

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**(2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL YAN
GRUPLAR İÇEREN POLİ(ETİLEN GLİKOL)-BORAT
ESTER POLİMER ELEKTROLİTLER**

AYSEL DEMİRCİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KIRŞEHİR 2018

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL YAN
GRUPLAR İÇEREN POLİ(ETİLEN GLİKOL)-BORAT
ESTER POLİMER ELEKTROLİTLER

AYSEL DEMİRCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Yunus KARATAŞ

KIRŞEHİR 2018

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan


Yrd. Doç. Dr. Faik GÖKALP

Üye.....


Prof. Dr. Yunus KARATAŞ

Üye.....


Yrd. Doç. Dr. Murat MISIR

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../20....

Prof. Dr. Yılmaz ALTUN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

AYSEL DEMİRCİ



(2-OKSO-1,3-DİOKSOLAN-4-İL)METİL YAN GRUPLAR İÇEREN
POLİ(ETİLEN GLİKOL)-BORAT ESTER POLİMER ELEKTROLİTLER

(Yüksek Lisans Tezi)

Aysel DEMİRCİ

Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

NİSAN 2018

ÖZET

Borik asidin bir lityum tuzu varlığında farklı zincir uzunlukların da bir diol (poli(etilen glikol)-PEG(4000, 1000, 600, 400, 200) ve halkalı karbonat içeren bir alkol (gliserol karbonat-GC) ile sentezi sonucunda yeni bir katı polimer elektrolitler (KPE) başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Hedeflenen borat ester bazlı polimer elektrolitlerde en ideal polimer elektrolit yapısının PEG600 ile hazırlanabileceği belirlenmiştir. Bunun ardına PEG600 ile farklı tuzlarla ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{NLi}$ ve LiPF_6) ve değişik tuz oranlarında (etilen oksit (EO):Lityum tuzu (Li) = 32, 24, 18, 12) polimer elektrolitler hazırlanmış ve bunların kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. En yüksek oda sıcaklığı iyon iletkenliği değeri $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ tuzu içeren polimer elektrolit ile EO:Li=24:1 tuz oranında $2,39 \times 10^{-5}$ S/cm olarak bulunmuştur. Ayrıca EO:Li=24:1 tuz oranında farklı lityum tuzları içeren polimer elektrolitlerin siklik voltomogramların da, polimer elektrolitlerin Li^+/Li referans elektrotuna karşı 5V'a kadar kararlı davrandığı bulunmuştur.

Bilim Kodu: Katı polimer elektrolit (KPE), borat esterler, iyonik iletkenlik.

Sayfa Adedi: 107

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Yunus KARATAŞ

(2-OXO-1,3-DIOXOLAN-4-YL)METHYL SIDE GROUPS CONTAINING
POLY(ETHYLENE GLYCOLE)-BORATE ESTER POLYMER ELECTROLYTES

(Master's Thesis)

Aysel DEMIRCI

Ahi Evran University, Institute of Science

APRIL 2018

ABSTRACT

New solid polymer electrolytes (SPE) were successfully prepared by reacting boric acid in the presence of a lithium salt with a diol in varying chain lengths (poly(ethylene glycol)-PEG(4000, 1000, 600, 400, 200) and an alcohol containing cyclic carbonate (glycerol carbonate–GC). Among the target borate ester based polymer electrolytes, it was found that the optimum polymer electrolyte system was prepared by PEG600. After that series of polymer electrolytes in the presence of different salts ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{NLi}$ and LiPF_6) and varying salt ratios (ethylene oxide (EO):Lithium salt (Li) = 32, 24, 18, 12) were prepared with PEG600 and their chemical and electrochemical properties were compared. The highest room temperature ionic conductivity value was found to be 2.39×10^{-5} S/cm with polymer electrolyte containing $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ salt at EO:Li=24:1 salt ratio. Furthermore, the cyclic voltammograms of the polymer electrolytes containing different lithium salts at EO:Li=24:1 salt ratio showed that they were stable up to 5V against the Li^+/Li reference electrode.

Science Code: Solid polymer electrolyte (SPE), borate esters, ionic conductivity.

Number of Pages: 107

Thesis Advisor: Prof. Dr. Yunus KARATAŞ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Yunus KARATAŞ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim sırasında benden desteklerini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım saygı değer hocam Doç. Dr. Betül KARATAŞ'a teşekkür ederim.

Deney çalışmalarım boyunca bana destek olan birlikte çalıştığım çok değerli arkadaşlarım Yunus Emre ÖZKARA, Esra EREN, Rabia DELİKUŐ, Sümeyye KÖYBAŐI ve Burak GÜNDÜZ'e teşekkür ederim.

Ölçümlerim sırasında bana yardımcı olan başta Petlas Lastik Sanayi ARGE sorumlusu Duygu HADIMLIOĞLU ve Petlas Lastik Sanayi çalışanlarına teşekkür ederim.

Eğitimim boyunca hep yanımda olan maddi-manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen bana her daim inanan aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Aysel DEMİRCİ

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLoların LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
EKLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. LİTYUM İYON PİLLER.....	1
1.2. İYON İLETKEN POLİMERLER.....	5
1.3. İYON İLETME MEKANİZMASI.....	7
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	9
2.1. KATI POLİMER ELETROLİTLER.....	9
2.2. KATI POLİMER ELETROLİT MEMBRAN.....	11

2.3. BORAT ESTER PLASTİKLEŞTİRİCİ İÇEREN KATI POLİMER ELEKTROLİTLER.....	13
--	----

3. MATERYAL VE YÖNTEM..... 15

3.1. KİMYASALLAR VE CİHAZLAR	15
------------------------------------	----

3.1.1. Kimyasal Saf Malzemeler	15
--------------------------------------	----

3.1.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)	15
--	----

3.1.3. İnfrared Spektrumları (IR)	15
---	----

3.1.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	16
---	----

3.1.5. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	16
---	----

3.1.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	16
---	----

3.2. SENTEZLENEN MALZEMELER.....	25
----------------------------------	----

3.2.1. Gliserol Karbonat Sentezi	25
--	----

3.2.2. PEG200 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi	25
---	----

3.2.3. PEG400 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi	26
---	----

3.2.4. PEG600 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi	26
---	----

3.2.5. PEG1000 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi	26
--	----

3.2.6. PEG4000 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi	27
--	----

3.2.7. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Triflat Oranı 24:1 Olan KPE Sentezi	27
3.2.8. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Triflat Oranı 18:1 Olan KPE Sentezi	27
3.2.9. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Triflat Oranı 12:1 Olan KPE Sentezi	28
3.2.10. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Bis(triflorometan sülfonimid) Oranı 32:1 olan KPE Sentezi.....	28
3.2.11. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Bis(triflorometan sülfonimid) Oranı 24:1 Olan KPE Sentezi.....	29
3.2.12. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Bis(triflorometan sülfonimid) Oranı 18:1 Olan KPE Sentezi.....	29
3.2.13. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Bis(triflorometan sülfonimid) Oranı 12:1 Olan KPE Sentezi.....	29
3.2.14. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Hekzaflorafosfat oranı 32:1 Olan KPE Sentezi	30
3.2.15. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Hekzaflorafosfat Oranı 24:1 Olan KPE Sentezi	30
3.2.16. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Hekzaflorafosfat Oranı 18:1 Olan KPE Sentezi	31
3.2.17. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Hekzaflorafosfat Oranı 12:1 Olan KPE Sentezi	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32

4.1. KATI POLİMER ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONLARI	32
4.1.1. KPE'lerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Ölçümleri	32
4.1.2. KPE'lerin Differansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri	40
4.1.3. KPE'lerin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	45
4.1.4. PEG600'lü Elektrolitlerin Siklik Voltamogram Ölçümleri	49
4.1.5. KPE'lerin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümleri.....	50
4.1.6. PEG600'lü Elektrolitlerin Pil Ölçüm Sonuçları.....	55
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	58
KAYNAKLAR.....	60
EKLER:.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	107

TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 3.1. Ortak elektrikli elementler ile empedans denklemleri ve temsili Nyquist diyagramı.	21
---	----



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

- Şekil 1.1.** Çeşitli pillerin enerji yoğunluklarının karşılaştırılması. 2
- Şekil 1.2.** (a) Lityum pil yapısının şematik kesiti, (b) lityum pilinin genel yapısı, (c) polimer esaslı pillerin genel yapısı..... 3
- Şekil 1.3.** Li pillerinin şematik gösterimi ve çalışma prensibi. (a)Şarj edilebilir Li-metal pil (Li yüzeyinde dendrit büyüme), (b) Şarj edilebilir Li-iyon pil¹. 5
- Şekil 1.4.** (a) katyon ve (b) iyon küme hareketinin, polimerin bir elektrotta segmental hareketiyle desteklenmesinin temsili. 8
- Şekil 2.1.** Poli(etilen glikol) ve borik asit anhidrit kullanılarak PEG-Borat esterlerin hazırlanması..... 10
- Şekil 2.2.** Borosilokzan polimer elektrolitlerin hazırlanması. 11
- Şekil 2.3.** PVAPGX-Y ester kopolimerlerinin hazırlanması..... 11
- Şekil 2.4.** Yaygın olarak incelenen bazı polimer matrisler. (a) çapraz bağlı poli(etilen oksit) PEO (genellikle ışınlanarak çapraz bağlanmıştır)²⁶, (b) Tipik tarak tipi polimer, MEEP (poli(bis-metoksietoksietoksi fosfazen)²⁷, (c) polieterle çapraz bağlı MEEP²⁷, (d) PEO/MEEGE (poli(etilen oksit)/poli(2-2-metoksietoksi etil glisidil eter)²⁸ ve (e) tarak tipi silokzanlar^{10k,13h,29}. 13
- Şekil 2.5.** Borat esterlerin genel sentez şeması. 14
- Şekil 3.1.** Uygulanan gerilim (U) ve sonuçlanan akım (I) için AC dalga biçimleri. 17
- Şekil 4.1.** CF₃SO₃Li tuzu içeren (EO:Li=32:1) oranında PEG'lerin FT-IR spektrumları..... 34

Şekil 4.2. Farklı oranlarda $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları.....	36
Şekil 4.3. Farklı oranlarda $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.4. Farklı oranlarda LiPF_6 tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları.....	38
Şekil 4.5. Farklı oranlarda $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu içeren $\text{PEG1000}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 4.6. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (EO:Li=32:1) tuzu ve farklı uzunluklarda PEG içeren polimer elektrolitlerin DSC termogramları.....	41
Şekil 4.7. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (EO:Li=32:1) tuzu ve farklı uzunluklarda PEG içeren polimer elektrolitlerin DSC termogramları.....	42
Şekil 4.8. Farklı oranlarda $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ polimer elektrolitlerin DSC termogramları.....	43
Şekil 4.9. Farklı oranlarda $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ polimer elektrolitlerin DSC termogramları.....	44
Şekil 4.10. Farklı oranlarda LiPF_6 tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ polimer elektrolitlerin DSC termogramları.....	45
Şekil 4.11. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (EO:Li=32:1) tuzu ve farklı uzunluklarda PEG içeren polimer elektrolitlerin TGA termogramları.....	46
Şekil 4.12. Farklı oranlarda $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ polimer elektrolitlerin TGA termogramları.....	47

Şekil 4.13. Farklı oranlarda $(CF_3SO_2)_2NLi$ tuzu içeren PEG600 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitlerin TGA termogramları.....	48
Şekil 4.14. Farklı oranlarda $LiPF_6$ tuzu içeren PEG600 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitlerin TGA termogramları.....	49
Şekil 4.15. EO:Li=24:1 oranında PEG600 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitlerin siklik voltamogramları.....	50
Şekil 4.16. Sabit oranda CF_3SO_3Li (EO:Li=32:1) tuz içeren PEG'lerin iyon iletkenlikleri.....	51
Şekil 4.17. Farklı oranda CF_3SO_3Li tuzu içeren PEG600 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitlerin iyon iletkenlikleri.....	52
Şekil 4.18. Farklı oranda $(CF_3SO_2)_2NLi$ tuzu içeren PEG600 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitlerin iyon iletkenlikleri.....	52
Şekil 4.19. Farklı oranda $LiPF_6$ tuzu içeren PEG600 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitlerin iyon iletkenlikleri.....	53
Şekil 4.20. Farklı oranda CF_3SO_3Li tuzu içeren PEG1000 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitlerin iyon iletkenlikleri.....	54
Şekil 4.21. EO:Li=24:1 oranında PEG600 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitlerin Lityum transferleri.....	55
Şekil 4.22. EO:Li=24:1 oranında $(CF_3SO_2)_2NLi$ PEG600 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitin şarj pil ölçümleri.....	56
Şekil 4.23. EO:Li=24:1 oranında $(CF_3SO_2)_2NLi$ PEG600 _{1,0} B _{1,0} GC _{1,0} polimer elektrolitin deşarj pil ölçümleri.....	57

EKLERİN LİSTESİ

Ek 1. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG200-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 65

Ek 2. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG200-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 65

Ek 3. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG200-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 66

Ek 4. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG200-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 66

Ek 5. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG400-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 67

Ek 6. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG400-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 67

Ek 7. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG400-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 68

Ek 8. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG400-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 68

Ek 9. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 69

Ek 10. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 69

Ek 11. EO:Li = 32:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 70

- Ek 12.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 70
- Ek 13.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 71
- Ek 14.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 71
- Ek 15.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 72
- Ek 16.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 72
- Ek 17.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG4000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 73
- Ek 18.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG4000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 73
- Ek 19.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG4000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 74
- Ek 20.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 75
- Ek 21.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 75
- Ek 22.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 76

- Ek 23.** EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 76
- Ek 24.** EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 77
- Ek 25.** EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 77
- Ek 26.** EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 78
- Ek 27.** EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 78
- Ek 28.** EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 79
- Ek 29.** EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 79
- Ek 30.** EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 80
- Ek 31.** EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 80
- Ek 32.** EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 81
- Ek 33.** EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 81

- Ek 34.** EO:Li = 12:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 82
- Ek 35.** EO:Li = 12:1 oranında $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 82
- Ek 36.** EO:Li = 32:1 oranında $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 83
- Ek 37.** EO:Li = 32:1 oranında $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 83
- Ek 38.** EO:Li = 32:1 oranında $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 84
- Ek 39.** EO:Li = 32:1 oranında $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 84
- Ek 40.** EO:Li = 24:1 oranında $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 85
- Ek 41.** EO:Li = 24:1 oranında $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 85
- Ek 42.** EO:Li = 24:1 oranında $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 86

Ek 43. EO:Li = 24:1 oranında(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları	86
Ek 44. EO:Li = 18:1 oranında (CF ₃ SO ₂) ₂ NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	87
Ek 45. EO:Li = 18:1 oranında (CF ₃ SO ₂) ₂ NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	87
Ek 46. EO:Li = 18:1 oranında (CF ₃ SO ₂) ₂ NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	88
Ek 47. EO:Li = 18:1 oranında(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları	88
Ek 48. EO:Li = 12:1 oranında (CF ₃ SO ₂) ₂ NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	89
Ek 49. EO:Li = 12:1 oranında (CF ₃ SO ₂) ₂ NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	89
Ek 50. EO:Li = 12:1 oranında (CF ₃ SO ₂) ₂ NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	90
Ek 51. EO:Li = 12:1 oranında(CF ₃ SO ₂) ₂ NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları	90

Ek 52. EO:Li = 32:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 91

Ek 53. EO:Li = 32:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 91

Ek 54. EO:Li = 32:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 92

Ek 55. EO:Li = 32:1 oranında(LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 92

Ek 56. EO:Li = 24:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 93

Ek 57. EO:Li = 24:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 93

Ek 58. EO:Li = 24:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 94

Ek 59. EO:Li = 24:1 oranında(LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 94

Ek 60. EO:Li = 18:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 95

Ek 61. EO:Li = 18:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 95

Ek 62. EO:Li = 18:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 96

Ek 63. EO:Li = 18:1 oranında(LiPF ₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları	96
Ek 64. EO:Li = 12:1 oranında (LiPF ₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 97	
Ek 65. EO:Li = 12:1 oranında (LiPF ₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 97	
Ek 66. EO:Li = 12:1 oranında (LiPF ₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 98	
Ek 67. EO:Li = 12:1 oranında(LiPF ₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları	98
Ek 68. EO:Li = 32:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 99	
Ek 69. EO:Li = 32:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 99	
Ek 70. EO:Li = 32:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	100
Ek 71. EO:Li = 32:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları	100
Ek 72. EO:Li = 24:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	101

Ek 73. EO:Li = 24:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	101
Ek 74. EO:Li = 24:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	102
Ek 75. EO:Li = 24:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları	102
Ek 76. EO:Li = 18:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	103
Ek 77. EO:Li = 18:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	103
Ek 78. EO:Li = 18:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	104
Ek 79. EO:Li = 18:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları	104
Ek 80. EO:Li = 12:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	105
Ek 81. EO:Li = 12:1 oranında CF ₃ SO ₃ Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları	105

Ek 82. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları 106

Ek 83. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları 106



SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Al_2O_3	Alüminyum oksit
B_2O_3	Borikasit anhidrit
$B(OH)_3$	Borikasit
CF_3SO_3Li	Lityum triflat
$(CF_3SO_2)_2NLi$	Lityum bis(triflorometan sülfonimid)
C	Kapasitör
CO_2	Karbondioksit
CNLS	Kompleks lineer olmayan en küçük kare
CPE	Sabit Faz Elementi
DEK	Dietil karbonat
DMK	Dimetil karbonat
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EDS	X-Ray Spektroskopisi
EK	Etilen karbonat
EO	Etilen oksit
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

GC	Gliserol Karbonat
IS	Empedans Spektroskopisi
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
KEA	Katı Elektrolit Ara yüzeyi
KPE	Katı Polimer Elektrolit
L	İndüktör
Li-iyon	Lityum iyon
Li-polimer	Lityum polimer
LiTrif	Lityum triflat
LiTFSI	Lityum bis(triflorometan sülfonimid)
LiPF ₆	Lityum hekzaflorafosfat
MEEP	Poli[bis(metoksietoksietoksi fosfazen)]
MEEGE	Poli(2-2-metoksietoksi etil glisidil eter)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NO _x	Nitrojen oksit
PC	Propilen Karbonat
PDE	Poli(etilen glikol) dimetakrilat
PEG	Poli (etilen glikol)

PEO	Poli(etilen oksit)
PK	Propilen Karbonat
PME	Poli(etilen glikol) monometakrilat
PPO	Poli(propilen oksit)
R	Direnç
SO _x	Sülfür dioksit-trioksit
SiO ₂	Silisyum dioksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TMS	Tetrametilsilan
THF	Tetrahidrofur
TiO ₂	Titanyum dioksit

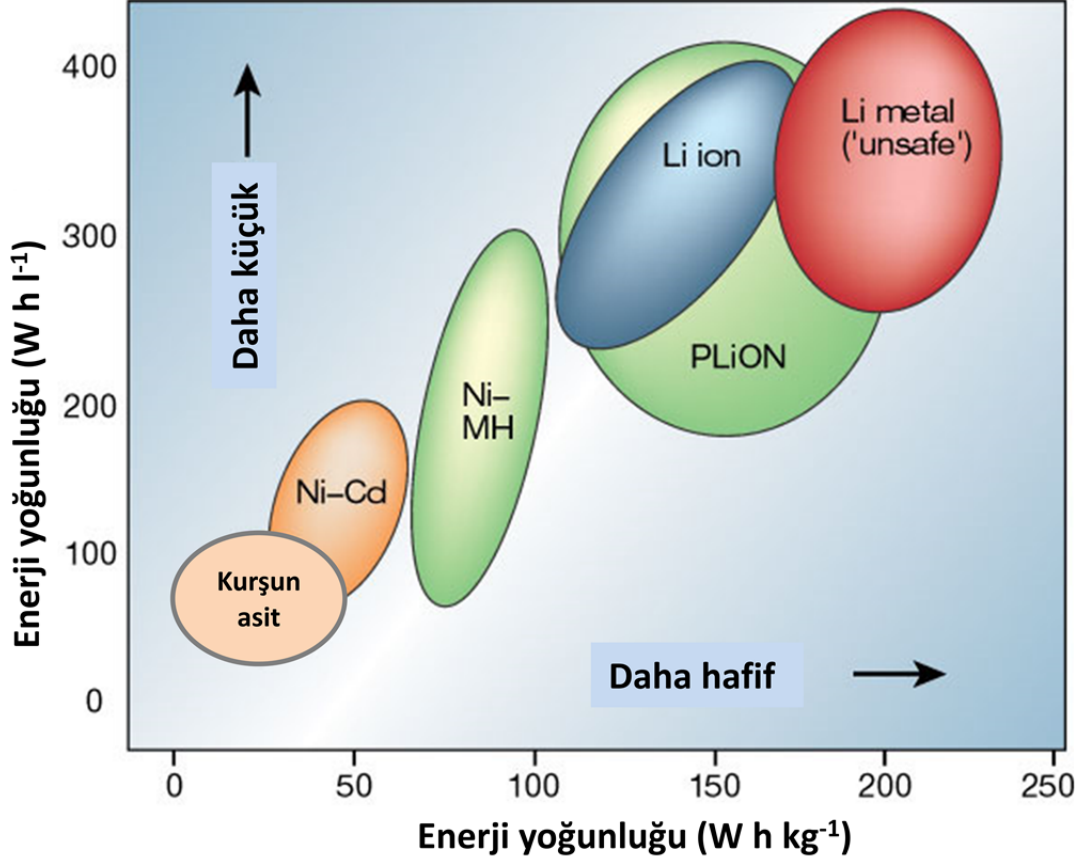
1. GİRİŞ

Enerji kaynaklarının tüketimi her ne kadar kaçınılmaz olsa da enerji üreten kaynaklar hava ve su kirliliğine neden olmaktadır. Fosil yakıtlar günümüzde dünya ekonomisi ve ekolojisine ağır hasar vermektedir ve bu hasar her geçen gün katlanarak artmaktadır. Yanma işlemi süresince karbon dioksit (CO_2), sülfür dioksit ve trioksit (SO_x), nitrojen oksit (NO_x) ve bazı diğer eser kirleticiler açığa çıkartırlar. Onbinlerce yıl kutup bölgelerinde çekilen buz çekirdeklerinden kaydedilen sıcaklık kayıtları ile küresel ısınma görülen 19. yy'daki sıcaklık kayıtları karşılaştırıldığında önemli bir sera gazı olarak düşünülen karbon dioksit bazı bölümlerde hızla artmaktadır. Modern toplumun gelişmesi ile artan enerji ihtiyacını karşılamak için gerekli olan temiz ve verimli enerji üretimi ve bu enerjinin sağlıklı bir şekilde depolanması gerekmektedir. Verimli depolama aygıtları umut vericidir, bundan dolayı yakıt hücreleri ile birleştirilmiş enerji üreten aygıtlar önemlidir. Geleneksel yanmalı motorlar ile yüksek enerji yoğunluğuna sahip şarj edilebilir pillerin bir araya getirilmesi ile geliştirilen hibrit araçlar ve tamamen şarj edilebilir piller ile enerjisini sağlayan elektrikli araçlar sadece yakıt açısından daha verimli değil aynı zamanda geleneksel içten yanmalı motorlardan da daha az kirleticidir. Ayrıca, daha etkili bir kapasite ve daha kabul edilebilir büyüklüğe sahip piller taşınabilir elektronik aletlerin (bilgisayar, cep telefonu vb.) vazgeçilmez bir parçası olarak önemini devam ettirmektedir.

1.1. LİTYUM İYON PİLLER

Taşınabilir güç uygulamaları ve gelişmiş pil sistemlerinin üretimi üzerine yapılan araştırmalar büyük bir hızla devam etmektedir. Son yıllarda elektronik cihazların küçülmesiyle taşınabilir güce olan ihtiyaç artmıştır. Öyle ki bazı durumlarda güçle çalışan cihazın ağırlık ve hacminin neredeyse yarısı kadar pil sistemleri mevcuttur. Açıkça kıyaslandığında enerji depolama hızı, elektronik endüstrisindeki gelişim hızıyla aynı tempoyu yakalayamamaktadır. Ancak son yıllarda ortaya çıkan Ni-MeH ve Li-iyon pil teknolojilerinde kimya ve mühendislik alanında muhteşem ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu hücreler iyi bilinen Ni-Cd

pilllerinin yerini çoktan almıştır. Şekil 1.1’de sık kullanılan pil sistemlerinin enerji yoğunlukları hakkında genel bilgi verilmektedir, x ve y ekseninde yüksek değerlere çıktıkça pillerin belirli miktar bir enerjiyi daha düşük ağırlıkta (x eksen) veya hacimde (y eksen) depolayabileceğini ifade etmektedir.



Şekil 1.1. Çeşitli pillerin enerji yoğunluklarının karşılaştırılması.

Li-bazlı piller, yüksek enerji yoğunluğu ve tasarım esnekliği nedeniyle günümüzde diğer pil sistemlerinden çok daha iyi performans göstermektedir ve taşınabilir pillerde dünya genelinde satışların % 63'ünü oluşturmaktadır¹.

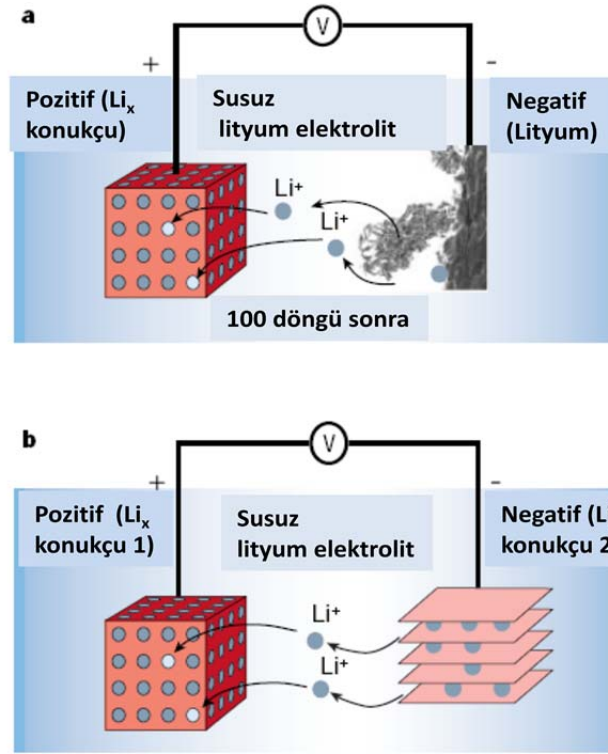
Bir pil, gereken voltajı ve kapasiteyi sağlamak için seri veya paralel bağlanan birkaç elektrokimyasal hücreden oluşur. Her hücre iki elektrot arasında iyon transferini mümkün kılan tuz içeren bir elektrolit çözeltisi ile ayrılmış bir pozitif (katot) ve bir negatif (anot) elektrottan (her ikisi de kimyasal reaksiyon kaynağı) oluşur.

Şekil 1.2. (a) Lityum pil yapısının şematik kesiti, **(b)** lityum pilinin genel yapısı, **(c)** polimer esaslı pillerin genel yapısı.

Lityum, en elektronegatif (standart hidrojen elektrotuna karşı -3,04 V) ve en hafif metal ($0,534 \text{ g/cm}^3$ ve özgül ağırlığı $\rho=0,53 \text{ g/cm}^3$) olduğu için, anot malzemesi olarak çok ilgi görmüştür. Belli katotlarla eşleştğinde bu durum ona bir negatif potansiyel vererek yüksek hücre voltajına çevirir ve sonra onu yüksek spesifik kapasitede (3,86 A h / g) bir anot yapar. Yoğun araştırma faaliyetleri, 1970'lerin başında bir seri şarj edilebilir lityum pillerinin ticarileşmesi ile sonuçlanmıştır².

Ardından iğne gibi lityum kristallerinin (“dendrite” denilen) yükleme ve boşalmasında anodun üzerinde toplandığı ve elektrolit boyunca katot tarafına doğru büyüyen bu kristallerin bir kısa devre meydana getirip, patlamaya neden olacağı anlaşılmıştır (Şekil 1.3(a)). Dendrit oluşumu, araştırmacıları hücre döngüsü sırasında anodun şiddetli etkilenmesini engellemenin yollarını aramaya yönlendirdi. Sonuç olarak, araya katkı olarak da bilinen konukçu-konuk kimyası, lityum piller için katot materyalleri uygulaması Whittingham³ tarafından başlatılmış olup Goodenough⁴ tarafından önemli ölçüde geliştirilmiştir. Bu materyallerin çoğu geçiş metal oksitleri veya kararlı örgülü kalkojenitlerdir. Bunların yüzeyi veya tünel yapıları lityum iyonu gibi konuk iyonlara difüze olabilmeleri için yol sağlarlar. Bu konsept anot olarak lityumlanmış oksitler ve sulu olmayan elektrolitlerde katot gibi diğer oksitler kullanarak Şekil 1.3(b)’de görüldüğü gibi deneysel olarak da gösterilmiştir⁵.

Bu buluş Japon araştırmacılar tarafından, karbondan oluşan materyalleri anot, araya katkı da konukçu olarak kullanılan eski bir konsepti kullanarak yapmışlardır⁶. Bu karbonlu anotların yüklü hali, lityum metalik halden daha iyoniktir bundan dolayı dendrit büyümesi olasılığını ortadan kaldırır.



Şekil 1.3. Li pillerinin şematik gösterimi ve çalışma prensibi. (a) Şarj edilebilir Li-metal pil (Li yüzeyinde dendrit büyüme), (b) Şarj edilebilir Li-iyon pil¹.

1.2. İYON İLETKEN POLİMERLER

Lityum iyon pillerinde mevcut gelişme eğilimi, tam bir plastik yapıya sahip olan pillerin üretimini sağlamak için ortak sıvı elektroliti bir lityum iyon iletken polimer elektrolit membran ile değiştirmeye odaklanmıştır. Böylelikle plastik lityum iyon piller çözücülü pillere göre daha ucuz ve daha kolay bir şekilde ölçeklendirilmesi hedeflenmektedir. Bununla beraber, serbest sıvının olmaması güvenlik açısından metalik kaplama gerektiren geleneksel pillerin aksine hafif plastik kaplarda paketlenme sağlamaktadır. Son olarak, elektrolit membranı ve bağlantılı plastikleştirilmiş elektrotlar lamine edilebildiği için plastik pil istenilen herhangi bir şekil veya boyutta üretilebilme esnekliğine sahiptir, bu da sıvı elektrolit hücrelerle elde edilmesi çok zor bir hedeftir.

Pil bileşiminde, geleneksel çözücü sistemlerinden polimer elektrolitlere geçiş yapılmak istendiğinde, polimer elektrolitlerin bir dizi zor gereksinimi de yerine getirmeleri gerekmektedir. Bu gereksinimler:

- (1) İyi mekanik özellikler (kolay pil üretimini sağlamak için)
- (2) Yüksek iyonik iletkenlik (düşük iç direnci sağlamak için)
- (3) Yüksek lityum iyonu transferi (konsantrasyon polarizasyonundan kaçınmak için)
- (4) Stabil geniş elektrokimyasal (yüksek voltaj elektrotlarıyla uyumlu olmak için)
- (5) Düşük maliyet (Pazar)
- (6) Tehlikesiz kimyasal bileşim (çevreye zarar vermemek için)

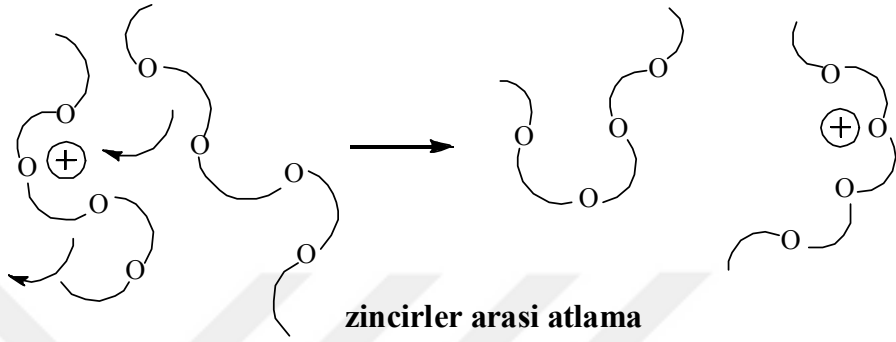
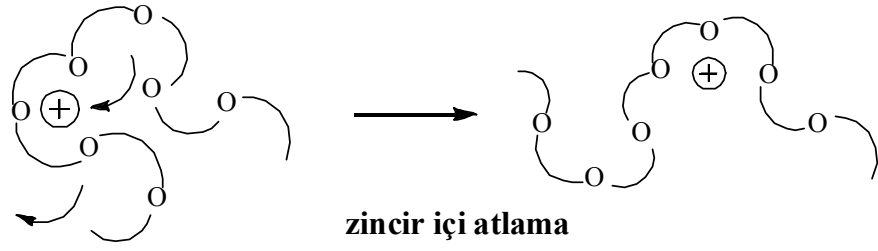
Yukarıda vurgulanan özelliklerin hepsini bir araya getirebilen elektrolitlerin tanımlanması kolay değildir. Yoğun araştırma ve geliştirme çalışmaları son yıllarda bu amaca ulaşmak için ayrılmıştır. Tarihsel olarak, pil uygulamaları için düşünülen ilk iyon iletken polimer tipi, Wright ve arkadaşları tarafından 1973'te rapor edilen yüksek molekül ağırlıklı poli(etilen oksit) (PEO) ile bir lityum tuzunun karıştırılmasıyla elde edilen sistemdi⁷. Bununla birlikte PEO yarı kristal özellik sergilemesinden dolayı, oda sıcaklığında düşük iyon iletkenliği değerine ($\sim 10^{-8}$ S.cm⁻¹) sahiptir, çünkü iyonik iletkenlik çoğunlukla polimer amorf bölgesi boyunca gerçekleşir. Bu nedenle iletkenliği arttırmak için birçok girişimde bulunulmuştur. Birleşik polimer elektrolitler oluşturmada örneğin, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ vb. nano boyutlu parçacıkların dahil edilmesi kristallenmeyi önleyebiliyordu⁸. “Jel elektrolit” olarak adlandırılan plastikleştirici bir sonuç elde etmek için küçük moleküler ağırlıklı aprotik çözücülerin ilavesi, sadece PEO için değil aynı zamanda diğer birçok polimer elektrolit sisteminin daha yüksek iletkenliğe ulaşması için yaygın olarak kullanılan başka bir yöntemdir⁹. Diğer bir yandan, çok daha iyi polimer için çok esnek omurga ile yan zincirler halinde oligoeter içeren kısa eter grupları hızlı segment hareketini nitekim hızlı difüzyonu arttırmayı garanti eder. Polifosfazenler¹⁰ ve polisiloksanlar^{11-12-9e,13} gibi inorganik polimerlere dayanan birçok yeni polimerik sistem tipi, son yıllarda polimer elektrolit olarak uygulanması için kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve sentezlenmiştir.

