KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(HEMA-*ko*-MMA) TABANLI LİTYUM-POLİMER ELEKTROLİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

İPEK KARAARSLAN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA

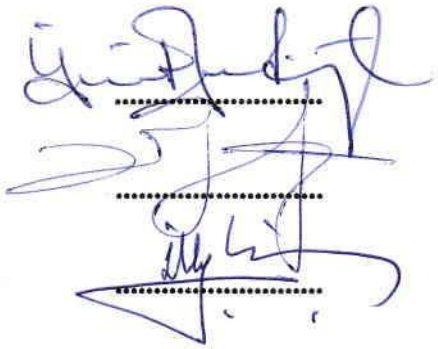
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ(HEMA-ko-MMA) TABANLI LİTYUM-POLİMER ELEKTROLİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

İPEK KARAARSLAN

Doç. Dr. Ümüt KADİROĞLU
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Ufuk YILDIZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. İlkay ŞİŞMAN
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 26.06.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresi boyunca beni büyük bir sabır ve titizlikle yönlendiren, yardımseverliği ve hoşgörüsü ile her zaman yanımda olan, desteğini, bilgi ve birikimini hiçbir zaman esirgemeyen değerli Danışman hocam Doç. Dr. Ümit KADİROĞLU'NA,

Çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen değerli hocam Önder ÇELİK'e,

Yüksek lisans eğitimin süresince yardımlarını ve desteklerini benden esirgemeyen değerli laboratuvar arkadaşlarıma,

Son olarak, aldığım kararlarda her zaman yanımda olan, bana cesaret veren ve sonsuz güvenen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Haziran-2019 İpek KARAARSLAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....i
İÇİNDEKİLER.....ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....iv
TABLOLAR DİZİNİ.....vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....vii
ÖZET.....viii
ABSTRACT.....ix
GİRİŞ.....1
1. ENERJİ.....3
2. PİLLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....5
2.1. Piller.....5
2.2. Pillerin Tarihçesi.....7
2.3. Pillerin Çalışma Prensibi.....8
2.4. Pillerin Sınıflandırılması.....9
2.4.1. Birincil piller.....10
2.4.2. İkincil piller.....10
2.5. Pillerin Karakteristik Özellikleri.....11
2.5.1. Deşarj oranı.....11
2.5.2. Şarj-deşarj karakteristikleri.....11
2.5.3. Hafıza etkisi.....11
2.5.4. Teorik kapasite.....12
2.5.5. Çevrim.....12
3. LİTYUM İYON PİLLER.....13
3.1. Lityum İyon Pilinin Çalışma Prensibi.....14
3.2. Lityum Polimer Piller.....16
3.3. Elektrolit.....17
3.3.1. Sıvı elektrolitler.....17
3.3.2. Polimer elektrolitler.....18
3.3.3. Polimer elektrolitlerde iyon taşınması.....25
3.3.4. Polietilen glikol ve polietilen oksit.....25
3.3.5. Tuzlar.....27
3.3.6. Polimer elektrotların uygulama alanları.....30
3.4. Katot Materyali.....31
3.5. Anot Materyali.....32
3.6. Seperatörler.....34
4. MATERYAL VE METOT.....35
4.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....35
4.2. Serbest Radikal Polimerizasyon.....37
4.2.1. Serbest radikal polimerizasyon mekanizması.....38
4.3. Kimyasallar.....40
4.4. Deneysel Çalışma.....40
4.4.1. Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) sentezi.....40

4.4.2. Poli[(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat)] / Polietilen glikol karışımı 41
4.4.3. Poli[(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat)] / Polietilen glikol karışımına $LiCF_3SO_3$ ilave edilmesi 42
4.5. Karakterizasyon 42
4.5.1. FT-IR spektrometresi 42
4.5.2. NMR spektrometresi 42
4.5.3. TGA analizleri 42
4.5.4. DSC analizleri 43
4.5.5. GPC analizleri 43
4.5.6. XRD analizleri 43
4.5.7. İletkenlik ölçümleri 43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 44
5.1. FT-IR Analizi 44
5.2. TGA Analizi 45
5.3. XRD Analizi 47
5.4. DSC Analizi 47
5.5. GPC Analizi 48
5.6. SEM Analizi 50
5.7. NMR 50
5.8. İletkenlik Analizi 52
KAYNAKLAR 63
SONUÇLAR VE ÖNERİLER 60
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 68
ÖZGEÇMİŞ 69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Alternatif enerji kaynakları ve kullanım alanları 4
Şekil 2.1. Hücrenin genel yapısı 5
Şekil 2.2. Bağdat pili şeması 6
Şekil 3.1. Şarj edilebilir pillerin volumetrik ve (WH/L) ve gravimetrik (WH/kg) enerji yoğunluklarının dağılımı 14
Şekil 3.2. Lityum iyon pillerin şarj-deşarj mekanizması 15
Şekil 3.3. Lityum-iyon pilinin genel görüntüsü 16
Şekil 3.4. Lityum-polimer pilinin genel görüntüsü 17
Şekil 3.5. Polimer elektrolitlerdeki katyon hareketi 25
Şekil 3.6. Polietilen oksitin genel heliks yapısı 26
Şekil 3.7. PEO' in heliks yapısına Li+ iyonlarının yerleşimini gösteren PEO-LiX kompleksinin yapısı.....29
Şekil 3. 8. Elektrokromik pencereyi oluşturan tabakalar 31
Şekil 4.1. a) Basit devre, b) Nyquist devre 36
Şekil 4.2. Lityum iyonunun kütle transferi sırasında oluşan Nyquist eğrisi 37
Şekil 4.3. Serbest radikal polimerizasyon başlama aşaması 38
Şekil 4.4. Serbest radikal polimerizasyon çoğalma aşaması..... 39
Şekil 4.5. a) Zincir transfer sonlanma b) Orantısız sonlanma reaksiyonu 39
Şekil 4.6. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu 40
Şekil 4.7. Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) sentezi 41
Şekil 5.1. Poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerinin, PEG-polimer karışımının ve PEG400' ün FT-IR analizi……...……45
Şekil 5.2. Poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerinin, PEG-polimer karışımının ve polimer karışımı-tuz kompleksinin TGA analizi.....46
Şekil 5.3. Poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerinin, PEG-polimer karşımının ve polimer karışımı-tuz kompleksinin XRD analizi.....48
Şekil 5.4. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG polimeri ve polimerin farklı Li tuzu oranlarındaki DSC grafiği.....49
Şekil 5.5. Poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimeri (a), PEG-polimer karışımı (b) ve polimer karışımı-tuz kompleksi (c) SEM görüntüleri.....51
Şekil 5.6. Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimerinin ^{1}H NMR spektrumu 51
Şekil 5.7. Poli(HEMA-*ko*-MMA) ve poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG polimerlerinin sıcaklığa karşı Arrhenius iletkenlikleri.....52
Şekil 5.8. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının sıcaklığa karşı Arrhenius iletkenlik değerleri..... 53
Şekil 5.9. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının 70 ^{o}C'deki Arrhenius iletkenlik değerleri..... 54
Şekil 5.10. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının sıcaklığa karşı Arrhenius iletkenlik değerleri…….55
Şekil 5.11. Poli[(HEMA-*ko*-MMA]/PEG polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının 70 ^{o}C'deki Arrhenius iletkenlik değerleri……..……..56

Şekil 5.12. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG400 %10 tuz oranında polimer-tuz kompleksinin VTF grafiği.....58
Şekil 5.13. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının VTF grafiği.....58
Şekil 5.14. Poli[(HEMA-*ko*-MMA]/PEG polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının VTF grafiği.....59

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Pilin tarihçesi 8
Tablo 2.2. Birincil pillerin özellikleri 9
Tablo 2.3. İkincil pillerin özellikleri 10
Tablo 3.1. Şarj edilebilen lityum-iyon pillerin avantajları ve dezavantajları..... 13
Tablo 3.2. Bazı organik çözücüler ve özellikleri 18
Tablo 3.3. Bazı polimer elektrolitlerin iletkenlik değerleri 21
Tablo 3.4. Bazı polimerler ve özellikleri 22
Tablo 3.5. PEG'in değişik kompozisyonlarının T_m ve T_g değerleri 26
Tablo 3.6. PEO içinde çözünebilen (+) ve çözünemeyen (-) tuzlar..... 28
Tablo 3.7. Bazı polimer elektrolitlerin iletkenlik değerleri..... 30
Tablo 3.8. Li-iyon pillerde kullanılan katot maddelerin özellikleri 32
Tablo 3.9. Anot alaşımlarında kullanılan malzemeler ve özellikleri 34
Tablo 3.10. Ticari seperatörlerin kıyaslanması 35
Tablo 4.1. Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) kopolimerinin sentez oranları..... 41
Tablo 4.2. Poli[hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat)] / Polietilen glikol karışımına $LiCF_3SO_3$ ilave edilmesi 42
Tablo 5.1. Poli(HEMA-*ko*-MMA) GPC sonucu 49
Tablo 5.2 Poli(HEMA-*ko*-MMA) ve poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG polimerlerinin Arrhenius aktivasyon enerjileri..... 53
Tablo 5.3. Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarındaki Arrhenius aktivasyon enerji 55
Tablo 5.4. Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının Arrhenius aktivasyon enerjileri 57
Tablo 5.5. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının VTF aktivasyon enerjileri. 59
Tablo 5.6. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının VTF aktivasyon enejileri 60

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

PEG400	:	Polietilen Glikol 400
$LiCF_3SO_{3:}$	:	Lityum Trifloro Metan Sülfonat
Ag_2O	:	Gümüş (I) Oksit
$LiCoO_2$:	:	Lityum Kobalt Oksit
$LiMnO_2$	:	Lityum Mangan Dioksit
SiO_2	:	Silikon Dioksit
Al_2O_3	:	Aluminyum Oksit
LiTFSI	:	Lityum Bis Triflorometansülfon İmidat
$LİBF_4$	:	Lityum Tetrafloro Borat
VTF	:	Vogel-Tamman-Fulcher
PEO	:	Polietilen Oksit
HEMA	:	2-Hidroksietil Metakrilat
MMA	:	Metil Metakrilat
THF	:	Tetrahidrofuran
BPO	:	Benzoil Peroksit
$LiClO_4$	:	Lityum Perklorat
DMC	:	Dimetil Karbonat
DME	:	Dimetil Eter
DEC	:	Dietil Karbonat
$LiPF_6$	:	Lityum Hekzafloro Fosfat
CoO	:	Kobalt (II) Oksit
NiO	:	Nikel (II) Oksit
FeO	:	Demir (II) Oksit
$CDCl_3$	:	Dötero Kloroform
Al_2O_3	:	Aluminyum Oksit
$LiBF_4$	:	Lityum Tetrafloro Borat
$Li_4Ti_5O_{12}$	:	Lityum Titan Oksit
Sb	:	Antimon
Sn	:	Kalay
Si	:	Silisyum
Poli(HEMA-*ko*-MMA)	:	Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat)

POLİ(HEMA-*ko*-MMA) TABANLI LİTYUM-POLİMER ELEKTROLİTLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

ÖZET

Yüksek enerjinin elde edildiği lityum-iyon piller, enerji sektöründeki teknolojik gelişmeler ile birlikte büyük önem kazanmaktadır. Elektrolit, lityum-iyon pillerde kullanılan en önemli unsurlardan biridir. Bu çalışmada lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere polimer elektrolit sentezlenmesi ve sentezlenen elektrolitin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Elektrolit hazırlamada kullanılan poli(HEMA-*ko*-MMA) polimeri serbest radikal polimerizasyon ile sentezlenmiş ve PEG400 (polietilen glikol) ile karışım sağlanmıştır. Polimer-PEG400 karışımında PEG400'ün polimerin iletkenlik özelliklerine katkı sağladığı görülmüştür. Polimer karışımına lityum tuzu ilave edilmiş ve farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Yüksek sıcaklıkla birlikte, lityum tuzu ilave edilmiş polimerin iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Lityum tuz miktarının değişmesiyle birlikte yapıda iletkenlik değerlerinde değişiklikler olduğu tespit edilmiştir. Yapılan iletkenlik testlerinin sonucunda poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG400 polimer karışımına %10 lityum tuz katkısında, iletkenliğin en iyi seviyede olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara bağlı olarak hazırlanan polimerin, lityum-iyon pillerde elektrolit olarak kullanabileceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Katı Polimer Elektrolit, Lityum Tuzu, Pil, Polietilen Oksit, Serbest Radikal Polimerizasyon.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF POLY(HEMA-*co*-MMA) BASED LITHIUM-POLYMER ELECTROLITES

ABSTRACT

High energy lithium-ion batteries, together with the technological developments in the energy sector, are gaining great importance. Electrolyte is one of the most important elements used in lithium-ion batteries. In this study, it is aimed to synthesize polymer electrolyte for use in lithium-ion batteries and investigate the physical and electrochemical properties of synthesized electrolyte. The poly (HEMA-*co*-MMA) polymer to be used as electrolyte was synthesized by free radical polymerization and mixed with PEG400 (polyethylene glycol). The addition of PEG400 was observed to contribute to the conductivity properties of the polymer.(It was observed that the addition of PEG400 contributed to the conductivity properties of the polymer.). Lithium salt was added to the PEG400 doped polymer and conductivity values were measured at different temperatures. It has been observed that the conductivity of the polymer added to the lithium salt with high temperature has increased. Changes in the conductivity values were observed with the change in the amount of lithium salt. Conductivity tests showed that conductivity was best at 10% lithium salt addition to poly [(HEMA-ko-MMA)] / PEG400 polymer. It was determined that the prepared polymer could be used as an electrolyte in lithium-ion batteries.

Keywords: Battery, Free Radical Polymerization, Lithium Salt, Poly(ethylene oxide), Salt Polymer Electrolytes.

GİRİŞ

Günümüzde ulaşım, iletişim, uydu gibi teknolojilerin gelişiminde enerji ve enerji kaynaklarının önemi çok büyüktür ve giderek önem kazanmaktadır. Dünya enerji ihtiyacının yaklaşık %95' ini nükleer enerji ve fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Ancak bu kaynakların sınırlı ve zararlı olması nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına bir yönelme olmuştur. Enerjinin düşük maliyetli, sürekli ve güvenilir üretilebilmesinin yanı sıra depolanabilir olması da gerekmektedir. Elektrik enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan piller, en yaygın olarak kullanılan enerji depolama çeşididir. Piller diğer enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında pek çok avantaja sahiptirler.

Son yıllarda genellikle lityum-iyon pilleri tercih edilmekte olup bu piller nikel-kadmiyum ve kurşun-asit pillerinin yerine kullanılmaktadır. Lityum-iyon pillerinin tercih edilmesinin en önemli sebepleri yüksek enerji kapasitesine ve güç yoğunluğuna sahip olmasıdır. Ayrıca hafif ve çevreye duyarlıdır. Cep telefonları, taşınabilir bilgisayar bataryaları, ev aletleri gibi geniş bir alanda kullanılabilirler. Lityum-iyon pillerde lityumun yüksek kapasitesine rağmen aktif oluşu kontrolü zorlaştırdığından, anot malzemesi olarak karbon türevi malzemeler kullanılır. Katot malzeme olarak ise lityum mangan oksit, lityum kobalt oksit gibi malzemeler karşımıza çıkmaktadır. Lityum-iyon pillerde elektrotlar arasında kalan elektrolit malzeme pilin performansı açısından büyük öneme sahiptir. Elektrolit malzemenin, elektriksel olarak yalıtkan fakat iyonik olarak iletken olması gerekmektedir. Bu özelliklere ek olarak; kolay ve tekrar üretilebilir, mekaniksel, kimyasal ve elektrokimyasal olarak dayanıklı olmalıdır.

Bu çalışmada poli(HEMA-*ko*-MMA) polimeri sentezlenmiş ve PEG400 ile karışım oluşturularak iletkenlik özellikleri iyileştirilmiştir. İkinci adım olarak $LiCF_3SO_3$ tuzu ilavesi ile polimerin elektrokimyasal özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır. Bu iyileştirme mekanik kararlılıkta daha düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerine sahip polimerin elde edilmesi ile sağlanmaktadır. Polimer elektrolitlerinde tuz oranları değiştiriler sıcaklık-iletkenlik değişimi ile maksimum iletkenlik değerinin saptanması amaçlanmaktadır.

Tezin giriş bölümünde piller, lityum-iyon pilleri, lityum-iyon pillerin özellikleri ve bileşenleri ile ilgili genel bir bilgi verilmektedir. Materyal-metot bölümünde lityum-iyon pillerde kullanılan polimer elektrolit malzemenin hazırlanışı, sentezlenmesi ve karakterizasyonu açıklanmaktadır. Bulgular ve tartışma kısmında ise elde edilen deneysel veriler değerlendirilip bu verilerden ortaya çıkan sonuçlar literatürdekilerle karşılaştırılmaktadır.

1. ENERJİ

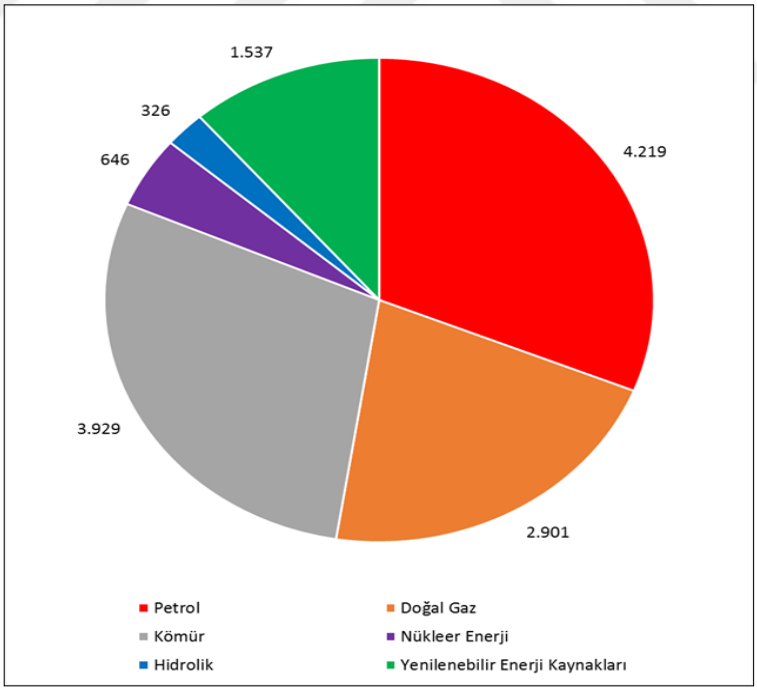
Enerji, iş yapabilme yeteneğidir. İlk çağlardan bu güne kadar gelişen teknolojiyle enerji çeşitliliği artmaktadır. İlk çağlarda insanoğlu enerjinin farkında değildiler. Yaşamlarını kolaylaştırmak amacıyla hayvan gücünden faydalanmaktaydılar. Zaman geçtikçe enerjinin gücünü keşfetmeye başlamışlar ve bunu günlük yaşamlarında kullanmışlardır.

Hızla artan dünya nüfusu 7 milyara kadar ulaşmıştır. Bu nüfus artışı, gelişen teknolojinin imkânları ve sanayi faaliyetlerinin artması enerjiye olan talebin de artmasına neden olmuştur. İlk olarak 1700'li yıllarda, kömür enerji amaçlı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Kömür, buharlı makinelerde kullanılan fosil yakıtların başında geliyordu. Madenlere dolan suyu pompalamak için 1710 yılında buharlı aracı çalıştıran motor yapıldı. 1770'de James Watt bu motoru geliştirdi ve endüstriyel bir güç haline getirdi. Daha sonraları, bilim adamları kömürden daha yüksek verime sahip olan sıvı yakıtların kullanılması amacıyla benzin, motorin gibi diğer fosil yakıtlara da uygun olan teknolojiler geliştirmişler (Chen ve diğ.,2009).

1970'lerdeki petrol krizinden günümüze kadar, enerji kullanımının güvenliği ve enerji kaynaklarının devamlı olarak kullanımı ile ilgili politika arayışları giderek artmaktadır. Durumun bu kadar önemli olmasının nedeni, başta ekonomik nedenler ile birlikte dünyanın karşı karşıya kaldığı iki büyük sorundur. Bunlardan biri sosyo-ekonomik problemlerden ortaya çıkan "sürdürülebilir kalkınma", diğeri ise "küresel ısınma" sorunudur.

Sürdürülebilir kalkınma; çevre ile ekonomik faaliyetler arasında bir denge oluşturarak mevcut doğal kaynakları yok etmemek için oluşturulan bir kalkınma modelidir. Küresel ısınma ve iklim değişikliği sorununun başlıca nedeni Şekil 1.1' de görüldüğü gibi fosil yakıtların yaygın kullanımıdır . Petrol, kömür, gaz gibi fosil yakıt kullanan sanayi tesislerinin, ısınma faaliyetlerinin ve motorlu taşıtların yaydıkları sera gazları (karbondioksit, metan, azot oksit vb.) hava kirliliğine sebep olmakla birlikte insan sağlığına da olumsuz etkileri vardır. Fosil yakıtların çevreye verdiği olumsuz etkileri

ve yenilenebilir olmayışları nedeniyle geleceğin enerji kaynakları arasında gösterilmezler. Bu nedenle, yeni ve alternatif enerji kaynakları arayışları hız kazanmıştır. Bu araştırmaların ve çalışmaların odaklandığı en önemli alan "yenilenebilir enerji" kaynaklarıdır (Tıraş ve diğ.,2012). Enerji ile ilgili diğer önemli konu ise enerjinin depolanması ve taşınabilir olmasıdır. Bilinen en eski depolama şekli ise, doğal bir depolama şekli olan güneş enerjisinin yer küre, denizler ve okyanuslar tarafından depolanmasıdır. Enerjinin depolanması sadece, cep telefonları, bilgisayarlar, otomobiller için değil, aynı zamanda, güneş, rüzgâr ve dalga enerjisinin verimli kullanımı açısından da öneme sahiptir. Gün boyu gelen güneş ışınlarının ve rüzgârın şiddeti değişim halindedir. Bu sebeple sabit bir doğru akım elde edilememektedir. Bu kontrol edilemeyen değişiklikleri dengelemek için enerjinin verimli bir şekilde depo edilmesi gerekmektedir. Gelecekte yenilenebilir enerji için kullanılan güneş pilleri, rüzgâr ve dalga türbinlerinin yaygınlaşması öngörülmektedir. Sonuç olarak temiz, sürekli enerjinin depolanabiliyor olması, yerel kullanımını ve enerji verimini arttıracaktır (Chen ve diğ.,2009).



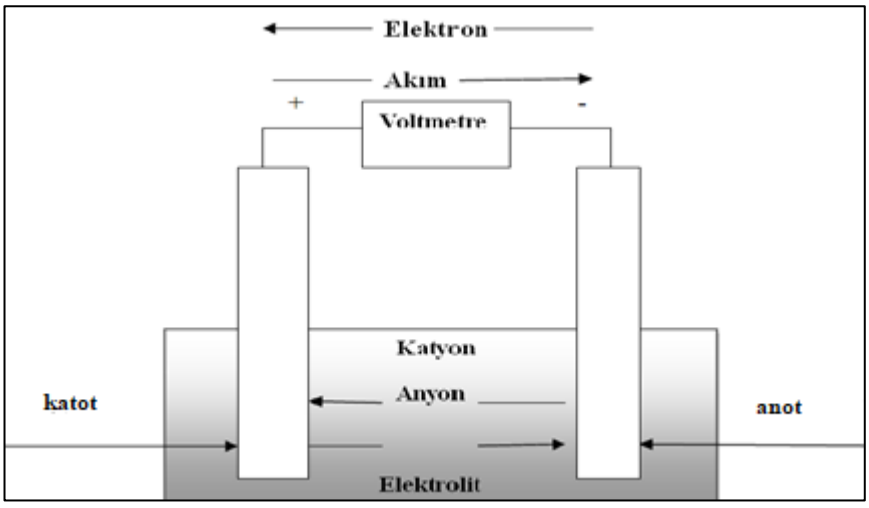
Şekil 1.1. Alternatif enerji kaynakları ve kullanım alanları

2. PİLLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

2.1. Piller

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek bünyesinde depolayan cihazlara "pil" denir (Dell R. ve diğ.,2001). Çoğunlukla aynı kimyasal yapıya, ölçülere ve elektrik kapasitelerine sahip piller, pil gruplarını oluştururlar ve bunlara "batarya" denir. Radyo, el feneri, oyuncak, cep telefonu gibi cihazlarda piller tek-tek kullanılırken, kablosuz güç aletleri, kamera telsiz, telefonlarda batarya kullanılmaktadır. Pillerde aktif malzemedeki kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesi, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ile gerçekleşir (Linden D. ve diğ.,2002).

Pillerde temel elektrokimyasal birim "hücre"dir. Pil uygun kapasite ve çıkış voltajına bağlı olarak paralel veya seri bağlanır. Ya da iki türlü de bağlanmış olan hücreler içerir. Hücre katot, anot ve elektrolitten oluşur. Hücre bileşenleri şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



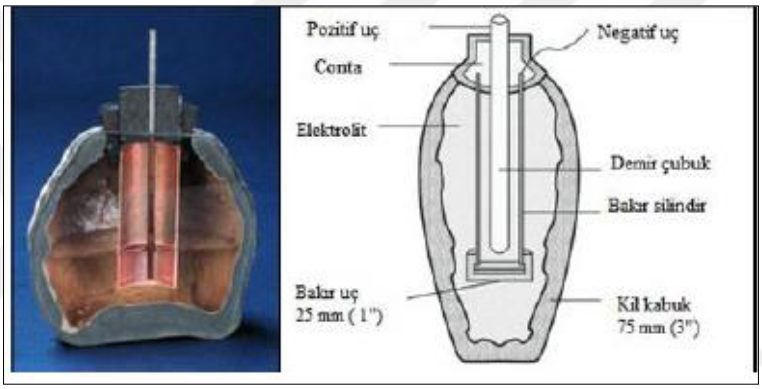
Şekil 2.1. Hücrenin genel yapısı

Galvanik hücrede anot, negatif elektrottur. Elektronlarını dış devreye verir ve yükseltgenir. Katot ise pozitif elektrottur. Katot da dış devreden elektronlarını alır ve indirgenir. Elektrolitik hücrede ise akım yönü galvanik hücrelerdeki yönün tersidir.

