde

etkilenir. Armand, 1970 yılındaki ilk yayınında LIB'lerin enerji yoğunluğunu ve verimliliğini artırmak için polimer elektrolitlerin kullanılmasını önermiştir. Polimer elektrolitler boyut esnekliği, şeffaflık, hafiflik, üretim kolaylığı, esneklik ve elektrot ile elektrolit arasında verimli temas kurma yeteneği gibi ayırt edici niteliklere sahiptir. Polimer esaslı elektrolitler (PE'ler), sıvı elektrolitlere karşılaştırıldığında patlama ve yangın olayları gibi güvenlik sorunlarından da nispeten uzaktır. En önemlisi, serigrafi prosesine kolaylıkla uygulanabilecek iyi işlenebilirliğe ve esnekliğe sahiptir.

Uygun ana polimer, inorganik tuz ve iyonik sıvının seçimi, yazdırılabilir sistemlerde iyi jel polimer elektrolitlerin hazırlanması için çok önemlidir. Bugüne kadar, poli(etilen oksit) (PEO), poli(akrilonitril) (PAN), poli(metil metakrilat) (PMMA), poli(vinil alkol) (PVA) ve kopolimer poli(viniliden florür-heksafloro propilen) (PVDF-HFP) gibi çeşitli inorganik tuzlarla kompleks haline getirilmiş ve çeşitli iyonik sıvılarla katılanmış farklı ana polimerler jel polimer elektrolitler haline gelmiş ve ayrıntılı özellikleri incelenmiştir. Poli(etilen) oksit (PEO) esaslı polimer elektrolitler yaygın olarak çalışılmıştır, çünkü PEO'nun yüksek dielektrik sabiti (ϵ : 10-15), lityum tuzları ile kolayca koordinasyon kompleksi oluşturabilir. Bununla birlikte, eter oksijenin lityum ile koordine edilmiş yeteneği, hızlı Li-ion hareketi elde etmek için çok güçlüdür. PEO, düşük kafes enerjisine, düşük cam geçiş sıcaklığına, alkali metal tuzları için yüksek çözme gücüne ve esnek tip film oluşturma kolaylığına sahiptir. Fakat PEO'nun yarı kristal yapısı, oda sıcaklığında PEO bazlı elektrolitlerin düşük iyonik iletkenliğine yol açar. Ayrıca, Li^+ katyonların anyonlardan daha az hareketliliği nedeniyle, PEO bazlı elektrolitler genellikle düşük bir Li-ion aktarım sayısı (TLi^+) gösterir, bu da şarj konsantrasyonu modeline göre güçlü elektrik alanına ve düzensiz lityum elektrodepozisyonuna neden olur, bu da düzgün olmayan lityum dendrit büyümesine ve hatta pillerin kısa devresine yol açar. PEO bazlı elektrolitlerin bu problemlerini ele almak için, çapraz bağlama ajanları ve fonksiyonel dolgu maddeleri gibi birçok girişimde bulunulmuştur. Glimlerin (çeşitli uzunluklarda) çoklu eter benzeri oksijen atomları aracılığıyla metal iyonları ile kompleks oluşturdıkları iyi bilinmektedir. Tetraglim (TEGDME) lityum metal elektrot ile uyumluluk ve tehlikeli dendrit büyümesinin bastırılması açısından mükemmel özellikler sergilerler. TEGDME, oligomerler oluşturmak veya bitişik PEO zincirlerine bağlanmak için hidrojen soyutlamasına ve ardından radikaller arası reaksiyonlara maruz kalabilen metilen gruplarına sahiptir. Bir PE'deki iyonik iletkenlik her zaman stokiyometri hesaplaması kullanılarak hesaplanan polimer ve tuz konsantrasyonuna bağlıdır. Tuzların sahip olması gereken özellikler ise; düşük kafes enerjisi ve yüksek iyonik iletkenlik, yüksek hareketlilik ve geniş voltaj kararlılığı penceresi, daha düşük katyon yarıçapı ve büyük anyon yarıçapı, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, fazla lityum aktarım sayısı, hücre bileşenlerine karşı inertliktir. LiTFSI, elektrokimyasal stabiliteyi artıran hacimli yapısı nedeniyle doping tuzu olarak seçilmiştir. Düşük dielektrik çözücülerde iyi ayrışır, elektrotlara karşı korozyif değildir ve 360 °C'lik bir bozunma sıcaklığı ile mükemmel bir termal stabiliteye sahiptir. TFSI anyonu da önemli ölçüde delokalize elektronlara sahiptir.

PEO esaslı jel polimer elektrolit sistemlerinin performansı yalnızca polimerin yapısal özellikleriyle değil, aynı zamanda kullanılan çözücü sistemlerinin uçuculuğu, polaritesi, dielektrik sabiti ve elektrot ara yüzeyiyle etkileşimi gibi faktörlerle de doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, çalışmada çözücü sisteminde özellikle karşılaştırmalı olarak değerlendirilen 1,3-dioksolan (DIOX), asetonitril (ACN) katkılarının iyonik iletkenlik, elektrokimyasal kararlılık ve film oluşturma özelliklerine etkisi bu

doğrultuda değerlendirilmiş, ek katkı bileşeni olarak ise süksinonitril (SN) detaylı olarak araştırılmıştır.

DIOX, düşük buhar basıncı ve PEO ile yüksek çözünürlük uyumu sayesinde, özellikle açık atmosferde yapılan döküm işlemlerinde kararlı film oluşumunu destekleyen etkili bir çözücü olarak öne çıkmaktadır. Orta düzeyde dielektrik sabiti, çözücü-polimer-tuz üçlü etkileşiminde dengeli bir ortam sağlamaktadır. DIOX'un kontrollü buharlaşma hızı, serigrafi baskı sırasında mürekkebin eşit yayılmasını kolaylaştırmakta, ani kuruma nedeniyle oluşabilecek elek tıkanmasını azaltmakta ve homojen katman oluşumunu desteklemektedir.

Buna karşılık, ACN, düşük viskozitesi ve yüksek polaritesi nedeniyle tuz çözünürlüğünü artırabilme kabiliyetine sahiptir. Ancak düşük kaynama noktası (~82 °C) ve yüksek buharlaşma hızı nedeniyle açık atmosfer koşullarında çözücü olarak kullanıldığında film sürekliliğini olumsuz etkilemekte ve baskı sırasında mürekkep sisteminin stabilitesini bozmaktadır. Ayrıca ACN'nin elektrot yüzeyleriyle kuvvetli etkileşimleri, uzun çevrimlerde elektrokimyasal kararlılığı sınırlayabilir ve yüksek voltaj altında ayrışmaya yatkınlık oluşturabilir. Bu nedenlerle ACN çözücüsü, özellikle serigrafi baskı süreçleriyle entegrasyon açısından dezavantajlı bulunmuştur.

Süksinonitril (SN) bu çalışmada çözücü değil, iyonik ortamın desteklenmesi ve Li⁺ iyonlarının taşınımının artırılması amacıyla bir katkı maddesi olarak değerlendirilmiştir. Yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon > 50$) sayesinde, özellikle LiTFSI gibi lityum tuzlarının iyonik ayrışmasını destekleyerek toplam iyonik iletkenliğe olumlu katkı sağlamaktadır. Düşük viskozitesi, segmental zincir hareketliliğini artırıcı yönde etkide bulunabilirken, iyonların polimer matrisinde daha serbest hareket etmesine olanak tanır. Bununla birlikte, SN'nin yaklaşık 57–60 °C arasında eriyen katı kristal yapıda olması, belirli sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarında "plastic crystal" (plastik kristal) faz davranışı göstermesine neden olabilir. Bu özellik, polimer sistem içerisinde mikroskobik kristal kümeler veya faz ayrımları oluşturma potansiyeli taşıyabilir. Böyle bir davranış, özellikle yüksek C-rate altında veya uzun çevrim koşullarında, elektrolit-elektrot arayüzünde yapısal bozulmalara, kapasite düşüşüne veya iyon taşınımı sürekliliğinin azalmasına neden olabilir. Bu nedenle SN, başlangıç performansına katkı sağlayan önemli bir iyonik ortam düzenleyicisi olmakla birlikte, kristalleşme eğilimi ve polar karakteri göz önüne alınarak, sistem kararlılığı açısından dikkatle optimize edilmesi gereken bir bileşen olarak değerlendirilmektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışması, geliştirilmiş çözücü/plastikleştirici sistemlerinin, yalnızca iyonik performans üzerinde değil, aynı zamanda yazdırılabilirlik, kuruma davranışı, atmosfer kararlılığı ve hücre stabilitesi gibi çok boyutlu performans kriterleri üzerinde belirleyici rol oynadığını ortaya koymaktadır. PEO-STD formülasyonu, teknik özellikleri ve üretim süreci uyumluluğu ile esnek, çevre dostu ve baskıya uygun pil teknolojileri için güçlü bir aday olarak değerlendirilmektedir. Bu yönleriyle, gelecekteki giyilebilir enerji sistemleri ve yazdırılabilir mikroelektronik uygulamaları için önemli bir potansiyel taşımaktadır.



DEVELOPMENT OF AIR-STABLE POLYETHYLENE OXIDE-BASED POLYMER ELECTROLYTES FOR PRINTABLE BATTERIES

SUMMARY

Since numerous objects will be wirelessly connected to each other through the Internet of Things (IoT), new emerging miniaturized and customized electronics such as wearable applications and bio-implantable devices have attracted great interest. To meet the growing demand for unconnected portable electronic devices, rechargeable Li-ion batteries (LIBs), one of the most promising power sources, are expected to be miniaturized while maintaining high energy density and long cycle life, and offering scalable, lightweight, and unlimited form factors. Furthermore, the high design flexibility of LIBs and their ability to be directly integrated into arbitrarily shaped target applications will be advantageous. To address these demands, various printable technologies such as screen printing, spray coating, inkjet printing, transfer printing, 3D printing, and 4D printing have been well developed. These techniques play a critical role in the production of flexible and compact battery systems by enabling the production of electrode and electrolyte components in the desired geometries, thin film form, and multi-layered structures. Considering the flexibility and high area loading of printable micro-scale energy storage devices, screen printing can flexibly print on various substrates. Compared to spray coating and 3D printing, it can improve high area loading with a low-cost repeatable printing process. Additionally, with the discovery of a wide range of printable binders and solvents, screen printing can achieve increased precision compared to inkjet printing and transfer printing. These features make screen printing a promising technology for the scalable production of microelectronics. Furthermore, eco-sustainable screen printing technology offers a compatible approach with the “green ink” concept, formulated using environmentally friendly solvents and binders that are easily biodegradable in nature. The term “green ink” refers to ink systems composed of non-toxic, biodegradable, or environmentally harmless ingredients. Therefore, water-based screen printing ink is more suitable for the large-scale production of wearable microelectronics.

In order for printing techniques to become applicable in battery technologies, not only the electrodes but also all other components such as the electrolyte, current collector, and separator must be designed to be compatible with this method for production. Each component must be chemically, rheologically, and morphologically compatible with the printing process, which is critical for overall system performance. Therefore, for this technology to be successful, all components of the battery must be considered and developed. Among these, the most important are the electrolytes. The electrolyte is one of the fundamental components of lithium-ion batteries and is responsible for ionic transport. The specific capacity, cycle performance, operating temperature range, and safety issues of batteries are all significantly influenced by the selected electrolyte. Armand, in his first publication in 1970, proposed the use of polymer electrolytes to enhance the energy density and efficiency of LIBs. Polymer electrolytes possess distinctive qualities such as dimensional flexibility, transparency, lightweight, ease of production, flexibility, and the ability to establish efficient contact between the

electrode and electrolyte. Polymer-based electrolytes (PEs) are relatively free from safety issues such as explosions and fires compared to liquid electrolytes. Most importantly, they possess good processability and flexibility that can be easily applied to the screen printing process.

The selection of an appropriate polymer, inorganic salt, and ionic liquid is crucial for preparing good gel polymer electrolytes in printable systems. To date, poly(ethylene oxide) (PEO), poly(acrylonitrile) (PAN), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(vinyl alcohol) (PVA), and copolymer poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) have been complexed with various inorganic salts and doped with various ionic liquids to form gel polymer electrolytes, and their detailed properties have been investigated. Poly(ethylene) oxide (PEO)-based polymer electrolytes have been extensively studied because PEO has a high dielectric constant (ϵ : 10^{-15}) and can easily form coordination complexes with lithium salts. Additionally, the ability of ether oxygen to coordinate with lithium is highly effective for achieving fast Li-ion movement. PEO has low lattice energy, a low glass transition temperature, high solubility for alkali metal salts, and ease of forming flexible films. However, PEO's semi-crystalline structure leads to low ionic conductivity in PEO-based electrolytes at room temperature.

Additionally, due to the lower mobility of Li^+ cations compared to anions, PEO-based electrolytes typically exhibit a low Li-ion transfer number (TLi^+), which leads to a strong electric field and irregular lithium electrodeposition according to the charge concentration model, resulting in irregular lithium dendrite growth and even battery short-circuiting. To address these issues with PEO-based electrolytes, various attempts have been made, including the use of cross-linking agents and functional fillers. It is well known that glims (of various lengths) form complexes with metal ions through their multiple ether-like oxygen atoms. Tetraglim (TEGDME) exhibits excellent properties in terms of compatibility with lithium metal electrodes and suppression of dangerous dendrite growth. TEGDME contains methylene groups that can undergo hydrogen abstraction and subsequent radical reactions to form oligomers or bind to adjacent PEO chains. The ionic conductivity in a PE is always dependent on the polymer and salt concentrations calculated using stoichiometric calculations. The properties that salts must possess include: low lattice energy and high ionic conductivity, high mobility and a wide voltage stability window, lower cation radius and larger anion radius, high thermal and chemical stability, high lithium transfer number, and inertness toward cell components. LiTFSI has been selected as a doping salt due to its volumetric structure, which enhances electrochemical stability. It dissolves well in low dielectric solvents, is non-corrosive to electrodes, and exhibits excellent thermal stability with a decomposition temperature of 360 °C. The TFSI anion also possesses a significant amount of delocalized electrons.

The performance of PEO-based gel polymer electrolyte systems is not only related to the structural properties of the polymer, but also directly influenced by factors such as the volatility, polarity, dielectric constant, and interaction with the electrode interface of the solvent systems used. Therefore, in this thesis studies, the effects of 1,3-dioxolane (DIOX) and acetonitrile (ACN) additives on ionic conductivity, electrochemical stability, and film-forming properties were evaluated in the solvent system, with a particular focus on comparative analysis. Additionally, succinonitrile (SN) was investigated in detail as an additional additive component.

DIOX stands out as an effective solvent that supports stable film formation, particularly in casting processes carried out in open atmospheres, thanks to its low vapor pressure and high solubility compatibility with PEO. Its moderate dielectric constant provides a balanced environment in the solvent–polymer–salt triple interaction. DIOX's controlled evaporation rate facilitates even ink distribution during screen printing, reduces screen clogging caused by sudden drying, and supports the formation of homogeneous layers.

In contrast, ACN has the ability to increase salt solubility due to its low viscosity and high polarity. However, its low boiling point (~82 °C) and high vaporization rate negatively affect film continuity when used as a solvent in open atmosphere conditions and disrupt the stability of the ink system during printing. Additionally, ACN's strong interactions with electrode surfaces can limit electrochemical stability during prolonged cycles and may lead to decomposition under high voltage conditions. For these reasons, ACN has been found to be disadvantageous for integration with screen printing processes.

Succinonitrile (SN) was evaluated in this thesis not as a solvent but as an additive to support the ionic environment and enhance the transport of Li^+ ions. Thanks to its high dielectric constant ($\epsilon > 50$), it positively contributes to the overall ionic conductivity by supporting the ionic dissociation of lithium salts such as LiTFSI. Its low viscosity may enhance segmental chain mobility, allowing ions to move more freely within the polymer matrix. However, the fact that SN has a solid crystalline structure that melts at approximately 57–60 °C may cause it to exhibit “plastic crystal” phase behavior at specific temperature and concentration ranges. This property may have the potential to form microscopic crystal clusters or phase separations within the polymer system. Such behavior, particularly under high C-rate conditions or prolonged cycling, can lead to structural degradation at the electrolyte–electrode interface, capacity loss, or reduced ion transport continuity. Therefore, while SN is an important ionic environment regulator contributing to initial performance, it is considered a component that requires careful optimization in terms of system stability, taking into account its crystallization tendency and polar character.

In conclusion, this thesis studies demonstrates that the developed solvent/plasticizer systems play a decisive role not only in ionic performance but also in multi-dimensional performance criteria such as printability, drying behavior, atmospheric stability, and cell stability. The PEO-STD formulation is considered a strong candidate for flexible, environmentally friendly, and printable battery technologies due to its technical properties and production process compatibility. With these characteristics, it holds significant potential for future wearable energy systems and printable microelectronic applications.

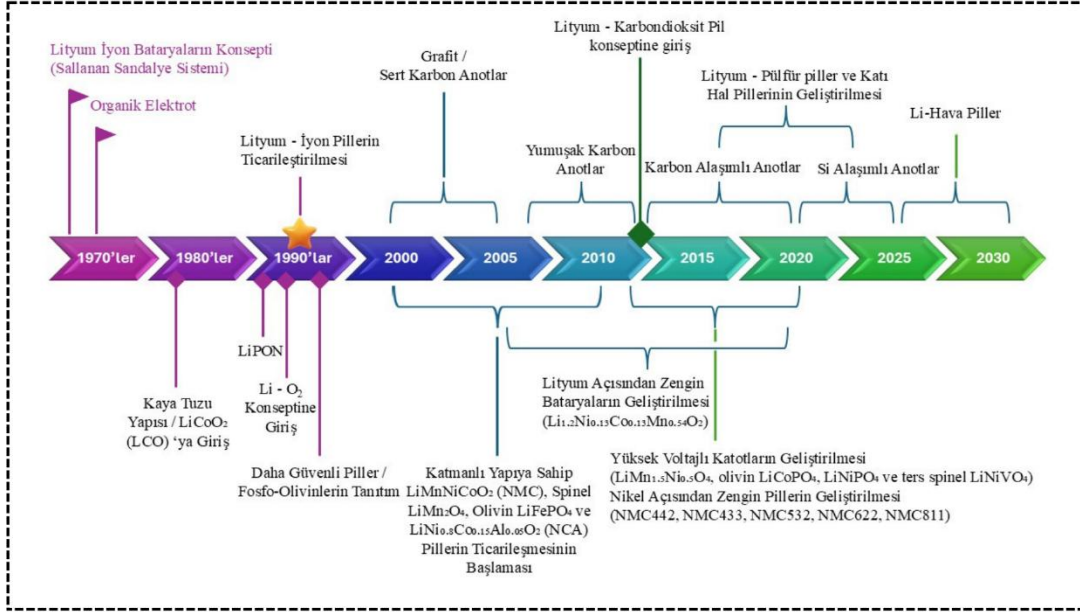


1. GİRİŞ

Enerji, fiziksel sistemlerde iş yapabilme yetisi olarak tanımlanır ve tüm canlıların yaşamını sürdürebilmesi ile teknolojik sistemlerin çalışabilmesi için temel bir gereksinimdir [1]. Günümüz toplumlarının karşı karşıya kaldığı en temel sorunlardan biri enerji üretimi, depolanması ve verimli kullanımıdır. Artan enerji ihtiyacı, enerji güvenliği, iklim değişikliğiyle mücadele ve teknolojik süreklilik açısından kritik öneme sahiptir. Ancak bu enerji ihtiyacının büyük bir kısmının hâlâ fosil yakıtlardan karşılanması, sera gazı emisyonlarının artmasına, küresel ısınmaya ve çevresel felaketlere neden olmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) 2023 yılı verilerine göre, dünya birincil enerji talebinin yaklaşık %80'i fosil yakıtlardan sağlanmaktadır [2]. Bu bağlamda, yenilenebilir enerji kaynaklarının (güneş, rüzgâr, hidroelektrik vb.) enerji üretiminde daha fazla rol üstlenmesi hedeflenmektedir. Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının doğası gereği süreksiz olması, enerji arz güvenliğini tehdit etmektedir. Bu nedenle, yenilenebilir enerji sistemleriyle entegre edilebilecek yüksek kapasiteli, güvenli ve verimli enerji depolama sistemlerinin (ESS) geliştirilmesi hayati öneme sahiptir [2, 3].

Enerji depolama sistemleri arasında piller, yüksek enerji yoğunluğu, taşınabilirlik, uzun çevrim ömrü ve yeniden şarj edilebilirlik gibi avantajları sayesinde en yaygın kullanılan teknolojilerdendir [1]. Piller, elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür ve kullanım gereksinimlerine göre farklı kimyasal sistemlere ayrılırlar. Bu sistemler temel olarak bir anot, bir katot ve bu iki elektrot arasında iyon taşıyıcılığı sağlayan bir elektrolit ile bir separatörden (ayırıcı) oluşur [3]. Pil teknolojisinin tarihçesi, 1800 yılında Alessandro Volta tarafından geliştirilen voltaik hücre ile başlamış, daha sonra Leclanché, Planté, Gassner, Edison ve Jungner gibi öncü isimlerin katkılarıyla evrilmiştir. 1991 yılında Sony tarafından ticari olarak piyasaya sürülen ilk lityum-iyon pil (LIB) prototipi, günümüzde kullanılan modern pil sistemlerinin temelini oluşturmuştur. Bu sistemin temelleri ise 1980'li yıllarda M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough ve Akira Yoshino'nun çalışmalarıyla atılmış, bu bilim insanları 2019 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık

görülmüştür [2, 4]. Lityum-iyon pil teknolojilerinin tarihsel gelişimi ve kaydedilen önemli ilerlemeler Şekil 1.1’de özetlenmiştir.



Şekil 1.1. Lityum-iyon pil teknolojilerinin tarihsel gelişimi ve ilerlemeleri [4].

Lityum-iyon piller, yüksek enerji ve güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, düşük bakım ihtiyacı ve geniş çalışma sıcaklığı aralığı gibi avantajları sayesinde mobil cihazlardan elektrikli araçlara, yenilenebilir enerji sistemlerinden medikal cihazlara kadar çok çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [5, 6]. Bu pillerde kullanılan anot ve katot malzemeleri sürekli olarak geliştirilirken, sistem performansını doğrudan etkileyen elektrolit bileşeni de güncel araştırmaların odak noktasındadır. Konvansiyonel lityum-iyon pillerde genellikle organik çözücüler içeren sıvı elektrolitler kullanılmaktadır. Ancak bu çözücüler oldukça uçucu, yanıcı ve toksiktir. Ayrıca bu sistemler, dendrit oluşumu, kısa devre riski ve termal kaçak gibi güvenlik sorunlarına yol açabilmektedir. Bu nedenlerle, güvenli, kararlı ve çevresel olarak daha sürdürülebilir elektrolit sistemlerine olan ihtiyaç giderek artmaktadır [7, 8].

Bu doğrultuda, katı hal elektrolitleri (SSE) ve jel polimer elektrolitler (GPE), sıvı elektrolitlerin yerini alabilecek alternatifler olarak öne çıkmaktadır. Özellikle PEO (polietilen oksit) esaslı jel polimer elektrolit sistemleri, polimer zinciri üzerindeki eter grupları sayesinde lityum tuzlarını çözerek iyon taşınımı sağlayabilmekte; düşük maliyet, esneklik ve işlenebilirlik gibi özellikleri sayesinde yoğun şekilde araştırılmaktadır [7, 9]. Ancak PEO'nun yarı kristalin yapısı, oda sıcaklığında iyon taşınımını kısıtlamakta ve yüksek sıcaklıklarda çalışmayı zorunlu kılmaktadır [8]. Bu

yapısal sınırlamaları aşmak için plastikleştiriciler, inorganik/nano katkıları, çapraz bağlama, kopolimerizasyon gibi çeşitli stratejilerle iyonik iletkenliğin artırılması hedeflenmektedir. Bununla birlikte, bu modifikasyonların bazıları mekanik dayanımı olumsuz etkileyerek dendrit oluşumu ve yapısal bütünlük sorunlarına yol açabilir. Bu nedenle, elektrolit sistemlerinde iyonik iletkenlik ile mekanik kararlılık arasında hassas bir denge kurulması gerekmektedir [8 - 10].

Son yıllarda pil sistemlerinin üretiminde yazdırılabilir teknolojilere olan ilgi belirgin şekilde artmıştır. Bu teknolojiler, düşük maliyetli, özelleştirilebilir ve ölçeklenebilir üretim imkânı sunmakta olup, geleneksel üretim yöntemlerine göre daha esnek çözümler geliştirmeyi mümkün kılmaktadır [10, 11]. Serigrafi, mürekkep püskürtmeli baskı, sprey kaplama ve 3D baskı gibi yazdırılabilir üretim teknikleri; pil elektrotları, elektrolitler ve hatta tüm hücre yapısının doğrudan üretilebilmesini sağlayan yenilikçi çözümler sunmaktadır. Özellikle serigrafi, yüksek katman tekrarı ile yüksek aktif malzeme yüklemesi sağlarken, farklı yüzeylere uygulanabilirliği sayesinde esnek elektronikler ve giyilebilir cihazlar için ideal bir yöntem hâline gelmiştir [9, 11, 12].

Bu tez çalışmasında, açık atmosfer koşullarında kararlılığını sürdürebilen, PEO esaslı bir jel polimer elektrolit sistemi tasarlanmış ve bu sistemin yazdırılabilir üretim teknolojilerine uygunluğu değerlendirilmiştir. Elektrolit formülasyonunda kullanılan çözücü ve katkıların iyonik iletkenlik, termal kararlılık, yapısal bütünlük ve reolojik davranış üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Elde edilen jel polimer elektrolitin baskıya uygun mürekkep özellikleri taşıyıp taşımadığı, özellikle serigrafi yöntemi açısından değerlendirilmiş; reolojik karakterizasyon, tiksotropik davranış ve kuruma eğilimleri bu bağlamda analiz edilmiştir. Aynı zamanda, geliştirilen sistemin farklı katot malzemeleri (LFP ve NMC) ile oluşturulan yarım hücrelerdeki elektrokimyasal performansı, çevrim kararlılığı ve C-rate davranışı da kapsamlı şekilde ortaya konmuştur. Bu çalışmanın temel amacı, yazdırılabilir pil üretiminde kullanılabilecek, güvenli, çevre dostu ve sürdürülebilir bir elektrolit alternatifi sunmak ve PEO esaslı sistemlerin açık atmosfer koşullarında uygulanabilirliğini göstermek olmuştur.



2. LİTYUM İYON PİLLER

2.1. Giriş

Günümüzde dijitalleşme, elektrifikasyon ve yenilenebilir enerji entegrasyonu gibi dönüşümler, güvenilir ve verimli enerji depolama sistemlerine olan ihtiyacı artırmıştır. Bu bağlamda, lityum-iyon (Li-ion) piller, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve düşük öz-deşarj oranı gibi performans avantajları sayesinde, taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara ve şebeke ölçekli enerji sistemlerine kadar geniş bir uygulama alanında kullanılmaktadır [3, 13]. Modüler yapıları sayesinde ölçeklenebilir olmaları, onları farklı güç ve enerji gereksinimlerine sahip sistemler için ideal hâle getirmiştir [14].

Li-ion pillerin bu başarısı yalnızca elektrokimyasal özelliklerinden değil, aynı zamanda sürdürülebilirlik hedeflerine sunduğu katkıdan da kaynaklanmaktadır. Fosil yakıt temelli enerji sistemlerine kıyasla düşük karbon salımı üretmeleri, onları çevreci enerji çözümlerinde ön plana çıkarmaktadır. Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynaklarının aralıklı doğasına karşı tampon görevi görerek enerji sürekliliğini sağlamada önemli rol üstlenmektedirler [14, 15].

Temel bir Li-ion pil hücresi; anot, katot, elektrolit ve bu iki elektrotu fiziksel olarak ayıran fakat iyon geçişine izin veren bir separatörden oluşur. Elektrotlarda kullanılan aktif malzemeler, hücrenin kapasitesi ve voltaj profili gibi temel performans parametrelerini belirlerken; elektrolit, sadece iyon taşınımını sağlamakla kalmaz, aynı zamanda anot yüzeyinde oluşan katı elektrolit ara yüzeyi (SEI) tabakası yoluyla sistem kararlılığı ve güvenliği üzerinde belirleyici rol oynar [13, 14].

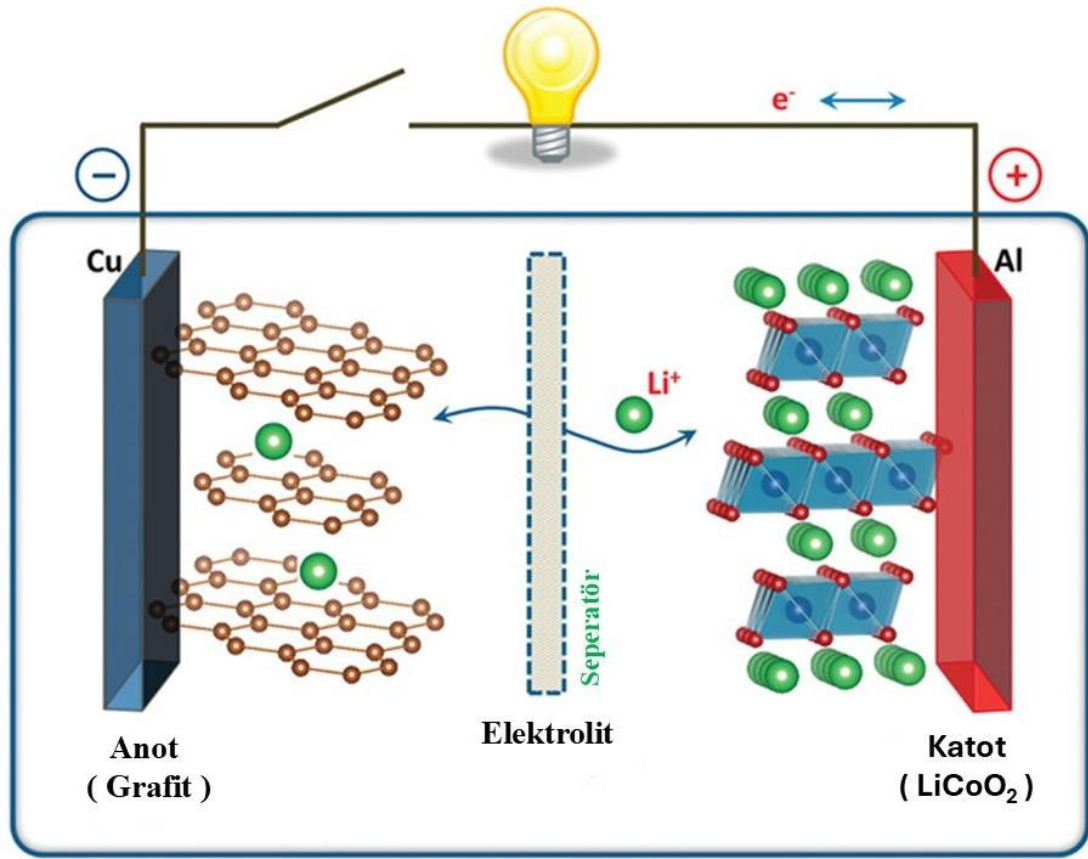
Geleneksel olarak kullanılan sıvı elektrolitler, yüksek iyonik iletkenlik sağlasa da uçuculuk, yanıcılık ve termal kararsızlık gibi ciddi güvenlik riskleri taşımaktadır. Bu nedenle, son yıllarda polimer esaslı katı hal elektrolit sistemleri üzerine yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Bu sistemler, düşük sızıntı riski, termal kararlılık, elektrotlarla daha iyi ara yüzey uyumu ve potansiyel olarak daha güvenli bir çalışma sunmalarıyla dikkat çekmektedir [8, 13, 16].

PEO, PVDF ve PAN gibi polimerlerin temelini oluşturduğu bu elektrolit sistemleri, yüksek voltaj dayanımı ve esnek üretim yöntemlerine uygunluk gibi avantajları sunmaktadır. Ancak bu sistemlerin en büyük zorlukları arasında, oda sıcaklığında düşük iyonik iletkenlik, lityum dendrit oluşumu ve elektrot–elektrolit arayüzündeki yüksek direnç yer almaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek amacıyla; çapraz bağlama, nanoparçacık katkıları, plastikleştirici eklenmesi ve kopolimerizasyon gibi çeşitli modifikasyon stratejileri araştırılmaktadır [6, 16-18].

2.2. Lityum İyon Pil Çalışma Prensibi

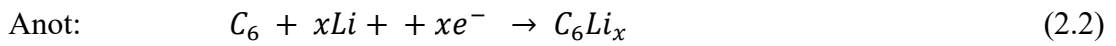
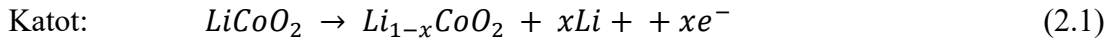
Lityum iyon (Li-ion) piller, elektroaktif türlerin redoks dönüşümleri aracılığıyla kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü, şarj edilebilir elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir [13]. Bu sistemlerin temel çalışma prensibi, Li^+ iyonlarının elektrotlar arasında geri dönüşümlü hareketine dayanan “sallanan sandalye” mekanizmasıdır [13, 18, 19].

Şarj sürecinde, katot (pozitif elektrot) yapısında bulunan Li^+ iyonları, uygulanan elektriksel potansiyel fark etkisiyle aktif malzemedan ayrılır, elektrolit ortamında serbest hâle geçer ve negatif elektrota (anot) doğru taşınır. Aynı anda, dış devrede elektronlar katottan anoda doğru akar. Anotta, Li^+ iyonları aktif malzeme içerisine interkalasyon yoluyla entegre olarak kimyasal enerji formunda depolanır. Deşarj sürecinde bu tepkimeler ters yönde gerçekleşir: Li^+ iyonları anottan ayrılarak elektrolit aracılığıyla katoda geri dönerken, elektronlar dış devre üzerinden katoda yönelir ve yük taşınımını tamamlar [13, 20]. Bu mekanizma, lityum iyonlarının elektrotlar arasında çift yönlü difüzyonuna dayanır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Lityum iyon pil çalışma prensibi şematik gösterimi [21].