1.3. İYON İLETME MEKANİZMASI

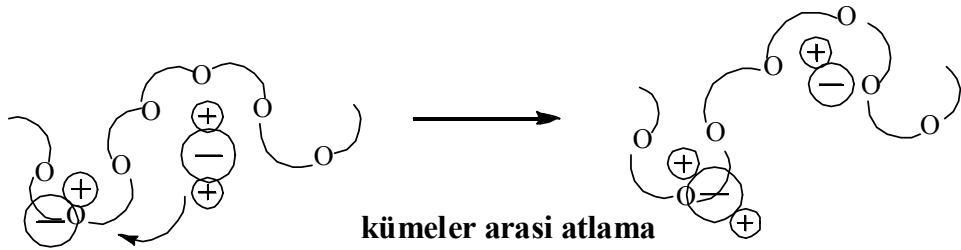
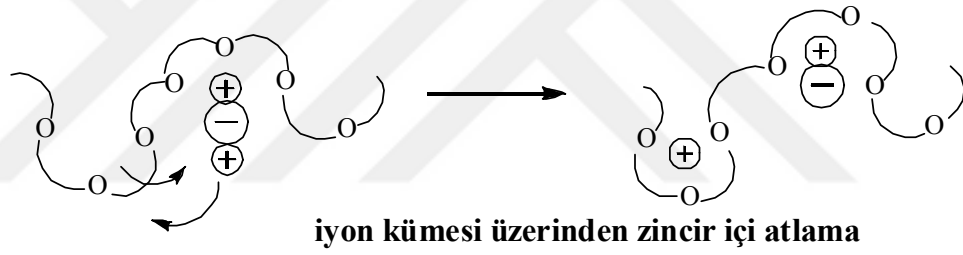
İyonları iletme yeteneği elektrolitlerin temel işlevi olup elektrotlarda depolama enerjisinin ne kadar hızlı iletilebileceğini belirler. Sıvı elektrolitlerde, iyonların taşınması iki aşamalı işlemle gerçekleştirilir:

- (1) İyonik bileşiklerin çözücü molekülleri ile çözülmesi ve ayrışması,
- (2) Çözücü ortam sayesinde bu çözünen iyonların bir elektrot veya diğerine doğru hareketi.

Çözünme sırasında örgü enerjisi, çözücü dipollerin açık iyonların (genellikle katyonlar) koordinasyonu ile telafi edilir; bu nedenle bu iyonlar her zaman belirli sayıda yönlendirilmiş çözücü moleküllerinden oluşan bir çözünme kılıfı ile hareket ederler. Teorik ve bazı deneysel sonuçlar, lityumun küçük iyonik yarıçapının, genellikle çözünme kılıfında dörtten fazla çözücü molekülüne izin vermediğini ortaya koymuştur². Polimerlerin segmental hareketi, katyonlar ve polimeri zincirler arasında kurulu gevşek bağlantıları kurup parçalayarak iyon hareketini ve polimer zincirlerinin hızlı segmental hareketiyle katyonların elden ele taşınmasını kolaylaştırır. Şekil 1.3 bu tarz bir hareketin basit bir şemasını temsil eder. (a) Bir katyonun bir çözelti kılıfından diğerine aynı veya komşu polimer zinciri içinde, zincirlerin kendi segmental hareketinden yararlanarak nasıl katyonların aktarıldığını gösteriyor. Bu model, iyon-iyon etkileşimi gibi etkileri göz önünde bulundurmadığından gerçek durumun çok fazla basitleştirilmesidir. (b)'nin ilk şeması iyon desteğinin iletim mekanizmasına nasıl katkıda bulunabileceğinin bir örneğidir. İkinci şemada gösterilen uç bir örnekte polimer zincirleri yalnızca iletim yapan bağlantı noktaları gibi davranarak iyonların (katyon ve anyon) iyon kümesinden başka bir iyon kümesine hareket etmesine yol açar. Bütün bu mekanizmalar uygulanabilir ve büyük oranda matriksteki tuz konsantrasyonuna bağlıdır.



(a)



(b)

Şekil 1.4. (a) katyon ve (b) iyon küme hareketinin, polimerin bir elektrotta segmental hareketiyle desteklenmesinin temsili.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde lityum pillerinde kullanılan elektrolitler üzerinde yapılan çalışmalar bu kısımda özetlenmiştir. Bu elektrotları üç ana başlık altında toplayabiliriz¹⁴;

Jel elektrolitler: Çok miktarda çözücü barındırır. Polimer matris çözücülerini tutucu olarak görev yapmaktadır.

Çözücülü elektrolitler: Anot ve katot arasında inert, gözenekli bir ayırıcı içerisinde sıvı organik çözücülerden ve lityum tuzundan oluşur.

Katı polimer elektrolitler: Herhangi bir uçucu çözücü içermeyen, polimer membran içerisinde çözünen, lityum tuzu için hem anot ve katot arasında ayırıcı hem de çözücü olan elektrolitlerdir.

2.1. KATI POLİMER ELEKTROLİTLER

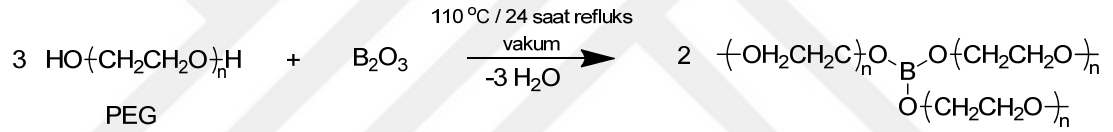
Polimer elektrolitlerin gelişimi son 30 yılda, sadece lityum pillerde değil aynı zaman da süper kondansatörler ve elektrokromik cihazlar gibi elektrokimyasal cihazlarda da uygulama bulması nedeniyle birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Bu polimer elektrolitlerin birçok avantajı vardır. Bu elektrolitlerin avantajları, sıvı elektrolitlerde bulunan elektrot yüzeyinde hiçbir dahili kısa devre yapmaması, elektrolit sızıntısı olmaması ve yanıcı olmayan reaksiyon ürünleri içermesidir¹⁵.

Polimer elektrolit 1973 yılında Fenton⁷ ve arkadaşları tarafından piyasaya sürülmesine rağmen teknolojik önemi 1980 başında takdir edilmiştir¹⁶. Polimer elektrolitlerin gelişimi ise üç farklı grupta sınıflandırılabilir: (i) kuru katı hal polimer, (ii) jel/plastikleştirilmiş polimer elektrolit sistemleri ve (iii) polimer kompozitler. Kuru katı hal polimerin ilk örneği poli(etilen oksit) (PEO) esaslı sistemler olup ortam oda sıcaklığında iyon iletkenlikleri oldukça düşüktür (10^{-8} S cm⁻¹civarında)⁷. Bu sistem herhangi bir organik sıvıya sahip olmadığından polimer konak, katı çözücü olarak kullanılır. Bununla birlikte bu kuru katı polimer elektrolitin lityum metal

elektronları ile döngü performansı tatmin edici olmadığından ve 200-300 döngü gibi düşük bir seviyede kullanılabilir¹⁷. Bu düşük performansın düşük iyon iletkenliğinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Hedeflenen borat ester içeren katı polimer elektrolit'le (KPE) ilgili yapılmış çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir:

Kato ve arkadaşları farklı uzunluklarda PEG'leri borikasit anhidritle, uygun lityum tuzuyla tepkimeye girdirerek KPE'ler hazırlamış ve iletkenlikleri üzerinde çalışmıştır¹⁸. En yüksek iletkenlik değeri PEG600 ile hazırlanan KPE için bulunmuş 30 °C'da $5,8 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. KPE'ler oldukça yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılık göstermişlerdir. Devamında yapılan çalışmada borat ester gruplarının derişimi arttıkça, lityum iyon transfer sayısının da arttığı gözlemlenmiştir¹⁹.



Şekil 2.1. Poli(etilen glikol) ve borik asit anhidrit kullanılarak PEG-Borat esterlerin hazırlanması.

Kurona ve arkadaşları farklı borosiloksan KPE'ler hazırlamışlardır. Borosiloksan KPE'lere farklı oranlarda PEO karıştırıp hazırladıkları bu KPE'lerin iletkenlikleri üzerinde çalışmışlardır²⁰. En iyi iletkenlik saf borosiloksan KPE'ler için 10^{-5} S.cm⁻¹ olarak ölçülmüştür. Lityum tuzunun anyonu ile borat ester merkezleri arasında güçlü etkileşimler olduğu belirlenmiş aynı zaman da yüksek lityum transfer sayısı elde edilmiştir.

geçiş sıcaklığı, polimer-tuz komplekslerinin kristal amorf biçimi ve lityum tuzunun örgü enerjisi gibi polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğini düzenleyen faktörlerin daha iyi anlaşılması, elektrolitlerin çok çeşitli iletkenliklere göre üretilebilmelerini sağlamıştır.

İlk iyon ileten polimer: PEO alkali metal tuzu ile çözülmüş kompleksin 1973'te Wright tarafından rapor edilmiştir⁷. Bunu 1979'da PEO-Lityum tuz kompleksli katı polimer elektrolit (KPE) membranına dayanan ilk bütün katı hal film pilinin pratik gösterimi izlemiştir²². Bununla birlikte, PEO bazlı elektrolitler, ortam sıcaklığı uygulamalarının dışında 40-100 °C aralığındaki sıcaklıklarda 10^{-8} - 10^{-4} S.cm⁻¹ arasında çok düşük iyonik iletkenlik göstermektedir^{9c,23}. PEO'nun yüksek kristallığı, polimer zinciri hareketini sınırlar ve bu oda sıcaklığında nispeten düşük bir iyonik iletkenlik ile sonuçlanır¹⁴. Düşük molekül ağırlıklı PEO'in polimerlerin yan zincirlerine aşılması, kristallığı en aza indirmek için iyi bilinen bir yöntemdir. PEO, dallanmış kopolimer^{10a,11f,24} ve çapraz bağlanmış kopolimerler²⁵ gibi çeşitli polimerlere aşılmasıdır.

Düşük molekül ağırlıklı PEO'in çapraz bağlanması, polimer kristallığının azaltılması ve mekanik mukavemetinin sağlanması açısından yararlı olmuştur. Bu doğrultuda tasarlanmış polimer yapılarının bazıları Şekil 2.4'te verilmiştir.

Borat ester içeren plastikleştiriciler son zamanlarda oldukça yaygınlaşmıştır. B-PEG'in lewis asitliği lityum tuzlarını ayrıştırarak taşıyıcı iyon derişimini arttırmaktadır. B-PEG yüksek kaynama noktasına ve düşük sıcaklıklarda bile iyi akışkanlığa sahiptir.

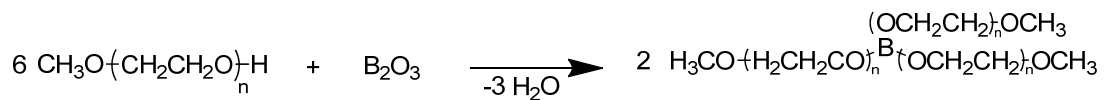
Konuyla ilgili literatür çalışmaları aşağıda özetlenmiştir:

Abraham ve arkadaşları düşük molekül ağırlıklı poli(etilen glikol) (PEG)'i plastikleştirici olarak kullanılmasını önermiştir³⁰. Bu elektrolitlerin termal kararlılık ve yüksek iyonik iletkenliği gösterdikleri bulunmuştur.

Ito ve arkadaşları plastikleştirici olarak poli(etilen glikol) (PEG) ile PEO-LiCF₃SO₃ komplekslerinde iyonik iletkenlik ölçümleri yapmışlardır³¹. İyonik iletkenliğinin PEG içeriğinin artması ile arttığını gözlemlemişlerdir. İletkenlikte artış esas olarak kristalliğin azalmasına ve sistemin hacminin arttırılmasına bağlanmıştır.

Kato ve arkadaşları, poli(etilen glikol) metakrilat türevleri kullanılarak hazırlanan polimer matris içerisine PEG600'den hazırlanmış borat esteri farklı oranlarda plastikleştirici olarak eklemişlerdir. Lityum bis-triflormetansülfonimid (LiTFSI) tuzu kullanılarak hazırlanan KPE'lerde EO:Li=1:8 olarak alınmış, en yüksek iletkenlik değeri plastikleştirici oranı 1:5 olduğunda 30 °C'ta 1,9x10⁻⁴ S.cm⁻¹ olarak bulunmuştur³².

Kato ve arkadaşları borat ester üzerindeki etilen glikol yinelenen birim sayısının 3,6 ve 12 olan farklı borat esterleri aynı matris içerisinde incelemişler. En iyi iletkenlik değeri yinelenen birim sayısı 3 olan için bulunmuştur. Oda sıcaklığında 3,3x10⁻⁴ S.cm⁻¹'den büyük bir değer olarak ölçülmüştür. Ayrıca KPE'lerin 300 °C'a kadar elektrokimyasal dayanıklılığa sahip oldukları bulunmuştur³³.



Şekil 2.5. Borat esterlerin genel sentez şeması.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. KİMYASALLAR VE CİHAZLAR

3.1.1. Kimyasal Saf Malzemeler

Aksi belirtilmedikçe ticari olarak alınan kimyasallar saflaştırılmadan kullanılmıştır. Gliserol karbonat sentezinde, gliserol (susuz, Merck), potasyum karbonat (K_2CO_3 , susuz, Merck), katyon değiştirme reçinesi (Amberlit IR 120 asit hali, Merck) kullanılmıştır. Borat ester içeren KPE'lerin sentezlerinde poli(etilen glikol) (PEG1000, Aldrich), borik asit ($B(OH)_3$, %99.5, Carlo Erba), lityum hekzaflorofosfat ($LiPF_6$, %99, Aldrich), lityum triflat (CF_3SO_3Li , LiTrif, % 99.995, Aldrich), lityum bis(triflorometan sülfonimid) ($((CF_3SO_2)_2NLi$, LiTFSI, %99.95, Aldrich) kullanılmıştır. KPE'lerin sentezinde kullanılan gliserol karbonat (GC) literatüre göre³⁴ yüksek lisans öğrencisi Yunus Emre ÖZKARA tarafından sentezlenmiştir³⁵. Sentez detayları diğer bölümde verilmiştir.

3.1.2. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker Instrument Avance Series-Spectrospin DPX-400 Ultra Shield cihazı ile içerisinde referans miktarda TMS bulunan $DMSO-d_6$ çözücüsüyle alınmıştır. 1H -NMR sinyalleri kimyasal kayma (ppm), yarıлма [singlet (s), dublet (d), dubletin dubleti (dd), triplet (t), kvartet (q), multiplet (m) ve broad (br)], yarıлма sabiti J (Hz) olarak verilmiştir.

3.1.3. İnfrared Spektrumları (IR)

İnfrared spektrumları Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR spektrometrede ATR kullanılarak $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçülüp bant genişlikleri yine cm^{-1} olarak rapor edilmiştir.

3.1.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

KPE'lerin ısıl karakterizasyonları, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanarak yapılmıştır. Camısı geçiş sıcaklıkları (T_g 'ler), TA Q20 marka cihazda alüminyum kapsül içerisinde 50 mL/dakika azot gazı altında 10 K/dakika ısıtma ve soğutma hızlarında belirlenmiştir. Bütün örnekler, oda sıcaklığından +150 °C ısıtılıp sonrasında -80 °C'a soğutulup ve son olarak tekrar +150 °C'a ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, son ısıtma termogramları rapor edilmiştir.

3.1.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu analizle KPE'lerin kütle değişimleri belirlenmiştir. Termogramlar TA Q500 cihazı kullanılarak, platin kaplarda 60 mL/dakika azot gazı altında 5 °C/dakika ısıtma hızında oda sıcaklığından 600 °C'a kadar kaydedilmiştir.

3.1.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Her sıvı ve katı kendisine bir voltaj uygulandığında akım iletebilmektedir. Sinus biçiminde bir alternatif akım olduğunda;

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t)$$

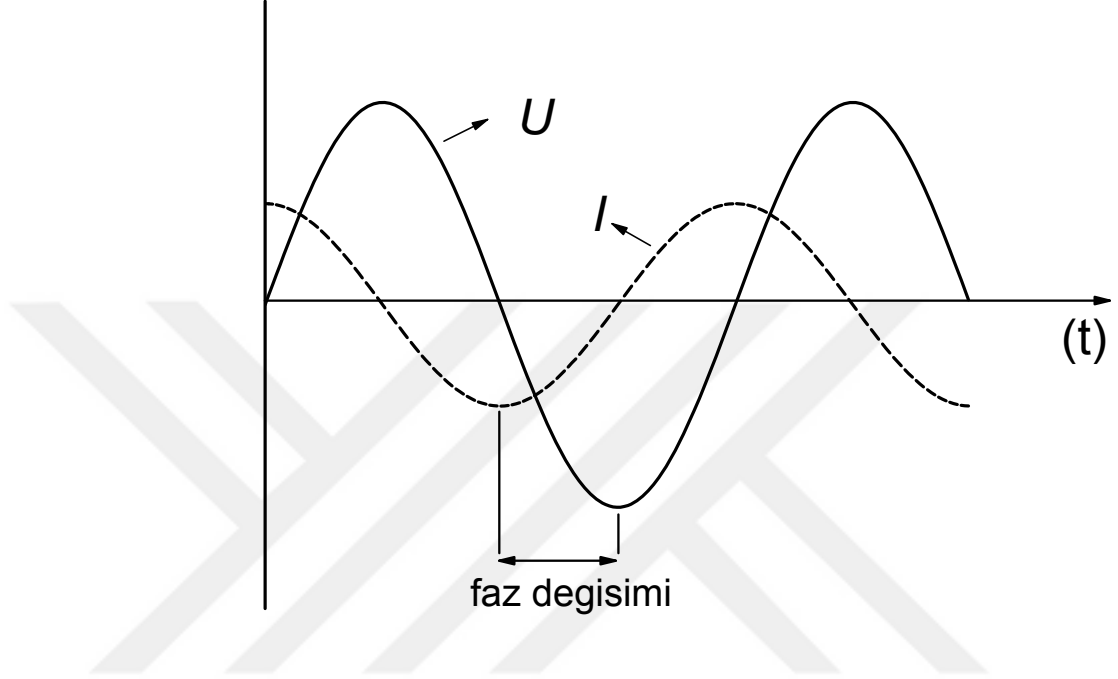
U_0 genlik, t zaman, ω radyal frekans (frekansa bağlı olarak (Hz) $\omega = 2\pi\nu$), sonuçlanan akıma karşılık tekrar ölçülür.

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi)$$

$I(t)$ akım, t zaman, $I_0(t)$ akım genliği ve φ radyan Şekil 3.1'de görüldüğü gibi faz kaymasıdır. Dalgalar sadece genlikte farklı değil zamanla da kaymıştır. Sistemin empedansını ifade etmek için Ohm yasasına benzer bir ifade kullanılabilir.

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \varphi)} = |Z| \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)}$$

Burada Z_0 mutlak empedanstır.



Şekil 3.1. Uygulanan gerilim (U) ve sonuçlanan akım (I) için AC dalga biçimleri.

Bununla birlikte, empedans genellikle kompleks fonksiyonu $Z=Z'+jZ''$ olarak ifade edilir. Euler ilişkisi kullanılarak, uygulanan voltaj ve akım tepkisi şu şekilde yazılabilir.

$$U(t) = \exp(j\omega t) \text{ ve } I(t) = \exp(j\omega t + \varphi)$$

Daha sonra empedans kompleks bir sayı olarak ifade edilir:

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = |Z|\exp(-j\varphi)$$

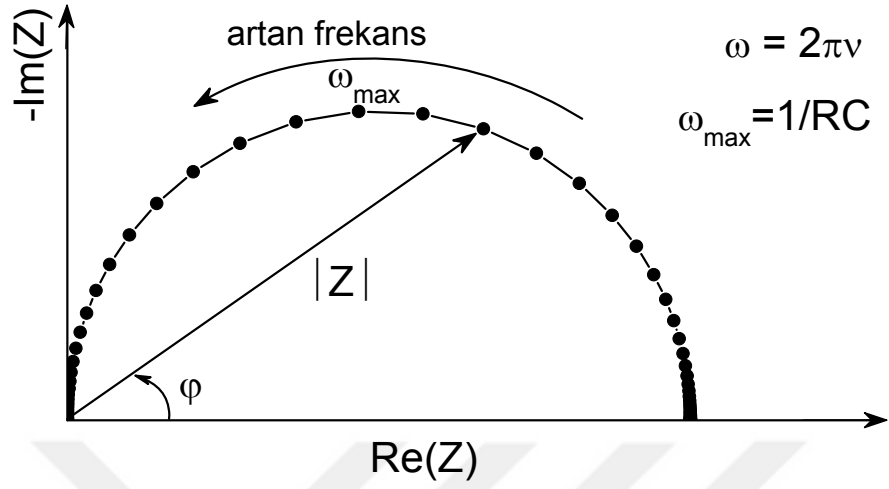
Burada $Z_0 \cos\phi$ empedansın gerçek kısmı ($\text{Re}(Z) = Z'$) ve $Z_0 \sin\phi$ sanal kısmını ($\text{Im}(Z) = (Z'')$) açıklar. Bu karmaşık miktar yalnızca faz açısı sıfır olduğunda gerçektir, yani frekansta bağımsız olarak saf halde direnç gösterir. Denklemden $|Z|$, toplam empedansın büyüklüğü veya modülüdür ve bu da aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

Faz açısı ile;

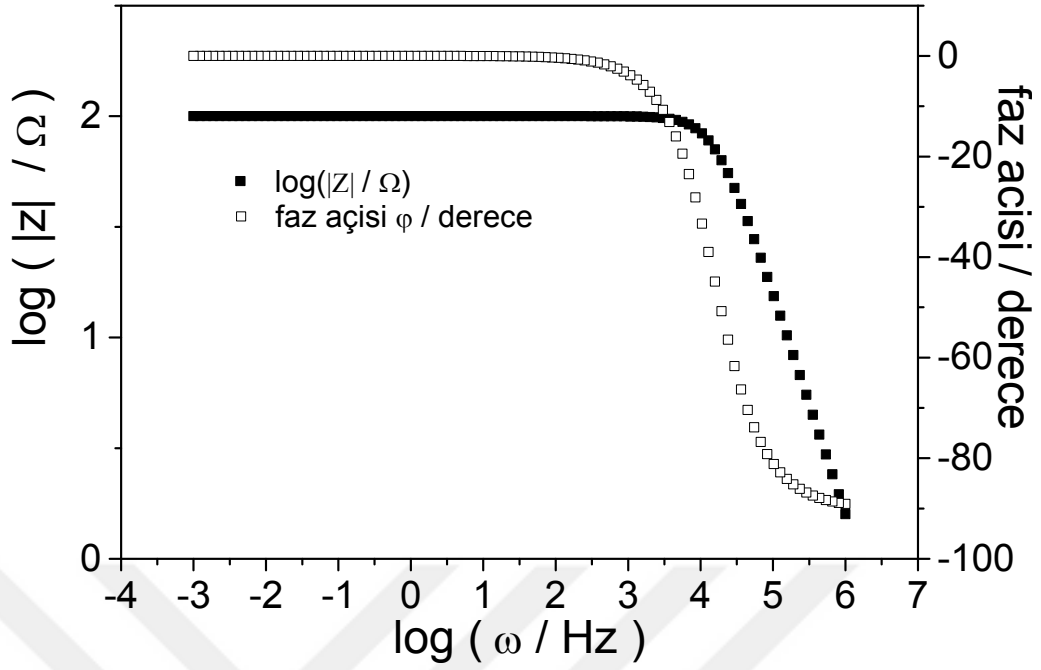
$$\phi = \tan^{-1}(Z''/Z')$$

Tipik bir empedans ölçümünün sonunda ölçülen her frekanstaki ham veriler, hem uygulanan voltajın hem de akım tepkisinin gerçek ve sanal kısımlarından oluşur. Nyquist diyagramı, bu verileri açıklamak için kullanılan en yaygın formatlardan biridir. Şekil 3.2'de her uyarılma frekansında gerçek olana (Z') karşı sanal kısım (Z'') empedansı çizilmiştir. Bu format, iki farklı deneyler arasındaki ohm direncinin etkilerini rahat karşılaştırmasına rağmen bazı dezavantajlara sahiptir. En büyük yetersizlik, frekansı açıkça görememektir; bu nedenle elektrot kapasitesi doğrudan hesaplanamaz.



Şekil 3.2. Nyquist diyagramında paralel dirence göre kapasitör.

Bir diğer veri sunum yöntemi Bode diyagramıdır. **Şekil 3.3**'te empedans, x-ekseni üzerindeki frekansta logaritma ve y-ekseninin her iki tarafındaki hem mutlak hem de faz kayması üzerine çizilir. Bode diyagramının üstünlüğü, frekansın eksenlerden biri olarak ortaya çıkması; bundan dolayı, empedans değişikliklerini logaritmik skala da geniş bir aralıkta frekansın bir fonksiyonu olarak izlemek kolaydır.


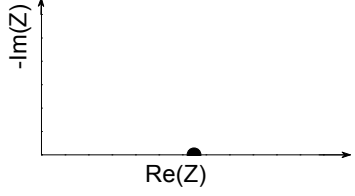

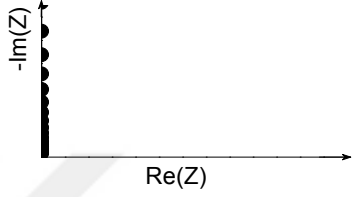

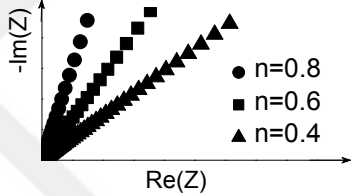



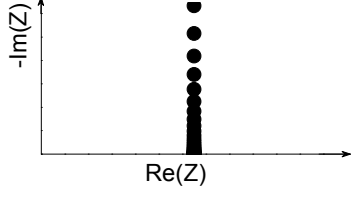
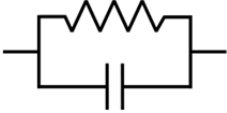
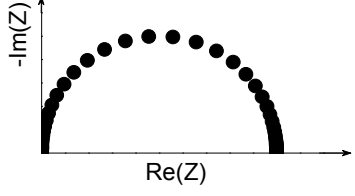


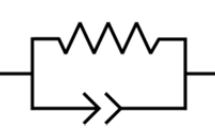
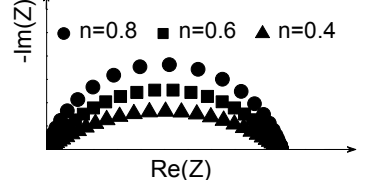
Şekil 3.3. Bode diyagramında paralel dirence göre kapasitör.

Buna ek olarak, şeklin sağ tarafında görülen faz açısı (ϕ), değeri sıfıra yaklaşırsa ohmik (saf direnç) davranışı gösterir veya faz açısı artarsa sanal bileşende belirlenebilir, eğim -1 ise saf bir kapasitif davranışa karşılık gelir.

Eşdeğer devreler, bir sistemin davranışını tekrar ettikleri anlamda önemlidir. Tablo 3.1’de Nyquist diyagramları temsil eden bu devreler, bir seri veya paralel kombinasyonlu tek formüle edilen empedans denklemleri ve devre elemanları gösterilmektedir. Bir direncin empedansı sanal bir bileşene sahip değildir. Sanal bir bileşen olmadığından, empedans frekanstan bağımsız ve faz ile voltaj bir direnç içinden geçen akımdır (Nyquist diyagramı tablosuna bakınız.). Tersine, bir kapasitörün ve bir indüktörün empedansı gerçek bir bileşene sahip değildir dolayısıyla tamamen sanaldır. Bir kapasitördeki akım, voltaja göre her zaman -90° yön değiştirir. Buna ek olarak, bir kapasitörün empedansı ile frekans arasındaki ters ilişki, onu yüksek frekanslarda bir kısa devre gibi hareket ettirir. Düşük frekanslarda (doğru akıma yaklaşıırken) bir kapasitör açık devre olarak hareket eder ve empedans sonsuza doğru eğilim gösterir. Bir indüktörün frekans davranışına zıttır. Akım uygulanan voltajla her zaman 90° ’de aynı fazdadır. Düşük frekanslar ile empedans artar ve artan frekans kısa devre yapar.

Tablo 3.1. Ortak elektrikli elementler ile empedans denklemleri ve temsili Nyquist diyagramı.

Devre elementi	Empedans denklemleri	Nyquist diyagramı
<p>Direnç (R)</p> 	$Z = R + 0j$	
<p>Kapasitör (C)</p> 	$Z = 0 - \frac{1}{\omega C} j$	
<p>Sabit faz elementi (CPE)</p> 	$Z = 0 + \frac{1}{T(j\omega)^n}$ $0 \leq n \leq 1$	
<p>İndüktör (L)</p> 	$Z = 0 + j\omega L$	
<p>R ve C seri</p> 	$Z = R - \frac{1}{\omega C} j$	
<p>R ve C paralel</p> 	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$	

<p>R ve CPE paralel</p> 	$Z = \frac{R}{1 - (-1)^n \omega^{2n} T^2 R^2} - \frac{(j\omega)^n T R^2}{1 - (-1)^n \omega^{2n} T^2 R^2}$	
---	---	---

Kapasitörler, diğer tarafından gerçek sistemlerde ideal davranmaz ve genellikle deneysel sabit faz elementi (CPE) ile ifade edilir. Matematiksel ifadesi ve farklı n değerleri için normal Nyquist diyagramları aşağıdaki tabloda verilmiştir. N parametresi 0 ile 1 arasında bir değer alabilir. N=1 olduğunda, eşitlik C=T olan ideal bir kapasitör için olduğu gibi aynı olur ve n=0 için direnç $R=1/T$ şeklinde bir ifade olur.

Gerçek sistemler yine de basit elektrikli elementlerle genellikle temsil edilemez. Bu nedenle basit kurallar ile gerçekleştirilen gerçek sistemleri temsil etmek için basit elementlerin bir kombinasyonu gereklidir. Seri olarak bulunan devre elementleri için eşdeğer empedans basitçe bireysel empedans değerlerinin vektörel toplamı ile hesaplanır.

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n$$

Kompleks gösterimde, gerçek bileşenler oluşturmak için gerçek parçalarla beraber ilave edilmeli ve sanal bileşen oluşturmak için sanal parçalarla beraber ilave edilmelidir.

$$Z_{eq} = (Z_1' + Z_2' + Z_3' + \dots + Z_n') + j(Z_1'' + Z_2'' + Z_3'' + \dots + Z_n'')$$

Nyquist diyagramı Tablo 3.1'de bir direnç ve bir kapasitörden oluşan basit bir sistemin toplam empedansı gösterilmektedir.

Paralel devre elementleri için, eşdeğer empedans aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_n}$$

Bir kere toplanan empedans verileri, yukarıda açıklanan, birbirine paralel ve seri bağlı elektrik parçaları içeren devre modelleri ile eşitliğe yerleştirilmiştir. Devre elemanlarının matematiksel değerlerini elde etmek için Kompleks Lineer Olmayan en küçük kare (CNLS) yerleştirme tekniği kullanılmıştır. Bu genellikle gerçek ve sanal parçaların veya lineer olmayan deneysel empedans verilerinin faz açısı ve büyüklüğüne uygundur. Empedans spektrumları Referans 3000 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA Sistemleri kullanılarak 10 µHz – 1 MHz frekans aralığında ölçülmüştür. Sıcaklığa bağlı empedans ölçümleri, Referans 3000 sistemine bağlı TDC4 sıcaklık kontrol ünitesiyle 20 – 100 °C aralığında gerçekleştirilmiştir.

Polimer elektrolitler, iki paslanmaz çelik arasına sıkıştırılıp modifiye edilmiş Swagelok hücre içerisinde ölçümü yapılmıştır. Polimer elektrolitler, paslanmaz çelik elektrolitler arasında bulunan 10 mm çapında ve 100 µkalınlığında teflon halkayla ayrılarak ölçülmüştür. Ölçümler ısıtma→soğutma→ısıtma→soğutma olarak dört basamakta gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan her örnekten üç farklı ölçüm yapılmıştır. Sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları, son soğutma ölçümünde elde edilen değerler kullanılarak rapor edilmiştir.