Son bileşen elektrolit de anot ve katot arasında bulunur ve iyonik olarak iletkendir. Şarj ve deşarj durumunda ortama iyon sağlar (Linden D. ve diğ.,2002).

2.2. Pillerin Tarihçesi

Pillerin M.Ö 2000 yıllarda kullanıldığına dair birtakım öngörüler mevcuttur. Bunların en önemlisi bağdat pilleridir. 1938'de Alman arkeolog Wilhelm Konig ve arkadaşları Bağdat yakınlarında bir köyde pişmiş topraktan kavanozlar ortaya çıkardılar. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi bu kavanozların her birinde demir bir çubuğu çevreleyen rulo halinde bakır kağıt tabaka bulunuyordur. Bazı bilim adamları bunların antik çağlardan kalma galvanik piller olduğunu kabul etmektedirler.



Şekil 2.2. Bağdat pili şeması

1800'de ise Alessandro Volta (1745-1827) modern pili icat etti (Fricke,2007). Bu düzenek, elektrik teli ve metan gazı doldurulan şişeden oluşuyordu. Elektrik telinden, elektrik kıvılcımı yollanıldığında kıvılcım metan gazının ateşlenmesine neden oluyordu. Böylece gaz ile doldurulan şişe patlıyordu. Elektrik üretiminde bir sonraki aşama ise elektroliz yöntemi ile oluşturuldu. Volta, 1800 yıllarda bazı sıvıların metaller arasında kimyasal reaksiyon oluşturup sürekli olarak elektrik üretimini sağladığını keşfetti. Bu hücreleri seri bağladığında ise gerilimin arttığını gördü. Volta'nın bu gözlemleri pilin keşfedilmesinde büyük rol oynamıştır.

Dr. William Cruickshank 1802'de seri olarak üretilecek olan pilin tasarımını yaptı (Fricke,2007). Cruickshank aynı boyutlarda kare şeklinde kesilmiş çinko ve bakır plakaları çimento ile kaplanmış tahta kutulara koyuyordu ve içine seyreltilmiş asit veya tuzlu su dolduruyordu. Bu plakaların aralarındaki mesafe sabit tutuluyordu.

Tekrar doldurulamadıklarından dolayı yapılan bu piller, ilkel pil sınıfına giriyordu. Fransız fizikçi Gaston Planté 1859'da şarj edilebilen pili icat etti (Fricke,2007). Bu pillerin çalışma prensipleri bugün kullanılan akülerdeki kurşun/asit sisteminin aynısıydı.

Elektrik üretiminde kullanılan en önemli metot, manyetik alan metoduydu. Fransız André-Marie Ampère (1775-1836), 1820'de elektrik taşıyan tellerin birbirlerini çektiğini ve ittiğini gözlemledi (Fricke,2007). 1831' de İngiliz Michael Faraday (1791-1867) ise bakır bir diskin kuvvetli manyetik alan altında nasıl elektrik ürettiğini görsel olarak ifade etti (Fricke,2007). Faraday ve arkadaşları mıknatıs ve disk arasında hareketliliğin olduğu sürece elektrik üretiminin de olacağını ortaya koydular.

Nikel-kadmiyum pili 1899 yılında İsveçli Waldmar Jungner tarafından icat edildi (Fricke,2007). 1947'de Neumann pil hücresini sızdırmaz bir şekilde izole etmeyi başardı. Bu buluşlar bugün kullanılan sızdırmaz nikel-kadmiyum pilin icadına ön ayak olmuştur.

Nikel-metal-hidrit pil sistemleri ile ilgili çalışmalar 1970'li yıllarda başladı (Fricke,2007). Ancak metal-hidrit alaşımlar hücrede dengeli olamıyorlardı. 1980'li yılların ortalarında ortaya çıkan hidrit alaşımları bu dengesizliği azalttı ve buna bağlı olarak bileşimin kararlılığını arttırdı. Bu gelişmelerden sonra 1990'lu yıllarında nikel-metal-hidrit piller piyasaya çıktı.

İlk birincil lityum piller ise 1970'lerde üretilmeye başlandı. 1980'lerde bu pillerin şarj edilmesi ile ilgili çalışmalar başladı. Ancak ortaya çıkan güvenlik sorunlarından dolayı vazgeçildi. Lityumun doğasındaki dengesizlik şarj aşamasında problemler hatta tehlikeli durumlar ortaya çıkarıyordu. Bundan dolayı araştırmalar lityum iyonları kullanılan ve metal bazlı olmayan piller üzerine yoğunlaştı. Aslında iyon temelli lityumun enerji üretme kapasitesi metal bazlı lityumdan düşüktür. Ama şarj edilirken gerekli önlemler alındığında daha güvenlidir. Bu çalışmalarla birlikte 1991 yılında Sony ilk lityum-iyon pilini piyasaya sürdü. Tablo 2.1.'de pilin yıllara göre gelişimi gösterilmiştir

Tablo 2.1. Pilin tarihçesi (Buchman,2001)

1600	Gilbert (İngiltere)	Elektrokimya biliminin temelleri atıldı
1791	Galvani (İtalya)	"Hayvansal elektrik" bulundu
1800	Volta (İtalya)	Volta hücresini buldu
1802	Cruikshank (İngiltere)	Seri üretilebilen ilk pil
1820	Ampere (Fransa)	Manyetik alan ile elektrik üretimi
1833	Faraday (İngiltere)	Faraday kanunları
1836	Daniel (İngiltere)	Daniel hücresi bulundu
1839	Grove (İngiltere)	Yakıt hücresinin bulunuşu (H2/O2)
1859	Plante (Fransa)	Kurşun/Asit pilin bulunuşu
1868	Leclanche (Fransa)	Leclanche hücresinin bulunuşu
1888	Gassner (ABD)	Kuru pilin evriminin tamamlanması
1899	Jungner (İsveç)	Nikel-Kadmiyum pilin bulunuşu
1901	Edison (ABD)	Nikel-Demir pilin bulunuşu
1932	Schlecht ve Ackermann (Almanya)	Sinterlenmiş (külçelenmiş) kutup'un bulunuşu
1947	Neumann (Fransa)	Nikel-Kadmiyum pilin sızdırmaz hale getirildi
1960'lar	Union Carbide (ABD)	Alkalin pil geliştirildi
1970'ler		Valf kontrollü Kurşun/Asit pil geliştirildi
1991	Sony (Japonya)	Lityum-iyon piller piyasaya çıktı

2.3. Pillerin Çalışma Prensibi

Piller elektron kaynaklarıdır. Pil içerisindeki elektron üretimi elektrokimyasal tepkimeler ile olmaktadır. Pillerde pozitif ve negatif olmak üzere iki uç vardır. Negatif uçta elektronlar toplanır. Uçlar arasına yük bağlandığında negatif uçtaki elektronlar

pozitif uca doğru akmaya başlar. Ampul, radyo, cep telefonu yüklere örnek olarak verilebilir.

Elektron üretimi kimyasal tepkimeler ile gerçekleştiği için üretimin hızı kimyasal tepkimenin kontrolündedir. Pilin iç direnci iki uç arasında akan akımı kontrol altında tutar. Pozitif-negatif uçlar arasında bir bağlantı olmadığı zaman kimyasal reaksiyon başlamaz. Bu durumda da pilin ömrünün azalması söz konusu değildir.

2.4. Pillerin Sınıflandırılması

Piller tekrar şarj edilip edilmemelerine göre birincil pil ve ikincil pil olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Ticari olarak kullanılan birincil ve ikincil piller Tablo 2.2. ve Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Birincil pillerin özellikleri (Buchman,2001)

Ticari adı	Voltaj	Anot	Katot	Elektrolit
Çinko-karbon	1,5	Çinko folyo	Doğal Mangan dioksit	Amonyum klorür veya çinko klorür
Alkalin	1,5	Çinko tuzu	Elektrolitik Mangan dioksit	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit
Çinko - gümüş	1,6	Çinko tuzu	Ag_2O	Potasyum hidroksit
Çinko-hava	1,4	Çinko tuzu	Oksijen	Potasyum hidroksit
Cıva oksit	1,35	Çinko, kadmiyum tuzu	Hg_2O	Potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit

Tablo 2.3. İkincil pillerin özellikleri (Buchman,2001)

Ticari adı	Voltaj	Anot	Katot	Elektrolit
Kurşun- asit	2,0	Kurşun	Kurşun oksit	Sülfürik asit
Nikel – kadmiyum	1,2	Kadmiyum	Nikel oksit	Potasyum hidroksit
Nikel-metal-hidrür	1,2	Metal alaşımları	Nikel oksit	6 M Potasyum hidroksit
Lityum-iyon	4,0	Grafit karbon	Lityum kobalt oksit veya lityum mangan oksit	Lityum tuzları
Lityum polimer	3,7	Grafit karbon	Lityum metal oksitler	Katı veya jel polimerler

2.4.1. Birincil piller

Birincil piller, elektrik enerjisini üreten, sonuna kadar kullanan ve tükendiğinde atılan pillerdir (Winter M. ve diğ.,2004). Küçük radyolarda, el fenerlerinde, ölçüm cihazlarında, alarm cihazlarında vb. kullanılmaktadır.

Kullanım amacı olarak çabuk çözüm alabileceğimiz fakat tek kullanımlık pillerdir; her zaman kullanıma hazır dolu beklerler. Bu tip pilleri kullanırken mutlaka son kullanılma tarihine dikkat edilmelidir (Buchman,2001).

2.4.2. İkincil piller

İkincil piller deşarj olduktan sonra elektrik enerjisini tekrar üretebilen pillerdir. Pil deşarj olduktan sonra akımın tersi yönünde elektrik akımı uygulanır ve pil tekrar şarj edilir. İkincil piller akümülatör olarak da adlandırılır (Winter M. ve diğ.,2004). Bu çeşit piller uzun kullanım ömürlerinden dolayı tercih edilir, ortalama 500-1000 sefer arasında tekrar tekrar şarj edilerek kullanılabilir. Günümüzde ileri teknoloji ürünlerinde bu tip piller tercih edilir, çünkü yüksek kapasiteli modelleri mevcuttur. Tekrar şarj edilip kullanıldıkları için ekonomiklerdir. Bu tarz pillerde genellikle üretim ve son kullanım tarihi bulunmayabilir. Raf ömürleri 3-5 yıldır, kullanım ömürleri ortalama 500-1000 şarj ömrüdür (Buchman,2001).

2.5. Pillerin Karakteristik Özellikleri

2.5.1. Deşarj oranı

Belli bir süre boyunca bir pilden çekilen akım miktarıdır. Pilin kapasitesi hakkında bilgi verir.

2.5.2. Şarj-deşarj karakteristikleri

Uzun çevrim ömrü için lityum-iyon pillerde potansiyel eşiği yaklaşık olarak 3,9 V olan hücreler kullanılmaktadır. Lityum- iyon pillerde yüksek enerji yoğunluğu, küçük boyut ve uzun çevrim ömrü önemli özelliklerdir.

Bir pilin şarj-deşarj akımları C (kapasite) oranlarında ölçülür. Birçok pil yaklaşık 1C'de değerlendirilir. Örnek olarak, bir pil 1C' de şarj edildiğinde 1 saatte 1000 mAh/g'da 1000 mA, 0,5C'de 2 saat için 500 mA elde edilir.

Lityum-iyon piller 1C'lik akım ile yaklaşık olarak 3 saatte şarj edilir. En üst voltaj değerine ulaştıktan ve akım azalmaya başladığı zaman pil tamamen şarj olur. Lityum-iyon ve lityum-polimer pillerin şarj özellikleri birbirine benzerdir. Lityum-polimer pillerde kuru elektrolit kullanılır ve şarj süresi 3-5 saat arasıdır.

Bazı analiz sonuçlarında pilin kapasitesinin düşük deşarj hızında daha yüksek kapasitede olduğu gözlemlenmiştir. Teorik olarak ise; kapasite yavaş deşarjla aynı olmalıdır. Pil içersindeki iç direnç, potansiyel ve enerji kayıpları nedeniyle kapasite daha düşük okunur. Aynı pil, daha da düşük deşarj akımlarından yüksek kapasite verebilir.

1C deşarj oranında olan bir pil iyi bir performansa sahip değildir. Verimli bir pil elde etmek için üreticiler pilleri 0,05C civarlarında yavaş oranda 20 saat süreyle deşarj ederler. Bu oranda dahi %100 kapasiteye ulaşmak mümkün değildir (Buchman,2001).

2.5.3. Hafıza etkisi

Kullanılmayan bir pil zaman geçtikçe boşalır ve yükünü kaybeder. Bu olay çoğu pilde gerçekleşir. Ancak diğer pillere göre lityum-iyon pillerde daha az rastlanır.

Kullanılmayan pildeki elektrolit bozunur, işlevliğini kaybeder ve kapasite azalır. Sonuç olarak lityum-iyon pillerde hafıza etkisi görülmez.

2.5.4. Teorik kapasite

Bir hücrenin kapasitesi, hücrede olan aktif madde miktarına bağlıdır. Pilin içerisinde olan elektrot ve elektrolit artıkça pilin kapasitesi de artar. Bu nedenle içinde aynı voltaja sahip olsalar bile büyük pillerin kapasitesi küçük pillere göre daha büyüktür. Teorik kapasite amper-saat (Ah) veya Coulomb ile ifade edilir. Pilin sabit bir akımla deşarj edildiğindeki kapasitesi denklem 2.6. ve 2.7.' de gösterilmiştir;

$$C_{Ah}=I\Delta t/Ah \tag{2.1}$$

$$C_{Ah}= {}_0\int^t I(t)dt/Ah \tag{2.2}$$

2.5.5. Çevrim

Pilin tam olarak boşalıp, tam olarak dolması pilin çevrimi olarak adlandırılır. Pilin çevrim boyunca gösterdiği performans, pilin ömrünü etkilemektedir.

3. LİTYUM İYON PİLLER

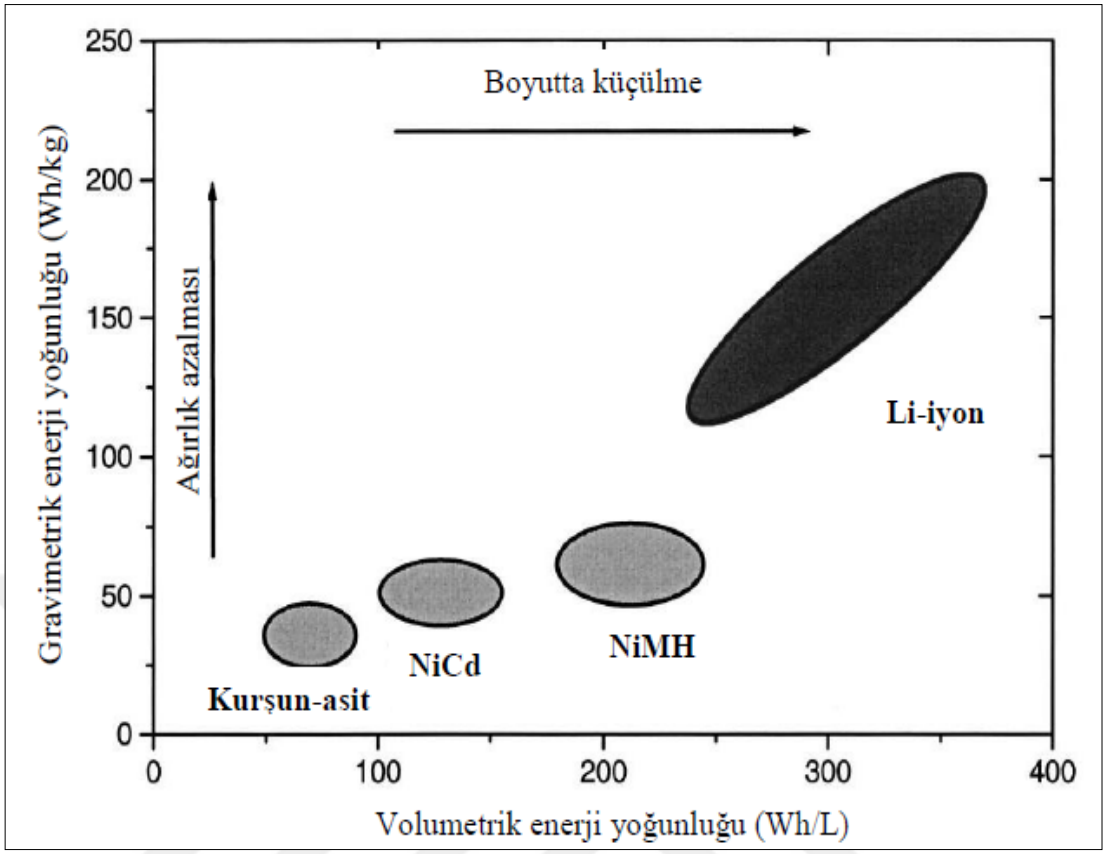
Lityum iyon piller toksit olmamaları ve yüksek enerji performansı göstermeleri nedeniyle günümüzde cep telefonları, bilgisayar bataryaları ve ev aletlerinde sıkça tercih edilmektedir (Purwaningsih D.).

Lityum iyon pili deşarj olduktan sonra şarj edilerek tekrar kullanılabilir. Lityum iyon piller diğer ikincil piller ile kıyaslandığında Tablo 3.1.'de belirtildiği gibi bazı avantajlar ve dezavantajlara sahiptir.

Tablo 3.1. Şarj edilebilen lityum-iyon pillerin avantajları ve dezavantajları (Linden ve Reddy, 2002)

Avantajlar	**Dezavantajları**
➢ Çalışma sıcaklık aralıkları geniştir. ➢ Raf ömürleri uzundur. ➢ Çabuk şarj olurlar. ➢ Enerji verimleri yüksektir. ➢ Küçük ve taşınabilirdirler. ➢ Hafıza etkisi yoktur. ➢ Hafıza etkisi olmadığı için, şarjı yarıda kesmek herhangi bir olumsuz etkiye neden olmaz.	➢ Yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. ➢ Aşırı şarj nedeniyle termal bozunma ve kapasite kaybı gösterir ➢ Başlangıç maliyetleri yüksektir. ➢ Koruyucu devre ihtiyacı vardır.

1970'li yıllarda lityumun enerji uygulamalarındaki avantajları keşfedilmiştir. 1972 yılında TiS_2 yapısında katot oluşturulmuş ve bununla beraber lityum iyonu anot olarak kullanılarak lityum-iyon pili üretilmiştir. 1991 yılında Sony tarafından ilk ticari lityum iyon pili üretilmiştir. Bu hücrede $LiCoO_2$ katot, karbon anot olarak kullanılmıştır. Günümüzde ise lityum iyon pillerinin diğer ikinci pillere göre daha avantajlı olduğu kabul edilmiş ve bu pillerin üzerinde yapılan çalışmalar hız kazanmıştır (Yoshio M.ve diğ.,2009). Şekil 3.1.'de ikincil pillerin volumetrik ve gravimetrik enerji yoğunlukları gösterilmiştir.

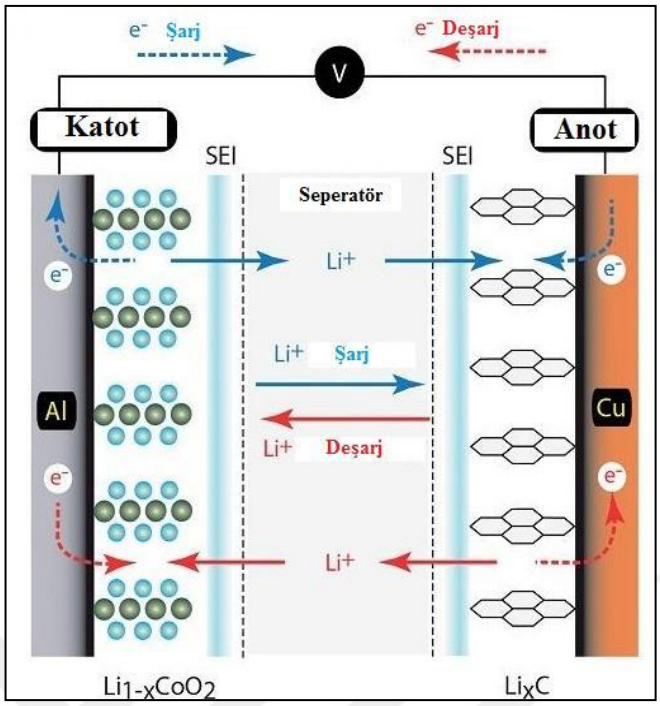


Şekil 3.1. Şarj edilebilir pillerin volumetrik ve (Wh/L) ve gravimetrik (Wh/kg) enerji yoğunluklarının dağılımı (Nazri G.ve diğ.,2008)

3.1. Lityum İyon Pilinin Çalışma Prensibi

Lityum iyon pillerinde hücreler, enerjiyi üreten ve depolayan bileşenlerden oluşur. Bu bileşenler katot, anot ve elektrolittir. Anot, negatif elektrot; katot ise pozitif elektrot olarak kullanılır. Katot malzemeler genellikle metal oksitlerden oluşur. Katot ve anot malzemeler tabakalı yapıdadırlar. Tabakalı yapılar, pilin şarjı ve deşarjı sırasında lityum iyonlarının negatif ve pozitif iyonlar rasında yer değiştirmesini sağlar. Bu reaksiyonda anot ve katot aktif malzemedir. Lityum ise sürekli olarak bir elektrottan diğer bir elektrota yer değiştirir (Yoshio M.ve diğ.,2009).

Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi lityum-iyon pillerde şarj sırasında lityum iyonu anota, deşarj sırasında ise katota taşınır.



Şekil 3.2. Lityum iyon pillerin şarj- deşarj mekanizması (URL-2)

Katot tepkimesi; (M; Ni, Co, Mn)

$$LiMO_2 \underset{\text{şarj}}{\overset{\text{deşarj}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^-$$

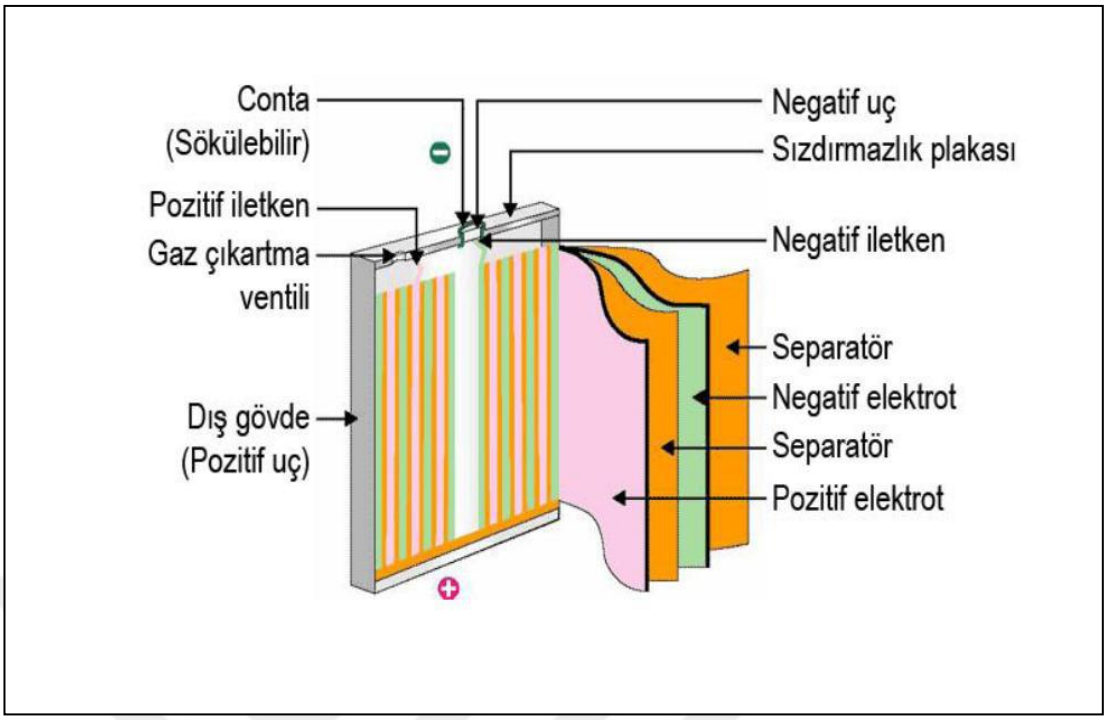
Anot tepkimesi;

$$C + xLi^+ + xe^- \underset{\text{şarj}}{\overset{\text{deşarj}}{\rightleftharpoons}} CLi_x$$

Lityum-iyon pillerin özelliklerinin üst düzeye ulaşması için pil bileşenlerinin bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler aşağıda verilmiştir.

- Pil voltajını maksimum değerde tutmak için katot bileşeni düşük, anot bileşeni yüksek lityum kimyasal potansiyeline sahip olmalıdır.
- Maksimum seviyede şarj-deşarj performansı gösterebilmek için lityumun difüzyon katsayısı yüksek olmalıdır.
- Bileşenler ucuz ve çevreye zararsız olmalıdır.

