



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK PERFORMANSLI POLİİMİD NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE LİTYUM İYON PİLLERDE ELEKTROLİT OLARAK KULLANIMI

Emre AYTAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Nilhan Kayaman Apohan

İSTANBUL, 2016



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK PERFORMANSLI POLİİMİD NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE LİTYUM İYON PİLLERDE ELEKTROLİT OLARAK KULLANIMI

Emre AYTAN
(520814001)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Nilhan Kayaman Apohan

İSTANBUL, 2016

ÖNSÖZ

2210 – C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ve BAPKO FEN-C-YLP-110915-0441 numaralı proje kapsamında yapılan bu yüksek lisans tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu(TÜBİTAK) tarafında desteklenmiş olup Marmara Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuarlarında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi ve önerilerini esirgemeyerek bana gerek tez ile ilgili gerek tez dışı her konuda yardımcı olan ve benim bilimsel açıdan yetişme ve gelişme katkıda bulunan tez danışmanım sayın Prof.Dr Nilhan Kayaman APOHAN'a; bu tezin tamamlanmasında verdikleri fikirlerden dolayı Prof. Dr. Memet Vezir KAHRAMAN'a ve Doç.Dr. Sevim Karataş'a teşekkürlerimi sunarım.

Polimer araştırma laboratuarındaki çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve her zaman fikir alışverişi sayesinde bana yeni bilgiler katan sayın Uzm. Dr. Burcu OKTAY ve Dr. Emrah ÇAKMAKÇI ile laboratuar arkadaşlarım olan sayın Mustafa Hulusi UĞUR'a, Emre BAŞTÜRK'e, Merve Yaşar'a, Tuğçe KUTLUSOY'a, Murad TURNA'ya teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışmamı süresince burs aldığım Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK),

Tüm eğitim hayatım boyunca bana verdikleri büyük destekten dolayı aileme;

İçtenlikle teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Haziran 2016

Emre AYTAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
SEMBOL LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR	IX
ŞEKİL LİSTESİ	X
TABLO LİSTESİ	XIII
BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
I.1 Giriş	1
I.2 Amaç	4
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	5
II.1.LİTYUM PİLLER	5
II.1.1. Lityum – İyon Piller	5
II.1.2. Lityum – Polimer Piller	6
II.1.3. Lityum – Metal Polimer Piller	7
II.2. LİTYUM POLİMER PİLLERİNİ OLUŞTURAN	
BİLEŞENLER	8
II.2.1. Anot	8
II.2.2. Katot	9
II.2.3. Elektrolit	12

II.2.3.1. Sıvı Elektrolitler	12
II.2.3.2. Katı Elektrolitler	13
II.2.3.3. Jel Elektrolitler	13
II.2.3.4. Organik – İnorganik Hibrit Elektrolitler	14
II.3 SOL – JEL YÖNTEMİ ve SOL – JEL YÖNTEMİNE	
ETKİ EDEN FAKTÖRLER	15
II.3.1. Sol - Jel Yöntemi	15
II.3.1.1. Kollaidal Formda Jellerin Oluştığı Sistem	15
II.3.1.2. Polimerik Formda Jellerin Oluştığı Sistem	16
II.3.2. Sol – Jel Kimyasına Etki Eden Faktörler	16
II.4. POLİMER ELEKTROLİTLERDE İYONİK İLETKENLİK	17
II.5. HAZIRLANACAK ELEKTROLİTLERİN ELEKTROKİMYSA	
KARAKTERİZASYONU İÇİN KULLANILACAK YÖNTEMLER	18
II.5.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	18
II.5.2. Doğrusal Taramalı Voltametri	22
II.6. NANOFİBERLER	22
II.6.1 Nanofiber Üretim Yöntemleri	22
II.6.1.1. Çekme Yöntemi	22
II.6.1.2. Kalıp Sentez Yöntemi	23
II.6.1.3. Faz Ayırımı Yöntemi	24
II.6.1.4. Kendiliğinden Birleşme Yöntemi	24
II.6.1.5. Elektroğirme(Çekim) Yöntemi	25
II.7. ELEKTROEĞİRME (ÇEKİM)	25
II.7.1. Elektroğirme İşleminin Tarihsel Gelişimi	25

II.7.2. Elektroeğirme İşleminin Çalışma Prensibi	26
II.7.3. Elektroeğirme İşlemi Sonucu Elde Edilen	
Fiberlerin Morfolojisine Etki Eden Faktörler	27
II.7.3.1. Çözelti Özellikleri	28
II. 7.3.2. Proses Değişkenleri	28
II. 7.3.3. Çevre Koşullar	29
II.8. POLİİMİDLER	31
II.8.1. Poliimidlerin Tarihsel Gelişimi	31
II.8.2. Kink Yapı Nedir?	32
II.8.3 Poliimidlerin Elde Edilişi	32
II.8.4.Poliimidlerin Özellikleri:	33
II.8.5. Poliimidlerin Kullanım Alanları	34
II.9.FOTOKİMYASAL POLİMERLEŞME	34
II.9.1 UV Işınları ile Sertleştirilebilen Kaplama Sistemlerini Oluşturan Bileşenler	35
BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
III.1. KULLANILAN KİMYASALLAR	37
III. 2.KULLANILAN CİHAZ ve ALETLER	40
III. 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
III.3.1. Nanoelyaf Elde Etmek Optimum Şartların Bulunması İçin Yapılan Denemeler	42
III.3.2.Poliamik Asit Eldesi	44
III.3.3. Poliamik Asit Modifikasyonu	45
III.3.4. Elektro Eğirme İşlemi ve Termal İmidizasyon	47

III.3.5. Elektrolit Filmlerinin Oluşturulması	48
BÖLÜM IV. BULGULAR ve TARTIşMA	51
IV.1. Karakterizasyon ve Sonuçlar	51
IV.1.1. Nanoelyaf Elde Etmek Optimum şartların Bulunması İçin Yapılan Denemelerin Morfolojisinin İncelenmesi	51
IV.1.2. FTIR ile Kimyasal Yapı Karakterizasyonu	52
IV.1.2. UV-Kürlenmiş Filmlerin Termal Analizi	59
IV.1.3. Gözeneklilik Oranı	67
IV. 1.4. Tuz Emilim Oranı	68
IV.1.5. Elektrolitlerin Morfoloji	69
IV.1.6. İletkenlik	74
IV. 1.7. Li+ İletim Sayısı	81
IV.1.8. Elektrokimyasal Kararlılık	83
IV.2.TARTIşMA	88
BÖLÜM V. SONUÇ VE ÖNERİLER	92
KAYNAKÇA	93
ÖZGEçMİş	

ÖZET

YÜKSEK PERFORMANSLI POLİİMİD NANOFİBERLERİN HAZIRLANMASI VE LİTYUM İYON PİLLERDE ELEKTROLİT OLARAK KULLANIMI

Polimer elektrolitler; katı, sıvı ve jel polimer elektrolitler olarak sınıflandırılabilir. Jel polimer elektrolitler, sıvı elektrolitlere karşı sızmayı engellediği, kullanılan çözücünün buharlaşmasını engellediği ve yanmaya karşı dayanıklı olduğu için pillerde daha güvenli oldukları düşünülmektedir. Bunlara ek olarak katı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin çok düşük olması da yüksek performanslı jel polimer elektrolitlerin geliştirilmesi konusuna olan ilgiyi arttırmıştır. Jel polimer elektrolitlerde tuz genellikle iyonik iletkenliği sağlayan serbest/hareketli iyon sağlayıcı görevi görürken, çözücü tuzu çözme ve iletken bir ortam oluşturur.

Bu tez çalışmasında, yüksek iyonik iletkenliğe ve geniş bir aralıkta elektrokimyasal kararlılığa, üstün termal ve mekanik özelliğe sahip, organik-inorganik hibrit elektrolit geliştirilmiştir.

Öncelikle 3-(glisidiloksipropil)trimetoksisilan modifiye 4,4'-Oksidianilin ve Benzofenon-3,3',4,4'tetrakarboksilik dianhidrit esaslı poliamik asit hazırlandı. Ardından grafen oksit ve kısmen hidrolizlenmiş Polidimetilsiloksan eklendi. Karışım elektrospining edilerek peşinden termal olarak pişirilerek gözenekli ve birbirine kovalent bağlı Poliimid nanofiberler elde edildi. İkinci olarak nanofiberler Bisfenol A etoksilat dimetakrilat, poli(etilen glikol) dimetakrilat ve 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat içeren karışımından oluşanUV kürlenebilir bir formülasyonuna daldırıldı ve ardından polimerleştirildi. Elde edilen bu filmlerin LiFP_6 tuzunun etilen karbonat ve dimetil karbonatın hacimce 1:1 karışımındaki 0.5 M'lık çözeltisine batırılıp tuz emdirilmesiyle organik – inorganik hibrit elektrolit elde edildi. Sol-jel reaksiyonları kullanılarak organik ve inorganik ağ yapıların bir arada olacağı hibrit sistem tasarlandı. Hazırlanan filmlerin Infrared spektroskopisi ile kimyasal yapı karakterizasyonu yapılmıştır. İletkenlik ölçümleri empedans spektroskopisi yöntemi ile elektrokimyasal stabilitesi ise doğrusal taramalı voltametri yöntemi ile yapılmıştır. Termal analizleri termogravimetri ve diferansiyel taramalı kalorimetri ile yapılmıştır.

ABSTRACT

PREPARATION OF HIGH PERFORMANCE POLYIMIDE NANOFIBERS AS ELECTROLYTES FOR LITHIUM ION BATTERIES

Polymer electrolytes are classified as solid polymer electrolytes, liquid electrolytes and gel polymer electrolytes. Gel polymer electrolytes are contemplated to be safer electrolytes for batteries, because gel polymer electrolytes prevent liquid electrolyte leakage, suppress the evaporation of the solvent, and they have lower flammability property. In addition, since ultralow ionic conductivity of solid polymer electrolyte, great efforts are being dedicated to prepare high performance GPEs. In GPEs, the salt generally provides free/mobile ions which take part in the conduction process where the solvent helps in solvating the salt and also acts as a conducting medium.

In this thesis project, a novel high performance organic-inorganic hybrid electrolytes with high ionic conductivity and wide electrochemical stability window (-0.5V to > 5 V), superior thermal and mechanical properties was developed.

Firstly, a (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane modified benzophenone – 3,3',4,4' tetracarboxylic dianhydride and 4,4' – oxydianiline based polyamic acid was prepared. Then graphene oxide and partly hydrolyzed triethoxysilane terminated poly(dimethoxysilane) were added. To obtain covalently bonded interconnected porous polyimide nanofibers, polyamic acid solution was electrospun followed by thermal imidization. Secondly, a UV curable formula which consists Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate, poly(ethylene glycol dimethacrylate) and 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate was applied to these fibers and then cured with UV light. After curing process these UV cured films were put into 0.5M LiPF_6 salt solution which was prepared with the solvent mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1:1 v/v) and organic – inorganic hybrid electrolytes were obtained with the absorption of the salt solution. Using the sol-gel reactions a network consisting an organic-inorganic hybrid system was obtained. Chemical structure was analyzed with infrared spectroscopy. The conductivity of prepared films was measured with electrochemical impedance spectrometry and the electrochemical stability was analyzed with linear sweep voltammetry. Thermal stability of these electrolytes was analyzed by thermogravimetry and differential scanning calorimetry methods.

SEMBOL LİSTESİ

cm: santimetre

gr: gram

I: akım

Li: Lityum

mV: milivolt

μ V: mikrovolt

nm: nanometre

σ ve K : iletkenlik

S: siemens

R: Direnç

T: Sıcaklık

t: Zaman

V: Potansiyel

%T: Yüzde Geçirgenlik

ρ : Gözeneklilik

ρ : Çözelti Direnci

ω : radyal frekans

E_0 :Gerilim genişliği

E_t :Herhangi bir zamanda uygulanan gerilim

I_t : Doğrusal bir sistemde cevap veren sinyal

Z: İmpedans

Φ : Faz kayması

l : Kalınlık

KISALTMALAR

BTDA: Benzenon-3,3',4,4'tetrakarboksilik dianhidrit

BEMA: Bisfenol A Etoksilat Dimetakrilat

DEC: Dietil Karbonat

DMC: Dimetil Karbonat

DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

DMAc: Dimetil Asetemaid

EC: Etilen Karbonat

EIS: Elektrokimyasal Empedan Spektroskopisi

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

GLYMO: 3-(glisidiloksipropil)trimetoksisilan

GO: Grafen Oksit

ICMPTS: 3-(Triethoksisilil)propil izosiyonat

LSV: Doğrusal Taramalı Voltametri

MEMO: 3-(Trimethoksisilil)propil metakrilat

PC: Propilen Karbonat

PDMS: Poli Dimetil Siloksan

PEGDA: Poli(etilen glikol) dimetakrilat

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

TGA: Termogravimetrik Analiz

THF: Tetrahidrofuran

UV: Mor ve Ötesi (Ultra Violet)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil I.1. Bağdat Pilinin Şematize Gösterimi	2
Şekil II.1. Bir Lityum İyon Pilinin Şematik Gösterimi	6
Şekil II.2 Pil reaksiyonundaki Şarj ve Deşarj Reaksiyonları	6
Şekil II.3 Polimer Elektrolit içeren bir pil sisteminin basitleştirilmiş şeması	7
Şekil II. 4. a- Asit katalizör Sol-jel b- Baz katalizör Sol Jel ve Sol – Jel yönteminde oluşan hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları	16
Şekil II.5. Lityum İyon Hareketi	18
Şekil II.6. Lissajous Figürü	20
Şekil II.7 Nyquist Eğrisi	21
Şekil II.8 Bode Eğrisi	21
Şekil II.9: Çekme yöntemi ile Nanofiber üretimi	23
Şekil II.10: Kalıp Sentez Yöntemi ile Nanofiber Üretimi	24
Şekil II.11: Faz ayrımı yöntemi ile nanofiber eldesi	24
Şekil II.12: Elektroğirme Düzeneği	25
Şekil II.13: Taylor Konisi Oluşumu	26
Şekil II.14: Piromellitik Dianhidrit ile Oksidianilin Reaksiyonu İle Kapton Eldesi	31
Şekil III.1: BTDA – ODA esaslı Poli(amik asit) yapısı	45
Şekil III.2: Poliamik asitin GLYMO modifikasyonu	46
Şekil III.3: Trietoksisilan Uçlu PDMS üretimi, Hidrolizi ve PAA zincirine eklenmesi	47
Şekil III.4: Modifiye Edilmiş PAA'nın Elektroğirme Sistemi	48
Şekil III.5 Grafe oksit, GLYMO ve PDMS modifiye Poliimid Nanoelyafların UV-Kürlenmiş Formülasyona Bağlanması	49
Şekil IV.1. Elektroğirme işlemine tabii tutulan bütün örnekler termal imidizasyona tabii tutulmuştur ve morfolojik yapıları SEM analizi	52

Şekil IV.2: a-)Poliamik asit b-) GLYMO c-) PAA + GLYMO d-) PAA+GLYMO+GO FT-IR spektrumları	53
Şekil-IV.3: A-)PDMS ve ICPTMS bazlı poliüretan B-)OH uçlu PDMS C-) ICPTMS'ye ait FT-IR spektrumları	54
Şekil IV.4. : a-) %5 PDMS-PÜ içeren poliamik asit b-) %10 PDMS – PÜ içeren poliamik asit FT-IR spektrumları	55
Şekil IV.5 a-) Fib 4 b-) Fib 3 c-) Fib 5 FT-IR spektrumları	56
Şekil IV.6: a-) Film 0 b-) Film 1 c-) Film 2 d-) Film 0 Tuz e-) Film 1 Tuz f-)Film 2 Tuz FT-IR spektrumları	57
Şekil IV.7: a-)5PDMSFilm b-) 5PDMSFilm 1 c-) 5PDMSFilm 2 d-) 10PDMSFilm 0 e-) 10PDMSFilm 1 f-) 10PDMSFilm 2 spektrumu	58
Şekil IV.8: a-)5PDMSFilm Tuz b-) 5PDMSFilm 1 Tuz c-) 5PDMSFilm 2 Tuz d-) 10PDMSFilm 0 Tuz e-) 10PDMSFilm 1 Tuz f-) 10PDMSFilm 2 Tuz spektrumu	59
Şekil IV.9: Film 0, Film 1 ve Film 2'ye ait termogramlar	62
Şekil IV.10: Film 0 Tuz, Film 1 Tuz ve Film 2 Tuz'a ait termogramlar	62
Şekil IV.11: 5PDMSFilm 0, 5PDMSFilm 1 ve 5PDMS Film 2'ye ait termogramlar	63
Şekil IV.12: 5PDMSFilm 0 Tuz, 5PDMSFilm 1 Tuz ve 5PDMS Film 2 Tuz'a ait termogramlar	64
Şekil IV.13: %5 10PDMSFilm 0, 10PDMS Film 1 ve 10PDMSFilm 2'ye ait termogramlar	65
Şekil IV.14. 10PDMSFilm 0 Tuz, 10PDMS Film 1 Tuz ve 10PDMSFilm 2 Tuz' ait termogramlar	65
Şekil IV.15: a-) Fib 0b-) Fib 1c-) Fib 2d-) %1 Fib 3e-) Fib 4'e ait SEM görüntüleri	70
Şekil IV.16: A-) Film 0 B-) Film 1 C-) Film 2 D-)Film 0 Tuz E-) Film1 Tuz F-) Film 2 Tuz SEM görüntüleri	71
Şekil IV.17: A-) 5PDMSFilm 0 B-) 5PDMSFilm 1 C-) 5PDMSFilm 2 D-)5PDMSFilm 0 Tuz E-) 5PDMSFilm 1 Tuz F-) 5PDMSFilm 2 Tuz SEM görüntüleri	72

Şekil IV.18: A-) 10PDMSFilm 0 B-) 10PDMSFilm 1 C-) 10PDMSFilm 2 D-) 10PDMSFilm 0 Tuz E-) 10PDMSFilm 1 Tuz F-) 10PDMSFilm 2 Tuz SEM görüntüleri	73
Şekil IV.19: Film 0 Tuz'a ait Nyquist grafiği	75
Şekil IV.20: Film 1 Tuz'a ait Nyquist grafiği	75
Şekil IV.21: Film 2 Tuz'a ait Nyquist grafiği	76
Şekil IV.22: 5PDMSFilm 0 Tuz'a ait Nyquist grafiği	77
Şekil IV.23: 5PDMSFilm 1 Tuz'a ait Nyquist grafiği	77
Şekil IV.24: 5PDMSFilm 2 Tuz'a ait Nyquist grafiği	78
Şekil IV.25: 10PDMSFilm 0 Tuz'a ait Nyquist grafiği	79
Şekil IV.26: 10PDMSFilm 1 Tuz'a ait Nyquist grafiği	79
Şekil IV.27: 10PDMSFilm 2 Tuz'a ait Nyquist grafiği	80
Şekil IV.28: Film 0'ın oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı	83
Şekil IV.29: Film 1'in oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı	83
Şekil IV.30: Film 2'in oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı	84
Şekil IV.31: 5PDMSFilm 0 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı	84
Şekil IV.32: 5PDMSFilm 1 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı	85
Şekil IV.33: 5PDMSFilm 2 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal voltamogramı	85
Şekil IV.34: 10PDMSFilm 0 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal voltamogramı	86
Şekil IV.35: 10PDMSFilm 1 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal voltamogramı	87
Şekil IV.36: 10PDMSFilm 2 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal voltamogramı	87

TABLO LİSTESİ

Tablo II.1: Bazı Katot Materyallerinin kapasiteleri, potansiyel farkları, avantajları ve dezavantajları	11
Tablo II.2: Elektro Eğrime İşlemi Sonucu Elde Edilen Fiberlerin Morfolojisini Etki Eden Faktörlerin Gruplandırılması	27
Tablo II.3: Elektro Eğrime İşlemi Sırasında Değişen Parametlerin Elde Edilen Fiberlerin Morfolojisi Üzerine Etkileri	30
Tablo III.1. Hazırlanan poliamik asit çözeltileri ve çözücüleri	43
Tablo III.2: UV Formülasyon İçeriği	48
Tablo III.3: Hazırlanan bütün malzemelerin isim kodları	50
Tablo IV.1: Hazırlanan filmlerin kuru ve tuz emdirilmiş DSC analizi sonunda elde edilmiş Tg değerlerini göstermektedir.	60
Tablo IV.2: PDMS içermeyen Filmlerin kuru ve tuzlu olarak yapılmış termal analiz sonuçları;	63
Tablo IV.3: Ağırlıkça %5 trietoksisilan uçlu PDMS içeren Filmlerin kuru ve tuzlu olarak yapılmış termal analiz sonuçları	64
Tablo IV.4: Ağırlıkça %10 trietoksisilan uçlu PDMS içeren Filmlerin kuru ve tuzlu olarak yapılmış termal analiz sonuçları	66
Tablo IV.5: PDMS'in filmlerin termal kararlılığa üzerine etkisi	66
Tablo IV.6: Lityum Çözeltisinin filmlerin termal kararlılığa üzerine etkisi	67
Tablo IV.7: Hazırlanan Filmlerin Gözeneklilik Miktarı	68
Tablo IV.8: Hazırlanan filmlerin 4 saat sonundaki emilim miktarlarını	69
Tablo IV.9: Sadece %1 GO ve %5 GLYMO modifiye poliimid fiberler ile hazırlanan UV-Kürlenene formülasyonla kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin iletkenlik değerleri	76
Tablo IV.10: %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %5 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid fiberlerin UV- Kürlenene formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin iletkenlik değerleri	78

Tablo IV.11: %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %10 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid fiberlerin UV- Kürlenen formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin iletkenlik değerleri 80

Tablo IV.12: %1 GO ve %5 GLYMO ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV- Kürlenen formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin Lityum iyon transfer sayısı değerleri 81

Tablo IV.13: %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %5 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV- Kürlenen formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin Lityum iyon transfer sayısı değerleri 82

Tablo IV.14: %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %10 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV- Kürlenen formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin Lityum iyon transfer sayısı değerleri 82

Bölüm I

GİRİŞ VE AMAÇ

I.I.GİRİŞ:

Uzun pil yaşam döngüsüne, yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip yüksek performanslı lityum-iyon piller düşük maliyetleri ve yüksek güvenlikleri nedeniyle mobil cihaz (cep telefonu ve diz üstü bilgisayarlar) ve mobil iş aletleri pazarını tekeline almıştır. Mobil cihazların yanı sıra lityum iyon piller hibrit ve elektrikli arabalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevresel kaygılar ve fosil yakıt fiyatlarının sürekli artışı, hibrit ve elektrikli araçların kullanımına ilgiyi dünya çapında arttırmıştır. Fosil yakıtların artan fiyatları temiz ve daha ucuz alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmasına yol açmıştır. Bu yüzden 2020’de lityum-iyon pillerinin pazar hacminin 55 milyar dolara yaklaşması beklenmektedir.

Piller kimyasal enerjinin depo edilmesi ve depo edilen bu enerjiden elektrik üretilmesini sağlayan sistemlerdir. Tarihte yapılan ilk piller Bağdat Pilleri olarak adlandırılmaktadır. Bir çömleğin içerisinde kurulan bu sistem, demir bir çubuk bakır silindirlerle sarılıdır ve en üstte demir çubuk ile bakırı birbirlerinden ayırarak izole hale getiren zift(katran) tabakasından meydana gelmektedir. Yapılan deneylerin ışığında, hazırlanan bu çömleklerin ilkel birer pil oldukları kanıtlandı. Bağdat pillerinin ilk defa Partlar döneminde yapıldığı iddia edilse de M.S. 224 yıllarında Sasaniler tarafında yapıldığını savunan bilim adamları bulunmaktadır.[1]



Şekil I.1. Bağdat Pilinin Şematize Gösterimi[1]

1800 yılına gelindiğinde İtalyan bir fizikçi olan Alessandro Volta tarafında Voltaik piller icat edilmiş ve pil teknolojisi gelişmeye başlamıştır. Piller günümüzde kablosuz olarak kullanılan bütün elektronik aletlerin enerji kaynağıdır ve kullanılan 5 cm.'lik bir Bluetooth kulaklıktan 100 metreyi aşkın uzay mekiklerinde kullanımı gibi geniş bir pazara sahiptir.[2]

1970'li yıllardan önce polimerlerin yalıtkan olduğu düşünülmekteydi. Ancak 1970'li yılların sonunda elektrik iletkenliğine sahip ilk polimer olan poliasetilen üretilmiştir. Bu buluş araştırmacılar tarafından büyük ilgi çekmiştir. 1977 yılında MacDiarmid, Heeger ve Shirakawa Ziegler-Natta katalizörü ile metalik renkte fakat düşük iletkenlik özelliğine sahip bir poliasetilen film hazırlamışlardır. Poliasetilenin iletkenliğini arttırmak için iyot, flor ve klor buharlarıyla filmin yüzeyi dop edilmiş ve orijinal değerinden 10^8 kat büyük olan 10^3 S/cm olan iletkenlik değeri elde edilmiştir. Poliasetilenin sahip olduğu bu iletkenliğin bakır ve gümüş gibi iyi iletken olarak bilinen malzemelerin iletkenlik değerine (10^6 S/cm) yakın olduğu tespit edilmiştir. Böylece daha önce yalıtkan olarak kullanılan polimerlerin iyi bir iletken olabilecekleri kanıtlanmış ve yaptıkları çalışmalardan dolayı bu bilim adamlarına 2000 yılında Kimya Nobel Ödülü verilmiştir. (3)

Günümüzde iletken polimerlerin uygulama alanlarından bir tanesi ise lityum iyon pilleridir.(4).Ancak ne yazık ki sahip oldukları iç dirençlerinden dolayı polimer elektrolitli pile sahip olan taşınabilir bilgisayar ve akıllı telefonların ani akım değişimi ihtiyaçları karşılanamamaktadır.(5) Bu sorunu ortadan kaldıracılamak için pillerde elektrolit olarak jel elektrolitler kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde Poli(etilen oksit) (PEO) esaslı elektrolitler ilk ve en çok incelenen jel elektrolittir Kimyasal olarak bakıldığında zaman likit elektrolitler ile jel elektrolitler arasında farklılık yoktur. (6)

Bu çalışmada lityum-iyon pillerde kullanılmak üzere organik – inorganik elektrolit geliştirilmiştir ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Çalışmada, jel polimer elektrolit membranların hazırlanmasında kullanılan klasik yöntemlerden farklı olarak, öncelikle elektroegirme (elektrospinleme) tekniğı ile nanofiber polimer üretilmiştir ve üretilen poliimid nanofiberler, iletkenliğe katkı sağlayan silikon içermektedir. Ayrıca poliimid fiberler yine iletkenliği arttıran etilen oksit içeren UV kürlenene formülasyon ile birlikte polimerleştirilerek, poliimidin homojen dağıldığı ve yüksek performans ile iletkenliğe sahip hibrit elektrolitler hazırlanmıştır. Hem poliimid modifikasyonunuda kullanılan hem de UV-Kürlenene formülasyonda eklenen alkoksisi silan monomerleri polimerleşerek inorganik silika ağ yapı oluşturmaları ile hibrit elektrolit yapısının çapraz bağlar içermesi ile üstün mekanik – termal mukavemete sahip olması mümkün olmuştur. Yurt içinde yapılan tez araştırmalarında Lityum İyon Pillerde Kullanılan Elektrolitler ile ilgili az sayıda çalışma mevcut olup nanofiber olarak kullanılan elektrolit çalışmasına rastlanmamıştır.(7-10)

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) ülkemizdeki bu konuda ihtiyaçları karşılanmak amacıyla Türkiye’de bulunan ilk ve tek Batarya Teknolojileri Laboratuvarı’nı açarak piller konusunda yapılacak olan araştırmalara öncülük etmiştir.

I.2. AMAÇ

Temiz ve verimli enerjiyi depolama ve dönüştürme teknolojilerine her geçen gün daha çok ihtiyaç duyulması nedeniyle, şarj edilebilir lityum-iyon piller üzerine yapılan araştırmalar Dünyada olduğu gibi ülkemizde de öncelikli alanlar içinde yerini almıştır. Lityum iyon pillerin taşınabilir elektronik araçlarda ve elektrikli arabalarda kullanımlarından dolayı hem bilimsel hem de ticari önemi bulunmaktadır. Diğer piller ile karşılaştırıldığında Lityum pillerin yüksek enerji yoğunluğu ve kompakt yapısı ve hafif olması nedeniyle kullanım avantajı sunmaktadır. Bu teknolojide karşılaşılan anahtar zorluklar spesifik enerji yoğunluğu (~400 W/sa.kg), uzun vadeli döngü özelliği (300-500 şarj/deşarj döngüsü), yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve geliştirilmiş güvenlidir. Lityum tuzunun karbonat esaslı çözücülerde çözülmesiyle hazırlanan elektrolitler en yaygın kullanılan organik sıvı elektrolitlerdir. Lityum iyonlarının yüksek mobilitesinden dolayı elektrokimyasal özelliklerinin çok iyi olmasına karşın, tutuşabilir olmaları, kolay buharlaşmaları ve sıvı kaçaqları en önemli sorunlarıdır.

Bu çalışmada taşınabilir elektronik aletler ve elektrikle çalışan araçlarda kullanılabilecek yeni organik inorganik hibrit membranlı Lityum-iyon pil bileşeni hazırlandı. Bu kapsamda polimid nanolifler elektroegirme metodu ile hazırlandı. Hibrit elektrolit membran elde etmek için alkoksisilan modifiye nano elyaf, polimer alkoksisilan hibrit formülasyonlar ile reaksiyona tabi tutularak gerçek organik-inorganik hibrit (true organic-inorganic hybrids) membranlar elektrolitler oluşturuldu ve lityum tuzu çözeltisi emdirilerek elektrolitler hazırlandı. Bu sayede Lityum iyonlarının daha başarılı transfer edileceği homojen bir nanokompozit membran hazırlanması planlandı. Geliştirilecek organik-inorganik hibrit elektrolit membranlar sayesinde organik sıvı elektrolitlerin kolay tutuşması ve sızıntı problemlerinin ve jel elektrolitlerin düşük iletkenlik ve mekanik dayanım sorunlarının önüne geçilmesi ve yüksek iletkenliğe, geniş elektrokimyasal pencereye sahip üstün termal ve mekanik kararlılık gösteren elektrolit membranlar geliştirilecektir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1.LİTYUM PİLLER

II.1.1. Lityum İyon Piller

Pil çeşitleri içerisinde enerji yoğunluğu bakımından Lityum iyon pilleri diğer pil sistemlerine göre bir adım ileri çıkmaktadır. Buna bağlı olarak diğer pillerle aynı hacim veya ağırlıkta karşılaştırıldıklarında enerji depolama kapasiteleri daha yüksektir. Kullanılan Lityum iyon pillerinin şekilleri de diğer pil sistemleri gibi silindirik veya prizmadır. Fakat şekillerinden dolayı prizma şeklindeki piller, bataryaların içindeki bloklara yerleştirilmeleri daha uygun olacağı için silindirik şeklindeki pillere göre daha fazla kullanılmaktadır. 2016'da Panasonic 3.5mm kalınlığında ve 0,6 gram ağırlığında toplu iğne şeklinde bir pil üretmiştir. Bir lityum iyon pilinin en uygun çalışma gerilimi 3.6V seviyesindedir. [11,12]

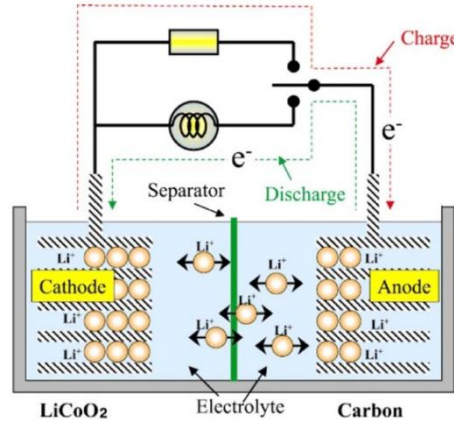
Bu piller yüksek ısıya tabii tutulduğunda veya güneş ışığında bırakıldıkları zaman patlayabilirler veya tutuşabilirler. Bu sebeple sıcak havada araba ya da dolap gibi sıcak bir ortamda bırakılmasından kaçınılmalıdır. Bu tutuşma ve patlamanın bir sebebi de pilin içinde gerçekleşebilecek kısa devredir. [13]

Lityum iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemleriyle aynı şekilde enerji üretilmesi ve de depolanmasından üç ana elemandan oluşmaktadır. Bu bileşenler anot, katot ve elektrolittir. [14]

Anot negatif elektrot rolünü alırken, katot ise pozitif elektrot rolünü üstlenir. Katotlar genellikle tünel ya da tabakalı yapıda olan LiCoO_2 (Lityum kobalt oksit), LiMn_2O_4 (Lityum mangan oksit) gibi metal oksitlerden oluşurlar. Negatif elektrot malzemeler de benzer şekilde tabakalı yapılara sahip olan grafit, sert karbon ya da titanattır ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Bu yapılar sayesinde hücrenin şarj olurken ve deşarj esnasında Lityum iyonları elektrotları arasında yer değiştirebilmektedir. Elektrolitler ise tipik olarak etilen karbonat, dietil karbonat organik çözücü karışımları içinde çözülmüş olan LiPF_6 (lityum hekzaflorofosfat) LiClO_4 (Lityum perklorat) gibi lityum tuzlarıdır. Anot ve katodu birbirinden ayırmak için bir seperatör kullanılmak durumundadır. Bu seperatör

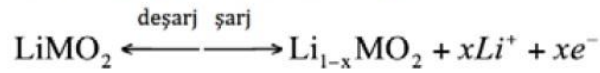
lityum iyonlarının pozitif ve negatif elektrotlara geçişine izin verirken anot ve katodun temasını engeller.

Bir lityum iyon bataryası şarj olurken lityum iyonları katottan anoda, deşarj olurken ise tam tersi şekilde ilerlemektedir. Bir şematik olarak gösterimi ve reaksiyonu aşağıdaki gibidir.[15,16]

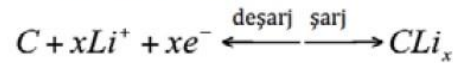


Şekil II.1: Bir Lityum İyon Pili'nin Şematik Gösterimi [16]

Katot reaksiyonu (M:Ni,Co,Mn);



Anot reaksiyonu;

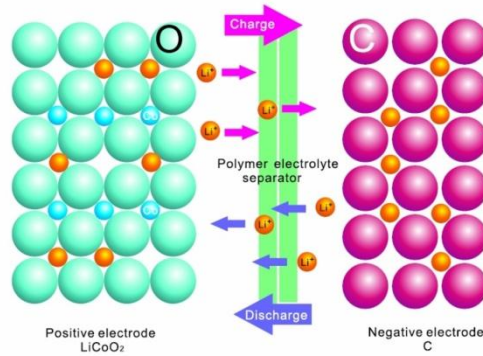


Şekil II.2 Pil reaksiyonundaki Şarj ve Deşarj Reaksiyonları[15]

II.1.2. Lityum Polimer Piller

Lityum polimer piller teknolojik olarak lityum iyon ve lityum –metal bataryalarından evrilmişlerdir. Ana farklılık ise organik çözücüler içinde çözülmüş lityum tuzları yerine polietilenoksit(PEO), poliakrilonitril(PAN), poli(metil metakrilat)(PMMA) veya poli(viniliden florid)(PVdF) gibi katı polimer malzemeler kullanılmasıdır. Bu elektrolitler genelde jel elektrolitler şeklinde isimlendirilir. Jel polimerlerde sızma, polimerin yapısı bozulmadığı sürece neredeyse imkânsızdır. [17]

Katı polimer elektrolitlerin kullanılmasıyla seperatör kullanılma ihtiyacı ortadan kalkmaya başlanmıştır. Bunun sebebi ise anot ve katodu birbirinden ayıracak bir yapıda elektrolit bulunmaktadır ve bu elektrolit seperatör görevini görmektedir. Bu pillerin iç gerilimi de kimyasal yapısına bağlı olup Lityum iyon pillerine benzer olarak 3.6 volt değerine yakındır. Polimer elektrolitler isteğe bağlı olarak çeşitli şekillerde üretilebilirler ve böylece hemen her türlü yerde kullanılabilen çeşitli pil sistemlerinde kullanılmalarına olanak sağlarlar[18].



Şekil II.3. Polimer Elektrolit içeren bir pil sisteminin basitleştirilmiş şeması[19]

II.1.3. Lityum-Metal Polimer Piller

Lityum polimer pillerden tek farkı anot olarak lityum metalinin kullanıldığı bu sistemlerde, lityum metalinin oksitlerine göre enerji yoğunluğu daha yüksek piller elde edilmiştir. Ancak lityum metalinin sıvı elektrolitlerle olan şarj sırasında lityum metalinin dendrimerler oluşturması gibi istenmeyen reaksiyonlarından dolayı elektrolit olarak katı elektrolitler veya jel elektrolitler kullanılmaya başlanmıştır.[20-22]

Lityum metal polimer piller ile lityum polimer piller karşılaştırıldığında metal pillerin enerji kapasitesi bakımından daha iyi olduğu ve ağırlıkça daha hafif oldukları tespit edilmiş ancak daha kısa ömürlü oldukları tespit edilmiştir.[23]

II.2.LİTYUM POLİMER PİLLERİNİ OLUŞTURAN BİLEŞENLER

Lityum iyon pilleri, üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler anot, katot ve elektrolittir.

II.2.1 Anot

Kullanılan pil sistemlerinde anot malzemeleri genel olarak lityum metali, grafit, sert karbon ya da lityum metalinin oksit bileşikleridir.