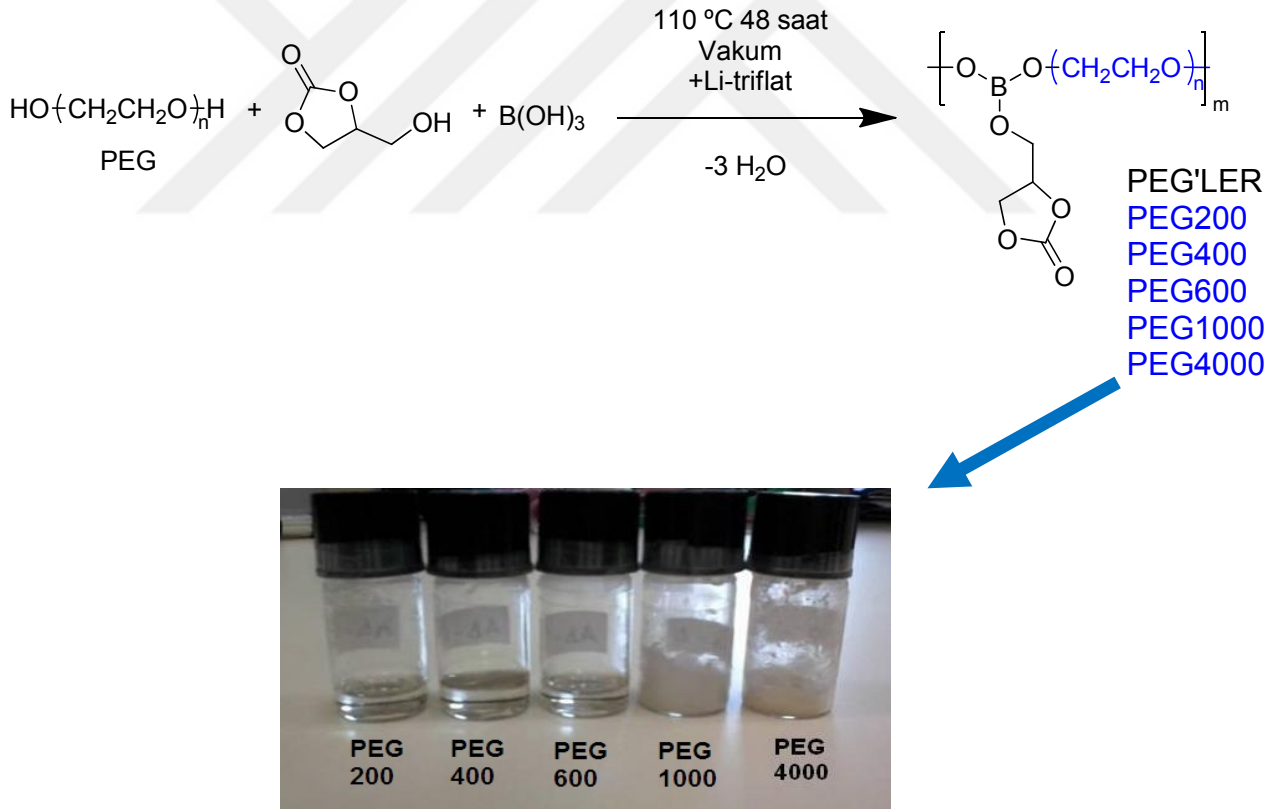
Faz açısının sıfıra yaklaştığı Bode diyagramındaki plato, bir sistemin toplu direnci olarak alındı. Bu plato genellikle orta frekans bölgesinde (10-10³Hz) gözlenmiştir. İyonik iletkenlik (σ) aşağıda belirtildiği biçimde hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{R}$$

Burada, R toplam direnç (ohm), *l* numunenin kalınlığı ve A ise numunenin yüzey alanıdır. *l/A* miktarına sabit hücre denir. Numunenin iletkenlik değerleri ve sıcaklığa bağlı empedans spektrumları ekler kısmında verilmiştir.

Sıcaklığa bağlı iletkenlik sonuçları, 20 °C ve 100 °C aralığındaki son soğutma ölçümlerinin değerleri kullanılarak elde edilmiştir. Bir sonraki bölümde verilen grafiklerde üç ölçümün ortalaması alınarak sıcaklığa bağlı iletkenlik değerlerinin grafikleri çizilmiştir. Ölçümler birbirine yakın değerde çıkmıştır, çok büyük bir fark olduğunda o ölçüm ortalamaya alınmamıştır.

Katı polimer elektrolitler, borik asidin PEG 4000 (1000,600,400,200), GC (borik asit:GC=1:1 oranında) ve belirli oranda lityum tuzundan (LiX) eklenerek bu malzemeler 3 saat sıcak yağ banyosunda karıştırıldı. Daha sonra sıcak yağ banyosunda (110 °C) 2 gün boyunca vakum altında bekletilerek polimer elektrolitlerimiz elde edilmiştir. Sentez detayları anlatım bir sonraki bölümde verilmiştir. Polimer elektrolitlerin genel sentez yöntemi aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1. Lityum tuzu içeren polimer elektrolitlerin genel sentez yöntemi ve bazı örnekleri.

3.2. SENTEZLENEN MALZEMELER

3.2.1. Gliserol Karbonat Sentezi

40,05 g gliserol (0,435 mol) ve 117,45 g dimetil karbonat (DMK, 1,305 mol) 100 mL'lik bir balon içerisinde karıştırılarak 1,8 g potasyum karbonat (K_2CO_3 , 13,05 mmol) katalizörü eşliğinde 3 saat boyunca 73-75 °C'de ısıtıldı. Bu süre sonunda tepkimeye girmemiş DMK ve açığa çıkan metanol düşük basınç altında (0,5 mmHg) 40 °C'de ortamdan uzaklaştırıldı. Bu işlem reaksiyon balonu sabit ağırlığa gelinceye kadar devam edildi. Balon içerisindeki karışım katyon değiştirme reçinesi üzerinden geçirilerek K_2CO_3 katalizörü ortamdan uzaklaştırıldı ve elde edilen ürün yine 40 °C'de vakum altında sabit tartıma ulaşıncaya kadar (en az bir gün) kurutuldu. Renksiz, sıvı gliserol karbonat %90 verimle elde edildi. 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) (ppm): 5,31 (br, 1H, OH), 4,78 (m, 1H, CH), 4,48 (dd, 1H, OCH₂), 4,29 (dd, 1H, OCH₂CH), 3,66(ddd, 1H, CH₂OH), 3,53 (ddd, 1H, CH₂OH). FT-IR (ATR): 3401 (s. OH), 2931 (CH₂), 1796 (OC(O)O), 1403 (CH₂), 1181 (CH), 1054 (OH).

3.2.2. PEG200 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi

0,232 g borik asit ($B(OH)_3$, 3,74 mmol), 0,74 g poli(etilenglikol) (PEG200, 3,74 mmol) ve 0,44 g gliserol karbonat (GC, 3,74 mmol) reaksiyon 5ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 32:1 olacak şekilde 0,075 g lityum triflat (CF_3SO_3Li , 0,4845 mmol) eklenmiştir. (PEG200 için yinelenen birim sayısı 4,13 olarak alınmıştır). Bu malzemeler sıcak yağ banyosunda (35-40 °C) 3 saat karıştırılmıştır. Homojen bir karışım olmamıştır. Çözünmeyen tuz ve borik asit vardır. Daha sonra bu karışım 110 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda vakuma takıldı. Vakuma takılan musluk aparatı kabarcıklar çıkmasından dolayı yavaş yavaş açıldı. Kabarcıklar bitince tamamen açıldı. Vakuma alındıktan yaklaşık 15-20 dakika sonra tamamen homojen oldu. Sonrasında esterleşme tepkimesinin tamamlanması ve açığa çıkan suyu tamamen ortamdan uzaklaştırmak için 2 gün vakum altında bekletildi. Daha sonra swagelok hücre içerisinde paslanmaz çelik elektrotlar arasına bir miktar polimer elektrolitten yerleştirerek sıcaklığa bağlı empedans spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirildi. Doğru sonuç elde etme adına 3

ayrı ölçüm yapıldı ve son soğuma ölçümlerinin ortalama değerleri kullanılarak iletkenlik hesaplandı.

3.2.3. PEG400 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi

0,149 g borik asit ($B(OH)_3$, 2,41 mmol), 0,96 g poli(etilenglikol) (PEG400, 2,41 mmol) ve 0,285 g gliserol karbonat (GC, 2,41 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 32:1 olacak şekilde 0,102 g lityum triflat (CF_3SO_3Li , 0,653 mmol) eklenmiştir. (PEG400 için yinelenen birim sayısı 8,68 olarak alınmıştır). Bundan sonrası Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.4. PEG600 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi

0,110 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,776 mmol), 1,065 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,776 mmol) ve 0,21 g gliserol karbonat (GC, 1,776 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 32:1 olacak şekilde 0,114 g lityum triflat (CF_3SO_3Li , 0,734 mmol) eklenmiştir (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,22 olarak alınmıştır.). Bundan sonrası Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.5. PEG1000 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi

0,072 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,163 mmol), 1,164 g poli(etilenglikol) (PEG1000, 1,163 mmol) ve 0,137 g gliserol karbonat (GC, 1,163 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 32:1 olacak şekilde 0,1266 g lityum triflat (CF_3SO_3Li , 0,8 mmol) eklenmiştir (PEG1000 için yinelenen birim sayısı 22,31 olarak alınmıştır.). Bundan sonrası Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.6. PEG4000 (Poli(etilenglikol)) Kullanılarak KPE Sentezi

0,01855 g borik asit ($B(OH)_3$, 0,3 mmol), 1,2 g poli(etilenglikol) (PEG4000, 0,3 mmol) ve 0,0355 g gliserol karbonat (GC, 0,3 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 32:1 olacak şekilde 0,132 g lityum triflat (CF_3SO_3Li , 0,3 mmol) eklenmiştir. Bundan sonrası Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.7. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Triflat Oranı 24:1 Olan KPE Sentezi

0,107 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,73 mmol), 1,039 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,73 mmol) ve 0,205 g gliserol karbonat (GC, 1,73 mmol) reaksiyon 5ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 24:1 olacak şekilde 0,1489 g lityum triflat (CF_3SO_3Li , 9,54 mmol) eklenmiştir. (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır). Bu malzemeler sıcak yağ banyosunda (30-35 °C) 3 saat karıştırılmıştır. Homojen bir karışım olmamıştır. Çözünmeyen tuz ve borik asit vardır. Daha sonra bu karışım 110 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda vakuma takıldı. Vakuma takılan musluk aparatı kabarcıklar çıkmasından dolayı yavaş yavaş açıldı. Kabarcıklar bitince tamamen açıldı. Vakuma alındıktan yaklaşık 5-10 dakika sonra tamamen homojen oldu. Sonrasında esterleşme tepkimesinin tamamlanması ve açığa çıkan suyu tamamen ortamdan uzaklaştırmak için 2 gün vakum altında bekletildi. Daha sonra swagelok hücre içerisinde paslanmaz çelik elektrotlar arasına bir miktar polimer elektrolitten yerleştirerek sıcaklığa bağlı empedans spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirildi. Doğru sonuç elde etme adına 3 ayrı ölçüm yapıldı ve son soğuma ölçümlerinin ortalama değerleri kullanılarak iletkenlik hesaplandı.

3.2.8. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Triflat Oranı 18:1 Olan KPE Sentezi

0,104 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,6768 mmol), 1,006 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,6768 mmol) ve 0,198 g gliserol karbonat (GC, 1,6768 mmol) reaksiyon

20 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 18:1 olacak şekilde 0,1922 g lityum triflat ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, 1,2319 mmol) eklenmiştir. (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır). Bundan sonrası Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.9. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Triflat Oranı 12:1 Olan KPE Sentezi

0,097 g borik asit (B(OH)_3 , 1,575 mmol), 0,945 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,575 mmol) ve 0,186 g gliserol karbonat (GC, 1,575 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 12:1 olacak şekilde 0,271 g lityum triflat ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, 1,737 mmol) eklenmiştir. (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır). Bundan sonrası Bölüm 3.2.7'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.10. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Bis(triflorometan sülfonimid) Oranı 32:1 olan KPE Sentezi

0,103 g borik asit (B(OH)_3 , 1,669 mmol), 1,001 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,669 mmol) ve 0,197 g gliserol karbonat (GC, 1,669 mmol) reaksiyon 5ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 32:1 olacak şekilde 0,1981 g lityum bis(triflorometan sülfonimid ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 0,690 mmol) eklenmiştir (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır.). Bu malzemeler sıcak yağ banyosunda (30-35 °C) 3 saat karıştırılmıştır. Homojen bir karışım olmamıştır. Çözünmeyen tuz ve borik asit vardır. Daha sonra bu karışım 110 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda vakuma takıldı. Vakuma takılan musluk aparatı kabarcıklar çıkmasından dolayı yavaş yavaş açıldı. Kabarcıklar bitince tamamen açıldı. Vakuma alındıktan yaklaşık 5-10 dakika sonra tamamen homojen oldu. Sonrasında esterleşme tepkimesinin tamamlanması ve açığa çıkan suyu tamamen ortamdaki uzaklaştırmak için 2 gün vakum altında bekletildi. Daha sonra Swagelok hücre içerisinde paslanmaz çelik elektrotlar arasına bir miktar polimer elektrolitten yerleştirilerek sıcaklığa bağlı empedans spektroskopisi ölçümleri

gerçekleştirildi. Doğru sonuç elde etme adına 3 ayrı ölçüm yapıldı ve son soğuma ölçümlerinin ortalama değerleri kullanılarak iletkenlik hesaplandı.

3.2.11. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Bis(triflorometan sülfonimid) Oranı 24:1 Olan KPE Sentezi

0,099 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,598 mmol), 0,95 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,598 mmol) ve 0,189 g gliserol karbonat (GC, 1,598 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 24:1 olacak şekilde 0,253 g lityum bis(triflorometan sülfonimid ($((CF_3SO_2)_2N)Li$, 0,881 mmol) eklenmiştir (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır.). Bundan sonrası Bölüm 3.2.10'da anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.12. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Bis(triflorometan sülfonimid) Oranı 18:1 Olan KPE Sentezi

0,094 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,513 mmol), 0,908 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,513 mmol) ve 0,179 g gliserol karbonat (GC, 1,513 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 18:1 olacak şekilde 0,319 g lityum bis(triflorometan sülfonimid ($((CF_3SO_2)_2N)Li$, 1,1125 mmol) eklenmiştir (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır.). Bundan sonrası Bölüm 3.2.10'da anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.13. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Bis(triflorometan sülfonimid) Oranı 12:1 Olan KPE Sentezi

0,085 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,368 mmol), 0,820 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,368 mmol) ve 0,162 g gliserol karbonat (GC, 1,368 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 12:1 olacak şekilde 0,433 g lityum bis(triflorometan sülfonimid ($((CF_3SO_2)_2N)Li$, 1,508 mmol) eklenmiştir (PEG600 için yinelenen birim sayısı

13,227 olarak alınmıştır.). Bundan sonrası Bölüm 3.2.10'da anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.14. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Hekzaflorafosfat oramı 32:1 Olan KPE Sentezi

0,110 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,779 mmol), 1,067 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,779 mmol) ve 0,210 g gliserol karbonat (GC, 1,779 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 32:1 olacak şekilde 0,1118 g lityum hekzaflorafosfat ($LiPF_6$, 0,735 mmol) eklenmiştir. (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır). Bu malzemeler sıcak yağ banyosunda (30-35 °C) 3 saat karıştırılmıştır. Homojen bir karışım olmamıştır. Çözünmeyen tuz ve borik asit vardır. Daha sonra bu karışım 110 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda vakuma takıldı. Vakuma takılan musluk aparatı kabarcıklar çıkmasından dolayı yavaş yavaş açıldı. Kabarcıklar bitince tamamen açıldı. Vakuma alındıktan yaklaşık 5-10 dakika sonra tamamen homojen oldu. Sonrasında esterleşme tepkimesinin tamamlanması ve açığa çıkan suyu tamamen ortamdaki uzaklaştırmak için 2 gün vakum altında bekletildi. Daha sonra swagelok hücre içerisinde paslanmaz çelik elektrotlar arasına bir miktar polimer elektrolitten yerleştirilerek sıcaklığa bağlı empedans spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirildi. Doğru sonuç elde etme adına 3 ayrı ölçüm yapıldı ve son soğuma ölçümlerinin ortalama değerleri kullanılarak iletkenlik hesaplandı.

3.2.15. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Hekzaflorafosfat Oranı 24:1 Olan KPE Sentezi

0,107 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,736 mmol), 1,04 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,736 mmol) ve 0,205 g gliserol karbonat (GC, 1,736 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 24:1 olacak şekilde 0,145 g lityum hekzaflorafosfat ($LiPF_6$, 0,957 mmol) eklenmiştir (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır.). Bundan sonrası Bölüm 3.2.14'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.16. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Hekzaflorafosfat Oranı 18:1 Olan KPE Sentezi

0,104 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,682 mmol), 1,009 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,682 mmol) ve 0,119 g gliserol karbonat (GC, 1,682 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 18:1 olacak şekilde 0,187 g lityum hekzaflorafosfat ($LiPF_6$, 1,236 mmol) eklenmiştir (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır.). Bundan sonrası Bölüm 3.2.14'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

3.2.17. PEG600 Kullanılarak Etilen Oksit:Lityum Hekzaflorafosfat Oranı 12:1 Olan KPE Sentezi

0,098 g borik asit ($B(OH)_3$, 1,583 mmol), 0,950 g poli(etilenglikol) (PEG600, 1,583 mmol) ve 0,187 g gliserol karbonat (GC, 1,583 mmol) reaksiyon 5 ml'lik kapaklı bir şişe içerisinde karıştırılmış ve bu karışıma etilen oksit:lityum (EO:Li) oranı 12:1 olacak şekilde 0,265 g lityum hekzaflorafosfat ($LiPF_6$, 1,745mmol) eklenmiştir (PEG600 için yinelenen birim sayısı 13,227 olarak alınmıştır.). Bundan sonrası Bölüm 3.2.14'de anlatıldığı gibi yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. KATI POLİMER ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONLARI

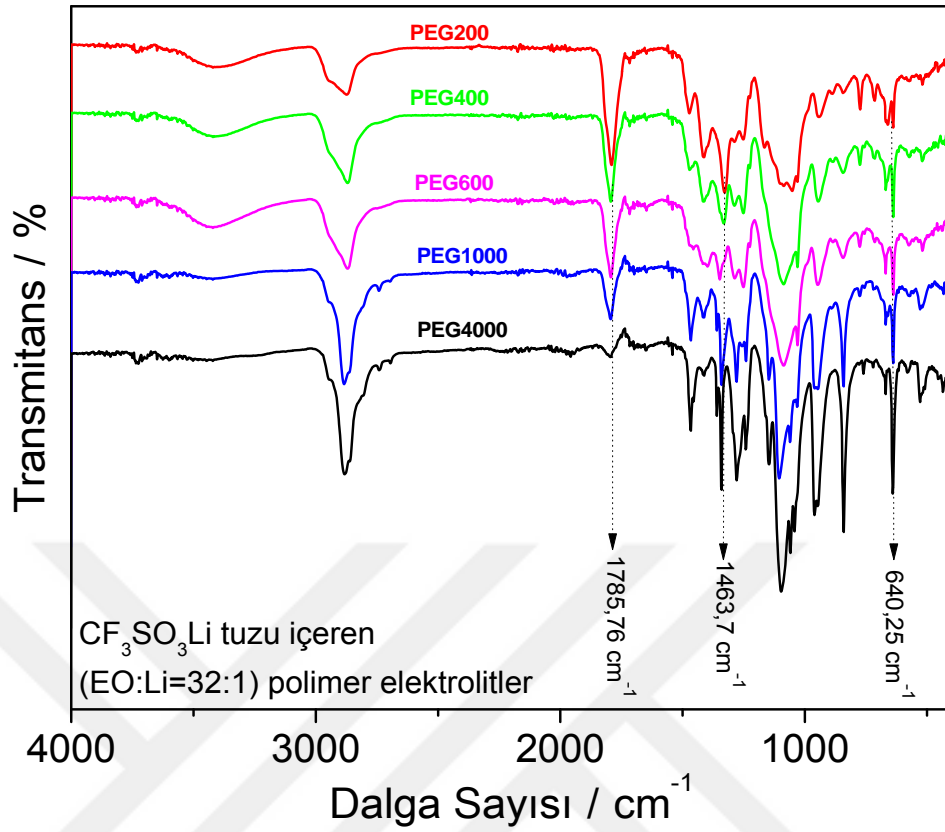
Katı polimer elektrolitlerin hazırlanması esnasında iki fonksiyonel grup içeren PEG ile üç fonksiyonel grup içeren borik asit stokiyometrik oranı 1:1 olarak seçilmiştir, bu şekilde istatistiksel olarak her bor merkezinden bir tanesinin PEG ile tamamen tepkime vermesi ve malzemenin doğrusal bağlanması diğer bor merkezine de GC gruplarının bağlanması hedeflenmiştir (Şekil 3.4'e bakınız). İlk olarak farklı uzunluktaki PEG'lerle (PEG4000, PEG1000, PEG600, PEG400 ve PEG200) sabit oranda lityum triflat tuzu içeren KPE'ler hazırlanmış ve iyon iletkenlikleri optimize edilmiştir. En iyi iyon iletkenlik değeri PEG600 olarak ölçülmüştür. Elde edilen KPE'ler, bundan sonra PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} olarak ifade edilecektir, burada alt indisler KPE sentezinde kullanılan malzemelerin stokiyometrik oranlarını vermektedir. Bu şekilde farklı oranlarda lityum tuzları (CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi) ve LiPF₆) içeren yeni KPE'ler hazırlanmış ve KPE'lerin temel kimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

4.1.1. KPE'lerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Ölçümleri

Hazırlanan KPE Şekil 3.4'de görüldüğü gibidir. Polimer elektrolit açık havada neme maruz kaldığında esterleşme tepkimesi geriye dönebilmekte ve yapısı bozulmaktadır.

Lityum triflat (CF₃SO₃Li) tuzu içeren (EO:Li=32:1) oranında farklı uzunlukta polimerlerin (PEGX_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}) PEG4000, PEG1000, PEG600, PEG400, PEG200 FT-IR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Burada polimer elektrolit içerisindeki lityum tanecik miktarı etilen oksit (EO) yinelenen birimlerine oran olarak verilmiştir (EO:Li).

Şekil 4.1’de gösterildiği gibi, polimer elektrolitlerin sentezleri esnasında borik asit ile diğer alkol türevleri arasında esterleşme tepkimesi sonucunda ortaya çıkan su uzaklaştırılmakta ve borat ester (B-O-C) grupları oluşmaktadır. Tepkime takibi kaybolan alkol ve borik asit grupları ve yeni oluşan borat ester gruplarının incelenmesiyle yapılmıştır. Başlangıç malzemesi olan borik aside ait 1410 cm^{-1} civarında gelmesi beklenen B-O güçlü asimetric gerilme titreşimleri neredeyse kaybolmuş bunun yerine 1463 cm^{-1} ’de yeni oluşan B-O-C gruplarından kaynaklanan B-O asimetric gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, karbonat grubuna ait sinyalin 1785 cm^{-1} ’de gözlemlenmesi, sentez aşamasında GC yapısının korunduğuna da işaret etmektedir³⁴. FT-IR spektrum ölçümleri ayrıca hazırlanan KPE’lerin polimer matrisi C ve tuz arasındaki etkileşimler hakkında da fikir verebilmektedir. Normalde 640 cm^{-1} ’de gelmesi gereken sinyalin kayması, tuzun polimer matrisiyle etkileştiğine işaret etmektedir. KPE içerisinde lityum tuzunun etkileşeceği iki ana bölge bulunmaktadır. Bunlardan birisi borat ester Lewis asit merkezleri, diğeri ise etilen oksit (EO) gruplarıdır. Genelde C-O-C gruplarından kaynaklanan 1160 cm^{-1} ’de gözlemlenen güçlü asimetric ve 1030 cm^{-1} ’de görünen güçlü simetric gerilme titreşimlerinin tuz oranıyla kayması, tuz ile olan etkileşimlerinin göstergesi olarak kabul edilmektedir.

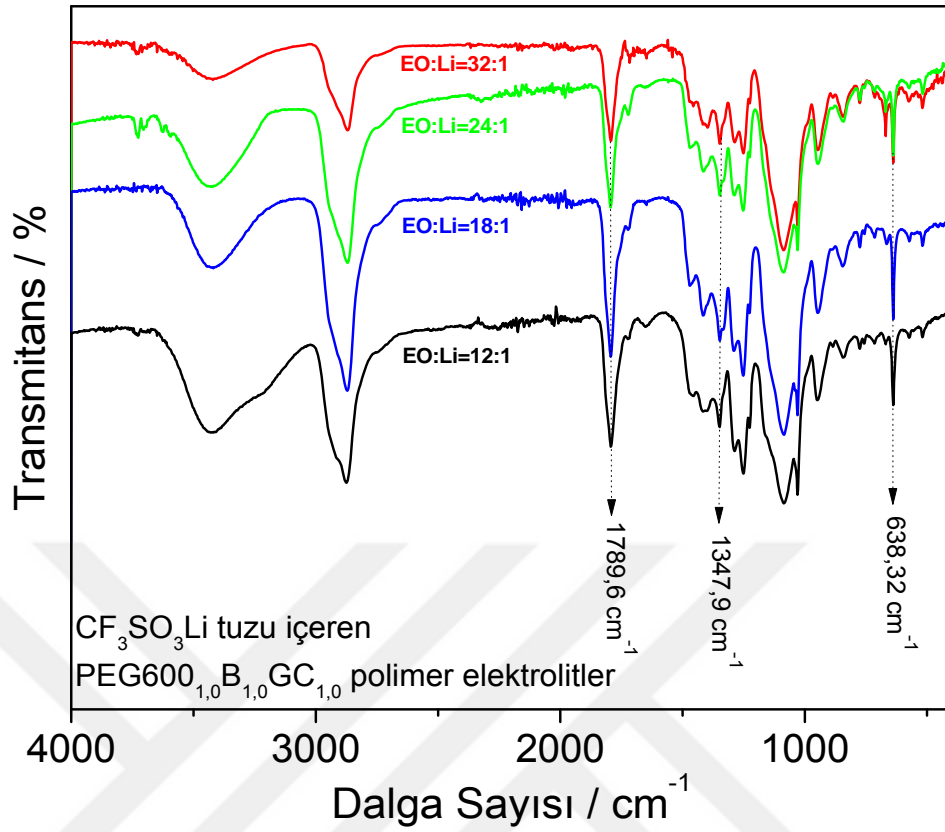


Şekil 4.1. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu içeren (EO:Li=32:1) oranında PEG'lerin FT-IR spektrumları.

Farklı oranlarda Lityum triflat ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir. EO:Li oranı 32, 24, 18 ve 12 olacak şekilde dört farklı KPE hazırlanmış ve FT-IR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2'de gösterildiği üzere, elektrolitlerin sentezleri esnasında borik asit ile diğer alkol türevleri arasında esterleşme tepkimesi sonucunda ortaya çıkan su uzaklaştırılmakta ve borat ester (B-O-C) grupları oluşmaktadır. Tepkime takibi kaybolan alkol ve borik asit grupları ve yeni oluşan borat ester gruplarının incelenmesiyle yapılmıştır. Öncelikle elektrolitlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ arasında kuvvetli olarak görülmesi gereken PEG600 ve GC'ye ait -OH gruplarının titreşimleri görülmemektedir, bunun yerine çok zayıf olarak görünen sinyalin, istatistiksel olarak çok az miktarda polimer üzerinde kalması gereken -OH gruplarına ait olacağı düşünülebilir. Buna ilaveten başlangıç malzemesi olan borik aside ait 1410 cm^{-1} civarında gelmesi beklenen B-O güçlü asimetric

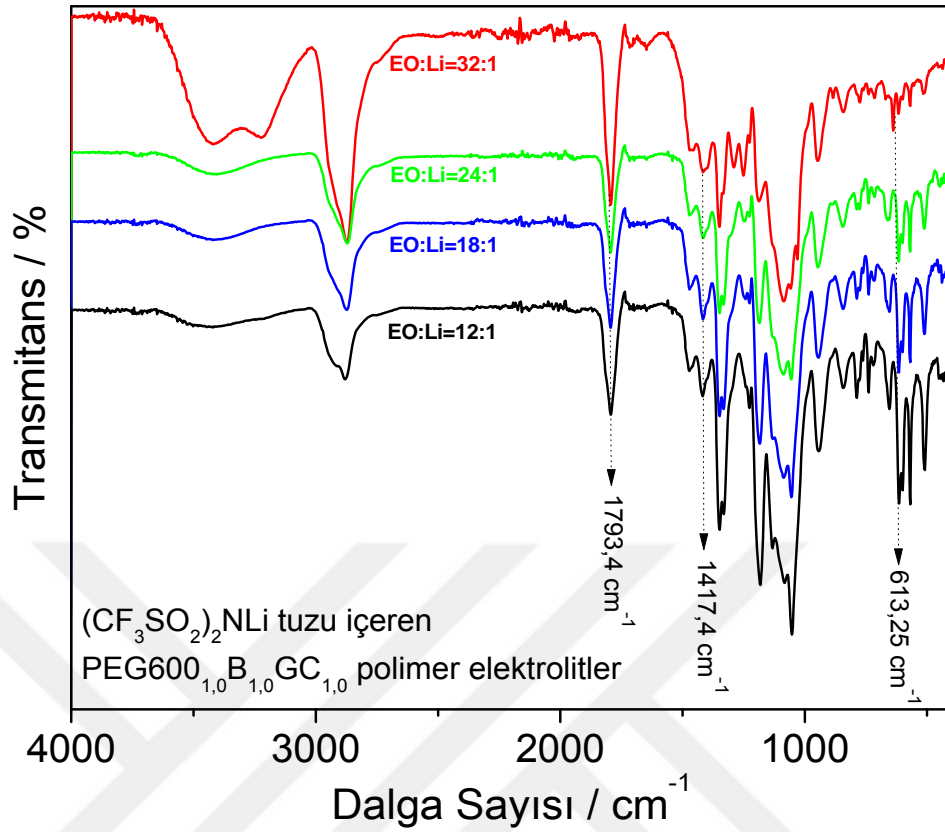
gerilme titreşimleri neredeyse kaybolmuş bunun yerine 1347 cm^{-1} 'de yeni oluşan B-O-C gruplarından kaynaklanan B-O asimetric gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, karbonat grubuna ait sinyalin 1789,6 cm^{-1} 'de gözlemlenmesi, sentez aşamasında GC yapısının korunduğuna da işaret etmektedir³⁴.

FT-IR spektrum ölçümleri ayrıca hazırlanan KPE'lerin polimer matris ve tuz arasındaki etkileşimler hakkında da fikir verebilmektedir. Öncelikle $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzunun 638 cm^{-1} 'deki titreşim frekansındaki sinyal artan tuz oranına göre beklendiği üzere şiddetlenmiştir. Ayrıca normalde 626 cm^{-1} 'de gelmesi gereken sinyalin kayması, tuzun polimer matrisiyle etkileştiğine işaret etmektedir. KPE'lerin içerisinde lityum tuzunun etkileşeceği iki ana bölge bulunmaktadır. Bunlardan birisi borat ester Lewis asit merkezleri, diğeri ise etilen oksit (EO) gruplarıdır. Genelde C-O-C gruplarından kaynaklanan 1160 cm^{-1} 'de gözlemlenen güçlü asimetric ve 1030 cm^{-1} 'de görünen güçlü simetric gerilme titreşimlerinin tuz oranıyla kayması, tuz ile olan etkileşimlerinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. Her ne kadar 1080 cm^{-1} civarında görünen kümülatif sinyal tuz oranı arttıkça daha düşük frekanslara doğru kayma gösteriyor olsa da, bu sinyal bölgesinde $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzunun da aktif olması dolayısıyla sağlıklı bir yorum yapılamamaktadır. Fakat EO:Li=32:1 oranında 1344 cm^{-1} 'de görünen borat ester Lewis asit merkezinin tuz oranı arttıkça EO:Li=8:1 oranında 1347 cm^{-1} 'e kadar kayması tuzun Lewis asit merkeziyle etkileştiğini göstermektedir. Fakat arada çok fark olmaması etkileşimin çok kuvvetli olmadığını göstermektedir. Bu sert tuz anyonlarının boron gibi sert bir merkezle daha fazla etkileşmesi gerektiği bilgisiyle de örtüşmektedir¹⁴.



Şekil 4.2. Farklı oranlarda $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları.

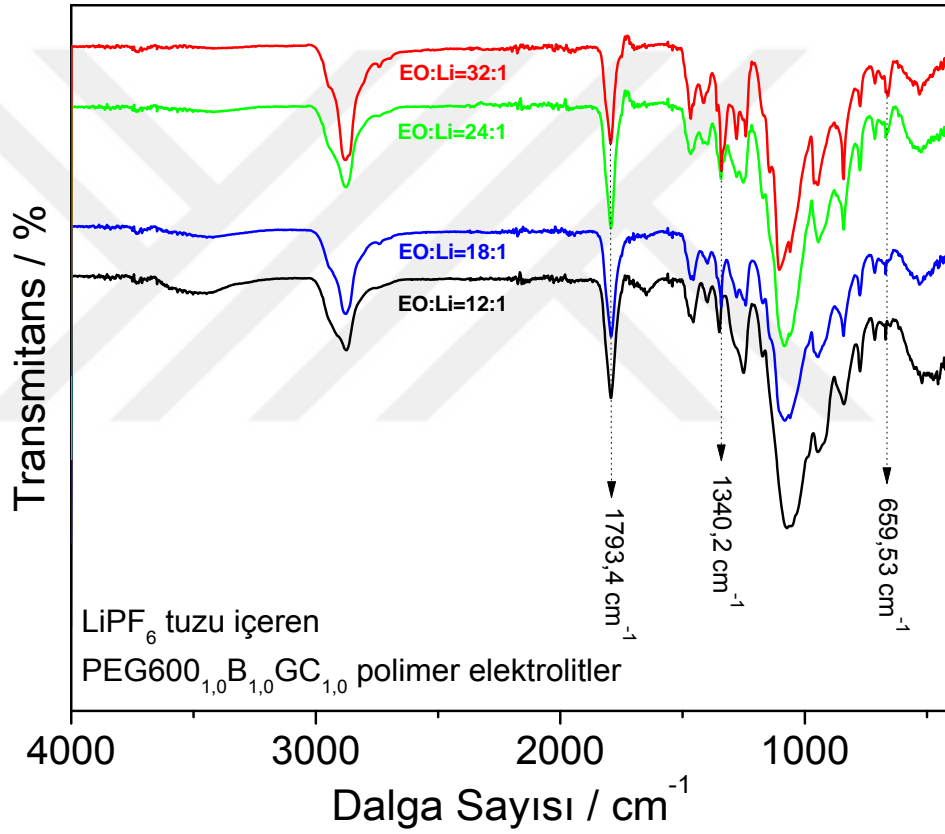
Farklı oranlarda lityum bis(triflorometan sülfonimid)(CF_3SO_2)₂NLi tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.3’de verilmiştir. EO:Li oranı 32, 24, 18 ve 12 olacak şekilde dört farklı KPE hazırlanmış ve FT-IR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ içeren yukarıdaki FT-IR ölçümleri üzerinde malzemenin sentezi ile ilgili yapılmış olan yorumlar burada da geçerlidir. 1793 cm^{-1} ’deki halkalı karbonat yapısına ait sinyal yine görülmektedir. (CF_3SO_2)₂NLi tuzunun polimer matrisi ile yapmış olduğu etkileşimler $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzunun yapmış olduğu etkileşimlere benzerlik göstermektedir. Her iki tuzun da anyonlarının yumuşak olması nedeniyle bu benzerlik beklenen bir durumdur¹⁴. EO:Li=32:1 oranında 1413 cm^{-1} ’de görünen borat ester Lewis asit merkezinin tuz oranı arttıkça EO:Li=8:1 oranında 1421 cm^{-1} ’e kadar kayması tuzun Lewis asit merkeziyle etkileştiğini göstermektedir. Bu sert tuz anyonlarının boron gibi sert bir merkezle daha fazla etkileşmesi gerektiği bilgisiyle de örtüşmektedir¹⁴.