Bu pillerde verim, kapasite ile ölçülür. Ticari bir öneme sahip olan lityum-iyon pilinin güvenli ve uzun ömürlü olması dışında yüksek kapasitede verime sahip olması da büyük önem taşımaktadır. Lityum-iyon pilinin genel görüntüsü Şekil 3.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Lityum-iyon pilinin genel görüntüsü

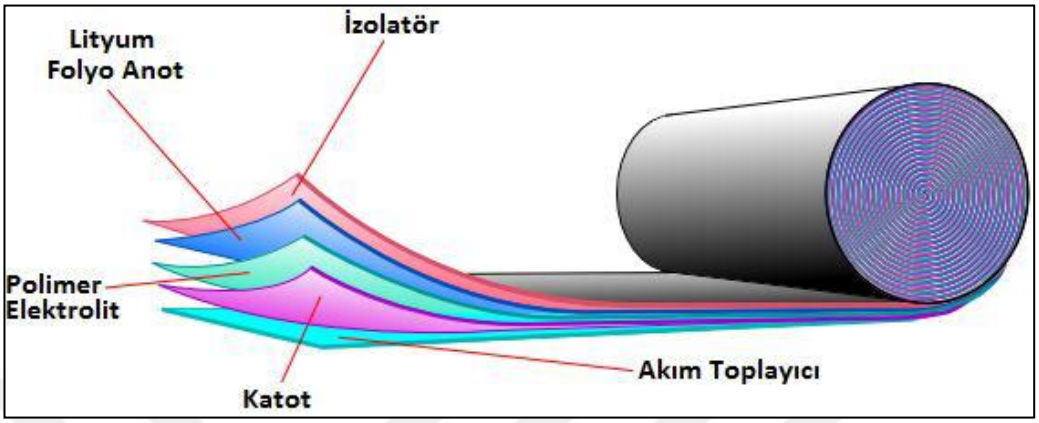
3.2. Lityum Polimer Tabanlı Piller

Lityum polimer tabanlı pillerinde lityum iyon pillerinden farklı olarak lityum tuzu, organik çözelti yerine katı polimer karışımı içersindedir. Bu özellik lityum-polimer pilinin yanıcı olmamasını sağlar. Lityum polimer pilleri metal kılıfa ihtiyaç duymazlar, bu nedenle de kolayca şekil alırlar ve hafiftirler. Böylece lityum–iyon pillerine göre aynı ağırlıkta daha çok hücre yerleştirilebilir.

Aşırı miktarda yüklenme bu pillerin yanmasına veya patlamasına neden olabilir. Lityum-polimer piller günümüzde iletişim cihazlarının ve taşınabilir bilgisayarların gerektirdiği ani yüksek akım gereksinimine, iç dirençleri yüksek olduğu için cevap veremezler. Bu sorunu ortadan kaldırmak için pillerin içine jelleştirilmiş elektrolitler kullanılması denenmiştir. Bazı pil hücrelerinde poliüretan veya polietilenden yapılan bazı ayırıcılar kullanılır. Bu yapının içi polimer ile doldurulur. Hücrenin içi elektrolit ile doldurulduğunda onu emer ve jel kıvamına getirir. Kimyasal anlamda sıvı ile jel arasında farklılık yoktur (Zhang H. ve diğ.,2014).

Lityum polimer pilleri, üretim maliyetinin yüksek olması ve diğer pil gruplarından önemli üstünlüklerinin olmaması nedeniyle beklenen ilgiyi görmemiştir. Şekil 3.4.'de

genel görüntüsü gösterilen lityum polimer piller, sadece çok ince pillerin gerektiği durumlarda kullanılmaktadır. Çok ince cep telefonlarını ve kredi kartları içine koyulan piller lityum-polimer pillere örnek olarak verilebilir.



Şekil 3.4. Lityum-polimer tabanlı pilin genel görüntüsü (Buchman,2001)

3.3. Elektrolit

Elektrolit, elektrotlar arasında yük taşıyan bileşendir. Negatif ve pozitif elektrot arasında kalan elektrolit, pilin işleyişi açısından büyük bir öneme sahiptir. Lityum-iyon pillerde kullanılan elektrolitler aşağıdaki özellikleri göstermelidir.

- Lityum tuzunu çözebilmek için dielektrik sabiti yüksek olmalıdır.
- İyon transferini kolaylaştırmak için çalıştığı sıcaklık değerleri aralığında akışkan özellik göstermelidir.
- Elektrokimyasal kararlılık göstermelidir.
- Çözücüleri düşük erime noktasına ve yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır.
- Ekonomik ve güvenli olmalıdır (Vinvent C. ve diğ.,1997).

3.3.1. Sıvı elektrolitler

Sıvı elektrolitler, karbonatlardan meydana gelen organik çözücülerde lityum tuzu çözeltisini ifade ederler. Şarj edilebilir lityum-iyon pillerde boşalma ve dolma gerilimi ortalama olarak 3V civarlarındadır. Sulu elektrolitler bu değerde bozundukları için kullanılmazlar. Susuz elektrolit kimyasal olarak kararlı olmalıdır. Bunun yanı sıra iyi iletken olmalı, ucuz ve güvenilir olmalıdır (Scrosati B. ve diğ.,2000). Lityum-iyon pillerinin çalışma sıcaklığı -20 ^{o}C ile +60 ^{o}C arasındadır. Bu nedenle yüksek kaynama, düşük erime ve düşük buhar basıncına sahip çözücüler kullanılır. Hareketli iyon sayısı

ve mobilite ile lityum iyonunun iletkenliği doğru orantılıdır. Propilen karbonat gibi halkalı karbonik asit esterlerin moleküler arası etkileşimden dolayı viskoziteleri yüksektir. Bu moleküler arası etkileşimler moleküldeki elektik yük dağılımının sapmasına yol açar. Lityum iyonları daha kolay hareket edebildiği için düşük viskozite tercih edilir. Dietil karbonat gibi esterlerin viskoziteleri ve dielektrik sabitleri düşüktür. Ancak buna rağmen iyonların moleküller arası hareketleri kısıtlanamaz. Dielektrik sabitinin artmasıyla moleküldeki negatif ve pozitif merkezler arasındaki kolombik kuvvette artar. Buda molekülde iyonik ayrışmaya neden olur (Wakihara M. ve diğ.,2001). Tablo 3.2.'de sıvı elektrolitlerde kullanılan bazı organik çözücüler ve özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı organik çözücüler ve özellikleri (Reddy ve Linden 2010)

Adı	Kaynama noktası (ºC)	Erime noktası (ºC)	Yoğunluk g/mol	Vizkosite cp	Dielekrtik Sabiti	Molekül ağırlığı
Etilen karbonat	248	39	1,41	1,86	89,6	88,1
Propilen karbonat	242	-48	1,21	2,5	64,4	102,1
Dimetil karbonat	90	4	1,07	0,59	3,02	90,1
Etilmetil karbonat	109	-55	1,0	0,65	2,9	104,1
Asetonitril	81	-46	0,78	0,34	38,8	41,0
Tetra hidrofuran	66	-108	0,89	0,48	7,75	72,1

3.3.2. Polimer elektrolitler

Polimer elektrolitler, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerde tuzların çözülmesiyle oluşurlar. Polimer elektrolitler yüksek iyonik iletkenliğe sahip, mekanik dayanımları kuvvetli, elektrokimyasal ve ısıl olarak kararlı olmalıdır. Polimer elektrolitler; jel tipi, kuru katı form polimerler ve polimer kompozitler olarak ayrılabilir (Stephan A. diğ.,2006).

Polimer elektrolitler ile ilgili birçok önemli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda, molekül ağırlığı yüksek olan polietilen oksite sodyum ve potasyum tuzları ilave edilerek oluşturulanan polimer-tuz kompleksinin iletkenliği ortaya çıkarılmıştır (Fenton D. ve diğ.,1973). İlerleyen yıllarda ise polietilen oksitin tuzu çözebildiği gözlemlenmiş ve lityum pillerde elektrolitlerde ev sahibi olarak kullanılması öngörülmüştür (Abraham K. ve diğ.,1990). Polietilen oksit dışında günümüzde polimetil metakrilat, poliakrilo nitril, polivinil klorür gibi farklı polimer elektrolit çeşitleri de geliştirilmiş ve karakterize edilmiştir (Tsuchida ve diğ.,1993). Polietilen oksit polimer elektrolitlerde kullanılmak için aşağıdaki avantajlara sahiptir.

- Mekaniksel kararlılık
- Yüksek konsantrasyonda tuz çözebilme
- Esneklik
- Hızlı iyon difüzyonu
- Homojen film oluşturabilme

Yapılan çalışmalar doğrultusunda, polimer elektrolitlerde iyon transferinin polimerin amorf elastomerik kısmında gerçekleştiği görülmüştür. Bu sebeple, amorf fazı arttırarak iyonik iletkenliği yükseltmek amacıyla farklı metotlar denenmiştir. Bu metotlardan biri, polimere β-alumina, SiO_2, Al_2O_3 gibi seramik doldurucu veya propilen karbonat, etilen karbonat, dimetil karbonat gibi organik ilaveler ile kompozit polimerler meydana getirmektir. Bir diğer metot ise, kopolimer, ağ polimer ve polimer karışımları gibi modifiye polimerleri kullanmaktır. İyonik iletkenliği yükseltmek için uygulanan yöntemler sırasında mekaniksel özelliklerin etkilenmesi mümkün olduğunca az olmalıdır.

Plastikleştirici olarak tanımlanan bu ilaveler, mekaniksel özelliklerde olumsuz bir etki yapmadan, düşük sıcaklıkta yüksek iyonik iletkenlik için polimeri modifiye eder. Standart bir plastikleştirici elektrot malzemesine karşı kararlı olmalı ve polimerin amorf fazıyla karışım gösterebilmelidir. Bunun yanı sıra polimerin camsı geçiş sıcaklığını azaltarak amorfluğu arttırmalı buna bağlı olarak da iyonik iletkenliği yükseltmelidir. Polimer elektrolit yapımında polimer karışımlardan yararlanmak, mekaniksel özellikleri iyileştirilmiş yeni polimerle elde etmeyi sağlar. Bu yöntem uygulanırken polimerlerin karışabilir olmasına dikkat edilmelidir. Genel olarak kullanılan destek polimerleri polietilen oksit ve polimetil metakrilattır (Tinto V. ve

dığ.,1987). Karışım sistemlerinin kullanılmasının nedeni kolay hazırlanabilir olmasıdır. Polimer karışımları oluştururken, farklı oranlarda polimer kullanılarak polimerlerin fiziksel özellikleri değiştirilebilir ve kontrol edilebilir (Acosta J. ve dığ.,1996).

Polimer elektrolit hazırlamak için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri solvent-casting metodudur. Bu yöntemde elektrolit bileşenleri ilk taşıyıcı olarak görev yapan çözücü asetonitrilde çözünür ve homejen bir karışım oluşturulur. Ardından asetonitril uçurulur ve elektrolit kurumaya bırakılır. Diğer yöntem ise sıcak baskı yöntemidir. Bu yöntemde çözücü kullanılmaz. Elektrolitin bileşenleri basınç ve sıcaklık etkisiyle karışır. Böylece çözücüden gelen safsızlıklar engellenir ve daha iyi bir karışım elde edilir. Bu yöntem daha güvenilir olmasına rağmen zorluğu ve maliyeti nedeniyle pek tercih edilmez.

Polimer elektrolitlerin iyi bir performans gösterebilmesi için aşağıda belirtilen özelliklere sahip gerekir.

- İyonik iletkenliğin yüksek olması için polimer amorf yapıya sahip olmalıdır.
- Oda sıcaklığında iyon iletkenliğinin yüksek olması için düşük camsı geçirgenlik sıcaklığına sahip olmalıdır.
- Elektronik iletkenliği çok düşük olmalıdır.
- Mekaniksel özellikleri yüksek olmalıdır.

Polimer elektrolitler ikincil pillerde katı elektrolit materyali olarak kullanılırlar. Bu pillerde kullanılacak elektrolitler lityum tuzuna karşı kararlı olmalıdır. Lityum ile elektrolit arasında artan dirençten dolayı pasif tabaka meydana gelir. Oluşan bu tabaka hücre performansını ve lityumun dönüşümünü etkiler. Elektrolit safsızlığı ve kompozisyonu pasif tabakanın yapısını oluşturur. Pasif tabaka oluşumu polimer elektrolitlerin geliştirilmesini engelleyen en önemli faktördür. Bu sebepten dolayı yeni polimer elektrolitlerin oda sıcaklığında yüksek iletkenlik göstermesinin yanı sıra pasif tabakanın da kararlı olması gerekir. Bu özellikleri sağlamak için farklı polimerler ile çalışılmıştır. Bu polimerlerden bazıları Tablo 3.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Bazı polimer elektrolitlerin iletkenlik değerleri

Polimer	Tuz	İyonik İletkenlik	Referans
Polietilenoksit (PEO)	$LiClO_4$	$\sim10^{-6}$	Owen 1988
Polietilenoksit (PEO)	$LiCF_3SO_3$	$\sim10^{-7}$	Chen2001
Polietilenoksit (PEO)	LiTSFI	$\sim10^{-6}$	Sylla 1992
Polietilenoksit (PEO)-Y% Stiren	$LiCF_3SO_3$	$\sim10^{-6}$ -$\sim10^{-9}$	Gray 1986
Üretan fonk. ile çapraz bağlı PEO	LiTFSI	$\sim10^{-5}$	Carvalho 2000
PEO - dallanmış nitril	$LiClO_4$	$\sim10^{-5}$	Tsutsumi 1998
PEO-$A1_2O_3$	$LiCF_3SO_3$	$\sim10^{-7}$	Appetechi 2003
PEO - DBP(Dibütilftalat)	$LiClO_4$	$\sim10^{-5}$	Michael 1997
PEO - Polipropilenoksit	$LiCF_3SO_3$	$\sim10^{-4}$	Wieczorek 1997
Polipropilenoksit (PPO)	$LiClO_4$	$\sim10^{-7}$	Kahihana 1988
Polipropilenoksit (PPO)	$LiBF_4$	$\sim10^{-7}$	Watanabe 1987
Poliamid- Eter	LiTFSI	$\sim10^{-6}$	Benrabah 1992
Amorf PEO	$LiClO_4$	$\sim10^{-5}$	Booth 1987
Amorf PEO	LiTFSI	$\sim10^{-4}$	Ismail 1996

Lityum- iyon pillerde kullanılan polimer elektrolitlerin tercih edilme sebepleri ise şu şekildedir:

- Çalışma sırasında elektrottaki hacimsel değişikliğe karşı polimer elektrolitler daha dayanıklıdır.
- Polimer elektrolitler lityum ile reaksiyona girmezler.
- Polimer elektrot kullanılarak üretilen pillerin mekanik bozulmaya karşı dayanıklılığı daha yüksektir.

- Yumuşak bir yapıya sahip olduklarından istenilen şekilde pilde kullanılabilir.
- Özgül ağırlıkları düşük olduğu için pilin toplam ağırlığını düşürürler.

Tablo 3.4.'de polimer elektrolitlerde kullanılan bazı polimerler ve özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 3.4. Polimerler ve özellikleri (Stephan A. diğ.,2006)

Polimer	Tekrar eden birimler	Camsı Geçiş Sıcaklığı, Tg (°C)	Erime Noktası, Tm (°C)
Poli(etilenoksit)	$(CH_2CH_2O)_n$ -	-64	13
Poli(propilenoksit)	$(CH(CH_3)CH_2O)_n$	- 60	-
Poli[bis(metoksi etoksietoksi)-fosfozen]	$[N=P((CH_2CH_2O)_2OCH_3)_2]_n$	-84	-
Poli(dimetilsiloksan)	$[SiO(-CH_3)_2]_n$	-127	-40
Poli(dimetilsiloksan)	$[SiO(-CH_3)_2]_n$	-127	-40
Poli(metil metakrilat)	$(CH_2O(-CH_3)(-COOCH_3))_n$	105	-

3.3.3. Polimer elektrolitlerde iyon taşınması

Polimer elektrolitlerdeki iyon taşınmasıyla ile ilgili bilgiler elde edilirken iletkenlik ölçümlerinden faydalanılmıştır. Polimer elektrolitlerde iletkenlik genellikle kompleks empedans spektroskopisi kullanılarak hesaplanır.

Polimer elektrolitlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri aşağıda gösterilen denklem 3.1. ile ifade edilir;

$$\sigma(T)= \Sigma\, n_i q_i u_i \qquad (3.1)$$

Denklemdeki n_i yük taşıyıcıların sayısını, q_i yükü, u_i ise mobiliteyi ifade eder.

Polimer elektrolitlerde, sıcaklık ile iletkenlik arasındaki bağıntıyı açıklamak için Arrhenius ve Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) eşitliklerinden yararlanılır. Denklem 3.2. Arrhenius, 3.3. ise VTF eşitlikleridir (Vashishta P.v diğ.,1970);

$$\sigma = A \exp(-E_a / RT) \quad (3.2)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-B / (T-T_0)] \quad (3.3)$$

Bu eşitliklerde ki $\sigma_0 = AT^{1/2}$ terimini, E_a aktivasyon enerjisini ve T_0 ideal geçiş sıcaklığını ifade eder. B ise yük taşıyıcıların sayısından bağımsız bir sabittir.

Polimer elektrolitler aşağıda ifade edilen davranışlara sahip olabilir.

- VTF davranışını çalışılan sıcaklık değerleri boyunca sergilerler.
- VTF davranışını düşük sıcaklıkta, Arrhenius davranışını ise yüksek sıcaklıkta gösterirler.
- Arrhenius davranışı gösterirken 2 farklı aktivasyon enerjisine sahiptirler.
- Camsı geçiş sıcaklığının biraz üstünde VTF, çok yüksek sıcaklıklarda ise Arrhenius davranışı sergilerler.

Son davranışı anlamak için birçok model geliştirilmiştir. Geliştirilen bu modellerin çoğu bu davranışı açıklamak için serbest hacim teorisini kullanmıştır (Cohen M. ve diğ.,1959).

Bir polimerin kırılgan yapıdan yumuşak yapıya geçebilmesi için polimer zincirinin eğilip, bükülme ve dönme hareketlerini yapabilecek kadar hacme gereksinimleri vardır. Bu hacim, polimerin serbest hacmi olarak tanımlanır(Vf) (Cohen M. ve diğ.,1959) . V ise polimerin kendi hacmidir. Serbest hacim yeterli büyüklüğe ulaştığı zaman translasyonel hareketi gerçekleştirir. Denklem 3.4.'deki P, v yi aşan v_f inhtimalini ifade eder;

$$P = \exp(-v / v_f) \quad (3.4)$$

Bu denklem Arrhenius denkleminde olduğu gibi Tg'nin üzerindeki sıcaklıkta polimerlerin viskoelastik ve difüzyonel değişimleri ile ilgilidir. Denklem 3.5. ve 3.6'de ifade edilen serbest hacmin polimerin toplam hacmine oranının (F), sıcaklıkla değişimi Tg'nin üzerindeki sıcaklıkta doğrusaldır;

$$f = (v / v_f) \quad (3.5)$$

$$f = a\,(T-T_0) \qquad T_G < T < T_G + 50^{\circ}C \quad (3.6)$$

Bu ifadede T_0 ideal geçiş sıcaklığıdır.

Serbest hacim fraksiyonu denklem 6 ya yerleştirildiğinde Denklem 3.7. ifadesi elde edilir;

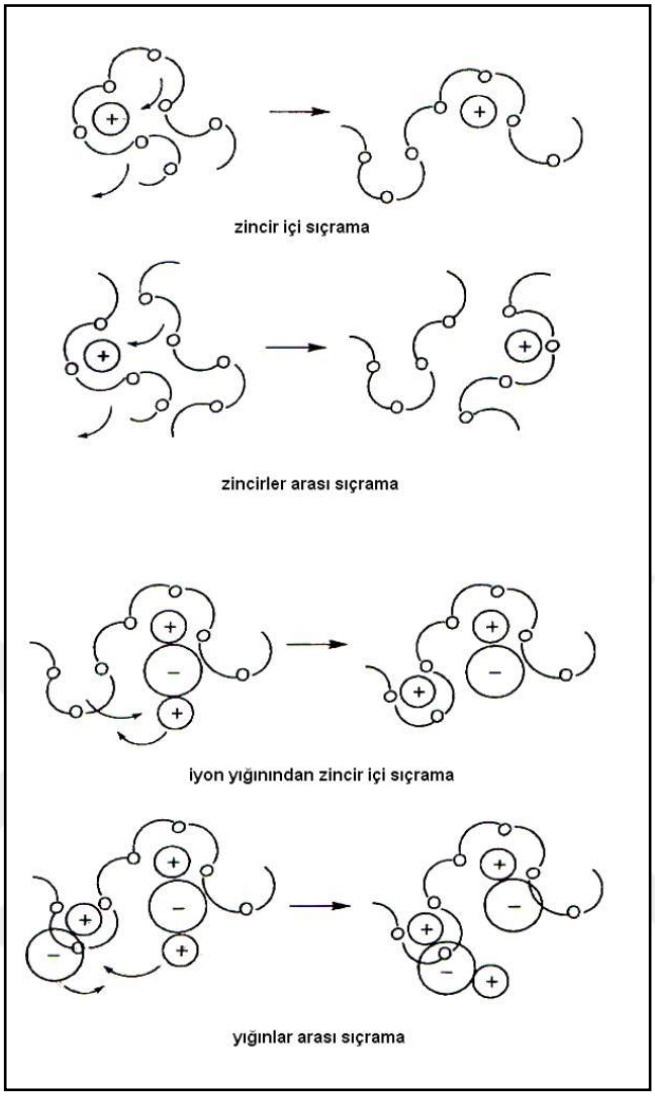
$$P = \exp[-B / (T-T_0)] \quad (3.7)$$

Bu ifade iletkenlik için doğrulanmıştır ve iletkenlik için düzenlendiğinde VTF denklemi elde edilir;

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-B / (T-T_0)] \quad (3.8)$$

Polimer elektrolitlerde iyonik iletkenlik amorf bölgedeki polimer zincirinin segmental hareketleri ile ilişkilendirilmiştir. Bu bağıntıdan dolayı polimer elektrolitlerdeki iyonik iletkenlik serbest hacim ve camsı geçiş sıcaklığı ile ilgilidir. Camsı geçiş sıcaklığına yaklaşırken serbest hacim sıcaklık arttıkça artar ve camsı geçiş sıcaklığında bu artış hızlanır ve doğruda bir kırılma gerçekleşir. Camsı geçiş sıcaklığını altındaki sıcaklık değerinde, sıcaklıkla serbest hacim belirli bir hızla artış gösterir. Bu sıcaklık değeri camsı geçiş sıcaklığın üzerinde olduğunda serbest hacmin sıcaklık ile değişim hızı artar.

Polimer elektrolitlerdeki iyon taşınması ile ilgili diğer bir önemli noktada dinamik bağ perkalasyon teorisidir (Druger S. ve diğ.,1983). Bu teoriye göre iyonların taşınması polimerin zincir esnekliği ile ilgilidir. Katyon geçişleri polimer segmentlerinin gelişi güzel hareketleri ile gerçekleşir. VTF eşitliğindeki aktivasyon enerjisi düşük olduğunda aşılması gereken bariyerde düşük olur. Böylece polimer zincirinin segmental hareketi ile iyonlar taşınır. Bu iyon taşınması Şekil 3.5.'de gösterilmektedir. Bölgeden bölgeye iyon transferi aynı zincirde gerçekleşebildiği gibi zincirler arasında da gerçekleşebilir (Harris C. ve diğ.,1987).



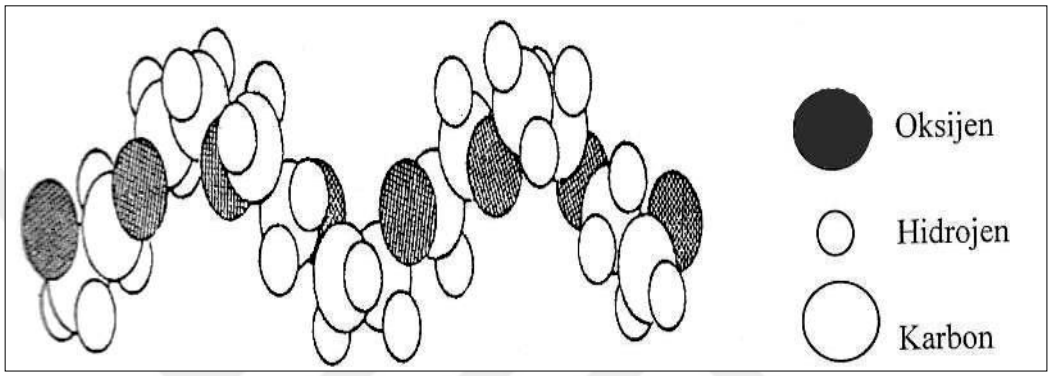
Şekil 3.5. Polimer elektrolitlerdeki katyon hareketi

3.3.4. Polietilen glikol ve polietilenoksit

Polietilenoksit sergilediği iyi performans nedeniyle polimer elektrolitler ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılmış ve genel olarak sıcaklığa karşı iletkenlikleri incelenmiştir.