Anot görevini alan lityum metalinin spesifik kapasitesi yüksek olup (3.860 mAh.g^{-1}) düşük bir elektrot potansiyeli (hidrojen elektrotuna karşı -3.04 V) göstermektedir. Bu özellikleri lityum metalini, pillerinde anot olarak kullanılmasını cazip kılar. Fakat lityum metali oldukça elektropozitifdir ve birçok indirgenebilen malzeme ile teması sonucunda termodinamik bakımdan kararsızlaşmakla birlikte aşırı ısınma sonucu ortaya bazı güvenlik problemleri çıkarması sebebi ile ve ayrıca korozyona uğraması, dendritik büyüme yapması ve zayıf çevrim kararlılığına sahip olduğundan ötürü lityum iyon pilleri için uygun birer anot malzemesi değildir. Suda çözünmeyen elektrolitlerin kullanılması ile metal ve elektrolit arasındaki yüzeyde bir pasivasyon tabakası oluşmaktadır, bu tabaka sayesinde korozyonun ilerlemesinin önüne geçilmektedir. Fakat pasivasyon tabakası genel olarak homojen bir yapıya sahip olmadığından metal yüzeyinde dendrit oluşması gibi düzensizliklere yol açmaktadır. Bu da pilin kısa devre yapmasına ve bu kısa devre sonucu yanma ve patlamaların meydana gelmesine sebep olur. Bu sebeplerden dolayı anot görevi görecek farklı malzemelerin araştırılmasına başlanmıştır. Bu malzemelerden bir grubu da karbon bazlı elektrotlardır. Karbonlu malzemelerin anot görevinde kullanılmasıyla lityum metalinden doğan bir takım güvenlik sorunları kısmi olarak çözülmüştür. Grafit, lityumla tersinir reaksiyonları sonucu bileşik yapabilen bir malzemedir. Bu özellik, lityum iyonlarına ev sahipliği yapan grafitin yapısına grafitin yapısal bütünlüğüne etki etmeden girebilmeleri ve ayrılabilmesi anlamına gelmektedir. Bu tarzdaki malzemeler piller için uygun elektrotlardır. Katottan ayrılan Li^+ iyonları tabakalı yapıya sahip grafitin tabakaları arasına girerek LiC_6 bileşiğini oluşturmaktadırlar. Oda sıcaklığında gerçekleşen bu konak – konuk reaksiyonu sonucu LiC_6 elektrotundan elde edilebilen kapasite $0,372 \text{ Ah/g}$ 'dir. Bu sebeple lityum iyonun daha yüksek kapasitede depolayan ve

elektrokimyasal kararlılığı daha yüksek olan alternatif anot malzemeleri geliştirilmelidir . Grafitin şarj/deşarj çevrim ömrü uzun olmasına rağmen, altı karbon atomuna karşılık yalnızca tek bir lityum iyonunun tabakalar arasına girmesi, elektrotun spesifik kapasitesini düşürmektedir. Bazı bilim adamları grafit liflerin yüzeylerini Ag, Zn ya da Sn elementlerini buharlaştırma yolu ile kaplayarak şarj vedeşarj sürelerini iyileştirmeye yönelik çalışmalar yapmışlardır.[24-27]

Li-iyon pil sistemlerinde yaygın olarak kullanılan karbon yapısındaki anotların teorik olarak kapasitelerinin sınırlı olmasından dolayı yeni anot adayları araştırılmaktadır. Bu araştırmaların arasında yer alan, amorf yapısındaki sert karbonun sahip olduğu potansiyel aralığı düşük ($< 0,2 \text{ V}$, Li/Li^+), kapasitesi yüksek olup, diğer adaylara göre düşük maliyetli olması ile bir adım öne çıkmaktadır. Grafit tabakalarının rastgele dizilimi ile meydana gelen yapıda lityumun tabakalar arasına girip depolanması için birçok boşluk oluşmaktadır. Bu rastgele dizilme durumu labirent şeklinde bir yapı oluştururken lityum iyonlarının grafit tabakalarına difüzyonunu zorlaştırır. Bu sebeple sert karbon malzemesinin şarj vedeşarj hızları düşüktür. [28]

Spinel yapıdaki lityum titanyum oksitler $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ karbon anotlara başka bir alternatiftir. Ancak yüksek gerilim farkına sahip olduklarından dolayı (1.5 V vs Li/Li^+) yüksek enerji yoğunluğu gerekmeyen yerlerde kullanımı kısıtlanmaktadır. Lityum ile gerçekleştirdikleri tersinir reaksiyonlar sonucu kaya tuzuna dönüşmektedirler ($\text{Li}_7\text{Ti}_4\text{O}_{12}$). Diğer elektrot malzemelerine göre bu materyal lityum iyonlarının yapıya girişi ve çıkışı esnasında hacimsel değişikliğe uğramazlar. Ek olarak ortaya çıkan yüksek çalışma potansiyeli organik karbonat bazlı elektrolit çözeltilerinin termodinamik kararlılık aralığında olduğundan dolayı katı elektrolit kullanılması her zaman gerekmemektedir. Çünkü $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ düşük elektronik iletkenliğine sahiptir ve genellikle nano yapıdadırlar. [29,30]

II.2.2 Katot

1970 yılında lityum elementinin enerji alanındaki uygulamalarında kullanımına ait avantajların keşfedilmesiyle 1972 yılında Exxon ilk defa TiS_2 yapısına sahip bir katot üretimi gerçekleştirerek ve lityum metalnin anot olarak kullanılmasıyla bir lityum pili üretmiştir. 1980'li yıllarda katmanlı yapıdaki sülfür içeriğine sahip katot malzemelerinin uzun çevrim sayılarından sonra kararlı kalmadığı anlaşılmıştır. Daha

sonra Goodenough ve çalışma arkadaşları alternatif başka bir malzeme olarak lityum elementinin oksitlerini katot olarak kullanımını önermişlerdir ve bunun sonucunda LiCoO_2 elektrodunu geliştirmişlerdir. 1991 yılında ilk kez Sony şirketi bu görüşü bir adım ileriye taşıyarak ilk ticari Lityum iyon pili elde etmiştir. Bu pilde LiCoO_2 katot, karbon anot olarak kullanılmıştır ve bu pil hücrelerinde 3,6 V üstünde bir potansiyel değeri sağlanmış ve uzun çevrimlerden sonra kararlılık gösterdiği belirlenmiştir. [31]

Spinel yapısına sahip LiMn_2O_4 ve bu malzemenin türevleri lityum, mangan ile çeşitli metal tuzlarının çeşitli stokiometrik oranlarda karıştırıp hava ortamında yaklaşık olarak 750°C 'ye ısıtılmasıyla elde edilir. Lityum iyonlarının hızlı bir şekilde difüzyona uğramasına sağlayan tabaklı yapısından dolayı LiCoO_2 günümüzde en çok kullanılan katot aktif maddedir. [32]

Vanadyum oksitler ucuz, kolay sentezlenebilmesi ve yüksek enerji kapasitelerine sahip olmalarından dolayı enerji çevrimleri ve depolanmasında rol oynayabileceği önerilmektedir. Vanadyum oksitler içerisinde V_2O_5 yüksek enerji yoğunluğundan dolayı lityum iyon pillerinde katot olarak kullanılması mümkün olmaktadır. Ancak bu bileşiklerin boşalma potansiyelinin yaklaşık olarak 2.5 V civarında olduğu ve şu an piyasada kullanılan LiCoO_2 bileşiğinden düşük olduğu tespit edilmiştir. [33]

Tablo II.1: Bazı Katot Materyallerinin kapasiteleri, potansiyel farkları, avantajları ve dezavantajları[34]

Katot İsmi	Kapasite (mAh/g)	Potansiyel Fark Li/Li ⁺ karşı(V) ^A	Avantaj	Dezavantaj
LiCoO ₂	140	3.9	Yüksek performans	Maliyet ve kobalt kaynağı sınırlı olması düşük kapasite
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	180–200	3.8	Yüksek kapasite ve voltaj, iyi performans	Güvenlik, yüksek maliyet ve kobalt kaynağı sınırlı olması
LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	160–170	3.8	Yüksek gerilim, orta derece güvenlik	Yüksek maliyet ve nikel ve kobalt elementlerinin sınırlı olması
LiMn ₂ O ₄ variants	100–120	4.1	Düşük maliyet ve Mn elementinin çokluğu, yüksek gerilim, orta derece güvenli, iyi performans	Sınırlı döngü kapasitesi ve düşük kapasite
LiFePO ₄	170	3.45	Güvenli, düşük maliyetli, demir elementinin fazla olması	Düşük gerilim, düşük enerji yoğunluğu

II.2.3.Elektrolit

Elektrolitler anot ve katodu birbirlerini temasını engelleyerek anot ve katot arasındaki lityum iyonlarının taşınmasını sağlamakla görevli bileşendir. Elektrolitler katı, sıvı ve jel elektrolitler olmak üzere üç temel gruba ayrılır.

II.2.3.1. Sıvı Elektrolitler:

Lityum polimer pillerde kesim değeri (pilin bittiği andaki varsayılan gerilim değeri) 4,5 V'a yakın bir değerde olduğu için su içeren elektrolitler kullanılamaz. Bunun sebebi ise su içeren elektrolitler bu gerilim değerine geldiği zaman bozulmaktadırlar.[35]

Bu tarz su içeren elektrolitler yerine ise çeşitli lityum tuzlarının (LiClO₄, LiPF₆ ve LiBF₄) tek başlarına veya karışımları propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dietilen karbonat, dimetil karbonat (DMC) ve etil metil karbonat (EMC) çözücü veya çözücü karışımlarında çözülmeleriyle elde edilen elektrolitler kullanılır. Bu tarzda hazırlanan elektrolitler yüksek voltaj değerlerinde kararlılık göstermektedirler. Örneğin ağırlıkça oranları 3/7 olan EC ve EMC çözücü karışımında hazırlanmış 1.2M sahip LiPF₆ tuzunun çözeltisi 4,9V'a kadar dayanıklıdır.[36] Lityum iyonlarının iletkenlikleri, iyon mobilitesi ile hareket kabiliyeti olan iyonların sayısına bağlıdır. PC ve EC gibi halkalı yapıya sahip karbik asit bazlı esterlerin dielektrik sabiti değerlerinin yüksektir. Ancak molekül arası etkileşimlerden dolayı viskoziteleri yüksektir. Viskozitenin düşük olması lityum iyonlarının kolay hareket edebilmelerine olanak tanıdığından daha fazla tercih edilmektedir. Bu sebeple pillerde istenilen özelliklerin elde edilebilmesi için çözücülerin karışım halinde kullanılmasını tercih edilmektedir. Organik sıvı elektrolite sahip pillerde ilk birkaç çevrimden sonra lityum iletimini engelleyen karbonatların lityum metali ile reaksiyonunu ile bir film tabakası oluşmaktadır. Bu tabakaya katı elektrot arafaz katmanı denmektedir.[37,38] .Ayrıca kullanılan bu organik çözücülerin kaynama sıcaklıkları ve parlama sıcaklıkları düşüktür. Bu da yanma riskini ortaya çıkarmaktadır. Sıvı elektrolitlerde lityum iyonlarının yüksek mobilitesinden dolayı elektrokimyasal özelliklerinin çok iyi olmasına karşın, tutuşabilir olmaları, kolay buharlaşmaları ve sıvı kaçakları en önemli sorunlarıdır.[39]

II.2.3.2 Katı Elektrolitler:

Polimer elektrolitler, sıvı elektrolitlerin sahip olduğu güvenlik sorunlarına çözüm üretmek için geliştirilmiştir. Katı elektrolitler lityum tuzlarının organik çözücülerle polimer matrisinin içerisinde çözülmesiyle elde edilirler. Polimer elektrolitler malzemenin fiziksel haline göre katı veya jel olarak tanımlanmaktadır. Bu polimer matrisler mutlaka Lewis baz ünitesi içermesi gerekmektedir. Genel olarak (-O-CH₂-CH₂-) tekrarlanan ünitesi bu görevi oynar. Lityum iyonlarının polimer ana iskeleti ve/veya yan zincirleri üzerlerinde bulunabilecek bu baz ünitesiyle etkileşime girmesiyle taşındığı kabul edilmektedir.[40]

Poli(etilen) oksit en çok kullanılan elektrolittir. 1973'te poli(etilen oksit)'in alkali metalleri ile kompleks yaptığı tespit edilmiştir ve 1979'da pillerde elektrolit olarak kullanılmaya başlanmıştır. [41]

Katı elektrolitler içerisinde zincir esnekliğine sahip olması ve polar gruplar içerdiğinden dolayı en çok incelenen elektrolit PEO içerisinde LiTFSI tuzunun oluşturduğu elektrolitidir.[42]

Katı elektrolitler, likit elektrolitlerin sahip olduğu olumsuzlukları gidermekle birlikte sahip oldukları yüksek kristalin yapılardan dolayı lityum iyonlarının taşınmasını sınırlandırdığından dolayı düşük iyonik iletkenliğe sahip olmaktadır. Bundan dolayı kullanım olanakları sınırlanmaktadır. Bu sorunun önüne geçilip iyonik iletkenliği arttırmak için katı polimer elektrolitler hazırlanırken katı lityum tuzları eklenmiştir. Ancak başarılı olunamamıştır. [43]

İletkenliği arttırmak için kullanılan başka bir başka yöntem ise polimer zincirlerine Al₂O₃, TiO₂ ve SiO₂ gibi nano partiküllerin eklenmesidir. Bunun sonucunda polimer zincirlerindeki kristalin fazların arasındaki mesafenin arttığı ve bunun sonucunda da iyon iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir.[44,45]

II.2.3.3 Jel Elektrolitler:

Jel, hem katı hem sıvı madde özellikleri gösteren malzemelere denir. Yoğunlu sıvıya yakın ancak molekül içi etkileşimlerden dolayı katı gibi davranan malzemelerdir. Sıvı elektrolitin sızmasını engellediği, kullanılan çözücünün buharlaşmasını engellediği ve

yanmaya karşı dayanıklı olduğu için jel polimer elektrolitlerin pillerde daha güvenli oldukları düşünülmektedir. Bunlara ek olarak katı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin çok düşük olması da yüksek performanslı jel polimer elektrolitlerin geliştirilmesi konusuna olan ilgiyi arttırmıştır. Jel polimer elektrolitlerde tuz genellikle iyonik iletkenliği sağlayan serbest/hareketli iyon sağlayıcı görevi görürken, çözücü tuzu çözme ve iletken bir ortam oluşturur. Jel polimer elektrolitler, sıvı bileşenlerin çapraz bağlı polimer ağ yapı içinde tutulmasına olanak sağlamaktır. Ayrıca oda sıcaklığında yüksek iyonik iletkenlik $1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ elde edilebilmiştir. Bu sebeplerden dolayı Jel polimer elektrolitler yüksek sıcaklıklarda geniş bir elektrokimyasal kararlılığa ve yüksek iyon iletimine sahip olmalarından dolayı son yıllarda lityum iyon pillerinde tercih edilen elektrolitlerdir. [46,47]

Poli(etilen oksit) (PEO) esaslı elektrolitler ilk ve en çok incelenen jel elektrolittir. Ancak PEO'nun yüksek kristal yapısı, iyonik iletkenlik için dezavantaj oluşturmaktadır.[48]

Günümüzde hem kimyasal kararlılığı hem de mekanik dayanımı oldukça iyi olan PVdF kaplı mikro gözenekli ticari Celgard poliolefin membranlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak düşük termal kararlılık, düşük gözenek miktarı, yüksek hücre direnci ve yüksek sıcaklıkta kısa devre yapmaları gibi bazı hayati eksiklikler, lityum-iyon pillerinin elektrokimyasal performansı üzerinde olumsuz bir rol oynamaktadır. [49,50]

Kullanılan Celgard membranların yanı sıra polyakrilonitril, poli(vinil klorür) , poli(vinil pirolidon), poly(etilen oksit) ve poli(metil metakrilat) gibi değişik polimlerden elde edilen membranlar incelenmiştir. [51-53]

II.2.3.4 Organik – İnorganik Hibrit Elektrolitler:

Son zamanlarda yüksek iletkenlik ve mekanik dayanıma sahip elektrolit elde etmek için kullanılan stratejilerden biri de elde edilen organik polimerlere inorganik moleküller eklenerek nano kompozitlerinin sentezlenmesidir. Organik ve inorganik malzemelerin moleküler düzeyde birleştirilmesiyle elde edilen organik-inorganik hibrit nanokompozit malzemeler, organik bileşiklerin ve inorganik bileşiklerin özelliklerini bir araya getirir ve oluşan sinerji ile tek başlarına sahip oldukları özelliklere kıyasla üstün

performans gösterirler. Bu sebeple organik-inorganik hibritler günümüzde uzay-havacılık, askeri uygulamalar, özel kaplamalar, optoelektronik uygulamalar gibi pek çok önemli alanda kullanılmaktadır. Elektrolitlerle ilgili literatürde rastlanan çalışmaların çoğu, nano TiO_2 , nano Al_2O_3 veya nano SiO_2 gibi inorganik yapıların elektrolit içeren organik matris içerisine ilave edilmesiyle hazırlanan hibrit elektrolitler konusundadır. Bu yapılar matrise ilave edildiğinde polimer matrisi kristalin yapıya geçişi zorlaşır ve buna bağlı olarak iletkenlik artar[54]. Ancak gerçek organik-inorganik hibritler, sol-jel tekniği ile çapraz bağlı inorganik yapının, kovalent bağlarla organik yapıya bağlanması ile sentezlenmektedirler. [55,56].

II.3 SOL – JEL YÖNTEMİ

Sol – Jel; sürekli fazı sıvıdan, dağıtılmış fazı ise katıdan oluşan yapıdır. Sıvı fazda dağıtılmış nano boyutlu katı parçacıkların üç boyutlu olarak yerleştiği hem katı hem de sıvı özellikler gösteren “Jel” yapısına dönüşmesi ile oluşur.

II.3.1 Sol - Jel Yöntemi

Başlangıç malzemelerine bağlı olarak iki gruba ayrılır:

1. Kolloidal formda jellerin oluştuğu sistem
2. Polimerik formda jellerin oluştuğu sistem [57]

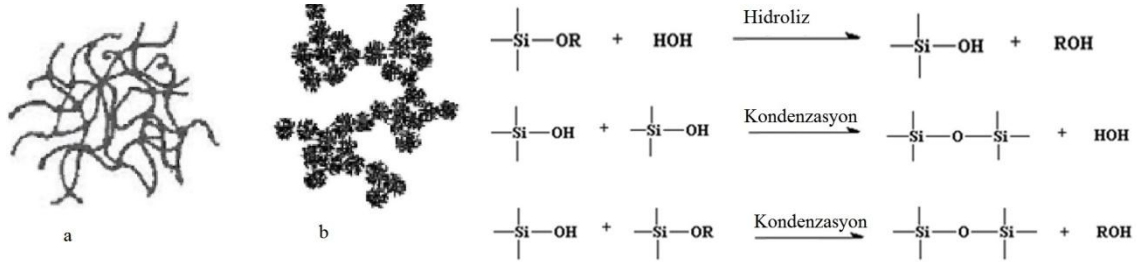
II.3.1.1. Kolloidal formda jellerin oluştuğu sistem

Bu sistemde amaç sulu bir çözücü içerisinde metal bileşiklerini kolloidal şekilde dağıtmaktır. Dağıtılmış kısım “sol” destabilizasyon işlemi ile katı bir jele dönüştürülebilir. Jelleşme işleminde; partikül oluşturmak için silisli asit polimerizasyon, zincir büyümesi ve bu zincirlerin dallanarak büyük yapılar şeklinde birbirlerine bağlanmaları diğer bir deyişle kolloidal jel oluşumu için sıvı içinde kolloidal partiküllerin aglomere olarak üç boyutlu ağ yapı oluşturmaları gerekmektedir. Daha sonra sıvı ortam içerisinde dallanarak büyüyen bu ağlarçözücü ile jel yapısını oluştururlar.

Jelleşme hızı; ortamın pH'ından ve katalizör cinsinden, partikül boyutundan ve konsantrasyonundan ayrıca sıcaklık gibi faktörlerden etkilenmektedir.[58]

II.3.1.2. Polimerik formda jellerin oluştuğu sistem

Metal alkoksitlerin, asit ya da baz katalizörü varlığında su ve uygun çözücü ile karışmasıyla başlar. Asit katalizörlü sol – jel ile doğrusal dallanmış polimer ağ yapıları oluşken baz katalizörlü sol – jel yönteminde partikül meydana gelir.



Şekil II. 4. a- Asit katalizör Sol-jel b- Baz katalizör Sol Jel ve Sol – Jel yönteminde oluşan hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları

Metal-O-C yapısındaki bağların sahip olduğu yüksek polarite nedeniyle su ile tepkimeye girerler. Hidroliz tepkimesi sonucu metal hidroksit ve alkol oluşur. Metal alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülüne sahiptirler. Günümüzde en çok kullanılan alkoksitler, tetrametoksisilan (TMOS) ve tetraetoksisilandır (TEOS).

II.3.2.Sol – Jel Kimyasına Etki Eden Faktörler

- **pH:** Suyun bulunduğu kolloid sistemlerde ortamın pH seviyesi oluşacak sistemin yapısını belirleyici etkindir. Çünkü silika bazlı jellerin oluşumu esnasında, silikaya bağlı —OR gruplarının hidrolizi ile elde edilen silanol yapısında gruplar (Si-O-Si) oluşmaktadır. Silanol gruplarının oluşması pH seviyesinden etkilenmektedir. Bu silanol grupları ortam bazik ise nanoparçacıklarının oluşturur ve ortam asidik ise ağ yapının gelişmesini sağlar.
- **Çözücü (solvent):** Ortamdaki moleküllerin bir araya gelerek nano parçacıkları oluşturması sırasında nano parçacıkların çökmemesi önemlidir. Bu sebeple solventin nano parçacıkları çözebilecek özellikte olmalıdır. Diğer bir yandan çözücü, sıvı nano parçacıkların ağ yapısını oluşturmasına yardım etmesinin yanında jelleşmeyi garantilemektedir
- **Sıcaklık:** Nano parçacıkların oluşması ve bu parçacıkların birleşerek ağ yapısını oluşturması basamaklarının kinetik olarak sıcaklık tarafından başlatılmaktadır.

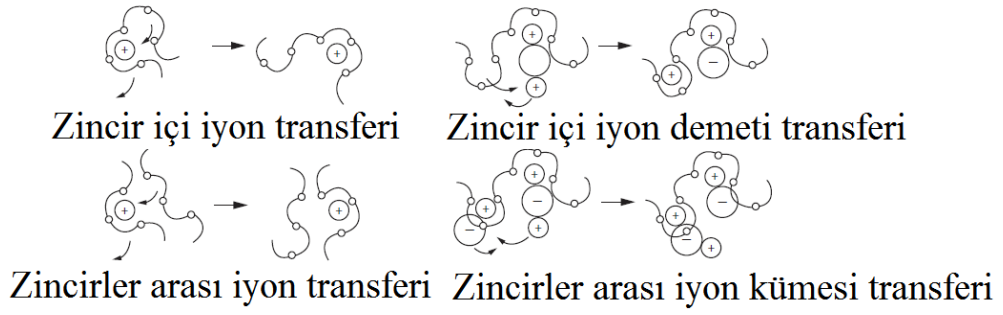
Düşük sıcaklık jelleşme süresini artırırken, sıcaklığın çok yüksek olması ise nano parçacıkların istenilenden fazla büyümesine ve ağ yapısı oluşturmada çökmelerine sebep olur.

- **Zaman:** Elde edilecek jelin türüne bağlı olarak jelleşme adımları farklı zaman aralıklarında meydana gelmektedir. Uzun sürede jelleşme sonucunda elde edilen malzemenin özellikleri daha üstündür. Özellikle jelleşme sırasında reaksiyon yavaş gerçekleştirilse elde edilen jelin içyapısı daha tek tipli olur.
- **Katalizör:** Sol-jel tekniğinde katalizör olarak asit ve bazlar kullanılır. Katalizörün etkisi ile asitler ve bazlar için farklı mekanizmalar olduğundan dolayı, sol-jel metodu pH seviyesine karşı duyarlıdır. Katalizör malzeme az miktarda kullanıldığı halde (mg/mL), jelleşme için gereken sürenin haftalardan dakikalara kadar düştüğü gözlemlenmiştir. [59]

II.4. Polimer Elektrolitlerde İyonik İletkenlik

Lityum tuzları çözüldüğü zaman ortama katyon(M^+), anyon(X^-) ve nötral(MX) parçacıklar verir. Nötral parçacıklar ise katyon ve anyonlarla birleşerek üçlü bir iyon(M_2X veya MX_2) oluşturur. Nötral parçacıkların oluşumu taşıyıcıların konsantrasyonu azaltıcı rol oynar. Oluşan üçlü iyon parçacıkları ise hareketlerini engelleyecek şekilde büyük olmalarından dolayı iletkenliği azaltır.

Polimer zincirlerinde oksijen içeren segmentlerinde çiftleşmemiş elektron çiftleri bulunmaktadır ve lityum iyonlarının ise 2s orbitalleri boştur. Bu sayede lityum iyonları polimer zincirlerindeki oksijenlerle koordinasyon yapısı oluşturur. Polimer zincirlerindeki lityum iyonlarının transferleri zincir üzerinde bulunan oksijenlerle koordinasyon oluşturması ve ayrılmasıyla meydana gelmektedir. Elektrik alanı altında, lityum ve oksijen arasında oluşan bu olay polimer zincirinin elastikliğinden dolayı sürekli hale gelmektedir. Lityum iyonlarının transfer sırasında izledikleri iki yol ve transfer edilen iki çeşit iyon vardır. Bunlar; zincir içi ve zincirler arası transferler ile iyon ve iyon çiftleridir. [60]



Şekil II.5. Lityum İyon Hareketi

İyon transferleri genel olarak polimer zincirlerinin amorf kısımlarında gerçekleşir ve amorf kısımlardaki iyonik iletkenlik kristalin kısımlardaki iyonik iletkenliklerden iki kat daha fazla olarak gözlemlenmektedir. Bunun sebebi ise lityum iyonlarının harektine olanak tanıyan esnek yapıdır. İyonik iletkenlik tuzun cinsine ve konstarasyonuna bağlıdır. Tuz derişimi düşük olduğu zaman Lityum iyonları birbirinden daha iyi ayrılmış olacaktır fakat iletkenliği sağlayan iyon sayısı da azalmış olacaktır. Örneğin poli(etilenoksit) polimeri kullanılarak yapılan bir çalışmada iyonik iletkenlik tuz çözeltisinin konstarasyonu 0.01M'den 0.1 M'e çıkarıldığı zaman artmıştır.

Genel olarak büyük çaplı anyonlar yük delokalizasyonuna sahip olduklarından dolayı yüksek lityum iyon difüzlenmesine olanak tanır. Lityum iyonlarının hareket kabiliyeti ani voltaj değişimi, çevrimsel ömür ve enerji yoğunluğu için önemli bir unsurdur. Lityum iyonları ile polimer zincirleri arasında oluşan bağ çok kuvvetli olursa iyonların hareketleri kısıtlanır. Yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan bir elektrolit elde etmek için Tg değeri düşük, amorf fazı fazla ve lityum iyonlarına mobilite sağlayacak oksijen içeren segmentin uzun olması gerekmektedir.[61]

II.5. HAZIRLANACAK ELEKTROLİTLERİN ELEKTROKİMYSALE KARAKTERİZASYONU İÇİN KULLANILACAK YÖNTEMLER

II.5.1. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi [62]

Direncin en genel tanımı bir sisteme uygulanan akıma karşı gösterilen engellemedir. Ohm kanunu direncin voltaj ve akım arasındaki bağıntıyı gösterir. Ancak bu kanunun kullanımı ideal direnç için geçerlidir. İdeal direncin birkaç basitleştirilmiş özellikleri vardır (62). Bunlar;

- Ohm yasasına her voltaj ve akım seviyesinde uyarlar
- Direnç miktarı frekanstan bağımsızdır.
- Alternatif akım ve voltaj birbirleriyle aynı fazdaki dirençlere sinyal gönderdiği varsayılır.

Ancak, gerçek sistemler çok daha kompleks elementler içerirler. Bu elementler bizi kullanılan bu basit direnç konseptini bırakıp genel devre parametrelerinin kullanıldığı empedans konseptini kullanmaya başlamaya itmektedir. Direnç gibi empedans da devrenin akım karşısında gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Ancak dirençten farklı olarak yukarıdaki kısıtlamalara sahip değildir.

Elektrokimyasal empedans genellikle elektrokimyasal bir hücreye AC gerilimi uygulanıp hücre boyunca akımın ölçülerek yapılan analizdir. Bu potansiyel uyarması sinüsoidal olarak farz edilir. Bu uygulanan voltaja karşılık veren sinyal AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali bir sinüsoidal fonksiyon olarak analiz edilebilir. Elektrokimyasal empedans genellikle küçük uyarma aralığında uygulanır. Hücre bu uyarılmaya psödo-doğrusal olarak cevap vermesiyle yapılır. Psödo-doğrusal sistemlerde sinüsoidal olarak uygulanan gerilime verilen tepki, aynı frekansta ama fazı kaymış sinüsoiddir. (Faz kayma şekli)

Uyarılma sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilir ve;

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \text{ denklemi ile gösterilir.} \quad \text{Denklem II.1}$$

Bu denklemde E_t herhangi bir zamanda uygulanan gerilim, E_0 gerilim genişliği ve ω ise radyal frekans. Radyal frekans ω (radyan/saniye) ile frekans f (hertz) arasındaki bağ

$$\omega = 2\pi f \text{ olarak tanımlanabilir.}$$

Doğrusal bir sistemde cevap veren sinyal I_t faz olarak kaymış ve I_0 'dan farklı bir aralığa sahiptir.

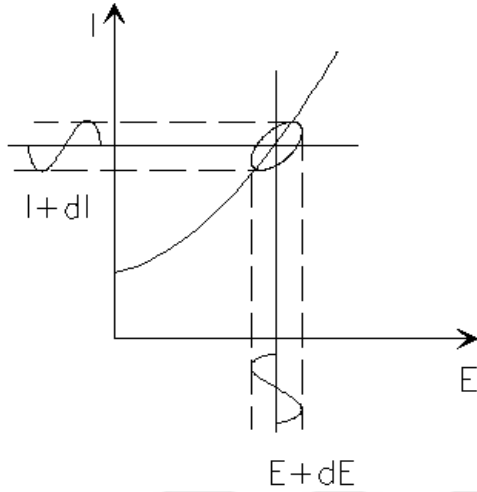
$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad \text{Denklem II.2}$$

Bu denklemlerin ohm sistemine uygulanmasıyla empedans Z değeri bulunabilir.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 = \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad \text{Denklem II.3}$$

Bu şekilde impedance Z_0 ve faz kayması ϕ olarak gösterilebilir.

Uygulanan sinosoidal sinyas $E(t)$ X aksisine yerleştirilip ve sinüsodial cevap sinyali $I(t)$ Y aksisine yerleştirildiğinde oval bir şekil oluşur. Bu oval şekil Lissajous Figür'ü olarak bilinir. Bu figürün oskiloskop ile analiz edilmesiyle elde edilen empedans metodu bugün kullanılan modern elektrokimyasal empedans spektroskopisinden önce kullanılan yöntemdir. (62)



Şekil II.6. Lissajous Figürü [61]

Eulers ilişkisi kullanılarak

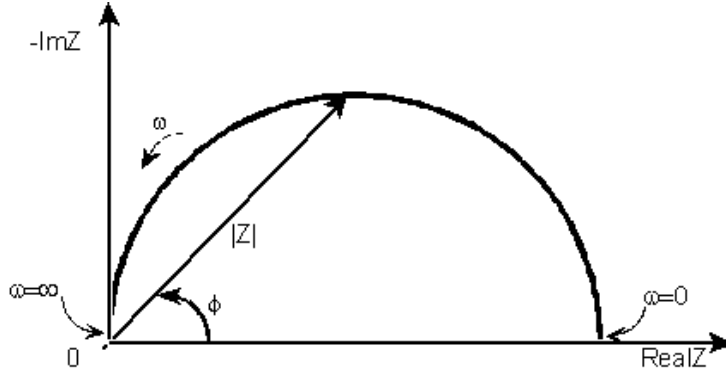
$\text{Exp}(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi$ denklemi elde edilir. Bu denklem ile empedansı kompleks fonksiyon olarak gösterebiliriz. Denklem II.4

Gerilim $E_t = E_0 \exp(j\omega t)$ olarak ve cevap olarak verilen sinyal $I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi)$ olarak gösterilebilir. Denklem II.5

Bu bilgilerle empedans kompleks sayı olarak elde edilir;

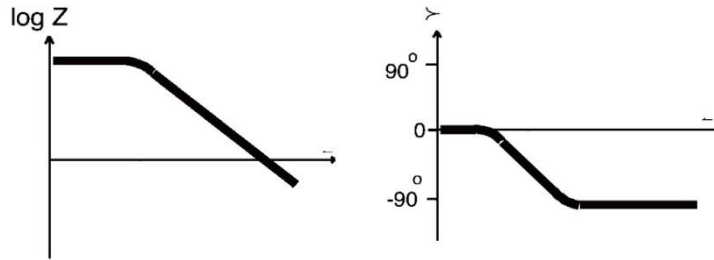
$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) \quad \text{Denklem II.6}$$

Elde edilen bu denklemde $Z(\omega)$ gerçek ve hayali (imaginary) yapılardan oluşmaktadır. Gerçek kısım X eksinine hayali kısım ise Y eksenine yerleştirilse Nyquist Plot elde edilir. Bu grafikteki Y eksenin – olduğu dikkat edilmedir ve plot üzerinde bulunan her bir noktanın belli bir frekandaki empedans değeridir. Grafiğin sol tarafı yüksek frekansı sağ tarafı ise düşük frekansı göstermektedir.



Şekil II.7 Basit Bir Nyquist Eğrisi (62)

Nyquist eğrilerin tek bir eklıği vardır. Noktalar incelendiği zaman hangi noktanın hangi frekansta geldiği belirlenememektedir. Bu eksikliği gidermek için Bode eğrileri kullanılmıştır. Bode eğrilerinde gerçek empedans ve faz kayması Y eksenine, empedans değeri ile birlikte frekansın logaritması X eksenine koyularak hazırlanır. Bode eğrilerinde Nyquist eğrilerinde bulunmayan frekanslar böylece bulunmuş olurlar. (62)



Şekil II.8. Basit bir Bode Eğrisi (62)

Bir elektrolitin direnci iyonların tipine, iyon konsantrasyonuna, sıcaklığa ve akımın taşındığı geometrik alana bağlıdır. Sınırlı bir alana A ve uzunluğa l denildiğinde oluşan direnç;

$R = \rho \frac{l}{A}$ (denklem II.7) olarak tanımlanır. Bu denklemde ρ çözelti direncidir. Bu ρ değerinin tersi iletkenlik olan K'dır ve denklemde yerine yazılıp düzenlendiğinde;

$$K = \frac{1}{\rho} \frac{l}{A} \text{ olur.}$$

Denklem II.8

II.5.2.Doğrusal Taramalı Voltametri

Doğrusal taramalı voltametri, çalışma elektrotunda akımı ölçerken çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki gerilimin zaman ile doğrusal olarak taranmasıyla yapılan analizdir. Malzemeler oksidasyona veya redüksiyona uğradığı zaman pikler oluşturmaktadırlar.