Şarj sırasında katot ve anotta gerçekleşen reaksiyonlar denklem 2.1 ve 2.2 olarak verilmiştir [21].



Bu şarj-deşarj döngüsü, aşağıdaki temel kinetik süreçlerden meydana gelir:

1. Elektrot içi elektron iletimi (aktif madde + iletken katkıları),
2. Akım kollektörü-elektrot arayüzünde elektron transferi,
3. Aktif elektrot malzemesi içerisinde Li^+ difüzyonu,
4. Elektrot/elektrolit arayüzünde Li^+ transferi,
5. Elektrot gözeneklerinde iyon taşınımı,
6. Separatör boyunca iyon taşınımı [19].

Bu süreçler içinde, elektrot/elektrolit arayüzünde gerçekleşen Li^+ transferi, aktivasyon enerjisi bakımından en yüksek değere sahip olup, sistemin genel kinetiğini sınırlayan

temel basamak olarak öne çıkmaktadır [19]. Bu transferin başarısı, Li^+ iyonlarının solvent moleküllerinden ayrılması (desolvasyon), elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu ve ardından elektrot kristal kafesine interkalasyonu gibi çok adımlı bir mekanizma ile belirlenir. Desolvasyon, özellikle etilen karbonat (EC) gibi güçlü solvatlayıcı çözücüler kullanıldığında yüksek enerji bariyerlerine neden olmakta, bu da Li^+ iyonlarının arayüzde geçişini sınırlamaktadır [19].

Arayüz tepkimeleri, elektrotların kristal yapısı, yüzey yönelimi ve morfolojisi gibi faktörlerden etkilenir. Örneğin, rastgele yönlenmiş LiCoO_2 kristalleri, c-ekseni boyunca yönlenmiş olanlara göre daha fazla aktif yüzey sunar ve bu da arayüz transferini kolaylaştırır. Gözenekli elektrot yapıları da iyon ve elektron taşınımını hızlandırabilir; ancak aşırı gözeneklilik, konsantrasyon farklarını artırarak tepkime dengesini bozabilir [19, 20].

Bu noktada elektrolitin yapısı büyük önem taşır. Elektrolit, sadece iyon taşımaz; aynı zamanda SEI (katı elektrolit ara yüzeyi) ve CEI (katot-elektrolit arayüzü) oluşumu gibi hücre kararlılığını etkileyen süreçlerde belirleyici rol oynar. Geleneksel sıvı elektrolitler yüksek iletkenlik sağlasa da, uçuculuk, yanıcılık ve düşük termal kararlılık gibi güvenlik problemleri yaratmaktadır [13, 20].

Bu nedenlerle, son yıllarda PEO (polietilen oksit) esaslı polimer elektrolit sistemleri önemli bir araştırma konusu hâline gelmiştir. PEO, Li^+ iyonları ile kompleks oluşturabilen yapısı sayesinde alternatif bir taşıyıcı ortam sunar. Ancak amorf faz oranının düşük olması, oda sıcaklığında iyonik iletkenliği sınırlar. Bu sorun, katkı maddeleri, inorganik dolgular, plastikleştiriciler veya yapı modifikasyonları ile aşılmaya çalışılmaktadır. Aynı zamanda PEO'nun elektrotlarla iyi bir arayüz uyumu sağlayabilmesi için SEI/CEI etkileşimleri de optimize edilmelidir [5, 13, 20].

Sonuç olarak, Li-ion pillerin verimli çalışması, elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşen çok adımlı süreçlerin hem kinetik hem de yapısal düzeyde iyi anlaşılmasına bağlıdır. Bu bağlamda elektrolitin iletkenliği, kimyasal kararlılığı ve arayüz davranışı, sistem performansını ve güvenliğini doğrudan etkiler. Özellikle PEO-tabanlı elektrolit sistemlerinin geliştirilmesi, güvenli, uzun ömürlü ve atmosfer koşullarına dayanıklı yeni nesil pil teknolojileri için önemli bir potansiyel sunmaktadır [6].

2.3. Lityum İyon Pil Bileşenleri

Lityum-iyon (Li-ion) piller, yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, hafiflik ve yeniden şarj edilebilirlik gibi özellikleri sayesinde günümüzde taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara, şebeke ölçekli enerji depolama sistemlerinden havacılık uygulamalarına kadar geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmaktadır [14, 22, 23]. 1991 yılında Sony tarafından ilk kez ticarileştirilen bu teknoloji, takip eden yıllarda hem akademik hem de endüstriyel alanda yoğun ilgi görmüş ve son otuz yılda malzeme bilimi temelli büyük ilerlemeler kaydedilmiştir [24].

Bir Li-ion pil hücresi; anot (negatif elektrot), katot (pozitif elektrot), elektrolit ve separatör olmak üzere dört temel bileşenden oluşur. Anot ve katot, lityum iyonlarının şarj ve deşarj esnasında göç ettiği aktif materyallerdir. Şarj sırasında lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit aracılığıyla anoda doğru hareket ederken, deşarj sırasında bu süreç ters yönde gerçekleşir [13, 22, 24]. Bu iyonik hareketlilik, dış devre üzerinden gerçekleşen elektron akışı ile birleşerek elektrik enerjisini ortaya çıkarır.

Katot, genellikle lityum metal oksitlerden (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , NMC gibi) oluşur ve hücrenin enerji kapasitesi ve gerilimi üzerinde belirleyicidir [23, 24]. Anot tarafında ise ticari hücrelerde yaygın olarak grafit tercih edilmektedir; bazı özel uygulamalarda lityum titanat (LTO) gibi alternatif malzemeler de kullanılmaktadır [22]. Her iki elektrot da uygun bağlayıcılar ve çözücülerle hazırlanıp sırasıyla bakır (anot) ve alüminyum (katot) akım toplayıcılara kaplanır .

Elektrolit, genellikle bir lityum tuzunun (LiPF_6 , LiClO_4 gibi) çeşitli organik karbonat çözücüler (EC, DMC, DEC vs.) içinde çözündürülmesiyle elde edilir. Elektrolitin temel işlevi, lityum iyonlarının elektrotlar arasında taşınmasını sağlamak ve geniş bir elektrokimyasal stabilite penceresi sunmaktır [23]. Separatör ise anot ve katot arasında fiziksel teması engellerken iyon geçişine izin veren gözenekli polimerik bir yapıdır. Termal olaylara karşı “shut-down” mekanizmasıyla hücre güvenliğini artırır [22, 23].

Her bir bileşenin malzeme özellikleri, hücrenin enerji yoğunluğu, çevrim ömrü, güvenlik profili ve üretim maliyeti üzerinde doğrudan belirleyicidir. Bununla birlikte, bu bileşenler arasındaki ara yüzeylerde gerçekleşen iyon transfer süreçleri, özellikle yüksek hızlı şarj/deşarj koşullarında hücre performansının sınırlarını belirleyen temel kinetik faktörler arasında yer alır.

2.3.1. Anot

Lityum-iyon pillerin performansı, kapasitesi ve çevrim ömrü büyük ölçüde anot malzemesinin doğasına bağlıdır. Şarj işlemi sırasında lityum iyonlarının katottan ayrılarak anoda göç etmesiyle başlayan bu süreçte, anot malzemesinin iyon alımı, iletkenliği, yapısal stabilitesi ve arayüz tepkimeleri gibi çok sayıda parametre, hücre davranışını doğrudan etkilemektedir [25, 26]. Günümüzde kullanılan anot malzemeleri genel olarak üç temel mekanizmaya dayalı olarak sınıflandırılmaktadır: interkalasyon tipi, alaşım tipi ve dönüşüm tipi anotlar.

2.3.1.1. İnterkalasyon tipi anotlar

İnterkalasyon tipi anotlar, lityum iyonlarının malzeme yapısındaki boşluklara girip çıkması yoluyla çalışır. Bu grup içinde grafit, ticari lityum-iyon pillerde hâlen en yaygın kullanılan anot malzemesidir. Tabakalı yapısı sayesinde lityum iyonlarını LiC_6 yapısında tutarak yaklaşık 372 mAh g^{-1} teorik kapasiteye ulaşır. Düşük potansiyeli ($<0.2 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) ve kararlı şarj-deşarj çevrimleri sayesinde yüksek çevrim ömrü sunar [22, 26]. Ancak düşük kapasitesi ve lityum dendrit oluşum riski gibi sınırlamaları, bu malzemenin gelişmiş uygulamalarda yetersiz kalmasına yol açmaktadır.

Grafenin üstün mekanik dayanımı ve iletkenliği sayesinde grafit yapılarla hibritlenmesi, iyon difüzyonunun hızlanmasına ve kapasite artışına katkı sağlar. Karbon nanotüpler (CNT) ve karbon nanolifler (CNF) gibi yapılar da yüzey alanını artırarak iyon transferini hızlandırmakta, bu sayede çevrim stabilitesi ve enerji yoğunluğu artırılmaktadır [25, 27]. Bunun yanı sıra $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gibi spinel yapılar, hacim değişimi olmaksızın lityum depolayabildiği için yüksek güvenli sistemler için uygun adaylardır.

2.3.1.2. Alaşım tipi anotlar

Alaşım tipi anotlar, lityum iyonlarının metalik elementlerle alaşım oluşturarak depolandığı sistemleri temsil eder. Bu tür malzemeler, interkalasyon tipi anotlara göre çok daha yüksek teorik kapasitelere sahiptir. Örneğin, silisyumun teorik kapasitesi $\sim 4200 \text{ mAh g}^{-1}$ 'dir; bu, grafitte kıyasla yaklaşık 10 kat daha fazladır [28, 29]. Ancak bu yüksek kapasite, hacimsel genişleme gibi yapısal zorluklarla birlikte gelir. Şarj sırasında %300'e kadar varabilen hacim artışı, elektrotun çatlamasına, SEI tabakasının sürekli yeniden oluşmasına ve aktif malzemenin kaybına neden olur.

Bu sınırlamaları aşmak için silikon karbon kompozitleri, nano-yapılar, boşluklu çekirdek/kabuk (yolk-shell) sistemleri ve metal nanoparçacık katkıları gibi stratejiler geliştirilmiştir. Örneğin, karbonla kaplanmış boşluklu silikon yapılar (void-buffered Si/C) hacim genişlemesini tamponlayarak mekanik bütünlüğü korurken, grafen veya CNT matrisleri ile iletkenlik artırılarak elektrokimyasal performans güçlendirilmektedir [28, 29]. Sn, Sb ve Al gibi metaller de alaşım tipi anotlarda kullanılırken, genellikle karbon bazlı matrislerle stabilize edilirler.

2.3.1.3. Dönüşüm tipi anotlar

Dönüşüm tipi anotlar, geçiş metali oksitleri (Fe_3O_4 , MnO_2 , Co_3O_4), sülfürleri veya fosfitleri gibi bileşiklerin lityumla redoks tepkimesine girerek metal + LiX (X = O, S, P, vs.) yapısına dönüşmesi ile çalışır. Bu malzemeler 500–1200 mAh g^{-1} gibi yüksek kapasitelere ulaşabilirler. MnO_2 , çeşitli kristal yapıları sayesinde (1D tüneli α - MnO_2 , 2D tabakalı δ - MnO_2 gibi) kapasite ve iyon transferi açısından farklı avantajlar sunar [25]. Ancak bu tip anotların zayıf iletkenliği, büyük hacim değişimleri ve düşük çevrim kararlılığı gibi önemli dezavantajları vardır.

Dönüşüm tipi anotların performansı, karbon bazlı yapılarla kompozitleştirme, nano-boyutlandırma ve yüksek entropili oksit (HEO) stratejileri ile geliştirilmektedir. HEO yapılar, çok sayıda metal iyonunu aynı kafes içinde kararlı şekilde barındırarak hacim değişimlerini azaltmakta ve çevrim dayanıklılığını artırmaktadır.

2.3.2. Katot

Lityum-iyon pillerin enerji yoğunluğu, voltaj profili, çevrim ömrü ve güvenlik performansı üzerinde belirleyici rol oynayan bileşenlerin başında katot malzemesi gelmektedir. Katot, deşarj sırasında lityum iyonlarını kabul eden, şarjda ise iyonları serbest bırakan pozitif elektrottur. Bu nedenle, kullanılacak aktif materyalin kimyasal yapısı, kristal morfolojisi, iyon difüzyon yolları ve elektrolit ile olan arayüz etkileşimi, hücre performansı açısından hayati öneme sahiptir [22, 30].

Katot malzemeleri genellikle tabakalı geçiş metali oksitleri, spinel yapılar ve olivin türü fosfat bileşikler olmak üzere üç ana kristal yapı altında sınıflandırılmaktadır. Son yıllarda bu sınıflamalara yüksek voltajlı polianiyonik bileşikler ve lityum açısından zengin çok metalli oksitler de eklenmiştir [30-32]. Bu sınıflar, lityum iyonlarının katot içinde hareket ettiği boyutlara göre (2D, 3D, 1D) ayrılmakta olup, her bir yapının avantajları ve sınırlılıkları vardır.

2.3.2.1. Tabakalı geçiş metali oksitleri

Tabakalı yapıya sahip LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) türü katotlar, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü nedeniyle geniş çapta kullanılır. Bu yapıdaki ilk ticari katot, LiCoO_2 (LCO) olup 1991 yılında Sony tarafından pazara sunulmuştur [30]. LCO, yaklaşık 4.2 V gerilimde çalışır ve 140 mAh g^{-1} pratik kapasite sunar. Ancak, yüksek maliyeti, termal kararsızlığı ve toksik kobalt içeriğı gibi nedenlerle alternatif yapılar araştırılmıştır [22, 23].

LCO'ya alternatif olarak geliştirilen $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NMC) ve $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) gibi çok elementli tabakalı yapılar, kobalt kullanımını azaltırken nikel ile yüksek kapasiteyi ve mangan ile yapısal kararlılığı birleştirir. Özellikle NMC811, yüksek kapasite ve nispeten iyi çevrim ömrü ile elektrikli araç uygulamalarında yaygın hale gelmiştir [22, 31-33].

Bununla birlikte, Ni-zengin tabakalı oksitler, yüksek voltajda ($\geq 4.3 \text{ V}$) çalıştıklarında yüzey oksijen kaybı, geçiş metali çözünmesi ve faz dönüşümü gibi sorunlarla karşı karşıya kalmaktadır. Bu durum, özellikle katot/elektrolit arayüzü üzerinde CEI tabakasının dengesizleşmesine ve termal kararsızlığa neden olur [32]. Bu nedenle yüzey kaplama (örneğin Al_2O_3 , LATP) ve doping (örneğin B, Mg, Zr) gibi mühendislik çözümleri ile hem yapısal hem elektrokimyasal stabilite artırılmaktadır [31, 32].

2.3.2.2. Spinel yapılar

LiMn_2O_4 (LMO) ve $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) gibi spinel yapıdaki katotlar, üç boyutlu lityum iyonu difüzyonuna izin veren yapıları sayesinde yüksek hızlı şarj/deşarj özellikleri sunar. LMO düşük maliyetli, çevre dostu ve termal olarak kararlı bir yapıya sahip olsa da, mangan çözünürlüğü ve kapasite düşüşü gibi dezavantajlara sahiptir [22, 23, 30].

LNMO ise $\sim 4.7 \text{ V}$ gibi oldukça yüksek bir çalışma voltajına sahiptir ve enerji yoğunluğu açısından avantajlıdır. Ancak, yüksek gerilimde elektrolit ile reaksiyona girerek elektrot yüzeyinde zararlı yan ürünlerin oluşmasına neden olur. Bu nedenle, elektrolit uyumluluğunun artırılması için antioksidan katkıları ve yeni jenerasyon elektrolit çözümleri kullanılmaktadır [22, 31].

2.3.2.3. Olivin yapılar

LiFePO₄ (LFP), olivin yapısı sayesinde yüksek termal stabilite, güvenlik ve uzun çevrim ömrü sunar. 3.4 V nominal gerilim ve yaklaşık 160 mAh g⁻¹ kapasiteye sahip olan bu yapı, sabit enerji sistemleri ve hafif elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [22, 30, 33].

Ancak iletkenliği düşük olan LFP'nin bu sınırlılığı karbon kaplama, nano boyutlandırma ve iletken katkılarla azaltılmaktadır. LFP'nin düşük gerilimi, enerji yoğunluğunu sınırlasa da, güvenlik avantajı nedeniyle ticari olarak güçlü bir adaydır [31, 33].

2.3.3. Separatör

Lityum-iyon pillerde separatör (ayırıcı), anot ve katot elektrotları arasında fiziksel teması engelleyen, ancak iyonların geçişine izin veren temel bir bileşendir. Hücre güvenliği, elektrokimyasal performans, enerji yoğunluğu ve döngü ömrü gibi önemli parametreler separatörün yapısına ve özelliklerine doğrudan bağlıdır [34-36]. Bir separatör, aynı anda yüksek iyonik iletkenlik, düşük kalınlık, termal kararlılık, elektrofilik yüzey özelliği ve mekanik dayanım gibi birçok özelliği sağlamalıdır.

2.3.3.1. Ticari ve poliolefin esaslı separatörler

Günümüzde ticari separatörlerin çoğu, poliolefin esaslı mikro gözenekli filmlerden (özellikle polietilen ve polipropilen) oluşmaktadır [34-36]. Bu tür membranlar, 40% civarında poroziteye ve 18–25 µm kalınlığa sahip olup, PP/PE/PP üç katmanlı yapıları ile yüksek sıcaklıklarda “shutdown” özelliği sunar. Özellikle polietilen tabakası 130 °C’de eriyerek iyon geçişini durdurur, dış polipropilen katmanı ise 160 °C’ye kadar stabil kalır [35, 36]. Bu da hücrelerin termal kaçak (thermal runaway) riskine karşı korunmasını sağlar.

Ancak bu malzemeler genellikle düşük elektrolit ıslanabilirliği, sınırlı mekanik dayanıklılık ve zayıf termal kararlılık gibi dezavantajlara sahiptir. Bu sebeple son yıllarda modifiye poliolefinler ve alternatif yapılar araştırılmaktadır [34-36].

2.3.3.2. Seramik katkılı kompozit separatörler

Polietilen veya Polipropilen esaslı separatörlerin yüzeyine Al₂O₃ veya SiO₂ gibi seramik partiküller kaplanarak, termal ve mekanik dayanım iyileştirilebilir. Seramik kaplamalar iyonik iletkenliği korurken, separatörün büzülmesini (shrinkage) engeller ve Li dendrit penetrasyonuna karşı fiziksel bir bariyer sağlar [35-37].

Özellikle HMS (hollow mesoporous silica) yapılar, hem düşük tortuoosite hem de yüksek porozite sunarak iyon taşınım yollarını kısaltır. Bu yapıların elektrolit tutma kapasitesi, iyonik iletkenliği artırmakta ve hücre içi polarizasyonu azaltmaktadır. HMS separatörlü LiFePO_4 pillerde 800 çevrim boyunca belirgin kapasite kaybı gözlemlenmemiştir [38].

2.3.3.3. Nonwoven ve nanofiber esash separatörler

Elektrospinning ve phase inversion gibi yöntemlerle üretilen nonwoven separatörler (ör. PVDF, PAN, PI, PET, PBI), yüksek porozite (%60–80), iyi elektrolit ıslanabilirliği ve esneklik sağlar [35, 36]. Bu tip separatörler özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında veya esnek pil tasarımlarında öne çıkmaktadır.

PVDF-HFP, polyimide, PBI ve aramid gibi yüksek sıcaklık dayanımlı polimerler, 200 °C'ye kadar yapısal bütünlüğünü koruyabilir. Bazı tasarımlar shutdown özelliğini de korurken, aynı zamanda yüksek elektrolit absorpsiyonu sağlar [34].

2.3.4. Elektrolit

Lityum-iyon pillerde elektrolit, lityum iyonlarının anot ve katot elektrotları arasında taşınmasını sağlayan ve elektrokimyasal çevrimin gerçekleşmesinde doğrudan rol oynayan temel bir bileşendir. Elektrolitin yapısı ve bileşimi; enerji yoğunluğu, çevrim ömrü, güvenlik ve hızlı şarj-deşarj gibi performans kriterleri üzerinde belirleyici etkiye sahiptir. Lityum-iyon pillerde kullanılan elektrolitler genel olarak dört ana kategoriye ayrılır: sıvı elektrolitler, katı elektrolitler, polimer elektrolitler ve kompozit elektrolit sistemleri.

2.3.4.1. Sıvı elektrolitler

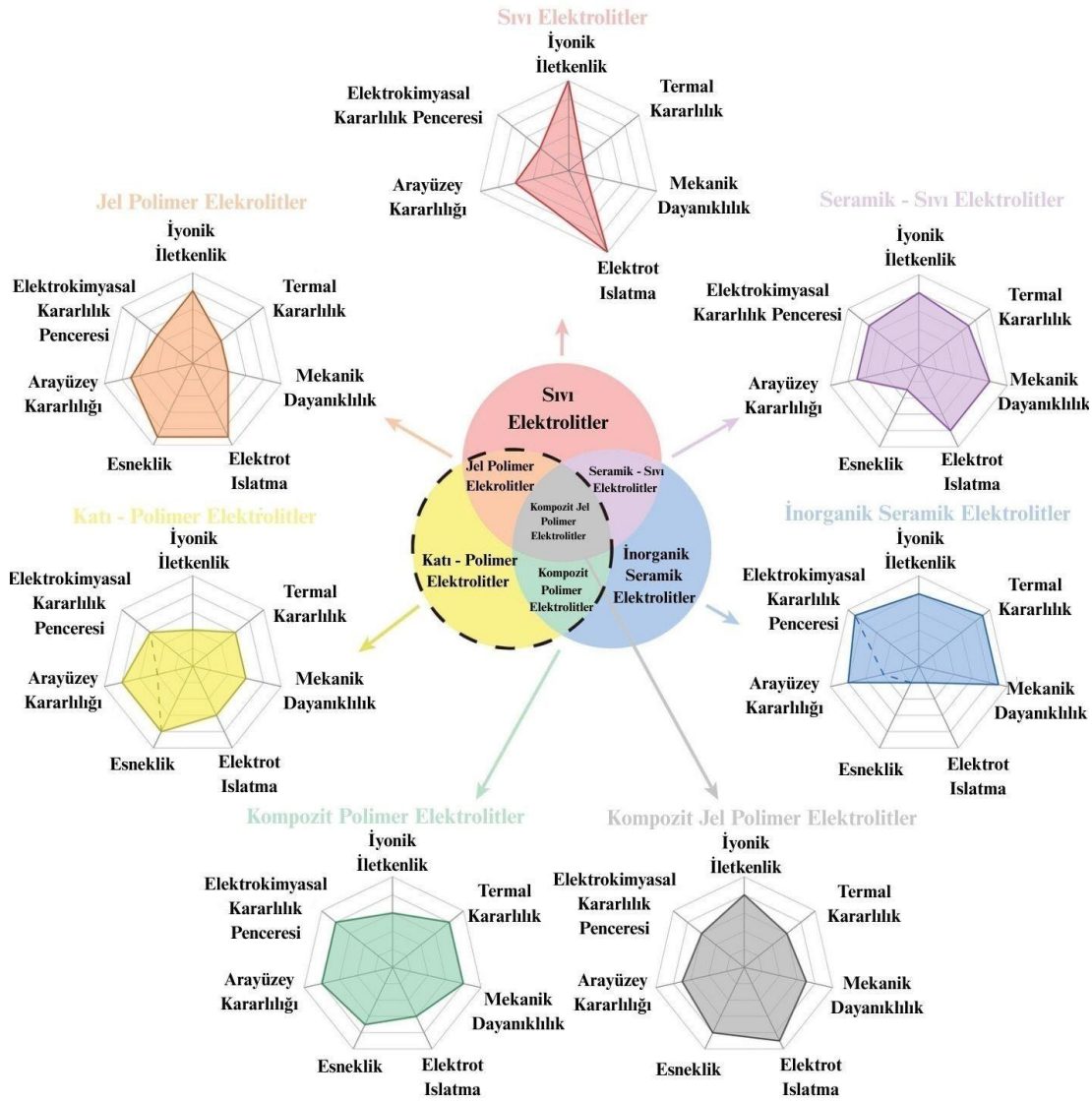
Geleneksel sistemlerde yaygın olarak kullanılan sıvı elektrolitler, genellikle organik karbonat çözücülerin (örneğin EC, DMC, EMC, DEC) içerisinde çözülmüş LiPF_6 gibi taşıyıcı tuzlardan oluşmaktadır. Bu tür sistemler yüksek iyonik iletkenlik ve iyi elektrot ıslanabilirliği gibi avantajlar sunmasına karşın, yanıcılık, elektrokimyasal kararsızlık, düşük termal stabilite ve dendrit oluşumu gibi ciddi güvenlik zafiyetleri taşımaktadır [22, 39, 40].

Sıvı elektrolitlerin bu dezavantajlarını azaltmak amacıyla, son yıllarda çeşitli çözücü mühendislikleri uygulanmaktadır. Florlu çözücüler, sülfon katkılı sistemler, düşük viskoziteli karboksilatlar ve yüksek konsantrasyonlu lityum tuzları gibi seçenekler

üzerine yapılan çalışmalar, hem anodik hem de katodik stabiliteyi artırmayı hedeflemektedir. Aynı zamanda elektrolitlerde kullanılan taşıyıcı tuzların da performansa etkisi büyüktür. LiPF_6 halen ticari sistemlerde en yaygın kullanılan tuz olmasına rağmen, nemle reaksiyonu sonucu HF oluşumu ve termal kararsızlığı nedeniyle sınırlıdır. Bu sebeple, daha geniş elektrokimyasal pencereye ve gelişmiş oksidatif stabiliteye sahip LiTFSI, LiDFOB, LiBOB ve LiFSI gibi alternatif tuzlara yönelim artmaktadır. Ancak bazı tuzlar (örneğin LiTFSI) yüksek voltajlarda alüminyum akım toplayıcılarla reaksiyona girerek korozyona neden olabilir. Bu tür sınırlamaların önüne geçmek amacıyla, tek tuz sistemlerinin yanı sıra son yıllarda çift tuzlu (dual-salt) sistemler ve katkı maddeleri ile yapı destekleme stratejileri yaygınlaşmıştır [39-42].

Sıvı elektrolitlerin zayıf noktaları yalnızca reaktiviteyle sınırlı kalmamakta; aynı zamanda SEI (katı elektrolit arayüzeyi, anot-elektrolit) ve CEI (katot-elektrolit arayüzü) tabakalarının kararsızlığına, geçiş metali çözünmesine ve elektrot yüzeyinde yapısal bozulmalara da neden olmaktadır. Bu bağlamda, elektrolit sistemlerinin güvenlik açısından daha kararlı ve sürdürülebilir alternatiflere dönüştürülmesi kritik bir ihtiyaç haline gelmiştir.

Bu dönüşümün en güçlü adımlarından biri, elektrolit ortamını sıvı halden katı ya da yarı-katı hale taşıyan polimer elektrolit sistemlerine yönelimi beraberinde getirmiştir. Polimer bazlı elektrolitler; hem separatör hem de iletken ortam olarak görev yapabilir, sızıntı riski taşımaz ve mekanik bütünlük sağlayarak dendrit oluşumunu baskılar. Literatürde [16] sunulan verilere göre, farklı elektrolitlerin performans karakteristikleri Şekil 2.2’de özetlenmiştir.



Şekil 2.2. Çeşitli elektrolitlerin ayırt edici özellikleri [17].

Ayrıca, uygun polimer matrislerin (örneğin PEO, PVDF-HFP, PAN, PMMA) içine tuz ve çözücülerin entegre edilmesiyle hazırlanan jel polimer ya da katı polimer elektrolitler hem iyonik iletkenlik hem de güvenlik açısından güçlü avantajlar sunar. Bu sistemler, özellikle katı hal pilleri ve esnek pil teknolojileri için geleceğin elektrolit tasarımı merkezî konuma yerleşmektedir [39-42].

2.3.4.2. Katı elektrolitler

Katı elektrolitler, lityum-iyon pillerde güvenliği artırmak, termal kararlılığı iyileştirmek ve özellikle lityum metal anotların kullanılmasına olanak tanımak amacıyla geliştirilen önemli elektrolit türlerindendir. Bu elektrolitler, sıvı sistemlerin taşıdığı yanıcılık, sızıntı ve termal bozunma gibi riskleri ortadan kaldırarak katı hal pil teknolojilerinin temel yapıtaşını oluşturur [17, 42].

İnorganik Katı Elektrolitler (ISE): İnorganik katı elektrolitler, genellikle kristal yapılı seramik malzemelerden oluşur ve oda sıcaklığında iyonik iletkenlikleri $10^{-4} - 10^{-3}$ S/cm seviyelerine kadar ulaşabilir [40, 42]. Bu grup elektrolitlerin öne çıkan avantajları arasında yüksek iyon taşıma kapasitesi, geniş elektrokimyasal stabilite penceresi ve lityum dendritlerine karşı direnç yer alır [17, 40].

Yaygın ISE türleri arasında şunlar öne çıkar:

Garnet tipi elektrolitler (ör. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ - LLZO): Yüksek iyonik iletkenliği, kararlı lityum arayüzü ve iyi oksidatif stabilitesi ile dikkat çeker [42].

NASICON tipi elektrolitler (ör. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$): Lityum iyonlarına yüksek geçirgenlik sunarken, bazı durumlarda lityum metal anotlarla reaksiyona girebilir [40, 42].

Perovskit tipi ve sülfür esaslı elektrolitler (ör. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$): Özellikle sülfür esaslı elektrolitler çok yüksek iyonik iletkenliklere ulaşabilse de, havadaki nemle tepkimeye girme eğilimleri nedeniyle dikkatli işlenmeleri gerekir [39, 42].

Bununla birlikte, ISE'lerin uygulanabilirliğini kısıtlayan bazı zorluklar da vardır. Bunların başında, elektrotlarla temas alanlarında yüksek arayüzsel direnç oluşması, mekanik kırılganlık ve büyük ölçekte üretim zorlukları gelir. Ayrıca, bazı ISE'ler lityum metalle termodinamik olarak kararsız olabilir ve indirgenerek arayüzde dirençli fazlar oluşturabilir [17, 42].

2.3.4.3. Kompozit elektrolitler

Kompozit elektrolit sistemleri, polimerik iletken fazın içerisine çeşitli inorganik dolgu maddelerinin disperse edilmesiyle oluşturulan çok fazlı elektrolit yapılarıdır ve bu kombinasyon sayesinde hem iyonik iletkenlik hem de mekanik ve termal performans yönünden geliştirilmiş sistemler elde edilir [17, 42]. Geleneksel katı polimer elektrolitlerin (SPE) sınırlı oda sıcaklığı iletkenliği, yüksek kristallik derecesi ve düşük mekanik sertliği gibi dezavantajları, pasif (ör. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) veya aktif (ör. LLZO, LAGP, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) katkı fazları ile azaltılabilir [40, 42]; bu katkılar aracılığıyla polimerin kristallliği düşürülerek amorf faz oranı artırılır ve iyon taşınım yolları genişletilir [42]. Aktif katkılar ayrıca, iyon taşıyıcı özellikleri sayesinde, katkı partikülleri arasında bir iletken ağ oluşturabilirken; pasif katkılar, segmental zincir hareketlerini kolaylaştırarak taşıyıcı lityum iyonlarının mobilitesini artırabilir. Bu yapılar, Li^+ taşınımını polimer faz, katkı-polimer ara yüzü ve/veya aktif katkı ağları

boyunca çoklu taşınım mekanizmalarıyla destekleyerek sistemin toplam iletkenliğini yükseltirken, aynı zamanda elektrotlarla kimyasal ve mekanik olarak daha kararlı arayüzler oluşturulmasını da mümkün kılar [17, 42]. Özellikle kil bazlı doğal yapılar (ör. montmorillonit, halloysite) gibi yüzey fonksiyonelleştirilebilir katkılar, yüksek yüzey alanı ve iyon değişim kapasitesi ile taşıyıcı iyonlar için düşük enerji bariyerli yollar sunarak, iletkenlik üzerinde olumlu etki yaratmakta; ayrıca polimer matrisin çözücü tutma kapasitesini ve yapısal bütünlüğünü de artırmaktadır [40, 42].

Polimer elektrolit sistemleri, bu çalışmanın temel odak noktası olup, farklı türleri, iyon taşınım mekanizmaları, yapısal özellikleri ve performans üzerindeki etkileriyle birlikte 3. bölümde detaylı şekilde ele alınmıştır.



3. POLİMER ELEKTROLİTLER

3.1. Giriş

Lityum-iyon pillerin artan enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve hafiflik gibi avantajlarına rağmen, mevcut ticari sistemlerde yaygın olarak kullanılan sıvı elektrolitler ciddi güvenlik ve kararlılık sorunları doğurmaktadır. Uçucu ve yanıcı karakterdeki bu organik çözücüler, termal kaçak, elektrotlarla bozunma reaksiyonları ve lityum dendrit oluşumu gibi riskleri beraberinde getirmektedir [40, 43]. Bu bağlamda, polimer elektrolit sistemleri, yüksek güvenlik profilleri, elektrotlarla uyumlu arayüzleri ve mekanik esneklikleri ile ön plana çıkmakta; özellikle katı hâl piller için önemli bir çözüm alanı oluşturmaktadır [44, 45].

Polimer elektrolitler genel olarak polimer matris içerisinde çözünmüş bir lityum tuzundan oluşmakta ve iyonik iletkenliği segmental zincir hareketiyle sağlanan iyon-polimer kompleksleri aracılığıyla gerçekleştirmektedir [46]. Polietilen oksit (PEO) gibi eter-oksijen içeren zincir yapılar, lityum iyonlarıyla koordinasyon sağlayarak iyon taşınımına olanak verir [43, 47]. Ancak PEO'nun yarı kristalin doğası, düşük cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve dar elektrokimyasal stabilite penceresi, özellikle oda sıcaklığında iyonik iletkenliği sınırlandırmaktadır [45, 48].