Şekil 4.3. Farklı oranlarda $(CF_3SO_2)_2NLi$ tuzu içeren $PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları.

Farklı oranlarda Lityum hekzaflorofosfat ($LiPF_6$) tuzu içeren $PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.4’de verilmiştir. EO:Li oranı 32, 24, 18 ve 12 olacak şekilde dört farklı KPE hazırlanmış ve FT-IR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. CF_3SO_3Li içeren yukarıdaki FT-IR ölçümleri üzerinde malzemenin sentezi ile ilgili yapılmış olan yorumlar burada da geçerlidir. 1793 cm^{-1} ’deki halkalı karbonat yapısına ait sinyal yine görülmektedir. Öncelikle $LiPF_6$ tuzunun 659 cm^{-1} ’deki titreşim frekansındaki sinyal artan tuz oranına göre beklendiği üzere şiddetlenmiştir. Ayrıca normalde 626 cm^{-1} ’de gelmesi gereken sinyalin kayması, tuzun polimer matrisiyle etkileştiğine işaret etmektedir. KPE’lerin içerisinde lityum tuzunun etkileşeceği iki ana bölge bulunmaktadır. Bunlardan birisi borat ester Lewis asit merkezleri, diğeri ise etilen oksit (EO) gruplarıdır. Genelde C-O-C gruplarından kaynaklanan 1106 cm^{-1} ’de gözlemlenen güçlü asimetrik ve 1070 cm^{-1} ’de görünen güçlü simetrik gerilme titreşimlerinin tuz oranıyla kayması, tuz ile

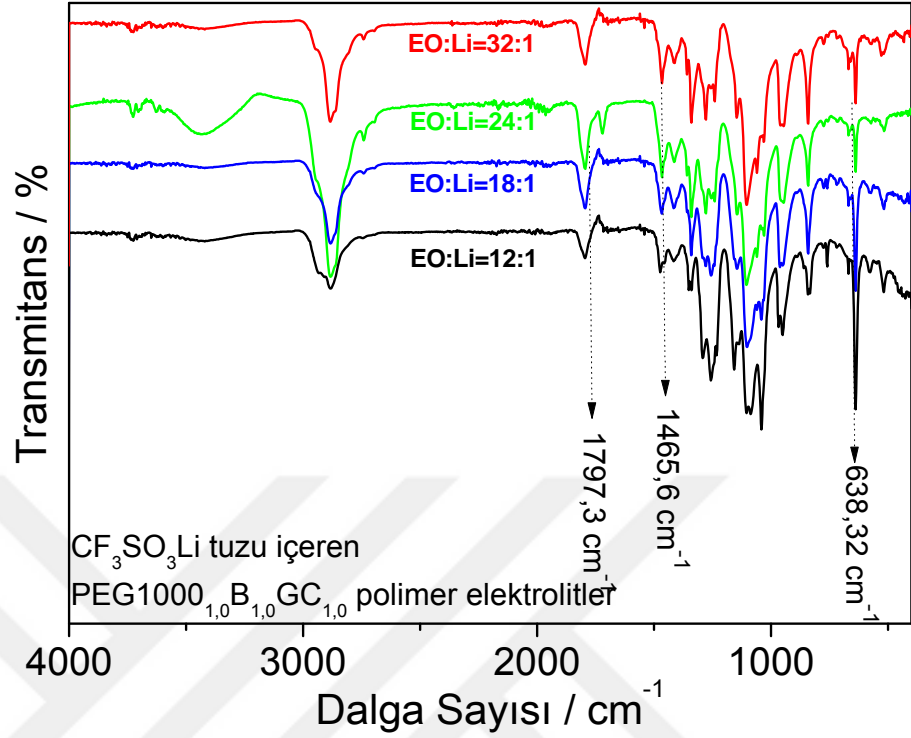
olan etkileşimlerinin göstergesi olarak kabul edilmektedir. EO:Li=32:1 oranında 1338 cm^{-1} 'de görünen borat ester Lewis asit merkezinin tuz oranı arttıkça EO:Li=8:1 oranında 1351 cm^{-1} 'e kadar kayması tuzun Lewis asit merkeziyle etkileştiğini göstermektedir. Bu tuzun (LiPF_6) diğer iki tuza ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ - $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$) göre daha iyi etkileştiği görülmektedir. Bu sert tuz anyonlarının boron gibi sert bir merkezle daha fazla etkileşmesi gerektiği bilgisiyle de örtüşmektedir¹⁴.



Şekil 4.4. Farklı oranlarda LiPF_6 tuzu içeren PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} elektrolitlerin FT-IR spektrumları.

Sonuç olarak FT-IR spektrumları incelendiğinde hedeflenen elektrolitlerin başarılı bir şekilde sentezlendikleri, eklenen farklı tuzlarla etkileşerek homojen bir dağılım sağladıkları söylenebilir.

Farklı oranlarda Lityum triflat ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) tuzu içeren $\text{PEG1000}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.5’de verilmiştir. EO:Li oranı 32, 24, 18 ve 12 olacak şekilde dört farklı KPE hazırlanmış ve FT-IR ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elektrolitlerin sentezleri esnasında borik asit ile diğer alkol türevleri arasında esterleşme tepkimesi sonucunda ortaya çıkan su uzaklaştırılmakta ve borat ester (B-O-C) grupları oluşmaktadır. Tepkime takibi kaybolan alkol ve borik asit grupları ve yeni oluşan borat ester gruplarının incelenmesiyle yapılmıştır. Öncelikle elektrolitlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ arasında kuvvetli olarak görülmesi gereken PEG1000 ve GC’ye ait -OH gruplarının titreşimleri görülmemektedir, bunun yerine çok zayıf olarak görünen sinyalin, istatistiksel olarak çok az miktarda polimer üzerinde kalması gereken -OH gruplarına ait olacağı düşünülebilir. Buna ilaveten başlangıç malzemesi olan borik aside ait 1410 cm^{-1} civarında gelmesi beklenen B-O güçlü asimetrik gerilme titreşimleri neredeyse kaybolmuş bunun yerine 1465 cm^{-1} ’de yeni oluşan B-O-C gruplarından kaynaklanan B-O asimetrik gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, karbonat grubuna ait sinyalin 1797 cm^{-1} ’de gözlemlenmesi, sentez aşamasında GC yapısının korunduğuna da işaret etmektedir³⁴.

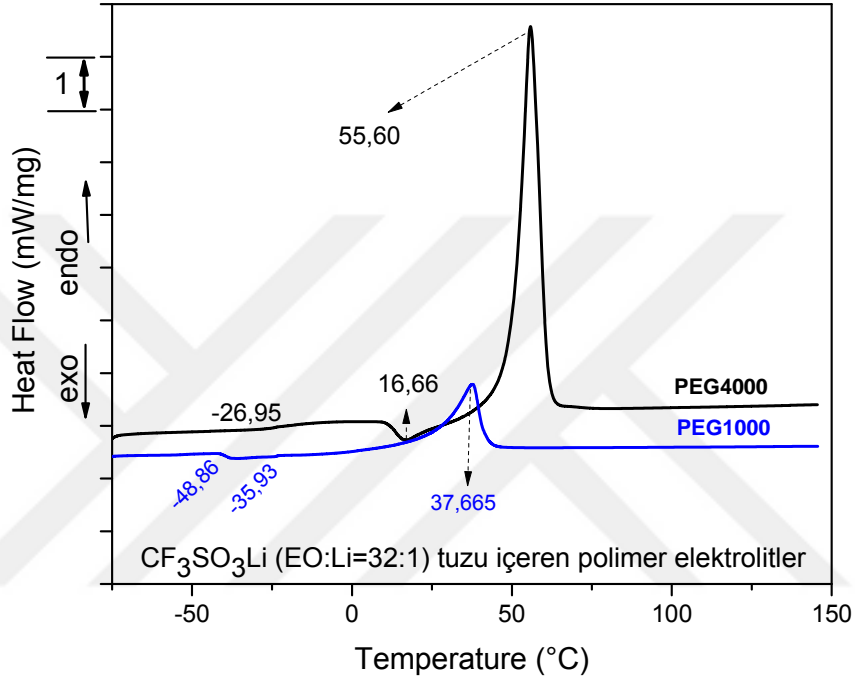


Şekil 4.5. Farklı oranlarda CF₃SO₃Li tuzu içeren PEG1000_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} elektrolitlerin FT-IR spektrumları.

4.1.2. KPE'lerin Differansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri

Hazırlanan KPE'lerin ısıl özellikleri -75 °C ve +150 °C sıcaklık aralığında DSC ile incelenmiştir. Lityum triflat (CF₃SO₃Li) tuzu içeren (EO:Li=32:1) oranında farklı uzunlukta polimerlerin (PEGX_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}) PEG4000, PEG1000, elektrolitlerinin DSC termogramları Şekil 4.6'daki gibidir. Elektrolitlerin PEG4000 ve PEG1000'de kristallenme eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bu, doğrusal olan veya uzun yan dallar içeren polimerlerde sıkça rastlanan bir durumdur. PEG4000 için 16,22 °C'ta kristallenme gözlenirken, oluşan kristal bölgeler 56,60 °C tamamen erimektedir. PEG1000 için ise -35,93 °C'ta oluşan kristaller 37,66 °C altında tamamen kaybolmaktadır. Bu sıcaklığın üzerinde ise herhangi bir faz geçişine rastlanmamıştır. Bunun yanında, PEG4000'nin camı geçiş sıcaklık (T_g) değeri -26,95 °C olup ve PEG1000'nin ise camı geçiş sıcaklığı -48,86 °C'dır. Bu durum

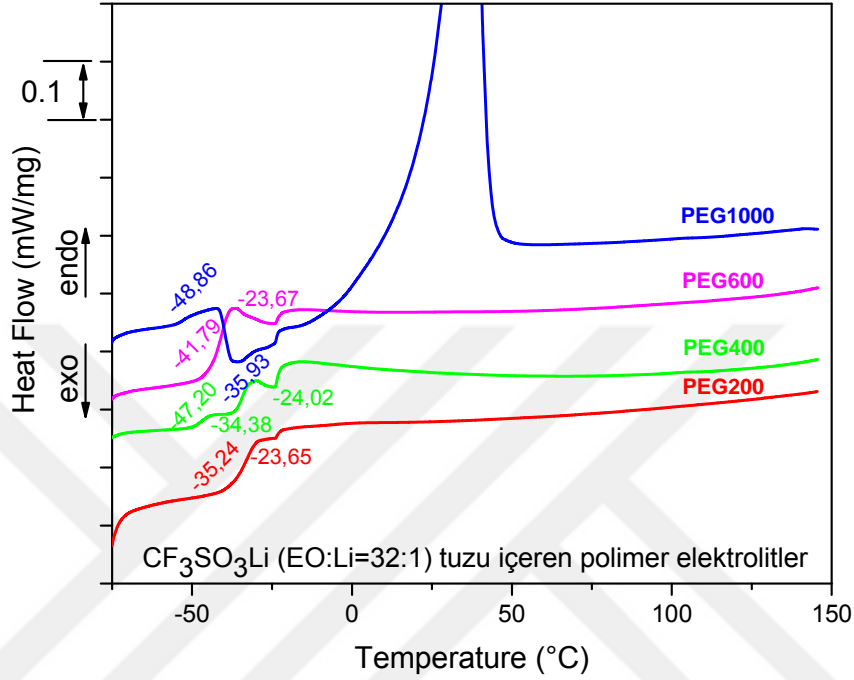
eklenen özellikle lityum iyonlarının polimer zinciri üzerindeki koordinasyon merkezleriyle olan etkileşimleri sonucunda zincir içi veya zincirler arası yalancı çapraz bağlar oluşturması ve dolayısıyla zincirlerin segment hareketlerini kısıtlamasından kaynaklandığı bilinmektedir.



Şekil 4.6. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (EO:Li=32:1) tuzu ve farklı uzunluklarda PEG içeren polimer elektrolitlerin DSC termogramları.

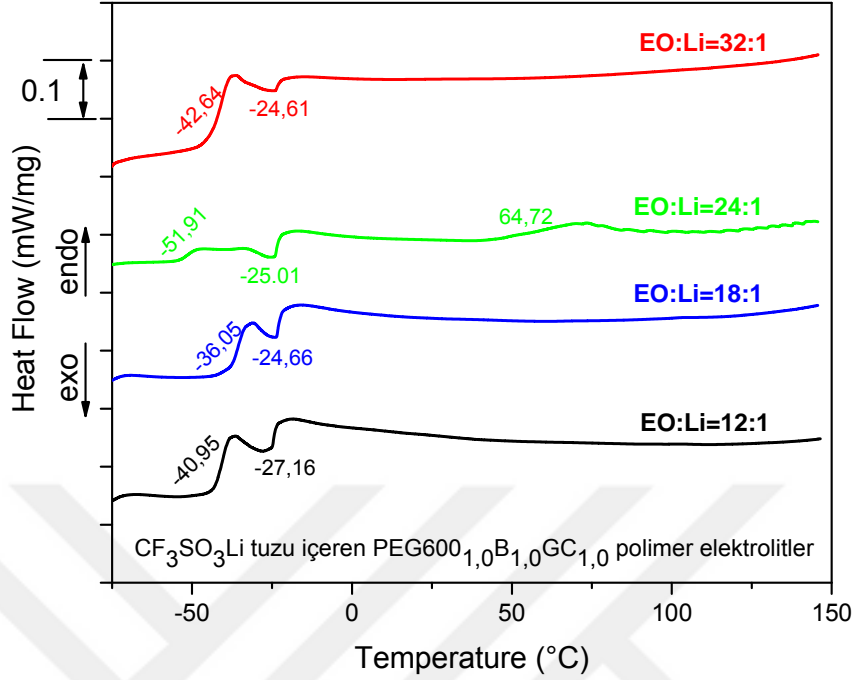
Lityum triflat ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$) tuzu içeren (EO:Li=32:1) oranında farklı uzunlukta polimerlerin ($\text{PEGX}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$) PEG1000, PEG600, PEG400, PEG200 elektrolitlerinin DSC termogramları Şekil 4.7'deki gibidir. PEG4000'nin ve PEG1000'nin aksine PEG600, PEG400, PEG200, elektrolitlerinde kristallenme eğilimi gözükmemektedir. PEG600'ün camı geçiş sıcaklığı (T_g) $-41,79\text{ }^\circ\text{C}$ PEG400'ün camı geçiş sıcaklığı (T_g) $-47,20\text{ }^\circ\text{C}$, PEG200'ün camı geçiş sıcaklığı (T_g) $-35,24\text{ }^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. DSC termogram sonuçlarına göre ideal bir polimer elektrolit olabilmesi için kristallenme eğilimi göstermemesi gerekiyor burada PEG600, 400, 200 polimerlerinin ideal bir polimer elektrolit olduğu

görülmektedir. Genel olarak -24°C üzerinde hiçbir faz geçişinin olmadığı görülmektedir.



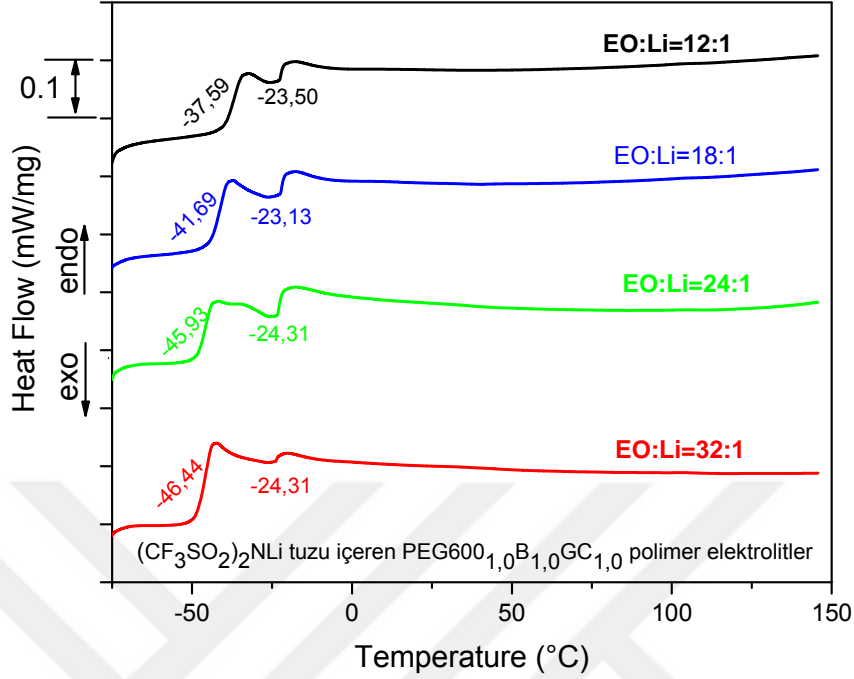
Şekil 4.7. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ (EO:Li=32:1) tuzu ve farklı uzunluklarda PEG içeren polimer elektrolitlerin DSC termogramları.

Farklı oranlarda $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin DSC termogramları Şekil 4.8'deki gibidir. Polimer elektrolitlerin hiçbir tuz oranlarında kristallenme eğilimi göstermedikleri görülmektedir. EO:Li=32:1 oranında elektrolitin camı geçiş sıcaklık (T_g) değeri $-42,64^{\circ}\text{C}$ dir ve en yüksek camı geçiş (T_g) değeri EO:Li=24:1 oranında $-51,91^{\circ}\text{C}$ 'a ulaşmaktadır. Ayrıca EO:Li=18:1 oranında $-36,05^{\circ}\text{C}$ ve EO:Li=12:1 oranında $-40,95^{\circ}\text{C}$ 'larda T_g değeri gözlemlenmiştir. Genelde hazırlanan KPE tercihen amorf ve düşük T_g değerine sahip olması hedeflenmektedir. Bu nedenle $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ile hazırlanan bu elektrolitlerin EO:Li=32:1 ve 24:1 olanların DSC termogram sonuçlarına göre daha ideal bir polimer elektrolit olabilecekleri düşünülebilir.



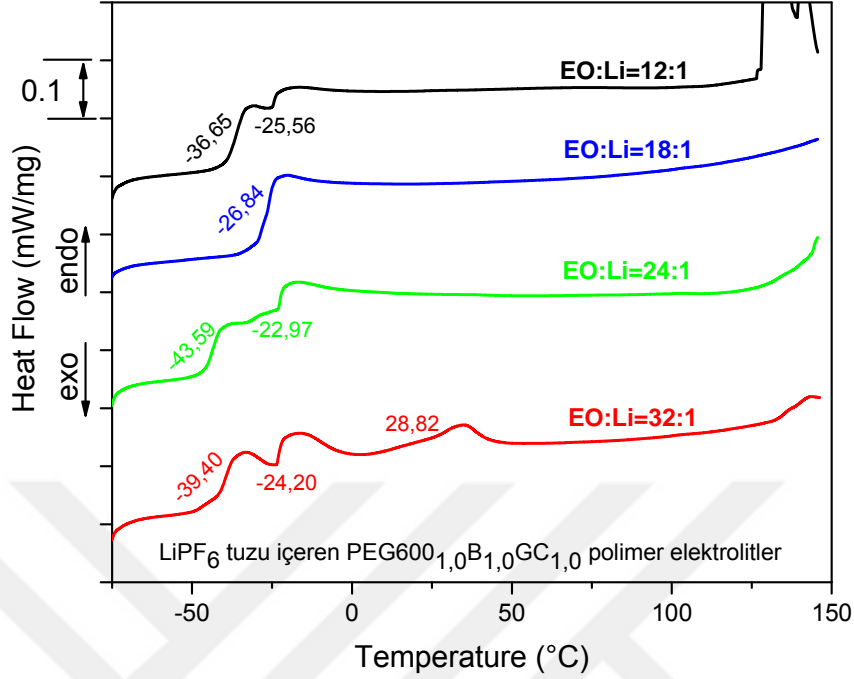
Şekil 4.8. Farklı oranlarda $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ polimer elektrolitlerin DSC termogramları.

Farklı oranlarda $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ elektrolitlerin DSC termogramları Şekil 4.9’da görülmektedir. Yine Polimer elektrolitlerin hiçbir tuz oranlarında kristallenme eğilimi göstermedikleri görülmektedir. EO:Li=32:1 oranında elektrolitin camı geçiş sıcaklık (T_g) değeri $-46,44\text{ }^\circ\text{C}$ ve EO:Li=12:1 oranında $-37,59\text{ }^\circ\text{C}$ ’a ulaşmaktadır. Bu sürekli artış, ortama eklenen özellikle lityum iyonlarının polimer zinciri üzerindeki koordinasyon merkezleriyle olan etkileşimleri sonucunda zincir içi veya zincirler arası yalancı çapraz bağlar oluşturması ve dolayısıyla zincirlerin seğmen hareketlerini kısıtlamasından kaynaklandığı bilinmektedir. Ayrıca EO:Li=24:1 oranında yine $-45,3\text{ }^\circ\text{C}$ ve EO:Li=18:1 oranında $-41,69\text{ }^\circ\text{C}$ T_g değeri gözlemlenmiştir. Yine tamamen amorf olması nedeniyle, DSC termogramlarından EO:Li=32:1 ve 24:1 olan elektrolitlerin ideal bir polimer elektrolit olabileceği düşünülebilir.



Şekil 4.9. Farklı oranlarda $(CF_3SO_2)_2NLi$ tuzu içeren $PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}$ polimer elektrolitlerin DSC termogramları.

Farklı oranlarda $LiPF_6$ tuzu içeren $PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}$ elektrolitlerin DSC termogramları Şekil 4.10'da görülmektedir. Yine Polimer elektrolitlerin hiçbir tuz oranlarında kristallenme eğilimi göstermedikleri görülmektedir. $EO:Li=32:1$ oranında elektrolitin camısı geçiş sıcaklık (T_g) değeri $-39,40$ °C dır ve en yüksek camısı geçiş (T_g) değeri $EO:Li=24:1$ oranında $-26,84$ °C'a ulaşmaktadır. $EO:Li=24:1$ oranında $-43,59$ °C ve $-22,97$ °C'larda iki ayrı T_g değeri gözlemlenmiştir. Ayrıca $EO:Li=12:1$ oranında $-36,55$ °C ve $-25,56$ °C'larda iki ayrı T_g değeri gözlemlenmiştir. Bu durumun genelde ortamda bulunun katyonlarla daha yoğun koordine olan ve daha az koordine olan bölgeler bulunduğu görülebilmektedir. Genelde hazırlanan KPE'lerin tercihen amorf ve düşük T_g değerine sahip olması hedeflenmektedir. Bu nedenle $LiPF_6$ ile hazırlanan bu elektrolitlerin $EO:Li=32:1$ ve $24:1$ olanların DSC termogram sonuçlarına göre daha ideal bir polimer elektrolit olabilecekleri düşünülebilir.



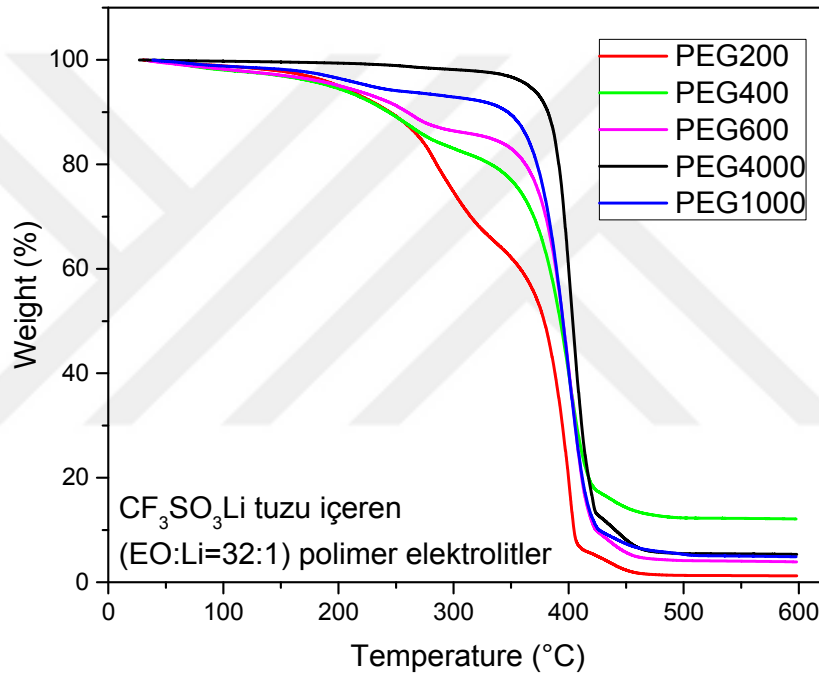
Şekil 4.10. Farklı oranlarda LiPF₆ tuzu içeren PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitlerin DSC termogramları.

Genel olarak üç farklı tuz ile hazırlanmış KPE'lerin DSC termogramları birbirine benzer özellikler sergilemiştir. İdeal bir polimer elektrolit genelde tamamen amorf ve T_g değerinin oldukça düşük olması hedeflenmektedir. Bunlar arasında ideal polimer elektrolit (CF₃SO₂)₂NLi tuzunda EO:Li=32:1 ve 24:1 oranlarında olduğu görülmektedir. Burada hazırlanmış elektrolitlerin hiç birisinde kristallenme olmadığı görülmektedir.

4.1.3. KPE'lerin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

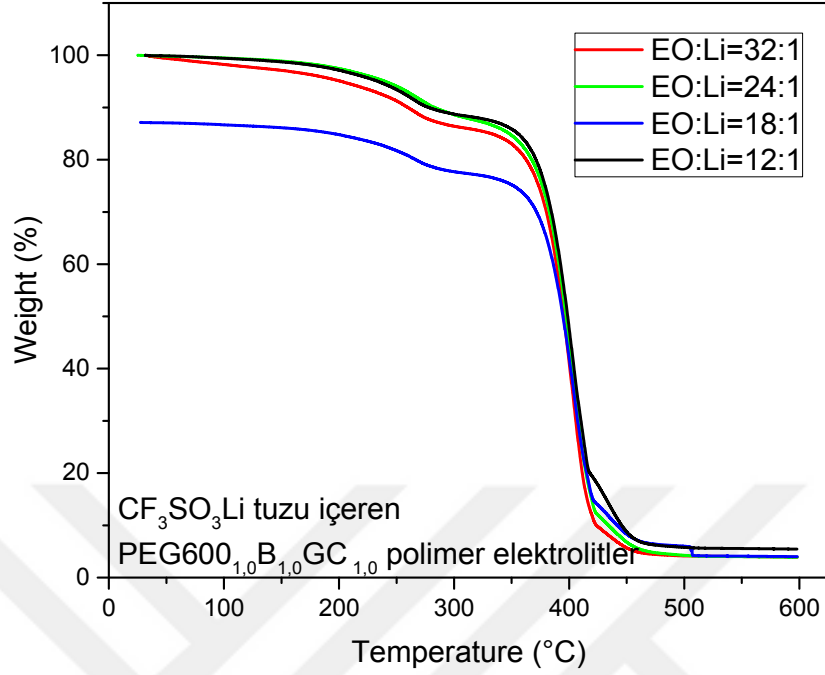
Hazırlanmış KPE'lerin ısıl davranışları ve bozunmaları incelenmiştir. Sabit oranda CF₃SO₃Li tuzu içeren (EO:Li=32:1) polimer elektrolitlerin farklı uzunluklarda PEG'lerinin (PEG4000, PEG1000, PEG600, PEG400 ve PEG200) TGA termogramları Şekil 4.11'de verilmiştir. Genel olarak ısıl davranışları PEG'lerin en az 200 °C'ye kadar dayanıklı oldukları, asıl bozunmanın 300 °C'den sonra başladığı görülmektedir. 350 °C üzerinde ağırlık kaybı önemli ölçüde artmış ve

370 °C civarında PEG'ler ağırlıklarının yaklaşık yarısını ve 450 °C civarında ise yaklaşık %5 kül bırakarak ısıl bozunmanın tamamlandığı görülmüştür. Zincir uzunluğu arttıkça KPE'lerin dayanımlarının arttığı görülmektedir. Ayrıca daha önce literatürde yapılan benzer borat ester içeren polimer elektrolitlerin TGA ölçümleri incelendiğinde, birçoğunun 200 °C'ta bozunmaya başladığı rapor edilmiştir.^{14,23b} Burada GC katkılı borat ester KPE'lerin ise 300 °C'a kadar kararlılıklarını sürdürmeleri dikkat çekicidir.



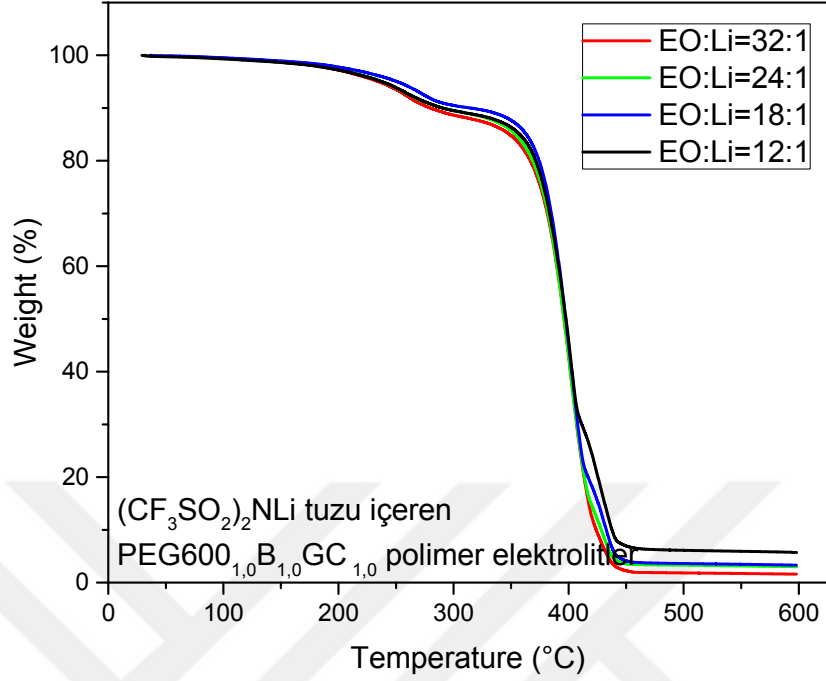
Şekil 4.11. CF₃SO₃Li (EO:Li=32:1) tuzu ve farklı uzunluklarda PEG içeren polimer elektrolitlerin TGA termogramları.

Farklı oranlarda CF₃SO₃Li tuzu içeren PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} KPE'lerin TGA termogramları Şekil 4.12'de verilmiştir. Farklı oranlarda CF₃SO₃Li tuzu içeren PEG600 genelde 370 °C sıcaklığa kadar dayandığı görülmektedir. Isıl bozunma 450 °C civarında ve yaklaşık % 10 civarında kül bırakarak devam etmiştir.



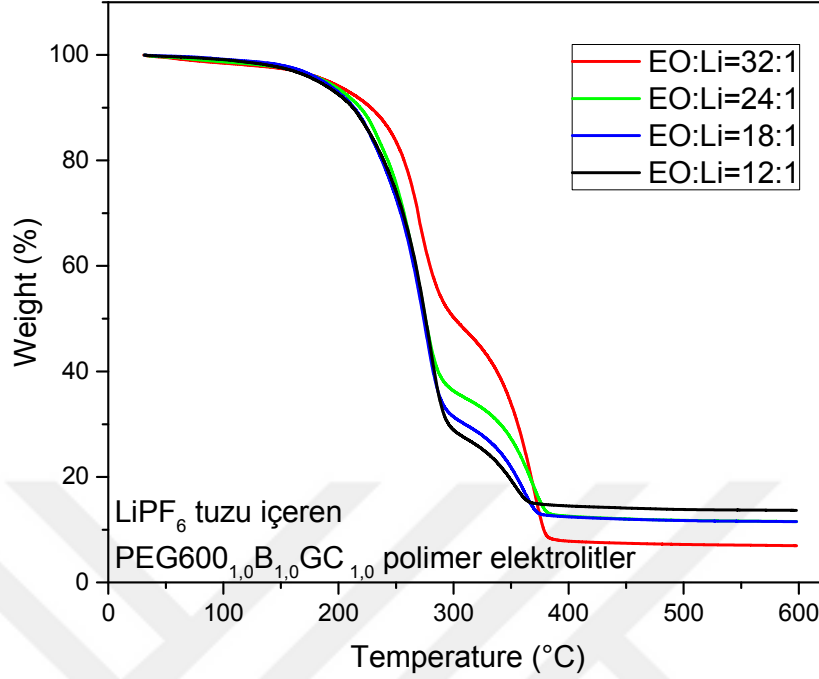
Şekil 4.12. Farklı oranlarda $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ polimer elektrolitlerin TGA termogramları.

Farklı oranlarda $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ tuzu içeren $\text{PEG600}_{1,0}\text{B}_{1,0}\text{GC}_{1,0}$ KPE'lerin TGA termogramları Şekil 4.13'de verilmiştir. Genel olarak polimer elektrolitlerin ısıl davranışları birbirine benzemektedir. Farklı oranlarda $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ tuzu içeren PEG600 genelde 400°C sıcaklığa kadar dayandığı görülmektedir. Isıl bozunma 450°C civarında ve yaklaşık % 8 civarında kül bırakarak devam etmiştir. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ tuzu içeren polimer elektrolitlerle benzer sonuçlar göstermektedir.



Şekil 4.13. Farklı oranlarda $(CF_3SO_2)_2NLi$ tuzu içeren $PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}$ polimer elektrolitlerin TGA termogramları.

Farklı oranlarda $LiPF_6$ tuzu içeren $PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}$ KPE'lerin TGA termogramları Şekil 4.14'de verilmiştir. Farklı oranlarda $LiPF_6$ tuzu içeren PEG600 genelde $300^\circ C$ sıcaklığa kadar dayandığı görülmektedir. Isıl bozunma $400^\circ C$ civarında ve yaklaşık % 12 civarında kül bırakarak tamamlanmıştır.