Bu analizi uygulamak için potantiostat ve üçlü elektrot düzeneği gerekmektedir. Üçlü elektrot düzeneği çalışma, refereans ve karşıt elektrotları içermektedir. Potansiyel E çalışma elektrotuna gönderilir. Potansiyele karşı zaman grafiğine tarama hızı denir ve mV/s'den 1000000 V/s'e kadar kullanılabilir. Çalışma elektrodu indirgenme veya yükseltgenme işleminin olduğu elektrotlardan biridir. Diğeri ise karşıt elektrottur ancak bu elektrotta oluşan inidrgenme veya yükseltgenme dikkate alınmaz. (62)

II.6.NANOFİBERLER:

Nanofiberler kalınlıkları bir mikron veya bir mikrondan düşük fiberler olarak tanımlanmaktadırlar. Nanofiberler geniş yüzey alanına sahip, hafif, gözeneklilik miktarı yüksek olan ve mekanik mukavemeti yüksek materyallerdir. Nanofiberlerden elde edilen membranlar; filtrelemeden doku mühendisliğine, sensör üretiminden koruyucu giydiğimiz kıyafet yapımına ve ayrıca ilaç salınımı yapan malzemerlerden pillerde kullanılan elektrolit üretimine kadar birçok alanda uygulama bulmaktadır. Nanofiber çekme, kalıp sentezi, faz ayrımı işlemi, kendiliğinden birleşme ve elektro-püskürtme yöntemleriyle üretilmektedirler. [70]

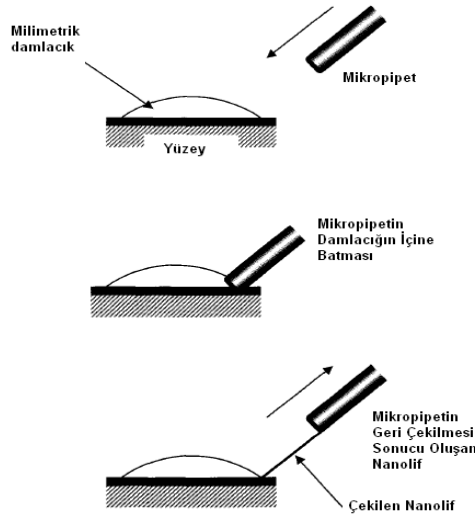
II.6.1. Nanofiber Elde Etme Yöntemleri

II.6.1.1.Çekme (Drawing)

Çekme yöntemiyle kontrol edilebilen uzunlukta ve ağ yapısı yerine tekli nanofiberler elde edilmektedir. Bu yöntemde bir kapiler mikro pipet, çözeltinin bulunduğu yüzey ile temas ettiği noktaya daldırılır ve bu mikro pipet sıvıdan ayarlanan bir hızla çekilir. Bu yöntemde çözeltinin çözücüsünün buharlaşması sonucu viskozitede artışı olmaktadır ve bu yüzden nanofiberlerin parçalanabilir. Bu sorunun önüne geçilmesi için viskoelastik çözeltiler kullanılmalıdır. Bunun sebebi ise yapışma

kuvvetleri parçalanmanın önüne geçemesidir. Bu yöntemin bazı bir takım dezavantajı vardır. Bunlar;

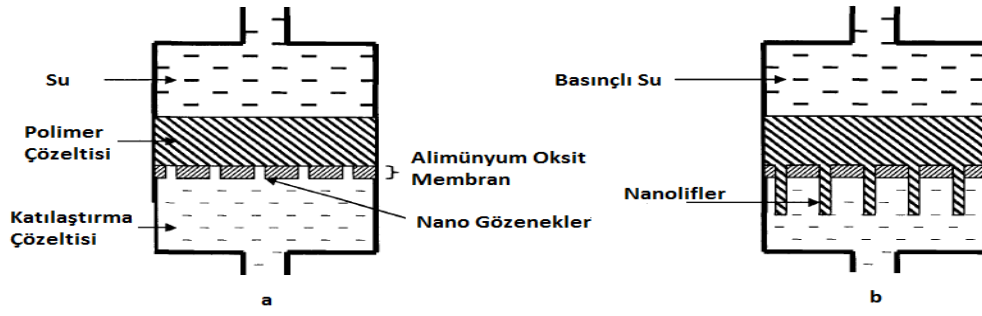
- Bu yöntemle membran üretimi zaman harcıyıcı ve yavaştır.
- Elde edilen elyafların kalınlıkları 100 nm üzerindedir,
- Ayrıca elde edilen nanoelyafların kalınlıkları üzerinde bir kontrol yoktur,
- Tekrar edilebilir bir işlem olmadığından dolayı uygulama alanı kısıtlıdır[71]



Şekil II.9.: Çekme yöntemi ile Nanofiber üretimi [71]

II.6.1.2.Kalıp Sentez yöntemi (Template Synthesis)

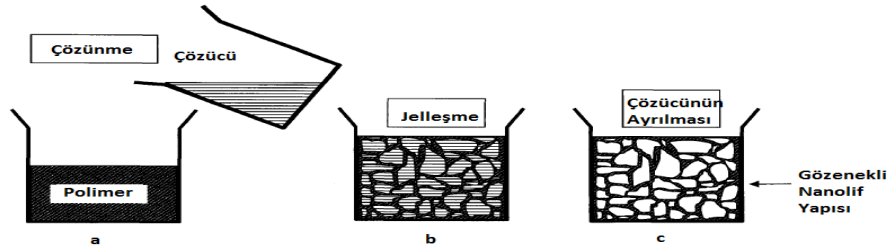
Bu yöntemle nanoelyaflar, nano boyutta ve silindir şeklinde gözeneklere sahip zarları olan çeşitli özel malzemeler sayesinde elde edilmektedirler. Bu malzemelerin üzerinde bulunan her gözenek, elde edilmesi hedeflenen nano materyalin sentezlendiği sistemler olarak görülebilir. Bu yöntemde gözenekli membran üzerine polimer çözeltisi yerleştirilir ve su basıncı ile membrandan geçirilir. Gözenekten geçen polimer içinde çözünmedi bir sıvıya gelerek çöker ve sertleşir. Fiber kalınlıkları, birkaç nanometreden 100 nanometre arasındadır [72].



Şekil II.10.: Kalıp Sentez Yöntemi ile Nanofiber Üretimi [72].

II.6.1.3 Faz ayrımı Yöntemi

Bu metodun dayandığı esas; homojen bir polimer çözeltisinin, polimer bakımından zengin ve polimer bakımından fakir olan iki farklı fazın termodinamiksel olarak ayrılmasına dayanır. Bu metot çok fazla zaman tüketmektedir ve proses karmaşıktır. Kullanılacak polimerin tipi, uygun bir çözücü, optimal bir konsantrasyon, faz ayrım sırasında oluşan sıcaklık ve birbirini takip eden soğutma ile ısıtma işlemleri önemli birer faktördür. Fiber kalınlıklarının kontrol edilmesi zor olduğu gibi bu metot sadece belli başlı polimerler için uygundur[73].



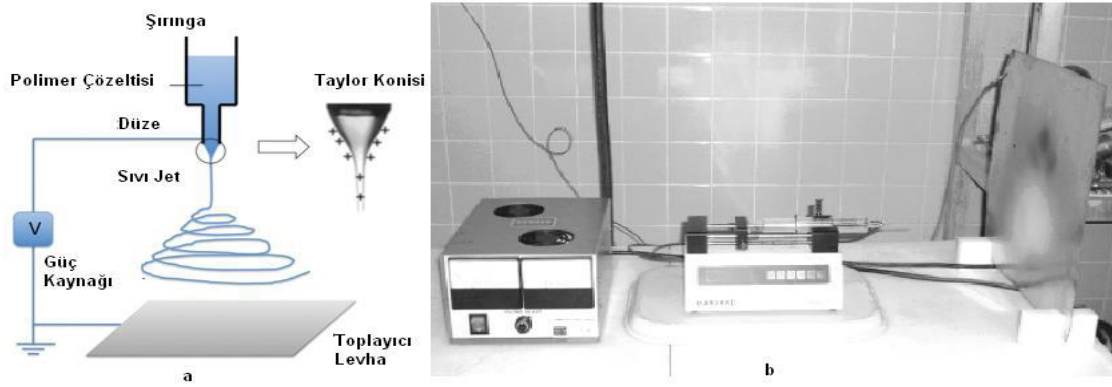
Şekil II.11: Faz ayrımı yöntemi ile nanofiber eldesi [73]

II.6.1.4. Kendiliğinden birleşme Yöntemi (Self Assembly)

Bu işlemden, atomlar veya moleküller dışarıdan bir etki altında kalmadan kendilerinin yaptığı zayıf ve fiziksel etkileşimlerle (H-bağı, hidrofobik kuvvetler, vb.) düzgün bir yapı oluşturacak bir şekilde düzenlenirler. Küçük moleküllerin birbiri üstüne binmesi nanofiber elde edilir. İlk olarak küçük yapılar tek bir merkezleri olacak şekilde dizilirler. İkinci basamak olarak dizilen bu moleküllerin birleşmesi sayesinde nanofiberler elde edilir. [74]

II.6.1.5. Elektroeğirme yöntemi (Electrospinning)

Bu yöntemde polimer çözeltisi bir metal iğne uçlu bir şırıngaya alınır. Bu şırıngadaki polimer çözeltisi bir pompa yardımı ile düzenli olarak iğneye iletilir. İğneye gelen polimer çözeltisine elektrik alanı uygulanır. İğneni ucundaki polimer çözeltisine elektrik alanı uygulandığı zaman iğnedeki damlacık Taylor konisi şeklini alır. Elektrik alanı çözeltinin sahip olduğu yüzey gerilimini yendiğinde Taylor konisinin ucundaki yüklenmiş damlacık jet oluşturacak şekilde fışkırır. Bu jet toplayıcıya doğru ilerlerken polimer çözeltisinin çözücüsü buharlaşır ve polimer katı bir şekilde toplayıcı üzerinde toplanır [75]



Şekil II.12: Elektroeğirme Düzenneği[75]

II.7. ELEKTROEĞİRME(ELEKTROSPINING)

II.7.1. Elektroeğirme İşleminin Tarihi Gelişimi:

Elektroeğirme işlemi elektrostatik saçılma(spreyleme) metodunun bir varyantı olarak adlandırılabilir. Bu iki teknikte de likit bir jet oluşumunu sağlayabilmek amacıyla yüzeyler arası yüksek gerilim uygulanmaktadır. Elektrostatik sprey yönteminde, düşük viskoziteli çözeltilerin elektrik alan uygulanmasıyla oluşan jetlerin varisli bir şekilde ayrılmasıyla küçük damlacıklar veya partiküller oluşmaktadır. Elektroeğirme yönteminde ise elektrik alanı uygulanan yüksek viskoziteye sahip çözelti kaynaklı jetin bu elektrik alanı tarafından sürekli olarak çekimiyle fiberler elde edilmektedir.[76-78]

Elektroeğirme metoduna yönelik ilk patent 1934 yılında Formulas'a aittir. Formulas yüzeyler arasında elektrostatik atımlar ile polimer ince teller elde etmiştir.[79]

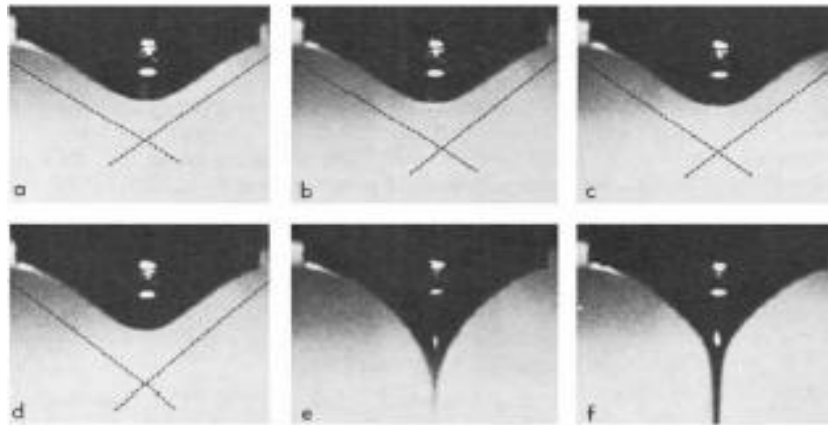
1993'e kadar bu teknik elektrostatikeğirme olarak adlandırılmış ve bu yöntem sayesinde ince fiberlerin elde edildiği bazı makaleler yayınlanmıştır.[80]

1990'ların başında bir takım araştırma grubu, özellikle bahsetmek gerekirse Akron Üniversitesindeki Reneker ve çalışma grubu, bu ilgi çekici teknik ile bir çok organik polimerden ince fiberler elde ederek araştırma yapmışlardır. Elektroeğirme terimi gerçek anlamda literatürde yerini bu zamanda almaya başlamıştır.[81]

II.7.2. Elektroeğirme Metodunun Çalışma Prensibi

1993'ten bu yana bir takım modifikasyonlar ile geliştirilen elektroeğirme sistemi en basit şeklide üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar güç kaynağı, besleme ünitesi(pompa) ve metal iğne-toplayıcı bileşenleridir.Güç kaynağı genellikle doğru akım sağlar ancak alternatif akımın kullanıldığı sistemler de mevcuttur.[82]

Metal iğne, çözücü ile çözülmüş ya da erimiş şekilde bulunan polimer çözeltisinin bulunduğu besleyici üniteye bağlıdır ve besleyici üniteye pompa çözeltinin aralıksız ve düzenli bir şekilde akışını sağlar. Sisteme yüksek gerilim uygulanır(1 – 30 kV aralığında). Polimer çözeltisi metal iğnenin ucuna geldiğinde yerçekimi kuvveti, yüzey gerilimi ve elektriksel gerilme kuvvetleri ile karşılaşır. Bu etkenler arasında kalan sıvı damlacık Taylor konisi olarak bilinen konik şekli almaktadır.[83,84]



Şekil II.13. Taylor Konisi Oluşumu [84]

Elektrik alanı belli bir kuvvete ulaştığı zaman elektrostatik kuvvet polimer çözeltisinin yüzey gerilim kuvvetini yener ve böylece iğnenin ucunda jetlerin

oluşmasını sağlar. Bu elektrik yüklü jet iğne ve toplayıcı arasında gerilmeye maruz kaldığı için uzun ve ince bir yapıya dönüşür. Bu likit jet uzadığı için ve elektrik alanı tarafından solvent buharlaştırıldığı için yapıların çapları mikrometreden kat kat küçük olan nanometre düzeyine kadar düştüğü gözlemlenmiştir.[85]

II.7.3. Elektroeğirme İşlemi Sonucu Elden Morfolojiyi Etkileyen Faktörler:

Elektroeğirme ile elde edilen fiberlerin morfolojisi ve kalınlıkları bir takım koşullara bağlıdır. Bunlardan ilki polimer çözeltisine bağlı olan; polimer çeşidi, konsantrasyona bağlı olan viskozite, elastik, iletkenlik ve çözündüğü zamana çözeltinin sahip olacağı yüzey gerilimi kuvveti gibi intrinsik(çözelti) özelliklerdir. İkincisi ise; işlem sırasında uygulanan yüksek gerilim, besleme hızı, iğne ile toplayıcı arasındaki mesafe gibi proses değişkenlerine bağlıdır. Bu iki ana etkenlere ek olarak çalışan ortamın nemi ve sıcaklığı da morfoloji üzerine etki etmektedir.[86]

Tablo II.2. Elektroeğirme İşlemi Sonucu Elde Edilen Fiberlerin Morfolojisini Etki Eden Faktörlerin Gruplandırılması

Çözeltinin Sahip Olduğu Özellikler	İşlem Faktörleri	Çevresel Etkenler
Viskozite	Uygulanan Gerilim	Sıcaklık
Yüzey Gerilimi ve Yüzey Alanı	Besleme Hızı	Nem
Elektrik İletkenliği	İğne – Toplayıcı Arası	Atmosfer
Çözücünün dielektrik Sabiti	Mesafe	

Elektroeğirme ile elde edilen fiberlerde boncuklanma sorunu oldukça yaygındır. Reneker ve arkadaşları polyetilen oksit (PEO)'i model olarak bu boncuklanma miktarı ile çözeltinin özellikleriyle olan ilişkisini incelemiştir ve bu araştırmalar sonucu likit jetin; viskozitesi, yüzey gerilimi ve net yükünün boncuklanma üzerine etkisi aydınlatılmıştır.[87]

II.7.3.2. Çözeltinin özellikleri

Elektroğirme işleminde kullanılacak polimerin konsantrasyonu ve buna bağlı olarak viskozitesi en önemli faktörlerden biridir. İşlem sonunda düşük konsantrasyonlarda olan polimerler fiber yapısından çok boncuksu yapıya sahip olurlar. Molekül ağırlığı yüksek olan polimerlerden yapılan çözeltilerden ise kalın çaplara sahip fiberler üretilmektedir. [88]

Yüzey alanının düşmesi ve yüzey geriliminin artması likit jetin tek veya birçok küresel damlacıklar oluşturmaya neden olduğu gözlemlenmiştir.[89]

Çözeltinin elektriksel iletkenliği nanofiber çapını ve morfolojisini büyük oranda etkilemektedir. İletkenlik; bir malzemenin elektrik akımını taşıma kabiliyeti olarak en basit şekilde tanımlanabilir. Buna bağlı olarak iletkenlik polimer çözeltisinin elektroğirme işlemi sırasında hareket kabiliyetini etkiler. Bu güne kadar yapılan çalışmalara göre iletkenliği yüksek olan çözeltilerle daha ince kalınlıkta nanofiberler üretilmiştir. [90]

Çözücünün dielektrik sabiti elektroğirme işlemine etki eden bir diğer faktördür. Yüksek dielektrik özelliği taşıyan çözeltilerle üretilen nanofiberlerin boncuklu yapı az olmakta veya görülmemektedir. Ayrıca fiberlerin kalınlıkları da düşüktür.[91]

II.7.3.1. Proses değişkenleri

Elektroğirme işlemi ile nanofiber üretilirken 1 kV- 30 kV arasında değişen gerilim değerlerinde çalışılır. Polimer çözeltilerinden fiber üretebilmek için iğne ucundaki polimer çözelti damlacığının Taylor konisi oluşturmaya gerekir. Uygulanan gerilim kritik değerin üzerine çıkarsa elektrostatik kuvvet yüzey gerilimini yenerek ince ve yüklü likit bir jet oluşturmaktadır. Oluşan bu jet hemen hemen düz bir çizgi olarak iğne ucundaki damladan ayrılınca, kompleks bir yol izler ve farklı şekillerde nanofiberler oluşturur(kıvrık bükümlü eğik). Jetin uzaması ve toplayıcı kadar geçen sürede çözücü buharlaşır ve geriye katı nanofiber kalır. Voltaj değerinin nanoelyaf çaplarının kalınlığı üzerindeki etkisi tam olarak belirlenememiştir. Bazı durumlarda voltaj arttıkça fiber çapının azaldığı gözlemlenirken bazı durumlarda da artmaktadır. Ayrıca voltaj değeri çok yüksek değerlere çıkarılırsa, polimer akışının düzensizleştiği ve bundan dolayı boncuklanma meydana geldiği gözlemlenmektedir. [92]

Elektroeğirme işleminde polimer çözeltisinin pompa tarafından beslenme hızı da fiber yapısının üzerinde etkisi vardır. Besleme hızı arttırıldığında fiberin çapı ve boncuklu yapının arttığı gözlemlenmektedir. Elektroeğirme işlemi ile nanofiber elde edebilmek için çözeltinin çözücüsünün uçurulması(buharlaştırılması) gerekmektedir. Çözeltinin sıcak olması durumunda çözeltinin elektroeğirme işlemi sırasında buharlaşma hızı artar ve viskozitesi düşer.

Elektroeğirme işleminde polimer çözeltisinin uçuş zamanı elektrik alan kuvveti gibi etkileyici bir faktördür. Fiber oluşturmak için elektroeğirme yönteminde çözücünün buharlaşması için zamana ihtiyaç duyulur. İğne ucu ile toplayıcı arasındaki uzaklık azaltıldığında, elektrik alanı kuvveti sonucunda oluşan likit jet toplayıcıya ulaşmadan önce daha az bir mesafeye dolayısıyla daha az zamana sahip olacaktır. Mesafe çok kısa olduğu zamanlarda fiber yapısı üzerinde boncuklanma gözlemlenir.[93]

II.7.3.3. Çevre koşulları

Sıcaklığın artması ile çözücünün buharlaşması hızlanmaktadır. Ayrıca, sıcaklığın artması ile birçok polimer çözeltisinin viskozitesi düşmektedir ve sıcaklık artışı ile çözünürlük artar. Buna bağlı olarak polimer çözeltisinin içerisindeki polimerin mobilitesi artar ve böylece polimer jetinin uzaması kolaylaşır. Polimer jetinin uzaması kolaylaştığı için uzayan fiberler toplayıcı üzerine eş olarak ve homojen şekilde dağılır. Çevre koşullarından olan nem, elektrospın işlemi sırasında polimer çözeltisini etkileyebilir. Nemin polimerlerin türünden türüne göre değişiklik göstermektedir. Örneğin selüloz asetat elektroeğirme sırasında neme maruz kalırsa nanofiber kalınlıklarında artış gözlenirken, polivinil pirolidon ise tam tersi bir etki gözlemlenmektedir. [94]

Tablo II.3. Elektro Eğrime İşlemi Sırasında Değişen Parametlerin Elde Edilen Fiberlerin Morfolojisi Üzerine Etkileri

Faktör	Morfoloji Üzerine Etki
Uygulanan Gerilim (Voltaj) arttırıldıkça	Fiber çapı önce küçülürken artan voltaj ile önce kalınlaşır ve son olarak Taylor koniğinin stabilitesi bozulması ile boncuklanma görülür.
Besleme Hızı arttırıldıkça	Fiber çapları önce büyür daha sonra uygulanan voltajın çözücüyü buharlaştıramaması kaynaklı boncuklu yapı oluşur.
İğne ve Toplayıcı Arası Uzaklık arttıkça	Çözücünün buharlaşması için daha fazla zaman olacağından fiber oluşturması mümkün olur ve çaplar gittikçe küçülür.
Viskozite arttıkça	Fiber çapı gittikçe büyür ancak viskozitenin fazla yüksek olması sonucu elektrik alanı yüzey gerilimini yenemeyecek duruma gelir. Bu yüzden jet oluşumu engellenebilir ya da boncuklu yapı gözlemlenebilir.
İletkenlik arttıkça	Fiber çapları küçülür

Günümüzde elektroeğirme yöntemiyle hazırlanan pek çok polielektrolit rapor edilmiştir. Bu polimerlerden biri poliakrilonitril(PAN) nanoelyaflardır. PAN yapısında bulunan nitril gruplarının, Li^+ iyonları ile kompleks oluşturması ve karbonat yapısındaki çözücüler ile dipol-dipol etkileşimleri yapmasıyla polimer elektrolitin elektrokimyasal kararlılığını oldukça arttırdığı rapor edilmiştir. [95]. Öte yandan PAN esaslı membranlar nitril gruplarının zincirler arası etkileşime girmesi nedeniyle oldukça kırılabilirler. Bu durum mekanik özelliklerin düşmesine yol açar. [96] Poli(viniliden florür)(PVdF) ve kopolimeri olan poli(viniliden florür-ko-

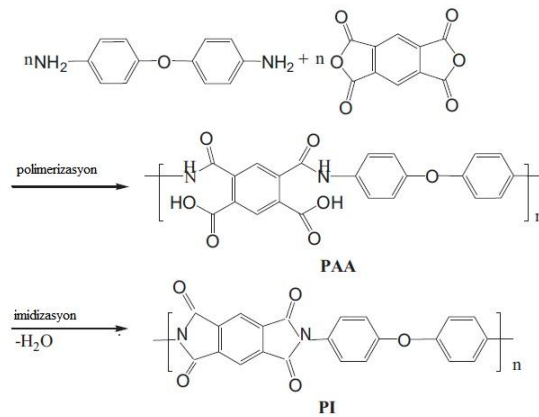
hekzafloropropilen)(P(VdF-HFP) polimerleri de yüksek dielektrik sabiti ve güçlü elektron çekici (-C-F) fonksiyonel gruplarından dolayı hem elektroegirme için uygun olan hem de jel elektrolitlerde yaygın olarak kullanılan polimerlerdir [97,98]. Ancak PVdF esaslı polimerlerin yarı kristalin olması nedeniyle kristal bölgeler lityum iyon transferini engeller ve bu sebeple düşük bir iletkenlik ve kararsız elektrokimyasal özellik gösterirler. PVdF esaslı polimerlerin iyonik iletkenliği arttırmak için elektroegirme çözeltisine Al_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2 gibi inorganik nanopartiküller eklenebilir. Eklenen nanopartiküller plastifiyan olarak davranır ve polimer zincirinin kristal düzene girmesini engeller ve böylece iletkenliği arttırmaktadır. [99,100].

Poliimidler yüksek termal ve mekanik dayanımı, elektroegirme ile homojen gözenekler oluşturabilmesinin sunduğu avantajla birlikte son yıllarda lityum iyon pil uygulamalarındaki elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmalar yapılan bir malzeme olmuştur.

II.8.POLİİMİDLER:[101]

II.8.1. Poliimidlerin Tarihsel Gelişimi

Marston Bogert 1908 yılında ilk defa aromatik poliimid kavramını ortaya koymuştur. Piromellitikdianhidrit bileşiği diaminlerle iki basamaklı polikondenzasyonu ile 1955’de ilk defa yüksek molekül ağırlığına sahip bir poliimid üretilmiştir. Poliimidler piyasaya ilk defa Dupont şirketinin geliştirdiği Kapton ticari ismiyle 1960 ve 1965 yıllarında girmiştir.



Şekil II.14: Piromellitik Dianhidrit ile Oksidianilin Reaksiyonu İle Kapton Eldesi

Poliimid üretmek için kullanılan diamin ve dianhidritlerin monomerlerinin modifikasyonu kolay olduğundan dolayı bu malzemenin araştırılması kolaylaşmış ve geçen 50 yıl boyunca hızlı bir gelişim göstermiştir. Örneğin -O-, -CH₂-, -SO₂- ve hekzafloroizopiroliden'lerin poliimidlerin ana zincirine “kink” adı altında eklenmesiyle zincire esneklik kazandırılmış ve çözünürlüğü arttırılmıştır.

II.8.2. Kink Yapı Nedir?

Kink yapısı gevşek ve bükülmüş olan ko-planar olmayan yapıdır. Kink yapılarının poliimid zincirine eklenmesiyle zincirler arası boşluklar oluşturabilir ve yük transferini engellenebilir hatta tamamen durdurabilir. Kink yapısı içeren bazı polimerler renksizdirler.

II.8.3Poliimidlerin Elde Edilişi

Poliimid elde etmek için kullanılan en yaygın yöntem iki basamaklı metottur. Bu metotta ilk basamak olarak dianhidrit ve daiminler reaksiyona sokulurlar ve poliamik asit yapısını oluştururlar. İkinci basamakta ise elde edilen bu poliamik asit ısıtılıp işlem tabii tutulur. Bu termal işlem sırasında molekül içerisinde halka kapanması gerçekleşerek poliimid elde edilir ve su açığa çıkar.

Poliimid elde etmek için bu iki basamaklı metottan farklı yollar da vardır.

Bunlar;

- Diisoyonatların hidrolizi ile elde edilen daiminler ile dianhidritlerin reaksiyonu ile
- Aromatik tetrakarboksilik asitlerin sülfidlenmesiyle elde edilen ditiyoanhidritlerin diaminlerle reaksiyonu ile
- Diaminlerle bis(maleimid)'lerin Michael katılma reaksiyonu ile
- Bisdien'lerin ve bidienofils'lerin Diels – Alder reaksiyonu ile
- Silil içeren diaminler ve dianhidritlerin reaksiyonu ile

II.8.4.Poliimidlerin Özellikleri:

- **Çözünürlük:**

Poliimidlerin çözünürlüğüne en önemli faktör polimer iskeletini oluşturan diamin ve dianhidritlerin yapısıdır. Poliimidlerin çözünürlüğünü artırmak için; ana iskeletin sertliğini ve düzenliliğini(simetrikliği) azaltma, ana iskeletteki imid halkalarının sıklığını azaltmak gerekmektedir. Bir çok poliimid sert yapıda bulunan aromatik dianhidritlerden oluşmaktadır ve bu da çözünürlüğü düşürmektedirler. Eter grubu, isoproliden ve herhangi bir kink grubu gibi bir yapı içeren diaminlerden elde edilen poliimidlerin çözünürlüğü daha fazladır.

Termal imidizasyonla elde edilmiş poliimidlerin çözünürlüğü kimyasal imidizasyon ile elde edilmiş poliimidlerden daha düşüktür. Bunun sebebi ise termal imidizasyon sırasında oluşan çapraz bağlardan kaynaklandığı ileri sürülmektedir.

- **Termal Özellikler**

Termogravimetrik analizler poliimidlerin iyi bir termal kararlılığı olduğunu göstermektedir. Azot atmosferi altında yapılan analizler sonucu genel olarak poliimidlerin 440 °C'ye kadar dayanıklı olduğunu göstermektedir. Sert aromatik yapıya sahip poliimidlerin esnek yapıya sahip poliimidlere göre daha fazla termal resistans gösterdiği görünmektedir.

- **Mekanik Özellikler**

Poliimidlerin mekanik özellikleri; viskozite, ana iskeleti oluşturan kimyasallar, moleküler ağırlık ve hazırlanma presüdüğü gibi bir çok farklı sebepten dolayı değişebilmektedir. Ancak genel olarak poliimidlerin 1.5 – 3.0 GPa modülü ve 70 – 100 MPa gerilme kuvvetine sahiptirler.

- **Optik ve Elektriksel Özellikleri**

Poliimidler genellikle sarı, turuncu ve kahverenginde olurlar. Bunun sebebi ise molekül içerisinde gerçekleşen yük transferleridir. Buna bağlı olarak poliimidlerin renkelri CF₃ gibi güçlü elektron çekici grupların eklenmesiyle değişebilirler. Şeffaf

poliimidler elde etmek için düz zincire sahip dianhidritler ve daiminler kullanılabilir ancak bu monomerlerden yapılan poliimidlerin termal dayanımları çok düşüktür.

Poliimidlerin optik ve elektriksel özellikleri karbazol, perilen ve trifenilamin gibi kromofor grupların eklenmesiyle değiştirilebilir. [101]

II.8.4. Poliimidlerin Kullanım Alanları

Poliimidlerin sahip olduğu özelliklerden ve monomerlerinin modifiyesi kolay olduğundan dolayı birçok alanda kullanılırlar. Bunlardan bazıları;

Poliimidlerin, kirli su temizleme ve birçok alanda kullanılan filtre üretimi, mikro elektronik malzemelerde kullanılan yarı iletken malzeme üretimi, yakıt hücresi, güneş pili hücresi ve lityum bataryalarda kullanılan elektrolit yapımı, sensör yapımı gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir. [101]

II.9.FOTOKİMYASAL POLİMERLEŞME

Fotokimyasal radikalik tepkimeler; reaksiyon başlatıcı radikallerin varlığında başlaması, ışığın Emilimi ve ışığın şiddeti ayarlanabildiğinden dolayı ısısal mekanizma ile gerçekleşen polimerleşme tepkimelerine göre daha kolay kontrol edilebilirler. Bu polimerleşme mekanizması 3 basamaktan meydana gelir. Bunlar, başlama, çoğalma ve sonlanmadır.

Başlama basamağında; serbest radikaller oluşur ve bu radikaller çift(p_i) bağı bulunan monomerlerle tepkimeye girerek monomerik radikalleri oluşturur. Monomere yaklaşan tek elektronlu radikal atomu monomerdeki çift bağda bulunan ters spine sahip elektron ile etkileşime girerek monomerik radikal oluşturur.

Çoğalma basamağında ise; oluşan monomerik radikaller ortamda bulunan diğer çift bağa sahip monomerlerle etkileşime girer ve monomerlerin tek tek katılmasıyla zincir büyüme reaksiyonu şeklinde polimer zinciri büyür.

Ortamda monomerlerin bitmesiyle polimerizasyon sonlanır. Ancak bir polimer zinciri kararlı bir yapıya dönüşürse polimerleşme bitebilir. Sonlanma genel olarak iki şekilde meydana gelir. Bunlar bağ; kırılması gözlenmeyen ve iki radikalın bir birine bağlanmasıyla sona eren “birleşerek sonlanma” ile hidrojen transferinin gözlemlendiği bir

doymuş ve bir doymamış son gruba sahip zincirler oluşturan “orantısız sonlanma”dır. Sonlanma bazı zamanlarda zincir transferlerinin olmasıyla da olabilir. Polimerizasyonun herhangi bir basamağında radikalik merkez çözücüye, başlatıcıya, polimere veya dışarıdan eklenmiş herhangi bir malzemeye geçerek polimerleştirmeyi sonlandırabilir. [102]

II.9.1UV Işınları ile Sertleştirilebilen Kaplama Sistemlerini Oluşturan Bileşenler

Bu sistemler genellikle; oligomer olarak fonksiyonel akrilat grupları barındıran malzemeler, tek veya çok fonksiyonele sahip reaktif çözücüler(diluentler) ve foto başlatıcı içerirler.

Fotobaşlatıcı olarak; geniş dalga boyu (λ) bandına (248 – 578 nm) sahip ışık kaynaklarıyla uyumlu olarak aktive olabilecek malzemeler seçilmelidir. Fotobaşlatıcının birkaç nanosaniye veya daha fazla süre uyarılmış halde kalması verimliliği artırır. Verimliliği etkileyen birçok fotofiziksel ve fotokimyasal etken vardır. Verimli bir fotobaşlatıcı aşağıda belirtilen şu özellikleri taşımalıdır. [102]

- Aktif olduğu bölgede yüksek absorpsiyon yapmalı,
- Radikal oluşumu sırasında yüksek kuantum verimine sahip olmalı,
- Kokusuz ve uçuculuk oranını düşük olmalı,
- Hazırlanan UV reçine içersinde kolay çözünmeli,
- Toksik olmamalı ve maliyeti düşük olmalıdır.

Fotobaşlatıcılar polimerizasyon sırasında mekanizmalarına göre iki gruba ayrılırlar. Bunlar; UV ışınlarına maruz kaldıkları zaman aromatik karbonil yapısının homolitik olarak α veya β yarılmasıyla serbest radikal oluşturan birinci tip başlatıcılar ve α veya β yarılması yapamayacak kadar düşük enerji seviyesine sahip aromatik bileşiklerin gerçekleştirdiği H transferi ile radikal oluşturan ikinci tip başlatıcılardır. Birinci tip başlatıcılar kendi içerisinde benzoin ve türevleri, asetofenon ve türevleri ile açıl oksim esterleri olarak üçe ayrılırlar.

UV reçinesini oluşturan bir diğer bileşen ise reaktif oligomlerdir. Bir UV reçinenin ne sertlikte olacağı, kimyasallara karşı ne kadar dayanım sağlayacağı ve bunun gibi reçineye özellikleri veren ana bileşendir. Günümüzde dört farklı oligomer

kullanılmaktadır. Bunlar; epoksi oligomerler, tiol-dien oligomerler, doymamış poliester – stiren oligomerler ve akrilat oligomerlerdir. [102]

Reaktif seyrelticiler UV formülasyonunda çözücü görevi oynarlar. Aynı zamanda polimer matriksine de etki ettiklerinden dolayı reçinenin bazı özelliklerini değiştirirler. Oligomerlerin yanı sıra bu seyrelticilerin kullanılmasının bazı sebepleri vardır. Bunlar;

- Tek başına oligomerler kullanıldığı zaman viskozite yüksek olduğundan dolayı formülasyonu uygulama ekipmanları ile uyumlu olmazlar.
- Tek başına oligomerler kullanıldığı zaman çapraz bağlanma az olacağından dolayı ve kuruma süreleri fazla olduğundan dolayı sertleştirme sonucunda fiziksel özelliklerin yetersiz kalmaktadır.

Reaktif seyrelticilerin iki sınıfı vardır. Bunlar tek ve çok fonksiyonlu seyrelticilerdir.

Fenoksietil akrilat, izobornil akrilat, vinil asetat, etoksi akrilat ve N-Vinil prolidon gibi tek fonksiyonlu seyrelticiler; oligomerlerin viskozitesini düşürür ve çözünürlük sağlar. Düşük molekül ağırlıklarına sahiptirler. Tek fonksiyonlu monomerler kullanılarak az bir çapraz bağlanma yapılır ve elastiklik artırılır.

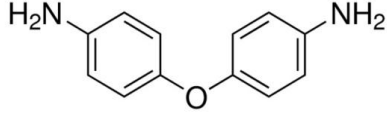
1,6- heksandiol diakrilat, gliserilpropoksi triakrilat ve trimetilolpropan triakrilat gibi çok fonksiyona sahip seyreticiler çapraz bağlanma oranını yükseltirler. Bunun sonucu olarak kaplama daha sert ve kırılğan olur.

Her kaplamada olduğu gibi UV ışınlarıyla hazırlanan kaplamalarda da katkı maddeleri bulunur. Bu katkı maddeleri; köpük kesici, düzgünleştirme, stabilize edici, yapışma arttırıcı, kayganlaştırıcı ve ıslatıcı görevindedirler. [102]

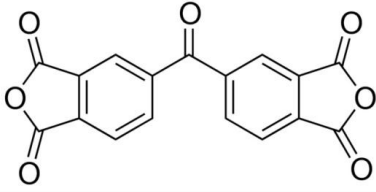
BÖLÜM III

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

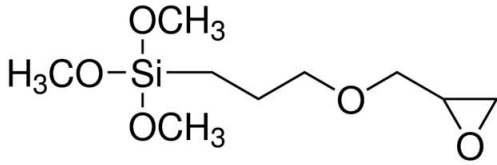
III.1. KULLANILAN KİMYSAİ MADDELER



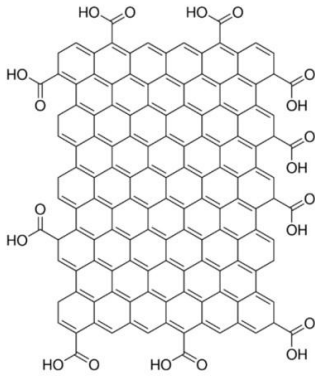
4,4' Oksidianilin(ODA): Molekül Ağırlığı: 200,24 Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



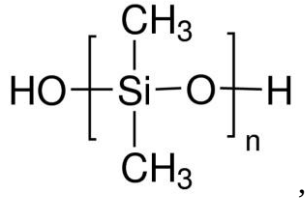
Benzofenon-3,3',4,4'tetrakarboksilik dianhidrit(BTDA): Molekül ağırlığı 322,23 Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir



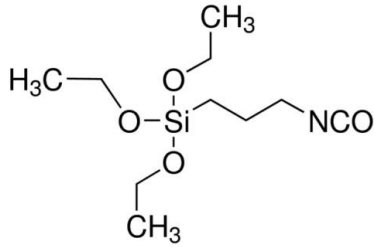
3-(glisidiloksipropil)trimetoksisilan(GLYMO): Molekül ağırlığı: 236,34 İçerdiği Silika ve oksijen köprüleri sebebiyle yapılara esneklik kazandırır. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir



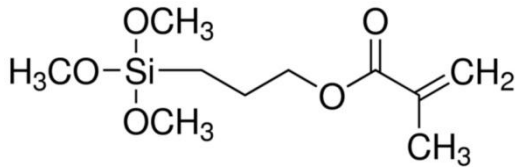
Grafen Oksit(GO): 4mg/ml su içinde dağıtılmış.(Önce buharlaştırıldı sonra THF içinde dağıtıldı.) Eklendiği malzemenin termal ve fiziksel kararlılığını artırır. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir



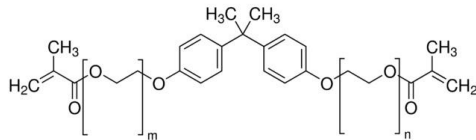
- OH uçlu Poli dimetil siloksan(PDMS): Mn:550 Uzun Si-O zinciri sayesinde lityum iletimini arttırmak amacıyla kullanılmıştır. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir



3-(Trietoksisilil)propil izosiyanat: ICPMTS: Molekül Ağırlı: 247,36 PDMS'i poliamik asit zincir üzerinde bulunan GLYMO'ya bağlamak için ve modifiye etmek için kullanıldı. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.