Bu sınırlamaların üstesinden gelebilmek amacıyla; kopolimerizasyon, dallanma, çapraz bağlama, düşük kristalliliğe sahip yapıların harmanlanması ve dolgu malzemeleriyle kompozitleştirme gibi çok sayıda strateji geliştirilmiştir [42, 49]. Örneğin, segmental hareketliliği artırmak amacıyla düşük moleküler ağırlıklı polieter zincirlerinin kullanılması veya amorf fazı artıran seramik katkıların (Al_2O_3 , SiO_2 gibi) disperse edilmesi, iyon taşınımında belirgin artış sağlamaktadır [42].

Katı polimer elektrolitlerin düşük uçuculuğu ve termal kararlılığı gibi avantajlarına karşın, özellikle düşük sıcaklıklarda yeterli iyonik iletkenliği sağlayamamaları önemli bir kısıt oluşturmaktadır. Bu nedenle, iyonik sıvı, plastikleştirici veya çözücü içeren jel polimer elektrolitler daha fazla ilgi görmektedir [50]. GPE sistemlerinde, çözücü moleküller polimer zinciri içindeki segmental hareketliliği artırmakta, bu sayede iyonik taşıyıcılık sıvı elektrolit seviyelerine yaklaşmaktadır [48, 50]. Ayrıca in-situ

polimerizasyon gibi tekniklerle elektrot–elektrolit arayüzünde çok daha iyi temas sağlanabilmekte, bu da arayüz direncini düşürerek çevrim performansını artırmaktadır [43, 50].

İyon taşınımı esasen polimer zincirleri boyunca gelişen koordinatif etkileşimler ve segmental hareketlere dayalı olarak gerçekleşmektedir. Özellikle amorf fazda yer alan serbest zincir segmentleri, Li^+ iyonlarının taşınmasına uygun dinamik ortamları oluşturmaktadır [45, 47]. Bu bağlamda, iyon iletkenliği ile mekanik özelliklerin dengelenmesi, polimer elektrolitlerin tasarımında temel bir mühendislik problemidir. Son yıllarda, bu zorlukların üstesinden gelmek üzere geliştirilen çok fazlı sistemlerde, polimer zincir tasarımının yanı sıra iyon taşıyıcı ortamın kimyasal düzenlenmesi (örneğin, sülfürlü zincirlerin kullanılması veya tek yönlü iyon iletkenliği sağlayan yapıların sentezlenmesi) üzerine de yoğunlaşmıştır [45, 50].

Bununla birlikte, yalnızca elektrokimyasal performans değil, aynı zamanda işlenebilirlik ve üretim teknolojileriyle uyumluluk da günümüzde önemli tasarım kriterleri arasında yer almaktadır. Bu bağlamda geliştirilen yazdırılabilir polimer elektrolit sistemleri, doğrudan mürekkep formunda uygulanabilmeleri sayesinde serigrafi, 3D baskı ve doğrudan yazma gibi üretim tekniklerine entegre edilebilmektedir [42, 49]. Bu yaklaşım, katmanlı pil yapılarının üretiminde yeni olanaklar sunmakta; özellikle geometrik esneklik, cihaz entegrasyonu ve üretim maliyeti açısından dikkat çekmektedir [50].

3.2. Polimer Elektrolit Çeşitleri

Polimer elektrolitler, iyonik taşıyıcılığı sağlayan lityum tuzlarının bir polimer matris içerisinde dağıtılmasıyla elde edilen katı ya da yarı katı sistemlerdir. Elektrokimyasal performans, mekanik dayanım ve işlemeye uygunluk açısından farklılık gösteren bu sistemler; yapılarına, içeriklerine ve fonksiyonel katkılarına bağlı olarak katı polimer elektrolitler, jel polimer elektrolitler ve kompozit polimer elektrolitler olmak üzere üç ana sınıfa ayrılmaktadır. Çeşitli polimer elektrolit tiplerine ilişkin temel avantajlar ve sınırlayıcı yönler literatürde [51] belirtildiği şekilde Tablo 3.1’de karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.1. Çeşitli polimer elektrolit türlerinin karşılaştırması [51].

Polimer Elektrolit	Avantajlar	Dezavantajlar
Katı Polimer Elektrolitler (SPEs)	- İyi mekanik özellikler - Yüksek termal stabilite - Çözücüsüz	- Oda sıcaklığında düşük iyonik iletkenlik - Elektrotlarla uyumsuz (konformal olmayan) ara yüzey
Jel Polimer Elektrolitler (GPEs)	- İyi iyonik iletkenlik - Düşük uçuculuk ve reaktivite	- Zayıf mekanik dayanım
Kompozit Polimer Elektrolitler (CPEs)	- İyi iyonik iletkenlik - Yüksek termal stabilite - İyi mekanik özellikler	- Dolgu maddelerinin dağıtılması zor
Polimerik İyonik Sıvı Elektrolitler (PILEs)	- Yüksek termal stabilite - Geniş elektrokimyasal pencere - Alev almama özelliği - Düşük buhar basıncı	- Belirsiz iyon taşıma mekanizması

3.2.1. Katı polimer elektrolit

Katı polimer elektrolitler (SPE), çözücü içermeyen, iyon taşıyıcı lityum tuzlarının polimer zincirleriyle kompleks oluşturduğu iyonik iletken malzemelerdir. Bu sistemler hem elektrolit hem de separatör işlevi görebilecek tek tabakalı yapılarıyla, mimari açıdan pil tasarımını sadeleştirme potansiyeli sunar. Aynı zamanda sıvı elektrolitlerin karşılaştığı sızıntı, yangınlık ve elektrot arayüzünde bozulma gibi problemleri büyük oranda ortadan kaldırır [17, 40].

SPE’lerde iyon iletimi, polimer zincirlerindeki segmental hareketlerle eşzamanlı olarak gelişen kompleksleşme–dekompleksleşme döngülerine dayanır. Özellikle eter esaslı zincir segmentleri içeren PEO (polietilen oksit) gibi polimerler, Li⁺ iyonlarını

koordinasyon yoluyla taşıma yeteneğine sahiptir. Ancak bu taşıma yalnızca amorf fazlarda etkin biçimde gerçekleşir; kristalin bölgelerde segmental hareket sınırlıdır ve iyon taşınımı ciddi şekilde yavaşlar [43, 52].

Oda sıcaklığında iyonik iletkenliğin düşüklüğü, SPE sistemlerinin temel kısıtıdır. Tipik PEO-esaslı sistemlerde bu değer genellikle $10^{-8} - 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ aralığındadır. Bu sınırlama, polimer zincirlerinin yüksek kristallilik derecesi ve düşük cam geçiş sıcaklığı (T_g) ile ilişkilidir. Segmental hareketin sıcaklığa bağlı olması nedeniyle bu sistemlerin performansı genellikle ancak 60°C ve üzeri sıcaklıklarda anlamlı hâle gelir [52, 53].

SPE'lerin iyon taşıma mekanizması, makroskopik difüzyondan farklı olarak mikroskopik düzeyde gelişen zincir içi ve zincirler arası Li^+ geçişleri (intra-/inter-chain hopping) ile karakterizedir. Zincir boyunca ilerleyen iyonlar, segmental hareketle dinamik olarak yeniden organize olan eter oksijenleriyle koordinasyon kurar. Bu taşıma süreci, sıklıkla Vogel–Tamman–Fulcher (VTF) davranışı gösterir ve iyonik hareketin doğrudan polimer segment hareketine bağlı olduğunu ortaya koyar [17, 53].

Yüksek performanslı SPE'lerin geliştirilmesinde, polimer yapısının modifikasyonu kritik bir stratejidir. Kopolimerizasyon, dallanma, çapraz bağlama gibi yaklaşımlar amorf faz oranını artırarak segmental hareketliliği destekler. Ayrıca, polimerin yüzey özelliklerini modifiye eden fonksiyonel gruplar sayesinde lityum iyonlarının taşıma yolları genişletilebilir [52].

Bunun yanında, iyonik iletkenliği yalnızca artırmakla kalmayıp lityum iyon taşınım katsayısını (t_{Li^+}) da iyileştiren katkı maddeleri SPE sistemlerinde yaygınlaşmaktadır. Özellikle Lewis asidik seramik nanopartiküller, lityum tuzlarının anyonlarını sabitleyerek t_{Li^+} değerini artırmakta ve polimer zincirlerinin kristalliliğini azaltarak daha etkili taşıma yolları sunmaktadır [43, 52].

Ancak bu tür katkıların etkinliği, yalnızca türlerine değil aynı zamanda morfolojik dağılımlarına da bağlıdır. Aşırı katkı miktarı polimer zincirlerinin hareketliliğini baskılayabilir ve iletkenlikte ters etki yaratabilir. Dolayısıyla, katkı yükleme oranı optimum oran ve nano-ölçekte homojen dispersiyon, performansın belirleyici unsurlarıdır [52].

Katı polimer elektrolitlerin diğer önemli özelliği, elektrotlarla oluşturdukları arayüz stabilitesidir. PEO gibi polimerler, esnek yapıları sayesinde lityum metal anotla iyi bir

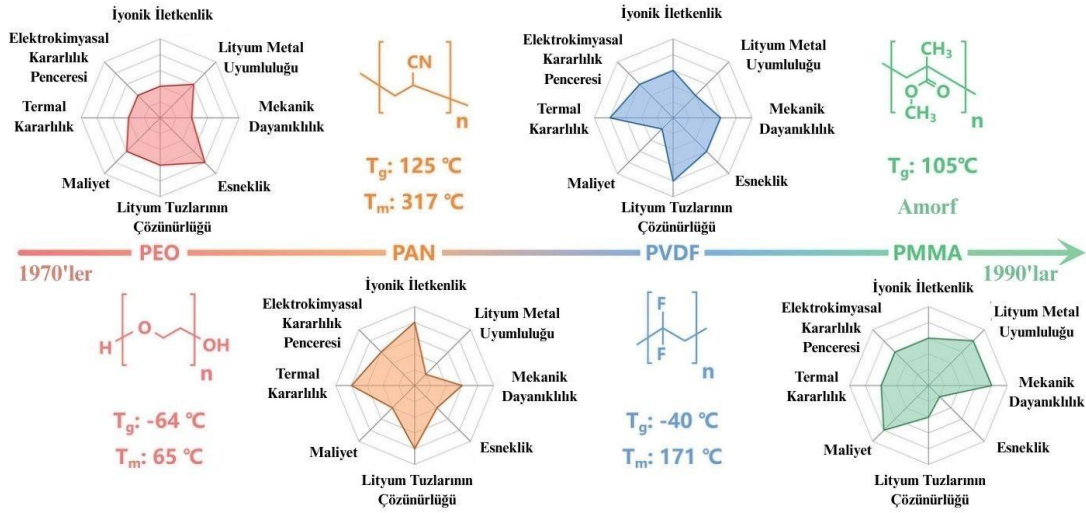
fiziksel temas kurabilir, ancak kimyasal kararlılık konusunda sınırlamalar gösterir. Örneğin, PAN ve PVDF gibi bazı polimerler, lityum metalle reaksiyona girerek arayüz stabilitesini bozabilir [17].

Sonuç olarak, katı polimer elektrolitler, çözücü içermeyen, hafif ve entegre edilebilir yapıları sayesinde katı hâl pil teknolojilerinin merkezinde yer almayı sürdürmektedir. Ancak yüksek performanslı bir SPE için segmental hareketi destekleyen yapısal tasarımlar, iyon geçiş sayısının artırılması ve elektrotlarla kimyasal uyum gibi çok boyutlu kriterlerin eşzamanlı olarak sağlanması gereklidir. Bu nedenle, gelecekteki çalışmalar yalnızca iletkenliği değil, aynı zamanda fonksiyonel kararlılık ve üretim ölçeklenebilirliği gibi yönleri de bütüncül olarak ele almalıdır.

3.2.2. Jel polimer elektrolit

Jel polimer elektrolitler (GPE'ler), katı ve sıvı elektrolit sistemlerinin avantajlarını birleştiren hibrit yapılar olup, lityum iyon pillerin güvenlik, performans ve esneklik gereksinimlerini karşılamak üzere geliştirilmiş yarı katı elektrolit sistemleridir. Bu sistemler, sıvı fazın bir polimer matris içerisinde fiziksel veya kimyasal yollarla tutulmasıyla elde edilir. İyon taşınımı, genellikle jelleşmiş çözücü fazda gerçekleşmekte olup, polimer zincirleri ile iyonlar arasındaki etkileşimler ve segmental hareketlilik üzerinden desteklenir [51, 53].

GPE'ler, fiziksel ve kimyasal jeller olarak ikiye ayrılır. Fiziksel jeller, polimer zincirlerinin fiziksel düğümlenmesiyle oluşan, tersinir yapıda ve esnek sistemlerdir. Kimyasal jeller ise çapraz bağlanmış kalıcı ağ yapılarıdır ve genellikle mekanik olarak daha karardır [51]. Bu yapıların sunduğu yüksek iyonik iletkenlik ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), geniş elektrokimyasal pencere, düşük uçuculuk, iyi elektrot arayüz uyumu ve mekanik esneklik gibi özellikler, onları hem sabit hem de esnek pil uygulamaları için uygun hâle getirmiştir [54]. Farklı polimer matrislerinin iletkenlik ve kararlılık açısından gösterdiği performans farkları Şekil 3.1'den gözlemlenebilir.



Şekil 3.1. Çeşitli polimer matris malzemelerinin özellikleri [17].

Polimer matris seçimi, GPE performansını doğrudan etkiler. Genellikle kullanılan polimerler arasında PVDF, PVDF-HFP, PMMA, PAN ve PEO yer alır. Bu polimerlerin seçilmesinde düşük kristalinlik, düşük cam geçiş sıcaklığı (T_g), yüksek çözücü absorpsiyonu ve lityum iyonları ile etkileşim kurabilecek polar fonksiyonel gruplar temel kriterlerdir [53, 54]. PVDF-HFP, yüksek kimyasal direnci ve mekanik kararlılığı ile öne çıkarken, PMMA düşük T_g 'si nedeniyle segmental hareketliliği artırır. PAN ise sert yapısıyla mekanik destek sunar.

GPE sistemlerinin üretiminde kullanılan başlıca yöntemler şunlardır:

Çözeltiden döküm (solution casting): En yaygın ve basit yöntemdir. Polimer ve lityum tuzu, uygun çözücüler içinde çözülerek bir substrat üzerine dökülür ve çözücü buharlaştırılır. Ancak bu yöntemde arayüz kalitesi sınırlı kalabilir.

Faz ayrımı (phase inversion): Polimer çözeltisi, çözücü–antisolvent değişimiyle katılaştırılır. Gözenekli yapıların elde edilmesini sağlar. Elde edilen ağ benzeri yapılar yüksek sıvı tutuculuğa ve iyi iyonik iletkenliğe sahiptir. Ancak organik atık üretme riski taşıdığı için çevresel açıdan dikkat gerektirir.

Elektrospınleme: Yüksek yüzey alanlı, nanofiber esaslı gözenekli matrislerin üretimini sağlar. Elektrolit emilimi ve iyon taşınımı açısından avantajlıdır. PVDF, PVDF-HFP ve PAN gibi polimerler bu yöntemle sıkça kullanılır.

In situ polimerizasyon: Ön çözelti doğrudan elektrot üzerine uygulanarak UV ya da termal başlatıcılar yardımıyla yerinde jelleştirme gerçekleştirilir. Elektrot-jel arayüz uyumunu güçlendirir, temas direncini azaltır ve dendrit büyümesini engeller [54].

İyon iletim mekanizması, çoğunlukla polimerin amorf bölgelerinde gerçekleşen segmental hareket ile Li^+ iyonlarının etkileşimli olarak taşınmasına dayanır. Bu taşınım zincir içi (intrachain) ve zincirler arası (interchain) atlamalarla gerçekleşebilir. Lityum iyonlarının taşıyıcılığı, kullanılan tuzun (örneğin LiTFSI, LiClO_4) doğasına, çözücü polaritesine, matrisin kristalinliğine ve katkı maddelerine bağlı olarak değişkenlik gösterir [49, 55].

Ek olarak, iletkenliği artırmak amacıyla iyonik sıvılar (ör. EMIMTFSI), plastikleştiriciler (PEG, EC, PC) ve fonksiyonel nanoparçacıklar (ör. SiO_2 , Al_2O_3) gibi katkıları kullanılabilir. Bu katkıları, amorf fazı artırarak segmental hareketliliği geliştirir ve iyon-polimer etkileşimini optimize eder [55].

Sonuç olarak, jel polimer elektrolitler hem yapısal kararlılık hem de elektrokimyasal performans açısından sıvı ve katı elektrolitlere göre dengeli çözümler sunmakta; lityum iyon piller için güvenli, esnek, yazdırılabilir ve ölçeklenebilir elektrolit mimarilerinin geliştirilmesine olanak tanımaktadır.

3.2.2.1. Polietilen oksit (PEO) esaslı jel polimer elektrolit

1973 yılında PEO'nun Li^+ iyonlarını iletme yeteneğine sahip olduğu keşfedilmiştir. Polimerin moleküler ağırlığı $20.000 \text{ g mol}^{-1}$ 'in altındaysa, bu yapı polietilen glikol (PEG) olarak adlandırılmaktadır [56]. PEO, yüksek Li^+ donor sayısı sayesinde lityum tuzları ile önemli ölçüde çözünebilirlik sergiler. Zincir esnekliği sayesinde orta düzeyde mekanik özellikler sunar. Ancak erime sıcaklığının (T_m) altında, PEO'nun kristalinlik oranı tipik olarak %75–80 civarındadır ve bu durum, zayıf iyonik iletkenliğe yol açar [57]. Yapılan gözlemler, kristalinliğin azalması nedeniyle PEO esaslı elektrolitlerin T_m 'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde daha yüksek iyonik iletkenlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda PEO'nun mekanik dayanımı da azalmaktadır. PEO, lityum tuzlarını çözme konusunda yeterli kapasiteye sahip olsa da, dielektrik sabiti nispeten düşüktür. Bu nedenle, lityum tuzlarının düşük koordine edici anyonları (örneğin TFSI⁻) PEO içinde serbest kalabilir ve bu durum elektrolitin Li^+ taşınım sayısını (t_{Li^+}) düşürebilir. Ayrıca, PEO zincirlerinin –OH uç grubu, elektrokimyasal stabilite penceresini sınırlayarak yüksek voltajlı katotlarla uyumluluğu azaltır [58]. Bunun yanında, PEO'nun bozunmasıyla oluşan gaz ürünleri olan C_2H_4 ve H_2 , lityum metal anotları oksitleyerek kalın SEI (katı elektrolit ara yüzeyi) tabakalarının oluşmasına neden olur [59]. Bu sınırlamaları aşmak amacıyla çeşitli modifikasyon stratejileri geliştirilmiştir.

PEO bazlı elektrolitlerin iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla yüksek dielektrik sabitine sahip plastikleştiriciler sisteme dâhil edilebilir. Das ve arkadaşları, PEO–LiClO₄ SPE'lerine propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC) gibi farklı plastikleştiriciler ekleyerek çeşitli GPE'ler hazırlamışlardır [60]. Çalışmalar, plastikleştiricinin dielektrik sabitinin, GPE'nin iyonik iletkenliğini belirlemede kritik rol oynadığını ortaya koymuştur. Yüksek dielektrik sabitine sahip plastikleştiriciler, PEO matrisindeki lityum tuzlarının veya iyonik kümelerin ayrışmasını kolaylaştırarak mobil Li⁺ miktarını artırmış ve böylece iyonik iletkenlikte iyileşme sağlamıştır. Öte yandan, DMC gibi düşük dielektrik sabitli plastikleştiriciler, anti-plastikleştirici etki göstermiştir. Her ne kadar sıvı faz ilavesi SPE'lerin elektrokimyasal kararlılığı üzerinde olumsuz etkiler yaratabilse de, Hassoun ve arkadaşları, dimetil sülfoksit (DMSO) gibi özel plastikleştiricilerin PEO bazlı SPE sistemine eklenmesiyle elektrokimyasal stabilite penceresinin 3.9 V'tan 4.1 V'a genişletilebildiğini rapor etmiştir [61].

PEO bazlı SPE'lere Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ gibi inert seramik dolgular veya LAGP gibi aktif seramik dolgular eklenerek CPE'ler hazırlanabilir. Bu yaklaşım, aynı anda hem iyonik iletkenliği hem de mekanik/elektrokimyasal kararlılığı artırmak için etkili bir stratejidir. Seramik katkıların eklenmesi, PEO'nun kristal yapısının azalmasına neden olur; çünkü bu katkıların Lewis asidik yüzey grupları, polimer zincirleriyle geçici hidrojen bağları oluşturarak kristalinliği azaltır. PEO'nun kristalinliğindeki bu azalma, segmental hareketin artmasına ve buna bağlı olarak iyonik iletkenliğin yükselmesine neden olur. Örneğin, PEO–LiTFSI/LAGP CPE sisteminde $6.76 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ iyonik iletkenlik elde edilmiş ve bu yapı 60 °C'de $\approx 5.3 \text{ V}$ genişliğinde elektrokimyasal stabilite penceresi göstermiştir. Ayrıca, t_{Li^+} değeri 0.208'den 0.378'e yükselmiş, 0.58 MPa çekme dayanımı ve yaklaşık %80 kopma uzaması elde edilmiştir [62].

Başka bir yöntem olarak, PEO matrisi önceden elektrospinlenmiş LLZO/PVP nanofiber ağına enjekte edilerek PEO esaslı bir CPE hazırlanabilir. Bu sistem, $2.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ düzeyinde iyonik iletkenlik sunmuş ve oda sıcaklığında 6.0 V'a kadar elektrokimyasal stabilite göstermiştir. Ayrıca, nanofiber ağ yapısı nanoparçacıklı yapılara kıyasla daha düşük alevlenebilirlik sağlamış ve lityum dendritlerinin bastırılmasına katkıda bulunmuştur [63].

PEO'nun mekanik özelliklerinin artırılması amacıyla, PAN ve PVDF gibi yüksek mekanik dayanımlı polimerlerle karışım yapılar (blend) hazırlanabilir. Farklı

polimerlerin bir araya getirilmesi, birbirleriyle etkileşerek elektrolit sisteminin genel performansını olumlu yönde etkileyebilir [63, 64].

Son olarak, PEO'nun çeşitli türevleri de literatürde yer almaktadır. Örneğin, polietilen glikol dimetil eter (PEGDME), PEO zincirinin $-OH$ uç grubunun $-OCH_3$ ile değiştirilmiş formudur ve 4.3 V'a kadar genişletilmiş bir elektrokimyasal pencere sunar. Bunun yanı sıra, PEGMA, PEGDA ve PEGDMA gibi diğer tipik PEO türevleri, UV veya termal kürleme ile in situ polimerize edilebilir ve bu özellikleri sayesinde katot/elektrolit arayüz temasını iyileştirme potansiyeline sahiptir [58].

3.2.3. Kompozit polimer elektrolit

Kompozit polimer elektrolitler (CPE), katı polimer elektrolitler (SPE) ile inorganik seramik elektrolitlerin (ICE) avantajlarını birleştirmek amacıyla geliştirilen çok bileşenli sistemlerdir. SPE'lerin esnekliği ve elektrotlarla uyumu ile ICE'lerin yüksek iyonik iletkenlik ve elektrokimyasal kararlılığı, CPE sistemlerinde sinerjik olarak bir araya getirilir [65].

CPE sistemleri genellikle üç bölgeden oluşur: polimer matrisi, seramik katkı fazı ve polimer-seramik ara yüzeyi. Bu yapılar içinde lityum iyon taşınımı üç farklı yolla gerçekleşebilir: (i) polimer zincirleri üzerindeki segmental hareketlilik yoluyla, (ii) seramik malzeme içerisindeki iyonik boşluklar aracılığıyla ve (iii) polimer-seramik ara yüzeyinde oluşan alanlar boyunca [52].

Seramik katkılar genel olarak iki gruba ayrılır: iletken olmayan (inert) ve iyonik iletkenlik sağlayan (aktif) katkılar. İnert katkılar (örn. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) polimer zincirleriyle geçici hidrojen bağları oluşturarak polimerin kristalinliğini azaltır, segmental hareketliliği artırır ve lityum tuzlarının iyonlara ayrışmasını kolaylaştırır. Böylece, iyon iletkenliği ve Li^+ taşınım sayısı (t_{Li^+}) iyileştirilir [43].

Aktif katkılar (örn. LLZO, LAGP, LATP) ise, kendi yapılarına özgü iyon taşıma yolları sunarak CPE'lerde çoklu iletim mekanizmaları oluşturur. Bu katkılar hem seramik içinde iyon taşınımına olanak tanır, hem de yüzey boşlukları aracılığıyla polimer-seramik ara yüzeyinde hızlı lityum geçişi sağlar. Özellikle LLZO katkılı PEO-LiTFSI sistemlerinde düşük katkı oranlarında iyonlar çoğunlukla polimer içinde taşınırken, katkı oranı arttıkça seramik içi ve ara yüzey iletimi baskın hale gelir [17].

Bu geçiş, kompozit yapının “seramik içinde polimer” yerine “polimer içinde seramik” formuna dönüşmesine yol açar. Ancak katkı miktarı çok yükseldiğinde seramik

partiküllerinin aglomerasyonu gözlenebilir ve bu da iletkenlikte düşüşe sebep olabilir [17]. LATP katkılı PEO sistemlerinde en yüksek iletkenlik, %10 katkı oranında elde edilmiş ve bu seviyede doğrudan seramik temasının sağlanabildiği, perkolasyon ağı olduğu görülmüştür [17].

Ayrıca, seramik katkıların morfolojisi de CPE performansını doğrudan etkiler. Örneğin, nanoparçacık boyutundaki LLZO katkılar, yüzey alanını artırarak polimer-seramik ara yüzey alanını genişletir ve iyon taşınım yollarını geliştirir. Bu yapıların nanoyapılar (nanoparçacık → nanotel → fiber → ağ) halinde kullanımıyla hem iyonik iletkenlik artırılmış hem de lityum dendritleri bastırılmıştır [17, 52].

Son olarak, kompozit jel polimer elektrolitler (CGPE) kavramı, CPE yapısına sıvı fazlı katkıların da dahil edilmesiyle oluşturulan hibrit sistemleri ifade eder. CGPE sistemlerinde seramik katkılar, polimer matris ve sıvı plastikleştiriciler birlikte kullanılarak iyon taşınımı, elektrot ıslanabilirliği ve mekanik/termal kararlılık gibi parametreler iyileştirilir. Ancak sıvı fazın kontrolsüz kullanımı, alevlenebilirlik, elektrot aşındırıcı etkiler ve istenmeyen yan reaksiyonlar gibi güvenlik sorunları doğurabileceğinden dikkatle seçilmelidir [17].

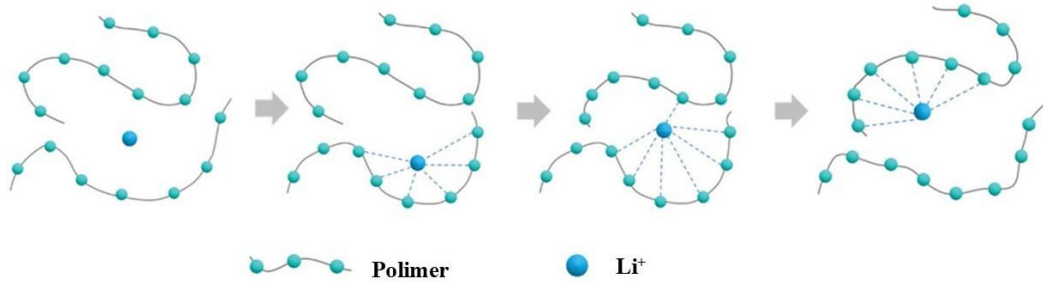
Örneğin, PVDF-HFP–LiFSI/LLZO–TEP/FEC sistemlerinde TEP sayesinde alev geciktirici etki sağlanırken, FEC katkısı lityum metal anotla arayüz kararlılığını artırmıştır [17]. Benzer şekilde, CGPE’lerde yer alan nanoparçacıkların çözücü moleküllerini sabitleyerek anyon komplekslerinin çözülmesini kolaylaştırdığı ve bu sayede lityum iyonlarının taşınım enerjisi bariyerini azalttığı da gösterilmiştir.

3.3. Polimer Elektrolitin İyonik İletkenlik Mekanizması

Polimer elektrolitlerde, lityum tuzunun polimer matrisi içinde ayrıştığı iki farklı faz bulunur: kristal faz ve amorf faz. Bu fazlarda, Li^+ ile koordine olmuş polimer makromolekülleri iyonik olarak iletken bir faz oluşturur.

Amorf fazdaki iyon taşınımı genellikle polimer segmentlerinin göçü modeliyle açıklanır. Örneğin, PEO-tabanlı elektrolitlerde, polimer omurgasındaki eter oksijen atomları Li^+ ile koordinasyon oluşturur (Şekil 3.2.) [66]. Özellikle amorf bölgede, polimer molekülleri yerel segmental hareketler yapar ve Li^+ iyonu bir koordinasyon noktasından diğerine, polimer zinciri boyunca veya bir zincirden diğerine göç eder.

Elektriksel alan altında, sürekli koordinasyon–koordinasyonun çözülmesi–yeniden koordinasyon davranışları uzun menzilli iyon taşınımıyla sonuçlanır [67].



Şekil 3.2. GPE'de Li^+ taşınımının şematik diyagramı [45].

Bu nedenle, hem serbest Li^+ miktarı hem de polimer segmentlerinin hareketliliği, GPE’lerdeki Li^+ taşınım kabiliyeti üzerinde önemli etkilere sahiptir. Son birkaç yılda, bilim insanları bu iyon iletim mekanizmasına dayalı olarak birçok araştırma yürütmüş ve çeşitli modeller geliştirmiştir. Bu iyon taşınımı modelleri doğrultusunda iyonik iletkenliği artırmaya yönelik yöntemler üzerine yönlü çalışmalar yapılabilir.

Lityum tuzlarının çözünme ve ayrışma derecesi, hareket eden Li^+ miktarını etkiler. Lewis asit–baz özelliklerine göre, polimerlerin Li^+ ile koordinasyon oluşturması, lityum tuzlarının ayrışma derecesini artırmalıdır. Bu nedenle, polimer matrisine genellikle $-\text{O}-$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}-$, $-\text{S}-$ ve $\text{C}=\text{N}$ gibi bazı polar gruplar dâhil edilir [68].

Lityum tuzlarının polimer ana yapı içinde kolayca ayrışabilmesi için, bu tuzların düşük kafes enerjisine sahip olması ve polimerin yüksek dielektrik sabitine sahip olması gerekir [69].

Polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliği (σ) aşağıdaki gibi ifade edilir [70].

$$(\sigma) = \sum n_i q_i \mu_i \quad (3.1)$$

Bu formülde, n_i taşıyıcı yoğunluğu, q_i mobil iyonların yükü ve μ_i taşıyıcıların hareketliliğidir. Bu formülden anlaşılabacağı üzere, belirli bir iyon türü için q_i sabittir; bu durumda iyonik iletkenlik, mobil iyon sayısı ve iyon hareketliliği ile orantılıdır.

Bu nedenle, büyük anyonlara sahip lityum tuzlarının ayrışmasının kolaylaştırılması ve polimer kristallüğünün azaltılması, sırasıyla taşıyıcı yoğunluğunu ve hareketliliğini artırarak iyonik iletkenliğin yükselmesine katkı sağlar.

Ayrıca, polimerlerin polar grupları ile katyonlar arasındaki güçlü etkileşim (veya koordinasyon), lityum tuzlarının çözünmesini ve ayrışmasını teşvik ederken aynı

zamanda katyonların hareketini engelleyebilir [71]. Bu yüzden, polimer matrisi ile katyonlar arasındaki etkileşimin dikkatle kontrol edilmesi gereklidir.

Örneğin, PEO ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), Li tuzları için $-\text{CH}_2\text{O}-$ veya $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ yapılarına kıyasla daha iyi bir çözücü olarak kabul edilir.

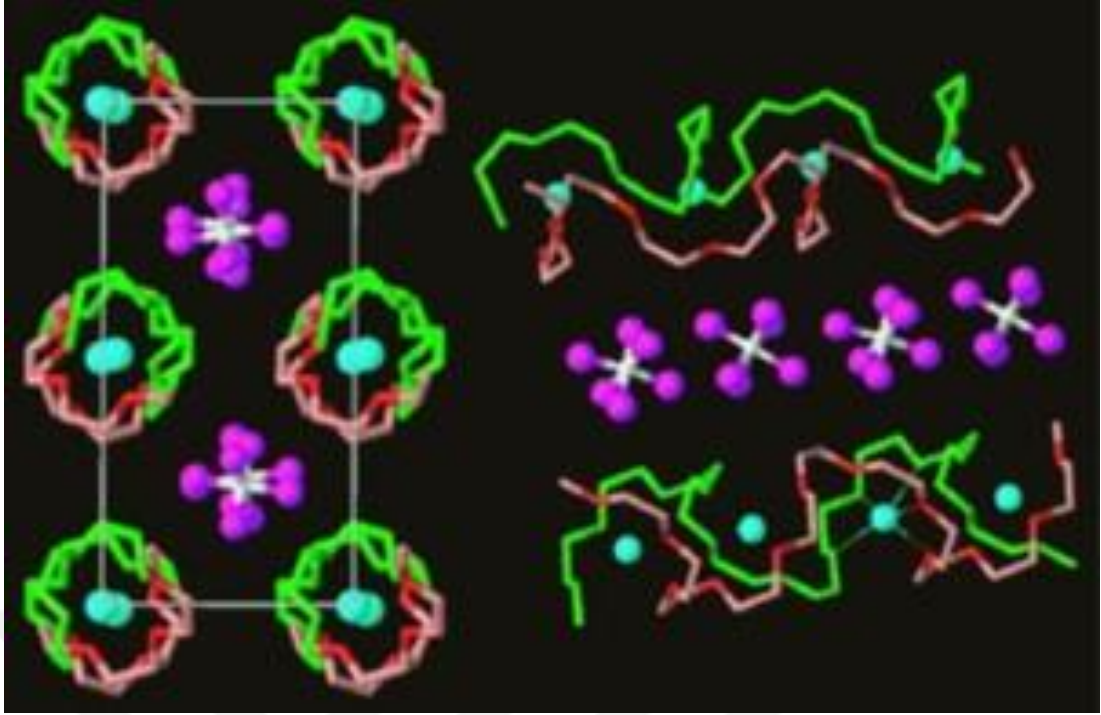
İyon taşınım modeli bağlamında, elektriksel alan altında anyon taşıyıcılar da hızlı şekilde hareket eder; bu durum genellikle düşük Li^+ taşınım sayısı ile sonuçlanır.