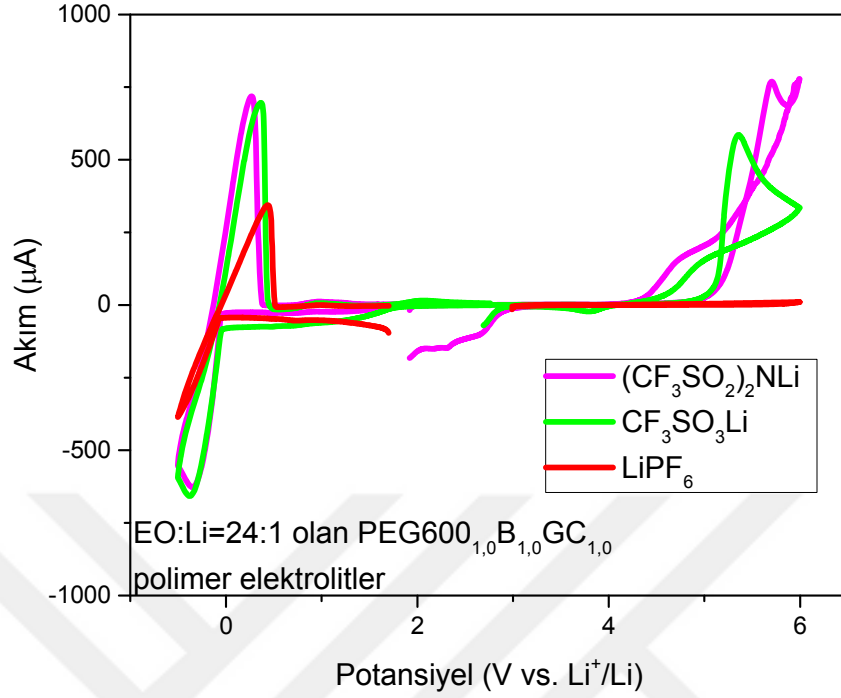


Şekil 4.14. Farklı oranlarda LiPF₆ tuzu içeren PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitlerin TGA termogramları.

Sonuç olarak burada hazırlanmış bütün KPE'ler oldukça yüksek sıcaklıklara kadar ısıl kararlık göstermişlerdir. Normal şartlarda, lityum-iyon pilleri 70 °C sıcaklıkların üzerinde çalışmamaktadır. Bu ve benzeri polimer bazlı elektrolitler ise çok daha yüksek sıcaklıklarda kararlılık göstermekte ve bu nedenle ileride yüksek sıcaklık pil uygulamaları için bir potansiyel barındırmaktadır.

4.1.4 PEG600'lü Elektrolitlerin Siklik Voltamogram Ölçümleri

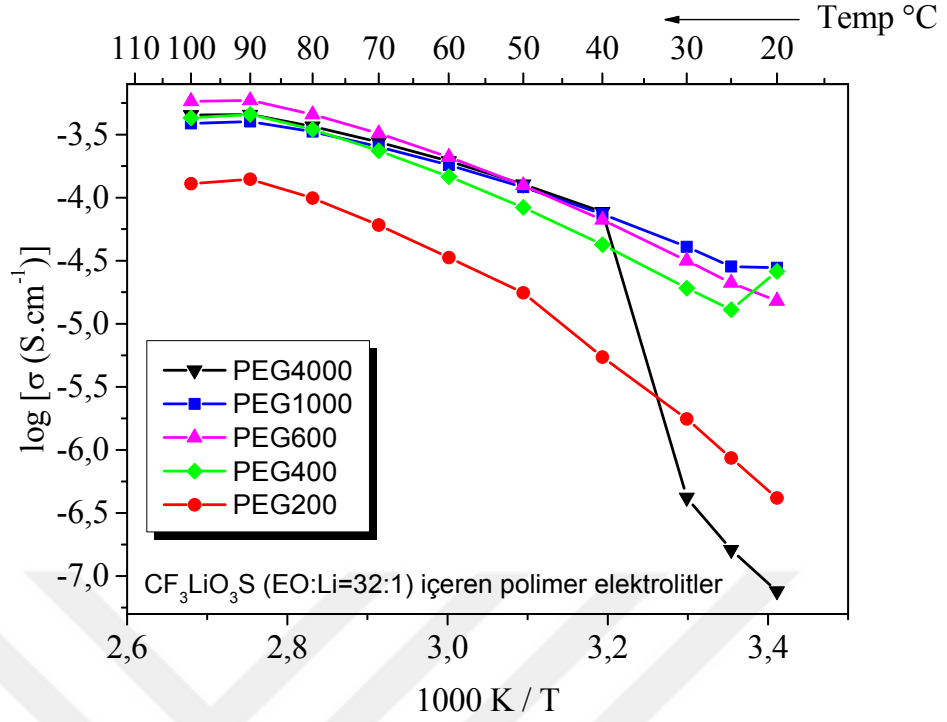
EO:Li oranı 24:1 olan Lityum triflat, Lityum triflorosulfonimid, Lityum hekzaflorofosfat tuzlarını içeren PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}'ün (-0,5)-(6)V arasında 1m/sn tarama hızında siklik voltamogramları (CV) Şekil 4.15'de verilmiştir. Lityum triflat ve Lityum triflorosulfonimid 5V'a kadar kararlı davrandıkları bulunurken, Lityum hekzaflorofosfat 6V'a kadar kararlı olduğu gözükmektedir.



Şekil 4.15. EO:Li=24:1 oranında PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitlerin siklik voltamogramları.

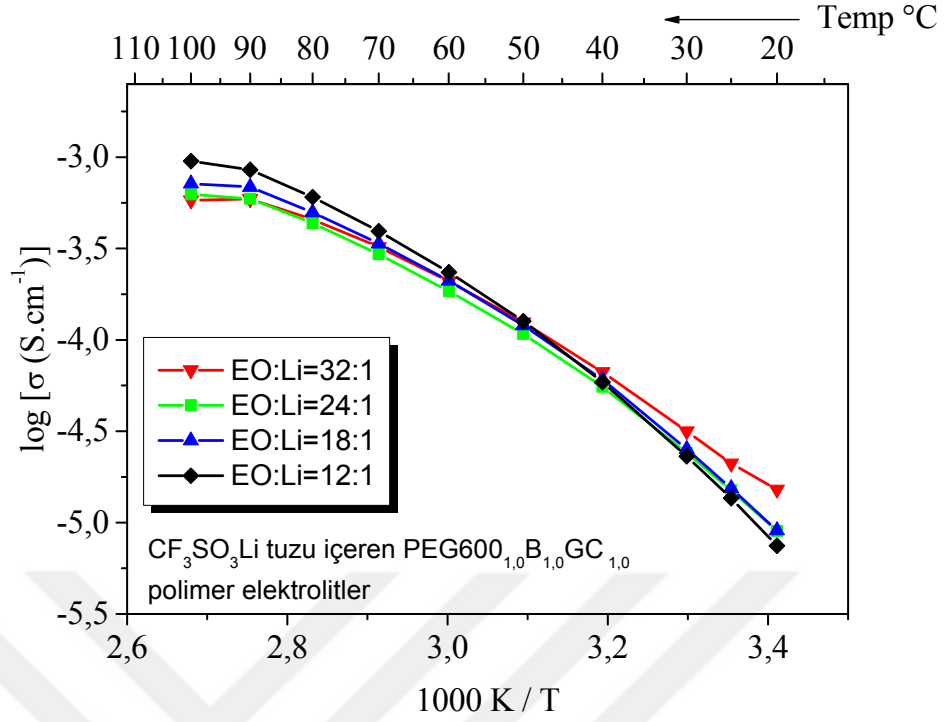
4.1.5. KPE'lerin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümleri

Hazırlanmış KPE'lerin sıcaklığa bağlı iyon iletkenlikleri optimize edilmiştir. Sabit oranda CF₃SO₃Li tuzu (EO:Li=32:1) içeren polimer elektrolitlerin farklı uzunluklarda PEG'lere (PEG4000, PEG1000, PEG600, PEG400, PEG200) göre iyon iletkenlikleri Şekil 4.16 verilmiştir. Genel olarak sıcaklık arttıkça iyon iletkenlikleri de artmıştır. Oda sıcaklığında en iyi iyon iletkenlik değeri PEG1000 ile ölçülmüştür. PEG1000'nin en yüksek oda sıcaklığı iyon iletkenliği 2,85x10⁻⁵S/cm olarak bulunmuştur. Bu değer klasik etilen glikol bazlı diğer polimer elektrolitlere (yaklaşık 10⁻⁵ S/cm) yakın bir değerdir. İkinci olarak en yüksek değer PEG600 ile olup iyon iletkenliği 2,11x10⁻⁵ S/cm olarak bulunmuştur. Grafikte PEG4000'nin iletkenliğinde çapraz bağların açılmasından dolayı ani bir yükselme olduğu görülmektedir.

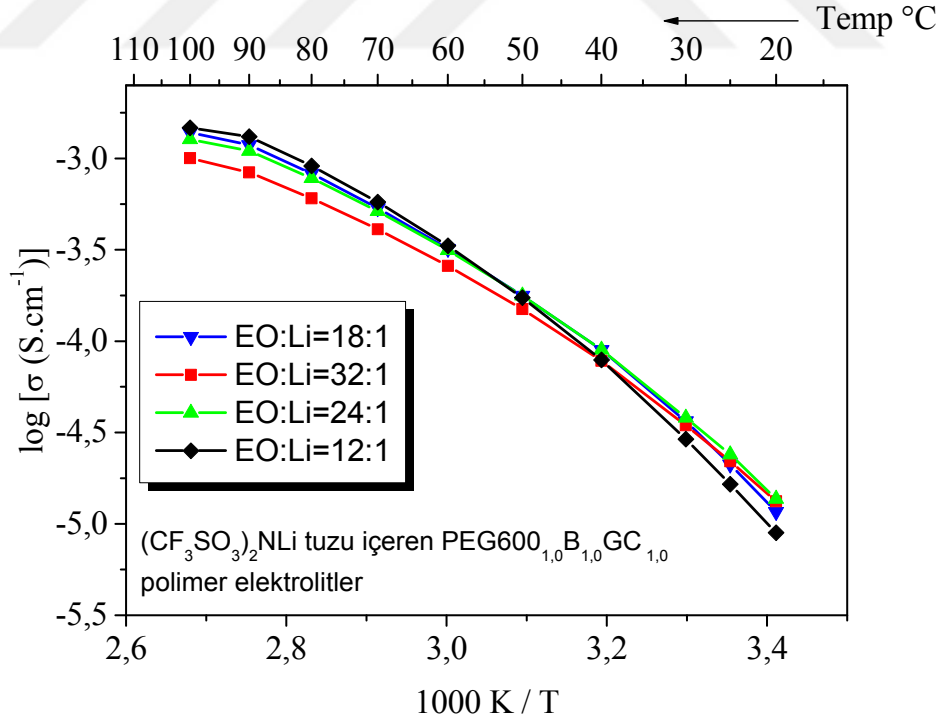


Şekil 4.16. Sabit oranda CF₃SO₃Li (EO:Li=32:1) tuz içeren PEG'lerin iyon iletkenlikleri.

Optimum özellik gösteren PEG600'lü polimer elektrolitin, farklı oranlarda (EO:Li = (32:1, 24:1, 18:1, 12:1)) CF₃SO₃Li tuzu ile sıcaklığa bağlı iyon iletkenlikleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Oda sıcaklığında en yüksek iyon iletkenlik değeri EO:Li=32:1 oranında $2,11 \times 10^{-5}$ S/cm olarak bulunmuştur.

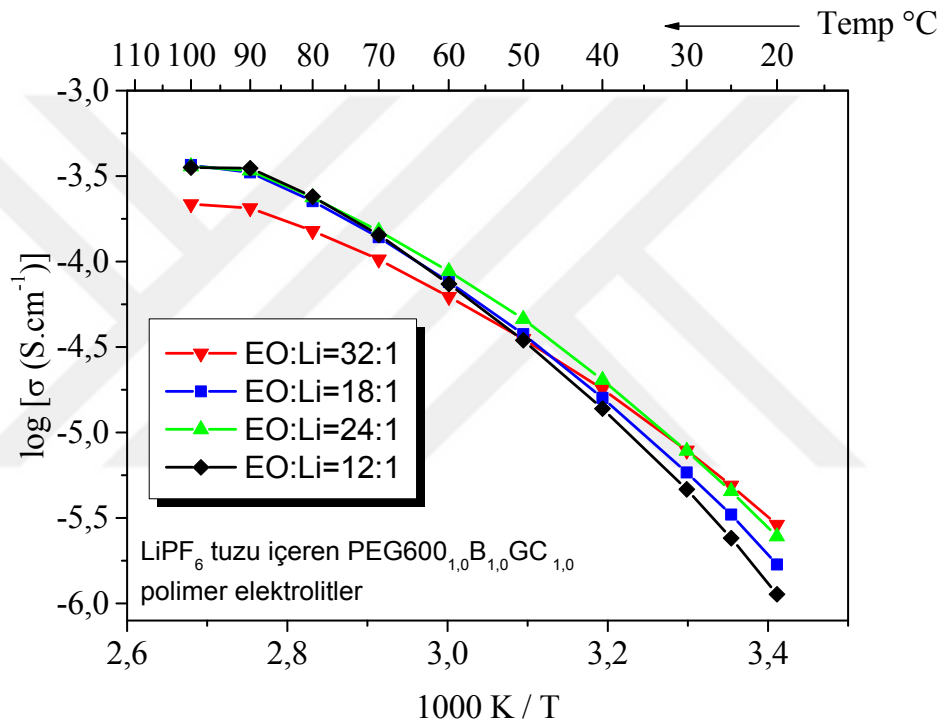


Şekil 4.17. Farklı oranda CF₃SO₃Li tuzu içeren PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitlerin iyon iletkenlikleri.



Şekil 4.18. Farklı oranda (CF₃SO₂)₂NLi tuzu içeren PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitlerin iyon iletkenlikleri.

Optimum özellik gösteren PEG600'lü polimer elektrolitin, farklı oranlarda (EO:Li = (32:1, 24:1, 18:1, 12:1)) $(CF_3SO_3)_2NLi$ tuzu ile sıcaklığa bağlı iyon iletkenlikleri Şekil 4.18'de verilmiştir. Oda sıcaklığında en yüksek iyon iletkenlik değeri EO:Li=24:1 oranında $2,39 \times 10^{-5}$ S/cm olarak bulunmuştur.

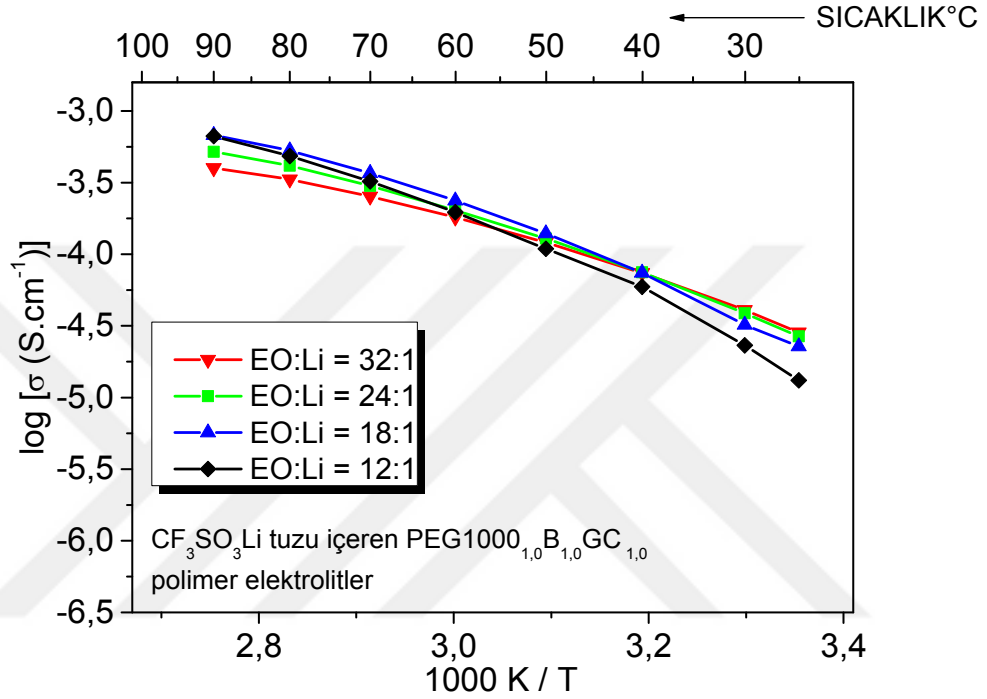


Şekil 4.19. Farklı oranda LiPF₆ tuzu içeren PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitlerin iyon iletkenlikleri.

Optimum özellik gösteren PEG600'lü polimer elektrolitin, farklı oranlarda (EO:Li = (32:1, 24:1, 18:1, 12:1)) LiPF₆ tuzu ile sıcaklığa bağlı iyon iletkenlikleri Şekil 4.19'da verilmiştir. Oda sıcaklığında en yüksek iyon iletkenlik değeri EO:Li=32:1 oranında $4,89 \times 10^{-6}$ S/cm olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak burada hazırlanmış PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitin farklı tuz ve oranlarında optimizasyonu sonucunda, oda sıcaklığında en yüksek iyon

iletkenliği değeri $(CF_3SO_2)_2NLi$ tuzu içeren polimer elektrolit için EO:Li=24:1 tuz oranında $2,39 \times 10^{-5}$ S/cm olarak bulunmuştur. Bu değer klasik etilen glikol bazlı diğer polimer elektrolitlere (yaklaşık 10^{-5} S/cm) yakın bir değerdir.

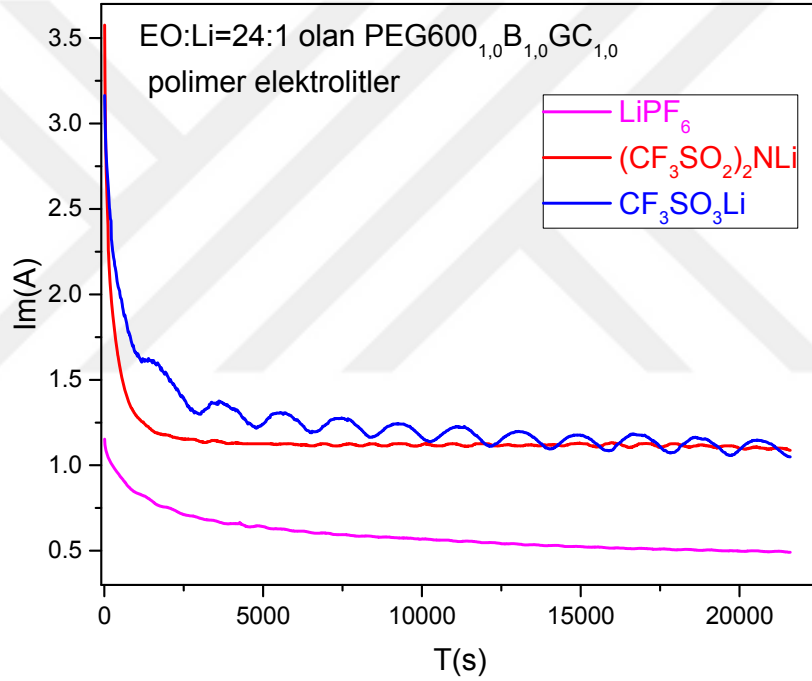


Şekil 4.20. Farklı oranda CF_3SO_3Li tuzu içeren $PEG1000_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}$ polimer elektrolitlerin iyon iletkenlikleri.

Optimum özellik gösteren $PEG1000$ 'lü polimer elektrolitin, farklı oranlarda (EO:Li = (32:1, 24:1, 18:1, 12:1)) CF_3SO_3Li tuzu ile sıcaklığa bağlı iyon iletkenlikleri Şekil 4.20'de verilmiştir. Oda sıcaklığında en yüksek iyon iletkenlik değeri EO:Li=32:1 oranında $2,85 \times 10^{-5}$ S/cm olarak bulunmuştur. İyon iletkenlik değerinin klasik etilen glikol bazlı diğer polimer elektrolitlere (yaklaşık 10^{-5}) yakın bir değer ve oda sıcaklığında en yüksek iyon iletkenlik değerini $PEG1000$ 'nin vermesine rağmen DSC sonuçlarına göre $PEG1000$ 'nin ölçümlerinde kristallenmeye erime noktasının gözlemlenmesinden dolayı (detayı DSC grafiğinde anlatılmaktadır.) bir diğer yüksek iyon iletkenliğine sahip $PEG600$ 'ü kullandık.

4.1.6. KPE'lerin Lityum Transfer Optimizasyonu

EO:Li oranı 24:1 olan Lityum triflat, Lityum triflorosulfonimid, Lityum hekzaflorafosfat tuzlarını içeren PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0}'ün 10 mV sabit potansiyelde kronoamperometrik ölçümü Şekil 4.21'de verilmiştir. Yapılan çalışmada, borat esterlerin Lewis asit olarak davrandığı ve CF₃SO₃⁻,LiPF₆⁻ gibi sert Lewis bazlarıyla daha uyumlu çalıştığı ve daha yüksek lityum transfer sayısı verdiği bulunmuştur. Polimer elektrolitlerin genel olarak 5V'a kadar kararlı davrandıkları bulunmuştur.



Şekil 4.21. EO:Li=24:1 oranında PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitlerin Lityum transferleri.

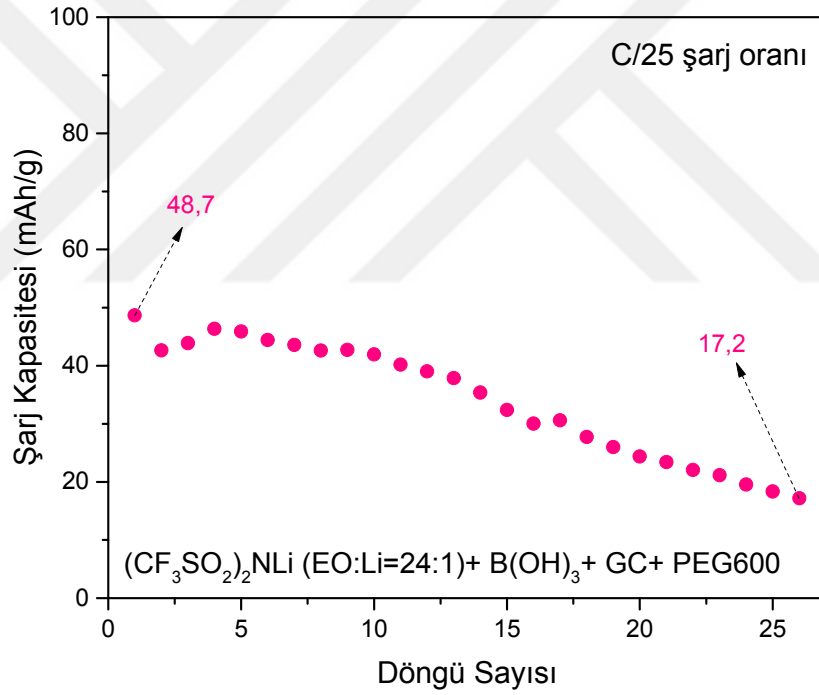
4.1.6. PEG600'lü Elektrolitlerin Pil Ölçüm Sonuçları

Yapılan iletkenlik ölçümleri sonucu EO:Li=24:1 oranında yapılan ölçümlerin en iyi iletkenlik değerini verdiği bulunmuştur ve Lityum transfer ölçümlerinde de genel olarak polimer elektrolitin 5V'a kadar kararlı davrandığı bulunmuştur. Bunların sonucunda EO:Li=24:1 oranı olan (CF₃SO₂)₂NLi tuzu içeren PEG600'lü

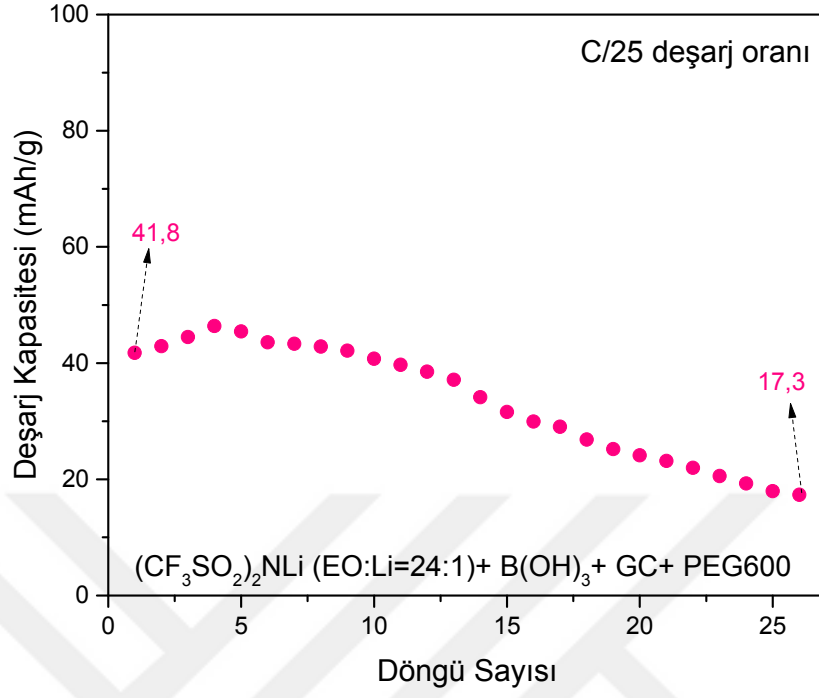
polimer elektrolit, Lityum metal anot ve LiFePO_4 katot kullanarak pil birleştirilmiştir. Oluşturulan pilin performansı ve şarj-deşarj kapasitesi ölçülmüştür. Şekil 4.22 ve 4.23’de gösterilmektedir.

Başlangıç şarj değeri 48,7 mAh/g ve 26 döngü sonunda 17,2 mAh/g olarak bulunmuştur. Aynı şartlar altında başlangıç deşarj değeri 41,8 mAh/g ve 26 döngü sonunda 17,3 mAh/g olarak bulunmuştur.

Birleştirilen pil ve yapılan ölçümlerde, pil kapasitesinin beklenenden daha hızlı azaldığı bulunmuştur.



Şekil 4.22. EO:Li=24:1 oranında $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitin şarj pil ölçümleri.



Şekil 4.23. EO:Li=24:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi PEG600_{1,0}B_{1,0}GC_{1,0} polimer elektrolitin deşarj pil ölçümleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yeni bir borat ester bazlı katı polimer elektrolitler (KPE) hazırlanmıştır. Bu amaçla borik asit, bir lityum tuzu varlığında farklı uzunluklarda etilen glikol bazlı bir diol (poli(etilen glikol) – PEG(4000-1000-600-400-200)) ve halkalı karbonat içeren bir alkol (gliserol karbonat – GC) ile tepkimeye sokulmuş ve doğrudan katı polimer elektrolitler elde edilmiştir. Bu polimer elektrolitleri hazırlarken iki fonksiyonel grup içeren PEG ile üç fonksiyonel grup içeren borik asit stokiyometrik oranı 1:1 olarak alınmıştır. Burada oda sıcaklığında en iyi iyon iletkenlik değerini PEG1000 göstermiştir.

Farklı tuzlarla hazırlanan ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, ve LiPF_6) KPE'lerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, hedeflenen polimer elektrolitler başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir.

Katı polimer elektrolitlerin DSC termogramları incelendiğinde PEG4000 ve PEG1000'nin ölçümlerinde kristallenme ve erime noktaları gözlenirken diğerlerinde sadece erime noktası gözlenmiştir. Bu nedenle PEG1000 yerine diğer en yüksek iyon iletkenliğini veren PEG600'ün kullanılmasına karar verilmiştir.

Katı polimer elektrolitlerin TGA'larını incelediğimizde en az 200 °C'a kadar dayanıklı oldukları asıl bozunmanın 300 °C'tan sonra başladığı görülmüştür. Normal şartlarda ticari lityum-iyon pilleri 70 °C'nin üzerine çıkmadığından bu elektrolit yüksek sıcaklık pil uygulamaları için yüksek bir potansiyeldir.

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, ve LiPF_6 tuzları kullanılarak üç farklı KPE'ler hazırlanarak bunların farklı tuz oranları kullanılarak iyon iletkenliğini nasıl etkiledikleri incelenmiştir. Bu sistemler oda sıcaklığında birbirine yakın iletkenlik değeri sergilese de oda sıcaklığında en yüksek iyon iletkenliği değeri $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ tuzunu içeren polimer elektrolit için EO:Li=24:1 tuz oranında $2,39 \times 10^{-5}$ S/cm olarak bulunmuştur.

EO:Li=24:1 oranında farklı tuzlarla ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, ve LiPF_6) yapılan siklik voltomogramlarda $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, polimer elektrolitlerin 5V'a kadar LiPF_6 ile yapılan polimer elektrolitin ise 6V'a kararlı davrandığı bulunmuştur.

Lityum transfer sayısına bakıldığında, borat esterlerin Lewis asit olarak davrandığı ve CF_3SO_3^- , LiPF_6^- gibi sert Lewis bazlarıyla daha uyumlu çalıştığı ayrıca daha yüksek lityum transfer sayısı verdiği bulunmuştur. Birleştirilen pil ile yapılan ölçümlerde ise pil kapasitesinin beklenenden daha hızlı azaldığı bulunmuştur. Pil çalışmalarında istediğimiz sonucu alırsak da elde edilen değerler polimer elektrolit sistemlerinin yüksek sıcaklıklarda (klasik sistemler 70 °C üzerinde çalışmamaktadır) pratik uygulama potansiyeline sahip olduklarını gösterir. Bu da elektrot yüzeyinde daha kararlı özellikler sergileyebilmeleri üzerlerindeki ilgiyi korumaktadır. Bu nedenlerle, lityum transfer sayıları ve diğer temel elektrokimyasal özellikleri incelendiğinde literatüre ve lityum pil çalışmalarına katkı sağlayacağı düşünülmektedir^{13h}.

KAYNAKLAR

1. Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
2. Xu, K. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2004**, *104*, 4303-4417.
3. Whittingham, M. S. *Science* **1976**, *192*, 1126-1127.
4. (a) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783-789; (b) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. *Solid State Ionics* **1981**, *3-4*, 171-174; (c) Murphy, D. W.; Christian, P. A. *Science* **1979**, *205*, 651-656.
5. (a) Lazzari, M.; Scrosati, B. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 773-774; (b) Auburn, J. J.; Barberio, Y. L. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 638-641.
6. (a) Nagaura, T.; Nagamine, M.; Miyamoto, N.; Tanabe, I. *Progress in Batteries & Solar Cells* **1989**, *8*, 84-97; (b) Nagaura, T.; Tozawa, K. *Progress in Batteries & Solar Cells* **1990**, *9*, 209-217; (c) US Patent US, 4959281, **1990**.
7. Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. *Polymer* **1973**, *14*, 589.
8. (a) Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. *Nature* **1998**, *394*, 456-458; (b) Florjanczyk, Z.; Marcinek, M.; Wiczorek, W.; Langwald, N. *Pol. J. Chem.* **2004**, *78*, 1279-1304.
9. (a) Feuillade, G.; Perche, P. *J. Appl. Electrochem.* **1975**, *5*, 63-69; (b) Stallworth, P. E.; Fontanella, J. J.; Wintersgill, M. C.; Scheidler, C. D.; Immel, J. J.; Greenbaum, S. G.; Gozdz, A. S. *J. Power Sources* **1999**, *82*, 739-747; (c) Song, J. Y.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C. *J. Power Sources* **1999**, *77*, 183-197; (d) Murata, K.; Izuchi, S.; Yoshihisa, Y. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1501-1508; (e) Karatas, Y.; Kaskhedikar, N.; Burjanadze, M.; Wiemhöfer, H.-D. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 419-425.
10. (a) Blonsky, P. M.; Shriver, D. F.; Austin, P.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6854-6855; (b) Blonsky, P. M.; Shriver, D. F.; Austin, P.; Allcock, H. R. *SOLID STATE IONICS* **1986**, *18-19*, 258-264; (c) Allcock, H. R.; Austin, P. E.; Neenan, T. X.; Sisko, J. T.; Blonsky, P. M.; Shriver, D. F. *MACROMOLECULES* **1986**, *19*, 1508-1512; (d) Allcock, H. R.; Napierala, M. E.; Cameron, C. G.; OConnor, S. J. M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1951-1956; (e) Allcock, H. R.; OConnor, S. J. M.; Olmeijer, D. L.; Napierala, M. E.; Cameron, C. G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7544-7552; (f) Kaskhedikar, N.; Paulsdorf, J.; Burjanadze, M.; Karatas, Y.; Wilmer, D.; Roling, B.; Wiemhöfer, H. D. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 703-707; (g) Burjanadze, M.; Paulsdorf, J.; Kaskhedikar, N.; Karatas, Y.; Wiemhöfer, H. D. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2425-2430; (h)

Kaskhedikar, N.; Paulsdorf, J.; Burjanadze, A.; Karatas, Y.; Roling, B.; Wiemhofer, H. D. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2699-2704; (i) Kaskhedikar, N.; Burjanadze, M.; Karatas, Y.; Wiemhöfer, H. D. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 3129-3134; (j) Veldboer, K.; Karatas, Y.; Vielhaber, T.; Karst, U.; Wiemhöfer, H.-D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2175-2180; (k) Burjanadze, M.; Karatas, Y.; Kaskhedikar, N.; Kogel, L. M.; Kloss, S.; Gentshev, A. C.; Hiller, M. M.; Muller, R. A.; Stolina, R.; Vettikuzha, P.; Wiemhofer, H. D. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2010**, *224*, 1439-1473; (l) Karatas, Y.; Pyckhout-Hintzen, W.; Zorn, R.; Richter, D.; Wiemhöfer, H. D. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2212-2218.