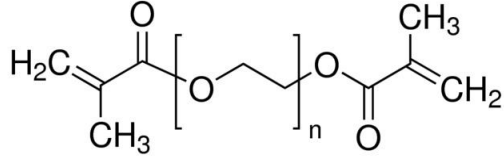


3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat:MEMO: Molekül Ağırlı: 248,36 UV formülasyona poliimid – PDMS esaslı hibrit formülasyona bağlamak amacıyla eklenmiştir. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



Bisfenol-A-Etoksilat dimetakrilat(BEMA): Mn:1700 fenol başına 15 mol oksijen içermektedir. UV formülasyonun ana iskeletini oluşturmakta ve içerdiği etilen oksit

zincirleriyle Lityum iyonlarının ana taşıyıcı malzemesidir. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



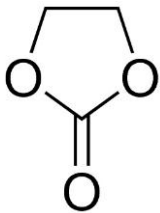
Polietilenglikol dimetakrilat: (PEGDA): Mn: 475 ve 950 olarak iki farklı zincir boyunda seçildi. İçerdiği etilen oksit zinciri ile lityum iyonu iletkenliği sağlamaktadır ve içerdiği dimetakrilat ise UV formülasyonda çapraz bağlayıcı görevini görmektedir. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



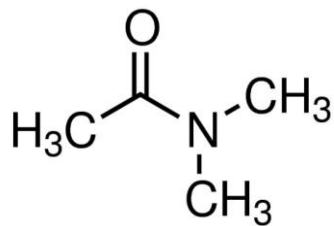
LityumHekzaFloroFosfat: Kullanılan lityum tuzudur. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



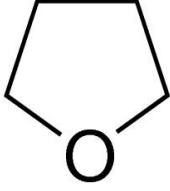
Etanol: Tb: PDMS üretanın sonundaki – OR gruplarını hidrolizi için kullanılmıştır. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



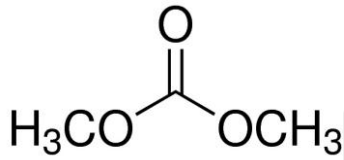
Etilen Karbonat:EC Tb: Lityum tuzunu çözmek amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca plastifiyan etkisi mevcuttur. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



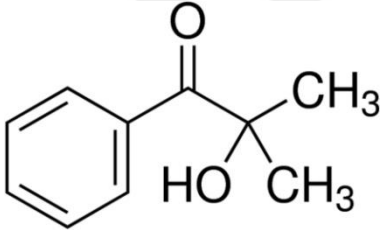
N,N' Dimetil Asetamid: DMAc: Tb: Oda ve BTDA monomerlerini çözmek için kullanılmıştır. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



Tetrahidrofuran: THF Tb: ODA ve BTDA monomerlerini çözmek için kullanılmıştır. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



Dimetil Karbonat: DMC Tb: Lityum tuzunu çözmek amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca plastifiyan etkisi mevcuttur. Sigma – Aldrich Şirketinden temin edilmiştir.



2-Hydroxy-2-methylpropiophenone (Darocur 1173): UV ışığına maruz tutulduğu zaman radikal oluşturan bu malzeme radikalik başlatıcı olarak kullanıldı.

III.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE ALETLER

TGA (Termal Gravimetrik Analiz):

Termogravimetrik analiz PerkinElmer markasının STA 6000 modeli olan TGA cihazı ile yapılmıştır. Analizler azot atmosferini altında 30°C'den 750°C'ye kadar 10°C / dk ısıtma hızı ile ısıtılarak yapılmıştır.

DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri):

Hazırlanan elektrolitlerin Tg değerlerini tespit etmek için PerkinElmer markasının Diamond modeli DSC cihazı kullanılmıştır. Analizler azot atmosferini altında 30°C'den 300°C'ye kadar 10°C / dk ısıtma hızı ile ısıtılarak yapılmıştır.

ATR-FTIR:

Hazırlanan malzemelerin kimyasal yapısını aydınlatmaya yardımcı olması amacıyla PerkinElmer Spectrum 100 marka FT-IR cihazı kullanılmıştır.

UV Lambası

Kuvars camlı, yüksek basınçlı civa ark tüpü ve tungsten filamentten yapılmış, güneş ışınlarının sahip olduğu spektral dağılıma yakın şekilde ışık veren Osram markalı Ultrawit 300 modeli kullanılmıştır. 300 Watt gücünde olan bu lamba ile UV formülasyonunu sertleştirmek için kullanıldı.

Elektroegirme Cihazı

Nano FMG NE200 laboratuvar tipi elektroegirme cihazı homojen nanoelyaf elde etmek için kullanıldı.

Potansiyostat/Galvanostat:

Hazırlanan elektrolit membranların elektrokimyasal analizleri VoltaLab 80 PGZ-402 bilgisayar kontrollü potansiyostat/galvanostat yardımı ile yapılmıştır.

Argon Kabini:

Malzemeler havadaki nem ve oksijene duyarlı olduklarından dolayı reaksiyon ortamı olarak argon kabini (glove box) kullanılmıştır. Lityum iyonları nem ve oksijen ile etkileşime girerek lityum hidroksit, hidrojen ve ısı oluşturabilmektedir. Bu durumda pilin performansı düşmektedir. Ayrıca lityum inert ortam yaratmakta en çok kullanılan azot gazı ile de tepkimeye girmektedir. Bu yüzden azot kullanılamaz.

SEM:

Elektrospin yöntemiyle hazırlanmış nanoliflerin modifikasyon öncesinde ve sonrasında yüzey özellikleri Phillips XL 30 ESEM-FEG cihazı kullanılarak belirlendi. İşlem öncesinde lifler altın ile kaplandı ve SEM ile yüzey incelenmesi gerçekleştirildi.

III.3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tezde uygulanacak yöntem ve teknikler 7 ana başlıkta sunulacaktır;

III.3.1. Nanoelyaf Elde Etmek Optimum Şartların Bulunması İçin Yapılan Denemeler:

Çözeltinin konsantrasyonu, çözücünün cinsi, iğne – toplayıcı arasındaki mesefa, uygulanan voltaj gibi birçok faktör yapıda boncuklanmaya neden olmaktadır. Homojen boncuksuz yapıda bir nanoelyaf yapabilmek için bazı denemeler yapıldı. Öncelikle her kullanılacak her iki monomer için de iyi bir çözücü olan DMAc çözücüsü kullanılarak çeşitli konsantrasyonlarda poliamik asit çözeltisi hazırlandı. Ancak DMAc yüksek kaynama sıcaklığına sahiptir ve bu da elektrik alanı tarafında çözücünün uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Daha sonra kaynama noktası düşük olan THF çözücüsünde çeşitli konsantrasyonlarda poliamik çözeltisi hazırlanmaya çalışıldı ancak THF'in monomerler için iyi bir çözücü olmadığı gözlemlendi. Daha sonra DMAc'in iyi bir çözücü olması ve THF'in kaynama noktası düşük olduğundan dolayı bu iki çözücüye çeşitli oranlarda karıştırarak çözücü karışımı oluşturuldu ve çeşitli konsantrasyonlarda poliamik asit çözeltileri hazırlandı. Tablo III.1'de hazırlanan poliamik çözeltileri bulunmaktadır.

Tablo III.1. Hazırlanan poliamik asit çözeltileri ve çözücüleri

Kod	Çözücü	Çözücü Oranı(Hacimce)	Konstarasyon
F1	DMAc	1	%5
F2	DMAc	1	%10
F3	DMAc	1	%15
F4	DMAc	1	%20
F5	THF	1	%5
F6	THF	1	%10
F7	THF	1	%15
F8	DMAc:THF	1:1	%5
F9	DMAc:THF	1:1	%10
F10	DMAc:THF	2:1	%5
F11	DMAc:THF	2:1	%10
F12	DMAc:THF	1:2	%5
F13	DMAc:THF	1:2	%10
F14	DMAc:THF	1:2	%15
F15	DMAc:THF	1:2	%20
F16	DMAc:THF	1:3	%5
F17	DMAc:THF	1:3	%10
F18	DMAc:THF	1:3	%15
F19	DMAc:THF	1:3	%20
S1	DMAc:THF	1:3	%25

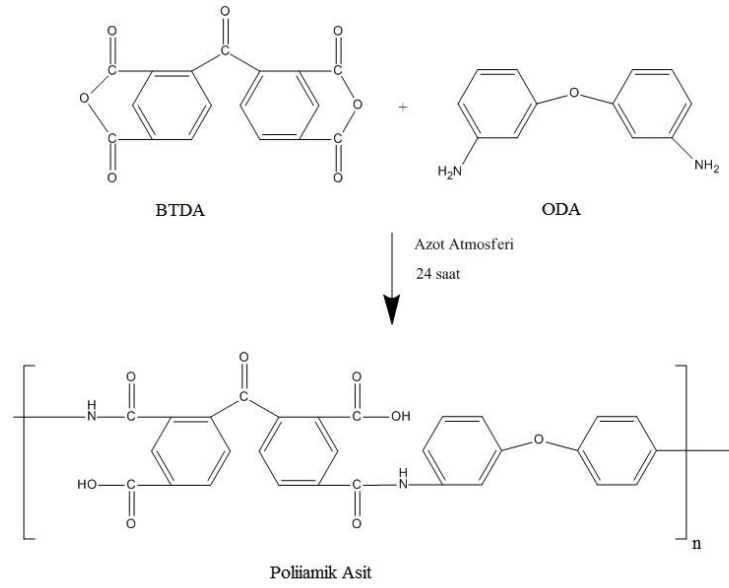
Hazırlanan çözeltiler iğne ile toplayıcı arasındaki mesefa, kullanılan cihazın maksimum uzaklığı olan 22 cm olarak ayarlanmıştır. Bunun sebebi DMAc gibi zor buharlaşan bir çözücünün katedeceği mesefeyi artırarak toplayıcı yüzeye ulaşmadan buharlaşması için zaman tanımaktır.

Uygulanacak voltaj literatürde araştırılmış olup 18 kV ve 21kV arası olarak belirlenmiştir. Ancak 18 kV ile 20 kV arasında yapılan bütün denemelerde çözücü buharlaşması sağlanamamış ve toplayıcı üzerine çözücü toplanmıştır. %5 konsantrasyona sahip çözeltiler elektroegirme işlemine tabii tutulduklarında atım gözlenmemiştir. SEM analizleri ile morfolojileri incelendiğinde homojen ve boncuksuz

nanoelyaf yapısı S1 kodlu çözelti ile elde edilmiş ve çalışmalar bu çözelti üzerinden ilerlemiştir.

III.3.2.Poliamik Asit Eldesi:

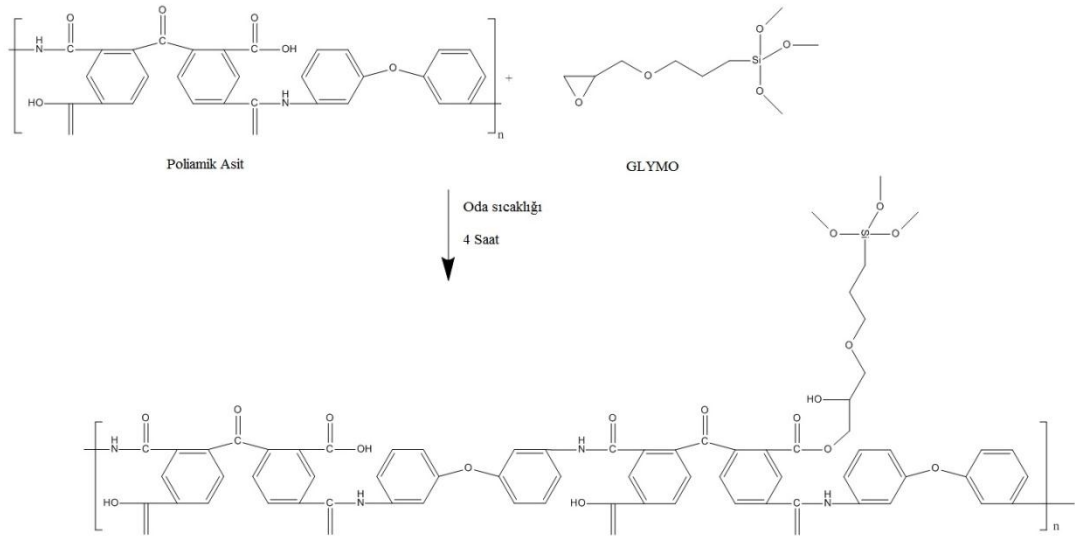
Proje çalışmasında literatürde daha sık rastlanan elektroeğirme tekniği ile nanoelyafları elde edilmiş klasik poliimidlerin dışına çıkılarak, benzofenon-3,3',4,4'tetrakarboksilik dianhidrit(BTDA) ve 4,4'-Oxidianiline(ODA) bileşiklerinden oluşan bir poliimid sentezlendi ve nanofiberler hazırlandı. Bu amaçla DMAc içerisinde katı içeriği %25 (w/v) olan PAA çözeltisi hazırlandı. Öncelikle manyetik karıştırıcı ve azot girişi ile donatılmış üç boyunlu bir balon hızlı bir azot geçişi altında bek alevi ile kurutuldu. Sistem soğutulduktan sonra diamin bileşiğinden ODA 4 gr(0,02 mol) ve çözücü olarak kullanılan DMAc:THF (1:3 v/v) karışımından 44 ml eklenerek diamin çözünene kadar karıştırıldı. Ardından balona dianhidrit bileşiğinden (BTDA) 6,4 gr (0,02 mol) yavaş yavaş ilave edildi. PAA çözeltisinin karıştırılmasına 24 saat devam edilerek belli bir molekül ağırlığına ulaşması sağlandı. 24 saat sonunda viskoz bal rengine bir poliaamik asit çözeltisi elde edildi.



Şekil III.1. BTDA – ODA esaslı Poli(amik asit) yapısı

III.3.2 Poliamik Asitin Modifikasyonu

a-) Hazırlanan poliamik asit içerisine toplam ağırlığının %5 olacak şekilde 3-(glisidiloksipropil)trimetoksisilan (GLYMO) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 4 saat karıştırılarak epoksi halkalarının açılması sağlandı ve böylece silika ağ yapısı ve fonksiyonel –OR grupları için temel atıldı.



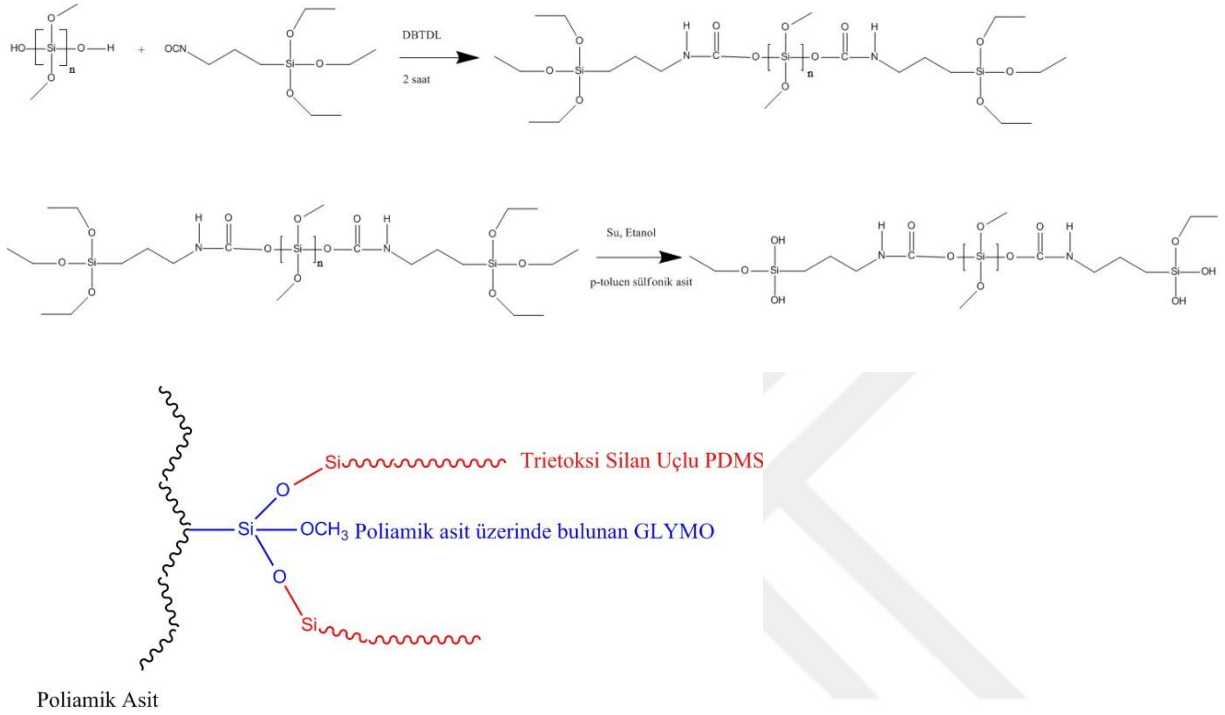
Şekil III.2.: Poliamik asitin GLYMO modifikasyonu

b-)GLYMO ile modifiye edilmiş poliamik asit içerisine, önceden modifiye edilmiş olan ve ultrasonikasyon ile DMAc veya THF içinde dağıtılmış olan grafen oksit ağırlıkça %0,1 oranlarında eklendi. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile altı saat karıştırıldı.

c-) Trietoksisilan uç gruplu PDMS sentezi ve Poliamik Aside Eklenmesi; Ticari olarak satın alınacak olan hidrosil uçlu polidimetilsiloksan (PDMS-OH) bileşiğinden 5,5 gr(0,01 mol) alınarak üç boyunlu bir balon içerisine konuldu. Dibütiltin dilaurat(DBTDL) katalizör olarak eklendi. Ardından 3-izosiyanatopropil trietoksisilan (ICPTMS) bileşiğinden 4,95gr(0,02 mol) karışıma eklendi. Eklenme bittikten sonra reaksiyon karışımı 2 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyonun tamamlandığı 2275 cm^{-1} deki karakteristik izosiyanat piklerinin tamamen yok olması ile ve trietoksisilan uç gruplu PDMS elde edildi.

Sol-jel öncü hazırlamak için öncelikle trietoksisilan uç gruplu PDMS – PÜ içerisine 0,54 gr su, 0,46 gr etanol ve 0,007 gr p-toluensülfonik asit eklendi ve elde edilen karışım oda sıcaklığında 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. $\text{H}_2\text{O}(0,03\text{mol})/\text{Si}(0,02\text{mol})$ oranı= $r=1.5$ olacak şekilde silika etoksi ve su mol oranları hesaplanmıştır. Ardında karanlıkta 24 saat bekletildi. Daha sonra sentezlenen poliamik asit içerisine toplam ağırlığının %5'i ve %10'u kadar eklenerek poliamik asit

modifikasyonu tamamlandı. Böylece poliamik asit elektroegirme ve imidizasyona hazırlandı.

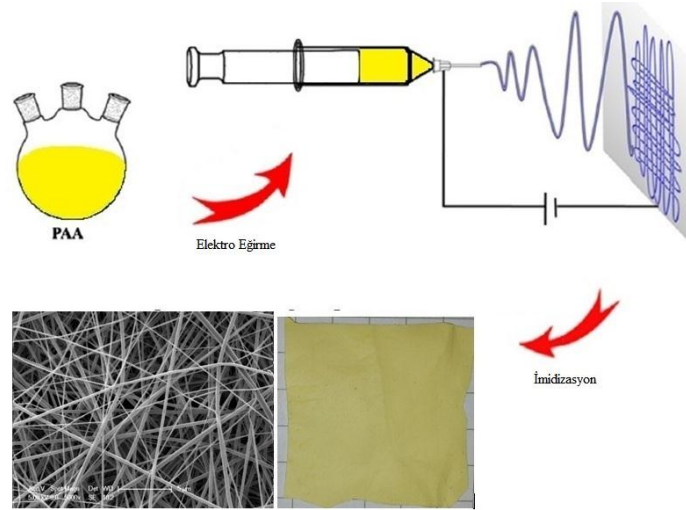


Şekil III.3.: Poliamik asitin GLYMO modifikasyonu

III.3.3. Elektroegirme İşlemi ve Poliimidleşme Reaksiyonu

Modifiye edilmiş poliamik asit çözeltisi şırıngaya çekilip saatte 0.1 mL/saat olacak şekilde akış hızı ayırlandı. İğnenin ucu ile toplayıcı yüzey arası 22cm olarak ayarlanıp 21kV ile elektroegirme işlemi gerçekleştirildi.

Elektroegirme ile toplayıcı üzerinde toplanan poli(amik asit) fırında 100 °C’de 2 saat, 200 °C’de 2 saat ve 300 °C’de 2 saat ısıtılarak imidizasyon ile poliimid nanoelyaf elde edildi.



Şekil III.4.: GLYMO – PDMS modifiye poliamikasin elektroğıme yöntemi ile nanofiber eldesi

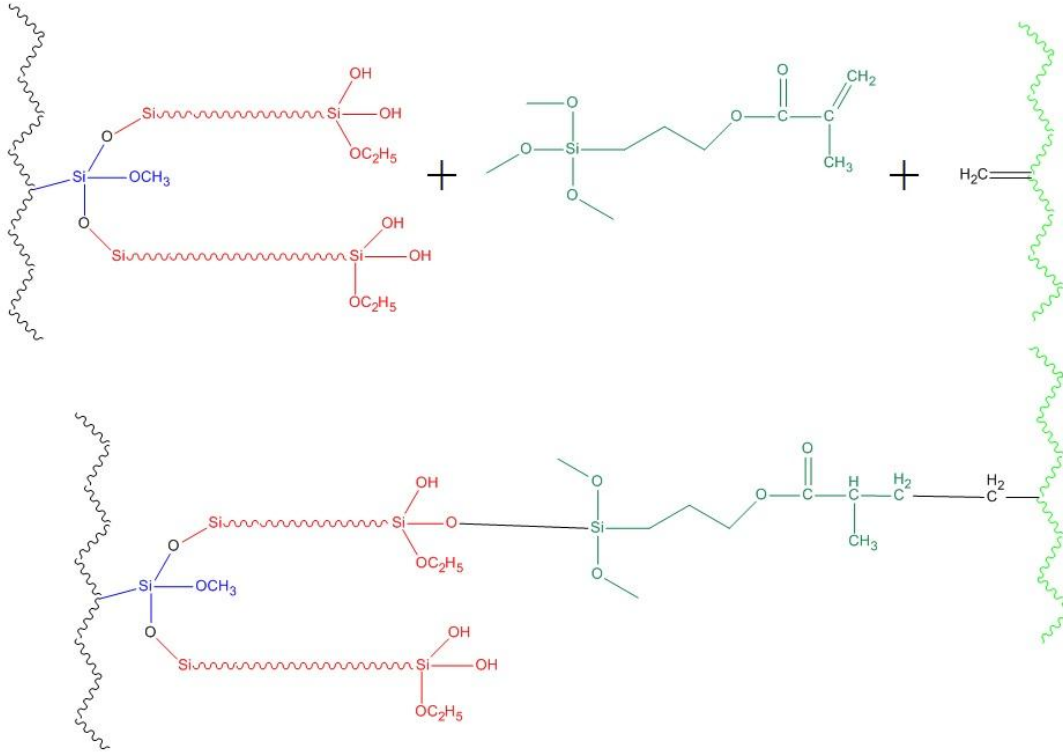
III.3.4.Elektrolit Filmlerin Oluşturulması

Bisfenol A etoksilat dimetakrilat (BEMA (15EO/fenol)), poli(etilen glikol) dimetakrilat (PEGMA) oligomerler, 3-(metakriloiloksi)propil trimetoksisilan (MEMO), foto başlatıcıdan oluşan UV-kürlenen organik formülasyon hazırlandı. Bütün karışım oda sıcaklığında 6 saat karıştırılacaktır. Ardından elde edilen poliimid nanoelyaf, bu karışımın içine daldırılıp UV fotoreaktör içerisinde tam kuruma sağlanana kadar polimerleştirildi. UV kürlenmeyi takiben, kondensasyon reaksiyonunun tamamlanması yani inorganik ağ yapının oluşması için ilave termal kürlenme 100 °C sıcaklıkta yaklaşık 1 saat uygulandı. Tablo III.1. hazırlanan UV kürlenen organik formülasyonun içeriğini göstermektedir.

Tablo III.1. UV Formülasyon İçeriği

	BEMA%	PEGDA % (Mn:475)	PEGDA % (Mn:950)	MEMO %	Darocure 1173 %
UV Kür 0	89	-	-	10	1
UV Kür 1	79	10	-	10	1
UV Kür 2	79	-	10	10	1

Poliimid nanofiberler UV-Kürlenene formülasyon ile kovalent bağı kurması Şekil III.4'te gösterilmiştir. PI nanoelyaflar PDMS yapısında varolan alkoksisilanlar vasıtasıyla Li iyonu iletimini sağlayacak etilen oksit segmentlerine sahip UV-Kürlenebilen formülasyon içerisinde bulunan MEMO monomerindeki alkoksisilanlar ile birbirlerine inorganik Si-O-Si bağları ile bağlanacaktır. MEMO'nun metakrilat fonksiyonu da UV-Kürlene akrilat reçineyle kovalent bağlar yaparak organik ağ yapısını oluşturur.



Şekil III.5. Grafe oksit, GLYMO ve PDMS modifiye Poliimid Nanoelyafların UV-Kürlene Formülasyona Bağlanması

Hazırlanan bütün malzemeler ileriki basamaklarda karışıklığa sebep olmaması için Tablo III.2.'de kodlanmıştır.

Tablo III.3.Hazırlanan Malzemelerin Kodları

Kod	Örnek Adı
Fib 0	PI
Fib 1	PI + GO
Fib 2	PI + GO + GLYMO
Fib 3	PI + GO + GLYMO + %5PDMS
Fib 4	PI + GO + GLYMO + %10PDMS
Film 0	PI + GO + GLYMO + UV Kür 0
Film 1	PI + GO + GLYMO + UV Kür 1
Film 2	PI + GO + GLYMO + UV Kür 0
Film 0 Tuz	Film 0 + Tuz Çözeltisi
Film 1 Tuz	Film 1 + Tuz Çözeltisi
Film 2 Tuz	Film 2 + Tuz Çözeltisi
5PDMSFilm 0	PI + GO + GLYMO + %5PDMS + UV Kür 0
5PDMSFilm 1	PI + GO + GLYMO + %5PDMS + UV Kür 1
5PDMSFilm 2	PI + GO + GLYMO + %5PDMS + UV Kür 2
5PDMSFilm 0 Tuz	5PDMSFilm 0 + Tuz Çözeltisi
5PDMSFilm 1 Tuz	5PDMSFilm 1 + Tuz Çözeltisi
5PDMSFilm 2 Tuz	5PDMSFilm 2 + Tuz Çözeltisi
10PDMSFilm 0	PI + GO + GLYMO + %10PDMS + UV Kür 0
10PDMSFilm 1	PI + GO + GLYMO + %10PDMS + UV Kür 1
10PDMSFilm 2	PI + GO + GLYMO + %10PDMS + UV Kür 2
10PDMSFilm 0 Tuz	10PDMSFilm 0 + Tuz Çözeltisi
10PDMSFilm 1 Tuz	10PDMSFilm 1 + Tuz Çözeltisi
10PDMSFilm 2 Tuz	10PDMSFilm 2 + Tuz Çözeltisi

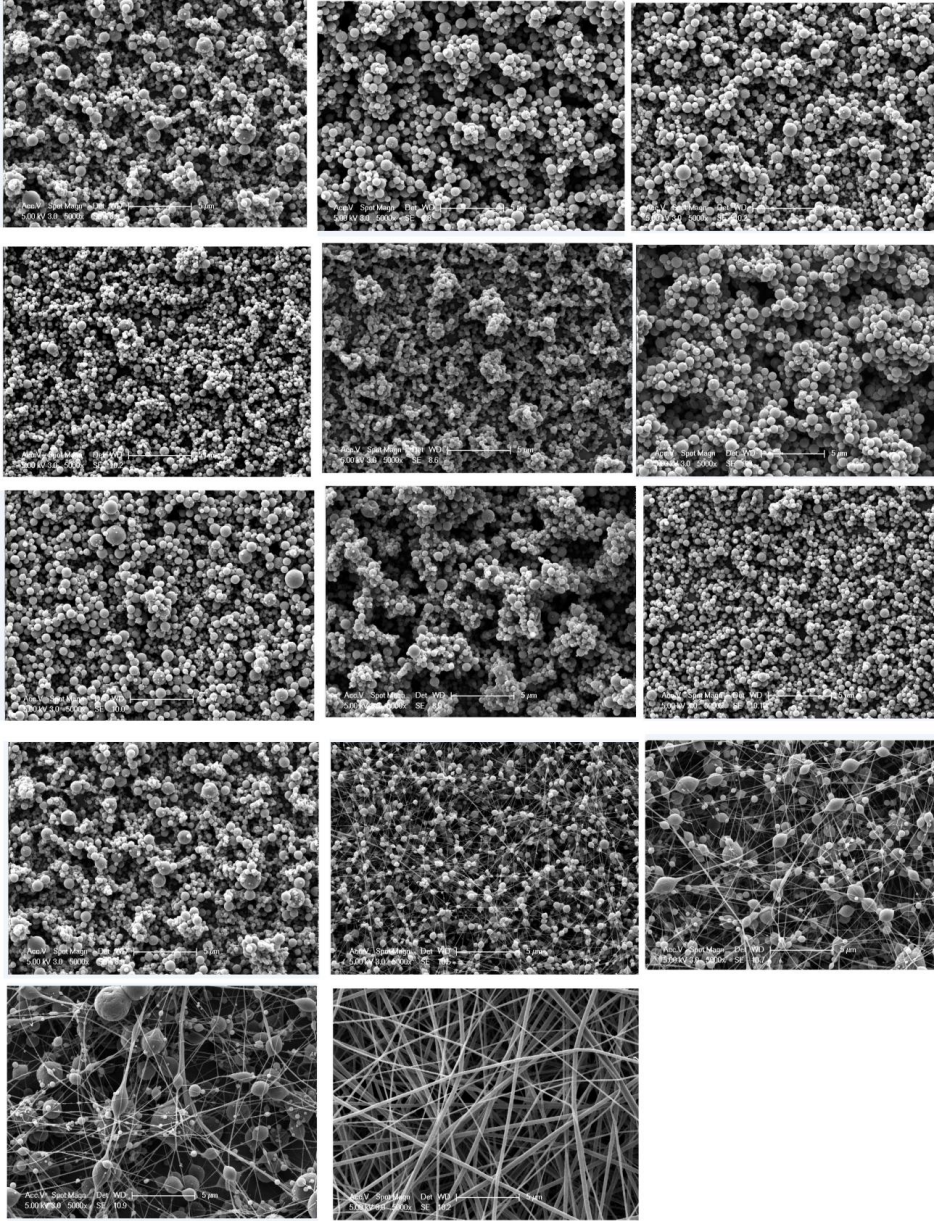
0.5 M Lityum tuzu 10 ml etilen karbonat, dimetilen karbonat karışımında (1:1v/v) çözölmüş olan 0,76 gr LiBF_6 ile hazırlandı ve elde edilen UV kürlenmiş filmler bu çözeltiye batırılarak lityum tuzu emilimiyle elektroliter hazırlandı.

IV.BULGULAR VE TARTIŞMA

IV.1. Karakterizasyon ve Sonuçlar

IV.1.1.Nanoelyaf Elde Etmek Optimum Şartların Bulunması İçin Yapılan Denemelerin Morfolojisinin İncelenmesi:

Elektroeğirme işlemine tabii tutulan bütün örnekler termal imidizasyona tabii tutulmuştur ve morfolojik yapıları SEM analizi ile incelenmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak elektroeğirme için en uygun çözeltinin S1 olduğu görülmektedir. S1 kodlu çözelti ile yapılan elektroeğirme işlemi ise iğne toplayıcı arası mesefa 21 cm ve 21kV gerilim uygulanmıştır.

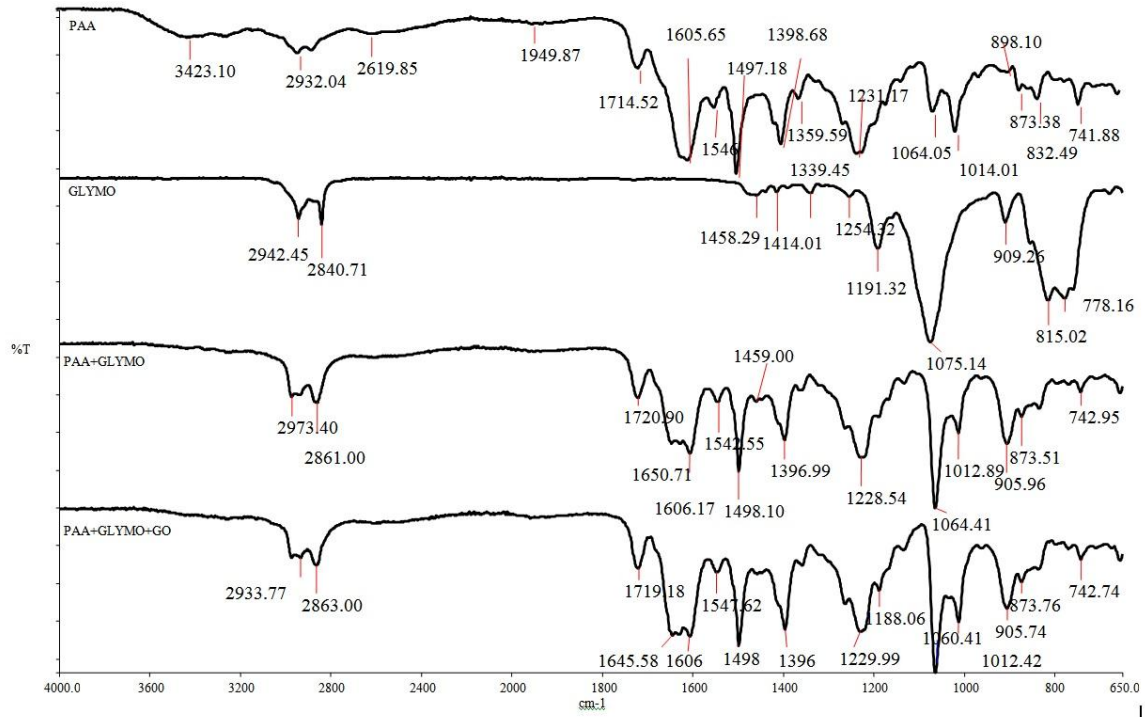


Şekil IV.1. Elektroğirme işlemine tabii tutulan bütün örnekler termal imidizasyona tabii tutulmuştur ve morfolojik yapıları SEM analizi

IV.1.2.FT-IR ile Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

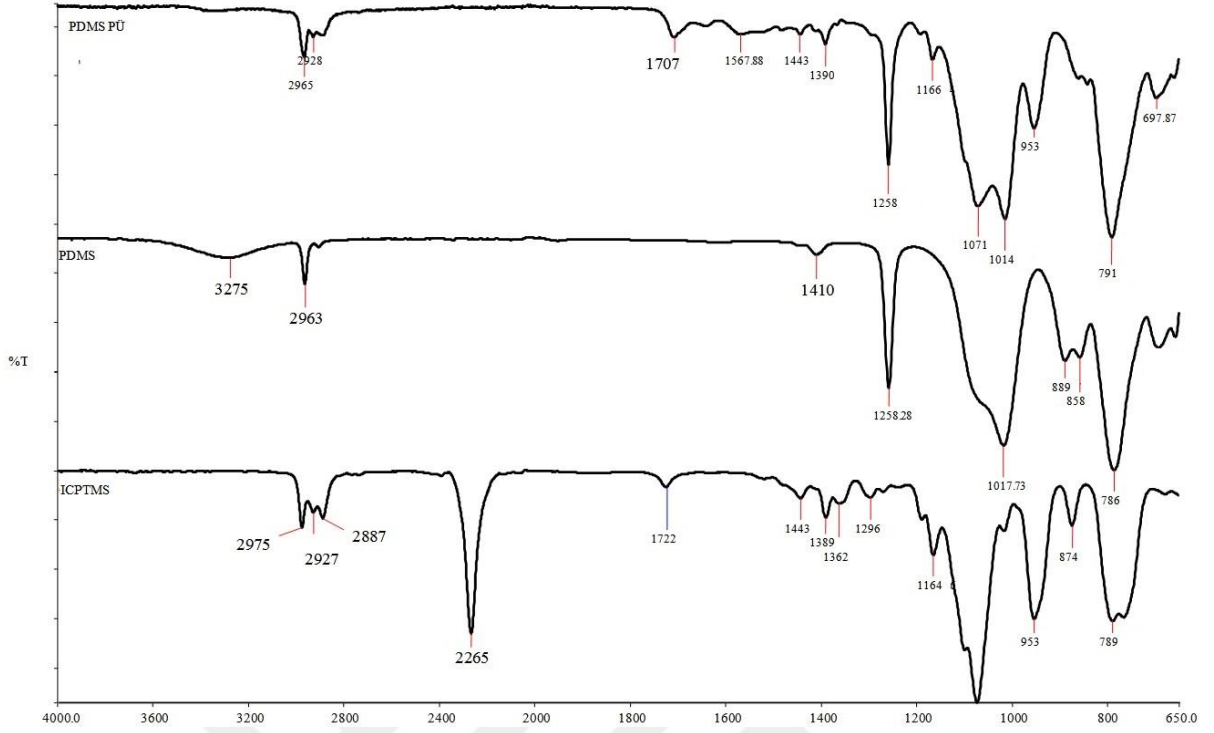
Şekil IV.2’da verilen FT-IR spektrumu basamak basamak poliamik asit oluşumu, GLYMO spektrumu, poliamik aside GLYMO eklenmesi ve en son grafen oksit eklenmesiyle elde edilen spektrumdur. Poliamik asit spektrumu incelendiğinde 3437 cm^{-1} ’de karboksilik asitlerin (-OH) gruplarına ait gerilme piki, 1546 cm^{-1} ‘de amid (-HNCO-) gruplarına ait pikler gözlemlenmektedir.[96]. GLYMO spektrumu incelendiği zaman 1075 cm^{-1} ’de Si – OR [96] gerilme pikleri ile 909 , 815 ve 778 cm^{-1} ’de epoksi

halkası ait titreşim pikleri bulunmaktadır[104]. PAA içerisine GLYMO eklendiği zaman spektrumda da görüldüğü gibi epoksi gruplarına ait pikler azalmaktadır[104].GO eklendiği zaman kimyasal bir bağlanma yerine fiziksel etkileşimler gerçekleştiğinden olmadığından dolayı ve %1 gibi az bir miktarda eklendiğinden dolayı tam pikler vermemiştir. Bunun yerine mevcut piklerin kayma gözlemlenmiştir.[105]