3.3.1. İyon sıçrama modeli

İyon sıçrama üzerine yapılan ilk araştırmalar, Li^+ iyonlarının kristallerdeki boşluk kusurları ve boşluk alanları aracılığıyla difüze olabildiği inorganik katı elektrolitler üzerinedir. Bu nedenle, inorganik elektrolitlerde iyon iletkenliği esas olarak nokta kusurlarının yoğunluğu ve dağılımından etkilenir. Ayrıca, yüksek iyon iletkenliği için genellikle yüksek sıcaklıkta sinterleme uygulanır [72].

Aslında, çoğu SPE hem amorf hem de kristalin bölgeler içerir. Kristalin bölgelerde ise polimer zincirleri katlanır ve üst üste gelerek boru benzeri yapılar oluşturabilir. Li^+ bu polimer borularındaki boşluklar üzerinden difüze olur ve bu durum inorganik elektrolitlerdeki iyon sıçramasına benzer [73].

Bruce ve arkadaşları, PEO içindeki LiAsF_6 'nin iyon iletim sürecini araştırmış ve $[\text{EO}]:[\text{Li}^+] = 6:1$ oranında iki PEO zincirinin çift sarmallı bir tüp oluşturarak silindirik bir kanal meydana getirdiğini göstermiştir (Şekil 3.3.). Li^+ bu kanal boyunca göç ederken, anyonlar kanalın dışındadır. Bu çift sarmal yapı, lityum iyonlarının göçünü kolaylaştırarak daha yüksek iyon iletkenliği sağlar. Bu yapıdaki iyon taşınımı, zincir segment hareketlerinden bağımsızdır ve iyonlar, sarmal kanallar arasında sıçrama yaparak taşınır [74, 75].



Şekil 3.3. PEO₆/LiAsF₆ yapılarının açıklaması: Li, mavi top; As, beyaz top; F, eflatun(mor) top; C, yeşil top; O, kırmızı top [74].

Yakın tarihli çalışmalar, düzenli yapıya sahip polimer kristallerinde Li⁺ taşınımının gerçekleşebileceğini gösterse de bu mekanizma hâlâ daha fazla deneysel kanıta ihtiyaç duymaktadır. Genel olarak kabul edilen görüş, iyon sıçramasının polimer zincirlerinin gevşemesi, veya segmental hareketi ile birlikte gerçekleştiğidir. Bu taşınım, iyonların polimer zinciri boyunca hareket edip ardından bir zincirden diğerine atlamasıyla tamamlanır. Ancak, kanal yapısı, iyonlar arası Coulomb kuvveti ve kristalin bölge gibi faktörlerin etkisiyle, kristalin bölgelerde Li⁺ hareketi amorf bölgelere göre çok daha yavaştır [76-78].

Bu nedenle, polimer elektrolitlerin iyon iletkenliğini artırmak için başlıca strateji, amorf polimer fazlarının oluşumunu sağlamaktır.

3.3.2. İyonik iletkenliği arttırmaya yönelik literatürde kullanılan stratejiler

Polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin artırılması, sadece daha fazla taşıyıcı iyon temin etmekle değil; aynı zamanda bu iyonların serbestçe hareket edebileceği yapısal bir ortamın sağlanmasıyla da doğrudan ilişkilidir. Literatürde bu doğrultuda geliştirilen stratejiler aşağıda sistematik şekilde sunulmuştur.

3.3.2.1. Polimer/tuz oranı ve lityum tuzu seçimi

Polimer elektrolit sistemlerinde iyonik iletkenliğin başlıca belirleyicisi, lityum tuzunun matris içerisinde yüksek çözünürlükle ayrışabilme kapasitesi ve bu doğrultuda oluşturulan mobil iyonların konsantrasyonudur. LiTFSI gibi geniş hacimli, zayıf koordinasyonlu anyonlara sahip tuzlar, düşük kafes enerjileri sayesinde PEO gibi eter-oksijen taşıyan zincirlerle yüksek koordinasyon eğilimi gösterir ve serbest Li^+ taşınımı için uygun ortam oluşturur [46]. Ancak, tuz/polimer oranındaki artışın iletkenlik üzerinde her zaman lineer bir artış sağlamadığı bilinmektedir; iyon çiftleşmesi ve agregat oluşumu sonucu segmental hareketliliğin bastırılmasıyla ters etki meydana gelebilir [79]. Bu bağlamda literatür, optimum $[\text{EO}]:[\text{Li}^+]$ oranının, sistemin amorflik derecesi ve koordinasyon geometrisiyle birlikte değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır [36]. Düşük kafes enerjisine sahip lityum tuzları (örneğin LiTFSI, LiClO_4) daha yüksek ayrışma derecesiyle tercih edilmektedir [79].

3.3.2.2. İyonik sıvılar ve plastikleştiriciler

İyonik sıvılar (ör. EMIM-TFSI) ve düşük uçuculu çözücüler, yalnızca polimer zincirlerinin segmental hareketliliğini artırmakla kalmaz, aynı zamanda iyon çiftlerinin ayrışma enerjisini düşürerek serbest iyon miktarını artırır. EMIM-TFSI gibi yapılar, aynı zamanda geniş elektrokimyasal pencere sağlayarak sistemin yüksek voltajlı anot/katotlarla uyumunu iyileştirir [8]. Buna ek olarak, polimerik iyonik sıvılar (PILEs), iyon taşınım yollarını daha düzenli hale getirerek Li^+ için daha tek yönlü iletim ortamı sunabilir. Plastikleştiriciler (örneğin EC, PC, DMC), polimerin amorf fazını artırarak segmental hareketliliği yükseltir, bu da iyon taşınımını kolaylaştırır. Ancak mekanik dayanımda azalma riski taşırlar. Ayrıca yüksek dielektrik sabitine sahip plastikleştiriciler iyon çiftlerinin ayrışmasını kolaylaştırarak iyonik iletkenliği artırır [79].

3.3.2.3. İnorganik dolgu malzemeleri

Geleneksel polimer elektrolitlerde iletkenliğin amorf fazla sınırlı olması, taşıyıcı ağların süreksizliğine yol açmaktadır. Bunu aşmak üzere geliştirilen seramik takviyeli kompozit sistemler, hem kristalin yapıların iyon geçişine katkısını hem de polimer-seramik ara yüzeylerinde oluşan space-charge bölgelerini taşınım açısından kullanılabilir hale getirmiştir. İnert (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) ve aktif (LLZO, LAGP, LATP) seramik katkıları, polimerin kristalinliğini azaltarak amorf fazı genişletir, bu da segmental hareketliliği artırır. Aktif katkıları ayrıca kendi içinde iyon taşınımı

sağlayarak çok fazlı iletim yolları oluşturur. Örneğin, PEO–LLZO sistemlerinde 3D nanofiber yapılar ile hem bulk hem de ara yüzey taşınımı sağlanmıştır [8, 80]. Katkı fazı olarak kullanılan seramik nanopartiküller, yalnızca polimerin kristalinliğini bozmakla kalmayıp, aynı zamanda lityum iyonlarının fazlararası transferini destekleyen yönlendirilmiş iletim yolları oluşturur. Özellikle garnet-tabanlı LLZO ve NASICON tipi LAGP katkıları, hem bulk seramik içindeki iletken yolları hem de polimer-seramik ara yüzeyinde oluşan space-charge bölgeleri aracılığıyla çoklu iyon taşınım mekanizmaları geliştirmektedir [8, 80]. Nanotel formundaki katkılarla oluşturulan 3D perkolasyon ağları, geleneksel partikül katkılara kıyasla daha düşük perkolasyon eşikleri ile iyon taşınım sürekliliği sağlamaktadır.

3.3.2.4. Polimer zincir modifikasyonu: amorf faz mühendisliği ve tg düşürme yaklaşımları

Segmental hareketliliğin artırılmasına yönelik olarak zincir mimarilerinde gerçekleştirilen kopolimerizasyon, çapraz bağlama ve dallanma gibi modifikasyon stratejileri, hem cam geçiş sıcaklığının düşürülmesini hem de amorf faz oranının artırılmasını mümkün kılar. PEGDA, PEGMA gibi düşük Tg'ye sahip segmentlerin entegre edilmesiyle zincir gevşekliliği artırılmış ve segmental hareketlilik-tuz ayrışması etkileşimi kuvvetlendirilmiştir. Böylece iyon taşınımı, daha düşük aktivasyon enerjisiyle, daha süreksiz zincir bölgelerinde gerçekleşebilir hale gelmiştir [8, 36].

3.3.2.5. In situ polimerizasyon ile arayüz reaktivitesinin bastırılması ve iletim sürekliliğinin sağlanması

Termal veya kimyasal başlatıcılar eşliğinde hücre içinde gerçekleştirilen in situ polimerizasyon süreçleri, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde fiziksel bütünleşme sağlayarak iyon taşınımını kolaylaştırmakta ve ara yüzey direncini minimize etmektedir. PEGDA, PAMM gibi fonksiyonel monomerlerin AIBN ile çapraz bağlanması sonucunda elde edilen ağ yapılar, hem segmental mobilitiyi desteklemekte hem de elektrokimyasal stabilite penceresini genişletmektedir [8].

3.3.2.6. Lewis asidik dolgu–polimer etkileşimleri ile kristalinliğin kontrollü bastırılması

Seramik katkıların (örneğin Al_2O_3 , TiO_2) yüzeyindeki Lewis asidik gruplar, polimer zinciriyle zayıf koordinatif etkileşimlere girerek kristalin faz oluşumunu engellemekte ve segmental hareketi artırmaktadır. Bu etkileşimler aynı zamanda anyon sabitleyici etkiler göstererek tLi^+ değerini yükseltmektedir. Literatürde bu tür katkıların, optimum

yüzey alanı ve dağılım oranı ile kullanıldığında polimer matrisin iyon taşınım yollarını yeniden yapılandırdığı gösterilmiştir [8].

3.4. Jel polimer elektrolitlerin atmosferik koşullara karşı kararlılığı

Katı hal elektrolitlerin açık atmosfer koşullarında uzun süreli kararlılık göstermesi, laboratuvar dışı uygulamalara entegrasyon açısından temel gerekliliklerden biridir. Özellikle yazdırılabilir sistemler gibi ortam havasında işlenen pil teknolojileri için, jel polimer elektrolitlerin (GPE) oksijen ve nem karşısında fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal stabilitesini koruyabilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda, PEO esaslı elektrolit sistemlerinde gerçekleştirilen çeşitli yapısal ve bileşimsel modifikasyonlar, atmosferik kararlılığı artırmaya yönelik önemli katkılar sunmuştur.

Johari ve arkadaşları tarafından yapılan derlemede, PEO'nun yarı kristal yapısı nedeniyle oda sıcaklığında düşük iyonik iletkenlik ($\sim 10^{-7}$ – 10^{-6} S cm⁻¹) ve mekanik dayanım sunduğu belirtilmiştir [81]. Bununla birlikte, bu sınırlamaların, amorf fazı artıran çeşitli katkı yöntemleriyle (plastikleştirici, inorganik tuz, nanodolgu, polimer karışımı) önemli ölçüde azaltılabildiği vurgulanmıştır. Özellikle nanodolguların, PEO zincirleri ile yüzey etkileşimleri sayesinde kristallenmeyi engelleyerek amorf yapıyı desteklediği ve bu sayede PEO tabanlı GPE'lerin dış ortam kararlılığını da dolaylı olarak artırdığı ortaya konmuştur. Örneğin, Al₂O₃ veya TiO₂ gibi nanodolgular, PEO'nun segmental hareketliliğini artırmakta, oksijenle temas eden yüzeyde iyon taşınım yollarını kararlı tutarak yapının bozulmasını yavaşlatmaktadır.

Buna paralel olarak, Zou ve ark. tarafından geliştirilen PBI (polybenzimidazole) takviyeli PEO bazlı polimer-in-tuz sistemi, açık atmosferde hem yapısal hem de elektrokimyasal kararlılığı optimize etmeyi başarmıştır [82]. PBI'nin rijit zincir yapısı, yüksek sıcaklık ve oksidatif koşullara karşı direnç gösterirken, imidazol halkasındaki N-H ve =N fonksiyonel grupları, hem PEO zincirleriyle hem de lityum tuzlarıyla güçlü hidrojen bağları oluşturarak iyonik ortamın stabil kalmasına olanak sağlamıştır. Çalışmada, FEC katkılı hücrelerin 3000 saat boyunca düşük polarizasyon gerilimiyle çalışabildiği ve elektrolit-filmlerin 140 °C'ye kadar şekil bozulması göstermediği rapor edilmiştir. Bu sonuçlar, PEO/PBI elektrolitlerinin yalnızca elektrokimyasal olarak değil, aynı zamanda açık atmosferde termal ve morfolojik olarak da kararlı olduğunu kanıtlamaktadır.

Chu ve ark. tarafından geliştirilen PANI/CA tabanlı iletken polimer sistemi ise, doğrudan havayla temas eden elektrot mürekkeplerinde gözlenen oksidatif bozunmayı önemli ölçüde yavaşlatmıştır [83]. Emeraldin tuzu formundaki PANI'nin oksijen ve nem karşısında kimyasal stabilitesinin yüksek olması, baskıya uygun mürekkep sistemlerinde hava kararlılığını artırmak için örnek teşkil etmektedir. Bu tür yapılar, doğrudan elektrolit olmasa da, GPE'lerin yüzeydeki bozunma mekanizmalarını anlamak açısından önemli ipuçları vermektedir.

Sonuç olarak, atmosferik koşullar altında çalışan yazdırılabilir sistemlerde, jel polimer elektrolitlerin kararlılığı; kristalite düzeyi, iyonik katkı türü, polimer zincir hareketliliği ve katkı malzemelerinin kimyasal yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Bu bağlamda, PEO esaslı elektrolitlerin çevresel kararlılığını artırmak için polimer karışımları, nanodolgu sistemleri ve proton alıcı/verici gruplar içeren takviye yapılar gibi yöntemlerin entegre biçimde kullanımı, gelecek uygulamalar için umut verici çözümler sunmaktadır.



4. YAZDIRILABİLİR TEKNOLOJİLER VE ELEKTROKİMYASAL UYGULAMALARI

Son yıllarda, enerji depolama sistemlerine yönelik artan talepler ve esnek elektronik cihazların yaygınlaşması, yazdırılabilir pil teknolojilerine olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır [84]. Geleneksel pil üretim yöntemleri, karmaşık işlem basamakları, yüksek maliyetler ve sınırlı tasarım esnekliği gibi kısıtlamalarla karşı karşıya kalırken, yazdırılabilir teknolojiler; düşük maliyetli üretim, geometrik çeşitlilik ve ölçeklenebilirlik gibi avantajlar sunarak bu sınırlamaların aşılmasında güçlü bir alternatif haline gelmiştir [85, 86].

Yazdırılabilir enerji depolama aygıtlarının geliştirilmesinde, mürekkep hazırlama süreçlerinin optimize edilmesi ve baskı tekniklerinin iyileştirilmesi kritik öneme sahiptir. Özellikle, serigrafi, doğrudan mürekkeple yazma (DIW) ve mürekkep püskürtmeli baskı gibi yazdırma yöntemleri hem elektrot hem de elektrolit malzemelerinin hassas bir şekilde yapılandırılmasına imkân tanımaktadır [9, 84]. Bu bağlamda, yüksek katı madde içeriğine sahip mürekkeplerin reolojik özelliklerinin kontrol edilmesi, mürekkep akışkanlığının ve baskı kalitesinin iyileştirilmesi için temel bir strateji olarak öne çıkmaktadır [85, 86].

Özellikle polimer elektrolitlerin yazdırılabilir formda üretilmesi, pil performansının artırılmasında ve güvenliğin iyileştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Polietilen oksit (PEO) gibi iyon taşıyıcı özellik gösteren polimerler, yazdırılabilir elektrolit tasarımlarında tercih edilen sistemler arasında yer almakta ve hem mekanik dayanıklılığı hem de iyonik iletkenliği artırmaya yönelik çeşitli modifikasyon stratejileri geliştirilmektedir [49, 87]. Katı polimer elektrolitlerin 3D baskı teknikleriyle üretilmesi ise, pil mimarisinde tasarım özgürlüğü sağlamanın yanı sıra, katmanlar arası arayüz uyumluluğunu güçlendirmekte ve iyon iletim yollarını optimize ederek hücre performansını artırmaktadır [87].

Literatürde, yazdırılabilir teknolojilerle üretilen elektrot ve elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal performanslarının iyileştirilmesine yönelik çok sayıda yaklaşım geliştirilmiştir. Düşük tortuöziteli elektrot yapılarının oluşturulması [85], yüksek

çözünürlüklü jel polimer elektrolitlerin doğrudan mürekkep yazımı ile üretilmesi [9] ve nano/mikroyapı optimizasyonu gibi yöntemler hem hızlı şarj kapasitesini hem de çevrim ömrünü artırmayı hedeflemektedir [84, 86].

4.1. Yazdırılabilir Pil Üretiminde Kullanılan Baskı Teknolojileri

Yazdırılabilir enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesinde, baskı teknolojisinin türü ve parametreleri, pilin yapısal bütünlüğü, malzeme dağılımı ve elektrokimyasal performansı üzerinde doğrudan etkilidir [9, 84]. Farklı yazdırma yöntemleri; çözünürlük, mürekkep viskozite aralığı, katman kalınlığı kontrolü, üretim hızı ve maliyet gibi yönlerden değişiklik göstermekte olup, pil bileşenlerinin uyumlu bir şekilde katmanlandırılmasını mümkün kılmaktadır [86, 87].

Bu bağlamda yaygın olarak kullanılan baskı teknikleri arasında serigrafi (ekran baskı), doğrudan mürekkeple yazma (DIW) ve mürekkep püskürtmeli baskı öne çıkmaktadır. Her bir yöntem, kendi içerisinde avantajlar ve sınırlılıklar barındırmakta olup, tercih edilen mürekkep formülasyonu ve hedeflenen uygulama türüne göre seçilmektedir [9, 49].

4.1.1. Serigrafi

Serigrafi, yazdırılabilir enerji depolama cihazlarının üretiminde en yaygın ve endüstriyel ölçekte uygulanabilir baskı tekniklerinden biridir. Bu yöntem, yüksek katı madde içerikli mürekkeplerin düşük maliyetli ve ölçeklenebilir şekilde çeşitli yüzeylere transfer edilmesine olanak tanır. Yöntemin temel prensibi, bir elek (mesh) üzerine yerleştirilen kalıp (stencil) aracılığıyla mürekkebin bir serigrafi bıçağı yardımıyla alt tabakaya aktarılmasıdır [86]. Baskı işlemi sırasında, mürekkep belirli viskozite ve reolojik özelliklere sahip olmalıdır; böylece hem elek gözeneklerinden geçebilmekte hem de baskı sonrası istenen kalınlık ve yüzey düzgünlüğü elde edilebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan serigrafi tekniğinin temel uygulama aşamaları Şekil 4.1’de şematik biçimde verilmiştir.

Serigrafi tekniği, özellikle PEO esaslı katı veya jel polimer elektrolitler, anot/katot mürekkepleri ve iletken arabirimlerin basılmasında tercih edilmektedir [9, 85, 86]. Yüksek katı içerikli mürekkeplerin kullanımı sayesinde, yüksek kütle yüklemeli elektrot tabakalarının üretimi mümkün olmakta, bu da enerji yoğunluğunun artırılmasına katkı sağlamaktadır [85].

        (untwisted) zincir yapısının ise baskı sırasında daha d    k viskozite ve daha iyi geçirgenlik sağladığı gösterilmiştir [85]. Bu bağlamda, mürekkep hazırlama sırasında polimer zincirlerinin fiziksel yapısının kontrolü, baskı performansını doğrudan iyileştiren bir faktör olarak literatürde tanımlanmıştır. Aynı zamanda, yapılan X-ray tomografi (XCT) ve SEM analizleri, serigrafi ile üretilen tabakalarda mürekkep formülasyonu ve baskı parametrelerinin malzeme dağılımı ve gözeneklilik gibi mikroyapısal özellikleri önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur [85].

Avantajları arasında yüksek mürekkep transfer kapasitesi, basit ekipman yapısı, çok katmanlı yapıların uygulanabilirliği, giyilebilir ve esnek yüzeyle uyum sağlama yeteneği gibi özellikler yer almaktadır. Bu nedenle serigrafi, hem laboratuvar ölçekli araştırmalar hem de endüstriyel üretim hatlarında pil bileşenlerinin üretimi için oldukça elverişli bir tekniktir [84, 86].

Tez   alı  maları kapsamında kullanılan elektrolit yapısının serigrafi ile uygulanabilirliğini desteklemek amacıyla mürekkep bileşenleri optimize edilmiş, solvent/bağlayıcı oranı, katı madde içeriği ve viskozite değerleri kontrol edilmiştir. Böylece hem açık atmosfer koşullarında kararlı hem de baskı sonrası yapısal b  t  nl    n   koruyabilen PEO esaslı elektrolit filmler elde edilmiştir.

4.1.2. Doğrudan mürekkeple yazma (DIW)

DIW, viskoelastik karakterdeki mürekkeplerin nozul aracılığıyla yüzeye sürekli olarak ekstrüde edildiği bir yöntemdir. Bu teknik, 3D yapıların üretimi için elverişli olup, özgün   ekil tasarımlarının gerçekleştirilmesine olanak tanımaktadır [9, 84]. Mürekkebin shear-thinning (kesme hızı arttıkça viskozitenin azalması) davranışı göstermesi, baskı sırasında akışkanlık ve sonrasında yapısal stabilite için kritik öneme sahiptir. DIW yöntemi ile elektrotlar, elektrolitler ve ambalaj tabakaları katman katman basılabilmekte ve tüm hücre, maskeleme gerektirmeksizin   retilabilmektedir [9].

4.1.3. Mürekkep p     rtmeli baskı

Mürekkep p     rtmeli baskı, d    k viskoziteli mürekkeplerin damlacık formunda substrata aktarılmasını sağlayan di  ital ve temassız bir yöntemdir. Özellikle ince film uygulamaları için uygun olan bu yöntem, mikropil tasarımlarında yüksek     n  rl  k avantajı sunmaktadır. Ancak mürekkep içinde büyük partiküller olması durumunda

nozzle tıkanmaları gibi sorunlar ortaya çıkabilir. Bu nedenle mürekkep içeriği ve partikül boyutunun dikkatle tasarlanması gereklidir [84, 86].

4.1.4. Diğer baskı yöntemleri

Bunlara ek olarak, fleksografik baskı, gravür baskı, dijital ışık işleme (DLP) ve stereolitografi (SLA) gibi yöntemler de pil bileşenlerinin yazdırılmasında potansiyel göstermektedir [84]. Özellikle SLA, yüksek çözünürlüklü fotopolimer esaslı yapılar için umut vaat ederken, roll-to-roll proseslerine entegre edilebilen fleksografi ve gravür baskı yöntemleri yüksek hızlı üretim uygulamaları için değerlidir.

4.2. Piller için Yazdırılabilir Mürekkeplerin Formülasyonu ve Reolojik Özellikleri

Yazdırılabilir pil teknolojilerinde mürekkep formülasyonu, baskı sürecinin başarısı ve elde edilen tabakanın fonksiyonelliği açısından kritik öneme sahiptir. Mürekkebin reolojik karakteri; katı madde içeriği, bağlayıcı tipi, çözücü sistemi ve iletken katkıların oranı gibi parametrelerle doğrudan ilişkilidir. Bu parametreler, yalnızca baskı kalitesini değil, aynı zamanda mürekkebin baskı sonrası kuruma davranışını, yüzeye tutunmasını ve nihai elektrokimyasal performansını da etkiler [85, 86].

Yazdırılabilir mürekkepler genel olarak üç temel bileşenden oluşur: (i) aktif ya da iletken partiküller (örn. katot/anot malzemesi, karbon siyahı), (ii) polimer bağlayıcılar (örn. PVDF, PEO, TPU), ve (iii) çözücüler (örn. NMP, ACN, EtOH). Elektrolit mürekkepleri söz konusu olduğunda, iyon iletkenliği sağlayan polimer matriks (örneğin PEO) ve uygun bir lityum tuzu (örneğin LiTFSI) içeren çözeltiler tercih edilir [87].

Mürekkep reolojisinde en belirleyici parametrelerden biri viskozitedir. Serigrafi için ideal viskozite aralığı genellikle 10^2 – 10^4 cP arasında olup, bu değerler baskı sırasında düzgün bir yayılma ve ekran gözeneklerinden geçiş için gereklidir [86]. Düşük viskoziteye sahip mürekkepler baskı sırasında akarak çözünürlüğü bozabilirken; yüksek viskoziteli mürekkepler ise elek tıkanmalarına ve düzensiz film oluşumuna yol açabilmektedir. Literatürde, farklı polimer-tuz çözümleriyle hazırlanmış yazdırılabilir mürekkep sistemlerinin reolojik davranışları ve baskı tekniklerine uyumları üzerine birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar temel alınarak hazırlanan Tablo 4.1, çeşitli mürekkep formülasyonlarının çözücü, katkı, viskozite aralığı, reolojik özellikler ve baskı yöntemleri bakımından karşılaştırmalı bir özetini sunmaktadır.

Tablo 4.1. Farklı Mürekkep Formülasyonlarının Reolojik Özellikleri ve Baskı Uygunlukları

Mürekkep Sistemi	Polimer/Tuz Oranı	Çözücü	Katkı	Viskozite	Shear-Thinning	Baskı Yöntemi	Notlar
PEO/LiTFSI	10:1	ACN	-	800-1200	Var	DIW	Homojen yapı, iyi film kalitesi [49]
PEO/LiTFSI/PDMS	10:1:1	EC/DEC	PDMS (10wt %)	3500-7000	Kuvvetli	DIW/Serigrafi	Yüksek viskozite, iyi baskı çözünürlüğü [86]
PEO+ PVDF	1:1	NMP	Karbon Siyahı	$>10^4$	Zayıf	Serigrafi	Baskı sonrası çatlama riski yüksek [86]
PMMA/LiTFSI	5:1	DMC	-	300-500	Zayıf	Inkjet	Düşük viskozite, akma sorunu oluşabilir [49]

Reolojik olarak başarılı bir mürekkep, kesme incelmesi (shear thinning) özelliği göstermelidir. Bu davranış, düşük kesme hızlarında mürekkebin daha viskoz ve stabil kalmasını; bıçak uygulaması sırasında ise viskozitenin düşerek akışkanlığın artmasını sağlar [85]. Ayrıca, tiksotropik iyileşme süresi, baskı sırasında bozulmuş yapının ne kadar sürede toparlandığını belirler. Hızlı iyileşen mürekkepler, bir sonraki baskı katmanında daha düzgün yüzey oluşmasına olanak tanır [86].

Katı madde içeriği, mürekkebin viskozitesini belirleyen başlıca faktörlerden biridir. Literatürde %60'a kadar katı içeriğe sahip mürekkeplerin yüksek performanslı baskılar için kullanılabildiği, ancak bu oran arttıkça zincir bükülmeleri nedeniyle reolojik problemler ortaya çıktığı belirtilmektedir [85]. Bu nedenle, yüksek katı içerikli mürekkeplerin üretiminde polimer zincirlerinin çözömlenmiş (untwisted) hâlde tutulması önemlidir.

Bağlayıcıların moleküler ağırlığı ve konsantrasyonu da mürekkebin içsel yapısını etkileyen önemli parametrelerdir. Örneğin yüksek moleküler ağırlıklı PVDF veya PEO, mürekkebin viskoelastik davranışını artırarak film bütünlüğünü sağlar; ancak

fazla kullanıldığında viskoziteyi aşırı yükseltebilir ve iyon iletkenliğini düşürebilir [49].

Çözücü seçimi, hem polimer çözünürlüğünü hem de baskı sonrası kuruma hızını belirler. Uçucu çözücüler (örn. EtOH, ACN) hızlı kuruma sağlarken, daha az uçucu olanlar (örn. NMP, DMF) homojen film oluşumu açısından avantaj sağlayabilir. Bununla birlikte, çevresel etkiler göz önüne alındığında, su bazlı veya yeşil çözücülere yönelim giderek artmaktadır [86].

Yapılan çalışmalarda, iyonik sıvı katkılarının ve plastikleştiricilerin, mürekkebin reolojik özelliklerini kontrol etmede etkili olduğu ve aynı zamanda elektrolit tabakalarında iyonik iletkenliği artırabildiği gösterilmiştir [9, 87]. Özellikle PEO matrislerinde kullanılan lityum tuzu türü ve polimer/tuz oranı, hem iyon taşınımını hem de viskoziteyi doğrudan etkileyen bir başka parametredir [49].

Sonuç olarak, mürekkep formülasyonunun baskı yöntemi, hedeflenen film kalınlığı, baskı çözünürlüğü ve uygulama yüzeyine göre optimize edilmesi gerekmektedir. Reolojik karakterizasyonun doğru yapılması, hem başarılı bir baskı işlemi hem de yüksek performanslı elektrokimyasal uygulamalar için zorunludur. Bu kapsamda, viskozite, kesme incilmesi, tiksotropi, dinamik modül ölçümleri gibi reolojik testlerin gerçekleştirilmesi, mürekkep sistemlerinin performansını anlamada vazgeçilmezdir.

4.3. Yazdırılabilir Elektrot ve Elektrolit Yapılarında Malzeme-Seçim Kriterleri

Yazdırılabilir pil teknolojilerinin başarısı, yalnızca uygun baskı tekniklerinin seçimine değil, aynı zamanda doğru malzeme seçimine de sıkı sıkıya bağlıdır. Kullanılacak aktif malzemelerin, bağlayıcı polimerlerin, çözücülerin ve katkı maddelerinin hem baskı süreciyle hem de son kullanım koşullarıyla uyumlu olması gerekmektedir [9, 49, 86]. Bu seçimler, elde edilen elektrokimyasal performans, mekanik dayanıklılık ve çevresel kararlılık gibi kritik parametreleri doğrudan etkiler.

4.3.1. İletken katkılar (karbon nanotüpler, grafen, karbon siyahı vb.)

Yazdırılabilir elektrot ve elektrolit sistemlerinde, elektronik iletkenlik sağlamak amacıyla çeşitli karbon bazlı katkılar kullanılmaktadır. Karbon siyahı, düşük maliyeti ve yüksek yüzey alanı ile en yaygın kullanılan katkı maddesidir [86]. Bununla birlikte, daha yüksek performans hedeflenen sistemlerde karbon nanotüpler (CNT) ve grafen gibi nanoyapılı katkılar tercih edilmektedir. Bu tür katkılar, düşük yükleme

oranlarında bile yüksek elektriksel ağ oluşumu sağlayarak hem iletkenliği artırmakta hem de mekanik dayanıklılığı desteklemektedir [49].

İletken katkıların mürekkep formülasyonunda homojen dağılması kritik öneme sahiptir; aksi halde, faz ayrılması, baskı kalitesinin düşmesi ve elektrokimyasal performansta heterojenlik gibi olumsuzluklar ortaya çıkabilir. Dolayısıyla, yüzey modifikasyonu veya uygun dispersiyon teknikleri (örneğin ultrasonik karıştırma) kullanılarak katkıların stabilizasyonu sağlanmalıdır [86].

4.3.2. Polimer matrisler (PEO, PVDF, PMMA vb.)

Polimer matris seçimi, özellikle elektrolit tabakalarında hem mekanik bütünlük hem de iyon taşıma yeteneği açısından belirleyicidir.

Polietilen oksit (PEO), yüksek lityum iyon kompleksleme kabiliyeti ve iyi elektrokimyasal stabilitesi nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak, yüksek kristalinlik yapısı oda sıcaklığında iyonik iletkenliği sınırlayabileceğinden, amorf faz oranının artırılması hedeflenmektedir [86].

Poliviniliden florür (PVDF) ve türevleri, özellikle mekanik sağlamlık ve kimyasal dayanıklılık gerektiren uygulamalarda kullanılır. Bununla birlikte, PVDF esaslı sistemlerde iletkenlik genellikle daha düşüktür ve katkı maddeleriyle desteklenmesi gerekir [87].

Polimetilmetakrilat (PMMA) gibi akrilik polimerler ise, düşük iyonik iletkenliğe sahip olmasına rağmen yüksek çözünürlük gerektiren ince film uygulamalarında tercih edilmektedir [49].

Polimer matrisi seçerken, hedeflenen kullanım koşulları (örneğin esneklik, sıcaklık aralığı, çözücü uyumluluğu) dikkate alınmalı ve buna göre formülasyon optimize edilmelidir.

4.3.3. Katı veya jel halde elektrolit sistemleri

Yazdırılabilir elektrolitlerin tasarımında, katı polimer elektrolitler (SPEs) ile jel polimer elektrolitler (GPEs) arasında seçim yapılması gerekmektedir.

Katı polimer elektrolitler, yüksek mekanik stabilite ve dendrit büyümesine karşı direnç gibi avantajlar sunarken, oda sıcaklığında genellikle düşük iyonik iletkenlik sergiler [87].

Jel polimer elektrolitler, çözücü katkıları sayesinde daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olsalar da mekanik dayanıklılık açısından sınırlayıcı olabilir. Özellikle yazdırılabilir teknolojilerde, mürekkebin viskozitesi ve baskı sonrası kuruma davranışı açısından jel sistemler daha kolay işlenebilmektedir [9, 86].

Ayrıca, iyonik sıvılar veya plastik kristaller gibi katkı sistemlerinin kullanımı, hem elektrolit tabakasının reolojik özelliklerini hem de iyon taşıma kapasitesini artırmak için etkili bir strateji olarak literatürde rapor edilmiştir [49].