Polietilenoksitin yapısal birimleri aynı olan doğrusal bir polimerdir. Bu nedenle kolayca kristallenebilir. Polietilen glikolün molekül ağırlığı yüksektir. Sert, termopastik ve kristalin bir polimerdir (Evans J. ve diğ.,1987). Kristallik derecesi ve erime noktası polietilenoksitin molekül ağırlığına bağlıdır (Bailey P. ve diğ.,1976). Erime noktası sıcaklığının altında polimerin yapısında kristal ve amorf kısımlar bir aradadır ve erimiş halde yapı daha düzensizdir. Polietilen oksitin camsı geçiş sıcaklığı

polimerin kristallik derecesine bağlıdır. Polietilenoksitin kristal yapısı yedi monomer birimli heliks yapısındadır. Polietilenoksit kristal özellik göstermesinden dolayı sadece erime noktasının üzerinde iyi bir iletkenlik değeri gösterir. Oda sıcaklığına inildikçe kristallik özelliğinin artmasından dolayı iyonik iletkenlik düşer. Çünkü yüksek iyonik iletkenlik için, polimerin amorf bazının daha fazla olması veya tamamıyla amorf bir özellik göstermesi gerekir. Polietilenoksitin genel heliks yapısı Şekil 3.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Polietilenoksitin genel heliks yapısı (Tadokoro ve diğ. 1964)

Tamamı amorf polietilenoksit metilen gruplarının etilen gruplarına bağlanmasıyla oluşur. Oksietilen zincirlerinin uzunluğu sınırlanır, böylece kristallik azalır. Başlatıcı ile polietilenglikol ve diklorometan kondenzasyon reaksiyonu ile amorf özellikte polieetilenoksit sentezlenebilir. Sentezlenen bu polimerin molekül ağırlığı 10^5 civarlarındadır.

Genel yapısı, $[(CH_2CH_2O)_n –CH_2O-]$ olan polietilen glikolün termal özelikleri Tablo 3.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.5. PEG kullanılarak elde edilen polimerlerin T_m ve T_g değerleri (Romankevich O. ve diğ.,1980)

Polimer	T_m(˚C)	T_g(˚C)
PEG600	+26	–
PEG400	+13	-66
PEG200	-9	-65

Polimer elektrolitlerde kullanılan en uygun polimer, en yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edildiği için PEG 400'dür.Ayrıca T_m ve T_g değerleri düşüktür ve oda sıcaklığında amorf bir polimerdir. Örneğin PEG(400)-$LiCF_3SO_3$ tuz kompleksinin 20˚C'deki iletkenliği 3.10^{-5} S cm^{-1} 'dir. Bu değer PEO-$LiCF_3SO_3$ tuz kompleksi değerinden daha yüksektir (Nicholas C. ve diğ.,1988).

Bu yöntem ile elde edilen polimerin amorf olması, polimer elektrolitlerde iyi performans göstermesi ve kolay hazırlanması polietilenoksitin yerine kullanılmasına neden olmuştur.

3.3.5. Tuzlar

Polimer elektrolitler nötral polar polimer kompleksler ile alkali metal tuzları (MX) kullanılarak oluşturulur. Bunu şematik olarak şu şekilde gösterebiliriz.

$(AB)_n + MX \rightarrow (AB)_n . MX$

Bu denklemdeki M alkali metali, X anyonu, AB ise polimeri ifade eder. Tuz polimerde çözündüğünde gerçekleşen serbest enerji değişimini denklem 3.9.'da ki Gibbs serbest enerji yasası verir;

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (3.9)$$

Burada ΔG Gibbs serbest enerji değişimi, ΔH entalpi değişimini, ΔS ise entropi değişimini ifade eder. $\Delta G < 0$ olduğunda çözünme kendiliğinden gerçekleşir. Bu sisteme göre sistem içinde iyonların düzensiz olarak dağılımı ve iyonik tuz örgüsünün bozulması entropi değişimine pozitif katkı sağlar. Polimerdeki geçiş ve dönme hareketlerinin azalması ise negatif katkıya neden olur. Çözünme entropisi daima pozitiftir ve tuzlara göre çok fazla değişmezler.

Entalpi ise polimerin ve tuzun doğasına bağlıdır. Tuzun örgü enerjisi entalpiye pozitif katkı sağlarken, polimer- iyon koordinasyonu negatif katkı sağlar.

Polimer elektrolitlerin oluşabilmesi için gerekli olan bazı kriterler aşağıda sıralanmıştır.

- Tuzun örgü enerjisi düşük olmalıdır.

- Polimerlerin enerji yoğunluğu düşük olmalıdır. Düşük camsı geçiş sıcaklığı olan polimerler uygundur.
- Polimerin kompleksleşme özelliği iyi olmalıdır. Bunun için polimerin baz grupları olmalı ve polar grupları daha fazla olmalıdır.
- Polimer zinciri esnek yapıda olmalıdır. Bu esneklik katyonların solvatasyonunu sağlar. Polimer elektrolitlerde çözünürlüğü daha iyi olduğu için düşük örgü enerjisine sahip tuzlar kullanılır (Armand M. ve diğ.,1987).

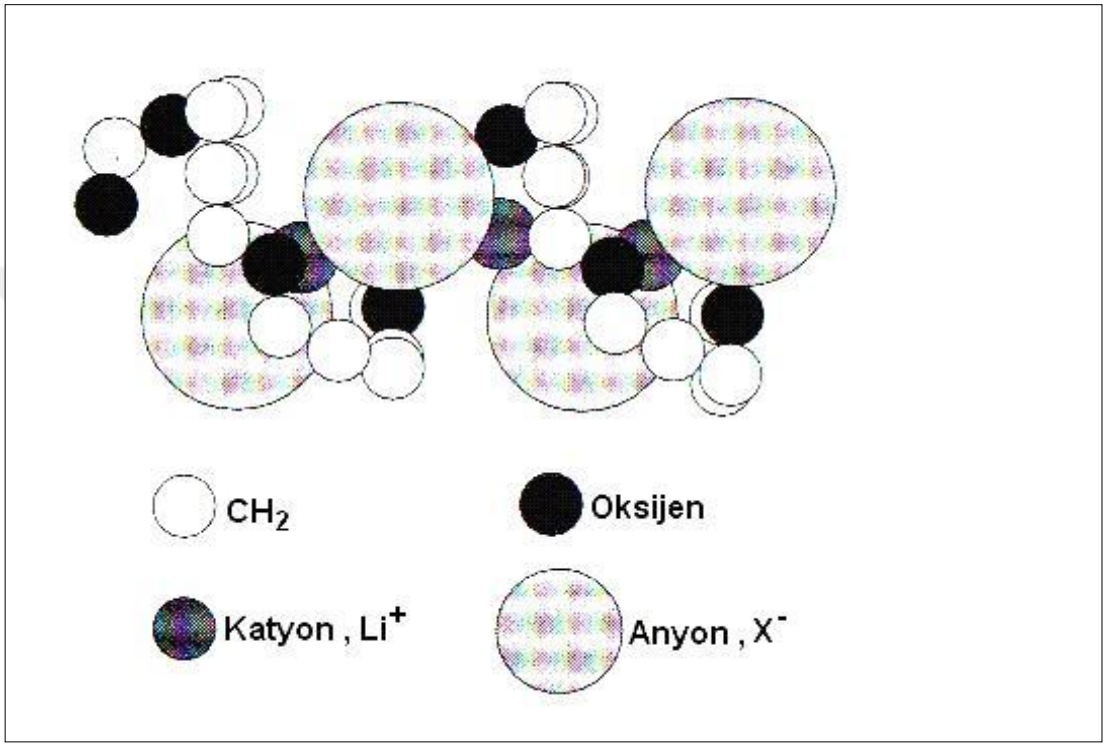
Kompleks oluşabilmesi için, iyonların sahip olduğu solvatasyon enerjisi tuzun örgü enerjisini yenmelidir. Polietilenoksit ile elde edilen elektrolitlerde kompleks oluşabilmesi için tuzun örgü enerjisinin yaklaşık 850 kj mol^{-1} olduğu saptamıştır (Dupon R. ve diğ.,1982). Bu durumun tersi olarak solvatasyon çok daha güçlü olursa oluşan kompleks zayıf bir elektrolit olur. Çünkü kuvvetli elektrostatik etkileşimler nedeniyle polimer zinciri sertleşir ve koordinasyon kılıfı ligandların değişimine izin vermezse iyonların hareketleri kısıtlanır. Bu olay da iyonik iletkenliğin düşmesine neden olur (Shrotriya V. ve diğ.,2006).

Düşük örgü enerjisi içinse tuzun tek yüklü katyonu ve büyük poli atomik anyonları olmalıdır. Bu tip anyonlarda iyon-dipol kararlılaşma enerjisi düşüktür ve kristal olmayan komplekslerin oluşumuna izin verirler. Polietilenoksitle kompleks oluşturduğu bilinen tuzlar Tablo 3.6.'da gösterilmiştir.

Tablo 3.6. PEO içinde çözünebilen (+) ve çözünemeyen (-) tuzlar (Vinvent C. ve diğ.,1997)

	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	NH_4^+	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
Cl^-	+	-	-	-	-		+	+		+			+
Br^{--}	+	+	-	-	-		+	+			+	+	+
I^-	+	+	+	-	+		+	+					+
SCN^-	+	+	+	+	+	+	+	+		+			+
ClO_4^-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+
$CF_3SO_3^-$	+	+	+	+	+	+	+	+	+				+
NO_3^-		+											

Polimer içerisinde tuzun büyük bir oranda çözünmesinin iletkenliğe katkısı çok büyüktür. Tuzun çözünürlüğü arttıkça ortamdaki serbest yük taşıyıcı sayısı da artar ve buna bağlı olarak daha yüksek iyonik iletkenlik görülür. Tuzun polimer içinde çözünmesi Lewis asit-baz teorisi ile açıklanabilir. Elektron çifti alıcısı (Lewis asidi) katyon, elektron verici (Lewis bazı) ise anyondur.



Şekil 3.7. PEO'in heliks yapısına Li^+ iyonlarının yerleşimini gösteren PEO-LiX kompleksinin yapısı (Ansari S. ve diğ.,1985)

Lityum tuzları polietilen oksiti içinde çözünebilir. Bu sistem, polietilenoksitin polimer zincirindeki oksijen atomlarıyla lityum iyonlarının koordinasyonundan ve bir heliks yapı içinde Li^+ katyonlarının zincirlerle sarılmasından oluşan ana bir yapıdan meydana gelir. Şekil 3.7.'de PEO-LiX morfolojik yapısı gösterilmiştir. Bu yapıda her lityum katyonunun dört oksijen atomuyla koordine olduğu öngörülmüştür (Ansari S. ve diğ.,1985).

Polimerlere tuz eklendikçe oluşan tuz kompleksi polimeri kararlaştırır. Bu nedenle iyonik iletkenlik için serbest yük taşıyıcılarının belli bir seviyede olması gerekir. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda ortamda tuz konsantrasyonunun artmasıyla iyonik iletkenliğin arttığı ve maksimum seviyeye ulaştıktan sonra düştüğü gözlemlenmiştir (Itoh, T. ve diğ.,2003). Polimere tuz ilave ettikçe ortamdaki serbest iyon taşıyıcılarının

sayısının artmasına bağlı olarak iyonik iletkenlikte artar. Maksimum iletkenliğin görüldüğü konsantrasyondan sonra viskozite azalır ve iyon taşıyıcıları serbest hareket edemez. Ayrıca nötral iyon çiftleri oluşur ve serbest iyon taşıyıcıların sayısı azalır. İyon taşıyıcılarının hareketlerinin kısıtlaması ve nötral iyon çifterinin oluşumu iyonik iletkenliğin düşmesine neden olur. Tablo 3.7.' de polimer elektrolitlerinde kullanılan bazı tuzların iletkenlik gösterilmiştir.

Tablo 3.7. Bazı polimer elektrolitlerin iletkenlik değerleri (Aydın H.,2012)

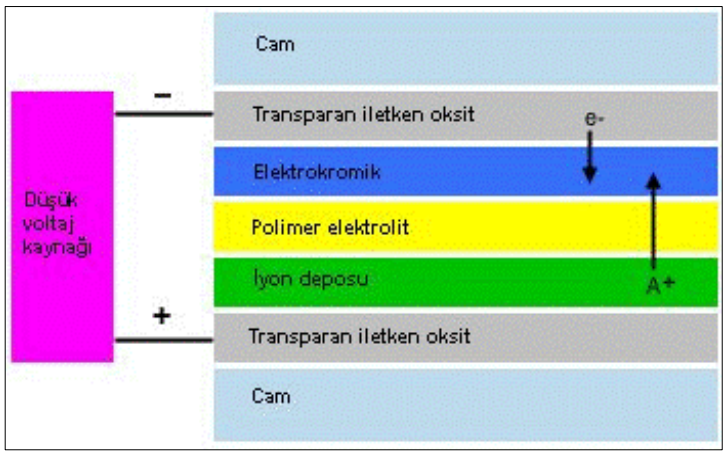
Elektrolit Tuzu (1 mol/dm^3)	**EC+çözücü (Hacimce 1:1)**	**Spesifik iletkenlik (mS/cm)**
$Li(CF_3SO_2)_2N$	DME	13,3
	DMC	9,2
	DEC	6,5
$LiCF_3SO_3$	DME	8,3
	DMC	3,1
	DEC	2,1
$LiPF_4$	DME	16,6
	DMC	11,2
	DEC	7,8

3.3.6. Polimer elektrolitlerin uygulama alanları

Katı polimer elektrolit lityum piller "elektronik batarya" olarak dizüstü bilgisayar, elektronik ev aletleri gibi cihazlarda güç kaynağı olarak kullanılabilir.

Elektrokromik pencereler; elektronik olarak rengi açılan veya kararan pencerelerdir. Küçük voltajda rengi kararır, ters voltajda ise rengi açılır.

Elektrokromik tabaka Şekil 3.8.'de görüldüğü gibi yedi tabakadan oluşur. Esas proses katyon kaynağı (Li^+, H^+), elektrot ve elektrokromik elektrot arasına sıkıştırılmış katyon iletken elektroritte gerçekleşir. Elektrokromik tabakada iyon varlığı optiksel özelliklerin değişmesi neden olarak görünür ışığı absorplar. Elektrokromik pencereler genellikle otomobil, bina, uçak ve gemilerde kullanılır.



Şekil 3.8. Elektrokromik pencereyi oluşturan tabakalar

Yakıt hücreleri; hidrojen gazıyla enerji üretebilen kimyasal hücrelerdir. Bu hücrelerde polimer elektrolit, anotta hidrojenin ayrışmasıyla oluşan protonları katota taşır. Bu protonlar katotta oksijenle reaksiyona girer ve su ile elektronları oluşturur. Polimer membran termal, mekaniksel ve hidrolitik olarak kararlı olmalıdır.

3.4. Katot Materyali

Lityum-iyon pilinin performansı büyük ölçüde kullanılan katot materyaline bağlıdır. Bir pilin voltajını kimyasal potansiyel, şarj kapasitesini ise lityum-iyon miktarı belirler. Katot materyalinin kimyasal ve mekanik kararlılığı arttıkça pillerin döngü sayısı da artar (Winter M. ve diğ.,1998).

Katot materyali, lityum iyonu ayrıldığında yüksek değerliklere yükseltgenebilen geçiş metalleri oksitlerinden oluşur. Yükseltgenme sırasında kristal yapı bozulabilir ve maddenin yükü sıfırlanabilir. Bu nedenle kristal yapının tekrardan kararlı hale getirilmesi gerekir. Lityum iyonunun yapıya yerleşmesi ve yapıdan uzaklaşması elektrolit ile elektrot arasındaki ara yüzeyde meydana gelir. Bu nedenle katot materyalinin morfolojisi ve yapısı elektrokimyasal özellikle birlikte kapasiteyi etkileyen önemli bir konudur. Yüksek enerji yoğunluğuna ve spesifik enerjiye ulaşabilmek için elektrot bazı gereksinimleri karşılamalıdır. Bu gereksinimler;

- Materyalin hacim veya kütle birimi başına kullanılan şarj elektrik yükünün yani spesifik şarj ve şarj yoğunluğu yüksek olmalıdır.
- Anodun düşük katodun yüksek standart redoks potansiyeli olmasına bağlı olarak ortaya çıkan hücre voltajı yüksek olmalıdır.

- Şarj-deşarj çevriminde spesifik şarjı sürdürmek için anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonların yüksek tersinirlikte oluşmalıdır (Whittingham M. ve diğ.,2004).

Son çalışmalarda lityum-iyon piller için elektrot olarak bazı nanopartiküllerin kullanılması öne çıkmaktadır. Nanopartiküllerin elektrotlarda aktif madde olarak kullanılmasının başlıca nedeni difüzyon hızının yüksek olmasıdır. Lityum-iyon elektrotlarındaki hızı belirleyen katı hal difüzyonu olduğu öngörülmektedir. Partiküller ne kadar küçük olursa difüzyon yolu kısa ve elektrot kinetiği hızlı olacaktır (Kumar V.ve diğ.,2003). Tablo 3.8'de lityum-iyon pillerde kullanılan katot maddeler ve özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 3.8. Li-iyon pillerde kullanılan katot maddelerin özellikleri (Yang J. ve diğ.,2012, Shin Y.ve diğ.,2003)

Özellik	$LiCoO_2$	$LiNiO_2$	$LiFePO_4$	$LiMn_2O_4$
Çevrim	İyi	Zayıf	İyi	Zayıf
Güvenlik	Problemli	Problemli	Güvenli	Güvenli
Kapasite(mAh/g)	140	200	162	148
Maliyet	Yüksek	Düşük	Orta	Düşük

3.5. Anot Materyali

İlk olarak lityum metali lityum-iyon pillerde anot materyali olarak kullanılmıştır. Ancak lityumu şarj-deşarj sırasında bozulur ve elektrolit ile etkileşime girer. Bu da pilde bazı güvenlik sorunlarının ortaya çıkmasına neden olur. Bu nedenle lityum metaline alternatif olarak karbon gibi yüzey yapısı kararlı olan bir materyal kullanılmıştır. Karbonun yüzey alanının düşük olması ve az ısınması güvenlik sorunlarına çözüm olmuştur. SONY tarafından üretilen ilk ticari pil karbon elektrot içermektedir (Linden ve Reddy, 2002).

Gelişen anot çalışmalarında, karbon üzerine yapılan araştırmalar artmıştır. Karbon yapılar, kristal haline gelen yumuşak karbonlar ile amorf yapıya sahip sert karbonlar ve grafit olarak ayrılmaktadır.

Son zamanlarda grafen, nanotüp ve nanofiber ile ilgili yapılan çalışmalar artmıştır. Nanotüplerin ve nanofiberlerin çevrim kapasiteleri yüksektir. Karbon nanotüplerin enerji yoğunluğu ve şarj-deşarj hızı yüksektir ve yapısal olarak kararlıdır. Grafen ise iyi bir lityum tutucudur ve lityum ile Li_2C_6 bileşiğini oluşturur. Ancak lityum iyonu ayrılırken grafen tabakaları arasında yığılır. Bu yığılma da kapasiteyi sınırlandırır (Shin Y. ve diğ,2003).

Karbondan elde edilen malzemeden farklı olarak anot için kullanılan bazı elementler Tablo 3.9.'da gösterilmiştir. Bu elementler atom başına daha çok lityum tutabilmektedir. Çok fazla hacim değişikliği meydana gelir. Bu nedenle çevrim özellikleri düşüktür. Lityum anottan ayrılırken çekme gerilimi meydana gelir ve yapıda çatlaklar oluşur. Lityumun yapıya yerleşmesi ve yapıdan uzaklaşması için yapının mezoporoz olması gerekir. Bu nedenle malzemenin sentezlenebilmesi için tane boyutu ve yöntem oldukça önemlidir (Braun P. ve diğ.,2012).

Diğer bir anot grubu da CoO, NiO, FeO gibi metal oksitlerdir. Bu metal oksitler dönüşüm tepkimeleri ile lityum iyonunu tutarlar. Lityumun anot tarafına hızlı ilerlerken zorlanması durumunda anot lityum ile kaplanır. Bu durumda pilin güvenli çalışmasını engeller (Braun P. ve diğ.,2012).

Tablo 3.9. Anot alaşımlarında kullanılan malzemeler ve özellikleri (Padbury R.ve diğ.,2011)

Malzeme Adı	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Lityumlandırılmış formül**	**Teorik özgün kapasite mAh g^{-1}**	**Teorik yoğunluğu mAh cm^{-3}**	**Hacim değişimi %**	**Li+ karşı gerilim V**
Li	0,53	Li	3862	2047	100	0
Karbon	2,25	LiC_6	372	837	12	0,05
$Li_4Ti_5O_{12}$	3,5	$Li_7Ti_5O_{12}$	175	613	1	1,6
Si	2,33	Li_4Si	4200	9786	320	0,4
Sn	7,29	Li_4Sn	994	7246	260	0,6
Sb	6,7	Li_3Sb	660	4422	200	0,9

3.6. Seperatörler

Seperatörler, poliolefinlerin karıştırılmasından elde edilen dokusuz tekstiller ve mikro gözenekli yapıya sahip polimerik filmlerden üretilir. Ancak poliolefinleri istenen fiziksel özellikte üretmek zor olduğundan ticari pillerin üretilmesinde sadece mikro gözenekli yapıya sahip filmler kullanılır (Jianlin C. ve diğ.,2011).

Pillerde seperatör oldukça önemli bir bileşendir. Pozitif ve negatif elektron arasında elektrotların temasını önlemek için bulunur. Serbest iyon geçişine izin verir ve yalıtkandır. Elektrot ve elektrolite karşı elektrokimyasal ve kimyasal olarak kararlı olmalıdır. Yüksek gerilime karşı dayanabilecek mekanik güçte olmalıdır.

Seperatörün pilin içersine kapladığı alan az da olsa direnci arttırır ve performansı olumsuz olarak etkiler. Bu nedenle güç yoğunluğu, enerji yoğunluğu, güvenlik ve çevrim ömrü için seperatör seçimi oldukça önemlidir. Yüksek enerji ve güç yoğunluğuna karşı mekanik olarak güçlü olmasıyla birlikte yeterince ince olması da gerekir. Kısa devrede meydana gelen aşırı ısınma durumlarında pil seperatör tarafından durdurulmalıdır (Zhang, S. ve diğ.,2007). Tablo 3.10.'da bazı seperatörlerin bu özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.10. Ticari seperatörlerin kıyaslanması (Orendorff C. ve diğ.,2012)

Firma	**Entek**	**Exxon**	**Degussa**	**Celgard**
Ürün	Teklon®	Tonen®	Seperion®	2325
Kalınlık(μm)	25	25	25	25
Çok tabakalı /Tek tabakalı	Tek tabakalı	Tek tabakalı	Üç tabakalı	Üç tabakalı
Bileşim	PE	PE	Seramik-PET-Seramik	PP-PE-PP
Üretim metodu	Yaş ekstrüzyon	Yaş ekstrüzyon	Yaş örülmüş matris	Kuru ekstrüzyon
Gözeneklilik (%)	38	36	>40	41
Erime sıcaklığı(ºC)	135	135	220	134/166

4.MATERYAL VE METOT

4.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Devre elemanları elektrik akımına karşı bir direnç gösterir. Ancak bu kanun ideal direnç için geçerlidir. Gerçek devrenin direnci, ideal devredeki gibi frekanstan bağımsız değildir. Gerilim uygulandığı zaman alternatif akım değeri fazda değildir. Bu sebeple empedans, gerçek devrenin alternatif akımla gösterdiği dirençtir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, alternatif akıma ait küçük sinüzoidal gerilim sinyaliyle U(t) ölçülür. Alternatif akımın cevabı, I(t), aynı frekansın farklı fazda sinüzoidal eğrisi olarak elde edilir. Alternatif akımın gerilimi $U(T) = U_0 \sin(wt)$ olarak açıklanır.

- U_0=sinyalin genliği
- w=radyal frekans $W=2\pi f$
- Oluşan sinyal ise $I(t)= I_0 \sin(wt+ \varphi)$ olarak açıklanır.
- I_0 =cevap olarak oluşan sinyalin genliği φ ise faz kaymasıdır.

Ohm Kanunu ile empedansı (Z) ifade ettiğimizde;

$$Z=\frac{U(t)}{I(t)}=\frac{Uo\sin(wt)}{Io\sin(wt+\varphi)}=Zo\frac{\mathrm{Sin}(wt)}{\mathrm{Sin}(wt+\varphi)} \quad (4.1)$$

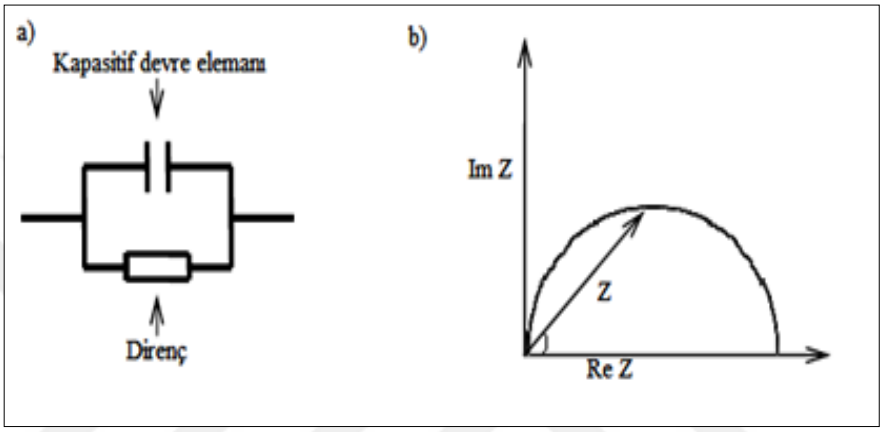
4.1.de verilen denklem ortaya çıkar.

Euler bağıntısını verdiğimizde $\exp(j\boldsymbol{\varphi})=\cos(\boldsymbol{\varphi})+j\sin(\boldsymbol{\varphi})$ olur.