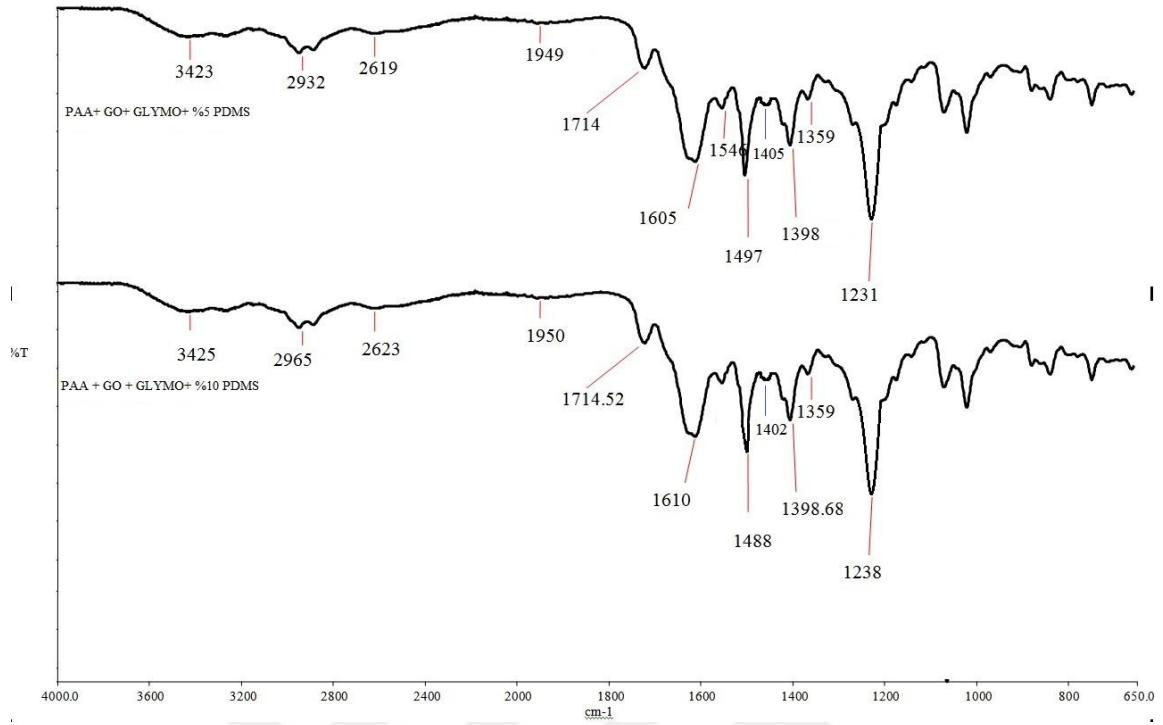
Şekil IV.2: a-)Poliamik asit b-) GLYMO c-) PAA + GLYMO d-) PAA+GLYMO+GO FT-IR spektrumları

Şekil IV.3’de verilen FT-IR spektrumu hidroksi uçlu PDMS, ICMPTMS ve bu iki malzemenin reaksiyonu sonucu oluşan trietoksisilan uçlu bir üretilen yapısını göstermektedir. PDMS’in içerdiği –OH grupları ICPTMS’nin içerdiği –NCO grupları ile tepkimeye girerek üretilen oluşturulmaktadır. Bu reaksiyon PDMS spektrumunda bulunan 3275 cm⁻¹’de –OH gruplarına ait piklerin kaybolmasıyla ve ICPTMS spektrumunda bulunan 2265 cm⁻¹’de –NCO gruplarına ait piklerin kaybolmasıyla takip edildi. [106]



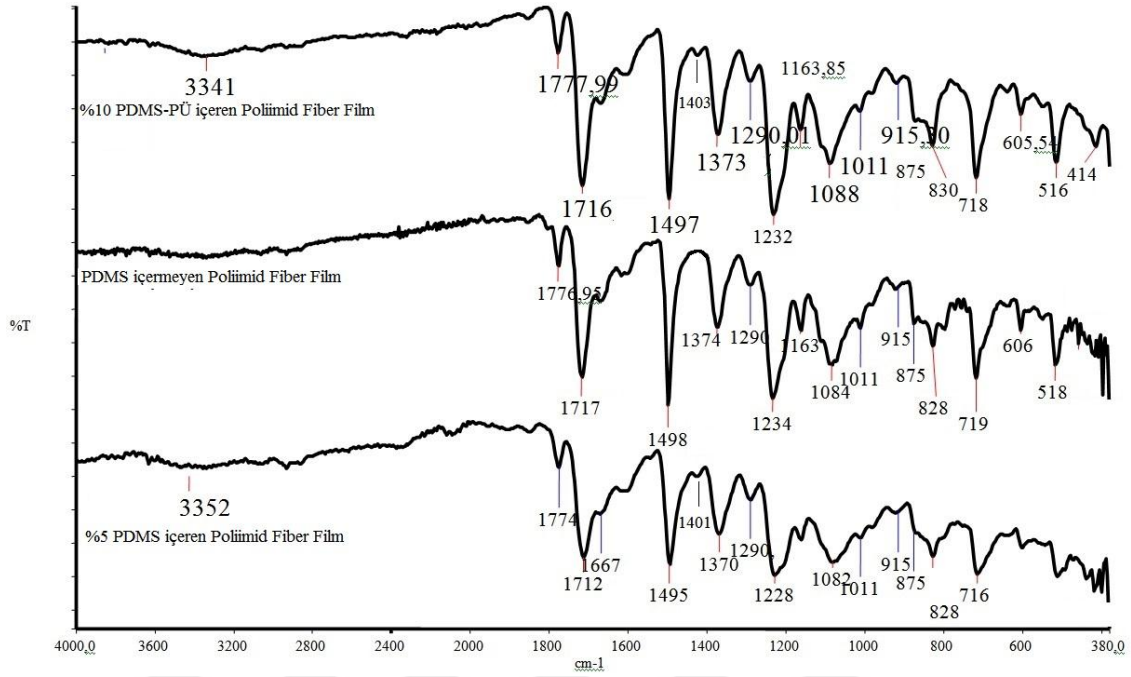
Şekil-IV.3: A-)PDMS ve ICPTMS bazlı poliüretan B-)OH uçlu PDMS C-) ICPTMS'ye ait FT-IR spektrumları

Şekil IV.4'de verilen FT-IR spektrumu GLYMO ve GO ile modifiye edilen poliamik asidin elde edilen trietoksisilan uçlu PDMS-PÜ ile reaksiyonu sonucu göstermektedir. Poliamik aside PDMS PÜ sol-jel öncü malzemesinin başırlı ile eklendiği 1402 ve 1231'de görülen PDMS'e ait Si – CH₃ sallanma oluşmasıyla kanıtlanabilir. Ayrıca PDMS eklenmesiyle GLYMO üzerinde bulunan alkoksilan gruplarının PDMS üzerinde hidrolizlenmiş gruplarla birleşmesi 1090 cm⁻¹'deki belirginleşen piklerle açıklanabilir. [107]



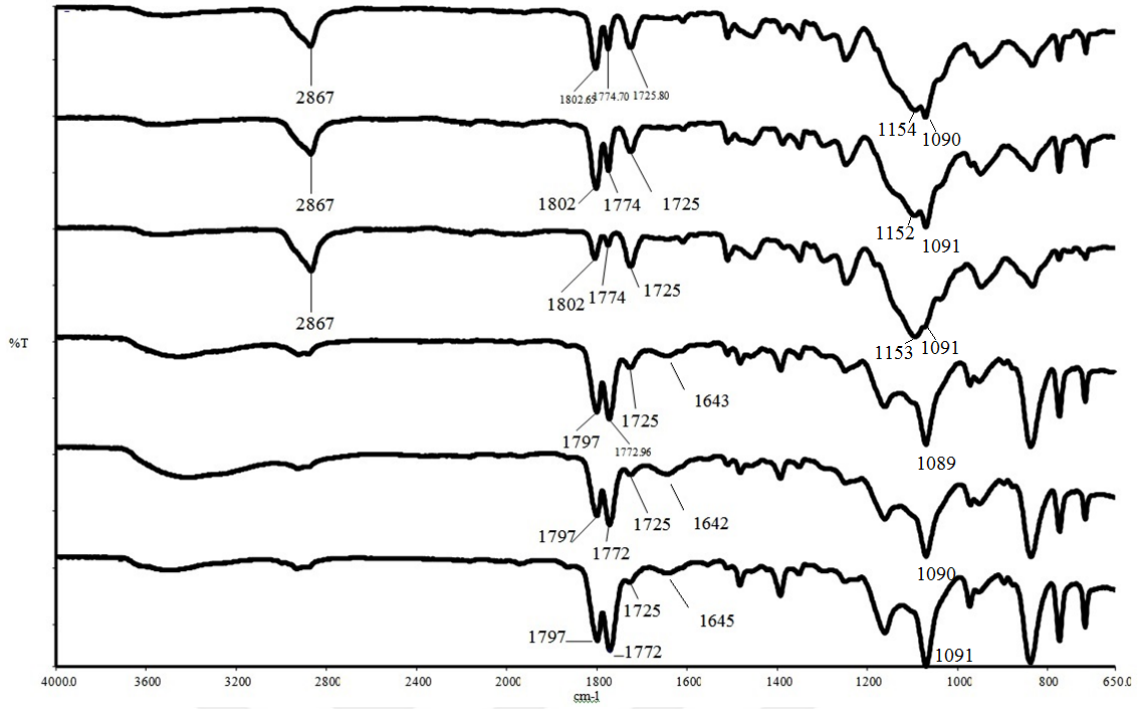
Şekil IV.4. : a-) Ağırlıkça %5 PDMS-PÜ içeren poliamik asit b-) Ağırlıkça %10 PDMS – PÜ içeren poliamik asit FT-IR spektrumları

Şekil III.5’de verilen FT-IR spektrumu PDMS içermeyen %5 PDMS içeren ve %10 PDMS içeren ısıtılma işlem sonucu elde edilen poliimid fiber filmlerdir. Poliamik asidin poliimide çevrilmesini 3437 cm^{-1} ve 1545 cm^{-1} ’de bulunan ve amik asit üzerinde bulunan karboksilik asitlerin -OH gruplarına ve -HNCO- gruplarına ait piklerin kaybolmasıyla ayrıca poliimidlerin gösterdiği karakteristik 1776 ve 1717 cm^{-1} ’de oluşan piklerle teyit edebiliriz.[96]. Ayrıca imidizasyon sonrasında epoksi halkalarına ait piklerin tamamen kaybolduğu ve 1089 cm^{-1} ’deki eter piklerinin ait bandının güçlendiği söylenebilir.[104]



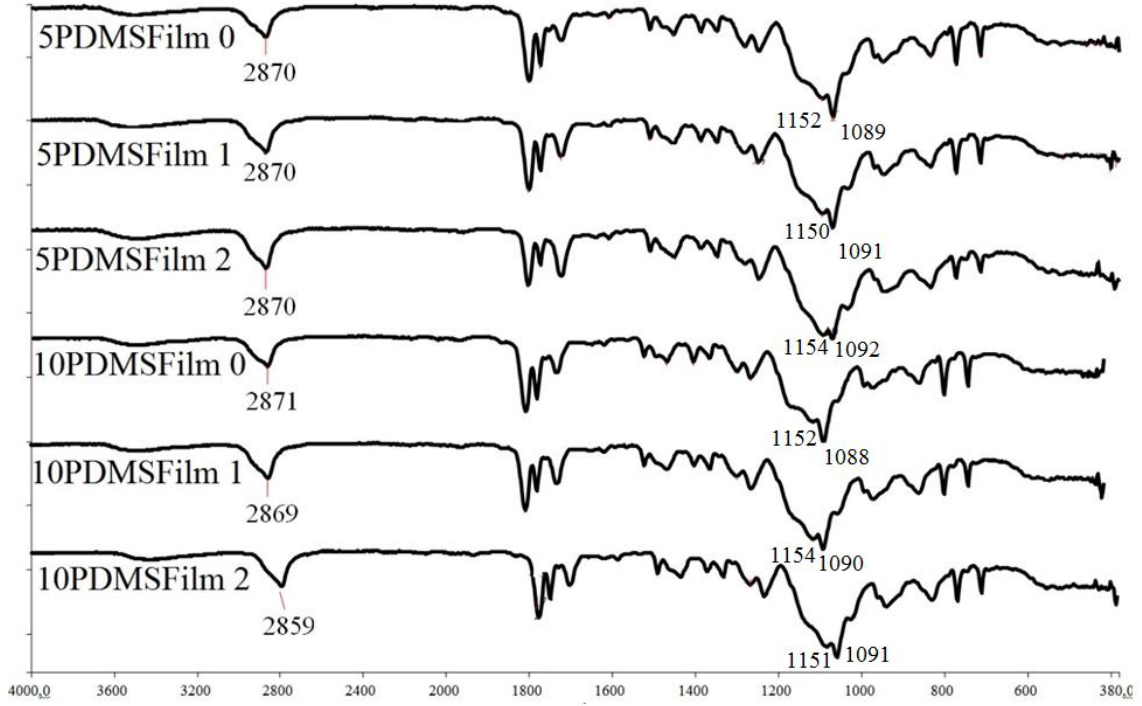
Şekil IV.5: a-) Fib 4 b-) Fib 3 c-) Fib 5 FT-IR spektrumları

Şekil IV.6 PDMS içermeyen poliimidlerin nanofiberlere UV formülasyonu emdirilip kürlenmesi sonrasında elde edilen filmlerin kuru ve tuzlu spektrumu göstermektedir. Kuru filmlerin spektrumu incelendiği zaman UV kürlenme formülasyonu içerisinde kullanılan oligomerlerin yapısında bulunan poli etilen oksit fragmentlerine ait pikler bulunmaktadır. Bunlar 2867 cm^{-1} $\text{CH}_2\text{-CH}_2 - \text{O}$ tekrar eden ünitesindeki C-H gerilim ve 1154 cm^{-1} 'deki eter gerilim pikleridir.[108] Tuz çözeltisi emdirildiği zaman 2867 cm^{-1} ve 1154 cm^{-1} 'de bulunan piklerin etilen oksitteki oksijenin lityum iyonu ile kompleks yapmasından dolayı zayıflamaktadır. [109] Tuzların yapıya katıldığını 1640 cm^{-1} civarında gözlenen yeni pik poliimid halkası ile lityum iyonu arasında oluşan kompleksten dolayı oluşmaktadır. [110].



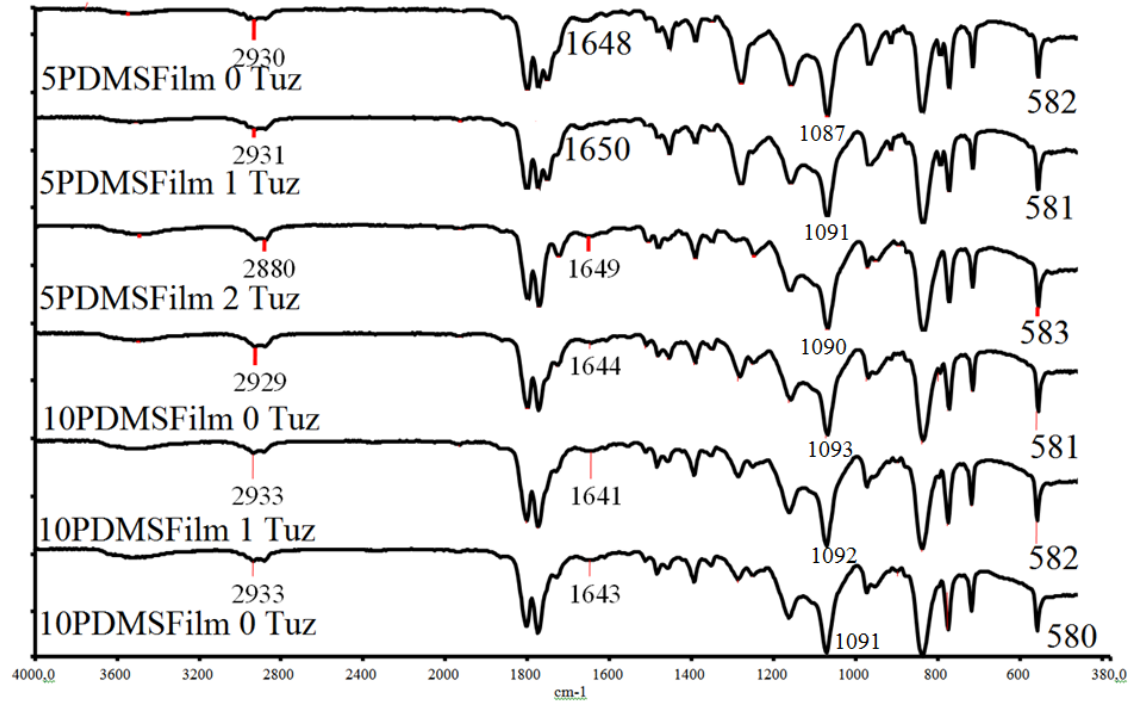
Şekil IV.6: a-) Film 0 b-) Film 1 c-) Film 2 d-) Film 0 Tuz e-) Film 1 Tuz f-)Film 2 Tuz FT-IR spektrumları

Şekil IV.7 ağırlıkça %5 ve %10 oranında trietoksisilan uçlu PDMS içeren poliimid nanofiberlerin UV formülasyonu ile kürlenmesi sonrasında elde edilen kuru spektrumu göstermektedir. Kuru filmlerin spektrumu incelendiği zaman UV kürlenme formülasyonu içerisinde kullanılan oligomerlerin yapısında bulunan poli etilen oksit fragmentlerine ait pikler bulunmaktadır. Bunlar 2867 cm^{-1} $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ tekrar eden ünitesindeki C-H gerilim ve 1154 cm^{-1} 'deki eter gerilim pikleridir. [108]



Şekil IV.7. a-)5PDMSFilm b-) 5PDMSFilm 1 c-) 5PDMSFilm 2 d-) 10PDMSFilm 0 e-) 10PDMSFilm 1 f-) 10PDMSFilm 2 spektrumu

Şekil IV.8 %5 ve %10 trietoksisilan uçlu PDMS içeren poliimid filmlerinin UV formülasyonu ile kaplanmasından sonra tuz emdirilmesiyle elde edilen spektrumdur. Kuru filmlerin FTIR spektrumunda bulunan 2870 civalarında gelen şiddetli görülen CH_2-O 'e ait titreşim piklerinin tuz çözeltisi emdirildiği zaman neredeyse kaybolduğu ve 2930 cm^{-1} civarına kaydığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi ise 2867 cm^{-1} ve 1154 cm^{-1} 'de bulunan piklerin etilen oksitteki oksijenin lityum iyonu ile kompleks yapmasından dolayı zayıflamaktadır. [109] Tuzların yapıya katıldığını 1640 cm^{-1} civarında gözlenen yeni pik poliimid halkası ile lityum iyonu arasında oluşan kompleksten dolayı oluşmaktadır. [110].



Şekil IV.8 a-)5PDMSFilm Tuz b-) 5PDMSFilm 1 Tuz c-) 5PDMSFilm 2 Tuz d-) 10PDMSFilm 0 Tuz e-) 10PDMSFilm 1 Tuz f-) 10PDMSFilm 2 Tuz spektrumu

IV.1.2 UV Kürlenmiş Filmlerin Termal Analizi

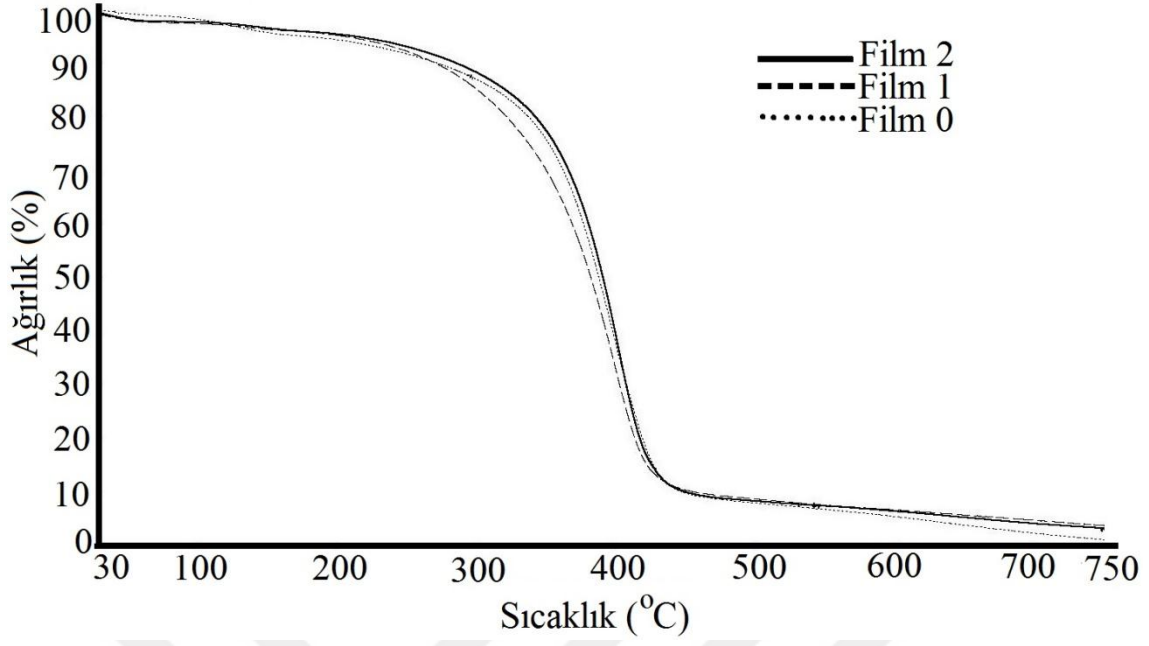
Hazırlanan tüm fiberlerin UV formülasyon içerisine daldırıldıktan sonra UV-Işınları ile kürlenme sonrası elde edilen filmlerin termal analizleri DSC ve TGA cihazları ile gerçekleştirildi. DSC termal analizleri 30-3000 °C aralığında ve 10 °C/dakika ısıtma hızında yapıldı. TGA termal analizleri 30-750 °C aralığında ve 10 °C/dakika ısıtma hızında yapıldı. İki analiz de azot atmosferinde gerçekleştirildi.

Tablo IV.1: Hazırlanan filmlerin kuru ve tuz emdirilmiş DSC analizi sonunda elde edilmiş Tg değerlerini göstermektedir.

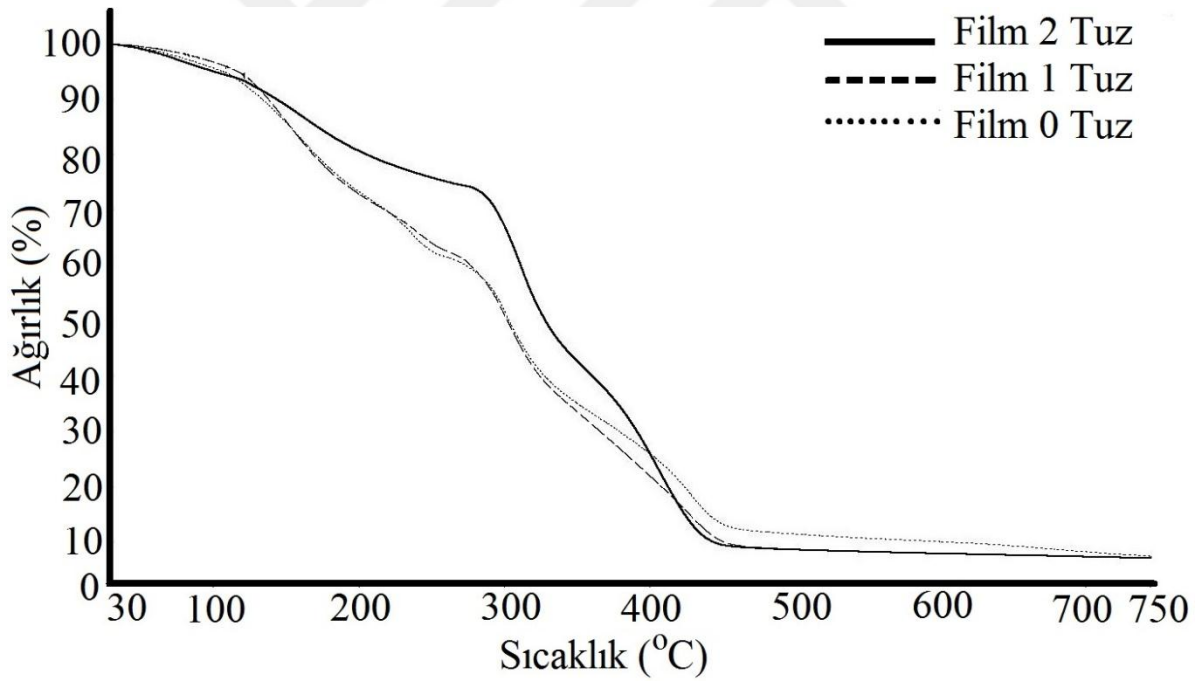
İsim	Tg
Fib 0	215
Fib 1	252
Fib 2	240
Fib 3	164
Fib 4	139
Film 0	198
Film 1	202
Film 2	234
Film 0 Tuz	133
Film 1 Tuz	174
Film 2 Tuz	186
5PDMSFilm 0	159
5PDMSFilm 1	164
5PDMSFilm 2	165
5PDMSFilm 0 Tuz	104
5PDMSFilm 1 Tuz	107
5PDMSFilm 2 Tuz	126
10PDMSFilm 0	160
10PDMSFilm 1	161
10PDMSFilm 2	163
10PDMSFilm 0 Tuz	87
10PDMSFilm 1 Tuz	95
10PDMSFilm 2 Tuz	108

Tablodan IV.1'den görüldüğü gibi poliimid fiber Tg değeri 215°C olarak bulunmuştur. Aromatik poliimidlerde Tg değeri kimyasal yapı ile çok ilgilidir. Zincir sert yapısı ve zincirler arası etkileşimler Tg değerini arttırır. Bu tezde BTDA – ODA esaslı poliimidler sentezlenmiştir ve Tg değerleri literatür ile uyumlu bulunmuştur.[54] Grafen oksitin poliimid yapısına eklenmesi ile beklendiği gibi Tg değeri 252 °C'ye artmıştır. Grafen oksit nanopartiküllerin poliimid içersinde homojen dağılması ve yapıya güçlü güçlü etkileşimlerle bağlanması camsı geçiş sıcaklığını arttırmıştır. Ancak diğer yandan GLYMO ve PDMS eklenmesi elastik özellik kattığı için camsı geçiş sıcaklığını düşürmüştür. Hazırlanan filberlerin kırılğan olmaması kullanım avantajı sağlayacağı için istenilen bir özelliktir. Bu nedenle Tg değerindeki azalma malzemin kullanımına katkı sağlamaktadır. Tablodan da görüleceği gibi poliimid fiberlerin UV – Kürlenen formülasyonu ile birleştirildiğinde alifatik zincirler nedeniyle Tg değerinin düştüğü görüldü. PEGDA çapraz bağlayıcısının formülasyona eklenmesi ve molekül ağırlığının artması gibi etkenlerin Tg değerinin arttıracak yonda rol oynadığı görüldü. Lityum tuzu ve çözeltisinin plastifiye etkisi literatürde mevcuttur.[36] Lityum tuz çözeltisinin hazırlanan filmlere emdirilmesiyle Tg değeri plastifiyan eklenmesinden dolayı düşmüştür. Buna uygun olarak yapılan TGA ve DSC analizlerinde lityum tuzu emdirilmiş filmlerin onset(T_{%10}) ,maksimum kütle kaybı sıcaklığının (T_{%50}), geriye kalan kül miktarının değerlerinin azaldığı gözlemlenmektedir. Şekil IV.9, Şekil IV. 10, Şekil IV. 11, Şekil IV. 12, Şekil IV.13 ve Şekil IV.14 TGA spektrumları ile Tablo IV.2, Tablo IV.3 ve Tablo IV.4 termal sonuçlarını göstermektedir. Bu şekil ve tablolardan görüldüğü gibi UV-Kürlenen formülasyonda kullanılan PEGDA'nın molekül ağırlığının artması ile maksimum kütle kaybı sıcaklığının (T_{%50}) ve geriye kalan kül miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Tuz emdirilmiş filmlerde ise lityum tuzu çözeltisinden kaynaklanan çözücü kaybı nedeniyle %10'luk kütle kaybı düşük sıcaklıklardadır. İki basamaklı kütle kayıpları gözlemlenmiştir. TGA sonuçları göstermektedir ki en iyi termal kararlılığa sahip kuru film 10PDMSFilm 2 ve tuz emdirilmiş Film 2 Tuz'dur.

Şekil IV.9'de ve Şekil IV.10'da ve Tablo IV.2'de sadece GO ve GLYMO modifiye poliimid nanofiber ile hazırlanmış UV-Kürlenen filmlerin kuru ve tuzlu olarak yapılmış termal analiz sonuçlarını görülmektedir.



Şekil IV.9: Film 0, Film 1 ve Film 2'ye ait termogramlar

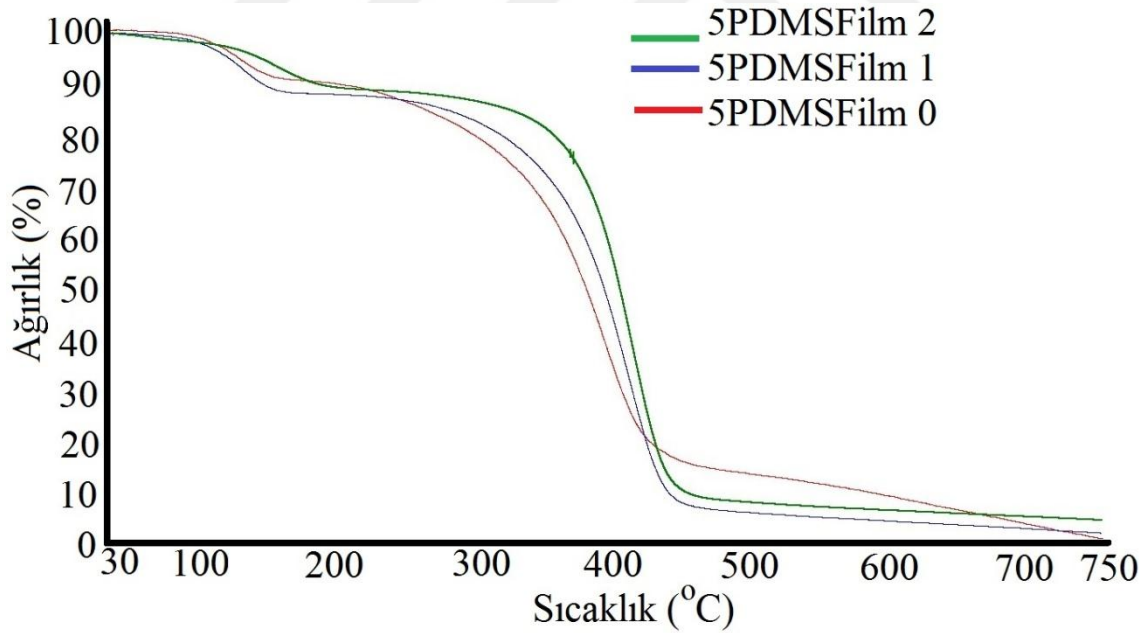


Şekil IV.10: Film 0 Tuz, Film 1 Tuz ve Film 2 Tuz'a ait termogramlar

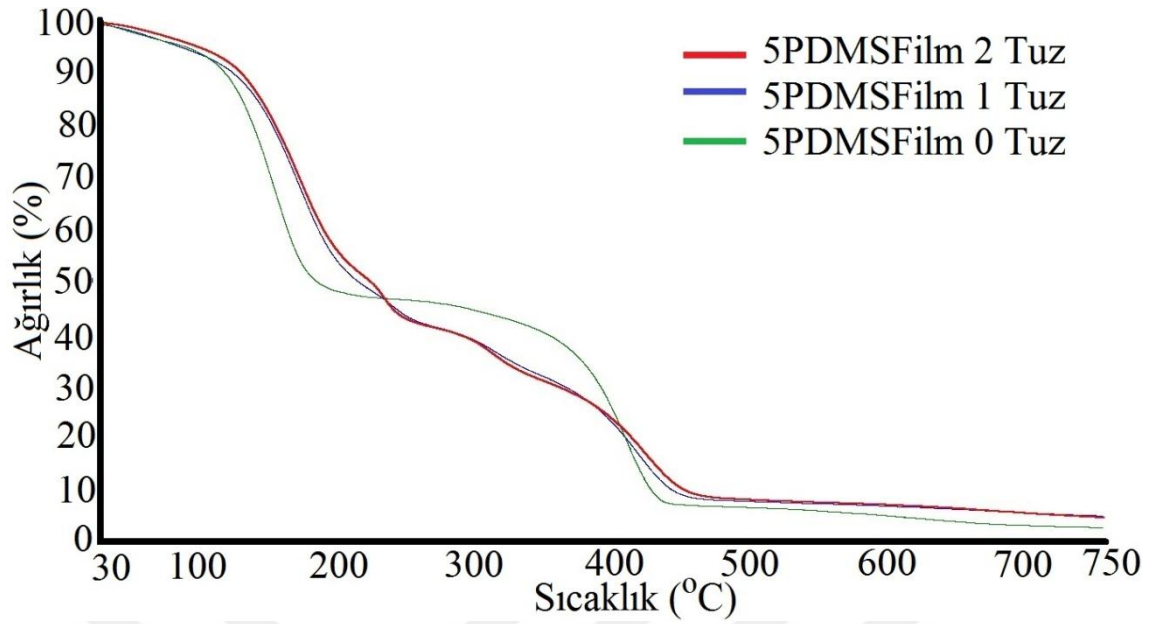
Tablo IV.2: Sadece GO ve GLYMO içeren Filmlerin kuru ve tuzlu olarak yapılmış termal analiz sonuçları;

İsim	T _{%10}	T _{%50}	Kül Miktarı(%)
Film 0	271	387	0,16
Film 1	281	382	2,12
Film 2	285	391	3,40
Film 0 Tuz	133	302	4,24
Film 1 Tuz	139	301	5,02
Film 2 Tuz	141	326	5,31

Şekil IV.11’da ve Şekil IV. 12’de ve tablo IV.3’te ağırlıkça %5 trietoksisilan uçlu PDMS içeren GLYMO ve GO modifiye poliimid nanofiberler ile hazırlanmış UV Kirlenen filmlerin kuru ve tuzlu olarak yapılmış termal analiz sonuçlarını görülmektedir.