4.4. Yazdırılabilir Teknolojilerin Elektrokimyasal Uygulamaları

Yazdırılabilir pil teknolojileri, geleneksel pil üretim yöntemlerinin sınırlarını aşarak, özgün geometrilere sahip, hafif, esnek ve yüksek performanslı enerji depolama sistemlerinin tasarlanmasına olanak sağlamıştır [9, 86]. Baskı temelli üretim yaklaşımları, yalnızca yapısal esneklik sunmakla kalmayıp aynı zamanda iyonik ve elektronik iletkenlik üzerinde doğrudan etkili olan mikro/makro yapısal kontrolü de mümkün kılmaktadır [84].

Bu doğrultuda, yazdırılabilir pil sistemlerinin elektrokimyasal uygulamaları, çeşitli yönlerden incelenebilir:

4.4.1. Hızlı şarj ve düşük tortuöziteli elektrotlar

Yazdırılabilir üretim teknikleri, düşük tortuöziteye sahip elektrot yapılarının oluşturulmasına imkan tanıyarak iyon difüzyon yollarını kısaltmakta ve elektroaktif yüzey alanını artırmaktadır [84]. Serigrafi ve DIW gibi yöntemlerle hazırlanan elektrotlar, kontrollü gözeneklilik ve optimize edilmiş partikül dağılımı sayesinde, hızlı şarj/deşarj koşullarında bile yüksek kapasitelerini koruyabilmektedir [9].

Bu çalışmada geliştirilen PEO bazlı elektrolit sistemlerinde de hızlı şarj-deşarj performansı incelenmiş, farklı akım yoğunluklarında çevrim dayanımı değerlendirilmiştir. Yapılan testler, uygun reoloji ve baskı parametreleri kullanılarak elde edilen tabakaların, düşük iç direnç ve kararlı şarj-deşarj profilleri sunduğunu ortaya koymuştur.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) analizleri, düşük transfer direnci ve sabit ara yüzey özellikleri sağlandığını göstermekte, bu da hızlı şarj koşullarında iyon taşınımının kesintisiz devam ettiğini teyit etmektedir [9, 84].

4.4.2. Esnek ve geometrik olarak uyarlanabilir hücreler

Yazdırılabilir teknolojiler sayesinde, pil bileşenleri esnek substratlar üzerine doğrudan yazdırılarak, bükülebilir, kıvrılabilir ve hatta üç boyutlu formlara entegre edilebilir enerji depolama sistemleri üretilebilmektedir [84].

Özellikle esnek pil tasarımlarında, mürekkep formülasyonlarının substrat uyumluluğu ve baskı sonrası elastik modül değerleri, cihazın uzun vadeli mekanik stabilitesi üzerinde doğrudan etkili olmaktadır [87].

Bunun yanı sıra, yazdırılabilir sistemlerde form faktör özgürlüğü (örneğin harf şekilli, spiral, petek yapılar) sağlanarak, alana özgü enerji yoğunluğunun maksimize edilmesi hedeflenmektedir. Böylece enerji depolama birimleri, sınırlı alanlarda bile işlevsel çözümler sunabilmektedir.

4.4.3. Mikro-piller ve giyilebilir uygulamalar

Mikro ölçekli enerji depolama cihazlarının geliştirilmesi, özellikle 3D baskı ve mürekkep püskürtmeli baskı tekniklerinin katkısıyla büyük bir ivme kazanmıştır [84]. 3D baskı ile üretilen mikro-piller, yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip oldukları için hem enerji hem de güç yoğunluğu açısından avantaj sağlamaktadır [87].

Bu mikro-piller, giyilebilir elektronikler, esnek sensör sistemleri, implant edilebilir biyomedikal cihazlar ve nesnelerin interneti (IoT) uygulamaları gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlüklü baskı teknikleri ile üretilen elektrot/elektrolit yapıların arayüz geçişlerinin kontrollü olması, çevrim dayanımı ve kapasite korunumunu önemli ölçüde iyileştirmiştir [84].

Yapılan literatür çalışmaları, yazdırılabilir mikro-pillerin geleneksel slurry-casting yöntemleriyle üretilen pillere benzer ya da üstün performans sergileyebildiğini göstermektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Tez çalışmaları kapsamında, polimer elektrolitlerin hazırlanmasında çeşitli yüksek saflıkta kimyasal reaktifler kullanılmıştır. Polimer matrisi olarak poli (etilen oksit) (PEO, $M_w = 600,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich), lityum iyonu kaynağı olarak lityum bis(trifloro-metansülfonil)imid (LiTFSI, %99.9 saflık, Sigma-Aldrich), aktif plastikleştirici olarak tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME, diğer adıyla tetraglyme, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Ayrıca, çözücü ortamı olarak %99.9 saflıkta asetonitril (CH_3CN , ACN, Sigma-Aldrich) ve 1,3-dioksalan (DOL, %99.9, Sigma-Aldrich) tercih edilmiştir. Katkı maddesi olarak ise %99 saflıkta süksinonitril (SN, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

Tüm kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiş olup, inert atmosferde muhafaza edilmiş ve gerek görüldüğünde susuzlaştırılmıştır.

5.2. Polietilen Oksit Esaslı Jel Polimer Elektrolitlerin Sentezi

Tez çalışmaları kapsamında, polietilen oksit (PEO) esaslı jel polimer elektrolitler (GPE), çözelti döküm yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Elektrolit sisteminde iyon taşıyıcı olarak lityum bis(trifloro-metansülfonil)imid (LiTFSI), plastikleştirici olarak ise tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) kullanılmıştır. PEO'nun çözünmesi amacıyla iki farklı çözücü sistemi değerlendirilmiş olup, karşılaştırmalı analizler neticesinde nihai çalışmalarda 1,3-dioksalan (DOL) tercih edilmiştir.

Sentez prosedürü şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

Tüm jel polimer elektrolitler (GPE'ler), argon atmosferinde glove box içerisinde, çözeltiden döküm (solution-casting) yöntemiyle ve EO:Li⁺ oranı 10:1 (ağırlıkça) olacak şekilde sentezlenmiştir. İlk olarak, %8 ağırlık oranında PEO ($M_w \approx 600.000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), seçilen çözücü (asetonitril veya 1,3-dioksolan) içerisinde çözölmüş ve manyetik karıştırıcıda 350 rpm hızla 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen homojen çözelti, viskoz ve baskıya uygun bir yapı kazanana kadar ortam koşullarında bekletilmiştir.

Ayrı bir kapta, LiTFSI tuzu 1.5 M konsantrasyon olacak şekilde TEGDME içerisinde çözülmüş ve 500 rpm’de 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan tuz çözeltisi, PEO çözeltisine ilave edilerek karışım tekrar 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılmış ve yüksek viskoziteli jel yapıdaki polimer elektrolitler elde edilmiştir.

PEO-STD-SN’nin hazırlanmasında, PEO-STD hazırlama adımları takip edildi ancak farklı olarak %10 oranında SN ilave edilerek çözüldü.

Sentezlenen GPE’ler, hem asetronitril hem de 1,3-dioksalan çözücü ortamlarında hazırlanarak yapısal, iletkenlik ve kararlılık özellikleri açısından karşılaştırılmıştır.

5.3. Serigrafi Baskı ile Elektrolit Filminin Uygulanması

Hazırlanan jel polimer elektrolitler, yüzey üzerine uygulanabilirliğini test etmek amacıyla serigrafi (ekran baskı) yöntemiyle baskıya tabi tutulmuştur. Baskı işlemleri, manuel olarak gerçekleştirilmiş ve mürekkep viskozitesi, elek özellikleri ile uyumlu şekilde optimize edilmiştir.

Baskı sürecinde, 90/230-40 PW ipek mesh tipi elek kullanılmıştır. Bu elek tipi literatürde genellikle 90T olarak ifade edilmekte olup, yaklaşık 68 µm mesh açıklığına sahiptir. Bu yapı, yüksek viskoziteli jel elektrolitin homojen ve kontrollü şekilde yüzeye transfer edilmesini sağlamaktadır.

Baskı işlemi manuel olarak gerçekleştirilmiş ve her bir uygulamada film kalınlığı, mürekkep yayılımı ve yüzey tutunması dikkatle gözlemlenmiştir. Kurutma işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve elektrolit filmler karakterizasyon analizlerine hazır hale getirilmiştir.

5.4. Karakterizasyon Yöntemleri

Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen PEO esaslı jel polimer elektrolitlerin fiziksel, kimyasal, reolojik ve elektrokimyasal özelliklerini değerlendirmek amacıyla çeşitli karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Bu analiz süreci, yapısal/kimyasal incelemeler ile elektrokimyasal performans analizleri olmak üzere iki ana başlık altında ele alınmıştır. Yapısal ve kimyasal analizler, malzemenin kristal yapısı ve moleküler etkileşimlerini ortaya koyarken; elektrokimyasal analizler, elektrolitlerin iletkenlik özelliklerini ve hücre performansına etkilerini değerlendirmeyi amaçlamıştır.

5.4.1. Yapısal ve kimyasal karakterizasyon

5.4.1.1. X-Işını kırınım analizi (XRD)

Polimer elektrolit yapısının kristalin ve amorf fazlar arasındaki dağılımını belirlemek amacıyla X-ışını kırınım (XRD) analizi uygulanmıştır. PEO, yarı kristalin bir polimer olup, iyonik iletkenliği büyük ölçüde kristalinlik derecesine bağlıdır. Bu nedenle, tuz ve çözücü katkılarının polimer zincirleri üzerindeki etkilerini değerlendirmek, kristal–amorf faz dengesini izlemek açısından XRD kritik bir karakterizasyon yöntemidir.

Tez çalışmaları kapsamında, XRD analizi, PEO esaslı jel polimer elektrolitlerin kristal yapısında LiTFSI tuzu ve farklı çözücü sistemlerinin (asetonitril ve 1,3-dioksalan) neden olduğu yapısal değişimleri incelemek amacıyla uygulanmıştır. Ölçümler, Rigaku (D/MAX/200) ve yüksek çözünürlüklü Bruker D8 Discovery marka X-ışını kırınım cihazları kullanılarak yapılmıştır. Taramalar $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ aralığında, $1^\circ/\text{dakika}$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen kırınım desenleri, elektrolit sistemlerinin kristallik düzeyini nicel ve nitel olarak değerlendirmek amacıyla analiz edilmiş olup, sonuçlar ilgili bölümde ayrıntılı şekilde yorumlanacaktır.

5.4.1.2. Kimyasal yapı analizi (FTIR)

Jel polimer elektrolit sisteminde yer alan bileşenler arasındaki kimyasal etkileşimleri ve olası yeni bağ oluşumlarını incelemek amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, özellikle polimer-tuz kompleksleşmesini, çözücü etkilerini ve PEO zinciri üzerindeki yapısal değişimleri belirlemek açısından kritik önem taşımaktadır.

FTIR spektrumları, Shimadzu IRPrestige-21 model kızılötesi spektrofotometre kullanılarak kaydedilmiştir. Ölçümler $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükle ve 5 tarama ortalaması alınarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler analiz öncesinde kurutulmuş ve KBr yöntemiyle ölçüme hazırlanmıştır.

Analiz sonucunda elde edilen spektrumlar, PEO matrisinin karakteristik eter (C–O–C) ve metilen (–CH₂–) gruplarına ait bantların konumlarını ve şiddetlerini ortaya koyarken, LiTFSI tuzunun ilavesiyle oluşan iyon–polimer kompleks yapıları da gözlemlenmiştir. Ayrıca, çözücü olarak kullanılan 1,3-dioksalanın polimer zincirleri üzerindeki etkileri de ilgili spektral bölgelerde değerlendirilmiştir. Özellikle bant

kaymaları ve genişlemeler, sistemdeki iyonik etkileşimlerin ve çapraz bağlanma eğilimlerinin göstergesi olarak yorumlanmıştır.

FTIR analiziyle elde edilen bu veriler, yapısal düzenin ve iyon taşınım mekanizmasının anlaşılması açısından ilerleyen bölümlerdeki karakterizasyon sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmiştir.

5.4.1.3. Moleküler etkileşimlerin incelenmesi (raman spektroskopisi)

Jel polimer elektrolit sisteminde yer alan iyonik türlerin ve polimer zincirlerinin moleküler düzeydeki etkileşimlerini daha detaylı incelemek amacıyla Raman spektroskopisi uygulanmıştır. Bu teknik, özellikle simetrik titreşim modları ve iyonik kompleks oluşumlarını ortaya koymada FTIR'e tamamlayıcı nitelikte önemli bilgiler sunmaktadır. PEO esaslı polimer elektrolitlerde, Li^+ iyonlarının eter grupları ile koordinasyonu ve çözücü moleküllerle etkileşimleri gibi yapısal değişimlerin takibi için Raman analizi oldukça uygun bir yöntemdir.

Analizler, Kaiser Optical Systems RXN-1 model Raman spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazda 785 nm dalga boyuna sahip diyot lazer kaynağı kullanılmış, numuneler doğrudan oda sıcaklığında ölçülmüştür. Spektral tarama aralığı $200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında tutulmuş ve sistemin lazer gücü, numune bozunmasını önleyecek şekilde optimize edilmiştir.

Raman spektrumlarında, özellikle PEO'nun karakteristik C–O–C gerilme titreşimleri ve LiTFSI'nin TFSI⁻ anyonuna ait simetrik ve asimetrik titreşim bantları incelenmiştir. Ayrıca çözücü katkılarının (örneğin 1,3-dioksalan) polimer matrise etkisiyle meydana gelen bant kaymaları ve pik genişlemeleri, iyon–polimer–çözücü arasındaki moleküler etkileşimlerin göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

Bu analiz, sistemdeki kompleks yapılar ve iyonik ortam düzeninin anlaşılmasında kritik rol oynamış; elde edilen bulgular, FTIR analizleri ile birlikte değerlendirilerek moleküler etkileşimlerin daha bütüncül bir şekilde ortaya konmasına katkı sağlamıştır.

5.4.1.4. Reolojik özelliklerin belirlenmesi (viskozite ölçümü)

PEO esaslı jel polimer elektrolitlerin serigrafi baskıya uygunluğunu değerlendirmek amacıyla reolojik karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Mürekkep sistemlerinin akış davranışı, viskoelastik özellikleri ve tiksotropik yapıları; baskı sürecinde film oluşumu, kenar netliği ve katman kalınlığı gibi parametreler üzerinde

doğrudan etkili olduğundan, bu analiz çalışmanın kritik bir parçası olarak ele alınmıştır.

Viskozite ölçümleri, 25 °C sıcaklıkta, 22 mm çaplı paralel plakalı Physica MCR-302 (Anton Paar) model reometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numune yerleşimi sırasında oluşabilecek mekanik sapmaları ortadan kaldırmak amacıyla test öncesinde numunelere 60 saniye boyunca $0,5 \text{ s}^{-1}$ sabit kesme hızı uygulanarak ön kesme işlemi yapılmıştır. Ardından, yapının dengeye ulaşabilmesi için 120 saniyelik dinlenme süresi verilmiş ve bu süreçte 1 Hz frekans ve %0,1 gerilim altında küçük genlikli salınımlı kesme (SAOS) yöntemiyle hem elastik (G') hem de viskoz (G'') modül verileri elde edilmiştir.

Bu başlangıç adımlarının ardından, $0,1 \text{ s}^{-1}$ ile 100 s^{-1} arasında değişen kayma hızları altında viskozite yanıtı ölçülmüş ve mürekkep sistemlerinin kesme incelenmesi (shear thinning) davranışı gözlemlenmiştir. Bu davranış, baskı sırasında akışkanlığı artırırken baskı sonrasında yapının viskoz karakterini yeniden kazanabilmesi açısından önemlidir.

Ayrıca, elektrolitlerin baskı sonrası toparlanma yeteneğini değerlendirmek amacıyla üç aralıklı tiksotropi testi (3 Interval Thixotropy Test – 3ITT) uygulanmıştır. Bu testte numuneler; düşük kayma hızı altında başlangıç viskozite ölçümü, yüksek kayma hızı altında yapı bozulması ve son olarak sabit düşük kayma hızı altında yaklaşık 100 saniye süresince viskozite geri kazanımı aşamalarına tabi tutulmuştur. Elde edilen 3ITT eğrileri, mürekkebin yapısal toparlanma eğilimini ve tiksotropik karakterini nicel olarak ortaya koymuştur.

Sonuçlar, PEO esaslı elektrolit mürekkeplerinin hem işlem esnasında akışkanlık sağladığını hem de baskı sonrası yeterli yapısal stabiliteyi koruyabildiğini göstermiştir. Bu durum, sistemin serigrafi baskıya uygunluğunu ve film oluşumundaki başarısını desteklemektedir.

5.4.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

5.4.2.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Jel polimer elektrolit sistemlerinin iyonik iletkenlik özelliklerini belirlemek amacıyla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizi uygulanmıştır. Bu yöntem, elektrolit malzemelerin alternatif akım (AC) frekansları altında gösterdiği elektriksel yanıtı ölçerek, iyon taşınımına ilişkin direnç ve iletkenlik parametrelerinin nicel olarak

değerlendirilmesini sağlar. Jel yapılı sistemlerde özellikle iyon geçişine karşı olan toplam empedansın belirlenmesinde ve sistemin frekans bağımlı davranışının incelenmesinde yaygın olarak tercih edilmektedir.

Tez çalışmaları kapsamında, ölçümler Gamry Instruments marka potansiyostat sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolitler, simetrik hücre konfigürasyonu (SS|GPE|SS) ile test edilmiştir. Bu konfigürasyonda, iki adet 15.8 mm çapında paslanmaz çelik (Stainless Steel – SS) elektrot arasına jel polimer elektrolit yerleştirilmiş ve hücre bütünlüğü korunarak sıkıştırılmıştır. Paslanmaz çelik elektrotlar, blokaj elektrotlar olarak görev yapmış ve bu sayede yalnızca iyonik iletkenlik katkısı ölçülmüştür.

EIS ölçümleri, oda sıcaklığında 10 mV genliğinde sinüzoidal bir potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiş olup, frekans aralığı 1000 kHz ile 0.1 Hz arasında seçilmiştir. Elde edilen empedans verileri, gerçek (Z') ve sanal (Z'') bileşenler kullanılarak Nyquist diyagramı şeklinde analiz edilmiştir. Grafikte gözlenen yüksek frekans bölgesindeki yarıçap, elektrolit malzemenin iyon taşınımına karşı gösterdiği toplam direnç (R) hakkında bilgi vermektedir.

İyonik iletkenlik değeri (σ), aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{l}{R \times A} \quad (5.1)$$

Burada l (cm) elektrolit filminin kalınlığını, R (Ω) empedans eğrisinden elde edilen toplam iyonik direnci ve A (cm²) elektrot temas alanını ifade etmektedir. Bu yöntem ile her bir elektrolit sisteminin oda sıcaklığındaki iyonik taşınım performansı karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

5.4.2.2. Lineer taramalı voltametri (LSV)

Jel polimer elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık sınırlarını belirlemek amacıyla lineer taramalı voltametri (LSV) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu teknik, bir elektrolitin oksidasyon ve/veya indirgenme reaksiyonlarına karşı dayanımını belirlemek ve buna bağlı olarak elektrokimyasal kararlılık penceresi (Electrochemical Stability Window – ESW) tayini yapmak amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadır. Özellikle jel polimer elektrolit sistemlerinde, yüksek voltaj stabilitesine sahip güvenli çalışma aralıklarının belirlenmesi açısından kritik bir ölçüm yöntemidir.

Tez çalışmaları kapsamında LSV analizleri, Gamry Instruments marka potansiyostat cihazı kullanılarak yürütülmüştür. Ölçümler, 0 ile 6.0 V aralığında, 10 mV/s tarama hızıyla ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elektrot konfigürasyonu olarak, GPE sisteminin elektrokimyasal stabilitesini doğrudan incelemek amacıyla inert ve engelleyici elektrotlar tercih edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak paslanmaz çelik (SS) kullanılmış ve karşı elektrot da yine inert yapıdaki bir SS elektrot olarak yapılandırılmıştır.

LSV tekniğinde, potansiyel doğrusal olarak arttırılırken, elektrolitte oluşan akım değişimleri izlenmiştir. Test başlangıcında sabit düzeyde seyreden akım, belirli bir potansiyel değerinden sonra ani ve keskin bir artış göstermiştir. Bu artış, elektrolit yapısının bozunmaya başladığı voltaj değerini işaret eder ve sistemin maksimum çalışma potansiyelini belirlemek açısından referans kabul edilir.

Elde edilen I–V eğrileri, elektrolitin elektrokimyasal pencere aralığını görsel olarak ortaya koymuştur. Akımın voltaja karşı ani yükseliş gösterdiği kırılma noktası, jel elektrolitin oksidatif kararlılık sınırını ifade etmektedir. Bu analiz, elektrolit sistemlerinin farklı formülasyonlara bağlı olarak potansiyel dayanım farklarını değerlendirmek için önemli bir temel sağlamıştır.

5.4.2.3. Kronoamperometri (CA)

Jel polimer elektrolitlerin elektrokimyasal taşınım özelliklerini değerlendirmek ve lityum iyon aktarım sayısını (t_{Li^+}) belirlemek amacıyla kronoamperometri (CA) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, sabit bir DC polarizasyon voltajı altında elektrolitin verdiği akım tepkisini zamana bağlı olarak izlemeye olanak tanımakta ve özellikle iyonik taşınımın sürdürülebilirliği ile arayüz davranışlarının değerlendirilmesinde önemli bilgiler sağlamaktadır.

Bu çalışmada ölçümler, Gamry Instruments marka potansiyostat cihazı kullanılarak, simetrik Li|GPE|Li hücresi üzerinde uygulanmıştır. Hücreye 0.01 V (10 mV) sabit DC potansiyel uygulanarak oda sıcaklığında ölçüm alınmıştır. Polarizasyon sonrası elde edilen akım–zaman eğrisi üzerinden, sistemin başlangıçtaki ani akım yanıtı (I_0) ve zamanla ulaştığı kararlı durum akımı (I_s) belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler ile birlikte, polarizasyon öncesi (R_0) ve sonrası (R_s) arayüz dirençleri de EIS verilerinden elde edilmiştir.

Lityum iyon aktarım sayısı, aşağıda verilen Vincent–Evans denklemi kullanılarak hesaplanmıştır:

$$t_{Li^+} = \frac{I_s(V - I_0 R_0)}{I_0(V - I_s R_s)} \quad (5.2)$$

Bu denklemde:

V: Uygulanan sabit polarizasyon voltajı (0.01 V),

I_0 ve I_s : Başlangıç ve kararlı durum akımları,

R_0 ve R_s : Polarizasyondan önce ve sonra EIS ile belirlenen arayüz dirençleri,

t_{Li^+} : Lityum iyon transfer sayısını ifade etmektedir.

Transfer sayısı teorik olarak 0 ile 1 arasında bir değer almakta olup, 1'e yaklaşması, taşınımın büyük ölçüde lityum iyonları tarafından gerçekleştiğine işaret etmektedir. Bu analiz, sistemin iyon seçiciliği ve pil verimliliği açısından kritik bir gösterge olarak değerlendirilmiştir.

5.4.2.4. Galvanostatik şarj-deşarj testleri

Jel polimer elektrolitlerin pratik hücre performansını değerlendirmek amacıyla galvanostatik şarj–deşarj testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler, elektrolitin pil hücresi içerisinde lityum iyon taşınımına karşı gösterdiği direnç, çevrim stabilitesi, kapasite korunumu ve farklı akım yoğunluklarındaki performansını belirlemek açısından kritik önem taşımaktadır.

Elektrokimyasal testler, argon atmosferi altında çalışan eldiven kutusu (glove-box) ortamında hazırlanmış buton tipi CR2032 test hücreleri ile yürütülmüştür. Hazırlanan tüm hücreler, farklı elektrot sistemleri (LFP ve NMC) ile test edilmiştir.

LFP (LiFePO_4) katot içeren hücreler, 2.6 V – 3.6 V gerilim aralığında,

NMC 622 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) katot içeren hücreler ise 2.8 V – 4.2 V aralığında çalıştırılmıştır.

Testler, sabit sıcaklık koşullarında, MTI Model BST8-MA galvanostatik pil test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolit sistemlerinin farklı yükleme/boşaltma hızlarındaki davranışlarını incelemek amacıyla hücreler sırasıyla C/10, C/5, C/2, 1C ve 2C oranlarında döngülere tabi tutulmuştur. Bu sayede, hız kapasite ilişkisi, iyon

taşınım etkinliği ve yüksek akım yoğunluklarındaki performans düşüşü gibi parametreler değerlendirilmiştir.

şarj-deşarj eğrileri üzerinden elde edilen özgül kapasite, coulombic verimlilik ve çevrim dayanımı gibi ıktılar, GPE sistemlerinin elektrotlarla olan uyumu ve uzun süreli çalışma kararlılığı açısından yorumlanmak üzere deneysel sonuçlar bölümünde detaylı olarak sunulmuştur.



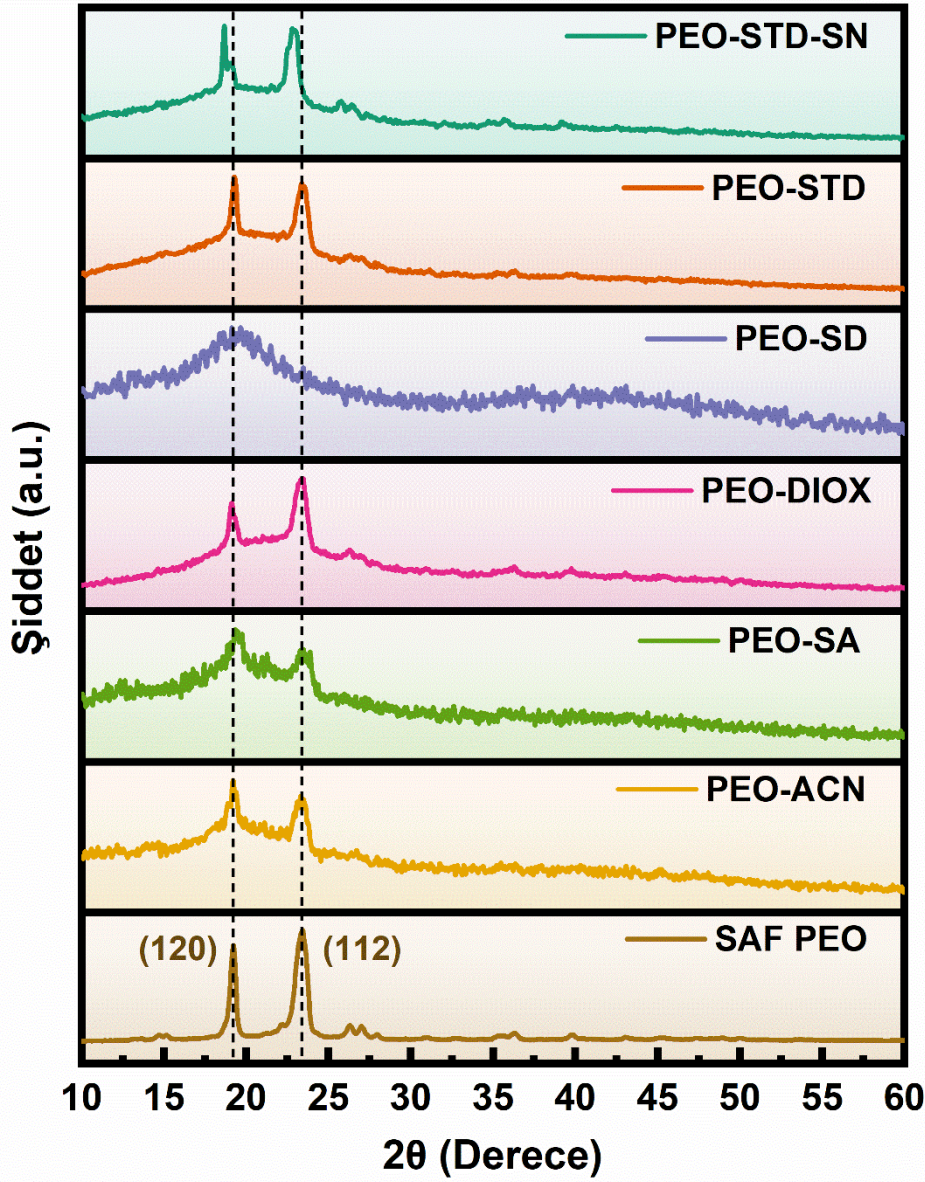


6. DENEYSEL SONUÇLAR

Tablo 6.1’de, bu tez çalışmasında sentezlenen ve karakterize edilen jel polimer elektrolit numunelerine ait kısaltmalar ve bu kısaltmaların içerdiği bileşenlere karşılık gelen açıklamalar sunulmuştur. Deneysel verilerin sunumu sırasında grafik, tablo ve metin içerisinde yer alan kısaltmalar; kullanılan polimer türü, çözücü sistemi, tuz tipi ve katkı maddeleri gibi parametrelere bağlı olarak oluşturulmuştur. Her bir numune, belirli bir formülasyonu temsil etmekte olup, bu tabloda ilgili kısaltmaların tam açılımları ve içerikleri detaylı bir şekilde verilmiştir.

Tablo 6.1. Deneysel sonuçlarda kullanılan kısaltmaların açıklamaları

PEO-ACN	Polietilen oksit – Asetonitril
PEO-SA	Polietilen oksit – LiTFSI – Asetonitril
PEO-DIOX	Polietilen oksit – 1,3 dioksolan
PEO-SD	Polietilen oksit – LiTFSI – 1,3 dioksolan
PEO-STD	Polietilen oksit – LiTFSI – Tegdme – 1,3 dioksolan
PEO-STD-SN	Polietilen oksit – LiTFSI – Tegdme – 1,3 dioksolan – Süksinonitril



Şekil 6.1. PEO, LiTFSI tuzu ve farklı çözücü sistemleri (ACN, TEGDME, 1,3-dioksolan) içeren jel polimer elektrolitlerin X-ışını kırınım desenleri.

Tez çalışmaları kapsamında elde edilen XRD desenleri, saf PEO ve LiTFSI içeren farklı çözücü sistemlerine sahip jel polimer elektrolitlerin kristalin/amorf yapı özelliklerini değerlendirmek amacıyla analiz edilmiştir. Şekil 6.1’de sunulan kırınım desenlerinde, saf PEO örneğinde $2\theta = 19.2^\circ$ ve 23.4° civarındaki belirgin ve keskin pikler, literatürde de yaygın olarak bildirildiği üzere polimer zincirleri arasındaki düzenli yapıdan kaynaklanan yarı kristalin doğayı temsil etmektedir [88].

LiTFSI tuzu eklendiğinde, saf çözücülerle (ACN ve DIOX) hazırlanmış elektrolitlerde kristalinliğin farklı oranlarda bastırıldığı gözlemlenmiştir. Tuz içermeyen sistemlerde PEO–ACN yapısı, DIOX'a kıyasla kristalin yapı üzerinde daha belirgin bastırıcı etki göstermiştir. Ancak LiTFSI eklendiğinde bu durum tersine dönmüş ve PEO–DIOX–LiTFSI (S-D) sistemi, piklerin şiddetindeki belirgin düşüşle birlikte en amorf yapıyı göstermiştir. Zheng ve ark. (2014), DIOX'un polimer zinciri düzenini bozarak cam geçiş sıcaklığını düşürdüğünü ve kristalinliği azalttığını bildirmiştir. Bu durum, PEO–Li⁺–çözücü etkileşimlerinin koordinasyon yoluyla düzenli zincir dizilimlerini bozarak iyonik taşıma açısından daha uygun bir amorf yapı oluşturduğunu göstermektedir [89].

S-A (LiTFSI + ACN) örneğinde ise kristalin yapının daha sınırlı bastırıldığı görülmektedir. Babu ve ark. (2024) tarafından bildirildiği gibi, düşük viskoziteli ve uçucu çözücülerin (örneğin ACN) PEO ile sınırlı etkileşim kurarak sadece kısmi amorflaşma sağladığı anlaşılmaktadır [90].

S-T-D (LiTFSI + TEGDME + DIOX) sisteminde pik şiddetlerinin S-D'ye göre bir miktar daha belirginleştiği, ancak saf PEO'ya göre büyük oranda bastırıldığı görülmektedir. Bu durum, TEGDME'nin PEO ile segmental zincir hareketliliğini artırıcı plastikleştirici etkisinin yanı sıra, bazı yerel kristalin bölgeleri yeniden düzenleme eğilimine de sahip olabileceğini göstermektedir. S. Usta ve ark. (2023), TEGDME'nin çözücü-ayrılmış iyon çiftleri oluşturarak iyon taşıma yollarını iyileştirdiğini, ancak bu durumun zaman zaman kristalin alanları kısmen yeniden organize edebildiğini ifade etmiştir [88].