Sonuçta Empedans Denklem 4.2. de ifade edilen karmaşık bir formül ile tanımlanır;

$$Z=Zo\frac{\mathrm{Sin}(wt)}{2\sin(wt+\varphi)}=Zo\,\exp(J\varphi)=Zo(\mathrm{Cos}(\varphi)+\mathrm{Sin}(J\varphi)) \quad (4.2)$$

Bu açıklama hayali ve gerçek kısımları içerir. Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi Nyquist eğrisi, gerçek kısım x eksenine hayali kısım y eksenine çizildiğinde elde edilir. Eğri üzerindeki noktalar frekanstaki empedansı gösterir. Şekil 4.1a.'da gösterilen devrede olduğu gibi dirence paralel kapasitif bir devre elemanı olduğunda Nyquist eğrisi b'de gösterilen gibi oluşur. Bu eğride, yüksek frekanstaki veriler sol tarafta, düşük frekanstaki veriler sağ taraftadır. Vektör Z ile x ekseni arasında açı ise faz açısı olarak bilinir.

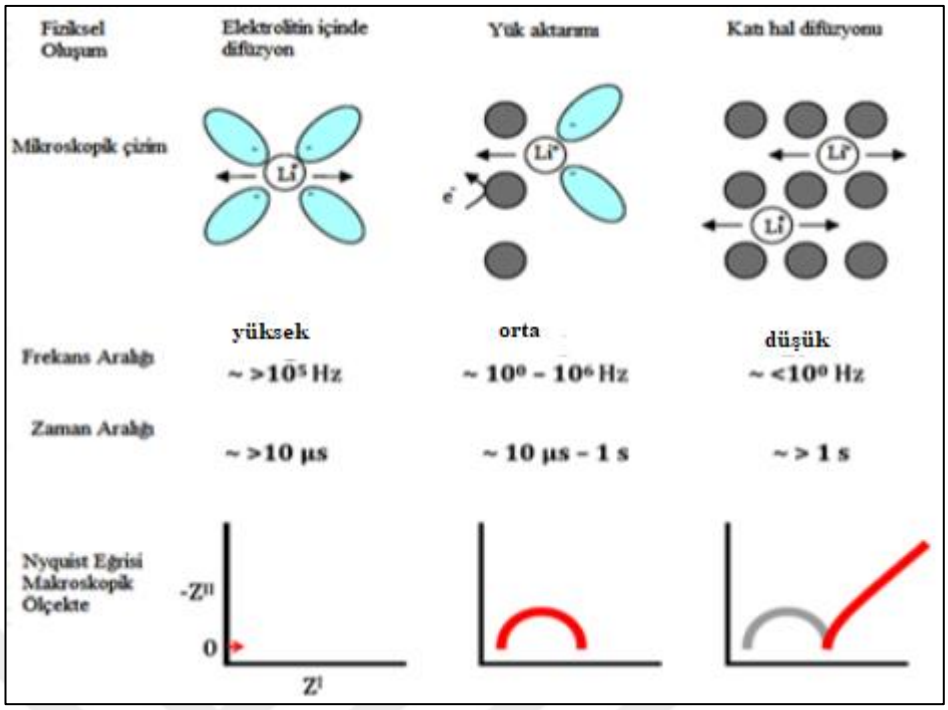


Şekil 4.1.a) Basit devre, b) Nyquist devre (Tadokoro ve diğ.,2009)

Lineer olmayan sistemler, cevap sinyalinin (t) tanımlanmasıyla karıştırılan bir uyarılma frekansı oluşturur. Empedans uygulamalarında bu zorluk küçük gerilimlerin uygulanmasıyla ve sistemin lineerleştirilmesiyle yapılır.

Uygulamada, safsızlıkların yüzeye tutunması, yeni kimyasalların oluşması, sıcaklık değişimleri gibi nedenler ölçümün kalitesini karıştırabilir. Frekans taraması durumlarda saatlerce sürebilir, bu nedenle empedans sistemleri hatalara karşı çok duyarlıdır.

Şekil 4.2.'de lityum iyonlarının organik ligantlarla difüzyonu ve etkileşimi anlatılmıştır. Kabaca 10^5 Hz' den daha büyük olan alternatif akım sinyali bu reaksiyonların 10μs'den daha az zaman aldığını gösterir. Nyquist eğrisi ile gösterilen empedans lityum iyonunun aktarımı olayında kapasitif bir devre elemanının olmadığı, gerçek bir bileşeni gösterir. Bu nedenle burada elde edilen empedans tamamen direnç özelliği gösterir. Lityum iyonunun elektrolit içerisinde difüzyonu sırasında görülen direnç gerçek bileşenin ilk sinyal noktası ile yarım dairenin bitişinin y eksenindeki noktası arasındaki uzaklıkla hesaplanır.



Şekil 4.2. Lityum iyonunun kütle transferi sırasında oluşan Nyquist eğrisi

Bu uzaklık yarım dairenin tam bir daire haline getirilmesi elde edilen çapın büyüklüğüdür. Elektrot ile etrafını çevreleyen elektrolit arasında yük aktarımı yarım daire ile anlatılır. Bu olayda yük transferi sırasında gerçekleşen elektrot elektrolit arayüzeyi hem kapasitif hem de resistif etki yapar. 100 ve 106 Hz orta frekans aralığında 10 µs zaman aralığında yük aktarımı meydana gelir. 100 Hz gibi düşük frekans aralığında Nyquist eğrisi genellikle 45° açı yapar. Empedans katı halde meydana gelen difüzyonu gösterir. Daha düşük frekanslarda ise empedans tamamıyla kapasitif özelliktedir. Çünkü lityum malzeme içinde daha fazla difüze olamaz ve iyonlar etrafını çevreleyen malzemeler tarafından kapasitif bir özellik gösterirler.

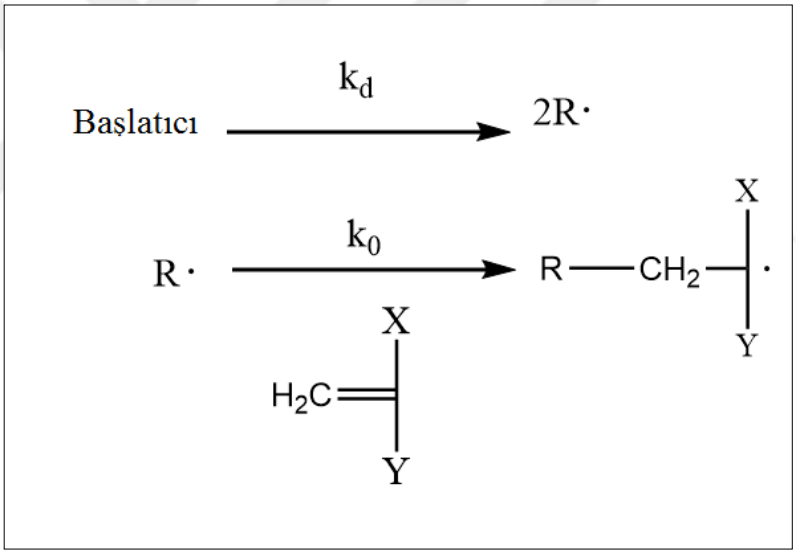
4.2. Serbest Radikal Polimerizasyon

Serbest radikal polimerizasyon katılma polimerizasyon çeşitlerinin başında gelmektedir. Serbest radikal polimerizasyonunun amacı molekül ağırlığı yüksek olan polimerler elde etmek ve bu polimerleri sanayi alanında kullanmaktır. Bu polimerizasyon türünde kullanılan monomer çeşidi fazladır ve deneysel koşullarda bu monomerlerden kolayca kopolimer ve polimer elde edilebilir.

4.2.1. Serbest radikal polimerizasyon mekanizması

Serbest radikal polimerizasyonda, polimerleşme ortaklaşmamış elektrona sahip elektriksel açıdan nötr olan serbest radikallerde başlar. Daha sonra monomerler zincir reaksiyonları oluşturur. Serbest radikal polimerizasyonu da diğer polimerizsyon türlerinde olduğu gibi başlama, büyüme ve sonlanma aşamalarından oluşur.

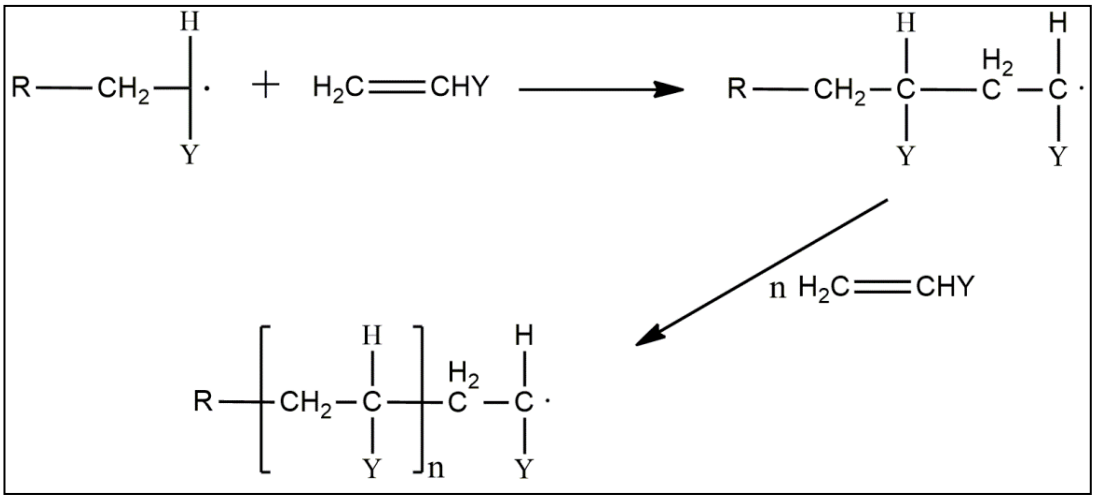
Başlama aşamasında, monomerler çeşitli yöntemler uygulanarak radikalleştirilir. Radikal oluşumu radyasyon, ısı, fotokimyasal uygulamalar veya çeşitli başlatıcılar kullanılarak sağlanabilir. Bu yöntemlerden en yaygını dışarıdan bir başlatıcı eklenmesidir. Eklenen başlatıcı radikal oluşturmak amacıyla monomerdeki çift bağa atak yapar ve polimerizasyonu başlatır. Şekil 4.3.'de görülen k_d başlatıcı bölünme reaksiyonunu, k_0 ise başlama basamağındaki hız sabitini ifade eder (Baysal,1981).



Şekil 4.3. Serbest radikal polimerizasyon başlama aşaması

Çoğalma aşamasında ise, başlama aşamasında radikal ile monomerin tepkimeye girmesi sonucu oluşan aktif merkeze monomerler katılır ve polimerin zincir uzunluğu artar. Polimerizasyon ilerledikçe polimer zincirinin büyümesiyle birlikte polimerin molekül ağırlığı da artar. Şekil 4.4.'de çoğalma aşamasının reaksiyonu gösterilmiştir.

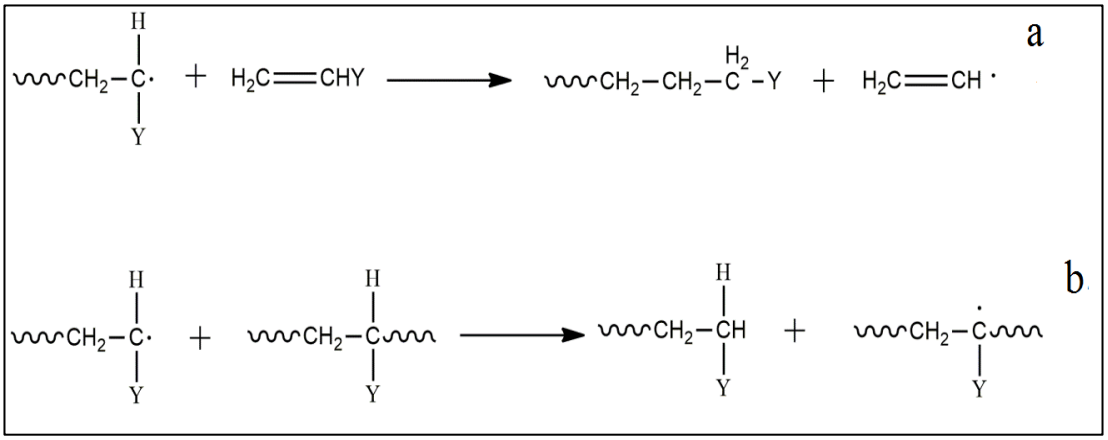
Sonlanma aşamasında, uzamış polimer zincirleri ortamda olan moleküller ile birleşir ve sönümlenir. Sonlanma aşaması üç farklı reaksiyonda gerçekleşebilir. Bu reaksiyonlar: zincir transfer, birleşme ile sonlanma ve orantısız sonlanmadır.



Şekil 4.4. Serbest radikal polimerizasyon çoğalma aşaması

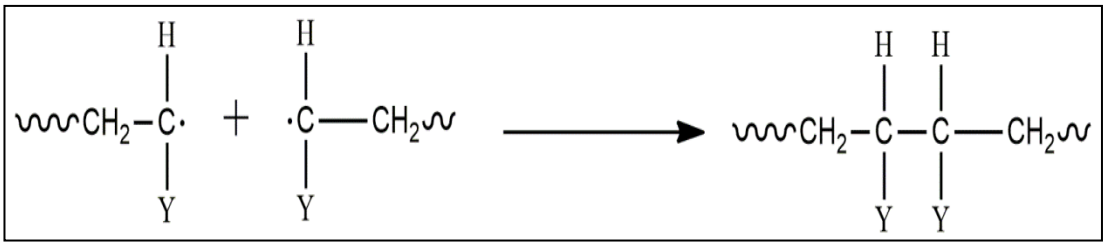
Zincir transferi ile sonlanmada, büyümekte olan polimer zinciri radikalin aktifliğini sistemde bulunan başka bir moleküle aktarır ve polimer zinciri aktifliğini kaybeder. Şekil 4.5.a' da zincir transferi ile sonlanma reaksiyonu gösterilmiştir.

Orantısız sonlanma reaksiyonunda polimer zinciri başka zincirin sonundaki karbon atomu ile etkileşir. Bu etkileşim gerçekleştiğinde karbon atomunun yanındaki karbon atomundan bir hidrojen koparır ve zincirler aktifliğini kaybeder. Şekil 4.5.b.'de orantısız sonlanma reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 4.5.a) Zincir transfer sonlanma b) Orantısız sonlanma reaksiyonu

Birleşme ile sonlanma reaksiyonunda, uç gruplarında radikal olan iki polimer zinciri baş-baş düzeni yöntemi ile birleşir ve yeni bir polimer elde edilir. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

Sonlanma basamağı mekanizmalarından orantısız sonlanmada reaksiyonunda bağ kırılması gözlenir. Bu nedenle sonlanma işleminin aktivasyon enerjisi birleşme reaksiyonu ile kıyaslandığında daha yüksektir. Bundan dolayı serbest radikal polimerizasyonlarında, sonlanma aşaması genel olarak birleşerek sonlanma reaksiyonu ile gerçekleşir.

4.3. Kimyasallar

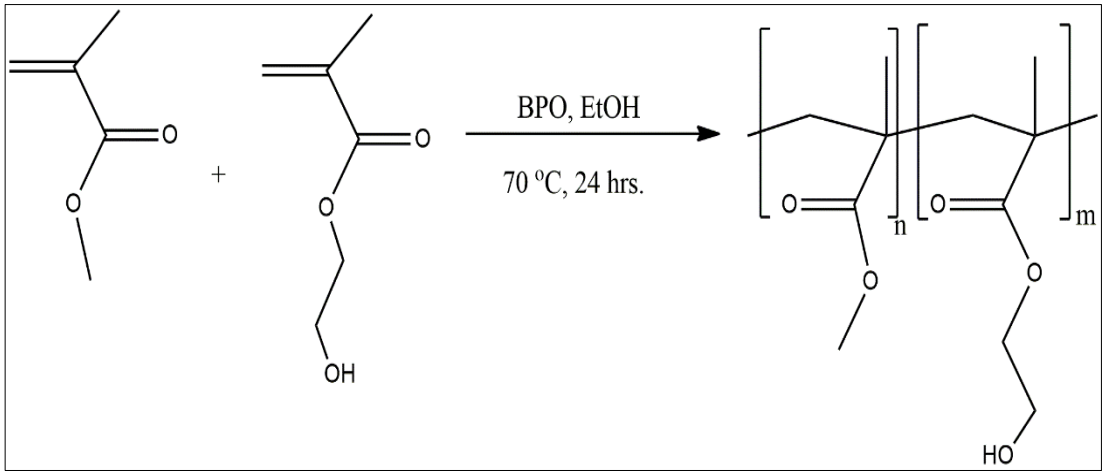
Tetrahidrofuran (THF, 99+%, Merck), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA, 97+% Sigma-Aldrich), metil metakrilat (MMA, 99+%, Acros Organics), polietilen glikol (PEG-400, 99+%, Sigma-Aldrich), benzoil peroksit (BPO, +99%, Merck), lityumtriflora tetrasülfanat ($LiCF_3SO_3$, 99+%, Sigma-Aldrich).

4.4. Deneysel Çalışma

4.4.1. Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) [Poli(HEMA-*ko*-MMA)] sentezi

100 ml' azot balonu içerisine Tablo 4.1.'de verilen oranlarda HEMA (2,25 ml; 18,58 mmol), MMA (2 ml; 18,58 mmol), BPO(0.05 g; 0,206 mmol) ve THF (40 ml) sırası ile eklendi. Oluşturan karışım 20 dakika boyunca argon atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 70 ^oC sıcaklıkta yağ banyosunda 24 saat boyunca karıştırılmaya bırakıldı. Polimerizasyon için gerekli olan süre dolduğunda reaksiyonu durdurmak için sıcaklık oda sıcaklığına getirildi.

Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) kopolimerin sentez reaksiyonu Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) sentezi

Ayrıca yukarıda anlatılan yöntem ile Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) kopolimerinin Tablo 4.1.'de gösterilen farklı monomer oranları içeren türevleri sentezlendi.

Tablo 4.1. Poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) kopolimerinin sentez oranları

HEMA/MMA besleme oranları	HEMA g	MMA g	BPO g
%40-%60	1,49	2,26	0,05
%50-%50	2,33	1,89	0,05
%60-%40	2,69	1,89	0,05
%70-%30	3,1	1,41	0,05

4.4.2. Poli[(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat)] / Polietilen glikol karışımı

100 ml'lik bir beher içerisine poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) kopolimerinden 1 gram, polietilen glikol-400' den ise 0,88 ml eklendi. Ağırlıkça oranı %50 polietilen glikol / %50 poli(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) olan bu polimer karışımı oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu karıştırılma aşamasında çözücü olarak kullanılan THF ortamdan uçuruldu.

4.4.3. Poli[(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat)] / Polietilen glikol karışımına $LiCF_3SO_3$ ilave edilmesi

Bir beher içersine %50 Polietilen glikol / %50 Poli[(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat)] polimer karışımlarından Tablo 4.2.'de gösterilen miktarlarda koyuldu. Üzerine farklı oranlarda $LiCF_3SO_3$ tuzu ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı.

Tablo 4.2. Poli[(hidroksietil metakrilat-*ko*-metil metakrilat)] / Polietilen glikol karışımına $LiCF_3SO_3$ ilave edilmesi

Tuz oranı	Polimer miktarı	Tuz miktarı
%5	2,2 g	0,11 g
%10	2.2 g	0,22 g
%15	2,2 g	0,33 g
%20	2,2 g	0,44 g

4.5. Karakterizasyon

4.5.1. FT-IR spektrometresi

Sentezlenen polimerler, FT-IR ölçümleri için öncelikle etüvde tamamen kurutuldu. Ölçümler, oda sıcaklığında, 500-4000 cm^{-1} dalga boyları arasında, Bruker Tensor 27 marka ATR cihazı kullanılarak alındı.

4.5.2. NMR spektrometresi

Sentezlenen polimerlerin ^1H NMR karakterizasyonunda 400 MHz Bruker Avance NMR Spektrometresi kullanıldı. Karakterizasyon sırasında $CDCl_3$ çözücüsü kullanıldı.

4.5.3. TGA analizleri

Polimerlerin ısıl dayanıklılıkları termal gravimetrik analiz yöntemi kullanılarak Mettler Toledo TGA ile belirlendi. Toz numuneler yaklaşık 5,5 mg tartılarak oda sıcaklığından 400°C' ye kadar azot gazı altında 10 °C/dk ısıtılarak analiz edildi.

4.5.4. DSC analizleri

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları TA Q1000 DSC ile belirlendi. Toz numuneler yaklaşık 8-11 mg arası tartılarak azot gazı altında -100°C'den 100 °C' ye kadar 10 °C/dk ısıtılarak analiz edildi.

4.5.5. GPC analizleri

Polimerlerin molekül ağırlığı dağılımları, GPC 1100 (Agilent) cihazı ile THF çözücüsü kullanılarak yapıldı.

4.5.6. XRD analizleri

Sentezlenen polimerlerin film halinde Bruker marka AXS cihazıyla 2σ yöntemiyle 10-80^{o} açı aralığında 2^{o}/dk tarama hızıyla X-Işınları Toz Difraksiyonu ölçümü yapıldı.

4.5.7. İletkenlik ölçümleri

Polimerlerin iyonik iletkenlikleri "AutoLAB Potentiostat-Galvanostat FRA2 Analyzer" cihazı kullanılarak 1MHz-50 Hz frekans aralığında ölçüldü. Numuneler pelet haline getirilerek bloke edici paslanmaz çelik elektrot arasına yaklaşık 0,2- 0,75 cm kalınlığında yerleştirilerek argon atmosferinde 5^{o}C aralıklarla 25^{o}C –70^{o}C arasında analiz edildi.

5.BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. FT-IR Analizi

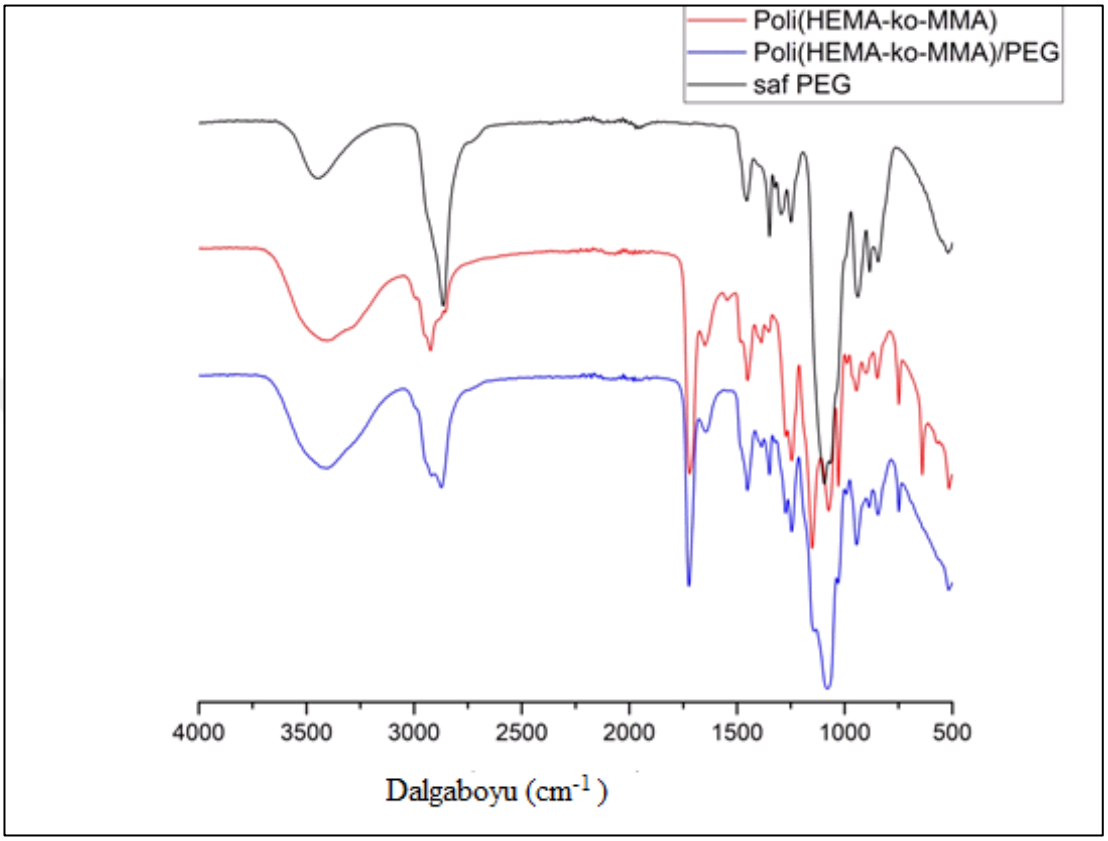
Sentezlenen polimerlerin molekül yapıları FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektroskopi cihazı ile karakterize edilmiş ve karşılaştırılmıştır.

Şekil 5.1.'de üç farklı FT-IR spektrumu görülmektedir. PEG400'ün yapısındaki –OH grubu 3400 cm^{-1} civarlarında yayvan bir pik göstermiştir. Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimeri de, HEMA'nın yapısı–OH gruplarından dolayı yine 3400 cm^{-1} civarlarında yayvan bir pik sergilemiştir. Poli(HEMA-*ko*-MMA) ile PEG400'ün karıştırılmasıya elde edilen polimerin 3420 cm^{-1}' de görülen –OH pikinin şiddeti, polimerin yapısındaki –OH miktarının artmasıyla artış göstermiştir (Argün E. ve diğ.,2010).