Şekil IV.11: 5PDMSFilm 0, 5PDMSFilm 1 ve 5PDMS Film 2’ye ait termogramlar



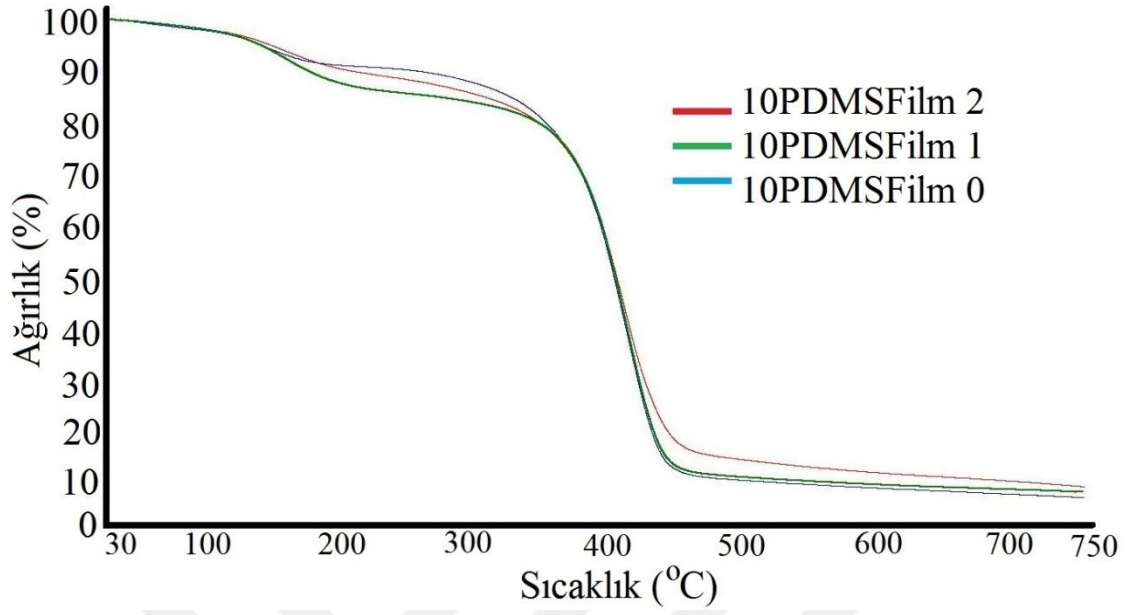
Şekil IV.12: 5PDMSFilm 0 Tuz, 5PDMSFilm 1 Tuz ve 5PDMS Film 2 Tuz'a ait termogramlar

Tablo IV.3: Ağırlıkça %5 trietoksisilan uçlu PDMS içeren GLYMO ve GO modifiye poliimid nanofiberler ile hazırlanmış UV Kürlenmiş filmlerin kuru ve tuzlu olarak yapılmış termal analiz sonuçları;

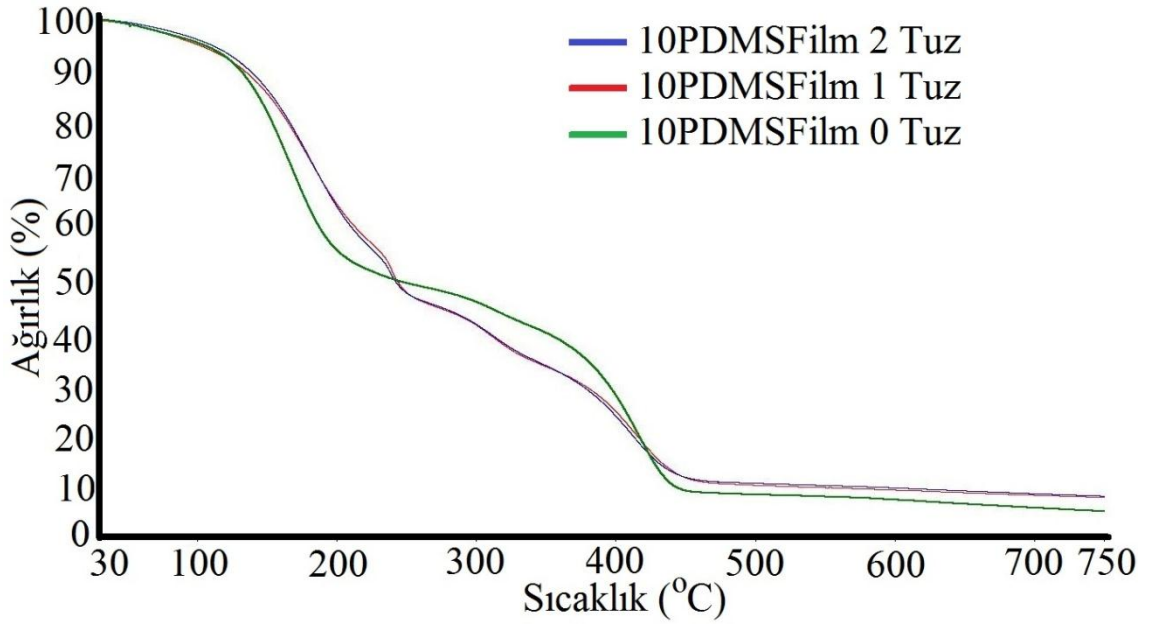
İsim	T _{%10}	T _{%50}	Kül Miktarı(%)
5PDMSFilm 0	188	378	1,03
5PDMSFilm 1	171	390	2,33
5PDMSFilm 2	238	402	4,74
5PDMSFilm0 Tuz	130	342	2,91
5PDMSFilm1 Tuz	124	320	4,83
5PDMSFilm2 Tuz	118	318	5,31

Şekil IV.13'de ve Şekil IV.14'te ve tablo IV. 4'te ağırlıkça %10 trietoksisilan uçlu PDMS içeren GLYMO ve GO modifiye poliimid nanofiberler ile hazırlanmış UV Kürlenmiş filmlerin kuru ve tuzlu olarak yapılmış termal analiz sonuçlarını

görülmektedir.



Şekil IV.13: 10PDMSFilm 0, 10PDMS Film 1 ve 10PDMSFilm 2'ye ait termogramlar



Şekil IV.14: 10PDMSFilm 0 Tuz, 10PDMS Film 1 Tuz ve 10PDMSFilm 2 Tuz' ait termogramlar

Tablo IV.4: Ağırlıkça %10 trietoksisilan uçlu PDMS içeren GLYMO ve GO modifiye poliimid nanofiberler ile hazırlanmış UV Kirlenen filmlerin kuru ve tuzlu olarak yapılmış termal analiz sonuçları;

İsim	T _{%10}	T _{%50}	Kül Miktarı(%)
10PDMSFilm 0	176	405	5,32
10PDMSFilm 1	208	402	6,40
10PDMSFilm 2	236	404	6,67
10PDMSFilm 0 Tuz	133	242	5,56
10PDMSFilm 1 Tuz	136	240	8,35
10PDMSFilm 2 Tuz	127	238	8,43

Tablo IV.5'ten görüldüğü gibi poliimide eklenen PDMS filmlerin termal kararlılığına etkisi görülmektedir. Maksimum kütle kaybı sıcaklığının PDMS arması ile arttığı görülmektedir ve ayrıca kül miktarı da PDMS oranındaki artış ile artmıştır. Bunun sebebi PDMS içersinde bulunana silikondur.

Tablo IV.5: PDMS'in filmlerin termal kararlılığı üzerine etkisi

	T _{%10}	T _{%50}	Kül Miktarı(%)
Film 2	285	391	3.40
5PDMS Film 2	243	402	4.74
10PDMS Film 2	236	404	6.67

Tablo IV.6'da lityum çözeltisinin filmlerin termal kararlılığı üzerine etkisi görülmektedir. Karbonatlı organik çözücülerin ortamda uzaklaşması nedeniyle %10'luk kütle kaybı 100-150°C arasında gerçekleşmiştir. Lityum tuzu çözeltisi plastifiyan etkisi ile zincirlerin hareketliliğini arttırmıştır ve bu sebeple termak bozunma sıcaklığı düşmüştür. Diğer yandan Li tuzun ve silikon miktarının artması kgl miktarında artmaya neden olmuştur.

Tablo IV.6: Lityum Çözeltilisinin filmlerin termal kararlılığı üzerine etkisi

	T _{%10}	T _{%50}	Kül Miktarı(%)
Film 2 Tuz	141	326	3.40
5PDMS Film 2 Tuz	118	318	4.74
10PDMS Film 2 Tuz	127	238	6.67

IV.1.3. Gözeneklilik Oranı

Gözeneklilik lityum pillerinde kullanılan membranlar için önemli bir rol oynar. Lityum iyonları anod katot arasında yer değiştirme hareketi yapabilmesi için elektrolit içinde serbest alana ihtiyaç duyarlar. Gözeneklilik ise lityum iyonlarının transferini sağlayan tünel rolünü oynamaktadır.[104]

Gözeneklilik literatüre uygun olarak bütanol testine göre hazırlandı(103) :

$$P\% = \frac{M - M_0}{\rho V}$$

Denklem IV.1

P: Gözeneklilik M: Islak ağırlık M₀: Kuru Ağırlık p:Bütanolün yoğunluğu V: Hacim olmak üzere. Filmlerin 1 x 1 olarak kesilmesine özen gösterildi. Kalınlıklar eşit olarak tutulmaya çalışıldı. (1 mm – 0,88mm arası değişim gözlemlendi.)

Tablo IV.7. Hazırlanan Malzemerin Gözeneklilik Miktarı

İsim	%
Fib 0	57,46
Fib 1	58,86
Fib 2	55,31
Fib 3	50,21
Fib 4	46,42
Film 0	12,31
Film 1	13,41
Film 2	19,32
5PDMS Film 0	16,35
5PDMS Film 1	17,18
5PDMS Film 2	18,56
10PDMS Film 0	14,45
10PDMS Film 1	16,39
10PDMS Film 2	19,47

Gözeneklilik miktarının PDMS miktarı arttıkça azaldığı gözlemlenmektedir bunun nedeni ise PDMS eklendikçe fiber kalınlıklarının artması olarak yorumlanabilir. UV film ile kaplandıktan sonra gözeneklilikte dikkate değer bir şekilde azalma gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıdır. Organik – İnorganik hibrit yapının oluştuğunu göstermektedir

IV.1.4.Tuz Emilim Oranı(103):

$$\%Uptake = (M_1 - M_0 / M_0) \times 100 \quad \text{Denklem IV.2}$$

M_1 : Islak ağırlık M_0 : Kuru Ağırlık olmak üzere filmlerin ne kadar miktarda tuz çözeltisi emdiği hesaplanmıştır.

Hazırlanan bütün filmler EC:DMC (v 1:1) çözücü karışımında hazırlanmış 0.5M $LiPF_6$ çözeltisine batırılmıştır. Emilim miktarı 4 saat sonunda maksimuma ulaşmış ve kütle değişimi sona ermiştir. Tablo IV.8 hazırlanan filmlerin 4 saat sonundaki emilim miktarlarını göstermektedir.

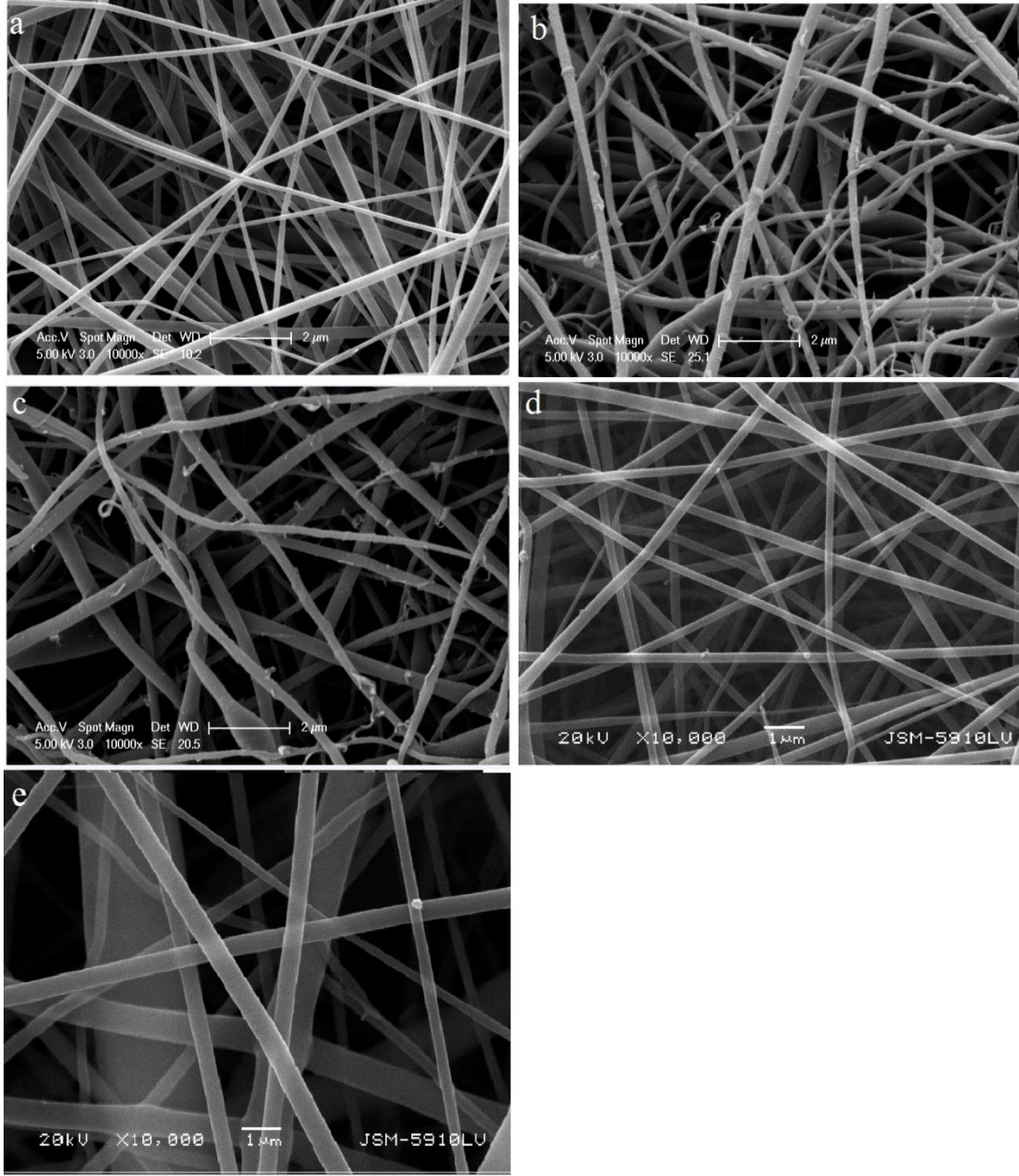
Tablo IV.8 hazırlanan filmlerin 4 saat sonundaki emilim miktarlarını

Emilim Miktarı (%)	Film 0	Film 1	Film 2	5PDMS Film 0	5PDMS Film 1	5PDMS Film 2	10PDMS Film 0	10PDMS Film 1	10PDMS Film 2
4 Saat	187	232	260	231	317	337	259	321	342

PDMS ve PEGDA eklenmesi ile emilimin arttığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi eklenen PDMS'in polimer zincirine (Si – O) tekrar eden ünitesi eklenmesidir. Bu ünite eklendiği zaman lityum iyonlarının tutunabileceği alan artmıştır ve emilim miktarları artmıştır. Formülasyona eklenen PEGDA çapraz bağlayıcısı ise polimer yapısına (-CH₂-CH₂- O-) tekrar eden ünitesi eklemektedir ve molekül ağırlığı arttıkça tekrar eden bu ünite sayısı artmaktadır. Buna bağlı olarak lityum iyonlarının tutunacağı alan artmış ve emilim miktarı artmıştır.

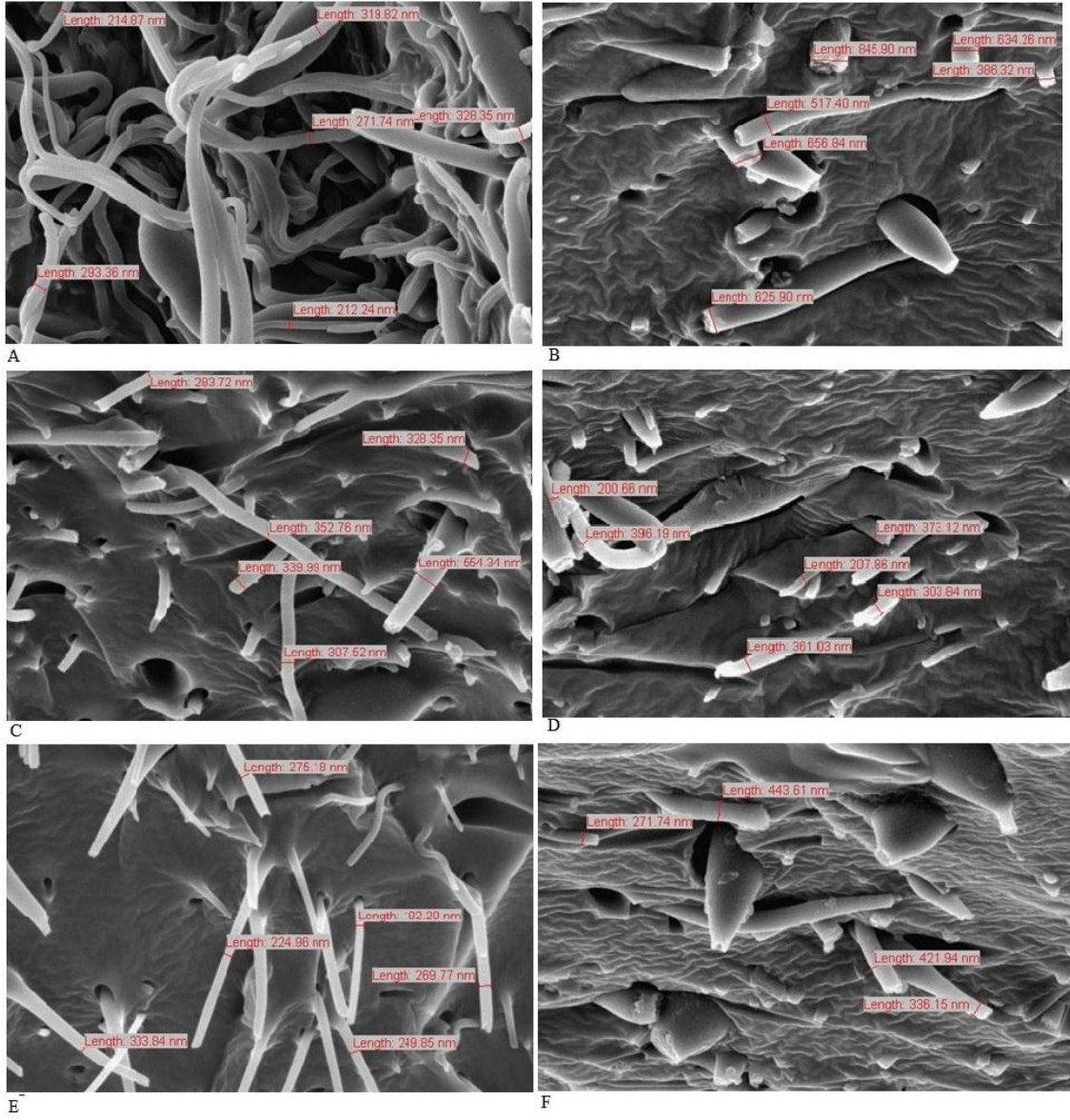
IV.1.5.Elektrolitlerin Morfolojisi

Lityum bataryalarda kullanılacak elektrolitlerin aktif yüzey alanının geniş, gözenekli yapıda olması beklenir. Hazırlanan bütün elektrolitlerin yapısı SEM ile incelenmiştir ve oluşan fiber ağ yapısının gözenekli yapıda olduğu, lityum tuzu çözeltisini emerek fiber çaplarının kalınlıklarının arttığı gözlemlenmektedir.



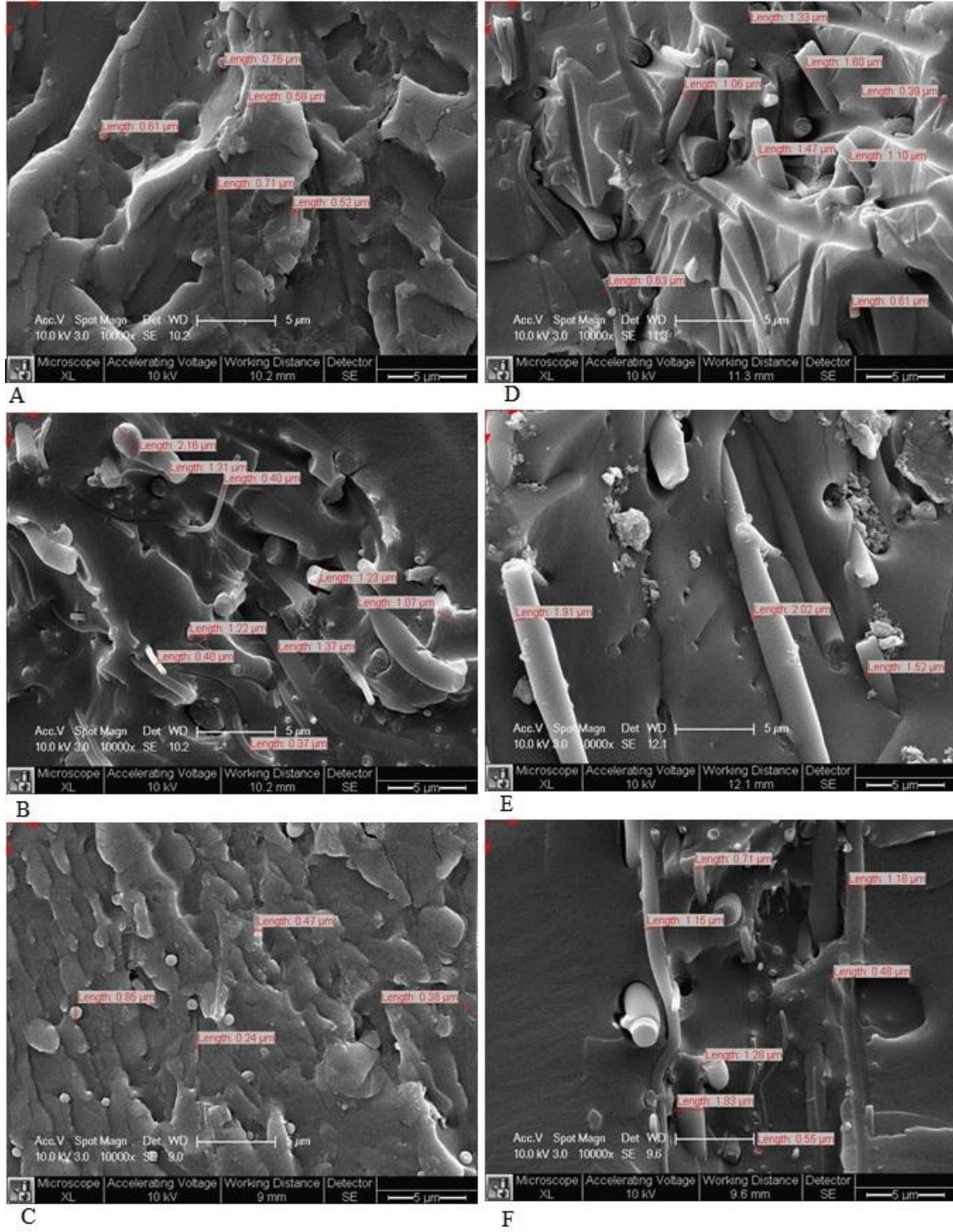
Şekil IV.15: a-) Fib 0 b-) Fib 1 c-) Fib 2 d-) %1 Fib 3 e-) Fib 4'e ait SEM görüntüleri

Şekil IV.15'te incelenen SEM görüntüleri poliamik aside grafen oksit eklendiği zaman homojen fiberlerin elde edildiğini göstermektedir. Poliamik asitin DMAc ve THF içersindeki çözeltisine 550 g/mol molekül ağırlığına sahip Trietoksisilan uçlu PDMS eklenmesiyle konsantrasyon arttığı ve buna bağlı olarak fiber çaplarının arttığı gözlemlenmiştir. . Öyle ki %10 PDMS içeren fiberler nanoboyuttan çıkıp mikro boyuta kadar yükselmiştir.



Şekil IV.16 A-) Film 0 B-) Film 1 C-) Film 2 D-)Film 0 Tuz E-) Film1 Tuz F-) Film 2 Tuz SEM görüntüleri

Şekil IV.16’da görüldüğü üzere kuru ve tuza batırılmış filmlerin fiber çaplarında farklılıklar bulunmaktadır. Bu görüntüler filmlerin tuz çözeltilerini emerek fiber çaplarında genişleme yaptığını kanıtlamaktadır.



Şekil IV.17. A-) 5PDMSFilm 0 B-) 5PDMSFilm 1 C-) 5PDMSFilm 2 D-)5PDMSFilm 0 Tuz E-) 5PDMSFilm 1 Tuz F-) 5PDMSFilm 2 Tuz SEM görüntüleri

Şekil IV.17’de görüldüğü üzere kuru ve tuza batırılmış %5 PDMS içeren poliimid nanoelyaflar hibrit film içerisinde dağılmışlardır. 5PDMS Film 2 kodlu örnekte

A

Length: 1.36 μm
 Length: 1.67 μm
 Length: 1.04 μm
 Length: 2.07 μm
 Length: 1.45 μm
 Length: 2.45 μm

Acc.V Spot Magn Det WD
 10.0 kV 3.0 10000x SE 10.1

Microscope Accelerating Voltage Working Distance Detector
 XL 10 kV 10.1 mm SE

B

Length: 1.69 μm
 Length: 1.77 μm
 Length: 2.63 μm
 Length: 1.85 μm

Acc.V Spot Magn Det WD
 10.0 kV 3.0 5000x SE 14.5

Microscope Accelerating Voltage Working Distance Detector
 XL 10 kV 14.5 mm SE

C

Length: 1.54 μm
 Length: 1.32 μm
 Length: 2.27 μm
 Length: 1.69 μm
 Length: 1.19 μm

Acc.V Spot Magn Det WD
 10.0 kV 3.0 10000x SE 8.4

Microscope Accelerating Voltage Working Distance Detector
 XL 10 kV 8.4 mm SE

D

Length: 1.75 μm
 Length: 4.17 μm
 Length: 2.82 μm
 Length: 2.38 μm
 Length: 2.53 μm
 Length: 4.28 μm

Acc.V Spot Magn Det WD
 10.0 kV 3.0 3500x SE 9.1

Microscope Accelerating Voltage Working Distance Detector
 XL 10 kV 9.1 mm SE

E

Length: 2.82 μm
 Length: 2.95 μm
 Length: 2.81 μm
 Length: 2.93 μm
 Length: 0.88 μm

Acc.V Spot Magn Det WD
 10.0 kV 3.0 10000x SE 9.8

Microscope Accelerating Voltage Working Distance Detector
 XL 10 kV 9.8 mm SE

F

Length: 3.20 μm
 Length: 5.97 μm

Acc.V Spot Magn Det WD
 10.0 kV 3.0 5000x SE 9.1

Microscope Accelerating Voltage Working Distance Detector
 XL 10 kV 9.1 mm SE

73

Şekil IV.18’de gözüktüğü üzere kuru ve tuza batırılmış ağırlıkça %10 trietoksisilan uçlu PDMS içeren filmlerin fiber çaplarında farklılıklar bulunmaktadır. Bu görüntüler filmlerin tuz çözeltilerini absorblayarak fiber çaplarında genişleme(yaklaşık 4 kat) yaptığını kanıtlamaktadır.

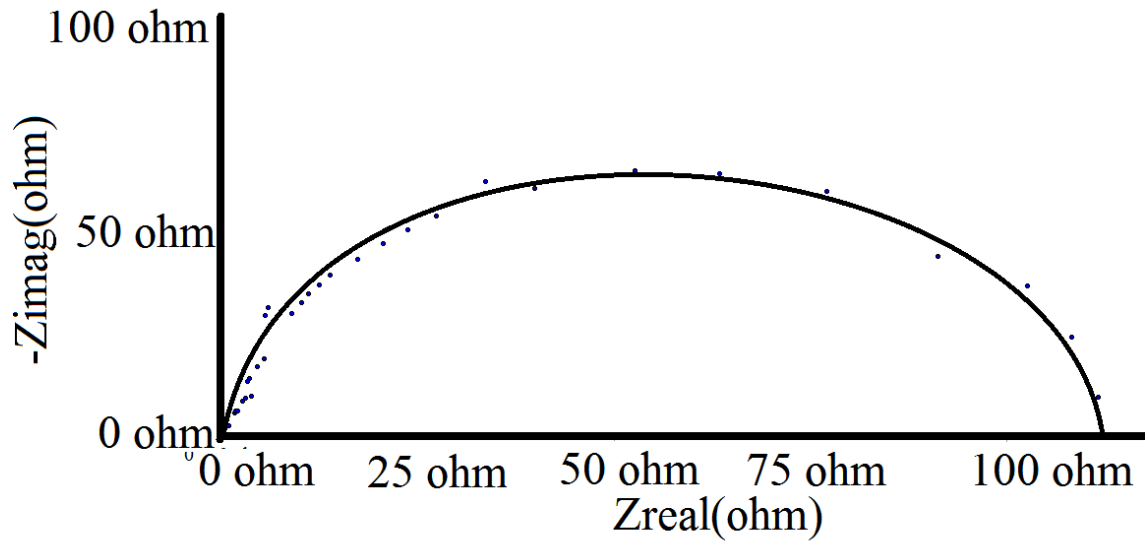
IV.1.6.İletkenlik

Hazırlanan elektrolitlerin iletkenlikleri elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile ölçülmüştür. Ölçümlerin hepsi oda sıcaklığında ve argon atmosferi içeren glovebox içinde yapılmıştır. Membranlar birbirlerine paralel iki paslanmaz çelik elektrot arasında sıkıştırılarak sandviç yapıp impedans spektrumları alınmıştır. Kullanılan çelik elektrotların alanı 0,1 cm² olarak ölçülmüştür. Hazırlanan elektrolitlerin iletkenlik değerleri denklem IV.1 eşitliğine göre belirlenmiştir.

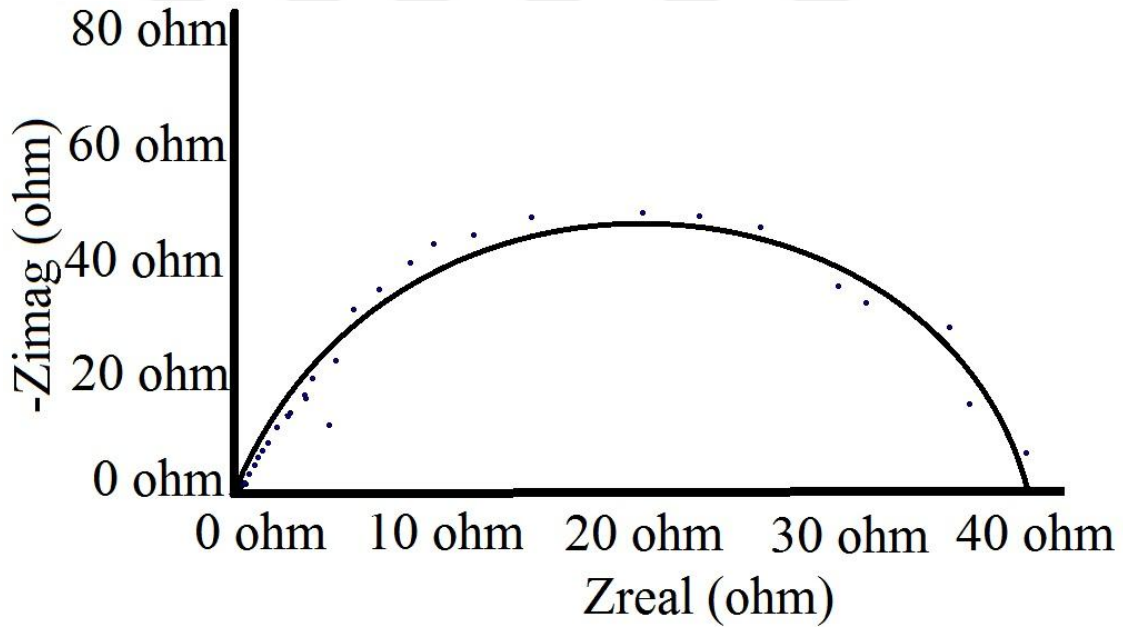
$$\sigma = (1/R) \times (L/A) \quad \text{Denklem IV.3}$$

Bu eşitlikte σ : iletkenlik R; elektrolit filmin sahip olduğu direncin ohm türünden değeri, L/A ise geometrik faktör olup; L, filmlerin cm cinsinden değeri ve A ise elektrotların cm² cinsinden değerini ifade etmektedir. Elektrolitlerin dirençleri elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile elde edilen Nyquist grafiğinden elde edilmiştir. (111)

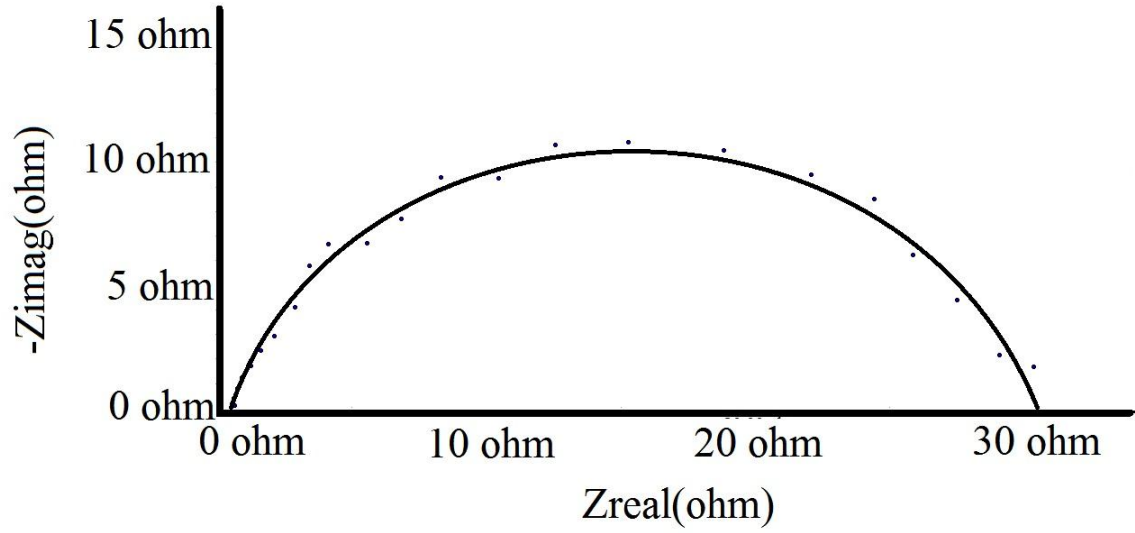
Şekil IV.19, Şekil IV.20 ve Şekil IV 21. sadece %1 GO ve %5 GLYMO modifiye poliimid fiberler ile hazırlanan UV-Kürlenene filmlerin kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlere ait Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil IV.19: Film 0 Tuz'a ait Nyquist grafiği



Şekil IV.20: Film 1 Tuz'a ait Nyquist grafiği



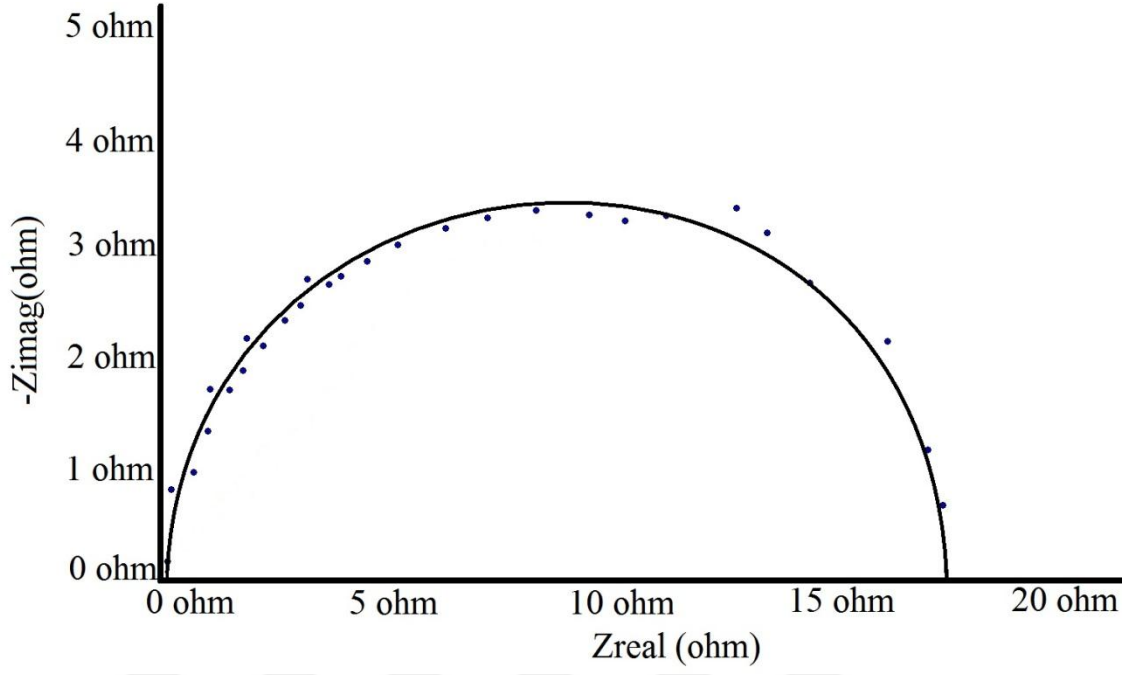
Şekil IV.21: Film 2 Tuz’a ait Nyquist grafiği

Nyquist grafiğinden elde edilen direnç değerleri Denklem IV.3’te yerine koyulması sonucunda elde edilen iletkenlik verileri tablo IV.9’de gösterilmiştir.