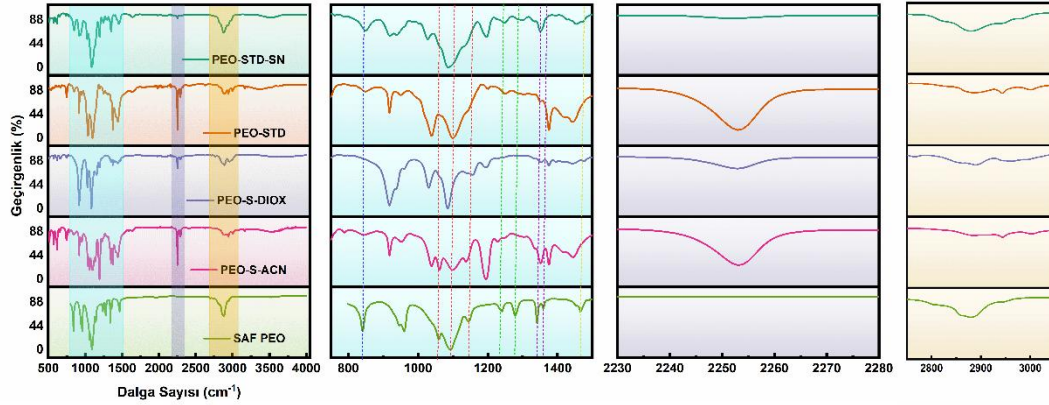
S-T-D-SN sisteminde (LiTFSI + TEGDME + DIOX + SN), pik şiddetleri S-T-D'ye yakın olmakla birlikte, kristalinlik açısından çarpıcı bir fark gözlenmemektedir. SN'nin yüksek polariteli yapısı ve iyonik taşınımı artırıcı etkisi literatürde vurgulanmakla birlikte, yapısal düzeni bozma etkisinin DIOX kadar baskın olmadığı görülmektedir [83]. Bu da SN'nin sistemde daha çok iyonik iletkenliği destekleyici bir katkı maddesi olarak işlev gördüğünü göstermektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, kırınım piklerinin şiddeti ve keskinliği açısından örnekler arasında gözlenen kristalinlik sıralaması aşağıdaki gibidir:

$$\text{PEO} > \text{S-A} > \text{S-T-D} \approx \text{S-T-D-SN} > \text{S-D}$$

Bu sıralama, polimer zincirlerinin düzenli yapısını en çok bozan sistemin DIOX içerikli elektrolitler olduğunu, dolayısıyla DIOX'un jel polimer elektrolitlerde amorf

yapı kazandırmada kritik bir rol üstlendiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, segmental zincir hareketliliği ve iyonik iletkenliğin artışı bakımından literatürle de güçlü uyum içindedir.



Şekil 6.2. Farklı çözücü ve katkı maddeleri (DIOX, ACN, SN) içeren PEO–LiTFSI esaslı jel polimer elektrolitlerin FTIR spektrumları.

Şekil 6.2’de görüldüğü gibi, PEO esaslı jel polimer elektrolit sistemlerinde meydana gelen moleküler etkileşimleri ve yapısal değişimleri analiz etmek amacıyla FTIR (Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi) gerçekleştirilmiştir. Saf PEO’nun karakteristik spektral bantları başlıca CH₂ ve C–O–C gruplarına ait titreşim modlarından kaynaklanmaktadır. CH₂ absorpsiyon bantları üç ana bölgede yoğunlaşmaktadır: yaklaşık 2877 cm⁻¹’de C–H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri; 1240–1467 cm⁻¹ aralığında CH₂ bükülme ve deformasyon modları; ve 840–960 cm⁻¹ bölgesinde CH₂ wagging (salınım) titreşimleri. Bunun yanında 1093 cm⁻¹’de gözlemlenen C–O–C asimetrik gerilme modu, PEO’nun amorf ve kristalin fazlarına ait karakteristik bir banttır ve Li⁺ iyonları ile koordinasyon açısından oldukça duyarlıdır [88].

LiTFSI tuzunun eklenmesiyle birlikte, 1093 cm⁻¹ civarındaki C–O–C asimetrik gerilme bandında hem dalga sayısında küçük bir kayma hem de pik genişlemesi gözlemlenmiştir. Bu durum, PEO zincirlerindeki eter oksijenleri ile Li⁺ iyonları arasında oluşan koordinasyon bağlarını ve bu etkileşimlerin sonucunda kristallığın azaldığını göstermektedir. Ayrıca 1144 cm⁻¹ civarında yer alan kristalin faza özgü C–O–C bandı belirgin şekilde zayıflamış ya da kaybolmuştur. FTIR spektrumunda, 738 cm⁻¹’de ayrılmış TFSI⁻ anyonlarına ve 786 cm⁻¹’de Li⁺–TFSI⁻ iyon çiftlerine karşılık gelen karakteristik bantlar da açık şekilde gözlemlenmiştir. Bunlara ek olarak, 1186

cm^{-1} civarında beliren yeni bir absorpsiyon bandı, TFSI anyonundaki CF_3 grubunun gerilme moduna karşılık gelmekte olup, tuzun polimer matrisine etkin bir şekilde entegre olduğunu göstermektedir [91-93].

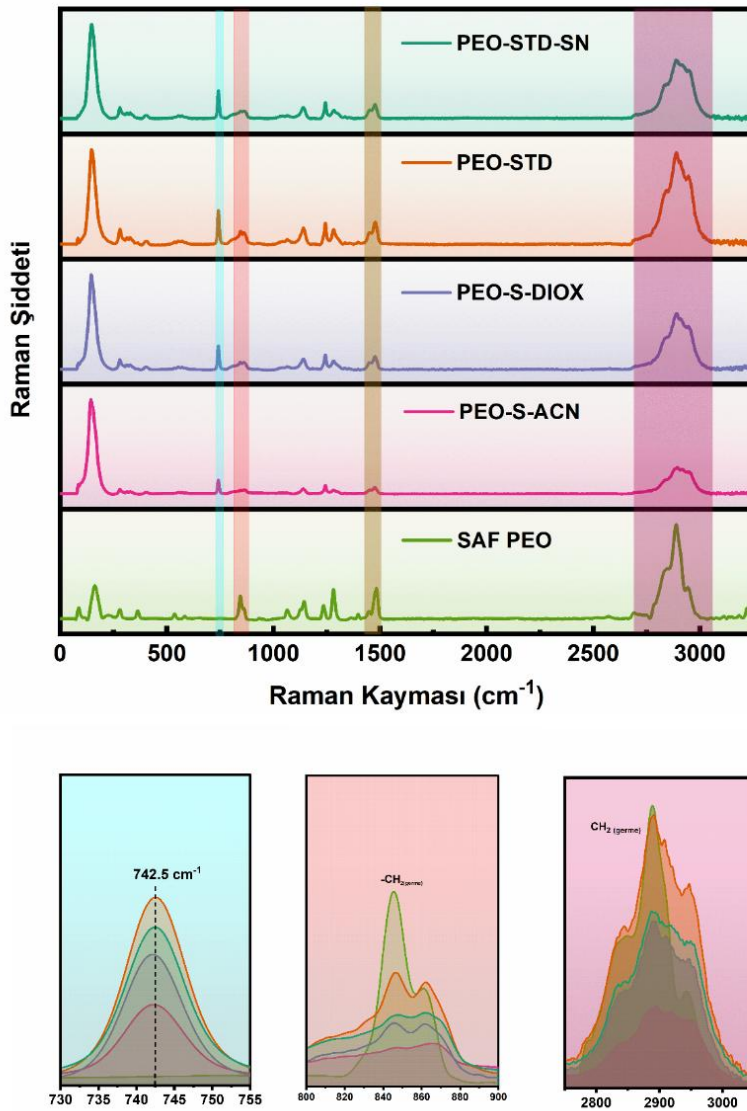
PEO:LiTFSI:DIOX sistemine TEGDME plastikleştiricisinin dahil edilmesiyle, tüm CH_2 ve C-O-C titreşim bölgelerinde bant şiddetinde düşüş ve bant genişlemeleri tespit edilmiştir. Özellikle 960 cm^{-1} civarındaki CH_2 bükülme bandı, TEGDME katkısıyla daha yaygın ve düşük yoğunluklu hale gelmiş; bu durum, segmental hareketliliğin artması ve polimer zincir düzeninin bozulmasıyla ilişkilendirilmiştir [88]. TEGDME'nin PEO:LiTFSI:DIOX sistemi üzerindeki bu etkisinin, PEO ve TEGDME'nin farklı dielektrik sabitlerinden kaynaklandığı; bu farkın Li^+ iyonlarının TEGDME tarafından "solvent-separated ion pair" yapılarında tutulmasına yol açtığı düşünülmektedir. Aynı miktarda LiTFSI kullanılmasına rağmen, 1060 ve 1144 cm^{-1} bantlarının yeniden belirginleşmesi, TEGDME'nin EO gruplarıyla Li^+ etkileşimini zayıflatarak iyon çözünürlüğünü artırdığını göstermektedir [28].

Ayrıca, sisteme SN katkısı yapıldığında, 2252 cm^{-1} civarında nitril ($-\text{C}\equiv\text{N}$) grubuna ait güçlü bir absorpsiyon bandı gözlemlendiği raporlanmaktadır. Bu pik, SN'nin PEO matrisinde iyonik ortamı güçlendiren bir katkı maddesi olarak işlev gördüğünü ve Li^+ iyonlarının taşınabilirliğine katkı sunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, SN'nin katı kristal yapısı ve "plastic crystal" özelliği, belirli koşullarda mikroskobik kristal bölgeler veya faz ayrımları oluşumuna neden olabilmekte; bu da segmental hareketliliği sınırlayarak iyon taşınımının sürekliliğini olumsuz etkileyebilmektedir [93, 94]. Ancak, ilgili spektrumda 2252 cm^{-1} civarındaki karakteristik $-\text{C}\equiv\text{N}$ bandının gözlemlenmemesi, yapıda bulunan 1,3 dioksolan (DIOX) çözücüsünün SN'nin kristallenme eğilimini baskılayarak kristal faz oluşumunu engellemesiyle ilişkilendirilebilir. SN ve DIOX'un kombine edilmesiyle, iyon taşınımına engel oluşturabileceği rapor edilen kristalin bölgelere işaret eden 2252 civarındaki absorpsiyon bandına rastlanmamıştır.

DIOX çözücüsü kullanıldığında, özellikle C-O-C titreşimlerinde (yaklaşık $1030-1100 \text{ cm}^{-1}$) daha az pik genişlemesi gözlemlenmiş ve bu durum çözücü-polimer etkileşiminin daha dengeli olduğu, kontrollü buharlaşma sayesinde polimer zincir düzenini koruduğu şeklinde yorumlanmıştır. Buna karşın ACN çözücüsünün yüksek uçuculuğu nedeniyle sistemde daha belirgin pik zayıflamaları ve düzensizlikler

görülmüş, bu da film sürekliliğini olumsuz etkileyen solvent–tuz–polimer etkileşimini yansıtmaktadır [92, 93, 95].

Genel olarak, FTIR sonuçları; LiTFSI ve TEGDME, SN katkılarının polimer zinciri üzerindeki etkileşimleri kuvvetlendirdiğini ve amorf yapı oluşumunu desteklediğini gösterirken, çözücü türünün (ACN veya DIOX) bu etkileşimlerin şiddeti ve düzenliliği üzerinde belirleyici bir rol oynadığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6.3. Saf PEO ve farklı çözücülerle (asetronitril – ACN, 1,3-dioksalan – DIOX) ve LiTFSI tuzunun ilavesiyle hazırlanmış polimer elektrolitlere ait Raman spektrumları.

Polimer-elektrolit yapısında iyon–polimer ve çözücü–tuz etkileşimlerinin araştırılması amacıyla Raman spektroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 785 nm dalga

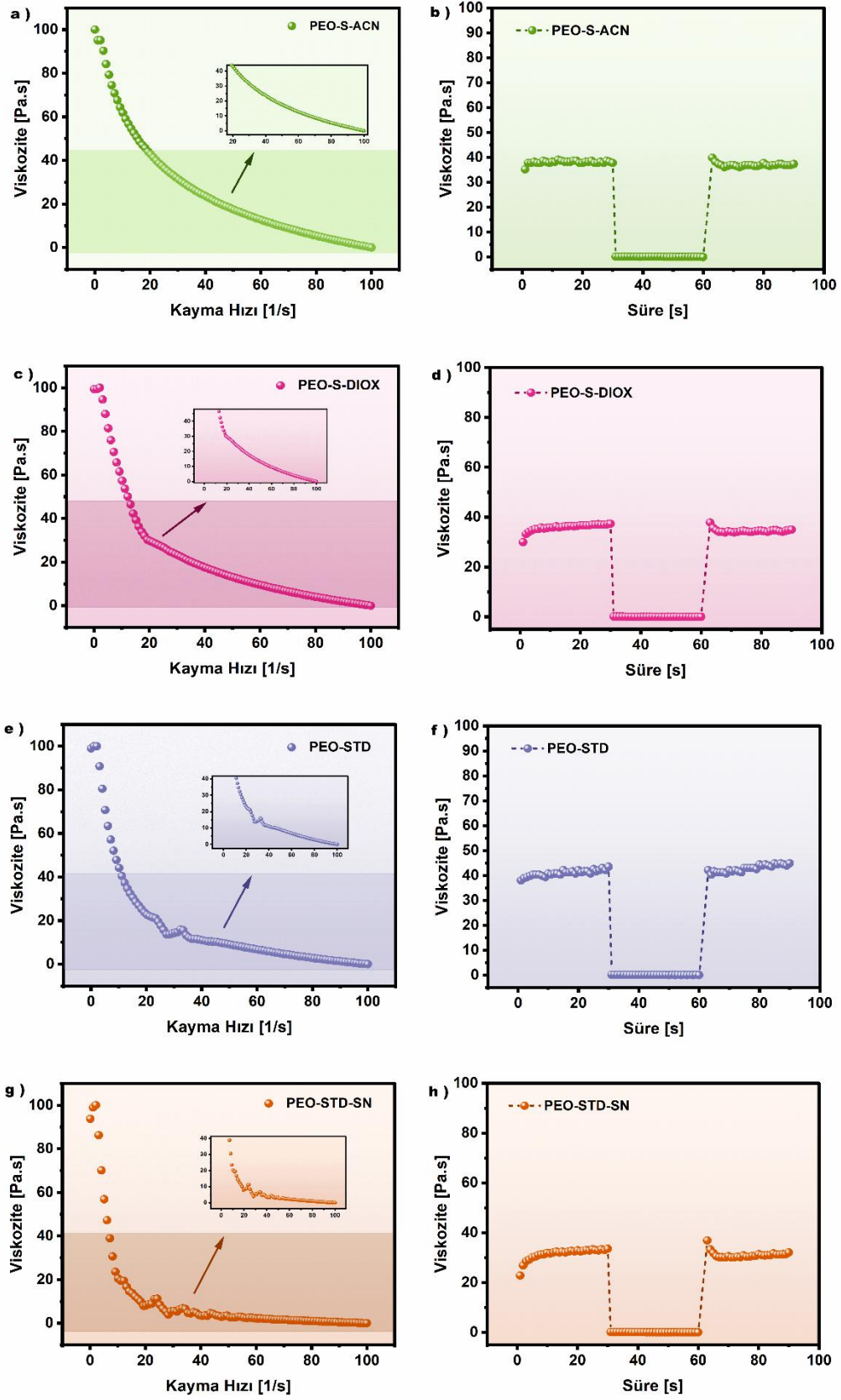
boyuna sahip Kaiser Optical Systems RXN-1 cihazı ile yapılmıştır. Analizler, özellikle TFSI⁻ anyonuna ait simetrik gerilme titreşimi ($\sim 742\text{--}745\text{ cm}^{-1}$) ve PEO zincirlerine ait karakteristik CH₂ modlarının incelenmesine odaklanmıştır [88, 96, 97].

Raman spektrumları incelendiğinde, özellikle $742\text{--}745\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlemlenen bandın LiTFSI tuzuna ait TFSI⁻ anyonunun simetrik gerilme titreşim moduna karşılık geldiği belirlenmiştir [88, 96, 98]. Bu bant, sistemdeki serbest TFSI⁻ anyonu miktarını yansıttığı için iyonik ayrışma düzeyi hakkında önemli bilgiler sunmaktadır [88]. 6.3'te verilen spektrumlara göre bu bandın şiddeti PEO-STD > PEO-STD-SN > PEO-S-DIOX > PEO-S-ACN > Saf PEO şeklinde azalmaktadır. TEGDME ve DIOX içeren PEO-STD örneğinde bandın yüksek şiddeti, sistemde önemli oranda iyonik çözünme olduğunu ve TFSI⁻ anyonlarının serbest halde bulunduğunu göstermektedir. SN katkısı içeren PEO-STD-SN sisteminde bant hâlâ belirgindir, ancak SN'nin yüksek dipol momenti nedeniyle Li⁺ iyonlarıyla koordinatif etkileşime girerek serbest anyon miktarını bir miktar azalttığı anlaşılmaktadır [98]. DIOX çözücüsünün kullanıldığı PEO-S-DIOX örneğinde bandın daha geniş ve düşük şiddetli olduğu gözlemlenmiş, bu durum iyon çiftlerinin daha fazla kompleksleştiğine işaret etmiştir. Buna karşın ACN çözücüsü içeren PEO-S-ACN sisteminde bandın şiddeti daha da düşüktür, bu da ACN'nin iyon çözünürlüğü üzerindeki etkisinin daha sınırlı olduğunu ve iyonların daha çok koordineli hâlde kaldığını göstermektedir.

Buna ek olarak, PEO zincir yapısına özgü karakteristik titreşim modları olan 846, 862, 1284, 1484 ve 2889 cm⁻¹'deki tepe noktaları sırasıyla C-O germe titreşimine, CH₂ sallanma titreşimine, C-C bağına göre gauche-konformerlerin CH₂ sallanma titreşimlerine, CH₂ bükülme titreşimine, C-H gerilme titreşimine atfedilmektedir [96, 99, 100]. Saf PEO'da bu bantlar keskin ve yüksek şiddetli iken, tuz ve çözücü katkılı sistemlerde şiddet azalmış ve bantlar genişlemiştir. Bu spektral değişim, polimer zincirleri arasındaki düzenli kristalin yapının bozulduğunu ve amorf fazın arttığını göstermektedir. Özellikle PEO-STD ve PEO-STD-SN sistemlerinde bu bantlardaki genişleme daha belirgindir. Kristallik düzeyindeki bu azalma segmental zincir hareketliliğini artırmakta, bu da iyon taşınımı açısından avantaj sağlamaktadır. Literatürde de benzer şekilde, LiTFSI ve TEGDME katkılarının Raman spektrumundaki C-H ve CH₂ titreşim bölgelerinde bant genişlemesine yol açtığı ve bunun amorf yapının göstergesi olduğu rapor edilmiştir [88, 99, 101]. Sonuç olarak, Raman analizleri, PEO bazlı sistemlerde çözücü ve tuz katkılarının sadece iyon

             değil, aynı zamanda polimer zincir yapısını da önemli     de etkilediğini göstermiştir. Serbest TFSI  varlığı ve titreşim bantlarındaki genişleme, bu sistemlerin hem iyonik iletkenlik hem de yapısal esneklik açısından uygun adaylar olduğunu ortaya koymaktadır.





Şekil 6.4. PEO esaslı farklı çözücü ve katkı bileşimlerine sahip jel polimer elektrolitlerin reolojik özellikleri.

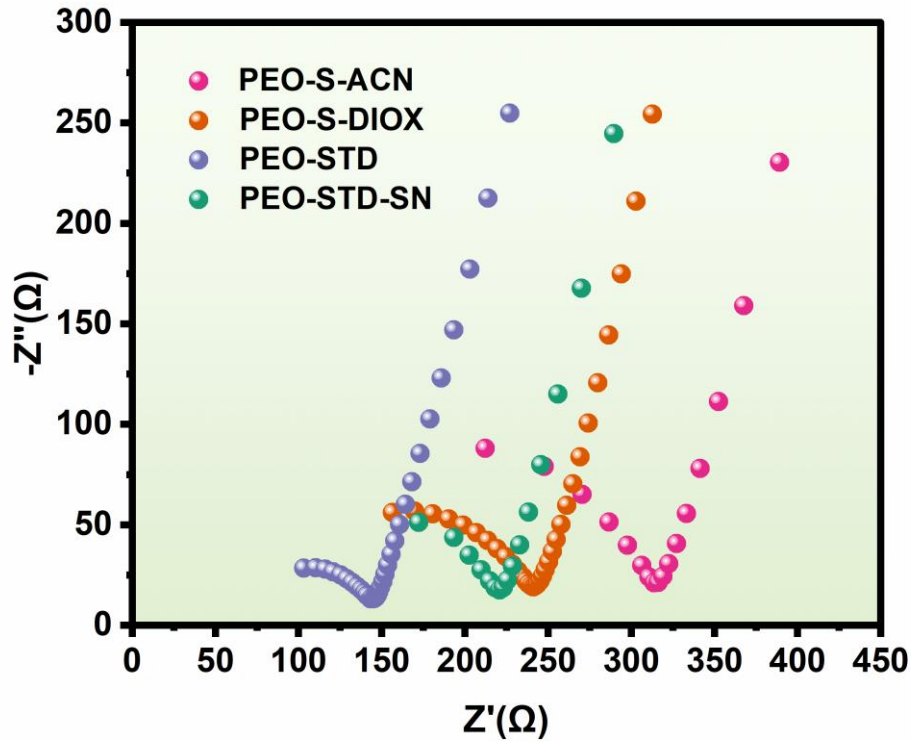
Şekil 6.4'ün sol sütununda (a, c, e, g), PEO-S-ACN, PEO-S-DIOX, PEO-STD ve PEO-STD-SN örneklerine ait viskozitenin kayma hızıyla değişimi gösterilmektedir. Tüm formülasyonlar, düşük kayma hızlarında yüksek viskozite göstererek shear-thinning (kesme incelmesi) davranışı sergilemiştir. Şekil 6.4'ün sağ sütunda (b, d, f, h) yer alan grafiklerde ise aynı numunelere ait üç aralıklı tiksotropi (3-Interval Thixotropy Test, 3ITT) verileri sunulmuştur. Tüm örneklerde uygulanan yüksek kayma gerilimi sonrası viskozite düşüşü gözlenmiş ve düşük kesme alanı geri kazanımı değerlendirilmiştir. Sistemler, mürekkep formülasyonlarının serigrafi uygulamalarına uygunluğu açısından değerlendirilmiştir.

Reolojik analizler, PEO esaslı jel polimer elektrolitlerin serigrafi uygulamalarına uygunluğunu değerlendirmek amacıyla 25 °C'de, 22 mm çaplı paralel plakalı bir reometre (Anton Paar Physica MCR-302) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen viskozite–kayma hızı eğrileri ve üç aralıklı tiksotropi (3ITT) testleri, çözücü tipinin ve katkıların sistemin viskoelastik davranışı üzerindeki etkilerini değerlendirmek üzere analiz edilmiştir.

Akış eğrileri incelendiğinde, tüm numunelerin belirgin şekilde psödoplastik (shear-thinning) davranış sergilediği görülmüştür [102]. Düşük kayma hızlarında yüksek viskozite değerleri, polimer zincirlerinin fiziksel olarak dolanmış bir yapı oluşturduğunu gösterirken; artan kesme hızıyla birlikte bu yapıların hizalanarak akış direncini azalttığı gözlenmiştir [102-104]. Bu davranış, literatürde PEO tabanlı sistemlerde sıklıkla rapor edilmekte olup, mürekkebin baskı sırasında akışkanlık kazanması ve uygulama sonrasında stabil kalabilmesi açısından oldukça önemlidir [104]. Sistemler arası karşılaştırma yapıldığında, 1,3-dioksalan (DIOX) içeren örneklerin, özellikle düşük kesme hızlarında daha yüksek viskoziteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, DIOX'un PEO zincirleriyle daha güçlü çözücü–polimer etkileşimi kurarak fiziksel jel ağını daha yoğun şekilde oluşturduğuna işaret etmektedir. Özellikle PEO-S-DIOX ve PEO-STD sistemleri, bu anlamda serigrafi baskı için tercih edilebilir profil sunmaktadır.

Üç aralıklı tiksotropi testleri (3ITT), mürekkeplerin yapısal geri kazanım yeteneklerini değerlendirmek için uygulanmıştır. Bu testte, ilk fazda ($0,5 \text{ s}^{-1}$ kesme hızı) sistemin başlangıç stabilitesi gözlemlenmiş, ikinci fazda (50 s^{-1}) uygulanan yüksek kesme ile viskozitede ani düşüş meydana gelmiş, son fazda yeniden düşük kesme altında sistemin yapısal geri kazanım performansı incelenmiştir. Tüm numunelerde klasik

tiksotropik davranış izlenmiş, yani yüksek kesme sonrası yapı bozulmuş ancak son fazda viskozite değerleri başlangıç seviyelerine yakın şekilde toparlanmıştır. Bu geri kazanım davranışı, özellikle DIOX ve TEGDME içeren PEO-STD ve PEO-STD-SN sistemlerinde daha belirgin şekilde gözlemlenmiştir. SN katkısının da fiziksel yapı oluşumunu destekleyerek reolojik toparlanma üzerinde pozitif katkı sağladığı düşünülmektedir. Bu bulgular, literatürde bildirilen benzer PEO sistemlerinin geri kazanım davranışlarıyla uyumludur [11, 15].



Şekil 6.5. PEO esaslı farklı çözücü ve katkı kombinasyonlarıyla hazırlanmış jel polimer elektrolit sistemlerine ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarının Nyquist diyagramı.

Genel olarak, viskozite ve tiksotropi analizleri, tüm sistemlerin serigrafı gibi zamana bağlı kesme kuvvetine maruz kalan uygulamalar için uygun reolojik profile sahip olduğunu göstermiştir. DIOX ve TEGDME katkılı sistemler, baskı sırasında akışkanlığın arttığı, baskı sonrası ise stabil yapının hızlı şekilde geri kazanıldığı ideal reolojik davranışı sergilemiştir. Bu durum, mürekkep homojenliğinin, film kalınlığının ve baskı kalitesinin korunması açısından kritik öneme sahiptir.

Şekil 6.5'te verilen Nyquist grafiği, PEO bazlı farklı jel polimer elektrolit sistemlerinin oda sıcaklığındaki iyonik iletkenliklerini karşılaştırmak amacıyla yapılmış

elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçlarını sunmaktadır. Grafiklerde tüm örnekler için karakteristik bir yarım daire ve Warburg difüzyon bölgesi gözlemlenmiştir. Yarı dairenin yüksek frekans bölgesindeki kesiti, elektrolit içi iyonik iletimi sınırlayan bulk (omik) direnci temsil ederken, düşük frekanstaki eğimli doğrusal bölge ise elektrot/elektrolit arayüzündeki iyonik polarizasyonu ve difüzyon davranışını karakterize etmektedir [88, 105-107].

Yapılan ölçümlerde, PEO-STD numunesi en düşük direnç değerini ($\sim 66 \Omega$) sergileyerek, sistemde iyonik taşımının en verimli gerçekleştiği formülasyon olduğunu göstermektedir. Bu, polimer matrisin daha yüksek segmental hareketlilik sergilediğini ve iyonların hareketine daha az engel olduğunu düşündürmektedir. SN katkısı içeren PEO-STD-SN numunesinde ise direnç 92Ω olarak ölçülmüş, bu da SN'nin iyon hareketliliğine katkıda bulunurken, arayüz ve bulk fazda hafif bir direnç artışına neden olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, PEO-S-DIOX sisteminde direnç 140Ω iken, PEO-S-ACN sisteminde bu değer 202Ω 'a yükselmiştir. Bu durum, dioksolan ortamında elde edilen elektrolitin, ACN'e kıyasla iyon taşınımı açısından daha avantajlı bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Yukarıda belirtilen direnç (R), elektrolit kalınlığı ($L = 0,0200 \text{ cm}$) ve elektrot yüzey alanı ($A = 1,9597 \text{ cm}^2$) verileri kullanılarak hesaplanan iyonik iletkenlik değerleri sırasıyla:

$$\text{PEO-STD: } 1.55 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{PEO-STD-SN: } 1.11 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\text{PEO-S-DIOX: } 7.29 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

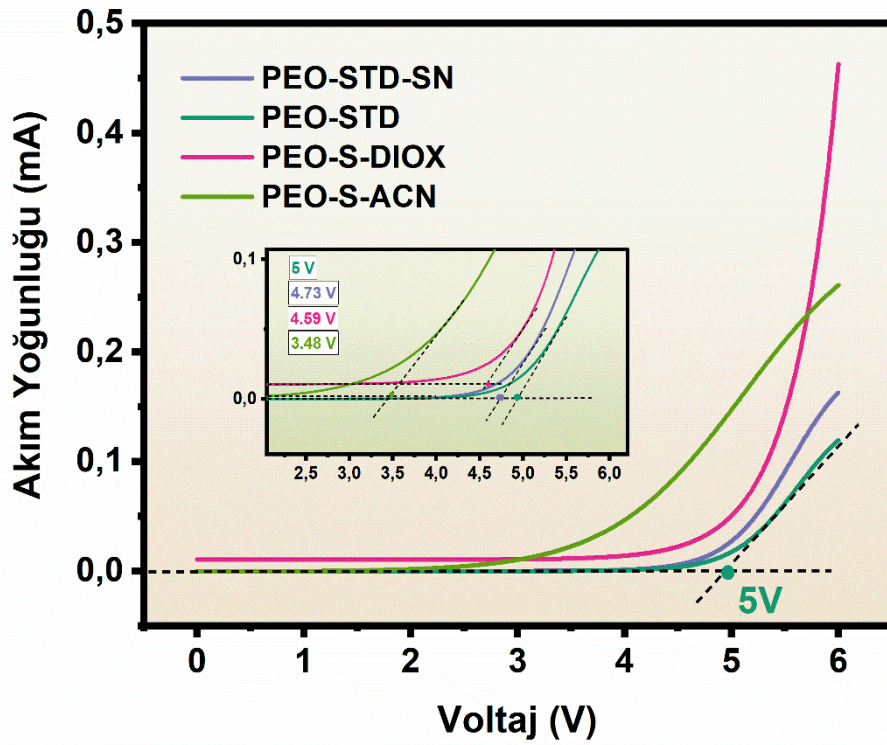
$$\text{PEO-S-ACN: } 5.05 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Bu sonuçlar, TEGDME'nin PEO zinciri üzerindeki plastikleştirici etkisinin segmental hareketliliği artırarak iletkenliğe katkıda bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, SN katkısının iyonik ortamda Li^+ koordinasyonunu iyileştirdiği, ancak belirli bir seviyede viskozite artışı ve arayüz direnci nedeniyle iletkenliği hafifçe sınırladığı görülmektedir [88].

Diğer yandan, ACN içeren sistemin düşük iletkenliği, düşük viskoziteye rağmen iyon taşınımına olan katkısının sınırlı olduğunu, muhtemelen LiTFSI'nin ACN içerisinde daha az etkili şekilde ayrışmasından ve PEO ile yeterli etkileşimi kuramamasından

kaynaklanmaktadır. Literatürde benzer şekilde ACN içeren PEO sistemlerinin iyonik bağlanma etkinliğinin düşük olduğu ve bu nedenle iletkenliğin sınırlı kaldığı belirtilmektedir [88].

Sonuç olarak, PEO-STD formülasyonu hem segmental hareketliliğin yüksekliği hem de iyonik ayrışmanın verimliliği sayesinde en yüksek iyonik iletkenliği sergilemiştir. SN katkısı bu performansı desteklese de, optimum denge dioksolan çözücüsüyle hazırlanmış sistemde sağlanmıştır. Bu analizler, çözücü ve katkı maddesi seçiminin PEO bazlı jel polimer elektrolitlerin performansında kritik bir rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 6.6. Farklı çözücü ve katkı kombinasyonlarıyla hazırlanan PEO esaslı jel polimer elektrolitlerin lineer tarama voltammetresi (LSV) eğrileri.

Hazırlanan PEO esaslı jel polimer elektrolit sistemlerinin elektrokimyasal kararlılığı, lineer tarama voltammetrisi (LSV) ile değerlendirilmiştir. Ölçümler, pasif hücre konfigürasyonunda, 1 mV/s tarama hızı ve 0–6 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.6’da sunulan LSV eğrileri, her bir sistemin oksidatif stabilite sınırlarını ortaya koymakta ve voltaj pencereleri arasındaki farkları göstermektedir.

Oksidatif ayrışma potansiyelleri sırasıyla; PEO-STD sisteminde 5.00 V, PEO-STD-SN sisteminde 4.73 V, PEO-S-DIOX sisteminde 4.59 V ve PEO-S-ACN sisteminde 3.48 V olarak belirlenmiştir. Bu sıralama, çözücü kombinasyonlarının ve katkıların sistemin elektrokimyasal dayanımı üzerindeki doğrudan etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

En yüksek elektrokimyasal kararlılık penceresi, LiTFSI + TEGDME + DIOX içeren PEO-STD sisteminde elde edilmiştir. Bu yapı, çözücülerin sinerjik etkisiyle hem segmental zincir hareketliliğini artırmakta hem de polimer-iyon koordinasyonunu stabilize etmektedir. Literatürde, DIOX ve TEGDME gibi eter bazlı çözücülerin birlikte kullanımı ile oksidatif kararlılığın genişletilebildiği ve PEO'nun amorf karakterinin güçlendiği gösterilmiştir [88].

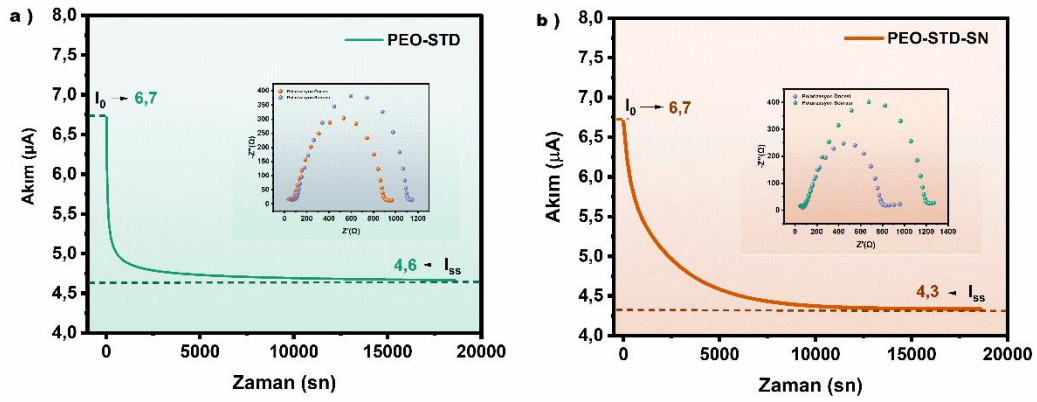
SN katkısı ilave edilen PEO-STD-SN sisteminde ise 4.73 V gibi yüksek bir ayrışma potansiyeli ölçülmüş olup, SN'nin Li^+ iyonlarıyla koordinatif etkileşim kurarak sistemin elektrokimyasal bütünlüğünü desteklediği düşünülmektedir. Bununla birlikte, SN katkısının belirli iyonik etkileşimleri yoğunlaştırarak polarizasyon artışına neden olabileceği ve kararlılığı sınırlı düzeyde geriye çekebileceği göz önünde bulundurulmalıdır [108-111].