11. (a) Nagaoka, K.; Naruse, H.; Shinohara, I.; Watanabe, M. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters* **1984**, *22*, 659-663; (b) Fish, D.; Khan, I. M.; Smid, J. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1986**, *7*, 115-120; (c) Spindler, R.; Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3036-3043; (d) Spindler, R.; Shriver, D. F. *Macromolecules* **1988**, *21*, 648-654; (e) Hall, P. G.; Davies, G. R.; McIntyre, J. E.; Ward, I. M.; Bannister, D. J.; Lebrocq, K. M. F. *Polymer Communications* **1986**, *27*, 98-100; (f) Fish, D.; Khan, I. M.; Wu, E.; Smid, J. *British Polymer Journal* **1988**, *20*, 281-288; (g) Morales, E.; Acosta, J. L. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 1049-1056; (h) Oh, B.; Vissers, D.; Zhang, Z.; West, R.; Tsukamoto, H.; Amine, K. *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 442-447; (i) Zhang, R.; Zhang, Z.; Amine, K.; West, R. *Silicon Chem.* **2005**, *2*, 271-277; (j) Khan, I. M.; Yuan, Y. X.; Fish, D.; Wu, D.; Smid, J. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2684-2689; (k) Ballard, D. G. H.; Cheshire, P.; Mann, T. S.; Przeworski, J. E. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1256-1264; (l) Hooper, R.; Lyons, L. J.; Moline, D. A.; West, R. *Silicon Chem.* **2002**, *1*, 121-128; (m) Hooper, R.; Lyons, L.; Mapes, M.; Schumacher, D.; Moline, D.; West, R. *Macromolecules* **2001**, *34*, 931-936; (n) Zhou, G. B.; Khan, I. M.; Smid, J. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2202-2208; (o) Siska, D. P.; Shriver, D. F. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4698-4700.

12. (a) Snyder, J. F.; Hutchison, J. C.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4223-4230; (b) Snyder, J. F.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1090-a1094; (c) Zhang, Z. C.; Sherlock, D.; West, R.; Amine, K.; Lyons, L. J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9176-9180; (d) Zhang, Z. C.; Jin, J. J.; Bautista, F.; Lyons, L. J.; Shariatzadeh, N.; Sherlock, D.; Amine, K.; West, R. *Solid State Ionics* **2004**, *170*, 233-238; (e) Kang, Y.; Lee, W.; Suh, D. H.; Lee, C. *J. Power Sources* **2003**, *119*, 448-453; (f) Zhang, Z.; Rossi, N. A. A.; Lyons, L. J.; Amine, K.; West, R. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2004**, *45*, 700-701; (g) Zhang, Z.; Rossi, N. A. A.; Olson, C.; Wang, Q.; Amine, K.; West, R. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2005**, *46*, 662-663; (h) Rossi, N. A. A.; Zhang, Z.; Wang, Q.; Amine, K.; West, R. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2005**, *46*, 723-724; (i) Rossi, N. A. A.; Zhang, Z.; Wang, Q.; Amine, K.; West, R. *PMSE Prepr.* **2005**, *92*, 426-427; (j) Amine, K.; Wang, Q. Z.; Vissers, D. R.; Zhang, Z. C.; Rossi, N. A. A.; West, R. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 429-433; (k) Rossi, N. A. A.; Zhang, Z. C.; Schneider, Y.; Morcom, K.; Lyons, L. J.; Wang, Q. Z.; Amine, K.; West, R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1289-1295; (l) US Patent US, 6482912, **2002**.

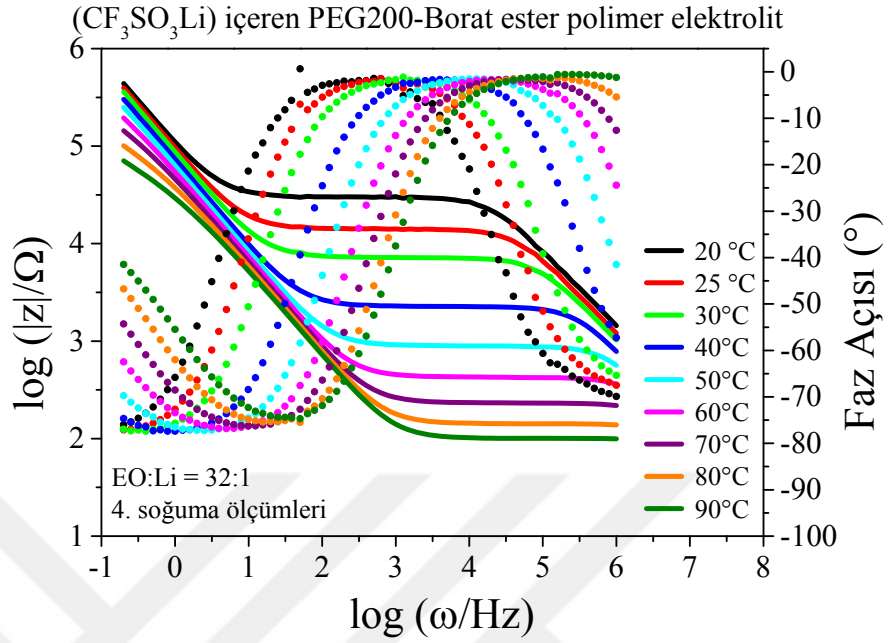
13. (a) Zhang, Z.; Simon, A.; Jin, J. J.; Lyons, L. J.; Amine, K.; West, R. *PMSE Prepr.* **2004**, *91*, 587-588; (b) Zhang, Z.; Lyons, L. J.; Amine, K.; West, R. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2004**, *45*, 583-584; (c) Zhang, Z. C.; Lyons, L. J.; Amine, K.; West, R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5714-5720; (d) Zhang, Z. C.; Lyons, L. J.; Jin, J. J.; Amine, K.; West, R. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5646-5650; (e) Lee, J.; Kang, Y.; Suh, D. H.; Lee, C. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 351-356; (f) Noda, K.; Yasuda, T.; Nishi, Y. *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 243-246; (g) Kunze, M.; Karatas, Y.; Wiemhofer, H.-D.; Eckert, H.; Schonhoff, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6844-6851; (h) Karatas, Y.; Banhatti, R. D.; Kaskhedikar, N.; Burjanadze, M.; Funke, K.; Wiemhofer, H. D. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15473-15484.
14. Gray, F. M. *Solid Polymer Electrolytes, Fundamentals and Technological Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, New York, 1997.
15. (a) Gray, F. M. *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*, John Wiley & Sons, 1991; (b) Gray, F. M. *Polymer Electrolytes*, Royal Soc. Chem., 1997, p 175 pp; (c) MacCallum, J. R.; Vincent, C. A.; Editors. *Polymer Electrolyte Reviews, Vol. 1*, Elsevier Applied Science, 1987, p 351 pp; (d) MacCallum, J. R.; Vincent, C. A.; Editors. *Polymer Electrolyte Reviews-2*, Elsevier Applied Science, 1989, p 338 pp.
16. Shriver, D. F. *Solid State Electrochemistry*; Bruce, P. G., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1994, pp 95-118.
17. Manuel Stephan, A. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 21-42.
18. Kato, Y.; Suwa, K.; Yokoyama, S.; Yabe, T.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Solid State Ionics* **2002**, *152*, 155-159.
19. Kato, Y.; Suwa, K.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M.; Yokoyama, S.; Yabe, T.; Yamamoto, M. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 280-285.
20. Kurono, R.; Mehta, M. A.; Inoue, T.; Fujinami, T. *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 483-487.
21. Aydin, H.; Senel, M.; Erdemi, H.; Baykal, A.; Tulu, M.; Ata, A.; Bozkurt, A. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1425-1432.
22. Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Duclot, M.; Vashishta, P.; Mundy, J. N.; Shenoy, G. K.; Editors, Eds.; North-Holland, 1979, p 744 pp.
23. Fontanella, J. J.; Wintersgill, M. C.; Calame, J. P.; Andeen, C. G. *Solid State Ionics* **1983**, *8*, 333-339.

24. (a) Allcock, H. R.; Kuharcik, S. E.; Reed, C. S.; Napierala, M. E. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3384-3389; (b) Allcock, H. R.; Ravikiran, R.; O'Connor, S. J. M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3184-3190; (c) Smid, J.; Fish, D.; Khan, I. M.; Wu, E.; Zhou, G. *Silicon-Based Polymer Science*; American Chemical Society, 1989, pp 113-123.
25. (a) Nishimoto, A.; Agehara, K.; Furuya, N.; Watanabe, T.; Watanabe, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1541-1548; (b) Choi, Y.; Kim, S. K.; Chang, K. H.; Lee, M. H. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27*, 1118-1121; (c) Tada, H.; Kawahara, H. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1728-1729; (d) Kono, M.; Hayashi, E.; Watanabe, M. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1521-1527.
26. Maccallum, J. R.; Smith, M. J.; Vincent, C. A. *Solid State Ionics* **1984**, *11*, 307-312.
27. (a) Cheradame, H.; Souquet, J. L.; Latour, J. M. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1173-1177; (b) Killis, A.; Lenest, J. F.; Cheradame, H.; Gandini, A. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1982**, *183*, 2835-2845; (c) Killis, A.; Lenest, J. F.; Gandini, A.; Cheradame, H. *Macromolecules* **1984**, *17*, 63-66.
28. (a) Watanabe, M.; Sanui, K.; Ogata, N.; Inoue, F.; Kobayashi, T.; Ohtaki, Z. *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **1985**, *17*, 549-555; (b) Watanabe, M.; Sanui, K.; Ogata, N.; Inoue, F.; Kobayashi, T.; Ohtaki, Z. *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **1984**, *16*, 711-716; (c) Watanabe, M.; Nagano, S.; Sanui, K.; Ogata, N. *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **1986**, *18*, 809-817.
29. Karatas, Y.; Kaskhedikar, N.; Burjanadze, M.; Wiemhofer, H. D. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 419-425.
30. (a) Abraham, K. M.; Jiang, Z.; Carroll, B. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1978-1988; (b) Abraham, K. M.; Jiang, Z. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L136-L138.
31. Ito, Y.; Kanehori, K.; Miyauchi, K.; Kudo, T. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 1845-1849.
32. Kato, Y.; Yokoyama, S.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 128-130.
33. Kato, Y.; Hasumi, K.; Yokoyama, S.; Yabe, T.; Ikuta, H.; Uchimoto, Y.; Wakihara, M. *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 355-361.
34. Rokicki, G.; Rakoczy, P.; Parzuchowski, P.; Sobiecki, M. *Green Chem.* **2005**, *7*, 529-539.

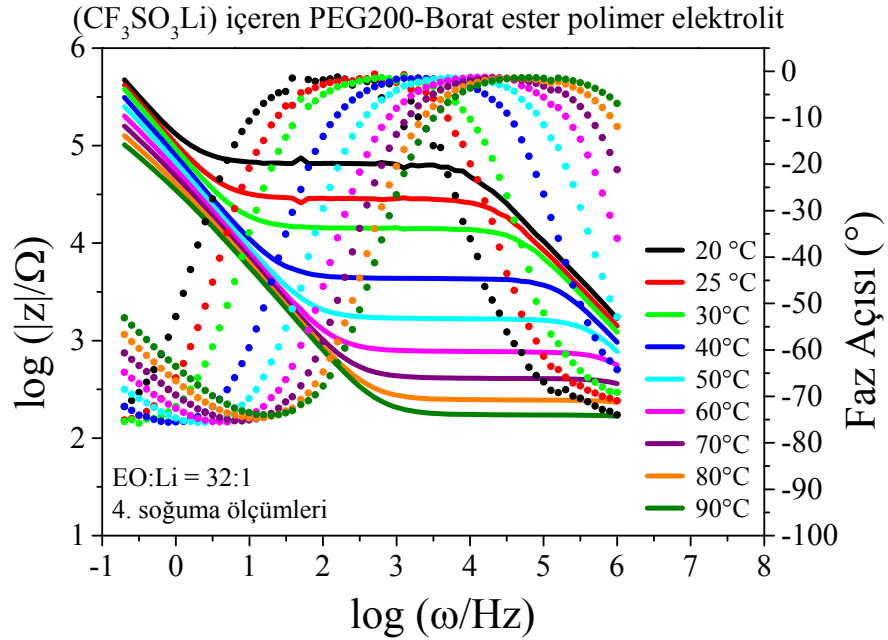
35. zkara, Y. E. *Tris((2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil) borat'ın poli[bis(metoksietoksietoksi fosfazen)] içerisinde katkı olarak kullanımı*. Ahi Evran University, Kırşehir (yayınlanmamış).



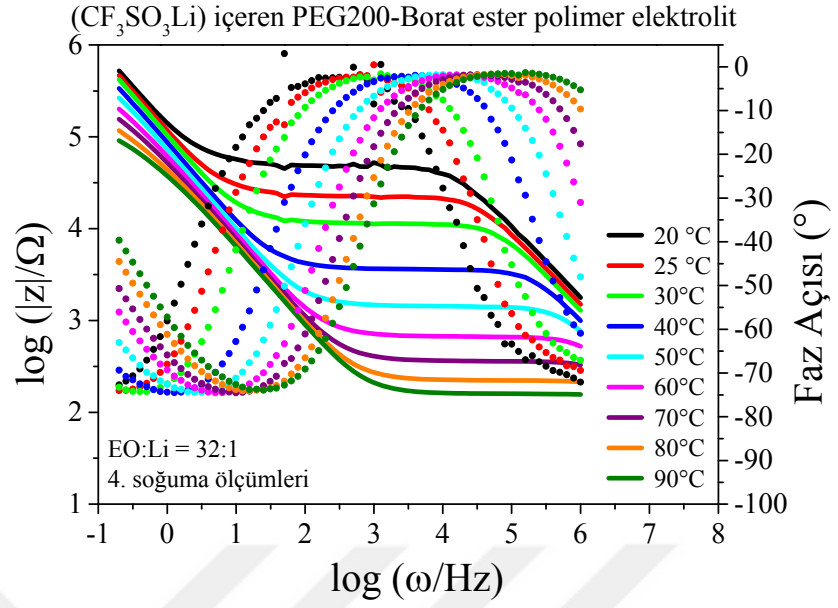
EKLER:



Ek 1. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG200-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



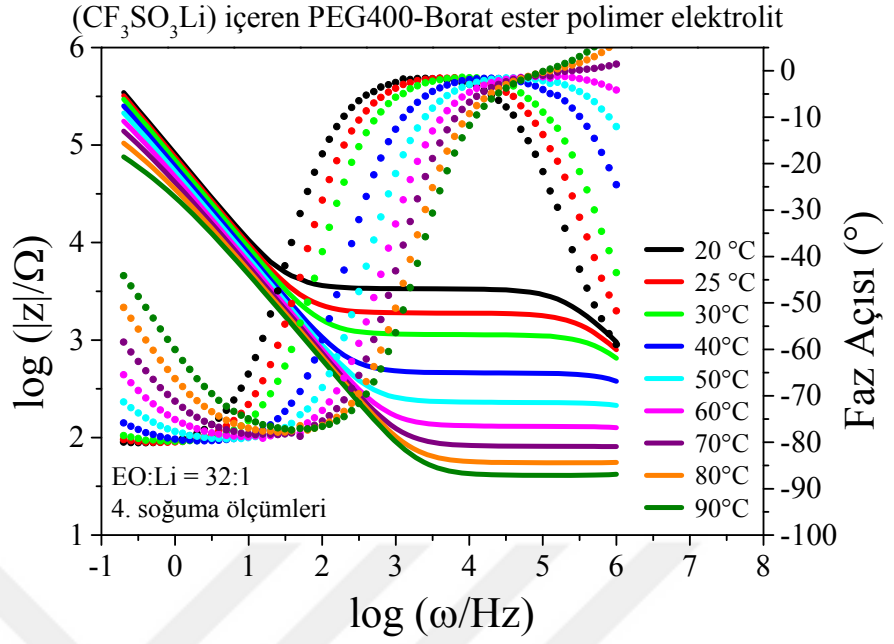
Ek 2. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG200-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



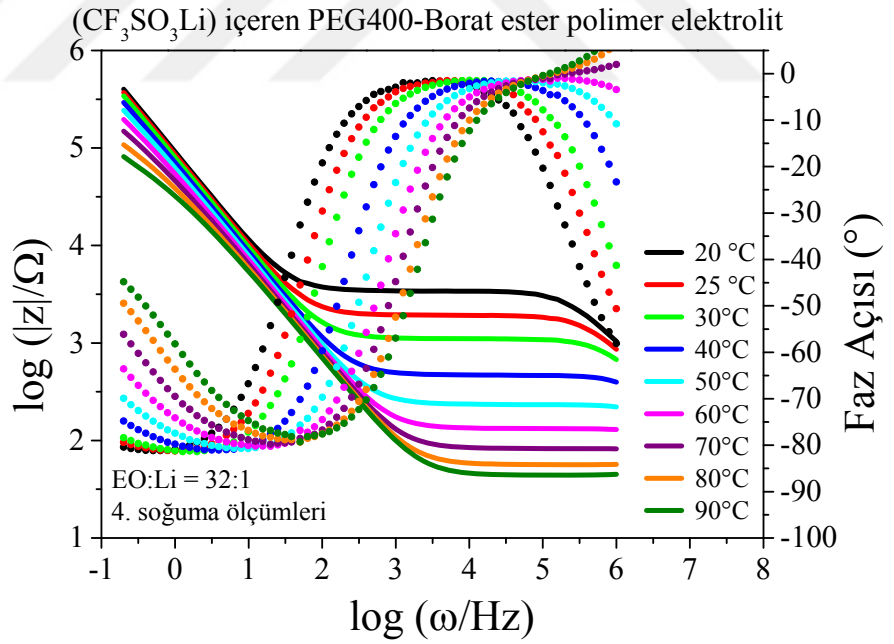
Ek 3. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG200-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 4. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG200-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

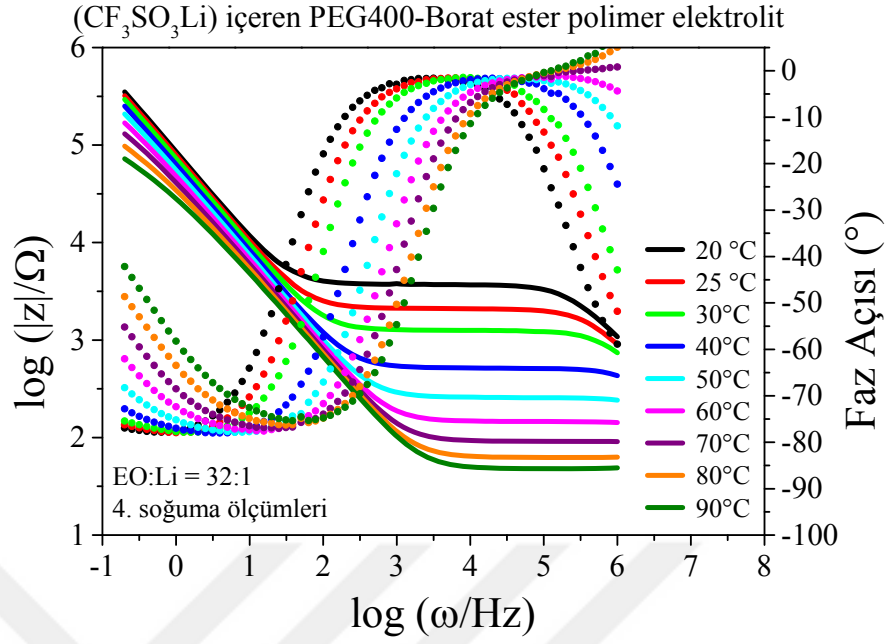
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	6,45902E-07	2,95676E-07	4,02964E-07
25	1,40435E-06	6,91359E-07	8,61109E-07
30	2,79519E-06	1,40037E-06	1,73967E-06
40	7,92027E-06	4,70909E-06	5,40225E-06
50	2,21981E-05	1,54019E-08	1,45185E-05
60	4,79020E-05	2,73859E-05	3,09535E-05
70	8,67922E-05	4,97361E-05	5,57932E-05
80	1,41746E-04	8,22033E-05	9,00375E-05
90	2,01338E-04	1,17113E-04	1,25926E-04



Ek 5. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG400-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



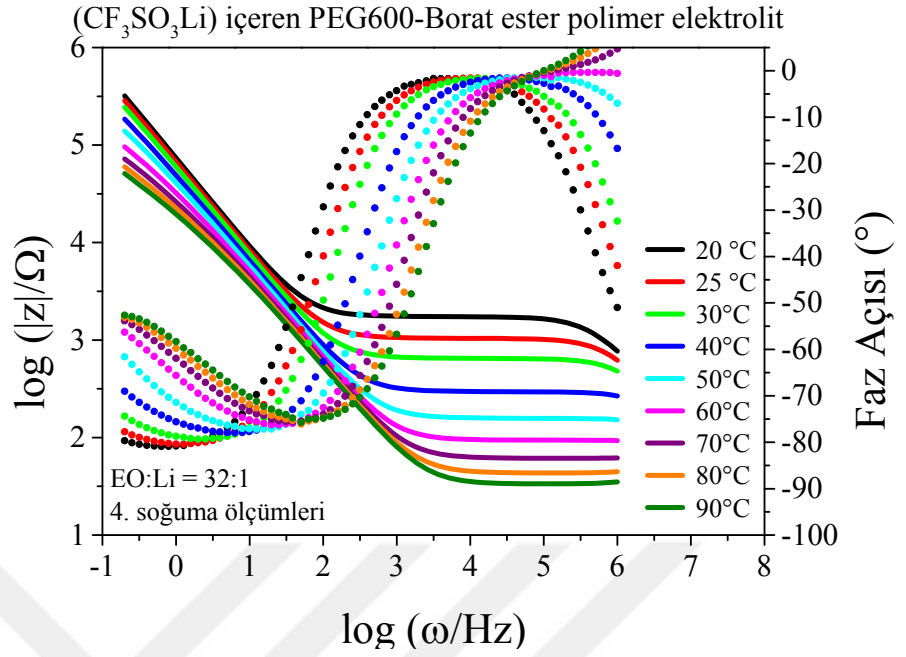
Ek 6. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG400-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



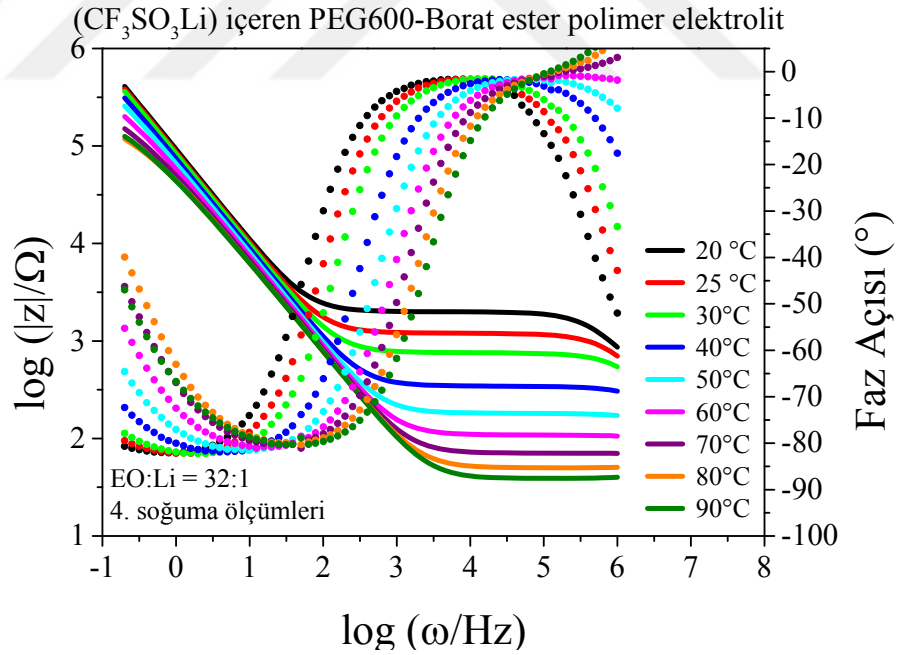
Ek 7. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG400-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 8. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG400-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

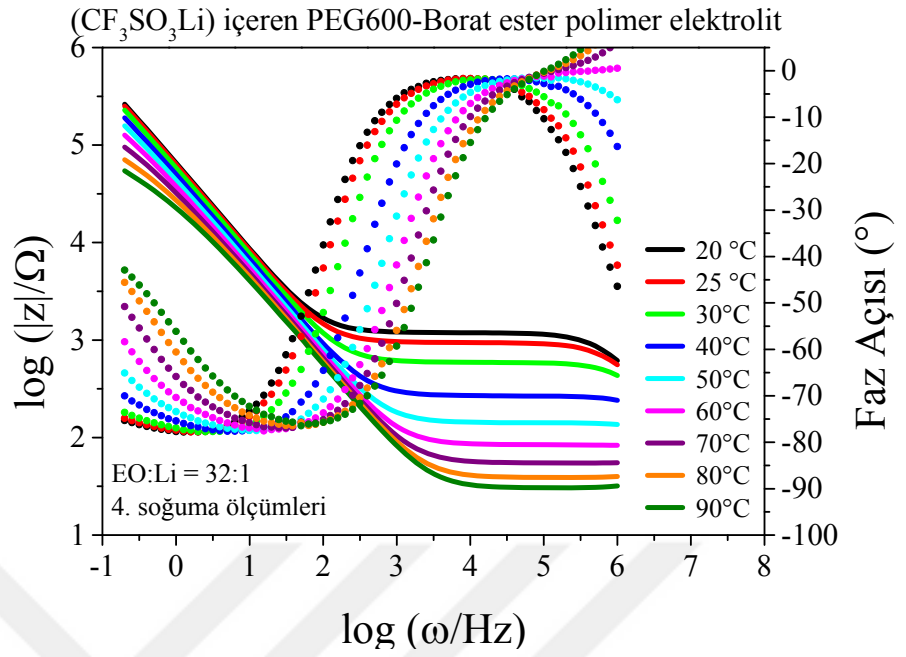
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	5,37724E-04	3,09632E-04	9,06576E-06
25	1,37024E-05	1,29817E-05	1,22110E-05
30	1,98804E-05	1,98844E-05	1,78528E-05
40	4,45616E-05	4,33389E-05	3,97608E-05
50	8,76008E-05	8,53663E-05	7,81679E-05
60	1,53540E-04	1,50383E-04	1,37406E-04
70	2,45985E-04	2,41946E-04	2,19978E-04
80	3,64707E-04	3,55130E-04	3,23427E-04
90	4,93261E-04	4,57807E-04	4,23354E-04



Ek 9. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



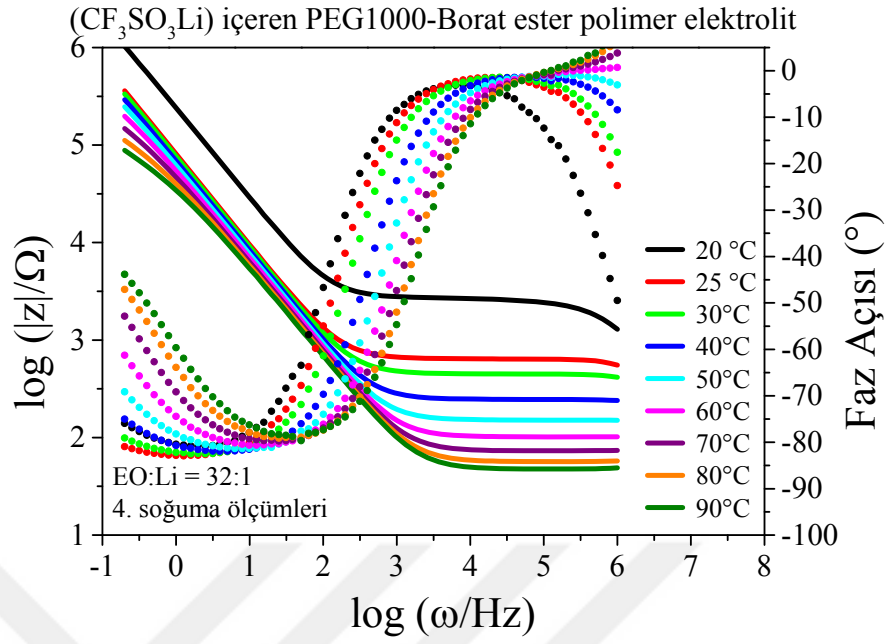
Ek 10. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



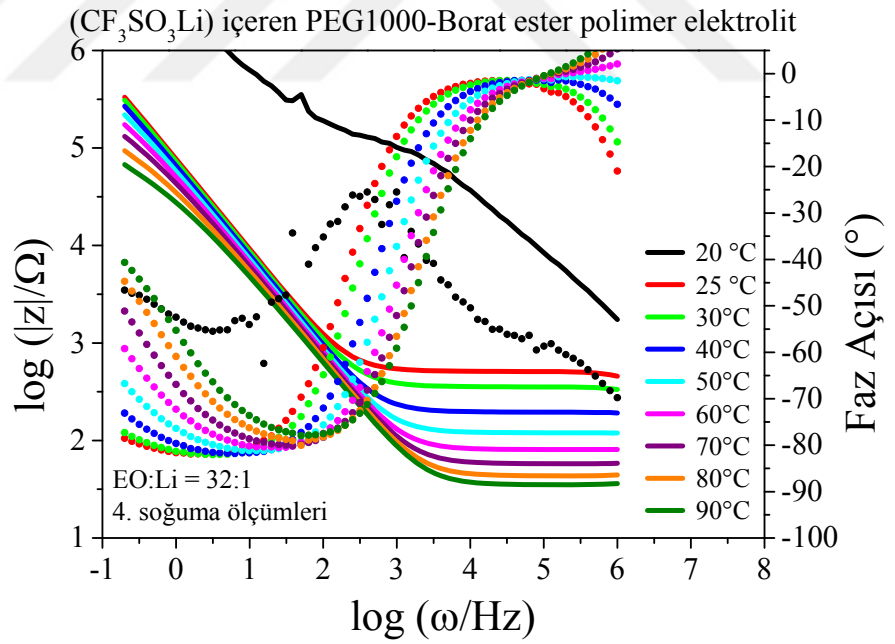
Ek 11. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 12. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

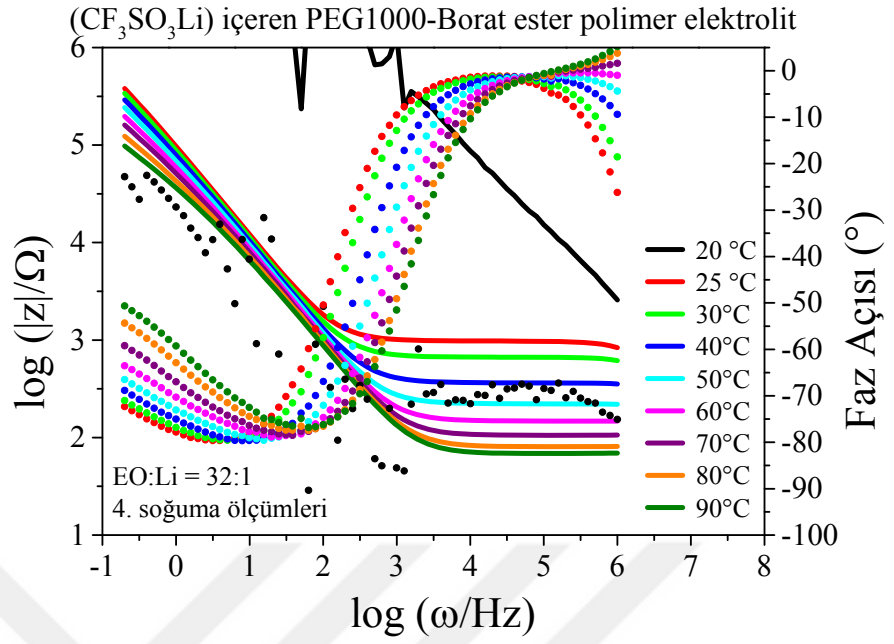
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1,44866E-05	1,27884E-05	1,97828E-05
25	2,13254E-05	1,86628E-05	2,37980E-05
30	3,22793E-05	2,78376E-05	3,56863E-05
40	6,83462E-05	5,85912E-05	7,55075E-05
50	1,27224E-04	1,10124E-04	1,41138E-04
60	2,14342E-04	1,83506E-04	2,37123E-04
70	3,30298E-04	2,82075E-04	3,65314E-04
80	4,69565E-04	3,98813E-04	5,17704E-04
90	6,11686E-04	5,13931E-04	6,64599E-04



Ek 13. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



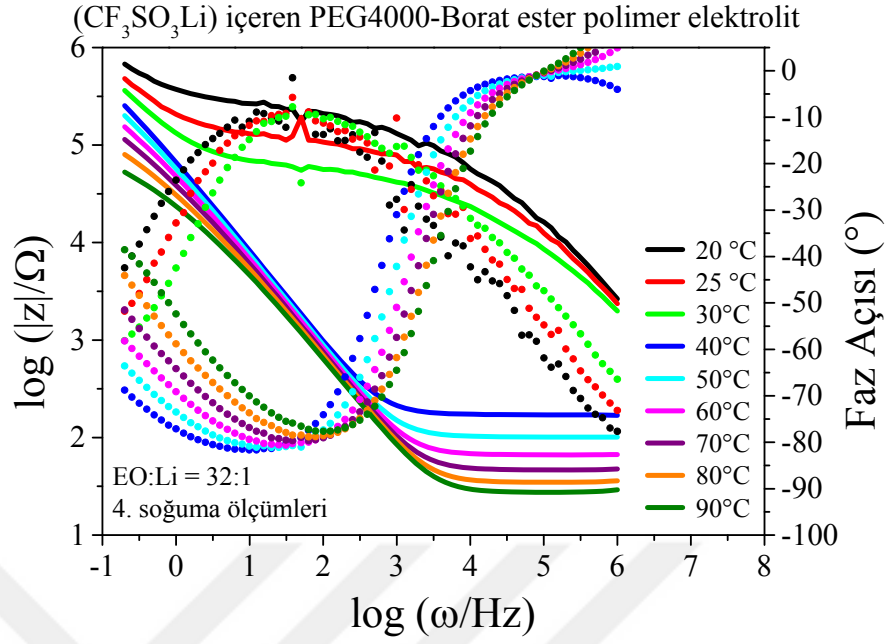
Ek 14. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