PEG400'ün yapısındaki $–CH_2$ grupları ve polimerlerin yapısındaki $–CH_2$ ve $–CH_3$ grupları 2870 cm^{-1} gerilme pikleri göstermiştir. Polimerler yapılarında ki $–CH_2$ ve $–CH_3$ gruplarından dolayı daha geniş pik sergilerken, PEG400 yapısında sadece $–CH_2$ grupları olduğu için tek omuzlu ve daha şiddetli pik sergilemiştir. Poli[(HEMA-*ko*-MMA]/PEG400 polimer karışımının yapısında molce PEG400 oranı fazla olduğu için, PEG-polimer karışımının kopolimere göre pik şiddetinin arttığı görülmüştür.

Poli(HEMA-*ko*-MMA) ve poli[(HEMA-*ko*-MMA)] / PEG400 polimerlerinin; 1716 cm^{-1}' de görülen pikleri polimerlerin HEMA ve MMA yapısındaki karbonil (–C=O) gruplarından kaynaklanmaktadır (Arifuzzaman S.ve diğ.,2009). 1136 cm^{-1}' de görülen pik PEG400, poli(HEMA-*ko*-MMA) ve poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG400'ün yapısında bulunan –C–O– grubundan kaynaklanan piklerdir. Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimerinde, ester ve hidroksil grubundan gelen –C-O- grubu olmasından dolayı iki omuzlu pik sergilerken; PEG400 ile karışım oluşturduktan sonra PEG400 oranının molce daha fazla olması nedeniyle pik tek omuzlu olmuş ve pikin şiddeti artmıştır (Argün E. ve diğ.,2010). 1000 cm^{-1}'in altı, parmak izi bölgesi olup tipik karakteristik piklere rastlanmamıştır.

Şekil 5.1.'de ki FT-IR sonuçları ile daha önceki çalışmalar karşılaştırıldığında, sentezlenen kopolimer içinde polietilen glikolün tamamen karıştığı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 5.1. Poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerinin, PEG-polimer karışımının ve PEG400' ün FT-IR analizi

5.2. TGA Analizi

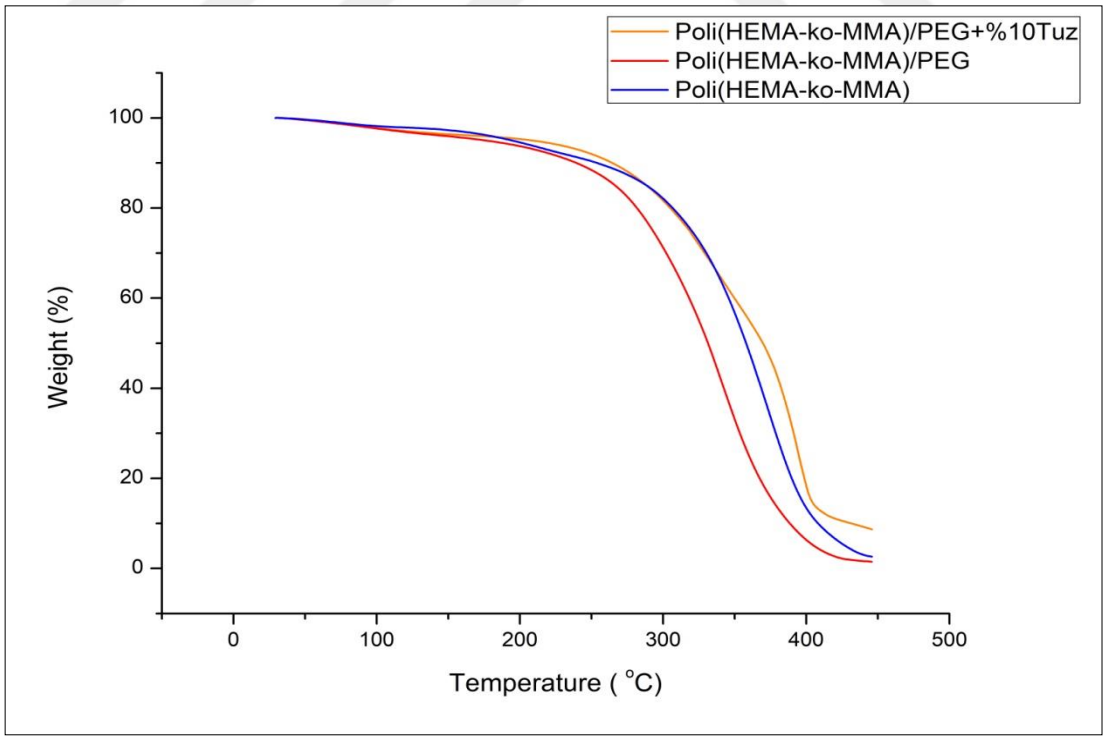
Azot atmosferinde oda sıcaklığı ile 400 ^{o}C arasında 10 ^{o}C/dk hızla taranan kopolimerin, PEG-polimer karışımının ve polimer karışımı-tuz kompleksinin TGA grafiği Şekil 5.2.'de gösterilmiştir. Polimerlerin başlangıç ağırlıkları; Poli(HEMA-*ko*-MMA)=5,5760 mg, Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG=5,7560 mg; Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG+tuz=5,2220 mg şeklindedir.

TGA eğrisinden de görüldüğü gibi 200 ^{o}C'ye kadar olan madde kaybı su ve organik maddelerin ayrışmasından kaynaklanmaktadır ve miktarı azdır. PEG400 bozunma sıcaklığı 230 ^{o}C iken (Sadeghpour ve diğ.), HEMA'nın 330 ^{o}C (He ve diğ.,2015), MMA'nın ise 272 ^{o}C'dir (Demirelli ve diğ.,2012).

Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimeri 300 ºC' ye kadar termal kararlılık göstermiştir. 300 ºC' den sonra ise düşük bağ ayrışma enerjisinden dolayı polimerin ester gruplarında bozunmalar meydana gelmiştir ve 400 ºC' de tamamına yakını bozunmuştur.

TGA eğrisine bakıldığında PEG-polimer karışımının 268 ºC 'de bozunduğu görülmektedir. PEG400'ün bozunma sıcaklığı MMA ve HEMA'ya göre daha düşüktür ve polimerde mol olarak PEG400 daha fazladır. Bu nedenle PEG400 ile karışım oluşturulması polimerin bozunma sıcaklığını düşürmüştür. 400 ºC' de ise polimer karışımının tamamına yakını bozunmuştur (Erol F. ve diğ.,2014).

Grafiğe bakıldığında, poli(HEMA-*ko*-MMA)'nın 200 ºC'den önce kütle kaybı, diğer polimerlere göre PEG400 katkısından dolayı daha az iken; 200 ºC'den sonra poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG400+tuz katkılı polimerden daha fazla olduğu görülmektedir. Tuz anyonları düşük iyon-dipol kararlaştırma enerjisine sahiptir. Ama polarizibiliteden dolayı iyon çözücü etkileşimleri büyüktür ve kristal olmayan komplekslerin oluşmasına olanak verirler. Tuz katkısı iyon-dipol etkisinden dolayı polimerin termal dayanıklılığını arttırmıştır (Vinvent C. ve diğ.,1997).



Şekil 5.2. Poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerinin, PEG-polimer karışımının ve polimer karışımı-tuz kompleksinin TGA analizi (Poli(HEMA-*ko*-MMA)=5,5760 mg, Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG=5,7560 mg; Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG+tuz= 5,2220 mg)

5.3. XRD Analizi

Şekil 5.3.' de film halinde hazırlanan poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerinin, PEG-polimer karışımının ve polimer karışımı-tuz kompleksinin X-Işını Difraktometresi (XRD) sonuçları görülmektedir.

PEG400 $2\Theta=19{,}23^{o}$ ve $2\Theta=23{,}4^{o}$' de keskin kristal pikleri gösteren bir polimerdir (Ahmad ve diğ.,2011). PEG400 katkısız 2- hidroksietil metakrilat monomeri ise geniş bir amorf bandı sergilemektedir (Zahedi P. ve diğ.,2007).

Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimeri $2\Theta=17^{o}$'de PEG400 katkılı polimerlere göre daha az yoğun olan amorf bandı sergilemiştir. PEG400 kristal özellik gösteren bir polimerdir ve poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG400 polimerinin yapısında molce oranı daha fazladır. Bu nedenle, PEG-polimer karışımın pik şiddeti kopolimere göre daha şiddetli çıkmıştır. XRD deseninde PEG'in kristal özellik gösteren piklerinin görülmemesi polimer ile PEG400'ün tamamen karıştığını gösterir (Liu G. ve diğ.,2013).

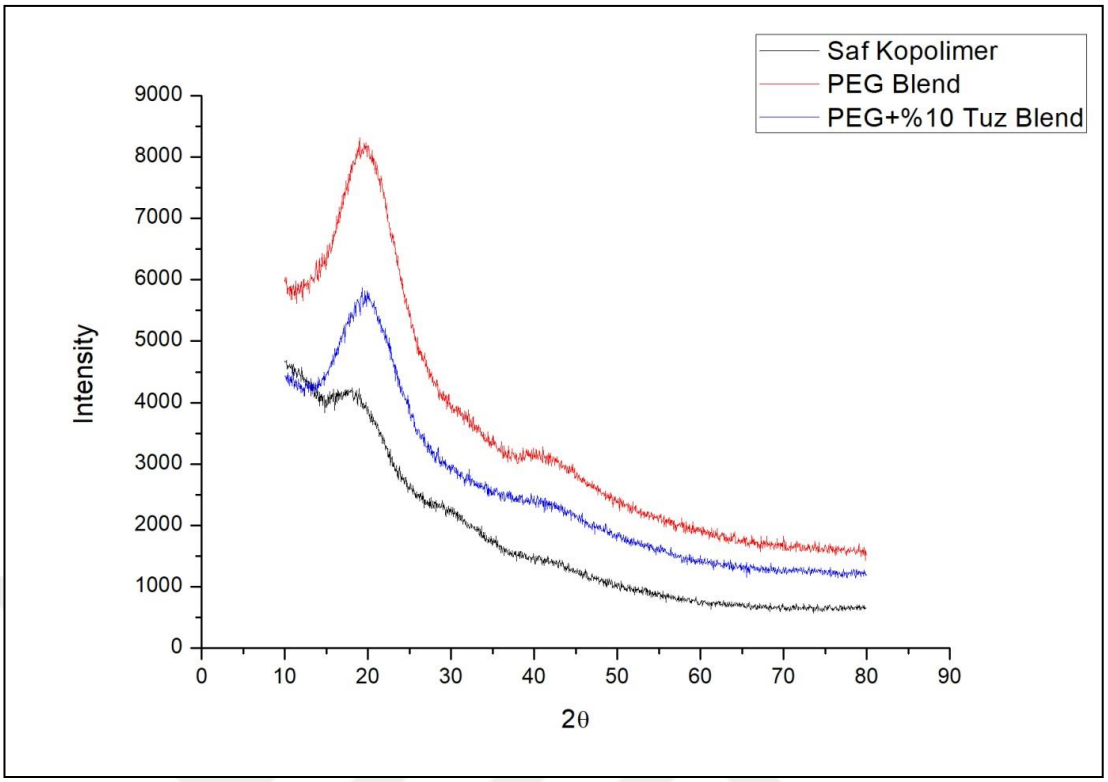
Daha sonra poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG400 polimerinin yapısına tuz eklenmesiyle polimer-tuz kompleksinin pik şiddeti polimer-PEG karışımına göre azalmıştır. Pikin şiddetindeki bu azalma ortamdaki iyon sayısının arttıkça amorfluğun da arttığını göstermektedir. Polimerin PEG400-tuz katkılı yapısında XRD deseninde tuzun pik zirvelerinin görünmemesi, polimer matriksi içinde tuzun tamamen çözündüğünü ifade eder (Ulaganathan ve diğ.,2010).

$2\Theta=30^{o}$ ve $2\Theta=40^{o}$'de görülen hafif pikler, PEG400'ün yapısında bulunan çok ufak miktardaki kristalin fazlarıdır (Ahmad ve diğ.,2011).

5.4. DSC Analizi

-100 - 100 ^{o}C arasında azot atmosferi altında 10 ^{o}C/dk artış hızı ile ısıtılarak yapılan DSC analizi Şekil 5.4.'de gösterilmiştir. Grafiktenden de görüldüğü gibi polimerlerde -100 ile 100 ^{o}C arasında herhangi bir Tm değeri görülmemiştir (Argün E. ve diğ.,2010).

DSC grafiği ile XRD grafiğinin paralellik göstermesi ve DSC grafiğinde herhangi bir Tm değerine rastlanmaması bize polimerlerin amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



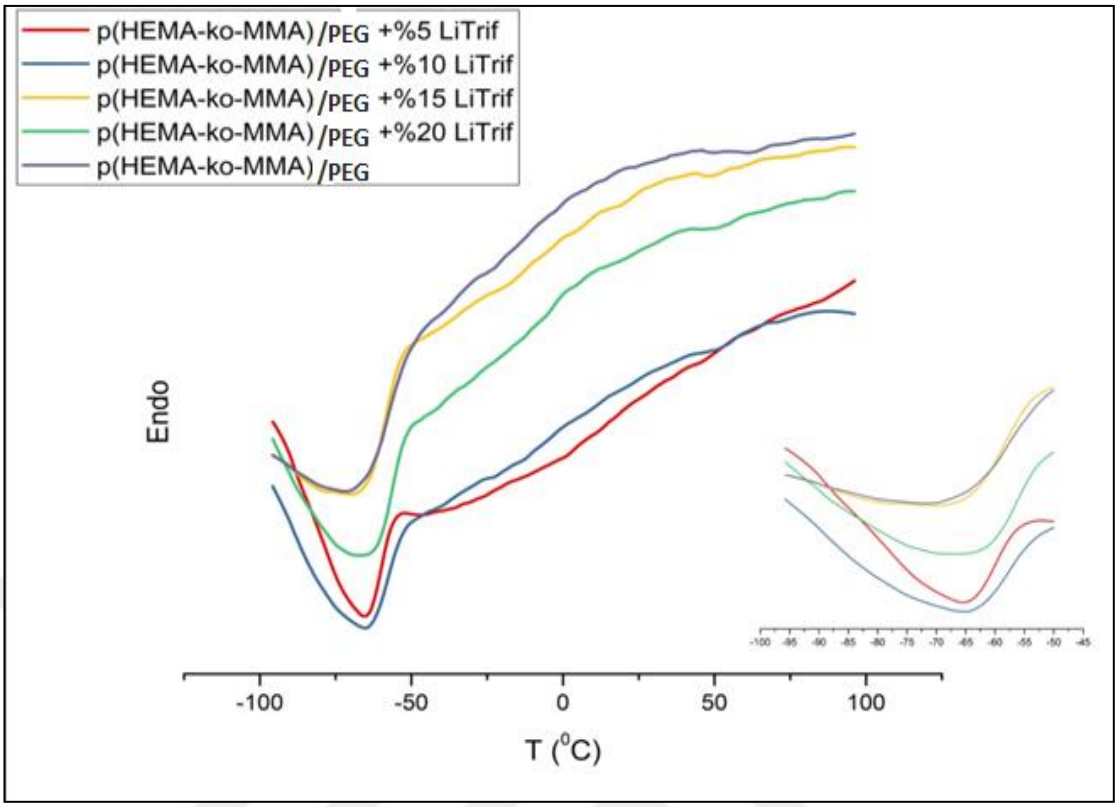
Şekil 5.3. Poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerinin, PEG-polimer karışımının ve polimer karışımı-tuz kompleksinin XRD analizi

PEG400 kristalinin endotermik kristal pikleri DSC grafiğinde görülmemiştir. Bu ifade de polimer içinde PEG400'ün karıştığını gösterir. Polimer içinde PEG400 oranı molce daha fazla olduğu için Tg değeri PEG400'ün Tg değerine daha yakındır. Moleküler arası kuvvetler, polimer ağlarındaki PEG400'ün dağılmasını ve kristal yapısınn bozulmasını sağlar. Böylece PEG400 ve polimer homojen bir amorf fazı sergiler (Liu G. ve diğ.,2013).

Polimere tuz ilavesi polimeri kararlaştırır. Bu nedenle polimerdeki iyon taşıyıcıları sayısının belli bir seviyede olması gerekmektedir. %10 tuz oranından sonraki tuz ilaveleri tuzun serbest hacmini doldurarak polimerin segmental hareketlerinin kısıtlamasına ve Tg değerinin artmasına sebep olmaktadır.

5.5. GPC Analizi

Tablo 5.1.'de farklı monomer oranlarındaki poli(HEMA-*ko*-MMA) polimerinin GPC sonucu gösterilmektedir. Tablo 5.1.'de görüldüğü gibi en yüksek ağırlıkça ortalama molekül ağırlığına sahip polimer; %60 HEMA-%40 MMA oranlarına sahip poli(HEMA-*ko*-MMA) polimeridir.



Şekil 5.4. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG polimeri ve polimerin farklı Li tuzu oranlarındaki DSC grafiği

Bu polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn) ve polidispersite indeksi (PDI) sırasıyla; 61583 g/mol ve 1,77 olarak bulundu. Bu GPC sonuçlarından polimerizasyonun gerçekleştiği görülmektedir.

Serbest radikalik polimerizasyon kararsızdır ve kontrol edilemeyen bir polimerizasyon türüdür. İstenmeyen sonlanma, polimerleşme süresi ve zincir uzunluğu kontrol edilemediği için polimerlerin PDI değerleri yüksek çıkmıştır. Büyüyen zincirlerin yaşam süreleri çok kısa olduğundan molekül ağırlığı dağılımının kontrolü ve verimli blok kopolimer üretmek mümkün değildir.

Tablo 5. 1. Poli(HEMA-*ko*-MMA) GPC sonucu

HEMA/MMA Oranı	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
%30/%70	70307	124885	1,78
%40/%60	52858	79412	1,50
%50/%50	74329	108442	1,46
%60/%40	61583	109006	1,77

5.6. SEM Analizi

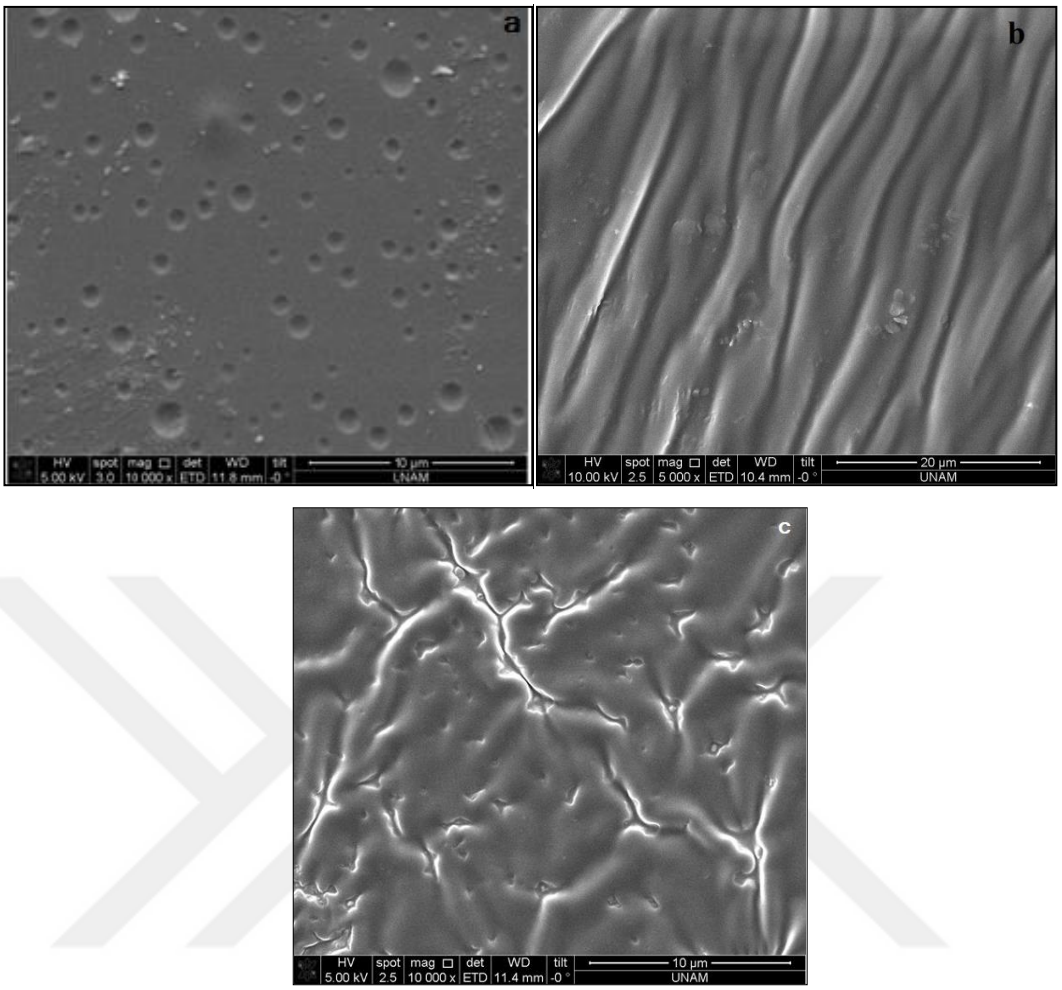
Toz halindeki poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerin, PEG-polimer karışımının ve polimer-tuz kompleksinin SEM (taramalı elektron mikroskobu)'de yüzey görüntüleri çekilmiştir. Saf polimerin 10.000, PEG-polimer karışımının 5.000, polimer-tuz kompleksinin 10.000 kez büyütülmüş yüzey görüntüleri Şekil 5.5.'de gösterilmiştir.

Genel olarak görüntülere bakıldığında herhangi bir yığılmanın olmadığı, polimerin homojen bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Literatürdeki kristal polimerler ile karşılaştırıldığında, Şekil 5.5.a.' daki görüntü, sentezlenen poli(HEMA-*ko*-MMA)'nın kristal yapıya sahip olmadığını ortaya koymaktadır (Thapar H. ve diğ.,1983). Görüntüdeki pürüzler de ölçüm sırasında ortamda veya pelette bulunan toz parçalarıdır. Şekil.5.5.b.'de, polimere eklenen kristal yapıdaki PEG400'ün polimer yüzeyine dağılıp yerleştiği, homojen bir karışım oluşturduğu görülmektedir (Crooks C. ve diğ.,1990). Şekil 5.5.c.'de gördüğümüz aydınlık ve çıkıntılı bölgeler tuz ve PEG400'ün üst üste çakıştığı bölgelerdir. Ayrıca Şekil 5.5.c.'de $LiCF_3SO_3$ tuzunun tamamına yakınının polimer içinde çözündüğü görülmektedir (Stevenson W. ve diğ.,1988).

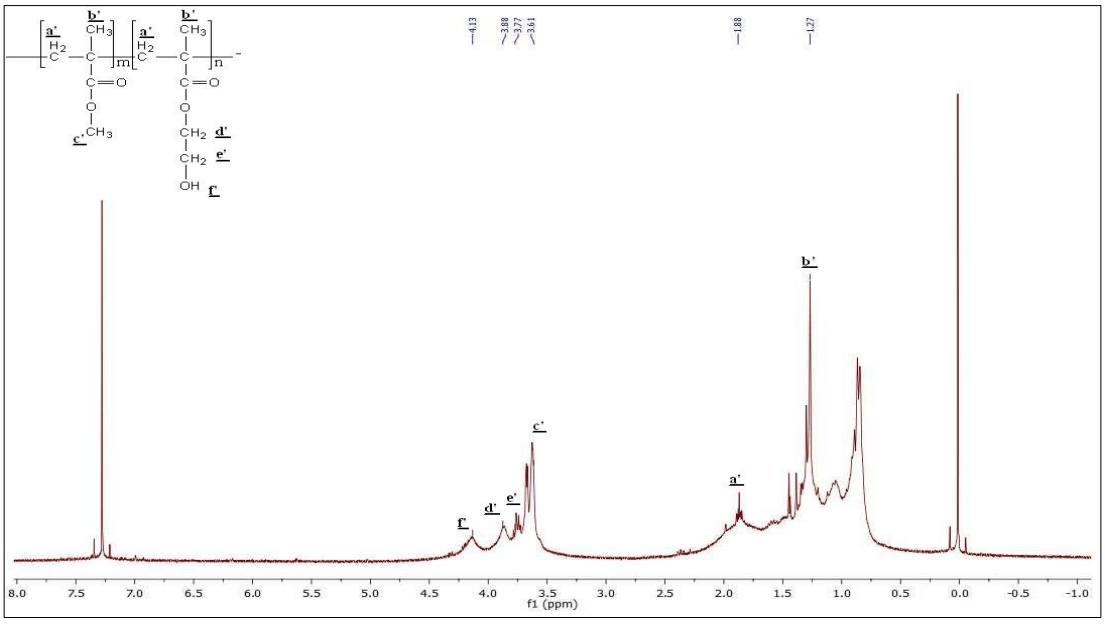
5.7. NMR

Sentezlenen kopolimerlerin NMR ölçümlerinde 400 MHz Bruker Avance NMR spektrofotometresi kullanılmıştır.

Sentezlenen kopolimerin oluşumu ^{1}H-NMR spektrumu ile doğrulanmıştır. 1,86-1,88 ppm (a') arasındaki sinyal poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerinin ana zincirindeki metilen gruplarına aittir. 0,85-1,27 (b') arasındaki sinyaller ise polimerin ana zincirindeki metil gruplarının protonlarına atfedilebilir. 3,61 ppm'deki sinyal (c') kopolimerdeki MMA bölgesine ait metil ester grubunun metil grubuna ait protona ve 3,77-3,88 deki sinyaller (d'- e') ise HEMA bölgesindeki oksijenlere komşu protonlara aitlerdir. 4,13 ppm deki (e') geniş sinyal ise kopolimerdeki HEMA gruplarının hidroksil grubuna ait protona aittir.