PEO-S-DIOX örneğinde bozulma 4.59 V'da başlamış ve bu değer DIOX'un tek başına kullanıldığı bir sistem için oldukça başarılı bir kararlılık sınırı olarak değerlendirilmiştir. DIOX'un PEO ile yüksek çözünürlükte fiziksel etkileşim kurması ve zincir esnekliğini artırması, bu sonucu destekleyen temel faktörlerdendir.

Buna karşılık, PEO-S-ACN sisteminde elektrokimyasal bozulma 3.48 V'da başlamış olup, bu değer test edilen tüm örnekler arasında en düşük kararlılık penceresini göstermektedir. ACN'nin düşük moleküler ağırlıklı ve uçucu bir çözücü olması nedeniyle Li^+ iyonlarının koordinasyonunu yeterince stabilize edememesi, bu erken bozulmaya neden olmuştur. Ayrıca, literatürde ACN içeren sistemlerde voltaj penceresinin genellikle 3.5–3.8 V ile sınırlı kaldığı bildirilmiştir [88, 108, 109, 111].

Sonuç olarak, LSV analizi ile elde edilen veriler, PEO-STD sisteminin 5.00 V gibi geniş bir voltaj penceresi ile en yüksek elektrokimyasal stabiliteyi sunduğunu, SN katkısının bu yapıya destek sağladığını, DIOX'un tek başına da iyi bir kararlılık sağladığını, ancak ACN'nin bu açıdan yetersiz kaldığını göstermektedir. Elektrolit

kararlılığı, yalnızca polimer matrisiyle değil, aynı zamanda çözücü sistemlerinin koordinasyon yapısı, iyon çözünürlüğü ve etkileşim enerjileriyle yakından ilişkilidir.



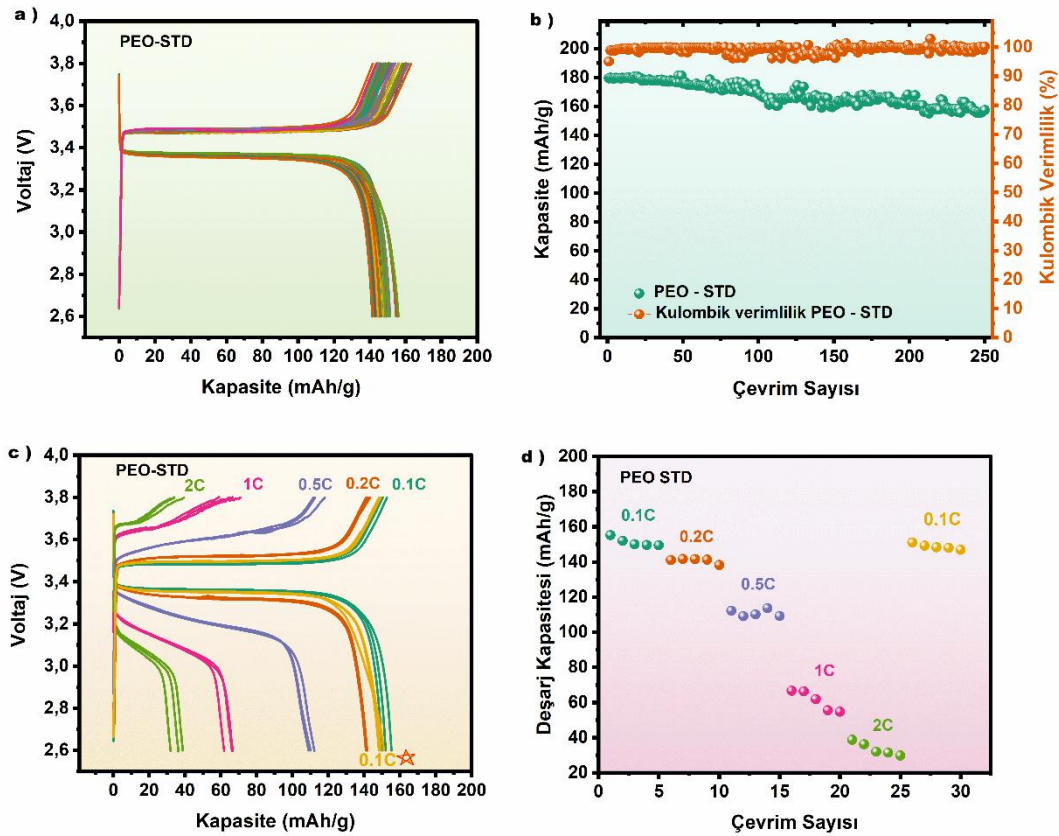
Şekil 6.7. a) PEO-STD, b) PEO-STD-SN GPE’lerin DC polarizasyon analizi

Şekil 6.7’de, PEO-STD ve PEO-STD-SN jel polimer elektrolitlerinin Li|GPE|Li simetrik hücre yapısı altında 10 mV’luk sabit polarizasyon voltajı uygulanarak gerçekleştirilen konoamperometri sonuçları sunulmaktadır. Bu analiz, sistemlerdeki lityum iyonlarının taşınım etkinliğini değerlendirmek ve iyonik iletimin ne ölçüde Li^+ iyonlarına ait olduğunu belirlemek amacıyla uygulanmıştır.

Her iki grafikte yer alan küçük kutucuklarda sunulan EIS (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) eğrileri ise polarizasyon öncesi ve sonrası hücre içi arayüz dirençlerini göstermektedir. Bu dirençler (R_0 ve R_{ss}) ile birlikte elde edilen I_0 ve I_{ss} değerleri, Vincent-Evans yaklaşımı kullanılarak lityum iyon aktarım sayısının (t_{Li}^+) hesaplanmasında kullanılır. Aktarım sayısı, Li^+ iyonlarının toplam iyon iletkenliğine katkısını gösteren kritik bir parametredir.

Grafiklerde her iki elektrolit sistemi için başlangıç akımı (I_0) ve zamanla ulaşılan kararlı durum akımı (I_{ss}) açıkça tanımlanmıştır. Başlangıç akımları benzer olan sistemlerde kararlı durum akımı, PEO-STD için 4.6 μA ve PEO-STD-SN için 4.3 μA olarak ölçülmüş; buna karşılık gelen lityum transfer sayısı (t^+) değerleri sırasıyla 0.57 ve 0.65 olarak hesaplanmıştır. LiTFSI tuzunun içeriğindeki TFSI⁻ anyonu, yüksek moleküler hacme ve delokalize yüke sahip olması nedeniyle mobilitesi düşük ve lityum iyonu ile zayıf etkileşimlidir; bu da lityum iyonunun taşınım katkısını artıran önemli bir faktördür [112, 113]. PEO-STD-SN sisteminde bu etkiye ek olarak SN katkısı, sistemin amorf karakterini güçlendirip segmental hareketliliği artırarak Li^+ taşınımını daha da selektif hale getirmiştir. Ayrıca SN’nin yüksek dielektrik ortam

sağlaması, Li^+ -TFSI $^-$ iyon çiftlerinin ayrışmasını kolaylaştırarak daha fazla serbest Li^+ iyonunun taşınımına katılmasını mümkün kılmaktadır [114]. Buyting ve Schönhoff'un (2025) öne sürdüğü gibi, yüksek t^+ değerleri yalnızca düşük anyon hareketliliğiyle değil, aynı zamanda elektrolit bileşenleri arasındaki hacimsel akı kuplajıyla da açıklanabilir [112]. Bu bağlamda, SN katkısı Li^+ 'un net sürüklenmesini artırarak DC polarizasyon eğrisinde daha belirgin bir kararlı akım oluşturmuştur. Zhao ve arkadaşlarının (2021) vurguladığı gibi, SN katkısı aynı zamanda yapının iyonik homojenliğini iyileştirerek polarizasyon sonrası gözlemlenen iç direnç düşüşüne de katkı sağlamaktadır [113, 115]. Sonuç olarak, hem LiTFSI'nin büyük ve zayıf etkileşimli anyonu hem de SN katkısının birbirini tamamlayıcı etkisiyle PEO-STD-SN sisteminde daha yüksek ve tercih edilen bir Li^+ taşınım performansı elde edilmiştir.



Şekil 6.8. PEO-STD jel polimer elektrolit kullanılarak hazırlanmış Li|GPE|LFP yarım hücresine ait galvanostatik şarj-deşarj verileri. (a) 0.1C hızında 50 çevrim boyunca elde edilen voltaj-kapasite eğrileri, (b) 250 çevrimlik özgül kapasite ve kulombik verimlilik değerleri, (c-d) farklı C-rate değerlerinde gerçekleştirilen performans testi.

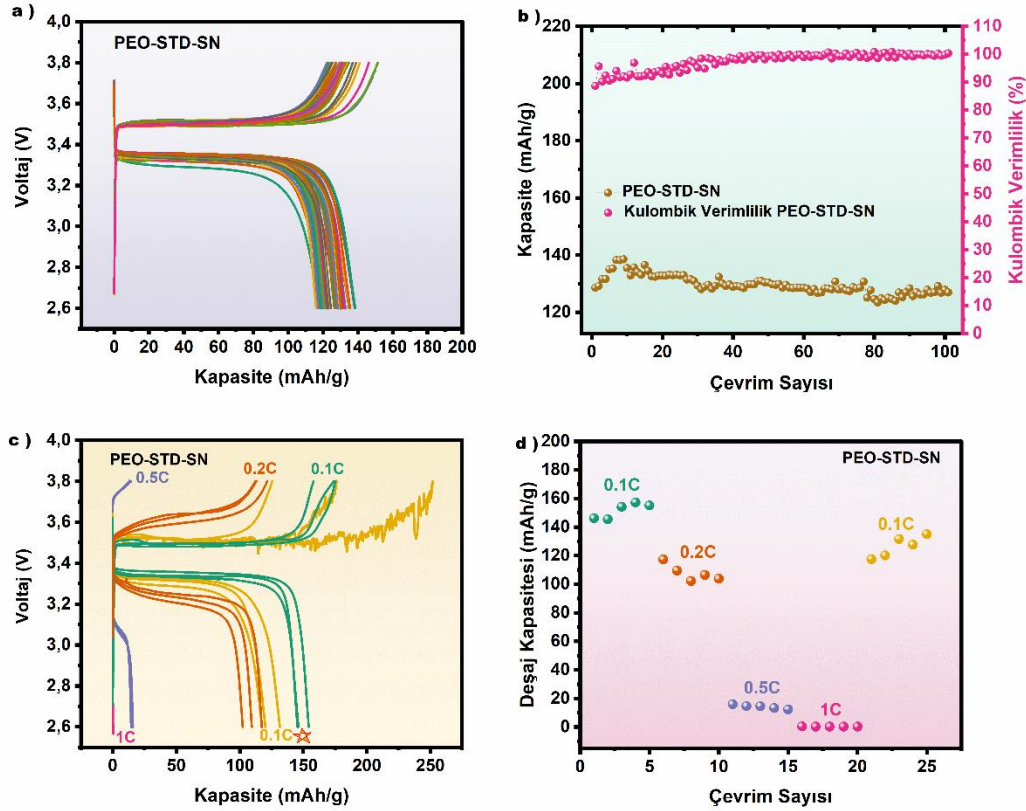
Şekil 6.8'te sunulan galvanostatik şarj-deşarj testleri, PEO-STD sistemine sahip jel polimer elektrolitin LFP (LiFePO_4) katot ile hücre performansını ortaya koymak

amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu sistemin tercih edilmesindeki temel nedenler arasında, daha önce elde edilen EIS ve LSV verilerine göre en yüksek iyonik iletkenlik ($7.69 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ve en geniş elektrokimyasal kararlılık penceresinin (5.00 V) sağlanmış olması yer almaktadır. Ayrıca, TEGDME ve DIOX çözücülerinin birlikte kullanımı sayesinde hem iyi bir iyon taşıma ortamı sağlanmış, hem de DIOX'un düşük uçuculuğu nedeniyle serigrafi baskıda hızlı kuruma kaynaklı mesh tıkanmasının önüne geçilmiştir.

Şekil 6.8(a)'da gösterilen ilk 50 çevrime ait voltaj-profil, karakteristik plato davranışının net biçimde korunduğunu ve elektrolit-katot arayüzünde stabil bir iyon iletimi sağlandığını göstermektedir. Bu sistemde 3.4–3.6 V aralığında gözlenen düzgün şarj-deşarj platoları, LFP katot yapısıyla uyumlu olarak, ara yüzeyde düşük kutuplaşma ve homojen iyon difüzyonuna işaret etmektedir. Şekil 6.8(b)'de ise 250 çevrim boyunca takip edilen kulombik verimlilik yaklaşık %99'un üzerinde sabit kalmıştır; bu da elektrolitin kararlı bir şarj-deşarj döngü performansı sunduğunu kanıtlamaktadır. Kapasitede zamanla meydana gelen hafif azalma, muhtemelen arayüz dirençlerinde kademeli bir artışa bağlıdır ve bu, tipik jel elektrolit davranışıyla uyumludur.

C-rate performansını değerlendiren Şekil 6.8(c–d) verilerine göre, sistem düşük hızlarda (0.1C ve 0.2C) yüksek kapasite (~160–170 mAh/g) değerleri sergilemiş; hız arttıkça kapasite düşüşü gözlenmiştir. Bu düşüş, özellikle 1C ve 2C oranlarında daha belirgin hâle gelmiştir. Bu durum, iyonik iletkenliğin artırılmış olmasına rağmen, yüksek akım yoğunluklarında sınırlı iyon geçişi nedeniyle elektrolit-katot arayüzünde difüzyon kontrollü bir darboğaz oluştuğunu düşündürmektedir. Benzer bulgular, ve gibi çalışmalarda da bildirilmiş, segmental hareketliliği optimize edilmiş sistemlerin dahi yüksek C-rate altında kapasite düşüşüne maruz kalabileceği vurgulanmıştır [104, 111].

Genel olarak, PEO-STD elektroliti LFP katot ile birlikte test edildiğinde, düşük ve orta C-rate değerlerinde yüksek kapasite ve uzun çevrim ömrü sağlamış, yüksek C-rate altında ise sınırlandırılmış difüzyon hızı nedeniyle belirli performans kayıpları gözlenmiştir. Bununla birlikte, reolojik olarak serigrafiye uyumlu olması ve yüksek kararlılık penceresi ile bu sistem, katı hal pil uygulamaları için umut vadeden bir jel polimer elektrolit çözümü olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 6.9. PEO-STD-SN jel polimer elektrolit ile hazırlanmış Li|GPE|LFP yarım hücresine ait galvanostatik şarj–deşarj verileri. (a) 0.1C’de 50 çevrimlik voltaj–kapasite eğrileri, (b) 100 çevrimlik özgül kapasite ve kulombik verimlilik değerleri, (c–d) farklı C-rate koşullarındaki hücre davranışları.

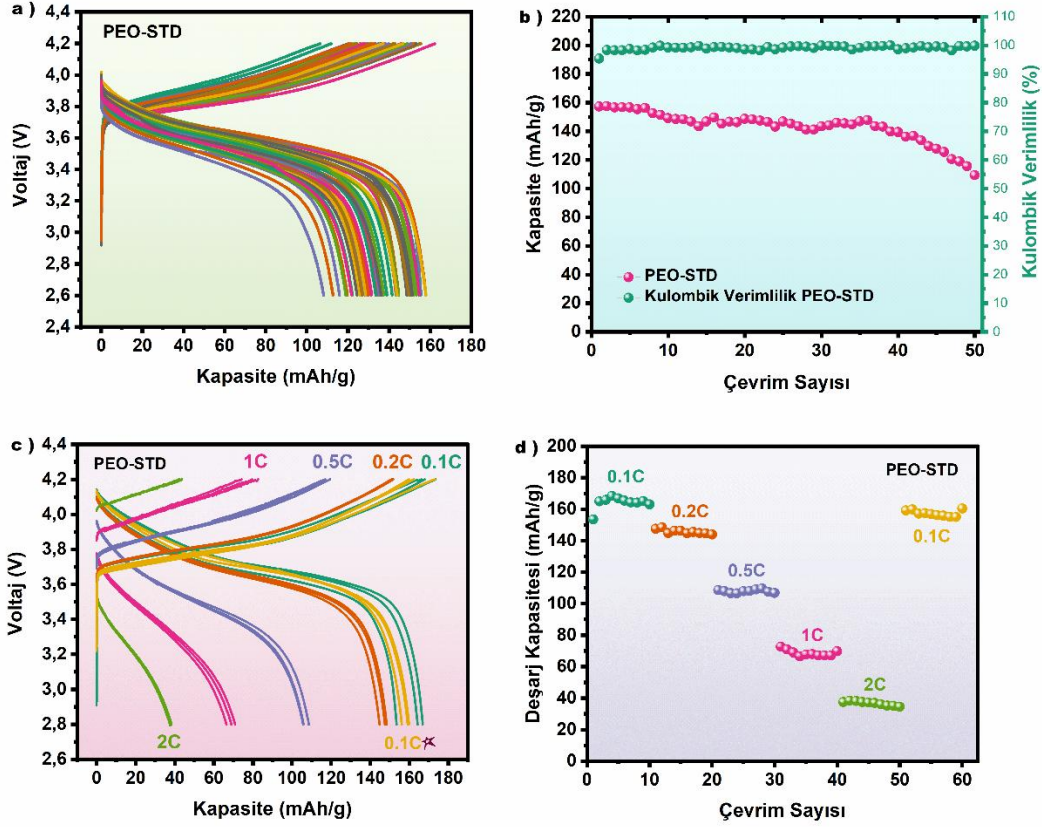
Şekil 6.9’da sunulan veriler, PEO-STD-SN sistemine ait jel polimer elektrolitin, LFP katodu ve lityum metal anodu ile oluşturulan yarım hücre konfigürasyonundaki galvanostatik şarj–deşarj performansını göstermektedir. Bu elektrolit sistemi, daha önce LSV ve EIS analizlerinde sergilediği yüksek voltaj kararlılığı (4.73 V) ve tatmin edici iyonik iletkenlik ($5.55 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) nedeniyle detaylı çevrim ve C-rate testlerine dahil edilmiştir.

Şekil 6.9 (a)’da gösterilen 0.1C akım yoğunluğunda 50 çevrimlik voltaj–kapasite eğrileri, düşük kutuplaşma ve iyi tanımlanmış şarj–deşarj platoları ile stabil bir döngü davranışı sergilemektedir. Bu, SN katkısının polimer zinciri ile etkileşerek iyon hareketini desteklediğini ve elektrot–elektrolit arayüzünü başlangıçta stabilize ettiğini göstermektedir. Şekil 6.9 (b)’de yer alan uzun çevrim verileri incelendiğinde, 100 çevrim boyunca kulombik verimliliğin %99 üzerinde seyrettiği, ancak kapasitede kademeli bir azalma eğilimi olduğu görülmektedir. Bu durum, SN katkısının iyon mobilitesine katkı sağlamakla birlikte, yapısal olarak zamanla kısmi kararsızlık

yaratabileceğini düşündürmektedir. Bu etki, özellikle LFP katodu ile tekrarlı döngülerde lityum difüzyonunda yavaşlama ve polimer–elektrot arayüzünde yük birikmesi gibi nedenlerle açıklanabilir.

C-rate performansının değerlendirildiği Şekil 6.9 (c–d)’de ise 0.1C–1C arasında farklı akım hızlarında elde edilen kapasite değerleri karşılaştırılmıştır. Düşük hızlarda sistem yüksek kapasite (~160 - 170 mAh/g) gösterirken, 0.5C ve 1C gibi daha yüksek hızlarda belirgin bir kapasite düşüşü izlenmiştir. Bu eğilim, PEO tabanlı sistemlerin segmental taşıma mekanizması ile uyumlu olup, yüksek C-rate altında iyon hareketinin sınırlandığını göstermektedir. Bununla birlikte dikkat çekici bir bulgu, yeniden 0.1C hızına döndüğünde (yıldız işaretli eğrilerde) sistemin önceki kapasite değerini tam olarak geri kazanamamasıdır. Bu durum, yüksek hız altındaki lityum iyonu birikimi, zincirlerin yerel deformasyonu veya arayüzde kalıcı bozulmalar gibi nedenlerle açıklanabilir. Literatürde bu tür geri kazanım kayıpları, jel yapının elastik sınırlarını zorlayan C-rate geçişleri ile ilişkilendirilmiştir [104, 111].

Bu bulgular, PEO-STD-SN sisteminin özellikle düşük–orta hızlardaki döngülerde stabil kapasite sunma potansiyeline sahip olduğunu, ancak yüksek akım koşullarına karşı sınırlı mekanik geri kazanım sergilediğini ortaya koymaktadır. Serigrafi baskıya uygunluğu, düşük uçuculuklu çözücülerle desteklenmiş olsa da SN katkısının uzun döngü ve yüksek hız altında yeniden yapı kazanımını kısmen sınırladığı anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bu sistemin ileri uygulamalarda katkı optimizasyonu ve arayüz modifikasyonları ile iyileştirilmesi gerektiği düşünülmektedir.



Şekil 6.10. PEO-STD jel polimer elektrolit ile oluşturulmuş Li|GPE|NMC yarım hücresine ait galvanostatik şarj–deşarj verileri. (a) 0.1C akım hızında 50 çevrimlik voltaj–kapasite eğrileri, (b) kapasite ve kulombik verimlilik verileri, (c–d) artan C-rate değerlerine karşılık sistemin performansı

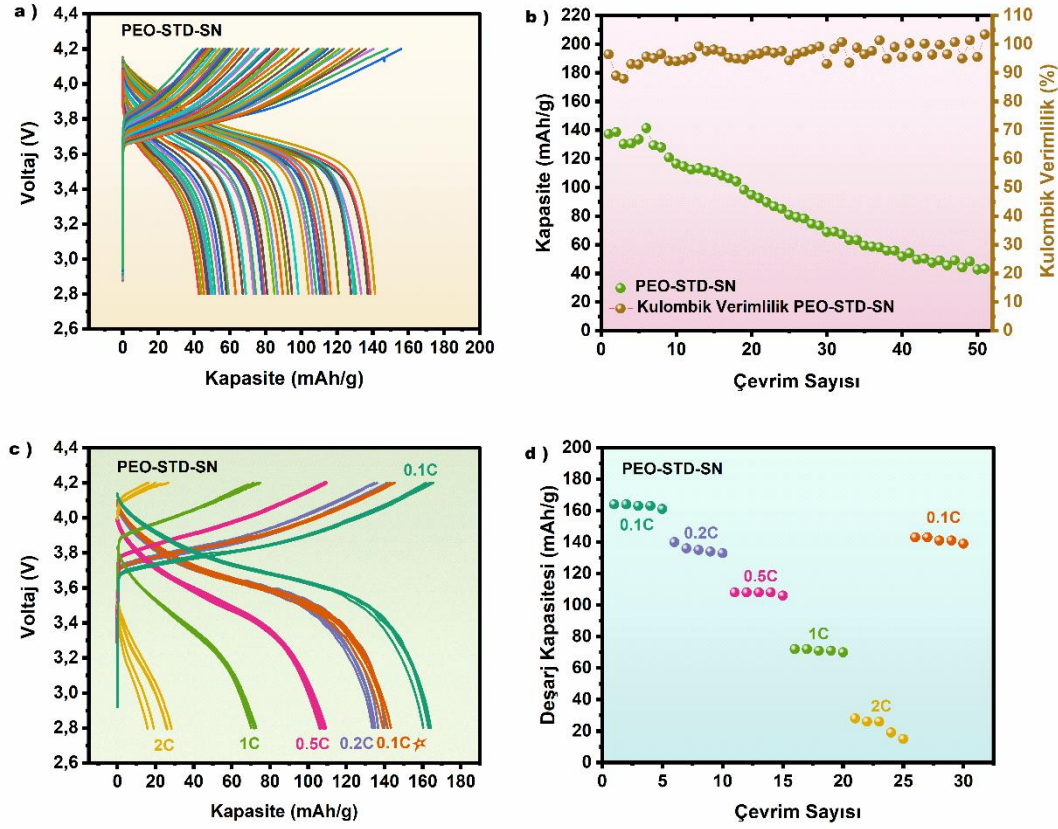
Şekil 6.10’da gösterilen veriler, PEO-STD jel polimer elektrolitinin, NMC ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) katot ve lityum metal anot ile oluşturulan yarım hücre yapısında gerçekleştirilmiş galvanostatik performansını ortaya koymaktadır. Bu test, PEO-STD sisteminin yüksek voltaj çalışan NMC gibi aktif katot malzemeleriyle olan uyumunu değerlendirmek ve voltaj penceresinin pratik uygulamalardaki karşılığını göstermek amacıyla yapılmıştır.

Şekil 6.10(a)’da verilen 0.1C akım hızındaki ilk 50 çevrimlik voltaj–kapasite eğrileri, NMC karakteristiğine uygun olarak 3.6–4.2 V aralığında tipik bir voltaj profili sergilemiş ve sistemin kararlı bir elektrot–elektrolit etkileşimi sunduğu gözlemlenmiştir. Bu eğrilerin düzgün yapısı, elektrolitin yüksek voltaj aralığında da oksidatif stabilitesini koruduğunu ve düşük kutuplaşma ile çalışabildiğini göstermektedir. Bu gözlem, LSV analizinde PEO-STD elektrolitinin 5.0 V civarında oksidatif bozulmaya uğradığını göstermesiyle tutarlıdır.

Şekil 6.10(b)'de sunulan çevrim ömrü verilerine göre, yaklaşık 50 çevrim boyunca spesifik kapasite değerleri stabil kalmakta ve kulombik verimlilik %98–99 aralığında seyretmektedir. Bu, NMC gibi yüksek voltajlı aktif malzeme ile bile PEO-STD sisteminin stabil bir çevrim profili sunduğunu ve oksidatif bozulmanın hücre performansını sınırlamadığını göstermektedir. Bu tür performans, TEGDME ve DIOX çözücülerinin birlikte sağladığı yüksek segmental zincir hareketliliği ve iyon çözünürlüğü ile doğrudan ilişkilendirilebilir.

C-rate testlerine ait Şekil 6.10(c–d)'de, 0.1C'den 2C'ye kadar değişen akım hızlarında elde edilen voltaj–kapasite ve kapasite–çevrim profilleri sunulmuştur. Düşük C-rate'lerde sistem yüksek kapasite (~160 - 170 mAh/g) gösterirken, akım hızı arttıkça kapasite azalımı belirginleşmiştir. Bu durum, PEO'nun segmental hareketli taşıma mekanizması ile uyumludur; iyonların taşıma süreci zincir hareketliliğine bağlı olduğu için hızlı döngü koşullarında taşınım hızı yetersiz kalabilir. Özellikle 2C altında kapasite %40–50 seviyesine kadar düşmüştür. Buna rağmen, 0.1C'ye geri döndüğünde kapasite belirgin oranda toparlanmış ve voltaj profili neredeyse başlangıçtaki formunu yeniden kazanmıştır. Bu geri kazanım, sistemin reolojik ve elektro-kimyasal olarak elastik bir yapıya sahip olduğunu göstermekte; önceki viskozite ve 3ITT test sonuçlarıyla tutarlı bir şekilde PEO-STD sisteminin baskıya ve döngüsel yüklemeye uygun olduğunu desteklemektedir.

Sonuç olarak, PEO-STD sistemi yüksek voltajlı katot malzemesi olan NMC ile çalıştırıldığında, hem düşük akım hızlarında yüksek kapasite sunmuş, hem de voltaj penceresinin üst sınırına yaklaşmasına rağmen elektrokimyasal olarak kararlı bir davranış sergilemiştir. Bu yapı, sadece lityum demir fosfat gibi orta voltajlı katotlarla değil, aynı zamanda NMC gibi yüksek voltajlı sistemlerle de uyumlu çalışabilen bir jel elektrolit çözümü olarak değerlendirilebilir.



Şekil 6.11. PEO-STD-SN jel polimer elektrolit ile hazırlanmış Li|GPE|NMC yarım hücresine ait galvanostatik şarj-deşarj verileri. (a) 0.1C hızında 50 çevrim boyunca voltaj-kapasite davranışı, (b) özgül kapasite ve kulombik verimlilik değişimleri, (c-d) farklı C-rate değerlerine göre hücre performansı.

Şekil 6.11’de sunulan veriler, PEO-STD-SN sistemine sahip jel polimer elektrolitin NMC katot ve lityum metal anot içeren yarım hücre konfigürasyonunda, galvanostatik koşullar altında sergilediği elektro-kimyasal performansı göstermektedir. EIS ölçümleriyle belirlenen yüksek iyonik iletkenliği ($1.10 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ve LSV analizinde ölçülen 4.73 V’luk geniş kararlılık penceresi sayesinde bu sistem, özellikle yüksek voltaj çalışan NMC elektrotu ile uyumluluğu değerlendirmek amacıyla teste dahil edilmiştir.

Şekil 6.11(a)’da yer alan voltaj-kapasite eğrileri, 0.1C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 50 çevrim boyunca, ilk etapta oldukça düzgün plato profilleri göstermiştir. Bu durum, elektrolit-elektrot arayüzünde başlangıçta iyi bir iyon taşınımı ve düşük kutuplaşma sağlandığını göstermektedir. Ancak çevrim sayısı arttıkça, kapasitenin kademeli olarak azaldığı ve voltaj eğrilerinde belirgin bir düşüş eğilimi ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu performans kaybı, sistemin iyonik taşıma

kapasitesinden çok, muhtemelen NMC yüzeyinde gelişen arayüz reaksiyonları veya SN katkısının yüksek voltaj altında oluşturduğu çevresel ortamla ilişkilidir. Şekil 6.11(b)'de gösterilen döngü verileri, %98'in üzerinde sabit kalan kulombik verimliliğe rağmen, özgül kapasitedeki azalmayı doğrulamaktadır.

Şekil 6.11(c-d)'de sunulan farklı C-rate testleri de bu yorumu desteklemektedir. 0.1C ve 0.2C hızlarında sistem iyi kapasite değerleri sergilemiş olsa da, 0.5C ve özellikle 1C–2C aralığında belirgin kapasite kayıpları gözlenmiştir. Yüksek akım hızlarında düşen performansın, PEO'nun segmental taşıma mekanizmasına bağlı olarak iyon difüzyonunun sınırlandığı koşullarda ortaya çıktığı düşünülmektedir. Ayrıca, test sonunda yeniden 0.1C hızına dönüldüğünde beklenen kapasite geri kazanımı tam anlamıyla sağlanamamıştır. Bu geri kazanım yetersizliği, yüksek akım koşullarında SN katkısının neden olabileceği yapısal bozulma, lityum birikimi veya arayüz dengesizliği ile açıklanabilir. Literatürde benzer SN katkılı sistemlerde, yüksek C-rate altında kalıcı deformasyonların elektrot–elektrolit etkileşimlerini zayıflattığı bildirilmiştir.

Bu veriler, PEO-STD-SN sisteminin düşük akım hızlarında yüksek iletkenlikten kaynaklı verimli çalıştığını, ancak özellikle NMC gibi yüksek voltaj aralığına sahip katotlarla uzun süreli döngüler ve hızlı şarj-deşarj koşullarında kararlılığının sınırlanabileceğini göstermektedir. Bu nedenle SN katkısının sunduğu iyon çözünürlüğü avantajı, özellikle düşük–orta hızda çalışan sistemlerde olumlu bir katkı sağlarken, arayüz kararlılığı gerektiren uygulamalarda dikkatle optimize edilmelidir.



7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında, lityum iyon piller için kullanılan polietilen oksit (PEO) esaslı jel polimer elektrolit sistemlerinin yapısal, reolojik ve elektrokimyasal performansları, farklı çözücü (ACN, DIOX, TEGDME) tuz (LiTFSI) ve katkı (SN) kombinasyonları ile detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Elde edilen bulgular, çözücü–tuz–polimer etkileşimlerinin, sistemin kristalinlik derecesinden iyonik iletkenliğine kadar pek çok kritik parametre üzerinde doğrudan belirleyici olduğunu ortaya koymuştur.

XRD analizleri, DIOX içeren sistemlerin kristalin yapı üzerinde en büyük bastırıcı etkiyi yarattığını, böylece amorf faz oluşumunu maksimize ettiğini göstermiştir. Özellikle PEO-S-DIOX örneğinde keskin piklerin kaybolması, segmental zincir hareketliliğinin artışı açısından olumlu bir yapı sergilemiştir. Bu durum, FTIR ve Raman spektroskopisi ile desteklenmiş; LiTFSI ve SN katkılarının C–O–C gerilme modlarında gözlenen kaymalar ve bant genişlemeleri, iyon–polimer etkileşiminin güçlendiğini ve kristallığın azaldığını göstermiştir. SN katkısının nitril grubu ile Li⁺ iyonları arasında koordinasyon oluşturarak iletken ortamı zenginleştirdiği, ancak yapısal stabiliteyi sınırlı ölçüde zorladığı gözlemlenmiştir.

Reolojik analizlerde, tüm sistemlerin kesme incelmesi karakter sergilediği ve bu yönüyle serigrafi gibi zamana bağlı kesme kuvveti gerektiren uygulamalara uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. DIOX ve TEGDME katkılı sistemler, düşük kesme hızlarında yüksek viskozite ve yüksek kesme sonrası hızlı yapısal toparlanma ile öne çıkmıştır. Bu özellik, mürekkep homojenliğinin korunması, film sürekliliğinin sağlanması ve baskı kalitesinin artırılması açısından kritik öneme sahiptir. Ayrıca, sentezlenen jel polimer elektrolitlerin serigrafi yöntemiyle yüzeylere başarılı bir şekilde uygulanabildiği, böylece lityum iyon piller için yazdırılabilir ve işlenebilir nitelikte bir elektrolit sistemi elde edildiği gösterilmiştir. Bu durum, çalışmanın hedeflediği fonksiyonel ve üretime uygun jel elektrolit tasarımının gerçekleştirilebildiğini ortaya koymakta, gelecekte baskı tabanlı katı hal batarya üretimi için önemli bir adım teşkil etmektedir.