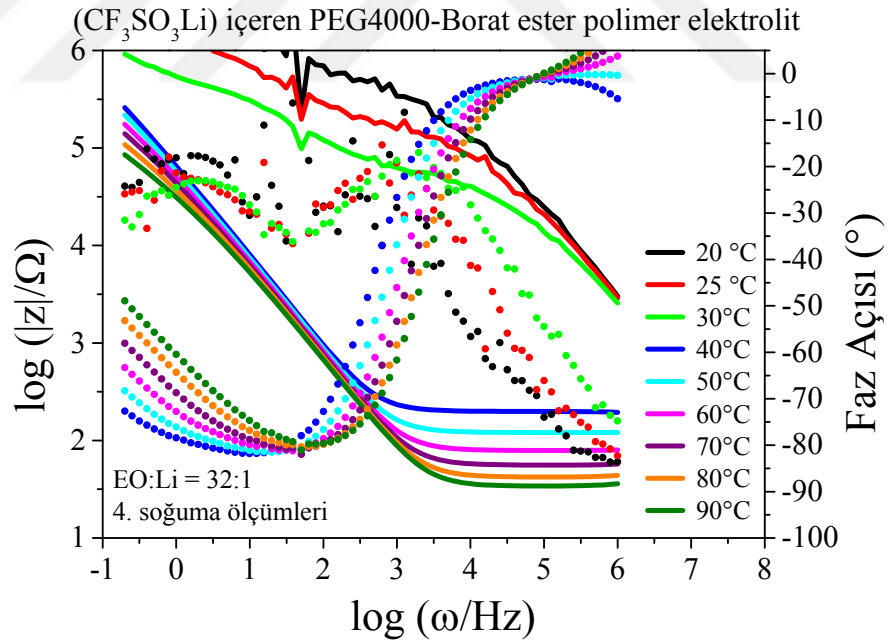
Ek 15. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 16. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	9,27441E-06	3,24543E-02	3,54938E-01
25	3,14765E-05	3,92549E-05	2,07844E-05
30	4,44512E-05	5,60785E-05	3,00628E-05
40	8,05270E-05	1,01206E-04	5,47566E-05
50	1,30936E-04	1,65232E-04	8,99555E-05
60	1,95111E-04	2,46292E-04	1,35427E-04
70	2,71935E-04	3,44834E-04	1,90407E-04
80	3,52530E-04	4,61014E-04	2,50829E-04
90	4,20738E-04	5,73156E-04	2,96164E-04



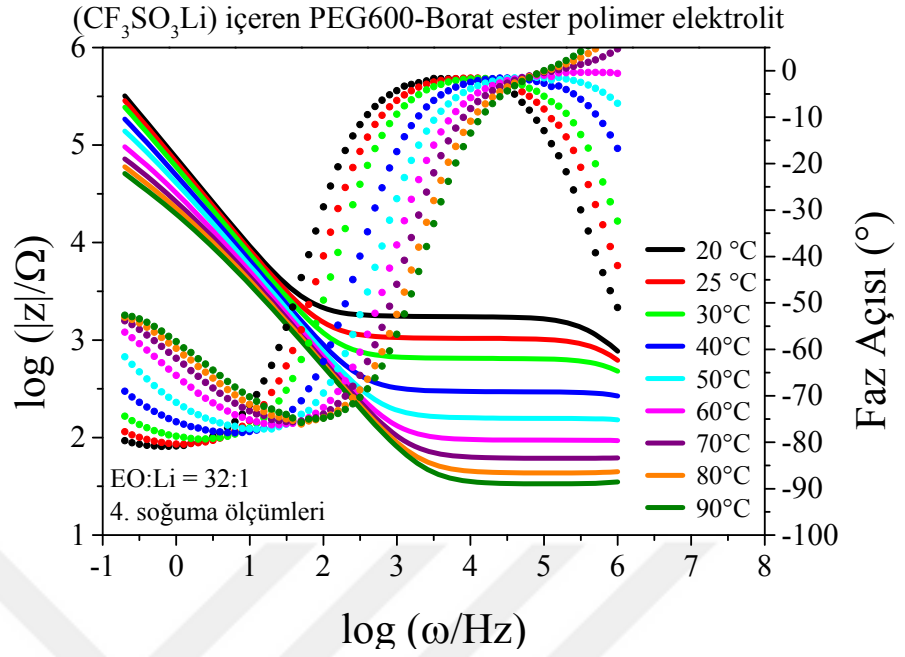
Ek 17. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG4000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



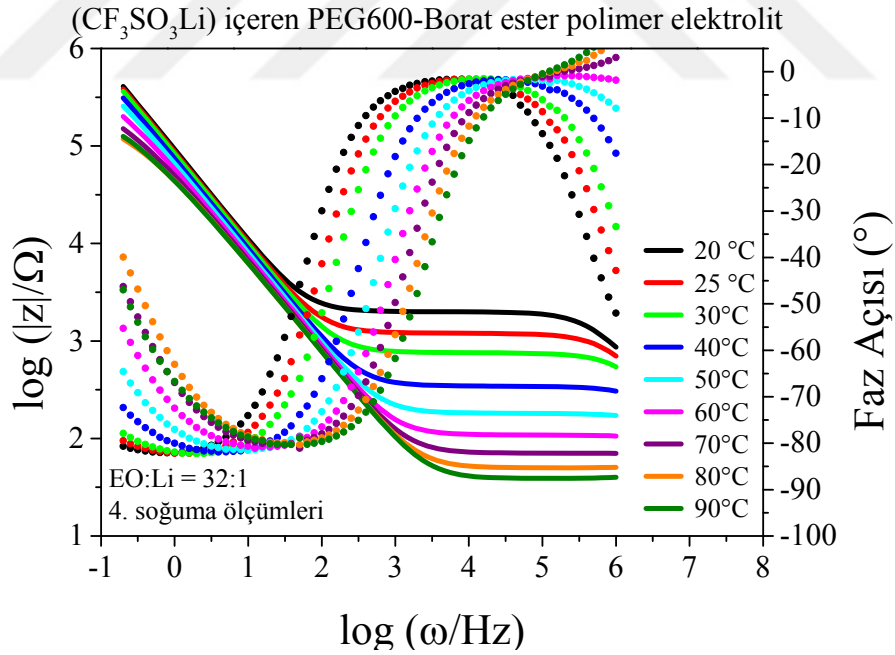
Ek 18. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG4000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 19. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG4000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

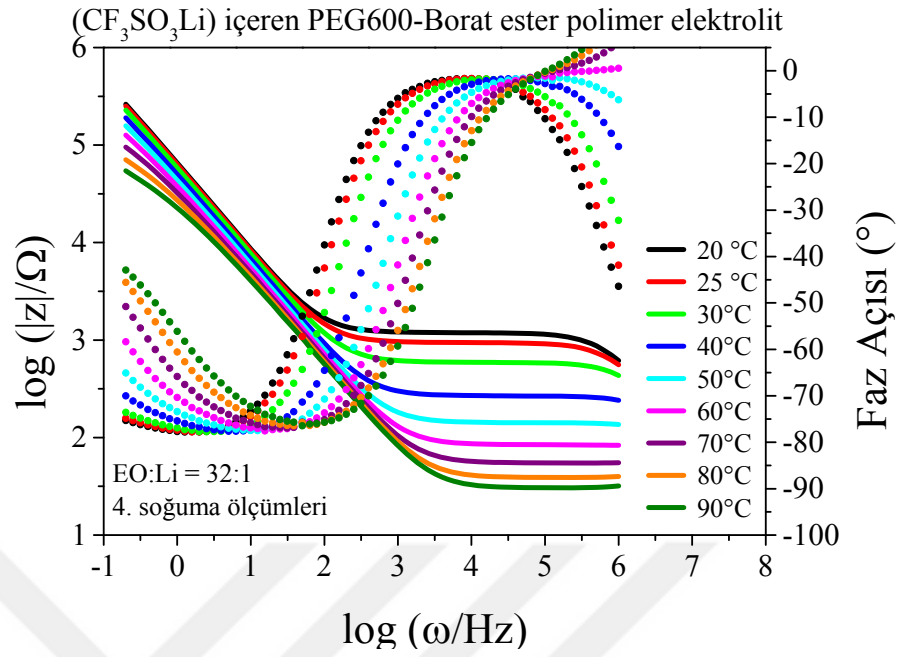
Sıcaklık (°C)	İletkenlik Sonuçları (S/cm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1,04583E-07	5,95094E-08	
25	1,88229E-07	1,41848E-07	
30	3,53857E-07	5,13530E-07	
40	1,15808E-04	1,00128E-04	
50	1,96470E-04	1,64818E-04	
60	3,01224E-04	2,52464E-04	
70	4,32346E-04	3,58028E-04	
80	5,83143E-04	4,77168E-04	
90	7,43420E-04	5,93128E-04	



Ek 20. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



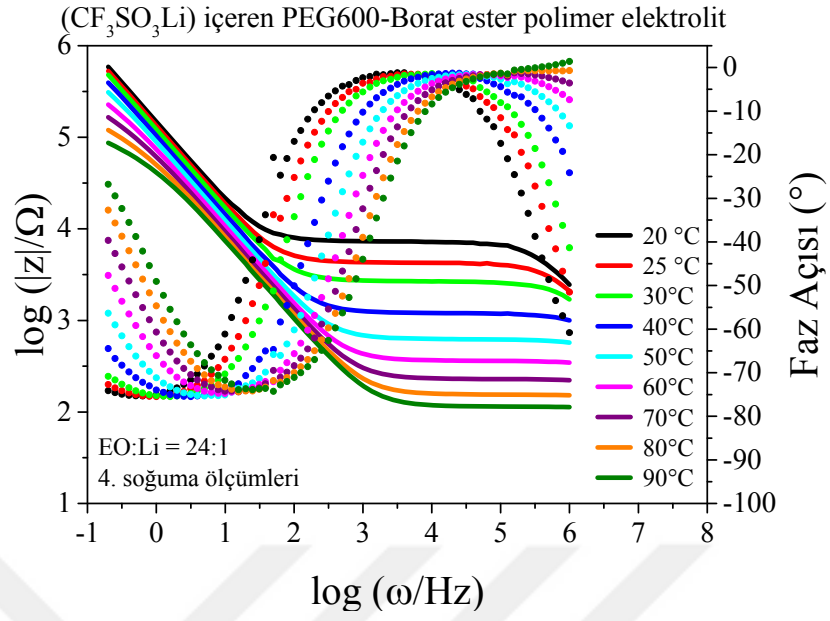
Ek 21. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



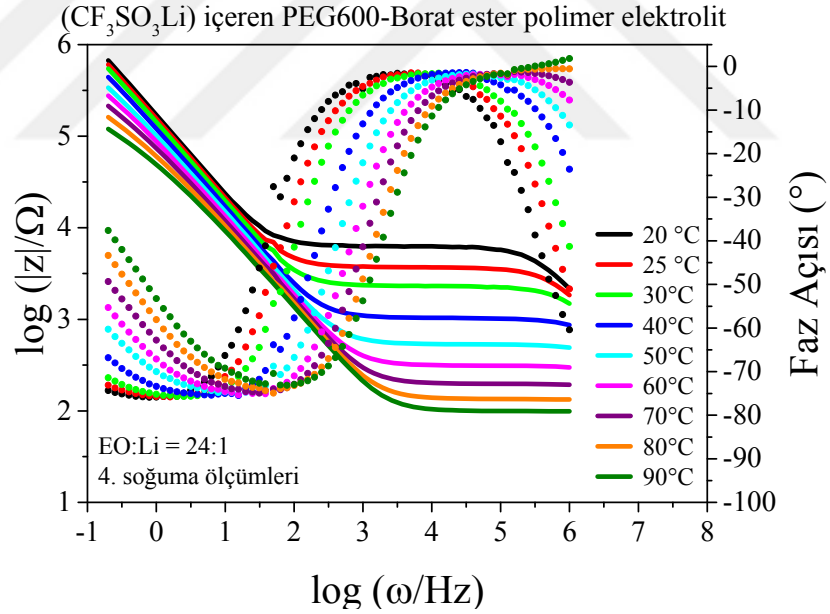
Ek 22. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 23. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

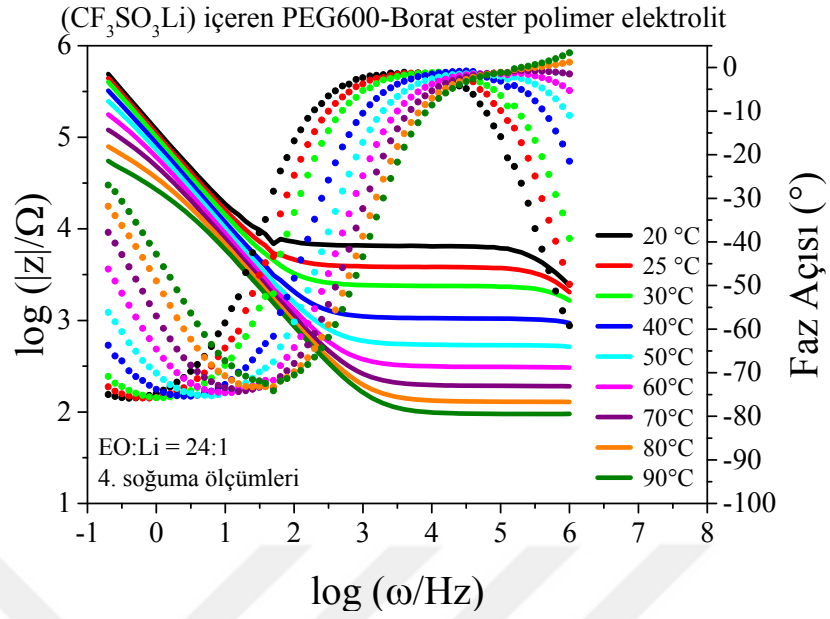
Sıcaklık (°C)	İletkenlik Sonuçları (S/cm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1,44866E-05	1,27884E-05	1,97828E-05
25	2,13254E-05	1,86628E-05	2,37980E-05
30	3,22793E-05	2,78376E-05	3,56863E-05
40	6,83462E-05	5,85912E-05	7,55075E-05
50	1,27224E-04	1,10124E-04	1,41138E-04
60	2,14342E-04	1,83506E-04	2,37123E-04
70	3,30298E-04	2,82075E-04	3,65314E-04
80	4,69565E-04	3,98813E-04	5,17704E-04
90	6,11686E-04	5,13931E-04	6,64599E-04



Ek 24. EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



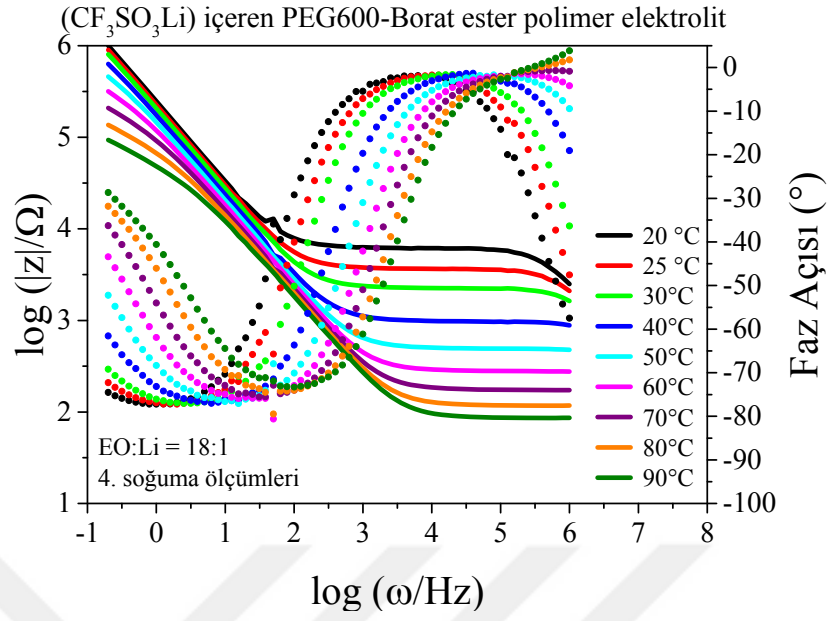
Ek 25. EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



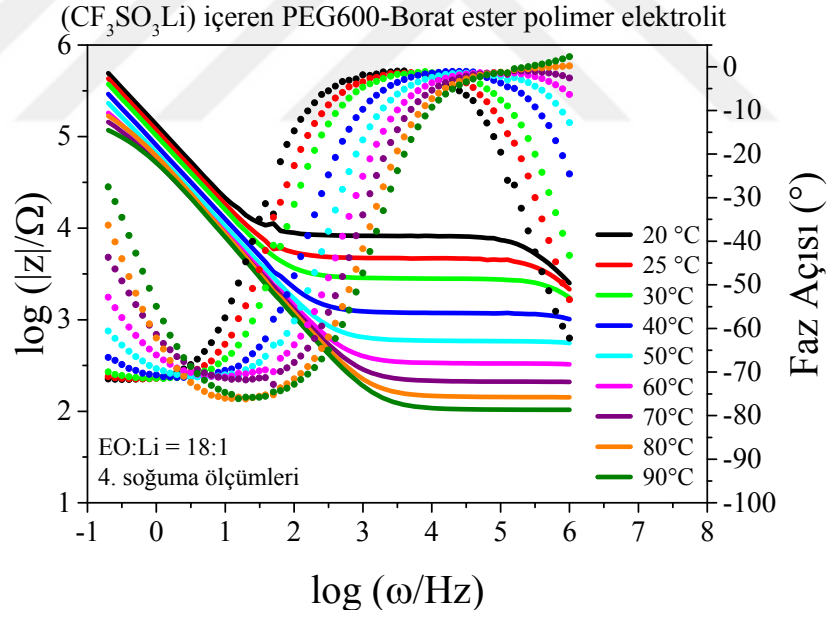
Ek 26. EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 27. EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

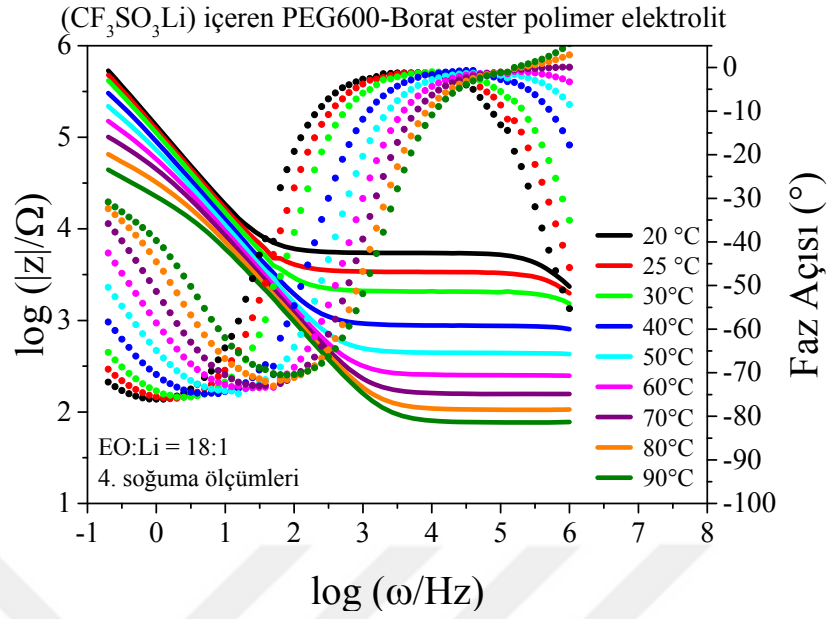
Sıcaklık (°C)	İletkenlik Sonuçları (S/cm)		
	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	8.24E-06	9.60E-06	9.23E-06
25	1.40E-05	1.54E-05	1.57E-05
30	2.22E-05	2.50E-05	2.53E-05
40	5.00E-05	5.89E-05	5.80E-05
50	9.78E-05	1.15E-04	1.12E-04
60	1.67E-04	1.97E-04	1.94E-04
70	2.65E-04	3.11E-04	3.13E-04
80	3.91E-04	4.57E-04	4.68E-04
90	5.29E-04	6.21E-04	6.39E-04



Ek 28. EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



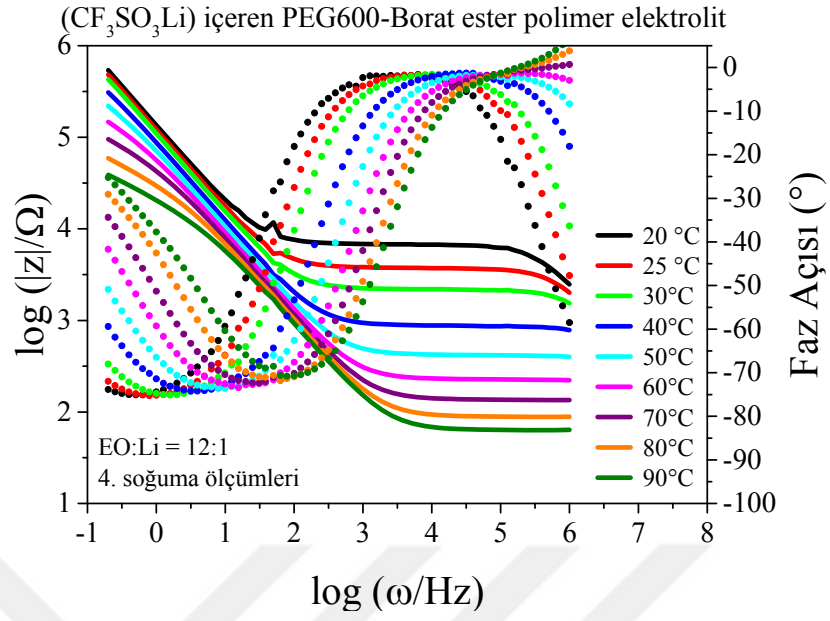
Ek 29. EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



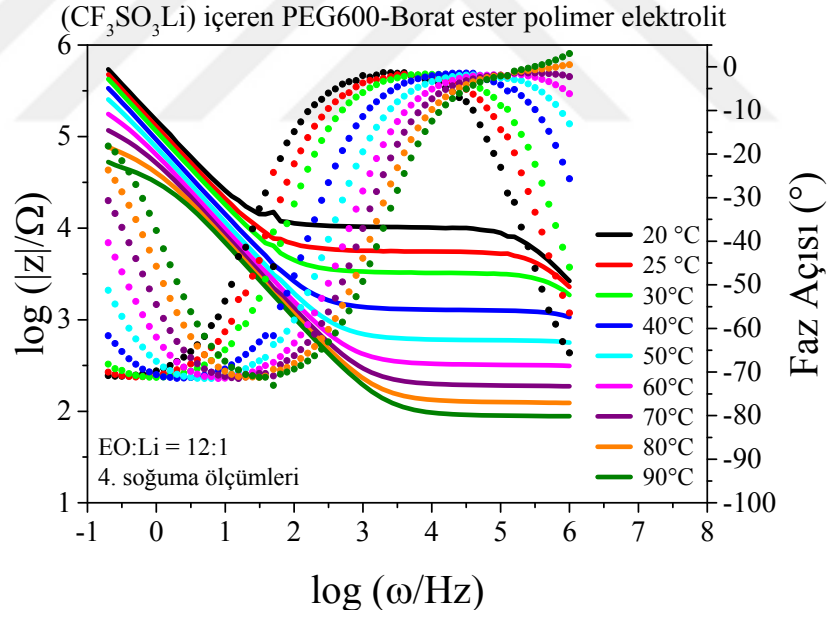
Ek 30. EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 31. EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

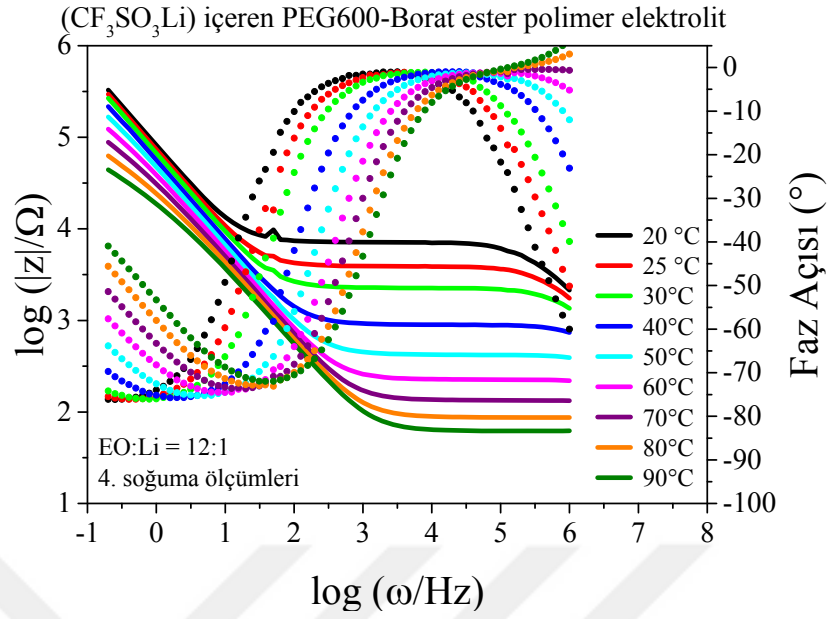
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	9.63E-06	7.31E-06	1.10E-05
25	1.64E-05	1.29E-05	1.78E-05
30	2.65E-05	2.16E-05	2.87E-05
40	6.24E-05	5.26E-05	6.97E-05
50	1.22E-04	1.04E-04	1.38E-04
60	2.16E-04	1.83E-04	2.42E-04
70	3.48E-04	2.89E-04	3.89E-04
80	5.19E-04	4.20E-04	5.83E-04
90	7.14E-04	5.77E-04	8.10E-04



Ek 32. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



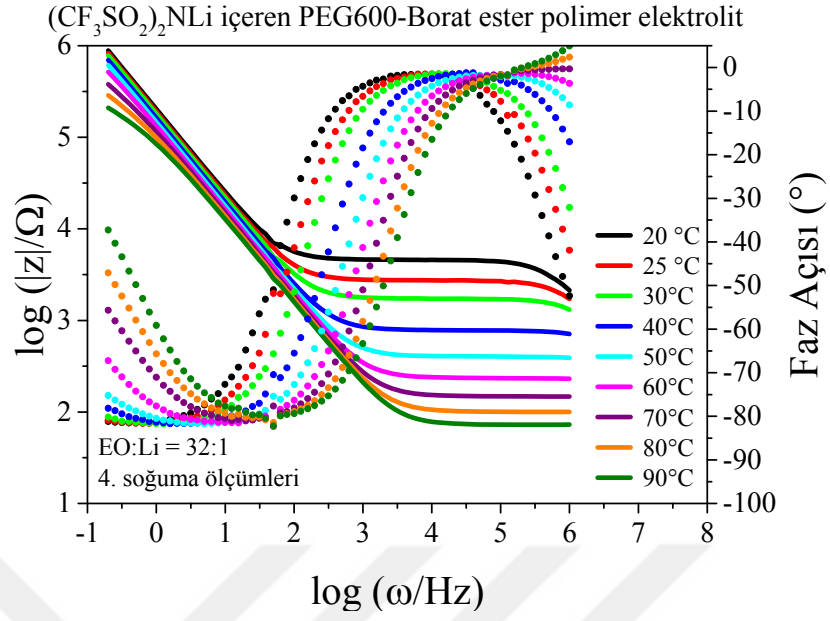
Ek 33. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



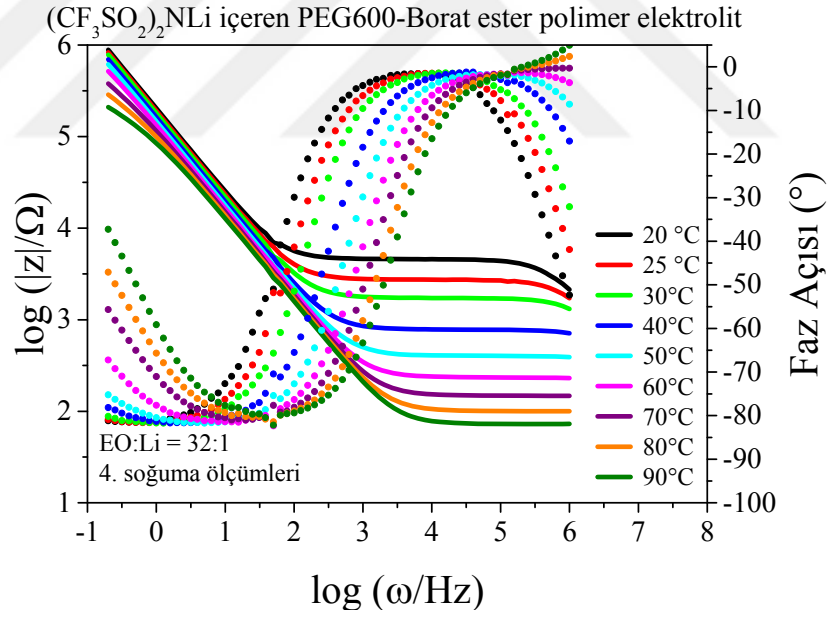
Ek 34. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 35. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

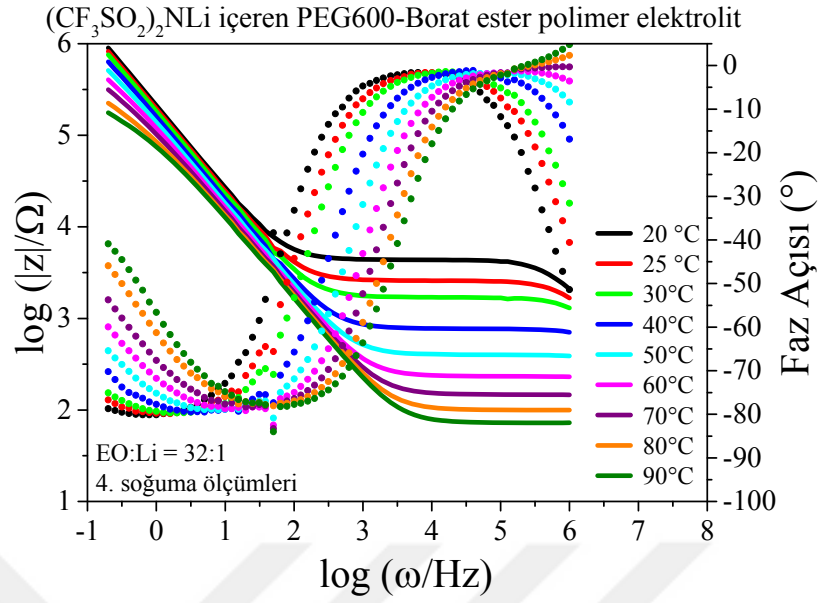
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	8.82E-06	5.91E-06	8.38E-06
25	1.61E-05	1.07E-05	1.53E-05
30	2.63E-05	1.84E-05	2.65E-05
40	6.78E-05	4.70E-05	6.66E-05
50	1.45E-04	1.01E-04	1.44E-04
60	2.67E-04	1.87E-04	2.69E-04
70	4.47E-04	3.15E-04	4.54E-04
80	6.91E-04	4.80E-04	7.02E-04
90	9.74E-04	6.74E-04	9.93E-04



Ek 36. EO:Li = 32:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



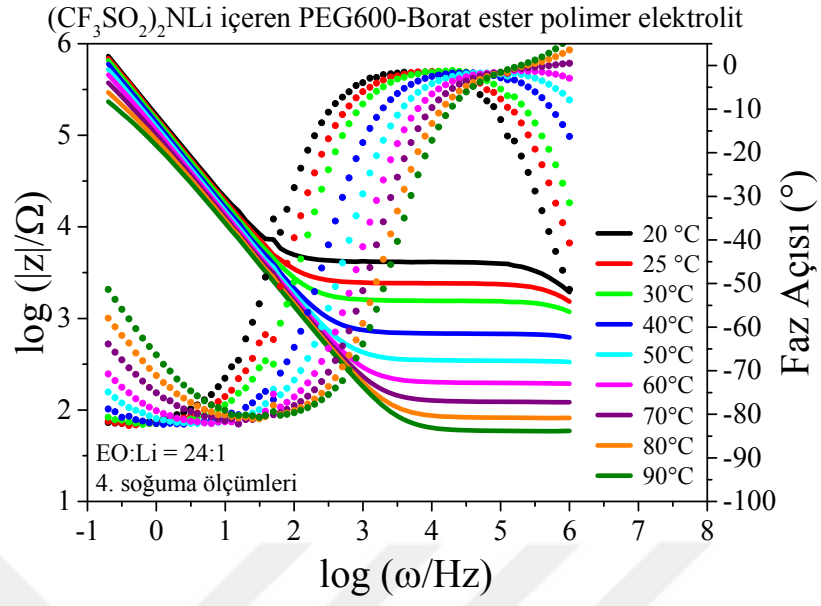
Ek 37. EO:Li = 32:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



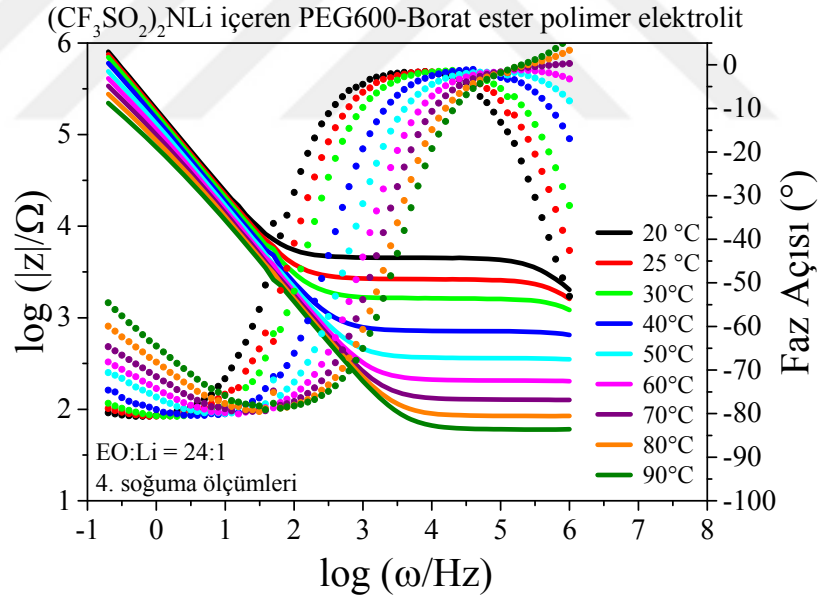
Ek 38. EO:Li = 32:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 39. EO:Li = 32:1 oranında(CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