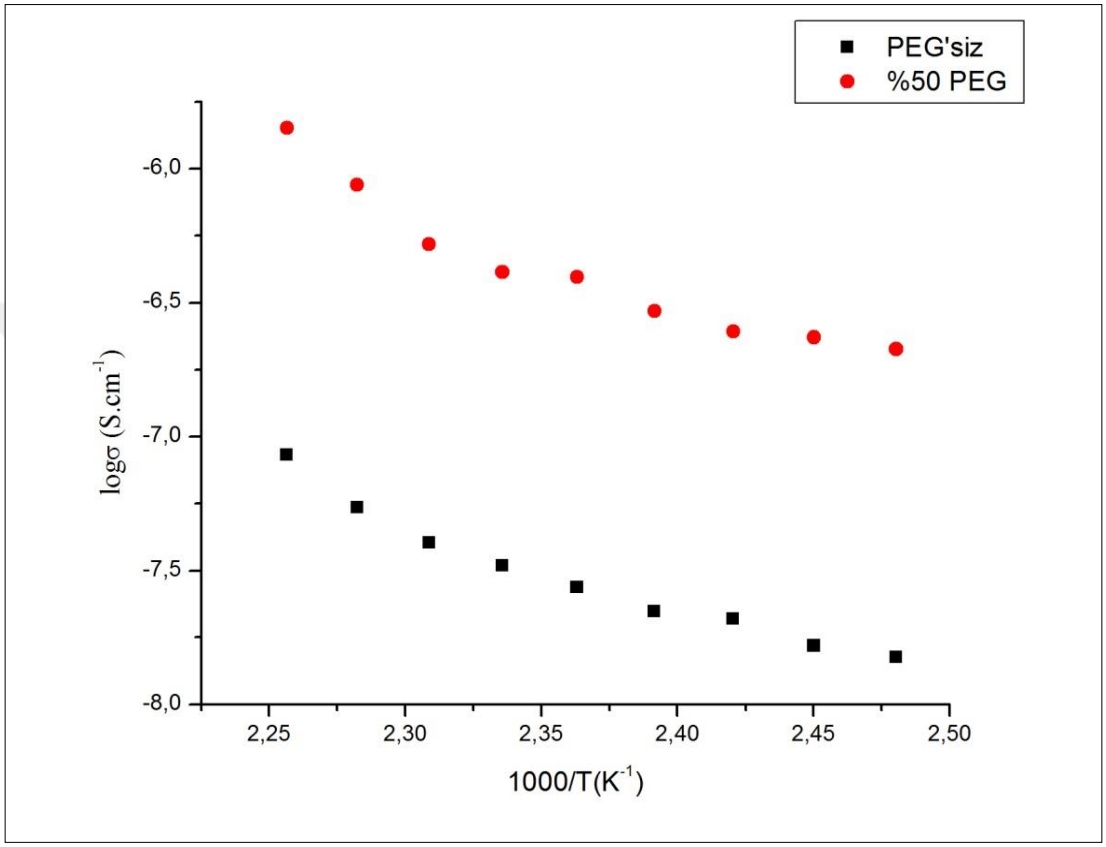
Şekil 5.5. Poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimeri (a), polimer-PEG karışımı (b) ve polimer karışımı-tuz kompleksi (c) SEM görüntüleri



Şekil 5.6. Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu

5.8. İletkenlik Analizi

Poli(HEMA-*ko*-MMA) tabanlı polimer elektrolitlerinin iletkenlikleri Potentiostat-Galvanostat FRA2 Analyzer ile10 miliamper sabit akımda 1 MHz-50 Hz aralığında argon gazı altında 25-70 ^{o}C sıcaklıkları arasında 5^{o}C artış ile ölçülmüştür.



Şekil 5.7. Poli(HEMA-*ko*-MMA) ve poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG polimerlerinin sıcaklığa karşı Arrhenius iletkenlikleri (A=1,32 cm^2, $l_{kopolimer}$=0,2 cm, $l_{polimer\ karışımı}$=0,22 cm)

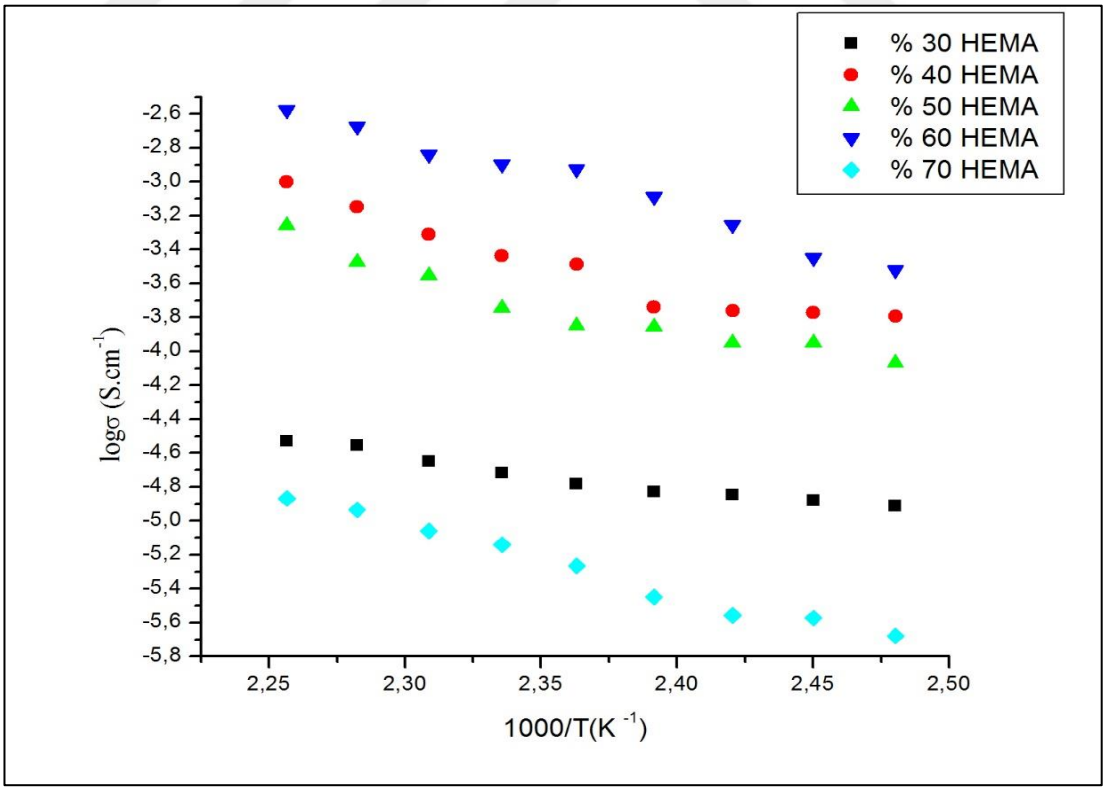
Şekil 5.8.'de poli(HEMA-*ko*-MMA) ve poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG polimerlerinin sıcaklığa karşı iletkenlik değerleri görülmektedir. Sentezlenen kopolimerin iletkenlik değeri 8,55x10^{-8} S.cm^{-1} iken PEG400-polimer karışımının iletkenlik değeri 1,42x10^{-6}, S.cm^{-1}'dır. Grafikten de görüldüğü gibi PEG400, kopolimerin iletkenlik değerini arttırmıştır. İyonik iletkenlik polimerin amorf bölgedeki segmental hareketlerinden kaynaklanır. İyonik iletkenlik için, iyonların daha rahat hareket etmesine olanak sağladığından dolayı düz ve homojen bir polimer yapı gereklidir. PEG400 de bu özellikleri sağlar ve heliks yapıda olduğu için iyonlar daha rahat hareket eder. Ayrıca PEG400'ün yapısındaki ortaklaşmamış elektronları iletkenliğe olumlu katkı sağlamıştır.

Polimer elektrolitlerin Arrhenius grafiklerinden, düşük ve yüksek sıcaklık bölgesi olmak üzere iki aktivasyon enerjisi bulunmuştur. Bu yapıdaki elektrolitlerde bulunan aktivason enerjisinin, konfügürasyonel entropi ile orantılı olduğu ifade edilmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerji değerlerinin daha yüksek olması, polimer elektrolitin bu bölgede katıya benzer özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise polimer sıvıya benzer davranış sergilediği için aktivasyon enerjileri daha düşüktür.

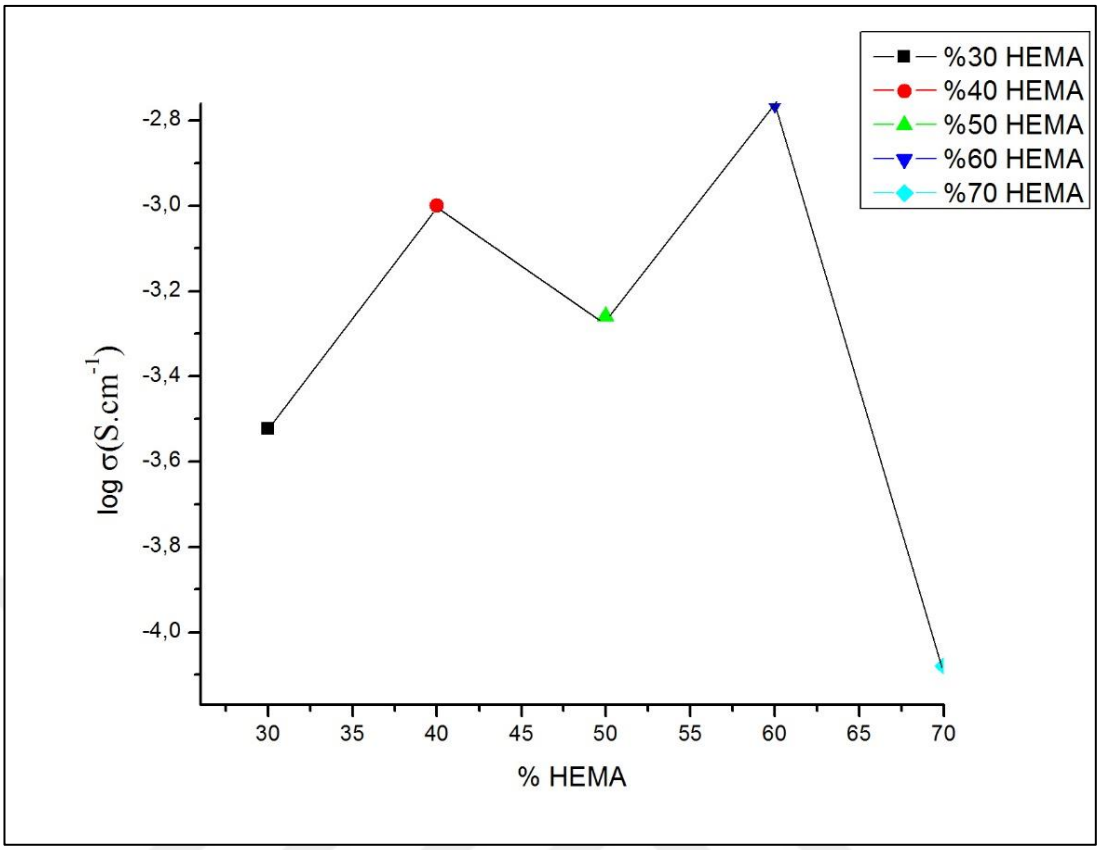
Tablo 5.2.' de Poli(HEMA-*ko*-MMA) ve poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG polimerlerinin Arrhenius grafikleri için aktivasyon enerjileri gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Poli(HEMA-*ko*-MMA) ve poli(HEMA-ko-MMA)/PEG polimerlerinin Arrhenius aktivasyon enerjileri (E_{a1} düşük sıcaklıkta, E_{a2} yüksek sıcaklıkta)

Polimer	**E_{a1} (eV)**	**E_{a2} (eV)**
Poli(HEMA-*ko*-MMA)	0,54	0,21
Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG	0,25	0,13



Şekil 5.8. Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının sıcaklığa karşı Arrhenius iletkenlik değerleri (A=0,785 cm^2, $l_{\%70hema}$=0,3 cm, $l_{\%60HEMA}$=0,25 cm, $l_{\%50HEMA}$=0,23 cm, $l_{\%40HEMA}$=0,25 cm, $l_{\%30HEMA}$=0,27 cm)



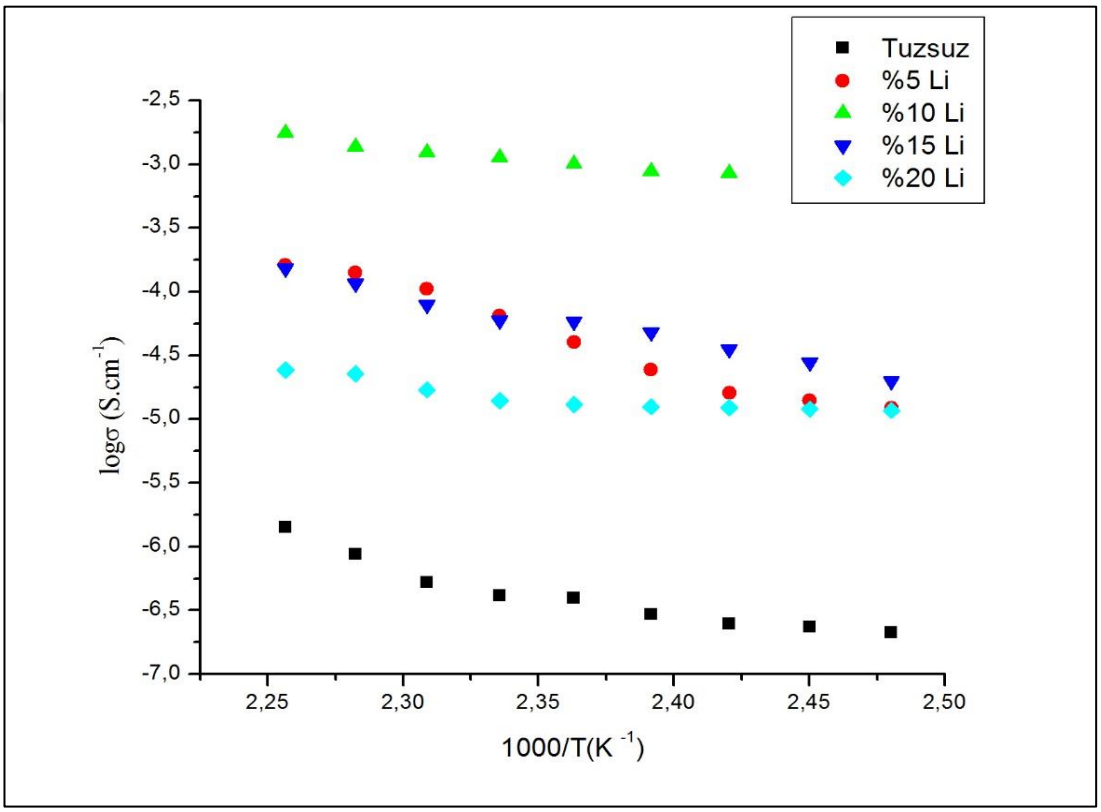
Şekil 5.9. Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının 70 ºC'deki Arrhenius iletkenlik değerleri (A=0,785 cm^2, $l_{\%70hema}$=0,3 cm, $l_{\%60HEMA}$=0,25 cm, $l_{\%50HEMA}$=0,23 cm, $l_{\%40HEMA}$=0,25 cm, $l_{\%30HEMA}$=0,27 cm)

Polimerde HEMA miktarının iletkenliğe etkisini gözlemlemek için farklı HEMA oranlarında polimer sentezlenmiş ve iletkenlikleri ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda Şekil 5.8. ve 5.9.'da görüldüğü gibi +%10 $LiCF_3SO_3$ katkılı polimer karışımında, kopolimerin %60 HEMA oranı maksimum iletkenlik değerini ($3x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$) göstermiştir. Yapılan çalışmalarda PMMA/PEG ve tuz katkılı polimer elektrolitin iletkenlik değerli 10^{-5} $S.cm^{-1}$ civarlarında çıkarken, HEMA katkısının yapısındaki hidroksil gruplarından dolayı iletkenlik değerini yükselttiği görülmektedir (Wieczorek ve diğ.,1997).

Tablo 5.3.' de Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarındaki Arrhenius aktivasyon enerjileri gösterilmiştir. En yüksek aktivasyon enerjisi %50 HEMA ve en düşük aktivasyon enerjisi %30 HEMA oranında bulunmuştur.

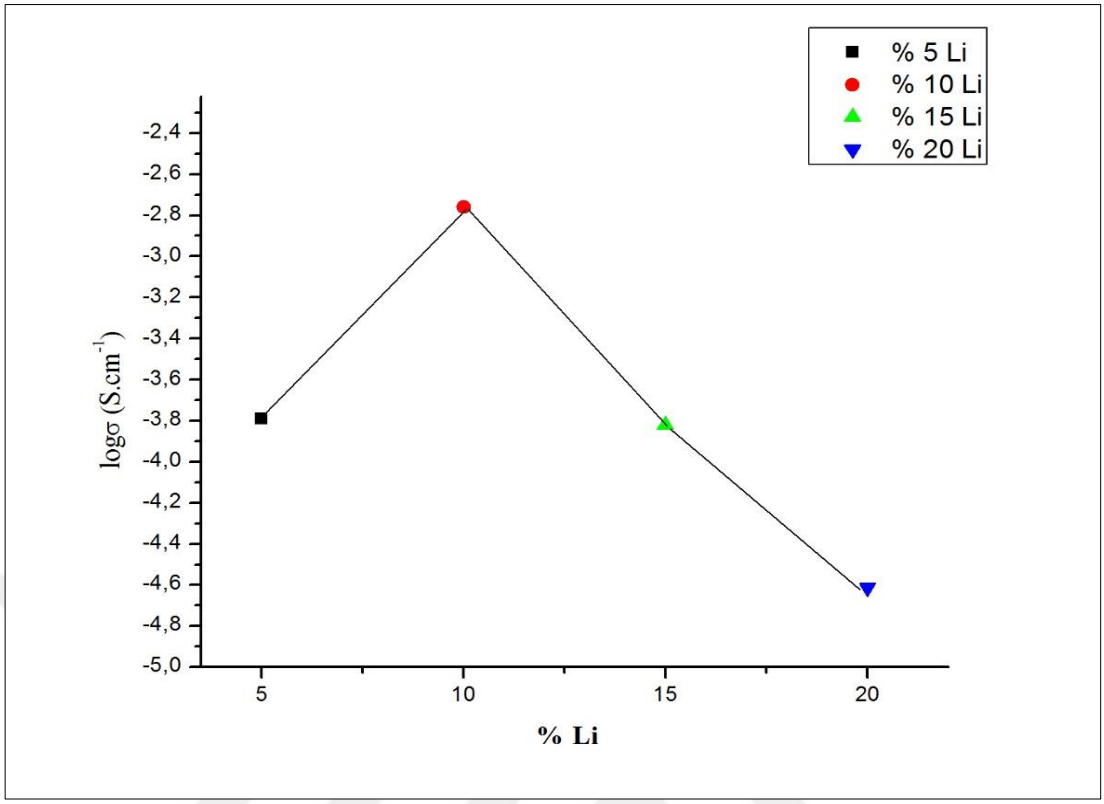
Tablo 5.3. Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının Arrhenius aktivasyon enerjileri (E_{a1} düşük sıcaklıkta, E_{a2} yüksek sıcaklıkta)

% HEMA	**E_{a1} (eV)**	**E_{a2} (eV)**
%30	0,21	0,09
%40	0,41	0,05
%50	0,47	0,19
%60	0,95	0,07



Şekil 5.10. Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının sıcaklığa karşı Arrhenius iletkenlik değerleri (A=0,785 cm^2, l_{tuzsuz}=0,2 cm, $l_{\%5Li}$=0,22 cm, $l_{\%10Li}$=0,3 cm, $l_{\%15Li}$=0,2 cm, $l_{\%20Li}$=2,26 cm)

Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG polimer karışımında en yüksek iletkenlik değerine ulaşmak için, polimere farklı oranlarda $LiCF_3SO_3$ tuzu eklenmiş ve iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Şekil 5.10.'da yapısına hiç tuz eklenmemiş polimerin iletkenlik değerlerinin, yapısına tuz eklenmiş polimerlerin iletkenlik değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.11. Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının 70 ºC' deki Arrhenius iletkenlik değerleri (A=0,785 cm^2, l_{tuzsuz}=0,2 cm, $l_{\%5li}$=0,22 cm, $l_{\%10li}$=0,3 cm, $l_{\%15li}$=0,2 cm, $l_{\%20li}$=2,26 cm)

Yine bu ölçümlere dayanarak polimerin %10 tuz oranında 70 ºC'de' en yüksek iletkenlik değeri olan $1{,}8x10^{-3}S.cm^{-1}$'e sahip olduğu görülmüştür. Şekil 5.10.'da, polimere tuz eklendikçe iletkenliğin önce arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Polimer yapısında tuz derişiminin artması, iyonları taşıyan serbest iyonların artmasına neden olur. Bu sebeple maksimum değere ulaşana kadar, polimerde tuz derişimi arttıkça iletkenlikte artar. Ancak maksimum değerden sonra, derişimin artması iletkenliğin azalmasına neden olur. Bu durum iyonik kümelenme ile açıklanabilir. İyonik kümelenmeler, elektrolitler içerisinde taşıyıcı iyonların hareketliliğinin azalmasına neden olduğu için iletkenliği düşürmektedir (S.J. Wen v.d, 1996). Ayrıca elektrolitlerin ayrışması azaldığından çözeltideki serbest iyon sayısı ve iletkenlik azalır (Birke P. ve diğ.,1996).

Tablo 5.4.' de Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının Arrhenius aktivasyon enerjileri gösterilmiştir. En yüksek aktivasyon enerjisi tuzsuz polimerde ve en düşük aktivasyon enejisi %10 tuz konsantrasyonunda bulunmuştur.