Sentezlenen elektrolitlerin, serigrafi ile yazdırılıp, lityum iyon hücre içerisinde gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyonları kapsamında yapılan EIS ölçümleri, PEO-STD sisteminin (LiTFSI + TEGDME + DIOX) en düşük omik direnç ve en yüksek iyonik iletkenlik ($1.55 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) değerine sahip olduğunu ortaya koymuştur. SN katkısı bu değeri ılımlı şekilde sınırlasa da ($1.11 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), Li^+ taşıyıcılığı açısından önemli bir iyileşme sağlamıştır. LSV analizleri, aynı sistemin 5.00 V seviyesinde yüksek elektrokimyasal kararlılık penceresi sunduğunu doğrulamış; bu da yüksek voltajlı elektrot malzemeleriyle uyum potansiyelini kanıtlamıştır.

Kronoamperometri sonuçları ve aktarma sayısı (t_{Li^+}) hesaplamaları, SN katkısının Li^+ iyonlarının taşınımına pozitif katkı sağladığını, t_{Li^+} değerini PEO-STD sistemine kıyasla artırarak ($0.57 \rightarrow 0.65$) iyonik taşınımın daha sürdürülebilir hâle geldiğini göstermiştir. Bu bulgular, sadece iyon çözünürlüğü değil, aynı zamanda iyon-seçiciliği ve taşıma dengesi açısından da SN katkısının sistem performansına etkisini vurgulamaktadır.

Galvanostatik şarj-deşarj testleri kapsamında, LFP katot ile oluşturulan yarım hücrelerde PEO-STD sistemi, düşük ve orta C-rate değerlerinde ($\sim 0.1\text{--}0.2\text{C}$) yüksek kapasite ($\sim 160\text{--}170 \text{ mAh/g}$) ve %99'un üzerinde kulombik verimlilik göstermiştir. Yüksek akım hızlarında ise sınırlı difüzyon hızı nedeniyle kapasite düşüşü gözlenmiştir. SN katkılı PEO-STD-SN sistemi, benzer şekilde düşük hızlarda yüksek kapasite sunmuş, ancak uzun çevrimlerde ve yüksek C-rate koşullarında yapısal geri kazanım kapasitesinde azalma göstermiştir.

NMC katot ile yapılan testlerde, PEO-STD sistemi yüksek voltaj aralığında da ($\sim 3.6\text{--}4.2 \text{ V}$) stabil çevrim ve düşük kutuplaşma ile başarılı bir performans sergilemiştir. Buna karşın, SN katkılı PEO-STD-SN sistemi, yüksek voltaj koşullarında kapasite düşüşüne ve sınırlı geri kazanıma uğramış, bu da SN'nin yüksek voltajlı sistemlerde dikkatle optimize edilmesi gerektiğini göstermiştir.

Tüm bu bulgular ışığında, bu tez kapsamında geliştirilen PEO esaslı jel polimer elektrolit sistemleri, hem yapısal hem reolojik hem de elektrokimyasal özellikleri bakımından ileri düzeyde performans sergilemiş ve baskı tabanlı enerji depolama teknolojileri açısından büyük bir potansiyel ortaya koymuştur. Literatürde yer alan benzer çalışmalara kıyasla, özellikle DIOX ve TEGDME çözücü kombinasyonlarının

sağladığı yüksek segmental zincir hareketliliği, SN katkısının iyonik taşınım üzerindeki olumlu etkisi ve sistemlerin 5.00 V seviyelerine kadar ulaşan elektrokimyasal kararlılıkları, bu çalışmayı özgün ve yenilikçi kılmaktadır. Ayrıca, bu elektrolitlerin serigrafi ile başarıyla uygulanabilmesi, endüstriyel ölçekte üretilebilirlik açısından da önemli bir avantaj sunmaktadır. Böylece, bu tez çalışması ile, hem yazdırılabilir hem de yüksek performanslı jel polimer elektrolitlerin geliştirilmesinde önemli bir ilerleme kaydedilmiş ve bu sistemlerin gelecekteki katı hal lityum iyon pillerde uygulanabilirliği net bir şekilde ortaya konmuştur.

Çözücü Sistemlerinin Genişletilmesi: DIOX ve TEGDME'nin sağladığı amorf yapı avantajı dikkate alındığında, benzer polariteye ve düşük uçuculuğa sahip alternatif çözücülerin (örneğin sulfolan, GBL, DEC) test edilmesi önerilmektedir. Bu tür çözücülerin PEO matrisi ile etkileşim mekanizmaları araştırılarak hem segmental hareketliliği artıracak hem de baskı sonrası film morfolojisini iyileştirecek yeni kombinasyonlar geliştirilebilir.

Katkı Maddesi ve Tuz Konsantrasyonu Optimizasyonu: SN katkısı ve LiTFSI tuzunun farklı mol oranlarında sistem üzerindeki etkilerinin detaylı olarak incelenmesi gereklidir. Özellikle SN'nin yüksek dielektrik sabiti sayesinde iyon ayrışmasını artırdığı bilinmektedir, ancak katkı miktarının artırılması ile yapısal stabilite arasındaki hassas dengenin daha sistematik bir şekilde belirlenmesi tavsiye edilmektedir. Ayrıca, lityum bis(fluorosülfonil)imid (LiFSI) gibi alternatif tuzlar ile karşılaştırmalı çalışmalar yapılması, iyonik iletkenlik ve elektrokimyasal pencere açısından yeni perspektifler sunabilir.

Serigrafi Uygulama Parametrelerinin İyileştirilmesi: Geliştirilen elektrolitlerin yazdırılabilirlik özellikleri başarılı olmakla birlikte, baskı parametreleri (mesh tipi, baskı hızı, kurutma sıcaklığı) ve altlık türlerinin (PET, Al folyo, cam, seramik) etkisi optimize edilerek endüstriyel ölçeklemede daha kararlı ve homojen film oluşumu sağlanabilir. Bu bağlamda elektrolit viskozitesi ile baskı kalitesi arasındaki ilişkiler de detaylı biçimde ele alınmalıdır.

Yüksek Voltajlı Sistemler İçin Arayüz Mühendisliği: SN katkılı sistemlerin yüksek voltajlı elektrotlarla (örneğin NMC, LNMO) kullanımında gözlenen kapasite düşüşleri ve yapısal dengesizlikler, katot yüzey modifikasyonu (örneğin Al_2O_3 veya Li_3PO_4 kaplamaları) veya elektrolit ile katot arasına geçirgen tampon tabakaların

yerleştirilmesiyle giderilebilir. Bu sayede ara yüzeyde iyon gradyanı dengelenebilir ve elektrolit bozunumu azaltılabilir.

Performans Sürekliliği ve Mekanik Stabilitenin Artırılması: Jel yapının zamanla gösterdiği kapasite azalmalarını azaltmak için, PEO bazlı yapıya hibrit esnek polimerler (örneğin PVDF-HFP, TPU) veya fiziksel/kimyasal çapraz bağlayıcılar (glutaraldehit, borat esterleri vb.) entegre edilebilir. Bu yaklaşım, elektrolitin hem çevrim ömrünü hem de mekanik dayanımını artırma potansiyeline sahiptir.

İleri Seviye Karakterizasyon Tekniklerinin Entegrasyonu: Geliştirilen sistemlerin daha derinlemesine anlaşılması ve bilime katkı sağlaması amacıyla, bazı gelişmiş analiz yöntemlerinin kullanılması büyük fayda sağlayacaktır:

NMR Spektroskopisi: Li^+ iyonlarının çözünme ve taşıma ortamlarındaki dinamik davranışlarını ve iyon-polimer etkileşimlerini atomik düzeyde ortaya koyabilir.

AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopu): Serigrafi sonrası yüzey pürüzlülüğü, film homojenliği ve baskı sonrası solvent dağılımı gözlemlenebilir.

ToF-SIMS: Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde iyonik birikim ve faz ayrışmalarının derinlik profili analiz edilebilir.

In-situ/Operando Raman veya FTIR: Şarj-deşarj sırasında polimer yapısındaki yapısal değişimlerin gerçek zamanlı olarak izlenmesi sağlanabilir.

DFT Hesaplamaları ve Moleküler Dinamik Simülasyonlar: Polimer-çözücü-tuz-katkı kombinasyonlarının termodinamik kararlılığı ve taşıma mekanizmaları atomik ölçekte modellenebilir.

Bu analizlerin gerçekleştirilmesi, sistemlerin temel taşıma mekanizmalarının anlaşılmasına katkı sağlarken, elde edilen elektrolitlerin bilimsel literatürdeki konumunu güçlendirecektir.

KAYNAKLAR

- [1] M. Tokur, “Çok bileşenli hibrit nanomimarlı silisyum/grafen/karbon nanofiber negatif elektrotların geliştirilmesi Doktora Tezi,” 2019.
- [2] C. M. Costa, R. S. Pinto, J. P. Serra, J. C. Barbosa, R. Gonçalves, and S. Lanceros-Méndez, “Next generation sustainable lithium-ion batteries: Micro and nanostructured materials and processes,” Apr. 01, 2025, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cej.2025.161337.
- [3] A. Pandey, K. Rawat, P. Phogat, Shreya, R. Jha, and S. Singh, “Next-generation energy storage: A deep dive into experimental and emerging battery technologies,” Feb. 05, 2025, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jallcom.2025.178781.
- [4] T. Kim, W. Song, D. Y. Son, L. K. Ono, and Y. Qi, “Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies,” 2019, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/C8TA10513H.
- [5] Y. He *et al.*, “Recent progress in ultra-thin solid polymeric electrolytes for next-generation lithium batteries,” Mar. 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ensm.2024.103329.
- [6] J. Li *et al.*, “Development of solid polymer electrolytes for solid-state lithium battery applications,” Jul. 01, 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mtener.2024.101574.
- [7] Y. Dong, X. Qi, M. Tanaka, and H. Kawakami, “Gel polymer electrolyte membranes consisted of solvate ionic liquid and crosslinked network polymers bearing different main chains: Fabrication and lithium battery application,” *Electrochim Acta*, vol. 514, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.electacta.2025.145661.
- [8] S. Bandyopadhyay and B. Nandan, “Strategies for improving ionic conductivity and mechanical stability of solid polymer electrolytes for lithium batteries via physical and chemical interlocking,” May 01, 2025, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ensm.2025.104233.
- [9] J. Bae *et al.*, “High-performance, printable quasi-solid-state electrolytes toward all 3D direct ink writing of shape-versatile Li-ion batteries,” *Energy Storage Mater*, vol. 57, pp. 277–288, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.ensm.2023.02.016.
- [10] X. Gao, M. Zheng, X. Yang, R. Sun, J. Zhang, and X. Sun, “Emerging application of 3D-printing techniques in lithium batteries: From liquid to solid,” Oct. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.mattod.2022.07.016.
- [11] Y. Zhang *et al.*, “Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 63, pp. 498–513, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2021.08.011.

- [12] Y. Wang *et al.*, “Screen-printed water-in-salt Al ion battery for wearable electronics,” *J Energy Storage*, vol. 63, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.106983.
- [13] D. Deng, “Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges,” Sep. 01, 2015, *John Wiley and Sons Ltd.* doi: 10.1002/ese3.95.
- [14] A. Ghafari, “Current and future prospects of Li-ion batteries: A review,” *Journal of NanoScience Technology*, 2023, doi: 10.52319/j.nanoscitec.2023.21.
- [15] M. Shahjalal *et al.*, “A review on second-life of Li-ion batteries: prospects, challenges, and issues,” *Energy*, vol. 241, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2021.122881.
- [16] J. Piątek, S. Afyon, T. M. Budnyak, S. Budnyk, M. H. Sipponen, and A. Slabon, “Sustainable Li-Ion Batteries: Chemistry and Recycling,” Nov. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/aenm.202003456.
- [17] X. Lu, Y. Wang, X. Xu, B. Yan, T. Wu, and L. Lu, “Polymer-Based Solid-State Electrolytes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries – Review,” Oct. 13, 2023, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/aenm.202301746.
- [18] S. Bolloju, N. Vangapally, Y. Elias, S. Luski, N. L. Wu, and D. Aurbach, “Electrolyte additives for Li-ion batteries: classification by elements,” Jan. 01, 2025, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2024.101349.
- [19] Y. Kondo, T. Abe, and Y. Yamada, “Kinetics of Interfacial Ion Transfer in Lithium-Ion Batteries: Mechanism Understanding and Improvement Strategies,” May 25, 2022, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsami.1c21683.
- [20] Z. Chen, D. L. Danilov, R. A. Eichel, and P. H. L. Notten, “Porous Electrode Modeling and its Applications to Li-Ion Batteries,” Aug. 01, 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/aenm.202201506.
- [21] S. V. Gopinadh, P. V. R. L. Phanendra, V. Anoopkumar, B. John, and M. Td, “Progress, Challenges, and Perspectives on Alloy-Based Anode Materials for Lithium Ion Battery: A Mini-Review,” Sep. 19, 2024, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acs.energyfuels.4c03023.
- [22] S. Mahmud *et al.*, “Recent advances in lithium-ion battery materials for improved electrochemical performance: A review,” *Results in Engineering*, vol. 15, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100472.
- [23] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, “The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,” Jun. 01, 2018, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2018.03.002.
- [24] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, “30 Years of Lithium-Ion Batteries,” Aug. 16, 2018, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adma.201800561.
- [25] P. U. Nzereogu, A. D. Omah, F. I. Ezema, E. I. Iwuoha, and A. C. Nwanya, “Anode materials for lithium-ion batteries: A review,” Jun. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100233.
- [26] J. Xie, J. Yin, L. Xu, and A. Ahmed, “Nanostructured anode materials for high-performance lithium-ion batteries,” Dec. 15, 2024, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176620.

- [27] L. He *et al.*, “Research progress on high-rate graphite anode materials for lithium-ion batteries,” *J Energy Storage*, vol. 111, p. 115426, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.est.2025.115426.
- [28] Z. Zhang *et al.*, “Research progress of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries,” *RSC Adv*, vol. 15, no. 14, pp. 10731–10753, 2025, doi: 10.1039/D5RA01268F.
- [29] M. H. Hossain, M. A. Islam, M. A. Chowdhury, and N. Hossain, “Prospects and challenges of anode materials for lithium-ion batteries—A review,” *Cleaner Energy Systems*, vol. 9, p. 100145, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.cles.2024.100145.
- [30] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, “Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries,” *Inorganics (Basel)*, vol. 2, pp. 132–154, 2014, doi: 10.3390/inorganics2020132.
- [31] J. Xiang *et al.*, “Building Practical High-Voltage Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries,” Dec. 28, 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/adma.202200912.
- [32] N. Mohamed and N. K. Allam, “Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries,” Jun. 08, 2020, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d0ra03314f.
- [33] A. K. Koech, G. Mwandila, F. Mulolani, and P. Mwaanga, “Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review,” Oct. 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.sajce.2024.09.008.
- [34] C. M. Costa, Y. H. Lee, J. H. Kim, S. Y. Lee, and S. Lanceros-Méndez, “Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes,” Nov. 01, 2019, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.ensm.2019.07.024.
- [35] M. Yang and J. Hou, “Membranes in lithium ion batterie,” 2012, *MDPI AG*. doi: 10.3390/membranes2030367.
- [36] N. Lingappan, W. Lee, S. Passerini, and M. Pecht, “A comprehensive review of separator membranes in lithium-ion batteries,” Nov. 01, 2023, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.rser.2023.113726.
- [37] C. M. Costa and S. Lanceros-Mendez, “Recent advances on battery separators based on poly(vinylidene fluoride) and its copolymers for lithium-ion battery applications,” Oct. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.coelec.2021.100752.
- [38] J. Wang, Y. Liu, Q. Cai, A. Dong, D. Yang, and D. Zhao, “Hierarchically Porous Silica Membrane as Separator for High-Performance Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Materials*, vol. 34, no. 3, Jan. 2022, doi: 10.1002/adma.202107957.
- [39] Y. K. Liu, C. Z. Zhao, J. Du, X. Q. Zhang, A. B. Chen, and Q. Zhang, “Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries,” Feb. 22, 2023, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/sml.202205315.
- [40] J. Chattopadhyay, T. S. Pathak, and D. M. F. Santos, “Applications of Polymer Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: A Review,” Oct. 01, 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/polym15193907.

- [41] X. Tang, S. Lv, K. Jiang, G. Zhou, and X. Liu, "Recent development of ionic liquid-based electrolytes in lithium-ion batteries," Sep. 15, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231792.
- [42] P. Fan *et al.*, "High Performance Composite Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries," Jun. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/adfm.202101380.
- [43] Z. Jia *et al.*, "In-situ polymerized PEO-based solid electrolytes contribute better Li metal batteries: Challenges, strategies, and perspectives," May 01, 2024, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jechem.2024.01.017.
- [44] J. C. Barbosa, R. Gonçalves, C. M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, "Toward Sustainable Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries," May 03, 2022, *American Chemical Society.* doi: 10.1021/acsomega.2c01926.
- [45] Y. An *et al.*, "Progress in Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and Beyond," Jan. 01, 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/sml.202103617.
- [46] Z. Wang, J. Fu, and X. Guo, "Conduction of lithium ions in polymer-based electrolytes," *Solid State Ion*, vol. 424, Jun. 2025, doi: 10.1016/j.ssi.2025.116858.
- [47] S. Huo *et al.*, "Challenges of polymer electrolyte with wide electrochemical window for high energy solid-state lithium batteries," Mar. 01, 2023, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/inf2.12394.
- [48] R. D. Andrei *et al.*, "Single-ion gel-polymer electrolyte for improving the performances of Li-ion batteries," *Applied Surface Science Advances*, vol. 26, Mar. 2025, doi: 10.1016/j.apsadv.2025.100709.
- [49] J. Wang, S. Li, Q. Zhao, C. Song, and Z. Xue, "Structure Code for Advanced Polymer Electrolyte in Lithium-Ion Batteries," Mar. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/adfm.202008208.
- [50] C. Ma, W. Cui, X. Liu, Y. Ding, and Y. Wang, "In situ preparation of gel polymer electrolyte for lithium batteries: Progress and perspectives," Feb. 01, 2022, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/inf2.12232.
- [51] W. Chae, B. Kim, W. S. Ryoo, and T. Earmme, "A Brief Review of Gel Polymer Electrolytes Using In Situ Polymerization for Lithium-ion Polymer Batteries," Feb. 01, 2023, *MDPI.* doi: 10.3390/polym15040803.
- [52] H. Chen *et al.*, "Functional additives for solid polymer electrolytes in flexible and high-energy-density solid-state lithium-ion batteries," Nov. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/cey2.146.
- [53] H. Yang and N. Wu, "Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review," May 01, 2022, *John Wiley and Sons Ltd.* doi: 10.1002/ese3.1163.
- [54] K. Aruchamy, S. Ramasundaram, S. Divya, M. Chandran, K. Yun, and T. H. Oh, "Gel Polymer Electrolytes: Advancing Solid-State Batteries for High-Performance Applications," Jul. 01, 2023, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI).* doi: 10.3390/gels9070585.

- [55] F. Baskoro, H. Q. Wong, and H. J. Yen, "Strategic Structural Design of a Gel Polymer Electrolyte toward a High Efficiency Lithium-Ion Battery," Jun. 24, 2019, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsaem.9b00295.
- [56] Y. T. Kim and E. S. Smotkin, "The effect of plasticizers on transport and electrochemical properties of PEO-based electrolytes for lithium rechargeable batteries," *Solid State Ion*, vol. 149, no. 1–2, pp. 29–37, Jul. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00130-3.
- [57] O. G. Abdullah, H. T. Ahmed, D. A. Tahir, G. M. Jamal, and A. H. Mohamad, "Influence of PEG plasticizer content on the proton-conducting PEO:MC-NH4I blend polymer electrolytes based films," *Results Phys*, vol. 23, p. 104073, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.RINP.2021.104073.
- [58] X. Yang *et al.*, "Determining the limiting factor of the electrochemical stability window for PEO-based solid polymer electrolytes: main chain or terminal –OH group?," *Energy Environ Sci*, vol. 13, no. 5, pp. 1318–1325, May 2020, doi: 10.1039/D0EE00342E.
- [59] A. Mirsakiyeva, M. Ebadi, C. M. Araujo, D. Brandell, P. Broqvist, and J. Kullgren, "Initial Steps in PEO Decomposition on a Li Metal Electrode," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 37, pp. 22851–22857, Sep. 2019, doi: 10.1021/ACS.JPCC.9B07712/ASSET/IMAGES/LARGE/JP9B07712_0005.JPEG.
- [60] S. Das and A. Ghosh, "Effect of plasticizers on ionic conductivity and dielectric relaxation of PEO-LiClO₄ polymer electrolyte," *Electrochim Acta*, vol. 171, pp. 59–65, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.04.178.
- [61] B. W. Zewde, L. Carbone, S. Greenbaum, and J. Hassoun, "A novel polymer electrolyte membrane for application in solid state lithium metal battery," *Solid State Ion*, vol. 317, pp. 97–102, Apr. 2018, doi: 10.1016/J.SSI.2017.12.039.
- [62] W. Li, Y. Wu, J. Wang, D. Huang, L. Chen, and G. Yang, "Hybrid gel polymer electrolyte fabricated by electrospinning technology for polymer lithium-ion battery," *Eur Polym J*, vol. 67, pp. 365–372, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.04.014.
- [63] K. Fu *et al.*, "Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries," *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 113, no. 26, pp. 7094–7099, Jun. 2016, doi: 10.1073/PNAS.1600422113/SUPPL_FILE/PNAS.201600422SI.PDF.
- [64] P. L. Kuo, C. A. Wu, C. Y. Lu, C. H. Tsao, C. H. Hsu, and S. S. Hou, "High performance of transferring lithium ion for polyacrylonitrile- interpenetrating crosslinked polyoxyethylene network as gel polymer electrolyte," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 5, pp. 3156–3162, Mar. 2014, doi: 10.1021/AM404248B/SUPPL_FILE/AM404248B_SI_001.PDF.
- [65] M. Zhu *et al.*, "Recent advances in gel polymer electrolyte for high-performance lithium batteries," Oct. 01, 2019, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jechem.2018.12.013.

- [66] Z. Xue, D. He, and X. Xie, "Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 38, pp. 19218–19253, Sep. 2015, doi: 10.1039/C5TA03471J.
- [67] L. Long, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, "Polymer electrolytes for lithium polymer batteries," *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 26, pp. 10038–10069, Jun. 2016, doi: 10.1039/C6TA02621D.
- [68] W. S. Young, W. F. Kuan, and T. H. Epps, "Block copolymer electrolytes for rechargeable lithium batteries," Jan. 01, 2014. doi: 10.1002/polb.23404.
- [69] Q. Zhou *et al.*, "Intermolecular Chemistry in Solid Polymer Electrolytes for High-Energy-Density Lithium Batteries," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 50, p. 1902029, Dec. 2019, doi: 10.1002/ADMA.201902029.
- [70] D. J. Bannister, G. R. Davies, I. M. Ward, and J. E. McIntyre, "Ionic conductivities for poly(ethylene oxide) complexes with lithium salts of monobasic and dibasic acids and blends of poly(ethylene oxide) with lithium salts of anionic polymers," *Polymer (Guildf)*, vol. 25, no. 9, pp. 1291–1296, Sep. 1984, doi: 10.1016/0032-3861(84)90378-1.
- [71] D. M. Reinoso and M. A. Frechero, "Strategies for rational design of polymer-based solid electrolytes for advanced lithium energy storage applications," *Energy Storage Mater*, vol. 52, pp. 430–464, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.ENSMS.2022.08.019.
- [72] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, "Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries," *Nano Energy*, vol. 33, pp. 363–386, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.NANOEN.2017.01.028.
- [73] M. Dirican, C. Yan, P. Zhu, and X. Zhang, "Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 136, pp. 27–46, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.MSER.2018.10.004.
- [74] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y. G. Andreev, and P. G. Bruce, "Ionic conductivity in the crystalline polymer electrolytes PEO6:LiXF₆, X = P, As, Sb," *J Am Chem Soc*, vol. 125, no. 15, pp. 4619–4626, Apr. 2003, doi: 10.1021/JA029326T/ASSET/IMAGES/LARGE/JA029326TF00012.JPEG.
- [75] Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, and P. G. Bruce, "Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes," *Nature 2001 412:6846*, vol. 412, no. 6846, pp. 520–523, Aug. 2001, doi: 10.1038/35087538.
- [76] S. B. Aziz, T. J. Woo, M. F. Z. Kadir, and H. M. Ahmed, "A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models," *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 3, no. 1, pp. 1–17, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.JSAMD.2018.01.002.
- [77] M. A. Ratner, P. Johansson, and D. F. Shriver, "Polymer Electrolytes: Ionic Transport Mechanisms and Relaxation Coupling," *MRS Bulletin 2000 25:3*, vol. 25, no. 3, pp. 31–37, Mar. 2000, doi: 10.1557/MRS2000.16.
- [78] H. Yang and N. Wu, "Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review," *Energy Sci Eng*, vol. 10, no. 5, pp. 1643–1671, May 2022, doi: 10.1002/ESE3.1163.

- [79] K. S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, and J. C. Juan, "A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications," Aug. 01, 2016, *Institute for Ionics*. doi: 10.1007/s11581-016-1756-4.
- [80] Z. Li *et al.*, "Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes," Apr. 05, 2023, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/advs.202201718.
- [81] S. N. 'Afini M. Johari, N. A. Tajuddin, H. Hanibah, and S. K. Deraman, "A Review: Ionic Conductivity of Solid Polymer Electrolyte Based Polyethylene Oxide," 2021, *Electrochemical Science Group*. doi: 10.20964/2021.10.53.
- [82] L. Zou *et al.*, "Polybenzimidazole-reinforced polyethylene oxide-based polymer-in-salt electrolytes enabling excellent structural stability and superior electrochemical performance for lithium metal batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 465, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.142794.
- [83] M. Zuo, Z. Bi, and X. Guo, "In-situ solidification of plastic interlayers enabling high-voltage solid lithium batteries with poly(ethylene oxide) based polymer electrolytes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 463, May 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.142463.
- [84] J. Ma, S. Zheng, Y. Fu, X. Wang, J. Qin, and Z. S. Wu, "The status and challenging perspectives of 3D-printed micro-batteries," Mar. 12, 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d3sc06999k.
- [85] Y. Wang *et al.*, "Opening twisted polymer chains for simultaneously high printability and battery fast-charge," *Energy Storage Mater*, vol. 55, pp. 42–54, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.ensm.2022.11.025.
- [86] J. C. Rubio and M. Bolduc, "Screen Printing for Energy Storage and Functional Electronics: A Review," Apr. 16, 2025. doi: 10.20944/preprints202504.1328.v1.
- [87] B. R. Alandur Ramesh *et al.*, "The Promise of 3D Printed Solid Polymer Electrolytes for Developing Sustainable Batteries: A Techno-Commercial Perspective," Jan. 01, 2024, *Korean Society for Precision Engineering*. doi: 10.1007/s40684-023-00541-4.
- [88] S. Usta, M. Çelik, and T. Çetinkaya, "Enhancement of the stability window of PEO for high voltage all-solid-state lithium batteries," *J Power Sources*, vol. 580, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233404.
- [89] T. Zheng, Q. Zhou, Q. Li, L. Zhang, H. Li, and Y. Lin, "A new branched copolyether-based polymer electrolyte for lithium batteries," *Solid State Ion*, vol. 259, pp. 9–13, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.ssi.2014.02.011.
- [90] M. P. Babu, S. B. Moodakare, R. Vedarajan, and K. Ramanujam, "Quasi-Gel Polymer Electrolyte Interfaced with Electrodes through Solvent-Swollen Poly(ethylene oxide) for High-Performance Lithium/Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 16, no. 34, pp. 45399–45410, Aug. 2024, doi: 10.1021/acsami.4c06192.
- [91] Y. Li *et al.*, "Poly(ionic liquid)-polyethylene oxide semi-interpenetrating polymer network solid electrolyte for safe lithium metal batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.121925.

- [92] J. chang Seol, R. Balasubramaniam, V. Aravindan, R. Thangavel, and Y. S. Lee, "Ameliorating the electrode/electrolyte interface compatibility in Li-ion solid-state batteries with plasticizer," *J Alloys Compd*, vol. 927, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.167077.
- [93] M. Xin *et al.*, "In Situ-Initiated Poly-1,3-dioxolane Gel Electrolyte for High-Voltage Lithium Metal Batteries," *Molecules*, vol. 29, no. 11, Jun. 2024, doi: 10.3390/molecules29112454.
- [94] P. Cheng *et al.*, "Highly salt-concentrated electrolyte comprising lithium bis(fluorosulfonyl)imide and 1,3-dioxolane-based ether solvents for 4-V-class rechargeable lithium metal cell," *Electrochim Acta*, vol. 363, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137198.
- [95] F. Fu *et al.*, "A Dual-Salt PEO-based polymer electrolyte with Cross-Linked polymer network for High-Voltage lithium metal batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.137776.
- [96] E. A. Sagitova *et al.*, "Raman analysis of polyethylene glycols and polyethylene oxides," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, Apr. 2018. doi: 10.1088/1742-6596/999/1/012002.
- [97] HAGHIGHI MEHDI NEKOOMANESH, "Polymer Electrolytes based on polyethylene oxide, Ph.D. dissertation," 1992.
- [98] M. Echeverri, N. Kim, and T. Kyu, "Ionic conductivity in relation to ternary phase diagram of poly(ethylene oxide), succinonitrile, and lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide blends," *Macromolecules*, vol. 45, no. 15, pp. 6068–6077, Aug. 2012, doi: 10.1021/ma3008509.
- [99] M. Xin *et al.*, "In Situ-Initiated Poly-1,3-dioxolane Gel Electrolyte for High-Voltage Lithium Metal Batteries," *Molecules*, vol. 29, no. 11, Jun. 2024, doi: 10.3390/molecules29112454.
- [100] Q. M. Al-Bataineh, I. A. Aljarrah, A. A. Ahmad, A. M. Alsaad, and A. Telfah, "Investigation of the doping mechanism and electron transition bands of PEO/KMnO₄ complex composite films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, no. 17, pp. 14051–14062, Jun. 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08336-0.
- [101] D. Yu *et al.*, "Optimizing interfacial wetting by ionic liquid for high performance solid-state lithium metal batteries operated at ambient temperature," *Chemical Engineering Journal*, vol. 457, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.141043.
- [102] D. Milián, D. C. D. Roux, F. Caton, and N. El Kissi, "Rheological behavior of gel polymer electrolytes: yield stress and viscoelasticity," *Rheol Acta*, vol. 61, no. 6, pp. 401–413, Jun. 2022, doi: 10.1007/s00397-022-01338-z.
- [103] S. Jackson and T. Dickens, "Rheological and structural characterization of 3D-printable polymer electrolyte inks," *Polym Test*, vol. 104, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107377.
- [104] K. Kimura *et al.*, "Rheology of Poly(ethylene oxide)-Based Slurries of Graphite Electrodes for All-Solid-State Polymer Batteries," *ACS Appl Polym Mater*, Apr. 2025, doi: 10.1021/acsapm.5c00218.

- [105] M. Marzantowicz *et al.*, “Crystallization and melting of PEO:LiTFSI polymer electrolytes investigated simultaneously by impedance spectroscopy and polarizing microscopy,” in *Electrochimica Acta*, Jun. 2005, pp. 3969–3977. doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.053.
- [106] C. H. Chan and H. W. Kammer, “Impedance spectra of polymer electrolytes,” *Ionics (Kiel)*, vol. 23, no. 9, pp. 2327–2337, Sep. 2017, doi: 10.1007/s11581-017-2174-y.
- [107] H. T. Ahmed and O. G. Abdullah, “Impedance and ionic transport properties of proton-conducting electrolytes based on polyethylene oxide/methylcellulose blend polymers,” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 5, no. 1, pp. 125–133, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.jsamd.2020.02.001.
- [108] W. Li, Y. Pang, J. Liu, G. Liu, Y. Wang, and Y. Xia, “A PEO-based gel polymer electrolyte for lithium ion batteries,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 38, pp. 23494–23501, 2017, doi: 10.1039/c7ra02603j.
- [109] M. Menisha, S. L. N. Senavirathna, K. Vignarooban, N. Iqbal, H. M. J. C. Pitawala, and A. M. Kannan, “Synthesis, electrochemical and optical studies of poly(ethylene oxide) based gel-polymer electrolytes for sodium-ion secondary batteries,” *Solid State Ion*, vol. 371, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.ssi.2021.115755.
- [110] B. K. Choi, Y. W. Kim, and H. K. Shin, “Ionic conduction in PEO-PAN blend polymer electrolytes,” 2000. [Online]. Available: www.elsevier.nl/locate/electacta
- [111] G. Hernández, I. L. Johansson, A. Mathew, C. Sångeland, D. Brandell, and J. Mindemark, “Going Beyond Sweep Voltammetry: Alternative Approaches in Search of the Elusive Electrochemical Stability of Polymer Electrolytes,” *J Electrochem Soc*, vol. 168, no. 10, p. 100523, Oct. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac2d8b.
- [112] S. Buyting and M. Schönhoff, “Enhanced Li Transference in Polymer Electrolytes: Why Anion Size Affects Cation Mobility,” *ACS Appl Polym Mater*, 2025, doi: 10.1021/acsapm.5c00753.
- [113] Y. Zhao *et al.*, “Solid Polymer Electrolytes with High Conductivity and Transference Number of Li Ions for Li-Based Rechargeable Batteries,” Apr. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/advs.202003675.
- [114] K. M. Diederichsen, E. J. McShane, and B. D. McCloskey, “Promising Routes to a High Li⁺ Transference Number Electrolyte for Lithium Ion Batteries,” *ACS Energy Lett*, vol. 2, no. 11, pp. 2563–2575, Nov. 2017, doi: 10.1021/acsenenergylett.7b00792.
- [115] R. Zahn, M. F. Lagadec, M. Hess, and V. Wood, “Improving Ionic Conductivity and Lithium-Ion Transference Number in Lithium-Ion Battery Separators,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 48, pp. 32637–32642, Dec. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b12085.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Beyza BATU

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:

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