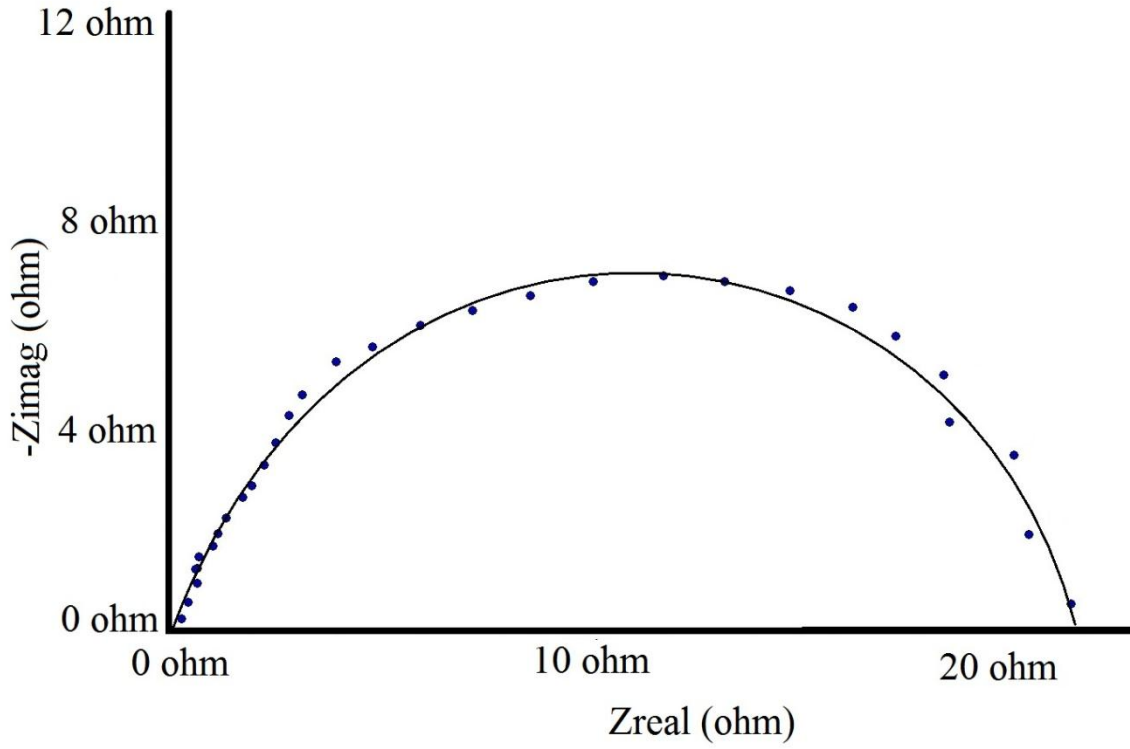
Tablo IV.9: Sadece %1 GO ve %5 GLYMO modifiye poliimid fiberler ile hazırlanan UV-Kürlenmiş formülasyonla kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin iletkenlik değerleri

Örnek Adı	Direnç(ohm)	Elektrot Alanı(cm ²)	Film Kalınlığı (cm)	İletkenlik (S/cm)
Film 0 Tuz	110,48	0,2	$5,3 \times 10^{-4}$	$2,39 \times 10^{-5}$
Film 1 Tuz	43,41	0,2	$7,9 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-5}$
Film 2 Tuz	31,22	0,2	$3,4 \times 10^{-4}$	$5,44 \times 10^{-5}$

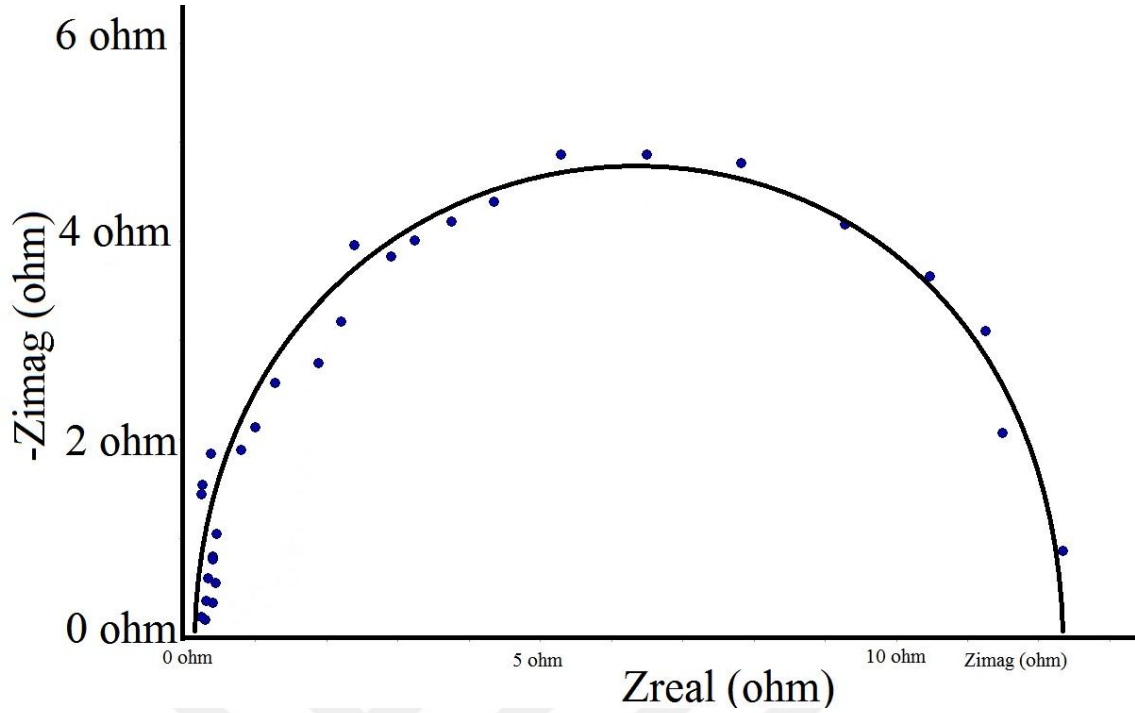
Şekil IV.22, Şekil IV.23 ve Şekil IV.24. %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %5 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid fiberlerin UV- Kürlenmiş formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlere ait Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil IV.22: 5PDMSFilm 0 Tuz'a ait Nyquist grafiği



Şekil IV.23: 5PDMSFilm 1 Tuz'a ait Nyquist grafiği



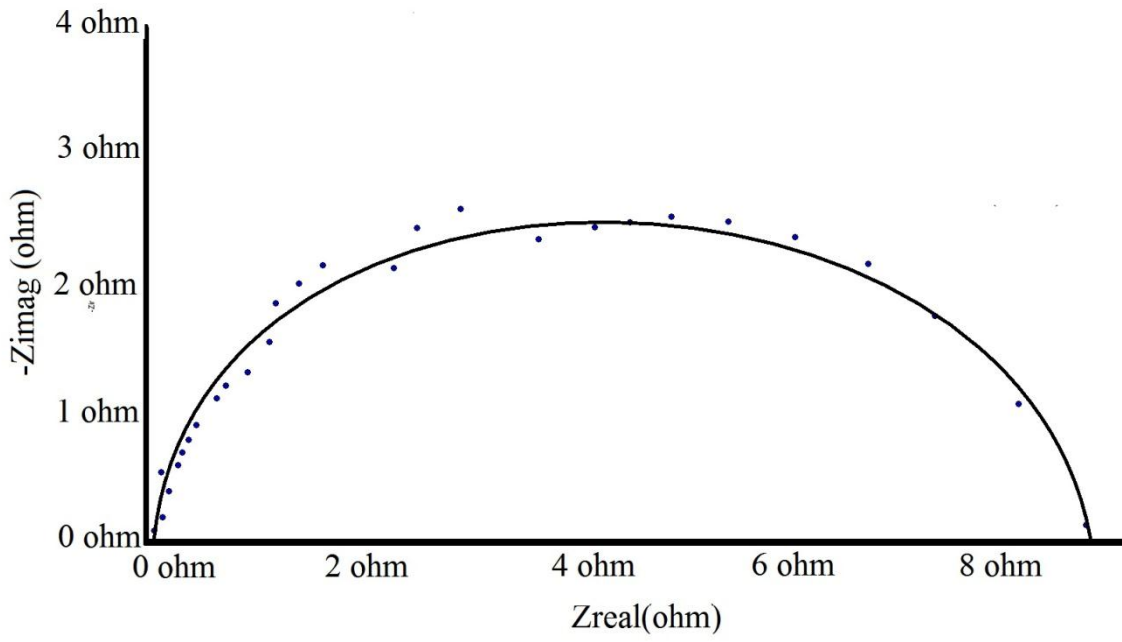
Şekil IV.24: 5PDMSFilm 2 Tuz'a ait Nyquist grafiği

Nyquist grafiğinden elde edilen direnç değerleri Denklem III.3'te yerine koyulması sonucunda elde edilen iletkenlik verileri tablo IV.10'da gösterilmiştir.

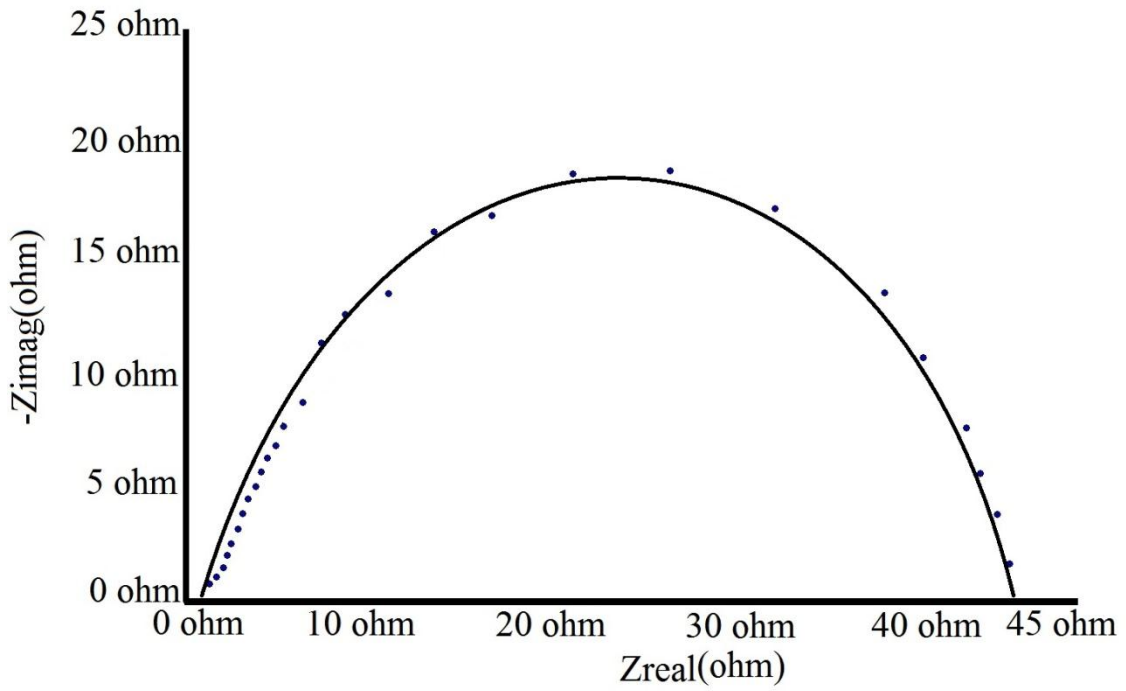
Tablo IV.10. %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %5 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid fiberlerin UV- Kurlenen formülasyon ile kurlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin iletkenlik değerleri

Örnek Adı	Direnç(ohm)	Elektrot Alanı (cm ²)	Film Kalınlığı(cm)	İletkenlik(S/cm)
5PDMSFilm 0 Tuz	18,4	0,2	6×10^{-4}	$1,63 \times 10^{-4}$
5PDMSFilm 0 Tuz	22,43	0,2	8×10^{-4}	$1,78 \times 10^{-4}$
5PDMSFilm 0 Tuz	12,3	0,2	7×10^{-4}	$2,73 \times 10^{-4}$

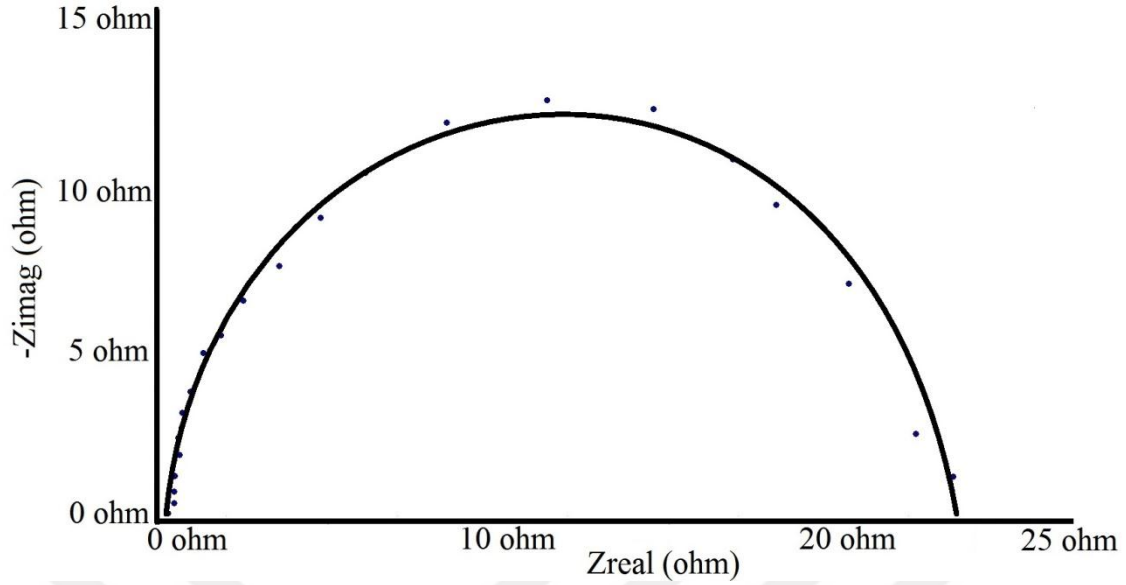
Şekil IV.25, Şekil IV.26 ve Şekil IV.27 %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %10 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid fiberlerin UV- Kurlenen formülasyon ile kurlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlere ait Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil IV.25: 10PDMSFilm 0 Tuz'a ait Nyquist grafiği



Şekil IV.26: 10PDMSFilm 1 Tuz'a ait Nyquist grafiği



Şekil IV.27: 10PDMSFilm 2 Tuz'a ait Nyquist grafiği

Nyquist grafiğinden elde edilen direnç değerleri Denklem III.3'te yerine koyulması sonucunda elde edilen iletkenlik verileri tablo IV.11'de gösterilmiştir.

Tablo IV.11. %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %10 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid fiberlerin UV- Kürlenen formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin iletkenlik değerleri

Örnek Adı	Direnç (ohm)	Elektrot Alanı (cm ²)	Film Kalınlığı(cm)	İletkenlik(S/cm)
10PDMSFilm 0 Tuz	8,96	0,2	9×10^{-4}	$5,32 \times 10^{-4}$
10PDMSFilm 1 Tuz	45,194	0,2	94×10^{-4}	$1,02 \times 10^{-3}$
10PDMSFilm 2 Tuz	22,614	0,2	$15,9 \times 10^{-4}$	$3,51 \times 10^{-4}$

Tablo IV.9, Tablo IV.10 ve Tablo IV.11. görüleceği gibi PDMS eklenmesi iletkenlik değerlerinin artmasına sebep olmaktadır. Bunun nedeni ise PDMS'in yapısında bulunan Si – O bağıdır. Lityum iyonları serbest elektron çifti olan bu yapı ile kompleks oluşturarak anot ve katot arası ilerlemektedir. Aynı miktarda PDMS içerip kendi aralarında iletkenliklerin değişim sebebi ise kullanılan PEGMA'dır. PEGMA yapısında bulunan etilen glikol segmentlerindeki (–O – CH₂ – CH₂ –) eter köprüleridir.

Lityum iyonları serbest elektron çifti olan bu yapı ile kompleks oluşturarak anot ve katot arası ilerlemektedir.[60]. Buna bağlı hazırlanan hibrit elektrolitin içerisinde etilen oksit ve PDMS kaynaklı oksijen miktarını artmasıyla iletkenlik artmıştır.

IV.1.7.Li⁺ İletim(Taşınma) Sayısının Belirlenmesi

Lityum polimer bataryalarda kullanılan polimer elektrolitlerin sahip oldukları iletkenlik tek başına yeterli değildir. Bu elektrolitlerin ayrıca yüksek bir Li⁺ iletim sayısına sahip olması istenmektedir. Lityum iyon transfer sayısı;

$$t_{Li^+} = I_s/I_0 \times (V - I_0 \times R_0) / (V - I_s \times R_s) \quad \text{Denklem IV.4}$$

$$t_{Li^+} = 1/1 + Z_d / R_b \quad \text{Denklem IV.5}$$

Denklemleri ile hesaplanabilir.(112)

IV.4 denkleminde I_0 ve R_0 ; t_0 anında uygulanan dc potansiyel puls(atım) sonrası yapılan ölçümle belirlenen akım ve direnç değerleri olup I_s ve R_s değerleri ise kararlı şartlar altında okunan akım ve direnç değerleridir.

IV.5 denkleminde Z_d değeri impedans genişliğini, R_b değeri ise yarım dairenin x – eksenini ile kesiştiği noktada okunan impedans değerini temsil etmektedir.

Nyquist grafiğinden elde edilen R_b ve Z_d değerleri bilgisayar ortamında okunup Denklem IV.5'te yerine koyulması sonucunda elde edilen Lityum iyon transfer sayısı değerleri aşağıdaki tabloIV.12,tablo IV.13 ve tablo IV.14'da gösterilmiştir.

Tablo IV.12. %1 GO ve %5 GLYMO ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV-Kürlenme formülasyonu ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin Lityum iyon transfer sayısı değerleri

Örnek Adı	İmpedans Aralığı(Z_d)	Yarım Dairenin X-eksenini kestiği nokta (R_b)	Lityum iyon transfer sayısı	İletkenlik(S/cm)
Film 0 Tuz	110,39	110,48	0,491	$2,39 \times 10^{-5}$
Film 1 Tuz	43,38	43,41	0,492	$9,1 \times 10^{-5}$
Film 2 Tuz	31,18	31,22	0,494	$5,44 \times 10^{-5}$

Tablo IV.13: %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %5 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV- Kirlenen formülasyon ile kirlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin Lityum iyon transfer sayısı değerleri

Örnek Adı	İmpedans Aralığı(Z_d)	Yarım Dairenin X-ksenini kestiği nokta (Rb)	Lityum iyon transfer sayısı	İletkenlik(S/cm)
5PDMS Film 0 Tuz	18,45	18,4	0,499	$1,63 \times 10^{-4}$
5PDMS Film 1 Tuz	22,99	22,43	0,492	$1,78 \times 10^{-4}$
5PDMS Film 2 Tuz	12,39	12,3	0,501	$2,73 \times 10^{-4}$

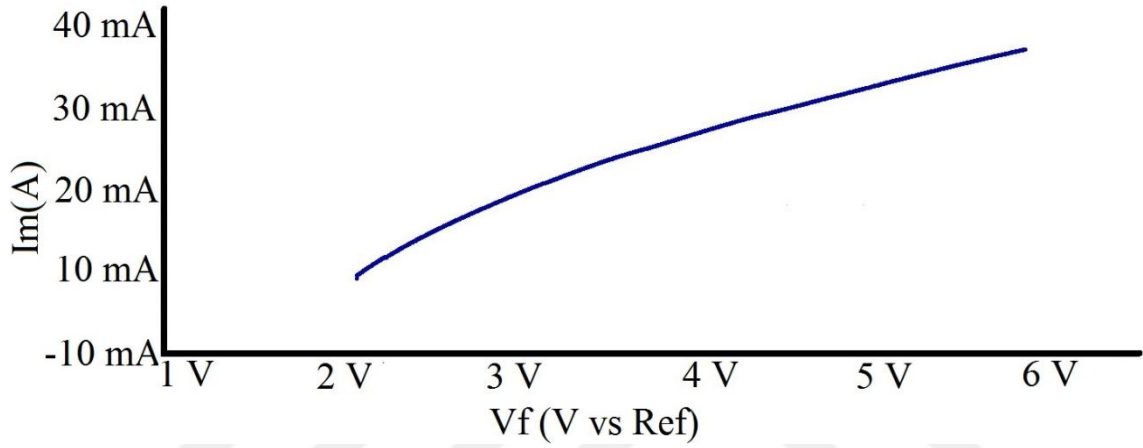
Tablo IV.14: %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %10 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV- Kirlenen formülasyon ile kirlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin Lityum iyon transfer sayısı değerleri

Örnek Adı	İmpedans Aralığı(Z_d)	Yarım Dairenin X-ksenini kestiği nokta (Rb)	Lityum iyon transfer sayısı	İletkenlik(S/cm)
10PDMS Film 0 Tuz	8,91	8,96	0,499	$5,32 \times 10^{-4}$
10PDMS Film 1 Tuz	45,732	45,194	0,484	$1,02 \times 10^{-3}$
10PDMS Film 2 Tuz	22,1	22,614	0,505	$3,51 \times 10^{-4}$

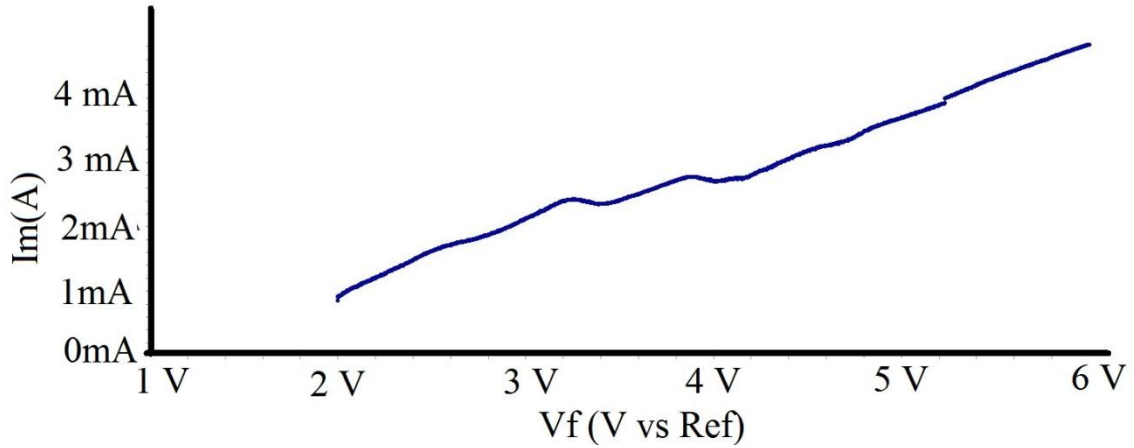
IV.1.8.Elektrokimyasal Kararlılık Aralığı

Hazırlanan elektrolitlerin elektrolitin bozunma potansiyelini incelemek için doğrusal taramalı voltametri kullanılmıştır. Elektrolitin elektrokimyasal kararlılık penceresi batarya sisteminde kullanılan elektrolitin bozunma potansiyeline bağlıdır.

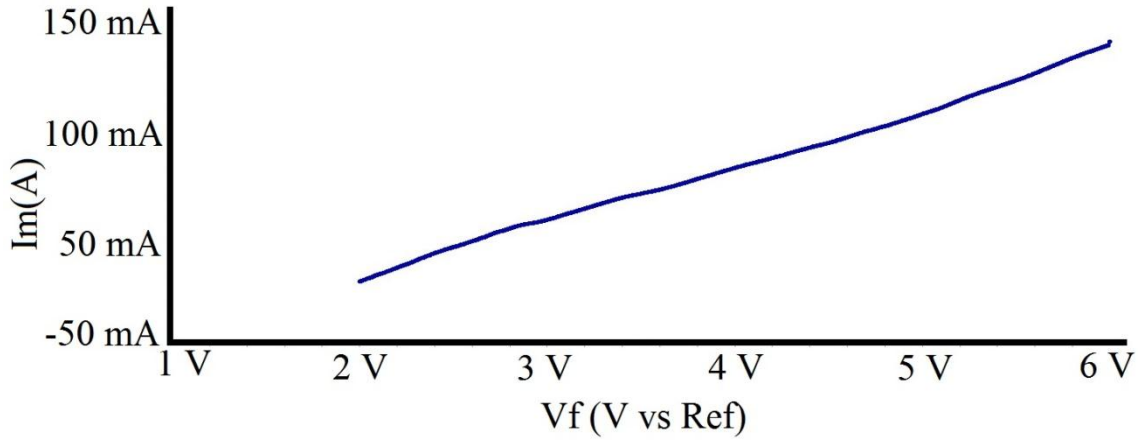
Şekil IV. 28, Şekil IV.29 ve Şekil IV.30’de %1 GO ve %5 GLYMO ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV- Kürlenen formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin oda sıcaklığındaki doğrusal voltaqramlarını gösterilmektedir.



Şekil IV.28. Film 0’nin oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı



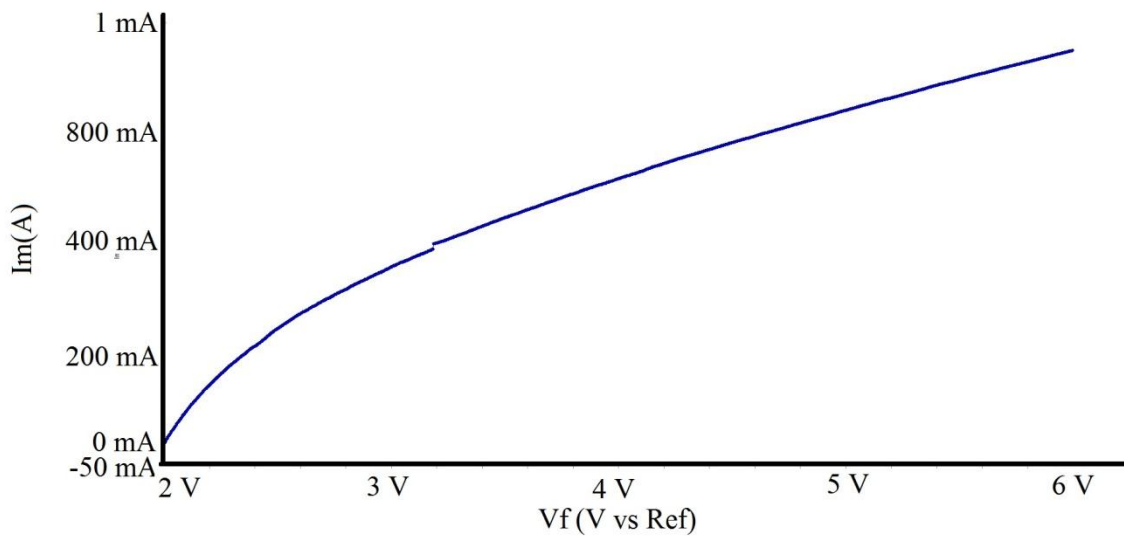
Şekil IV.29. Film 1’in oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı



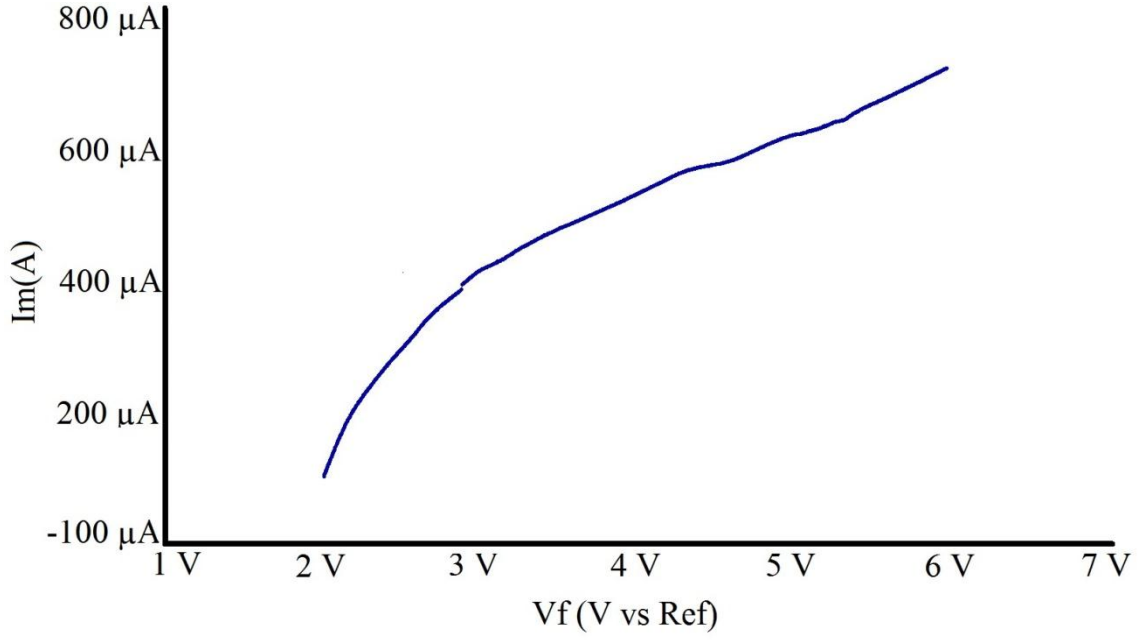
Şekil IV.30. Film 2'nin oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı

Şekil III.28, Şekil III.29 ve Şekil III.30'de verilen voltamogramlarda ağırlıkça %5 Trietoksisilan uçlu PDMS içeren elektrolitlerin 2 ve 6 V aralığında Li/Li^{+} ya karşı ve paslanmaz çelik çalışma elektrotu varlığında kararlı olduğu gözlemlenmektedir. Buna dayalı olarak polimer elektrolitin kararlılığının en 6 V olduğu rahatça söylenebilmektedir. 2 ile 3 V arası gözlenen küçük pik lityumun paslanmaz çelik ile toplanması ile oluşmuştur.

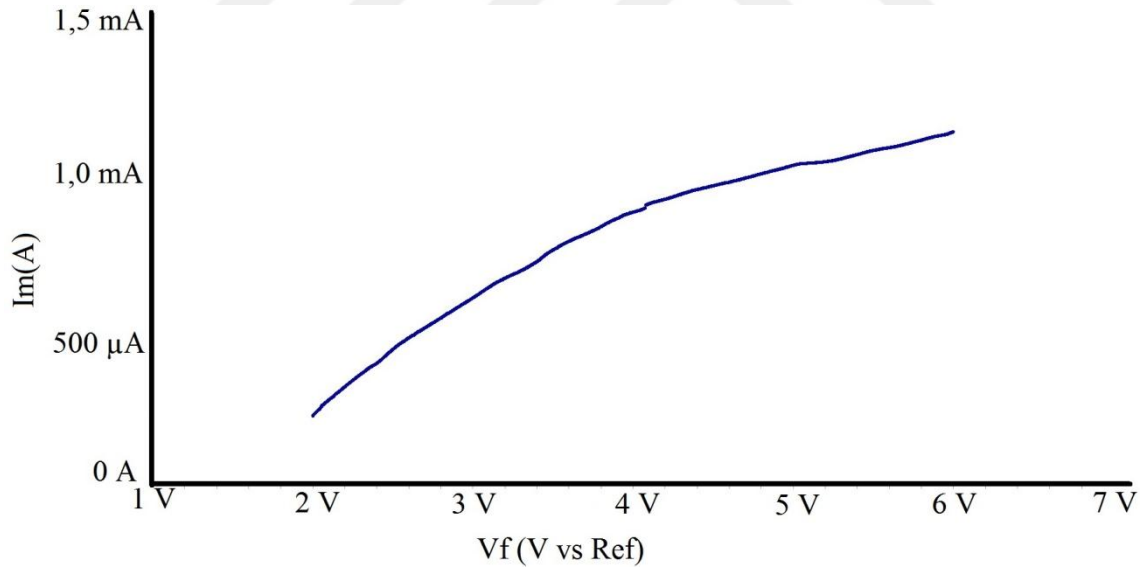
Şekil IV.31, Şekil IV.32 ve Şekil IV.33'te %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %5 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV-Kürlenen formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin oda sıcaklığındaki doğrusal voltaagramlarını gösterilmektedir.



Şekil IV.31. 5PDMSFilm 0 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı



Şekil IV.32.5PDMSFilm 1 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal V voltamogramı

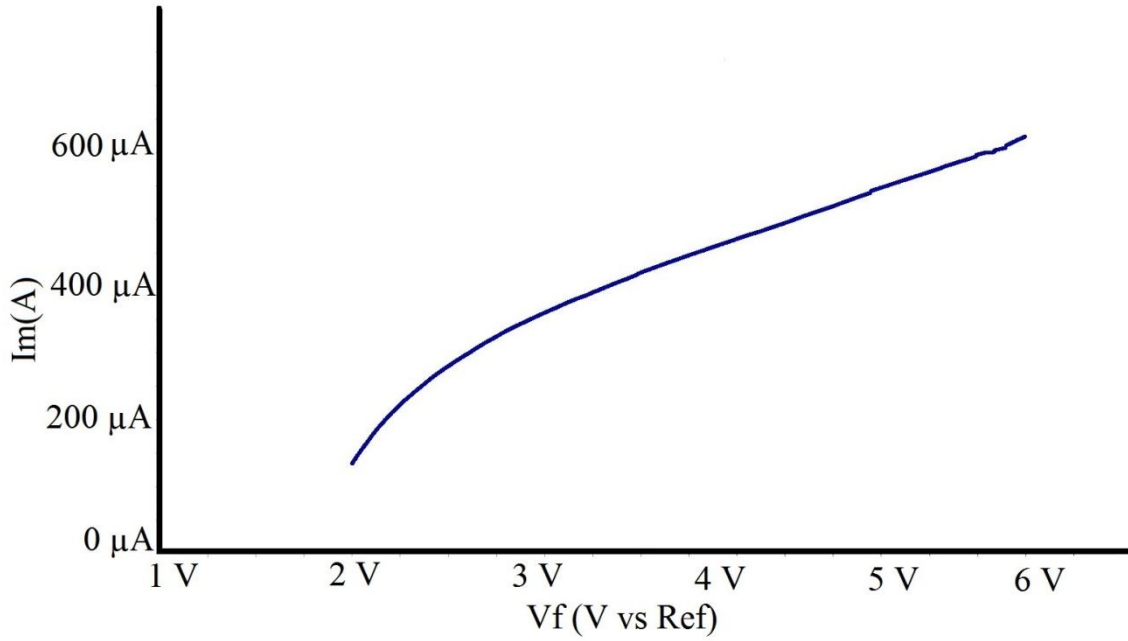


Şekil IV.33, , 5PDMSFilm 2 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal voltamogramı

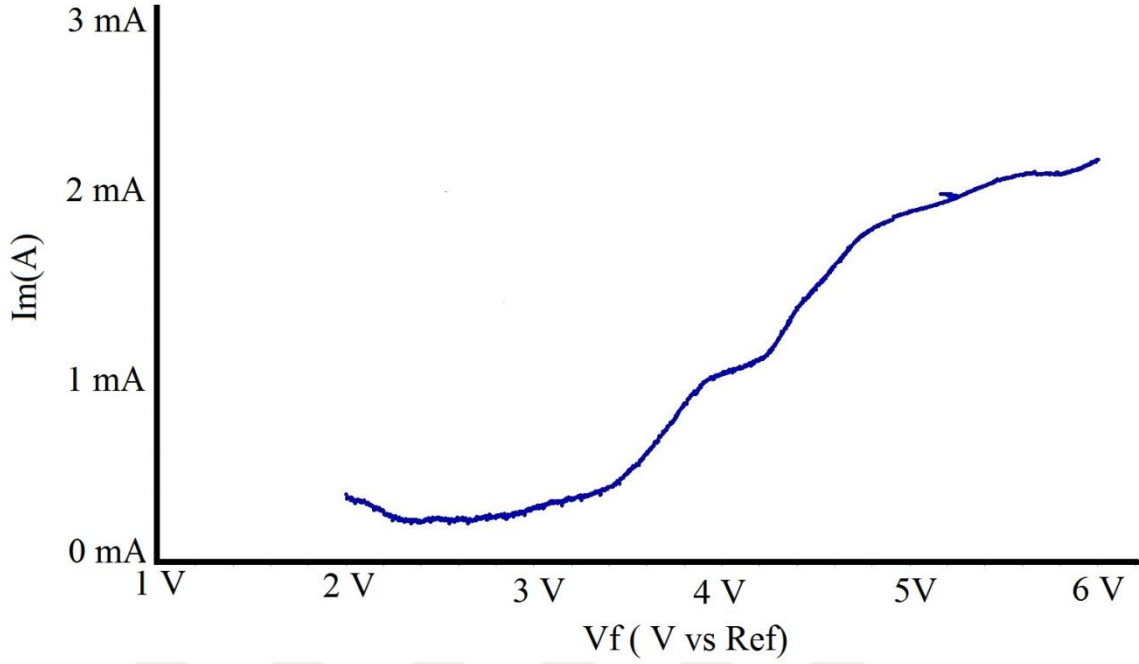
Şekil IV.31,Şekil IV.32 ve Şekil IV.33'te gösterilen voltamogramlarda %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %5 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV-Kürlenen formülasyon ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin 2 ve 6 V aralığında Li/Li^+ ya karşı ve paslanmaz çelik çalışma elektrotu

varlığında kararlı olduğu gözlemlenmektedir. Buna dayalı olarak polimer elektrolitin kararlılığının en 6 V olduğu rahatça söylenebilmektedir. 2 ile 3 V arası gözlenen küçük pik lityumun paslanmaz çelik ile toplanması ile oluşmuştur.

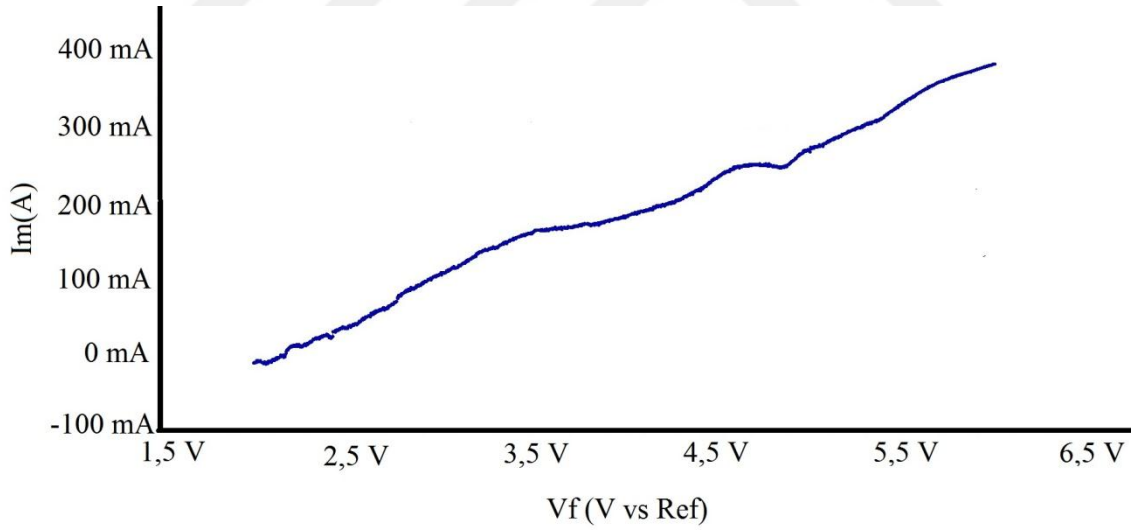
Şekil IV.34, Şekil IV.35 ve Şekil IV.36’de %1 GO , %5 GLYMO ve ağırlıkça %10 Trietoksisilan uçlu PDMS ile hazırlanan poliimid nanofiberlerin UV-Kürlenme formülasyonu ile kürlenmesi sonucu elde edilen elektrolitlerin oda sıcaklığındaki doğrusal voltamogramlarını göstermektedir.