Tablo 5.4. Poli(HEMA-*ko*-MMA) polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının Arrhenius aktivasyon enerjileri (E_{a1} düşük sıcaklıkta, E_{a2} yüksek sıcaklıkta)

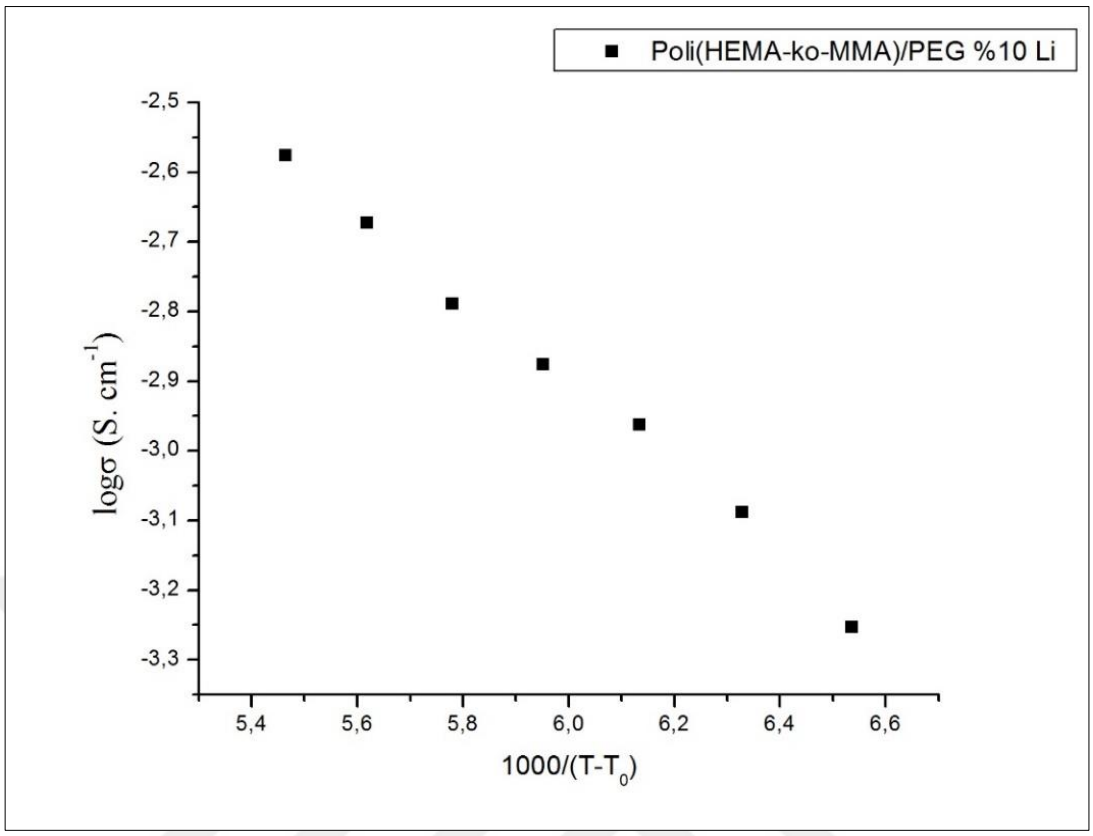
% Li	**Ea_1 (eV)**	**Ea_2 (Ev)**
Tuzsuz	0,41	0,08
5	0,32	0,1
10	0,11	0,06
15	0,14	0,02
20	0,13	0,05

Maksimum iletkenliğe sahip sıcaklık değerini görmek için elektrolitlerin farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri ölçülmüş ve en yüksek iletkenlik değerlerini Şekil.5.10.'da görüldüğü gibi 70 ^{o}C'de göstermişlerdir. Grafiklerde, sıcaklık ile iletkenliğin doğru orantılı olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça çözücünün akışkanlığı artar ve iyonlar daha serbest hareket eder. Ayrıca sıcaklık artışı tuzların ayrışmasını sağlayarak taşıyıcı iyon sayısını arttırır. Sonuç olarak taşıyıcı iyon sayısının artması iletkenliğe olumlu katkı sağlamaktadır (Striebel K. ve diğ.,1996).
Şekil 5.12, 5.13. ve 5.14.'de görülen VTF grafikleri polimer elektrolitlerin iletklenlik-sıcaklık ilişkisini tanımlamaktadır.
Polimer elektrolitlerde iyonik iletkenlik amorf bölgedeki segmental hareketlerden kaynaklanır. Sıcaklık arttıkça serbest hacim de artar ve iyonlar daha rahat hareket eder. Bu da iletlenliği arttırır. Bu nedenle polimer elektrolitlerde taşıyıcı iyon hareketliliği serbest hacim (Tg) ile ilgilidir ve Denklem 5.1.'deki Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) eşitliği ile açıklanabilir;

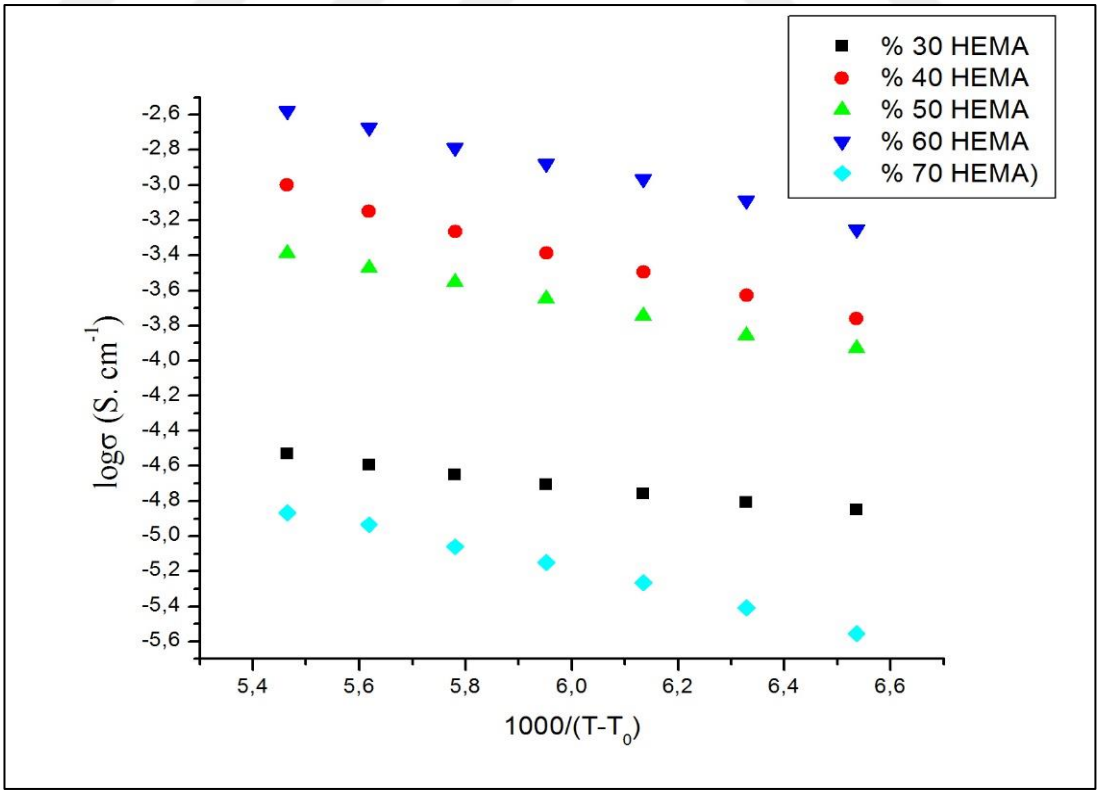
$$\sigma = \sigma_o \exp -B/k(T-T_0) \qquad (5.1.)$$

Bu eşitliklerde $\sigma_0 = AT^{1/2}$ terimini içerir. B ise sıcaklığa bağlı olmayan segmental hareket için aktivasyon enerjisini ve yük taşıyıcıların sayısıyla ilişkili bir sabit olarak kabul edilir. T_0 ideal geçiş sıcaklığını ifade eder.

Bu grafikler oluşturulurken, polimer elektrolitlerin DSC grafiğinden elde edilen Tg değerleri kullanılmış ve T_0 değerini saptamak için Tg değerinden 50±5 çıkarılmıştır.



Şekil 5.12. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG400 %10 tuz katkılı polimerin VTF grafiği

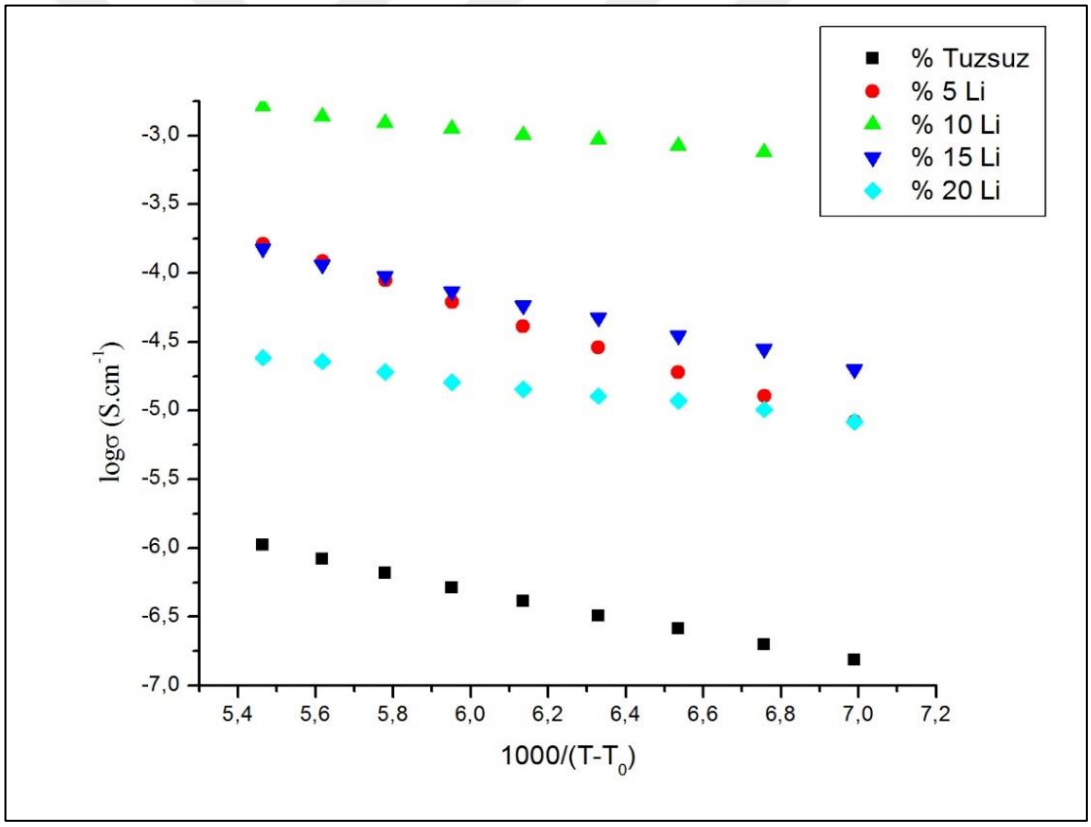


Şekil 5.13. [Poli(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının VTF grafiği

Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının VTF aktivasyon enerjileri Tablo 5.5.'de gösterilmişir. Bu değerler Arrheniustan elde edilen aktivasyon enerjileri ile karşılaştırıldığında bir uyum söz konusu değildir. Çünkü VTF grafiğinden elde edilen değerler, pseduo aktivasyon enerjileridir.

Tablo 5.5. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG-tuz polimer elektrolitin farklı HEMA oranlarının VTF aktivasyon enerjileri (E_{a1} düşük sıcaklıkta, E_{a2} yüksek sıcaklıkta)

%HEMA	**E_a (eV)**
30	0,03
40	0,06
50	0,04
60	0,05



Şekil 5.14. Poli[(HEMA-ko-MMA]/PEG polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının VTF grafiği

Poli[(HEMA-*ko*-MMA]/PEG polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının VTF aktivasyon enejileri Tablo 5.6' da gösterilmiştir.

Tablo 5.6. Poli[(HEMA-*ko*-MMA)]/PEG polimer yapısındaki farklı tuz oranlarının VTF aktivasyon enejileri (E_{a1} düşük sıcaklıkta, E_{a2} yüksek sıcaklıkta)

%Li	**E_a (eV)**
Tuzsuz	0,05
5	0,07
10	0,02
15	0,05
20	0,03

6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; poli(HEMA-*ko*-MMA) polimeri sentezlenerek PEG400 ile karışım oluşturulmuştur. Bu karışıma farklı oranlarda $LiCF_3SO_4$ tuzu eklenerek yüksek iletkenlik değeri gösteren lityum–iyon pillerde kullanılabilen elektrolit elde edilmiştir. Bu polimerin sentezlenebildiği NMR, FT-IR ve GPC ile; PEG ile karışım oluşturduğu FT-IR ve XRD analizleriyle desteklenmiştir. Sentezlenen polimerde kütle kaybını ve kazancını belirlemek için TGA analizi;yüzey görüntülerini ve tanecik boyutunu görüntülemek için SEM cihazı kullanılmıştır. Tuz ilavesinin, polimer karışımın iletkenliğine katkısı da Potentiostat-Galvanostat FRA2 Analyzer ile belirlenmiştir.

- FT-IR sonuçlarına bakıldığında 3400 cm^{-1} civarlarındaki –OH pikinin, 2800 cm^{-1} civarlarında $–CH_2$ gruplarının piklerinin ve 1136 cm^{-1}'de –C-O–gruplarınının piklerindeki artış, polimer ile PEG400'ün karıştığını gösterir.
- TGA analizinde, saf polimerin bozunma sıcaklığı 300 ^oC, polimer-PEG karışımının bozunma sıcaklığı 268 ^oC, polimer-tuz kompleksinin ise bozunma sıcaklığı 288 ^oC çıkmıştır. PEG400 ile karışım oluşturma PEG400'ün düşük düşük bozunma sıcaklığından dolayı polimerin termal kararlılığını düşürüken, tuz katkısı iyon-dipol etkileşiminden dolayı termal kararlılığı arttırmıştır.
- XRD kırınım deseninde PEG400'ün tipik kristal piklerine rastlanmaması polimer ile PEG400'ün tamamen karıştığını, tuzun pik zirvelerinin gözükmemesi de polimer matriksi içinde tuzun homojen bir şekilde çözündüğünü gösterir.
- DSC grafiğinde herhangi bir Tm değeri görülmemesi sentezlenen polimerin amorf yapıda olduğunu ifade eder.
- GPC sonuçlarında, yüksek molekül ağırlığna sahip polimer senztezlediği görülmektedir.
- ^{1}H-NMR spektrumu ile sentezlenen kopolimerin oluşumu doğrulanmıştır. 1,86-1,88 ppm arasındaki sinyal poli(HEMA-*ko*-MMA) kopolimerinin ana zincirindeki metilen gruplarına, 0,85-1,27 arasındaki sinyaller ise polimerin ana zincirindeki

- metil gruplarının (-C-CH_3) protonlarına; 3,61 ppm'deki sinyal kopolimerdeki MMA bölgesine ait metil ester grubunun metil grubuna ait protonuna ve 3,77-3,88 ppm'deki sinyaller ise HEMA bölgesindeki oksijenlere komşu protonlara ait olduğu görülmektedir.
- SEM görüntülerinde PEG400 ile polimerin karıştığı, tuzun ise polimer matriksi içinde çözündüğü görülmektedir.
- İletkenlik sonuçlarına bakıldığında, PEG400 ile karışım oluşturma PEG'in heliks yapısından dolayı, kopolimerin elektrokimyasal özelliklerine katkı sağlamıştır. Tuz katkısı , ortamdaki serbest iyon sayısını arttırdığı için iletkenlik değerini arttırmıştır. Maksimum değerden sonra ise tuz katkısı, iyonik kümelenmeye neden olduğu için iletkenlik değerini düşürmüştür. Sıcaklık artışının ise, tuzun ayrışmasını sağladığı için iletkenliği arttırdığı görülmektedir. Poli(HEMA-*ko*-MMA)/PEG kopolimerinin farklı sıcaklıklarda ve farklı Li tuzu oranlarıyla iletkenlikleri ölçülmüş ve 70 ^oC 'de %10 tuz oranının $1,8x10^{-3}$ S cm^{-1} ile en yüksek iletkenlik değeri gösterdiği görülmüştür.

Sentezlenen bu elektrolitte Li tuzunun kullanılması, lityumun reaktif olması yani atom bağları arasında yüksek enerji tutabilmeleri nedeniyle avantaj sağlamaktadır. Ayrıca hafif bir element olması da teorik kapasiteyi arttırmaktadır.

Sentezlenen bu elektrolitin yüksek iletkenlik değeri göstermesi; günümüzde cep telefonları, dizüstü bilgisayarları, elektronik ev aletleri, hesap makineleri, tıbbı alanlar gibi birçok alanda kullanılan lityum iyon pillerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Abraham K. M., Alamgir M., Li +-Conductive Solid Polymer Electrolytes with Liquid-Like Conductivity, *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, **137**(5), 1657-1658.

Acosta J.L., Enrique M., Ionic Conductive Polymer Systems Based on Polyether and Polyphosphazene Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **60**(8), 1185-1

Ahmad M. B., Tay M. Y., Shameli K., Hussein, M. Z., Lim, J., Green Synthesis And Characterization of Silver/Chitosan/Polyethylene Glycol Nanocomposites Without Any Reducing Agent, *International Journal of Molecular Sciences*, 2011, **12**(8), 4872-4884

Ansari S. M., Brodwin M., Stainer M., Druger S. D., Ratner M. A., Shriver, D. F., Conductivity and Dielectric Constant of the Polymeric Solid Electrolyte, (PEO) $NH_4SO_3CF_3$, in the 100 Hz to 1010 Hz Range, *Solid State Ionics*, 1985, **17**(2), 101-106.

Arifuzzaman S., Özçam A. E., Efimenko K., Fischer D. A., GenzerJ., Formation of Surface-Grafted Polymeric Amphiphilic Coatings Comprising Ethylene Glycol and Fluorinated Groups and Their Response to Protein Adsorption, *Biointerphases*, 2009, **4(**2), FA33-FA44

Aydın H., Lityum-İyon Polimer Pillerinde Kullanım Amaçlı Bor İçerikli Polimer Elektrolitlerin Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul, 2012, 29251.

Bailey P. L., *Analysis with İon-Selective Electrodes*, 2rd ed., Heyden, London, 1980.

Baysal B., *Polimer Kimyası*, 1. Baskı, ODTÜ Basım İşbirliği, Ankara, 1981.

Bırke P., Chu W. F., Weppner W., Materials for Lithium Thin-Film Batteries for Application in Silicon Technology, *Solid State Ionics*, 1996, **93**(1-2), 1-15.

Braun P. V., Cho J., Pikul J. H., King W. P., Zhang H., High Power Rechargeable Batteries, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2012, **16**(4), 186-198.

Buchman I., *Batteries in a Portable Word*, 2rd ed., Cadex Electronics Inc., Nürnberg, 2001.

Cohen M. H., Turnbull D., Molecular Transport in Liquids and Glasses, *The Journal of Chemical Physics,* 1959, **31(**5), 1164-1169.

Crooks C. A., Douglas J. A., Broughton R. L., Sefton M. V., Microencapsulation of Mammalian Cells in a HEMA-MMA Copolymer: Effects an Capsule Morphology And Permeability, *Journal of Biomedical Materials Research*, 1990, **24**(9), 1241-1262.

Dell R. M., Rand D. A. J., *Understanding Batteries*, 2rd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.

Demirelli K., Feride B., Synthesis and Characterization of Lactone Functional Macromonomers by End Group Deactivation and Their Use in Miktoarm Star Polymer, *Open Journal of Polymer Chemistry*, 2012, **2(**52-45), 43-55

Druger S. D., Ratner M. A., Nitzan A., Polymeric Solid Electrolytes: Dynamic Bond Percolation And Free Volume Models for Diffusion, *Solid State Ionics*, 1983, **9**, 1115-1120.

Dupon R., Papke B. L., Ratner M. A., Whitmore, D. H., Shriver, D. F., Influence of İon Pairing on Cation Transport in the Polymer Electrolytes Formed by Poly (Ethylene Oxide) with Sodium Tetrafluoroborate and Sodium Tetrahydroborate, *Journal of the American Chemical Society*, 1982, **104**(23), 6247-6251.

Erol F.E., Sinirlioğlu D., Cosgun S., Muftuoğlu A.E., Synthesis of Fluorinated Amphiphilic Block Copolymers Based on PEGMA, HEMA, nd MMA Via ATRP and Cuaac Click Chemistry, *International Journal of Polymer Science*, 2014, **11**, 2014.

Evans J., Vıncent Colin A., Bruce Peter G., Electrochemical Measurement of Transference Numbers in Polymer Electrolytes, *Polymer*, 1987, **28**(1), 2324-2328.

Fenton D. E., Paker J. M., Wright P.V., Measurements of İonic Conductivity in Polymer-Salt Complexes, *Polymer*, 1973, **14**, 589.

Harrıs C. S., Ratber M. A., Shriver D. F., Ionic Conductivity in Branched Polyethylenimine-Sodium Trifluoromethanesulfonate Complexes: Comparisons to Analogous Complexes Made with Linear Polyethylenimine, *Macromolecules*, 1987, **20**(8), 1778-1781.

Islam M., Bach L. G., Park J. M., Hong S. S., Lim K. T., Synthesis and Characterization of Poly (HEMA-*co*-MMA)-G-POSS Nanocomposites by Combination of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization And Click Chemistry, *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **127**(3), 1569-1577.

Itoh T., Ichıkawa Y., Uno T., Kubo M., Composite Polymer Electrolytes Based on Poly (Ethylene Oxide), Hyperbranched Polymer, $Batio_3$ and Lin $(CF_3SO_2)_2$., *Solid State Ionics*, 2003, **156**(3-4), 393-399.

Li J., Daniel C., Wood D., Materials Processing for Lithium-İon Batteries, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(5), 2452-2460.

Kumar V. G., Gnanaraj J. S., Ben-David S., Pickup D. M., Van-Eck E. R., Gedanken A., Aurbach D., An Aqueous Reduction Method to Synthesize Spinel-$LiMn_2O_4$ Nanoparticles as a Cathode Material for Rechargeable Lithium-İon Batteries. *Chemistry of Materials*, 2003, **15**(22), 4211-4216.

Linden D., Thomas B. R., *Handbook of Batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill, Newyork, 2002.

Liu G., Xie D., Li Y., Zhang Y., Huang F., Shape Memory Properties of Poly (Methyl Methacrylate-co-2-Hydroxyethyl Methacrylate)/Poly(Ethylene Glycol) Complexes, *Polimery*, 2013, **58**(4), 304-307.

Nazri G.A., Gianfranco P., *Lithium Batteries: Science and Technology*, 1rd ed., Springer Science & Business Media, Rome, 2008.

Nicholas C. V., Wilson D. J., Booth C., Giles J. R., Improved Synthesis of Oxymethylene-Linked Poly(Oxyethylene), *Polymer International*, 1988, **20**(3), 289-292.

Orendorff Christopher J., The Role of Separators in Lithium-İon Cell Safety, *The Electrochemical Society İnterface,* 2012, **21**(2)., 61-65.

Padbury R., Xiangwu Z., Lithium–Oxygen Batteries-Limiting Factors That Affect Performance, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(10), 4436-4444.

Purwaningsih D., Development of $LiMn_2O_4$ Cathode Materials for Lithium Battery, Proceedıng Of 3^{Rd} Internatıonal Conference on Research, Implementatıon and Educatıon of Mathematıcs and Scıence, Yogyakarta, Indonesia,16 – 17 May 2016.

Reddy T. B., *Linden's Handbook of Batteries*, 4rd ed., The Mc Graw Hill, New York, 2010.

Romankevich O. V., Ya F., Equilibrium Melting Point of Polyethylene Oxide, *Polymer Science USSR*, 1980, **22**(11), 2647-2654.

Sadeghpour M. M., Yusoff R., Aroua M. K., Tabandeh, M., Modification of Polyethylene Glycol with Choline Chloride and Evaluation of the CO_2 Absorption Capacity of Their Aqueous Solutions, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2018, ***8***(2), 324-334.

Scrosati B., Recent Advances in Lithium İon Battery Materials, *Electrochimica Acta*., 2000, **45**(45-16), 2461-2466.

Shin Y., Capacity Fading Mechanisms and Origin of The Capacity Above 4.5 V of Spinel Lithium Manganese Oxides, *Dissertation*, The University Of Texas, Austin, 2003.

Shrotriya V., Li G., Yao Y., Chu C. W., Yang Y., Transition Metal Oxides as the Buffer Layer for Polymer Photovoltaic Cells, *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(7), 073508.

Stephan A. M., Review on Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *European Polymer Journal*, 2006, **42**(1), 21-42.

Stevenson W. T. K., Sefton M. V., The Equilibrium Water Content of Some Thermoplastic Hydroxyalkyl Methacrylate Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, **36**(7), 1541-1553.

Striebel K. A., Deng C. Z., Wen, S. J., Cairns, E. J., Electrochemical Behavior of $LiMn_2O_4$ And $LiCoO_2$ Thin Films Produced with Pulsed Laser Deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, **143**(6), 1821-1827.

Tadokoro H., Chatani, Y., Yoshihara T., Tahara S., Murahashi S., Structural Studies on Polyethers, $[-(CH_2)m-O-]_n$. II. Molecular Structure of Polyethylene Oxide, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, **73**(1), 109-127.

Thapar H., Bevis M., The Micromorphology of an İnjection Moulded Thermotropic Liquid Crystal Polymer, *Journal of Materials Science Letters*, 1983, **2**(2), 733-736.

Tıraş, H., Sürdürülebilir Kalkinma ve Çevre, Teorik Bir İnceleme, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 2012, **2**(2), 57-73.

Frıcke Dr. J., The World of Batteries-Functions, Systems, Disposal, *GRS Batteries, Hamburg, Germany*, 2007.

Tsuchida E., Shoujı E., Yamamoto K., Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(Phenylene Sulfide) by Oxidative Polymerization Via Poly(Sulfonium Cation) From Methyl Phenyl Sulfoxide, *Macromolecules*, 1993, **26**(26), 7144-7148.

Ulaganathan M., Rajendran S., Effect of Different Salts on Pvac/Pvdf-co-HFP Based Polymer Blend Electrolytes, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **118**(2), 646-651.

Vargün E., Sankir M., Aran B., Sankir N. D., Usanmaz A., Synthesis and Characterization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) and Methyl Methacrylate (MMA) Copolymer Used ss Biomaterial, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2010, **47(**3), 235-240.

Vashishta P., Jon M., Goko S., Fast İon Transport in Solids: Electrodes And Electrolytes, *Journal Of Macromolecular Science*, 1979, **7**(10), 4363-4370

Wakıhara M., Recent Developments in Lithium İon Batteries, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2001, **33**(4), 109-134.

Whittingham M. S., Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chemical Reviews*, 2004, **104**(10), 4271-4302.

Wıeczorek W., Stevens J. R., Impedance Spectroscopy and Phase Structure of Polyether Poly(Methyl Methacrylate)-$LiCF_3SO_3$ Blend-Based Electrolytes, *the Journal of Physical Chemistry B.*, 1997, **101**(9), 1529-1534.

Winter M., Ralph J. B., *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?*, 2004, **104**, 4245-4270.

Yang J., Wang, J., Wang D., Li X., Geng, D., Liang, G., Sun, X., 3D Porous $LiFePO_4$/Graphene Hybrid Cathodes with Enhanced Performance for Li-İon Batteries, *Journal of Power Sources*, 2002, **208**, 340-344.

Yoshio M., Ralph J. B., Akiya K., Lithium-İon Batteries, 1rd ed., Springer, New York, 2009.

Zahedi P., Lee P. I., Solid Molecular Dispersions of Poorly Water-Soluble Drugs in Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate) Hydrogels, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2007, **65**(3), 320-328.

Zhang H., Liu C., Zheng L., Xu, F., Feng, W., Li H., Zhou, Z., Lithium Bis (Fluorosulfonyl) İmide/Poly(Ethylene Oxide) Polymer Electrolyte, *Electrochimica Acta.*, 2014, **133**, 529-538.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] **Karaarslan İ.**,Çelik Ö., Kadiroğlu Ü., Lithium Salt Doped Poly(MMA-*co*-HEMA) Conductive Polymer Electrolyte for Lithium Ion Batteries, *IUPAC World Polymer Congress* **(***MACRO 2016)*, İstanbul, 17-21 Temmuz 2016.

[2] Çelik Ö., **Karaarslan İ.**, Kadiroğlu Ü., B_2O_3 Doped Poly(MMA-*co*-HEMA) / PEG Blend Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries, *International Congress on Semiconductor Materials and Devices*, Selçuk Üniversitesi, Konya, 17-19 Ağustos 2017.

ÖZGEÇMİŞ

17 Mart 1992 yılında İstanbul Sarıyer'de doğdu. İlkokulu Bahçeköy Türkan Efe İlköğretim Okulu'nda tamamladı. 2010 yılında Behçet Kemal Çağlar Anadolu Lisesi'ni bitirdi. 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde Lisans eğitimine başladı ve 2015 yılında mezun oldu. 2015-2016 eğitim-öğretim yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.