Şekil IV.34. 10PDMSFilm 0 Tuz’un oda sıcaklığındaki doğrusal voltamogramı



Şekil IV.35. 10PDMSFilm 1 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal voltamogramı



Şekil IV.36. 10PDMSFilm 2 Tuz'un oda sıcaklığındaki doğrusal voltamogramı

Şekil IV.34, Şekil IV.35 ve Şekil IV.36'da verilen voltamogramlarda ağırlıkça %10 trietoksisilan uçlu PDMS içeren elektrolitlerin 2 ve 6 V aralığında Li/Li^+ 'ya karşı ve paslanmaz çelik çalışma elektrotu varlığında kararlı olduğu gözlemlenmektedir. Buna dayalı olarak polimer elektrolitin kararlılığının en 6 V olduğu rahatça söylenebilmektedir.

IV.2.TARTIŞMA

İlk olarak ODA ve BTDA monomerleri inert atmosfere sahip üç boyunlu bir balon içerisinde DMAc ve THF çözücü karışımı ile çözülerek 24 saat polimerleşmeye bırakıldı ve 24 saat sonucunda bal kıvamında ve renginde bir poliamik asit çözeltisi elde edilmiştir. Poliamik asit spektrumu incelendiğinde 3437 cm^{-1} 'de karboksilik asitlerin (-OH) gruplarına ait gerilme piki, 1546 cm^{-1} 'de amid (-HNCO-) gruplarına ait pikler gözlemlenmektedir. [96].

Daha sonra poliamik asit GLYMO ve GO ile modifiye edilmiştir. Modifiye işlemi üç basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamak olarak poliamik asit çözeltisi içerisine toplam ağırlığın %5'i kadar GLYMO eklenmiştir. Karışım 6 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak GLYMO üzerinde bulunan epoksi halkalarının açılmasıyla termak kürlenme sonrası elde edilecek poliimid yapısına bağlanması sağlandı. GLYMO spektrumu incelendiği zaman 1075 cm^{-1} 'de Si – OR [96] gerilme pikleri ile 909 , 815 ve 778 cm^{-1} 'de epoksi halkası ait titreşim pikleri bulunmaktadır[104]. PAA içerisine GLYMO eklendiği zaman spektrumda da görüldüğü gibi epoksi gruplarına ait pikler azalmaktadır[104].

Modifiye işleminin ikinci basamağını gerçekleştirmek için ise toplam ağırlığın %1'i kadar GO THF içerisinde 12 saat ultrasonikatör ile dağıtılmıştır ve poliamik asit çözeltisine eklenmiştir. Grafen oksit %1 gibi çok oranda yapıya eklendiğinden IR spektrumunda yeni piklerin oluşumu yerine piklerde kaymaya sebep olmuştur. Bu durum grafen oksiden poliimid yapısıyla fiziksel etkileşim yaptığını göstermektedir. Ancak GO'nin mekanik ve kimyasal dayanımı arttırdığı bilinmektedir. Termal dayanımı arttırdığı TGA ve DSC sonuçlarında gözlemlenmektedir. [105]

Modifiye işleminin üçüncü basamağında ise trietoksisilan uçlu PDMS – PÜ sentezlenip hidroliz edilerek çözeltiye toplam ağırlığın %5'i ve %10'u kadar eklenmiştir. ICTMS bileşliği OH sonlu PDMS'in sentezinde kullanıldı. Reaksiyonun tamamlandığı IR spektrumunda 2275 cm^{-1} deki karakteristik izosiyanat piklerinin tamamen yok olması ile takip edildi. Trietoksisilan sonlu PDMS elde edildi. [106] $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ oranı 1.5 olacak şekilde kısmen hidroliz edilen trietokssilam sonlu PDMS 24 saat bekletildikten sonra sentezlenen poliamik asit içerisine toplam ağırlığının %5'i ve %10'u eklenerek poliamik asit modifikasyonu tamamlandı. Poliamik aside PDMS Poliamik aside PDMS

sol-jel öncüsünün başırı ile eklendiği 1402 ve 1231'de görölen PDMS'e ait Si – CH₃ sallanma oluşmasıyla kanıtlanabilir. [107]

Modifiye işlemleri tamamlandıktan sonra çözelti bir şırıngaya alındı ve elektro eğirme işlemine tabii tutuldu. Nanoelyaf elde edilebilmesi için pek çok yöntem uygulandı. Öncelikle poliamik asit çeşitli çözücüler ile çeşitli konsantrasyonlarda hazırlandı ve elektroegirme yapıldı. DMAc, THF ve DMAc:THF çözücü karışımı çözücü olarak kullanıldı. En uygun konsantrasyonu belirlemek amacıyla poliamikasit %5, %10, %15, %20 ve %25 konsantrasyonlarında hazırlanarak denemeler yapıldı. Bu denemeler sonucunda 22kV, iğne ile toplayıcı arası 21cm mesafe, 0,1 ml/saat besleme hızı ve %25 konsantrasyon seçimi sonucunda açık sarı/beyaz renkte polimer fiberler elde edildi. Termal imidizasyon sonrası SEM ile yapılan morfolojik incelemede homojen ve boncuksuz nano elyaf elde edildi. Poliamik asidin poliimide çevrilmesini 3437 cm⁻¹ ve 1545 cm⁻¹'de bulunan ve amik asit üzerinde bulunan karboksilik asitlerin –OH gruplarına ve –HNCO- gruplarına ait piklerin kaybolmasıyla ayrıca poliimidlerin gösterdiği karakteristik 1776 ve 1717 cm⁻¹'de oluşan piklerle teyit edebiliriz.[96]. Ayrıca imidizasyon sonrasında epoksi halkalarına ait piklerin tamamen kaybolduğu ve 1089 cm⁻¹'deki eter piklerinin ait bandının güçlendiği söylenebilir.[104]

Elde edilen bu fiberler BEMA, PEGMA, MEMO ve Daracure 1173 foto başlatıcısını içeren bir UV formülasyonu içersine daldırılarak emdirildi ve ardından UV ışığıyla sertleştirildi. Böylece nanokompozit güçlü PI nanoelyaflar GLYMO ve PDMS yapısında varolan alkoksisilanlar vasıtasıyla Li iyonu iletimini sağlayacak etilen oksit segmentlerine sahip UV-Kürlenebilen formülasyon içersinde bulunan MEMO monomerindeki alkoksilanlar ile birbirlerine inorganik Si-O-Si bağları ile bağlandı. MEMO'nun metakrilat fonksiyonu da UV-Kürlenen akrilat reçineyle kovalent bağlar yaparak organik ağ yapıyı oluşturur. Bu yolla hedeflenen inorganik – organik hibrit elektrolit filmler hazırlandı. IR spektrumu incelendiği zaman elde edilen filmlerin inorganik ağ yapısını oluşturduğunu gösteren 1090 cm⁻¹'deki Si-O-Si bağlarına pikler görölmektedir. Poliimid yapısını kanıtlayan karakteristik imid pikleri 1776 ve 1717 cm⁻¹'de bulunmaktadır. IR spektrumu incelendiğinde UV kürlenme formülasyonu içersinde kullanılan oligomerlerin yapısında bulunan poli etilen oksit fragmentlerine ait pikler bulunmaktadır. Bunlar 2867 cm⁻¹ CH₂ - CH₂ – O tekrar eden ünitesindeki C-H gerilim ve 1154 cm⁻¹'deki eter gerilim pikleridir.[108] Tuz çözeltisi emdirildiği zaman

2867 cm^{-1} ve 1154 cm^{-1} 'de bulunan piklerin etilen oksitteki oksijenin lityum iyonu ile kompleks yapmasından dolayı zayıflamaktadır ve etilen oksitteki oksijen etkisinden kurtulan C-H gerilme pikleri 2933 cm^{-1} 'ye kaymıştır. [109] Tuzların yapıya katıldığını 1640 cm^{-1} civarında gözlenen yeni pik poliimid halkası ile lityum iyonu arasında oluşan kompleksten dolayı oluşmaktadır. [110].

Tuz çözeltisi LiPF_6 tuzunun EC:DMC (1:1 v/v) karışımında çözülerek hazırlanmıştır. Kullanılan bütün malzemeler çok fazla nem çekici olduğundan dolayı bu işlemler argon atmosferine sahip glovebox içerisinde yapılmıştır. Dielektrik sabiti arttıkça moleküllerdeki pozitif ve ayrıca negatif merkezler arasında oluşan Coulomb kuvveti artacağından dolayı komşu moleküllerde belli bir seviyede iyonik ayrışma meydana gelir. PC ve EC gibi halkalı yapıya sahip organik çözücülerin dielektrik sabitleri yüksektir. Ancak molekül arası etkileşimleri fazla olduğundan dolayı viskoziteleri düz zincirli yapıya sahip DMC ve DEC gibi karbonatlara göre daha fazladır. Düz zincirli karbonatların ise di elektrik sabiti düşüktür.[37] Viskozitenin düşük olması lityum iyonlarının mobilitelerini arttıracığından dolayı ve dielektri sabitinin yüksek olması istendiğinden dolayı karbonat karışımı kullanılmıştır.

Hazırlanan hibrit filmlerin tuz çözeltisi emilim yüzdesi incelenmiştir. Hibrit filmdeki çapraz bağ oranının yüksek olmasında dolayı tuz çözeltisini ememesi gibi bir risk bulunmaktadır. Ancak SEM görüntüleri incelendiğinde özellikle fiberlerin tuz çözeltisine daldırıktan sonra çapının büyüyen ve şiştiği görülmektedir. Ayrıca 4 saatlik şişme testi sonrasında %180 - %380 aralığında emilim yaptığı hesaplandı. absorbe ederek şiştiği açıkça görülmektedir. Kuru filmlerin yapısal analizi FTIR ile incelendiğinde spektrumunda bulunan 2870 civarında gelen şiddetli görülen $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ – O 'e ait titreşim piklerinin tuz çözeltisi emdirildiği zaman neredeyse kaybolduğu ve 2930 cm^{-1} civarına kaydığı ayrıca 1154 cm^{-1} 'de bulunan eter piklerinin şiddetini azalttığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi ise 2867 cm^{-1} ve 1154 cm^{-1} 'de bulunan piklerin etilen oksitteki oksijenin lityum iyonu ile kompleks yapmasından dolayı zayıflamaktadır. [109] Tuzların yapıya katıldığını 1640 cm^{-1} civarında gözlenen yeni pik poliimid halkası ile lityum iyonu arasında oluşan kompleksten dolayı oluşmaktadır. [97,110].

Hazırlanan membranların termal analizler TGA ve DSC ile yapılmıştır. Poliimidler yüksek performanslı polimerler olarak kategorilendirilip yüksek sıcaklığa

karşı dayanıklı oldukları bilinmektedir. Hazırlanan poliimid fiberler modifiye edilmeden önce 600 derecelere kadar dayanıklı olup Tg değeri 215 derecedir. GO eklenmesiyle bu kararlılık 650 dereceye kadar yükselip Tg değeri de 250 dereceye yükselmiştir. Ancak GLYMO, PDMS ve lityum tuzlu karbonat çözeltiler gibi plastifiye edici malzemeler ile modifiye edildiği zaman termal kararlılığın ve Tg değerlerinin azaldığı gözlemlenmektedir. Ayrıca inorganik malzeme miktarlarının artmasıyla birlikte kül miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir. Lityum pilleri -20°C ile 60°C arasında çalışmaktadırlar. Hazırlanan elektrolitler bu dereceler arasında ısı olarak oldukça kararlıdır.[113-115]

Hazırlanan elektrolitlerin iletkenliklerini ölçmek için Galvonastatik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi metodu kullanılmıştır. Bu metot ile geniş bir frekans aralık değerlerinde impedans spektrumu elde etmek mümkündür. Tüm ölçümler oda sıcaklığında ve argon atmosferine sahip glovebox içerisinde gerçekleştirilmiştir. Trietoksisilan uçlu PDMS içeren filmlerin iletkenliklerinin(10^{-4}) PDMS içermeyen filmlerin iletkenliklerinden (10^{-5}) daha fazla olmasının sebebi PDMS'in yapısında Si – O bağlarından kaynaklanmaktadır. Lityum iyonları yapı içerisindeki oksijen köprüleri üzerinden ilerlemektedir. Buna bağlı olarak Si – O segmentleri iletkenliği arttırmaktadır. Aynı miktarda PDMS içerip kendi aralarında iletkenliklerin değişim sebebi ise kullanılan PEGMA'dır. PEGMA yapısında bulunan etilen glikol segmentlerindeki (–O – CH₂ – CH₂ –) eter köprüleridir. [116]

Elektrolitlerin 2 ve 6 V aralığında Li/Li⁺ya karşı ve paslanmaz çelik çalışma elektrotu varlığında kararlı olduğu gözlemlenmektedir. Buna dayalı olarak polimer elektrolitin kararlılığının en 6 V olduğu rahatça söylenebilmektedir. Günümüzde kullanılan Cellgard hücrelerinden (4,5 V) daha dayanıklı olduğu ve çalışılan PVdF bazlı membranlardan (4,1 – 4,5 V) daha kararlı olduğu gözlemlenmektedir.[117-120]

İletkenliği etkileyen bir diğer husus ise gözenekliliktir. Gözeneklilik düştükçe lityum iyonlarının geçişi azalmaktadır. İletkenliği en iyi olan elektrolit %10 trietoksisilan uçlu PDMS içeren Film 1 elektroliti olarak belirlenmiştir ($1,02 \times 10^{-3}$). Polimerlerde iyi denebilecek bir iletkenlik değerinin 1×10^{-3} olduğu düşünülürse iletkenliği iyi bir elektrolit elde edilmiştir. [121]

BÖLÜM V

SONUÇ VE ÖNERİLER

Kristallik, polimer elektrolitlerinin iletkenliği üstünde büyük öneme sahiptir. Kristal yapısı iyon taşınması zordur. Amorf kısımlar ise polimer zincirleri hareketlidir ve iyon taşınmasına izin vermektedir. Polimerin amorf segmentlerin arttırılması SiO_2 ve TiO_2 gibi partiküllerin eklenmesi ile sağlanabilir. Bu malzemelerin eklenmesiyle zincirler arasında oluşan etkileşim bir nebze azaltılır ve polimerin kristalin yapı alması zorlaşır. İyonik iletkenliğe etki eden bir diğer faktör ise gözenekliliktir. Gözeneklilik miktarı ne kadar fazla olursa o kadar çok lityum iyonu iletimi sağlanır. Elektroegirme ile elde edilmiş polimerlerde gözeneklilik uygulanan gerilim, iğne ile toplayıcı arası mesafe gibi bazı faktörlerden etkilenmektedir. Bu çalışmada elektroegirme işlemi ile üzerinde Sol-Gel işlemi ile eklenmiş Si – O grupları içeren poliimid nanofiberler elde edilmiştir. Daha sonra bu fiberler (- O – CH₂ – CH₂ -) gruplarınca zengin oligomerler kullanılarak UV ışığı ile sertleşen bir kaplama ile kaplanmıştır. Çapraz bağlı yapıya bağlı olarak gözeneklilik her ne kadar düşmüş olsa ise yapının içerisinde bulunan etilen oksit ve PDMS'ten kaynaklı –O- köprülerinden dolayı iletkenlik iyi bir seviyede olmuştur. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda çapraz bağlanma azaltılarak gözeneklilik arttırılacaktır. Böylece matriks içerisinde lityum iyonlarının hareket edebileceği daha çok alan yaratılacaktır. Lityum iyonlarının mobilitelerini arttırmak için düşünülen bir diğer yöntem ise polimerin sahip olduğu iç direncin düşürülmesidir.

KAYNAKÇA

1. <http://www.ercantatli.com/2011/01/25/2-bin-yillik-piller-bagdat-pilleri/>. 16,05,2016)
2. https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery#Uses 16,05,2016
3. Polimer Kimyası Mehmet Saçak 2004.
4. Y. Masaki; B. Ralph J. K.Akiya, eds. (2009). Lithium-ion batteries. Springer. doi:10.1007/978-0-387-34445-4. ISBN 978-0-387-34444-7
5. http://www.turkcebilgi.com/lityum_polimer_pil 16,05,2016
6. M. Egashira, H. Todo, N. Yoshimoto, M. Morita, Lithium ion conduction in ionic liquid-based gel polymer electrolyte Journal Of Power Sources 2008 178 729–734.
7. Melike Çuvak Lityum tuzu içeren iletken polimer elektrolitlerin iletkenliği ve termal özelliklerinin incelenmesi Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi 2004
8. Eda Zeytuni Şarj edilebilir pillerde kullanılan PVdF-HFP esaslı jel polimer elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans 2014
9. MELİKE YILDIRAN Polimer jel elektrolitlerin hazırlanması ve iyonik iletkenlik özelliklerinin incelenmesi İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans 2013
10. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/> 16,05,2016
11. B. Scrosati, F.Croce, L.Persi, A. Martinelli, R.Curini, F.Ronci;J.Phys. Chem. B103(1999) 10632
12. H.W. Rhee, B. Oh, W.I. Jung, D-W. Kim, Bull Korean Chem Soc. 2002, Vol.23, No.5 683
13. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chub, J. Sun, C. Chen Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery Journal of Power Sources Volume 208, 15 June 2012, Pages 210–224
14. Nazri, G.A. and Pistoia, G, 2009. Lithium Batteries: Science and Technology, Springer Science and Business Media, Newyork, pp. 8-11.
15. Ozawa, K. 2009. Lithium Ion Rechargeable Batteries, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 5-8.

16. Y. Nishi, Chem. Rec. 1 (2001) 406–413.
17. M. Stephan, A.; Nahm, K. S. (26 July 2006). "Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries". Polymer 47 (16): 5952–5964
18. Y. Nishi (2002). "Chapter 7: Lithium-Ion Secondary batteries with gelled polymer electrolytes". In van Schalkwijk, Walter A.; Scrosati, Bruno. Advances in Lithium-ion batteries. Kluwer Academic Publishers.
19. <http://www.lipolbattery.info/> 10,05,2016
20. M. Ishikawa, M. Kanemoto, M. Morita, Control of lithium metal anode cycleability by electrolyte temperature, J. Power. Source 81 (1999) 217.
21. K.J. Harry, D.T. Hallinan, D.Y. Parkinson, A.A. Macdowell, N.P. Balsara, Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithiummetal electrodes, Nat. Mater 13 (2014) 69.
22. G. Bieker, M. Winter, P. Bieker, Electrochemical in-situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode Phys Chem Chem Phys. 2015 Apr 14;17(14):8670-9. doi: 10.1039/c4cp05865h. Epub 2015 Mar 4.
23. Kenneth Heither Manage, Advanced Electric Vehicle Batteries http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/success/benchbatt3_23_01.pdf 10.05.2016
24. Park, M.S, 2008: Synthesis and characterization of nanostructured electrode materials for rechargeable lithium ion batteries, PhD Thesis, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, p. 25, 39, 41.
25. Limthongkul, P, 20: Phase Transformations and Microstructural Design of Lithiated Metal Anodes for Lithium-ion Rechargeable Batteries, PhD Thesis, Ceramics, Massachusetts Institute of Technology, p. 26
26. Nazri, G., A., and Pistoia, G., 2009: Lithium Batteries Science and Technology, Springer Science, p. 114. 75
27. Courtney, I.A. 1999: The Physics and Chemistry of Metal Oxide Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, PhD Thesis, Physics, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada, p. 11

28. Yoshio, M. Brodd, R. J. ve Kozawa, A. (2009). Lithium-Ion Batteries, New York, ABD, Springer
29. Ferg, E.; Gummow, R. J.; de Kock, A.; Thackeray, M. M., J. Electrochem. Soc., 1994, 141, L147.
30. Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N., J. Electrochem. Soc., 1995, 142, 1431.
(40)Jaiswal, A.; Horne, C. R.; Chang, O.; Zhang, W.; Kong, W.; Wang, E.; Chern, T.; Doeff, M. M., J. Electrochem. Soc., 2009, 156, A1041.
31. B.Scrosati Chem. Records 5(5) 2005 286
32. F. Nobili , F. Croce R. Tossici, I. Meschini , P. Realec, R. Marassi Sol-gel synthesis and electrochemical characterization of Mg-/Zr-doped LiCoO₂ cathodes for Li-ion batteries Journal of Power Sources 197 (2012) 276–284
33. H. Feia, W. Fenga, Y. Lin Facile synthesis of vanadium oxide microspheres for lithium-ion battery cathodes Solid State Sciences Volume 55, May 2016, Pages 36–41
34. C. Kam and Marca M. Doeff Electrode Materials for Lithium Ion Batteries : Kinson, Material Matters, 2012 v7, n4
35. Q. Li, J. Chen, L Fan , X. Kong Y.Lu Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond Green Energy & Environment xx (2016) 1e25http:/
36. L. Hu, Z. Zhang, K. Amine, J. Power Sources 236 (2013) 175e180.. K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303e4418
37. Balbuena, P.B., Wang, Y.X. (eds) (2004). Lithium Ion Batteries: Solid Electrolyte Interphase, Imperial College Press, London.
38. A. Chagnes and J. Swiatowska (2012). Electrolyte and Solid-Electrolyte Interphase Layer in Lithium-Ion Batteries, Lithium Ion Batteries - New Developments, Dr. Ilias Belharouak (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/31112
39. J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3881.
40. J.K. Maranas, Polyelectrolytes for batteries: current state of understanding, in: Polyelectrolytes for batteries and fuel cells, American Chemical Society, 2012,p. 1.
41. J.L. Schaefer, Y. Lu, S.S. Moganty, P. Agarwal, N. Jayaprakash,L.A. Archer, Appl. Nanosci. 2 (2011) 91e109.

42. D. Golodnitsky, E. Livshits, A. Ulus, E. Peled, Polym. Adv. Technol. 13 (2002) 683.
43. K. Xu, Chem. Rev. 114 (2014) 11503e11618
44. A.R. Polu, Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. 5 (2014) 953.
45. A.R. Polu, R. Kumar, Mater. Express 4 (2014) 79.
46. M. Egashira, H. Todo, N. Yoshimoto, M. Morita, Lithium ion conduction in ionic liquid-based gel polymer electrolyte Journal Of Power Sources 2008 178 729–734.
47. S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, M. Fagnoni, S. Protti, C. Gerbaldi, A. Spinella, Journal Of Power Sources 2010 195 559–564.
48. Ghosh, C. Wang, and P. Kofinas, Block Copolymer Solid Battery Electrolyte with High Li-Ion Transference Number Journal of The Electrochemical Society, 2010 157 (7) A846-A849
49. T.H. Cho, T. Sakai, S. Tanase, K. Kimura, Y. Kondo, T. Tarao, M. Tanaka, Electrochemical Performance of Polyacrylonitrile Nanofiber-Based Nonwoven Separator for Lithium Ion Battery Electrochemical Solid-State Letters 2007 10 A159-A162.
50. S.S. Zhang, Gelled membranes for Li and Li-ion batteries prepared by electrospinning Journal of Power Sources 2007 164 351-364.
51. P. Periasamy, K. Tatsumi, M. Shikano, T. Fujieda, Y. Saito, T. Sakai, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Deki, J. Power Sources 88 (2000) 269–273.
52. S. Passerini, J.M. Rosolen, B. Scrosati, J. Power Sources 45 (1993) 333–341.
53. J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, J. Power Sources 77 (1999) 183–197.
54. Q. Ximing J. Mian F. Lin ; Y. Shiyong Thermoset polyimide matrix resins with improved toughness and high Tg for high temperature carbon fiber composites High Performance Polymers 2011 23 (4) 281-289
55. Y. Lee, K. Kim, K. Kang, D. Shin, Organic/Inorganic Hybrid Electrolyte, Methods For Preparing The Same, And Lithium Battery Including The United States Patent, US 2014/0011095 A1, 2014
56. C.T. Yen, W.C. Chen, D.J. Liaw, H.Y. Lu. Synthesis and properties of new polyimide–silica hybrid films through both intrachain and interchain bonding. Polymer 2003 44 7079–87.

57. Mukherjee, S.P.: “ Ultrapure Glasses from Sol-Gel Processes in: Klein, L.,C., Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, Noyes Publications, U.S.A. 247-258. (1988).
58. Mukherjee, S.P.: “Sol-Gel Processes in Glass Science and Technology”;; Journal of Non-Crystalline Solids, 42, 477-488. (1980).
59. Hendrikx S, Kascholke C, Flath T, Schumann D, Gressenbuch M, Schulze F, Hacker M, Schulz-Siegmund M. Indirect rapid prototyping of sol-gel hybrid glass scaffolds for bone regeneration - Effects of organic crosslinker valence, content and molecular weight on mechanical properties. *Acta Biomater.* 2016 Apr 15;35:318-29. doi: 10.1016/j.actbio.2016.02.038. Epub 2016 Feb 27.
60. Wu, Y.P., Yuan, X.Y., Dong, C., Duan, Y.J. 2011. Lithium Ion Batteries: Practice and Applications. Chemical Industry Press, Beijing.
61. Ferry, A., Jacobsson, P., Torell, L.M. 1995. The molar conductivity behavior in polymer electrolytes at low-salt concentrations—A Raman-study of poly(propyleneglycol) complexed with LICF₃SO₃. *Electrochim. Acta.* 40: 2369–2373.
62. K., Samuel P. Voltammetric Techniques. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry (1997) Editör: Frank Settle
63. BALCI, H., 2006. Akıllı (Fonksiyonel) Tekstiller, Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyel Ape ve Performans Özellikleri. Ç.Ü. Yüksek Lisans Tezi, Adana, 251s
64. Maynard, edited by Graeme A. Hodge, Diana M. Bowman, Andrew D. (2010). "Tracing and disputing the story of nanotechnology". In Hodge, Graeme A.; Bowman, Diana M.; Maynard, Andrew D. International handbook on regulating nanotechnologies. Cheltenham, UK: Edward Elgar. p. 54.ISBN 9781849808125. Retrieved 4 August 2014
65. G; Rohrer, H. (1986). "Scanning tunneling microscopy". *IBM Journal of Research and Development* 30 (4): 355–69.
66. Adams, W Wade; Baughman, Ray H (2005). "Retrospective: Richard E. Smalley (1943-2005)". *Science* 310 (5756) (Dec 23, 2005). p. 1916.doi:10.1126/science.1122120. PMID 16373566

67. Monthioux M.; Kuznetsov, V (2006). "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" (PDF). Carbon 44 (9): 1621–1623.doi:10.1016/j.carbon.2006.03.019.
68. HUNT G. ve M. Michael. Nanotechnology: Risk, Ethics and Law, London, Earthscan, 2006.
69. Y. Menciloğlu, M. Kırca, Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi -11, Kasım 2008
70. Li D, Xia Y. "Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel", Adv. Mater. 16 (2004) 1151–1170.
71. Ondarcuhu T, Joachim C. "Drawing a single nanofibre over hundreds of microns", Europhys Lett. 42 (1998) 215–20.
72. Feng L, Li S, Li H, Zhai J, Song Y, Jiang L. "Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers", Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 1221–1223.
73. Süslü A, (2009) "Elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber ve nanotüp üretimi", Yüksek Lisans Tezi Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir (4-21)
74. Liu, GJ; Ding, JF; Qiao, LJ; Guo, A; Dymov, BP; Gleeson, JT; Hashimoto, T; Saijo, K "Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) nanofibers - Preparation, characterization, and liquid crystalline properties", CHEM-EUR J, 5(9), 1999, pp. 2740-2749
75. Çakmakçı E. "Elektrospinning Yöntemiyle Yeni Polimerik Malzemelerin Sentezi ve Karakterizasyonu" , Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 2009
76. A.G. Bailey, Electrostatic Spraying of Liquids, Wiley, New York 1988
77. P.J. Hull, J.L. hutchinson, O.V. Salata, P.J. Dobson, Adv. Mater. 1997,9,413
78. A.Formalas, US patent 1 975504,1934
79. L.Larronda, R.Manley, J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed 1981, 19,921
80. D.H. Reneker, A.L. Yarin, H.Fong, S. Koombhongse, J.Appl. Phys. 2000, 87,4531
81. U. Sharma, Q. Pham, J. Marini, X. Yan, L. Core 2012 Electrospinning Process for Manufacture of Multi-Layered Structures US8968626
82. R. Kessik, J.Fenn, G.tepper, Polymer, 2004, 45, 2981)

83. D.H Reneker, I.Chun, Nanotechnology, 1996, 7, 216
84. Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., (2006). Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. Journal of the American Ceramic Society, 89 (2), 395- 407.
85. D.H reneker, I.Chun, Nanotechnology, 1996, 7, 216 A.L Yarin, S. Koombhongse, D.H. Reneker. J. Appl. Phys. 2001.)
86. Z.M.Huang, Y-Z. Zhang, M. Kotaki, S.ramakrishna Compos. Sci. Technol. 2003, 63, 2223
87. H. Fong, I. Chun, D.H.Reneker Polymer 1999 40 4585 K.H. Lee , K. Y. Kim , H.J. Bang, Y. H. Jung, S.G. Lee, Polymer 2003 44, 4029
88. M.G. McKee, G.L. Wilkes, R.H. Colby, T.E. Long, Macromolecules 37 (2004) 1760.
89. J. N. Smith, R. C. Flagan, J.L. Beauchamp, J. Phys. Chem .A 2002, 106, 9957
90. M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M.P. Brenner Electrospinning and electrically forced jets: 2. Applications Phys Fluids, 13 (2001), pp. 2221–2236
91. Yener F, (2010) “Klasik ve iğnesiz elektrospinning yöntemleriyle elde edilen nano liflerin kıyaslanması ve bu yöntemlerdeki sistem parametrelerinin lif üzerindeki etkileri”, Yüksek Lisans Tezi 13-26.
92. J.M. Deitzel, K. Kleinmeyer, D. Harris, N.C.B Tan Polymer 2001 42 261
93. S.V Fridrikh J. H Yu, M.P. Brenner, G.C Rutledge Phys Rev Lett 2003 90 144 502
94. S. Vrieze, T. Camp, a. Nelvig, B. Hagstrom, P. Westbroek, K. Clerck, The effect of ϵ temperature and humidity on electrospinning, J. Mater. Sci. 44 (2008) 1357e1362, <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3010-6>.
95. P. Raghavan, J. Manuel, X.H. Zhao, D.S. Kim, J.H. Ahn, C. Nah, Preparation and electrochemical characterization of gel polymer electrolyte based on electro spun polyacrylonitrile nonwoven membranes for lithium batteries, Journal Of Power Sources 2011 196 6742–6749.
96. H.R. Jung, D.H. Ju, W.J. Lee, X.W. Zhang, R. Kotek, Electrospun hydrophilic fumed silica/polyacrylonitrile nanofiber-based composite electrolyte membranes, Electrochimica Acta 2009 54 3630–3637
97. P. Raghavan, X.H. Zhao, J. Manuel, G.S. Chauhan, J.H. Ahn, H.S. Ryu, H.J.

- Ahn, K.W. Kim, C. Nah, Electrochemical performance of electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based nanocomposite polymer electrolytes incorporating ceramic fillers and room temperature ionic liquid, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1347–1354
- 98.** P. Raghavan, X.H. Zhao, C. Shin, D.H. Baek, J.W. Choi, J. Manuel, M.Y. Heo, J.H. Ahn, C. Nah, Preparation and electrochemical characterization of polymer electrolytes based on electrospun poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/polyacrylonitrile blend/composite membranes for lithium batteries, *Journal Of Power Sources* 2010 195 6088–6094
- 99.** H.S. Jeong, S.C. Hong, S.Y. Lee, Effect of microporous structure on thermal shrinkage and electrochemical performance of Al_2O_3 /poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) composite separators for lithium-ion batteries, *Journal Of Membrane Science* 2010 364 177–182.
- 100.** W.W. Cui, D.Y. Tang, Z.L. Gong, Electrospun poly(vinylidene fluoride)/poly (methyl methacrylate) grafted TiO_2 composite nanofibrous membrane as polymer electrolyte for lithium-ion batteries, *Journal Of Power Sources* 2013 223 206–213.
- 101.** Der-Jang Liawa,*, Kung-Li Wangb, Ying-Chi Huangc, Kueir-Rarn Leec, Juin-Yih Lai c, Chang-Sik Had Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 907– 974
- 102.** B. OKTAY Gümüş Nanoparçacıkları içeren Antimikrobiyal Organik – İnorganik Hibrit Kaplamaların Hazırlanması ve Karakterizasyonu Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2011 Yüksek lisans Tezi
- 103.** Q. Wang, Z. Jian , W. Song, S. Zhang, L.Fan A, Facile fabrication of safe and robust polyimide fibrous membrane based on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester gel electrolytes for lithium-ion batteries *Electrochimica Acta* 149 (2014) 176–185
- 104.** G. Nikolic , S. Zlatkovic 2 , Milorad Cakic 1 , Suzana Cakic 1 , Caslav Lacnjevac 3 and Zoran Rajic Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts *Sensors* 2010, 10, 684-696; doi:10.3390/s100100684

105. C. Heo, J. Chang Polyimide nanocomposites based on functionalized graphene sheets: Morphologies, thermal properties, and electrical and thermal conductivities *Solid State Sciences* 24 (2013) 6e14
106. B. Oktay, N.K. Apohan Polydimethylsiloxane (PDMS)-based antibacterial organic-inorganic hybrid coatings *J. Coat. Technol. Res.*, 10 (6) 785–798, 2013 DOI 10.1007/s11998-013-9505-3M I
107. Shahzad, M Giorcelli, N Shahzad, S Guastella, M Castellino, P Jagdale and A Tagliaferro Study of carbon nanotubes based Polydimethylsiloxane composite films *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 439, conference 1
108. N. Gondaliya, D. Kumar K. Sharma , P. Joge1 Structural and Conductivity Studies of Poly(Ethylene Oxide)—Silver Triflate Polymer Electrolyte System *Materials Sciences and Applications*, 2011, 2, 1639-1643 doi:10.4236/msa.2011.211218 Published Online November 2011 (<http://www.SciRP.org/journal/msa>)
109. S.K. Chaurasia, R.K. Singh, S. Chandra Dielectric relaxation and conductivity studies on (PEO: LiClO₄) polymer electrolyte with added ionic liquid [BMIM][PF₆]: evidence of ion-ion interaction *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 49 (2011), pp. 291–300
110. M. H. Ugur, R. D. Toker, N. Kayaman-Apohan, A. Güngör Preparation and characterization of novel thermoset polyimide and polyimide-peo doped with LiCF₃SO₃ *EXPRESS Polymer Letters* Vol.8, No.2 (2014) 123–132 DOI:10.3144/expresspolymlett.2014.15
111. M.H. Ugur Doldurulabilir Pillerde Kullanılan Polimerik Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Uygulamaları Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2011 Yüksek lisans Tezi
112. H. Zhang, C. Liu, L. Zheng, F. Xu, W. Feng, H. Li, X. Huang, Michel Armand, Jin Nie, Zhibin Zhoua Lithiumbis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymerelectrolyte, *Electrochimica Acta* 133 (2014) 529–538
113. H. Kim, P. Periasamy, S. Moon, Electrochemical properties of the Li-ion polymer batteries with P(VdF-co-HFP)-based gel polymer electrolyte *Journal of Power Sources* Volume 141, Issue 2, 1 March 2005, Pages 293–297

114. Y Miao, G.Zhu, H. Hou, Y.Xia T. Liu Electrospun polyimide nanofiber-based nonwoven separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 226 (2013) 82e86
115. C. Gerbaldi , J. R. Nair, G. Meligrana, R. Bongiovanni, S. Bodoardo, N. Penazzi Highly ionic conducting methacrylic-based gel-polymer electrolytes by UV-curing technique Original Paper *Journal of Applied Electrochemistry* November 2009, 39:2199 First online: 10 February 2009
116. Y. Kanga, K.Cheonga, K.Noh, C. Lee, D. Seung, A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol A ethoxylate diacrylate: ionic conductivity and mechanical properties *Journal of Power Sources* 119–121 (2003) 432–437
117. Jijeesh R. Nair, C. Gerbaldi, M. Destro, R. Bongiovanni, N. Penazzi Methacrylic-based solid polymer electrolyte membranes for lithium-based batteries by a rapid UV-curing process *Reactive & Functional Polymers* 71 (2011) 409–416
118. Q. Wang, W.Song, L. Wang, Y. Song, Q. Shic, L.Fan, Electrospun polyimide-based fiber membranes as polymerelectrolytes for lithium-ion batteries *Electrochimica Acta* 132 (2014) 538–544
119. Hao Li , Yue-Ming Chen,, Xiao-Ting Ma, Jun-Li Shia, Bao-Ku Zhua,, Li-Ping Zhua Gel polymer electrolytes based on active PVDF separator for lithium ion battery.I: Preparation and property of PVDF/poly(dimethylsiloxane) blending membrane *Journal of Membrane Science* 379 (2011) 397– 402
120. Z.H. Li, H.P. Zhan, P. Zhanga, G.C. Lia, Y.P. Wu Effects of the porous structure on conductivity of nanocomposite polymer electrolyte for lithium ion batteries *Journal of Membrane Science* Volume 322, Issue 2, 15 September 2008, Pages 416–422

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında istanbulda doğdu. 2009’da Küçükçekmece Anadolu Lise’sinden , 2014 yılında Marmara Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2014 yılında Marmara Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalı Organik Kimya Bölümü’ne yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.