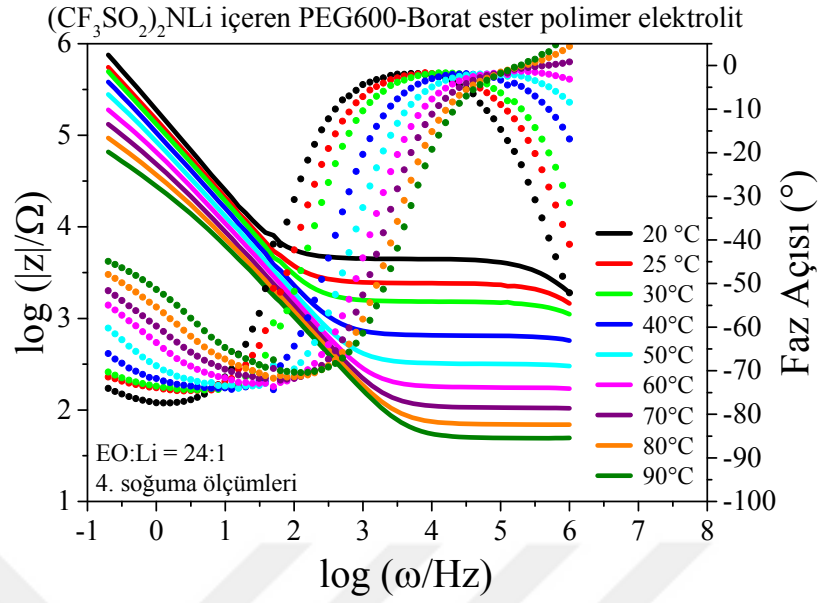
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1.33E-05	1.29E-05	1.37E-05
25	2.18E-05	2.12E-05	2.30E-05
30	3.46E-05	3.38E-05	3.54E-05
40	7.80E-05	7.75E-05	7.90E-05
50	1.49E-04	1.49E-04	1.51E-04
60	2.56E-04	2.59E-04	2.59E-04
70	4.07E-04	4.09E-04	4.13E-04
80	6.02E-04	6.03E-04	6.10E-04
90	8.36E-04	8.34E-04	8.44E-04



Ek 40. EO:Li = 24:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



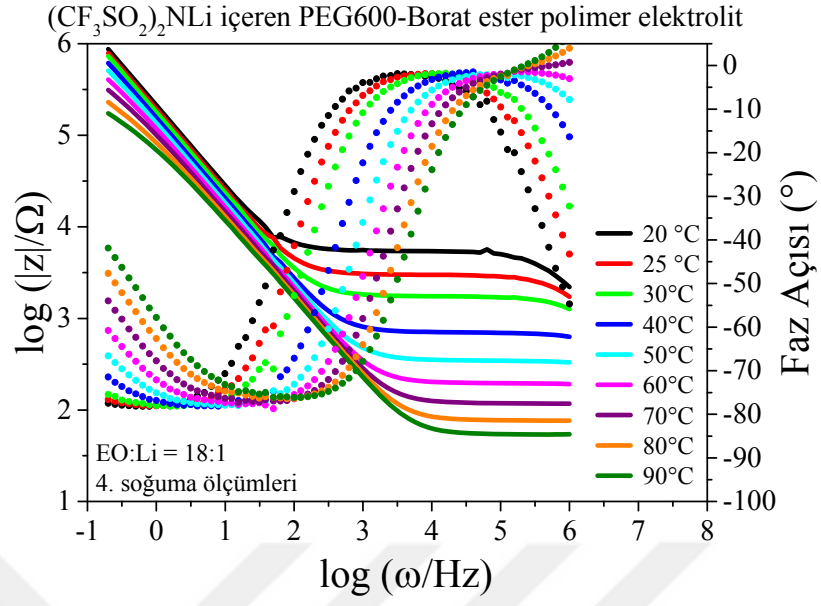
Ek 41. EO:Li = 24:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



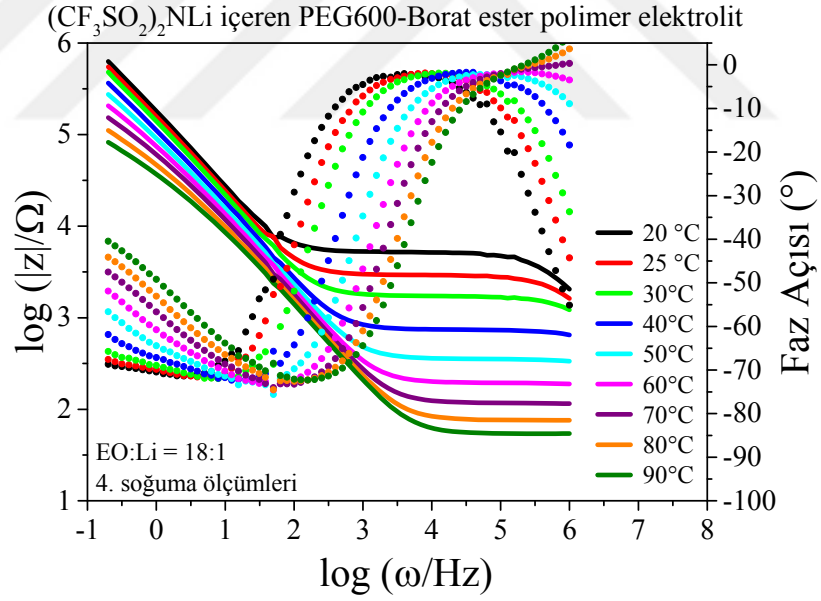
Ek 42. EO:Li = 24:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 43. EO:Li = 24:1 oranında(CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

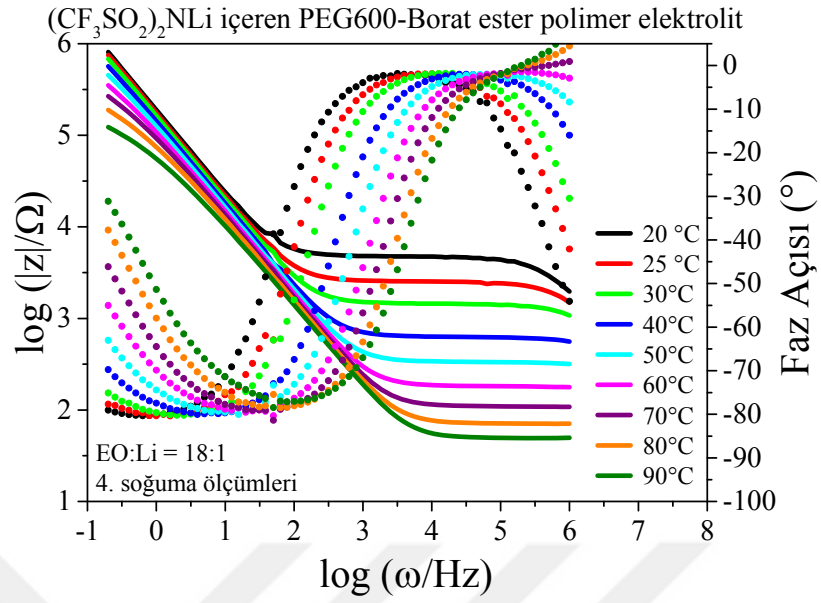
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1.45E-05	1.33E-05	1.34E-05
25	2.47E-05	2.27E-05	2.46E-05
30	3.84E-05	3.68E-05	3.92E-05
40	8.90E-05	8.54E-05	9.56E-05
50	1.74E-04	1.67E-04	1.93E-04
60	3.04E-04	2.94E-04	3.51E-04
70	4.91E-04	4.77E-04	5.89E-04
80	7.36E-04	7.22E-04	9.05E-04
90	1.03E-03	1.02E-03	1.29E-03



Ek 44. EO:Li = 18:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



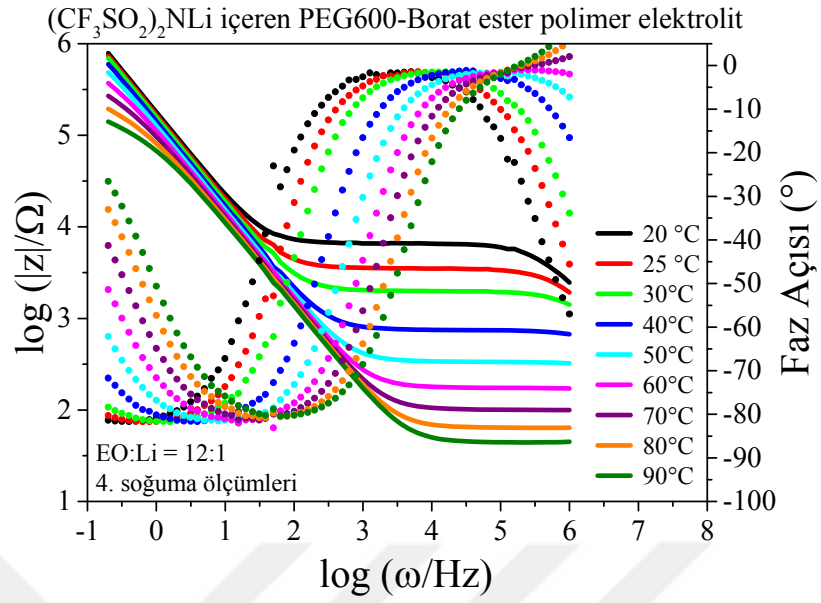
Ek 45. EO:Li = 18:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



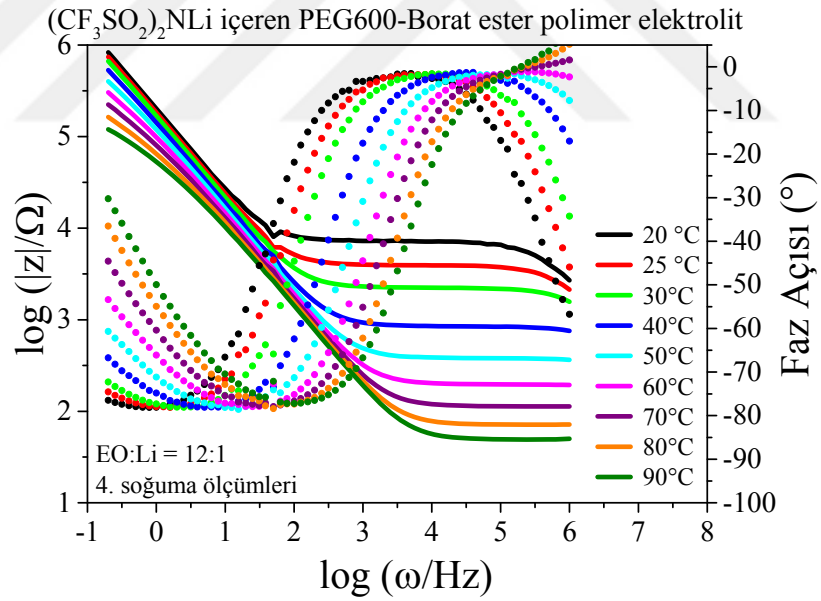
Ek 46. EO:Li = 18:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 47. EO:Li = 18:1 oranında(CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

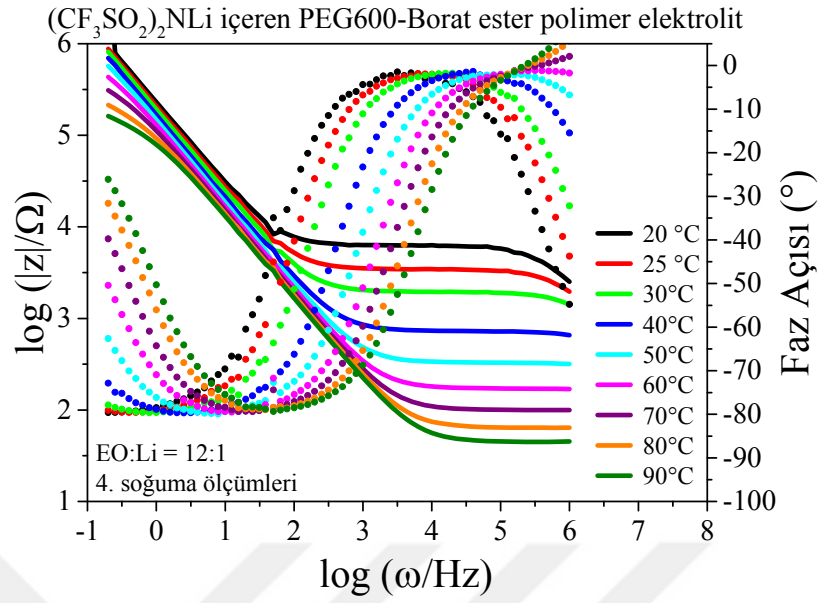
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1.10E-05	1.15E-05	1.26E-05
25	2.01E-05	2.05E-05	2.32E-05
30	3.43E-05	3.46E-05	4.14E-05
40	8.73E-05	8.47E-05	9.76E-05
50	1.76E-04	1.75E-04	1.82E-04
60	3.10E-04	3.19E-04	3.34E-04
70	5.17E-04	5.33E-04	5.55E-04
80	7.99E-04	8.25E-04	8.59E-04
90	1.14E-03	1.17E-03	1.25E-03



Ek 48. EO:Li = 12:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



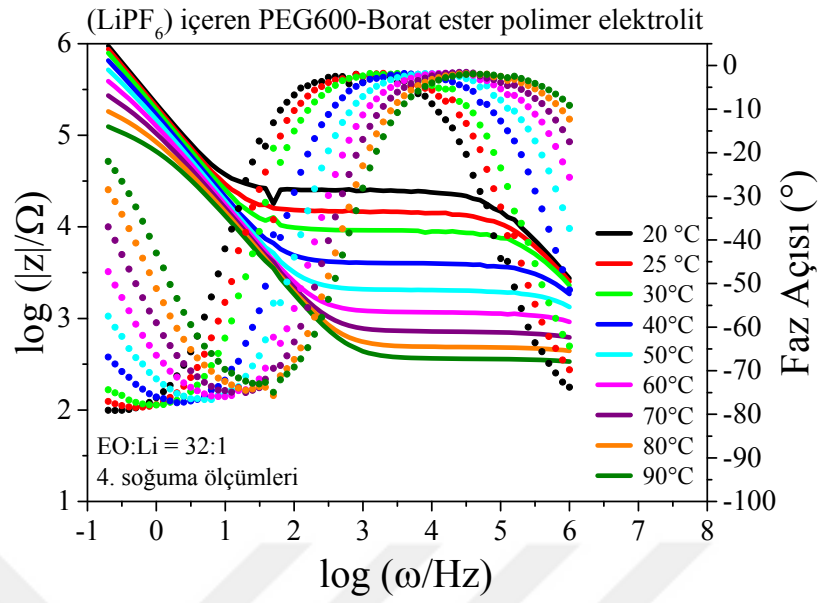
Ek 49. EO:Li = 12:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



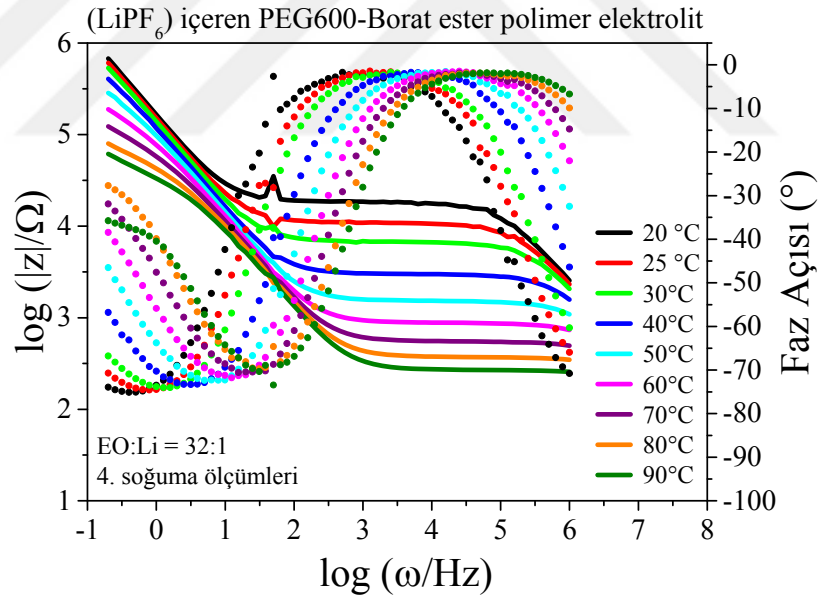
Ek 50. EO:Li = 12:1 oranında (CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 51. EO:Li = 12:1 oranında(CF₃SO₂)₂NLi içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

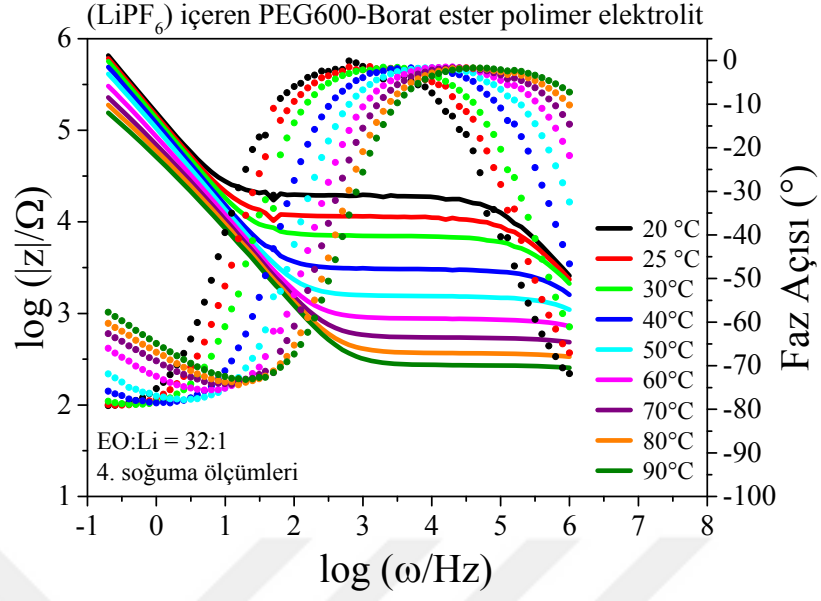
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	9.01E-06	8.32E-06	9.59E-06
25	1.70E-05	1.52E-05	1.74E-05
30	3.00E-05	2.69E-05	3.06E-05
40	8.14E-05	7.24E-05	8.38E-05
50	1.79E-04	1.59E-04	1.83E-04
60	3.44E-04	3.08E-04	3.49E-04
70	5.98E-04	5.38E-04	5.98E-04
80	9.42E-04	8.55E-04	9.38E-04
90	1.37E-03	1.25E-03	1.34E-03



Ek 52. EO:Li = 32:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



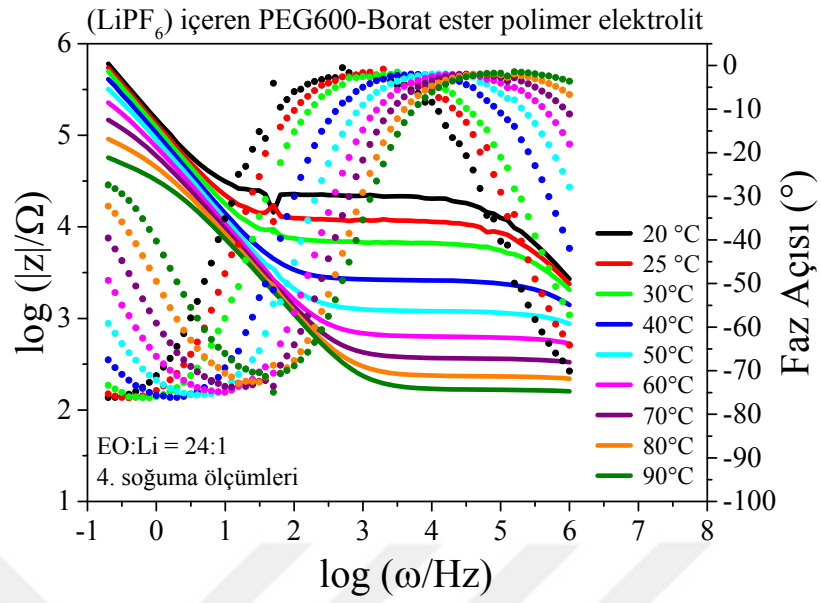
Ek 53. EO:Li = 32:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



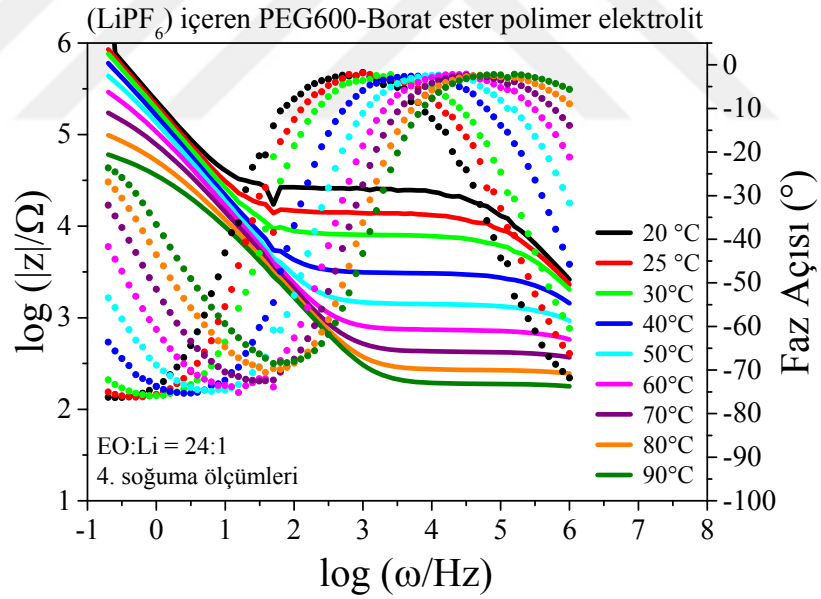
Ek 54. EO:Li = 32:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 55. EO:Li = 32:1 oranında(LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

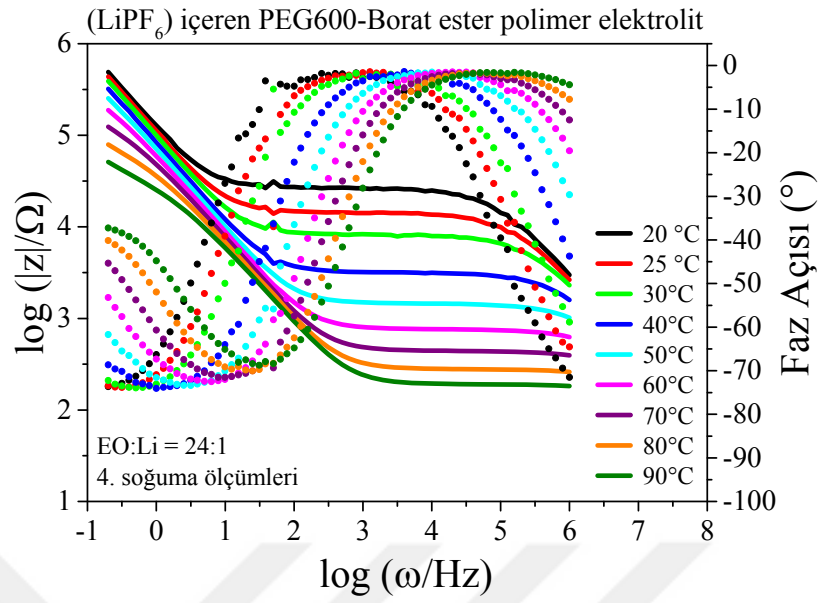
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	2.45E-06	3.21E-06	2.26E-06
25	4.12E-06	5.53E-06	5.28E-06
30	6.54E-06	8.84E-06	8.58E-06
40	1.50E-05	2.04E-05	1.95E-05
50	2.96E-05	3.93E-05	3.87E-05
60	5.20E-05	6.87E-05	6.94E-05
70	8.68E-05	1.12E-04	1.14E-04
80	1.27E-04	1.66E-04	1.69E-04
90	1.70E-04	2.30E-04	2.29E-04



Ek 56. EO:Li = 24:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



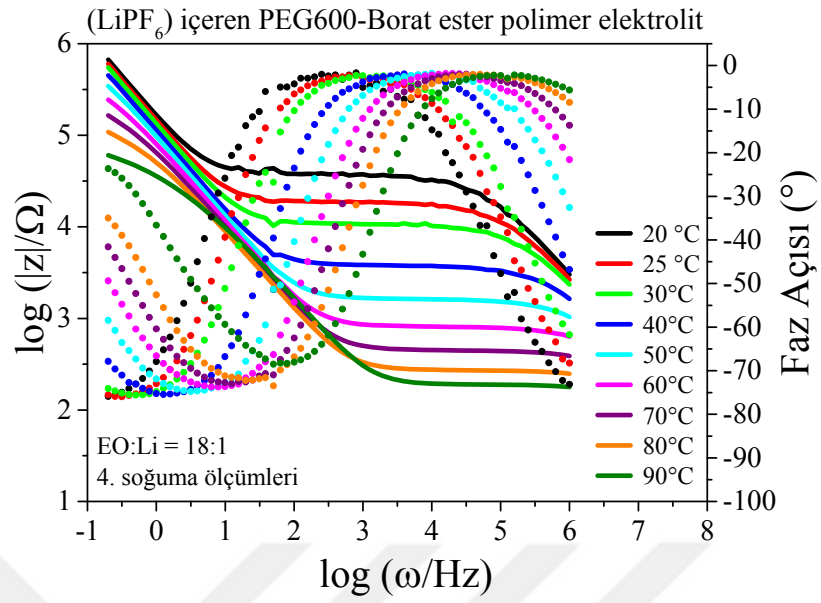
Ek 57. EO:Li = 24:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



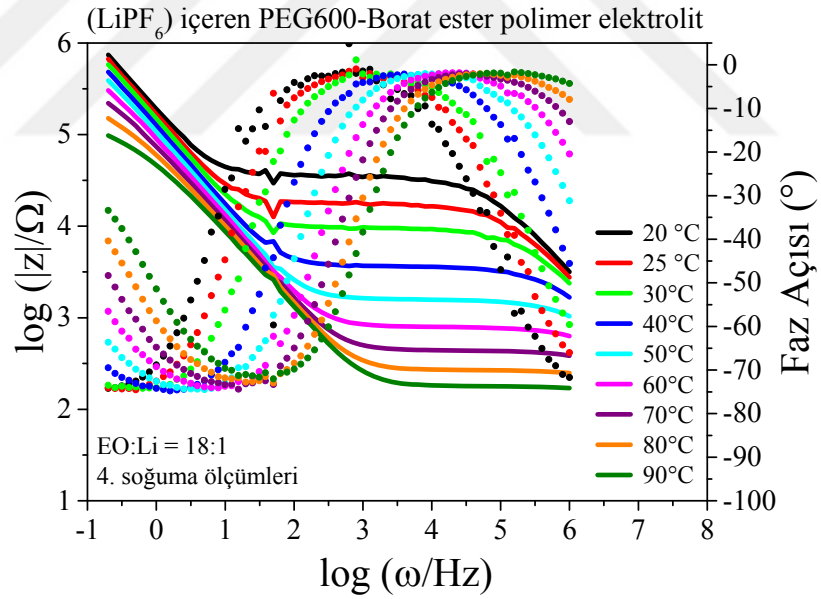
Ek 58. EO:Li = 24:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 59. EO:Li = 24:1 oranında(LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

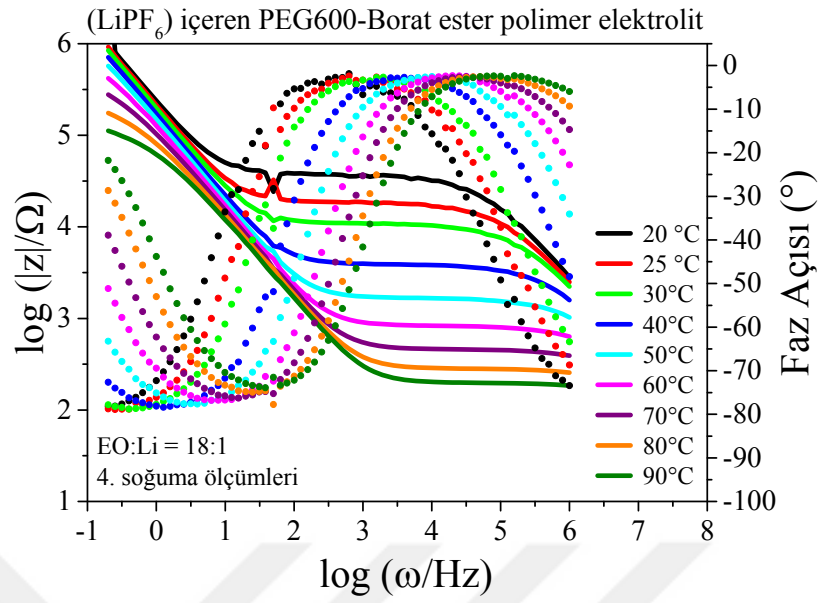
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	2.79E-06	2.41E-06	2.26E-06
25	5.06E-06	4.37E-06	4.24E-06
30	8.82E-06	7.50E-06	7.26E-06
40	2.28E-05	1.96E-05	1.89E-05
50	5.34E-05	4.50E-05	4.13E-05
60	9.50E-05	8.66E-05	8.22E-05
70	1.68E-04	1.47E-04	1.40E-04
80	2.62E-04	2.33E-04	2.21E-04
90	3.43E-04	3.46E-04	3.11E-04



Ek 60. EO:Li = 18:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



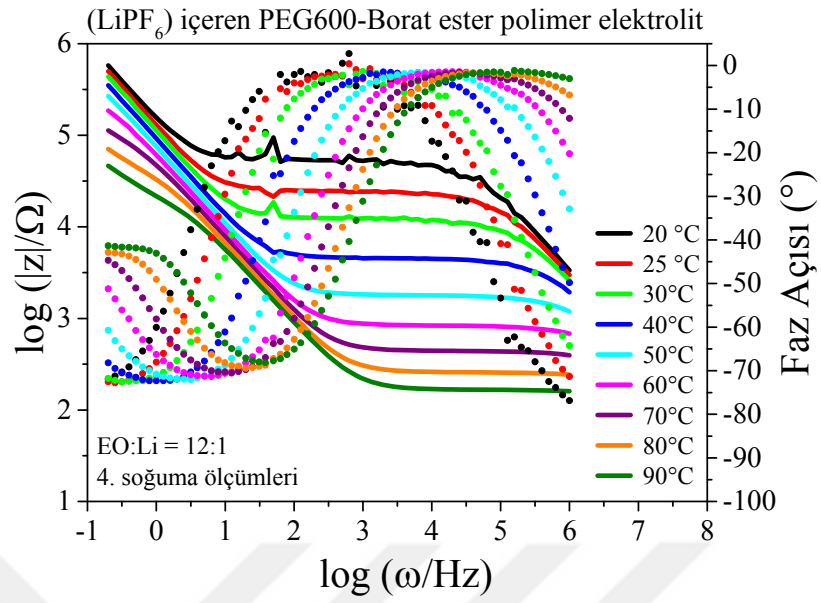
Ek 61. EO:Li = 18:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



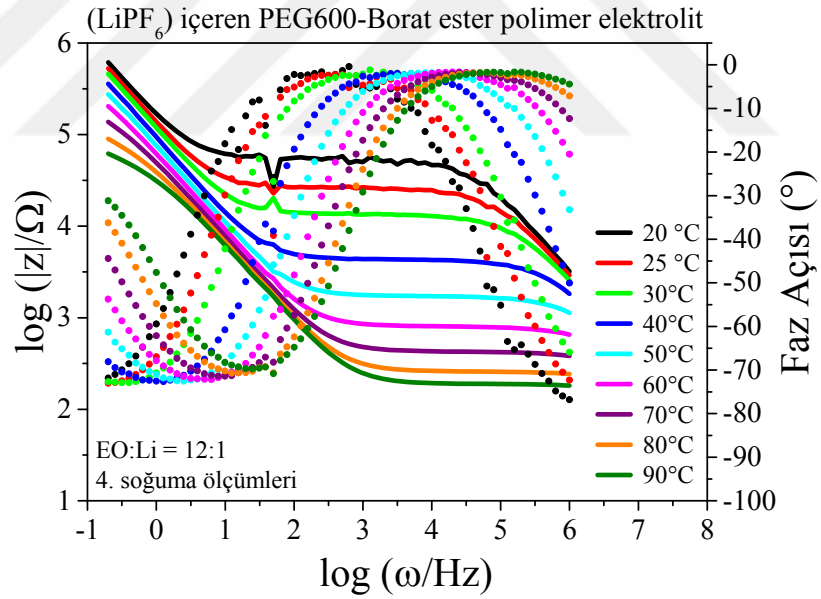
Ek 62. EO:Li = 18:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 63. EO:Li = 18:1 oranında(LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

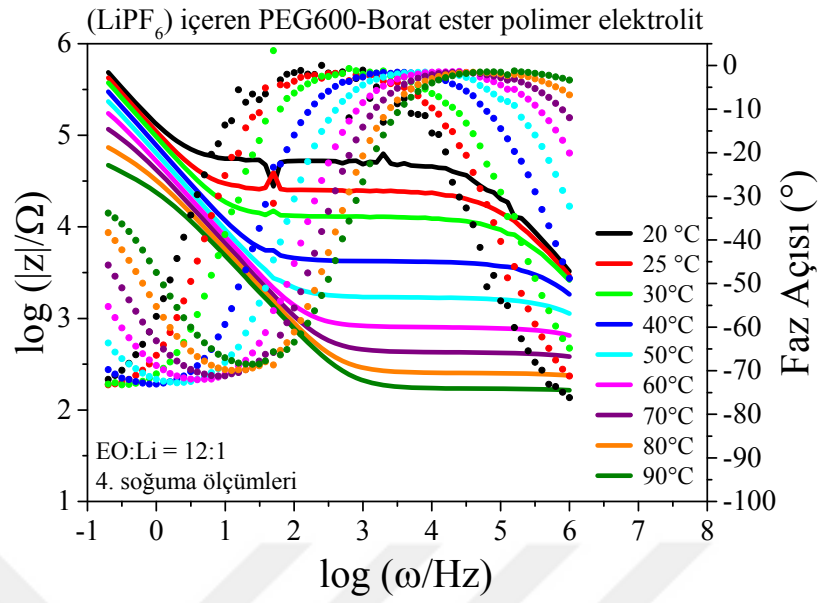
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1.62E-06	1.76E-06	1.69E-06
25	3.23E-06	3.46E-06	3.23E-06
30	5.62E-06	6.35E-06	5.57E-06
40	1.59E-05	1.65E-05	1.54E-05
50	3.89E-05	3.81E-05	3.58E-05
60	7.56E-05	8.00E-05	7.23E-05
70	1.39E-04	1.42E-04	1.36E-04
80	2.28E-04	2.31E-04	2.18E-04
90	3.43E-04	3.46E-04	3.11E-04



Ek 64. EO:Li = 12:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



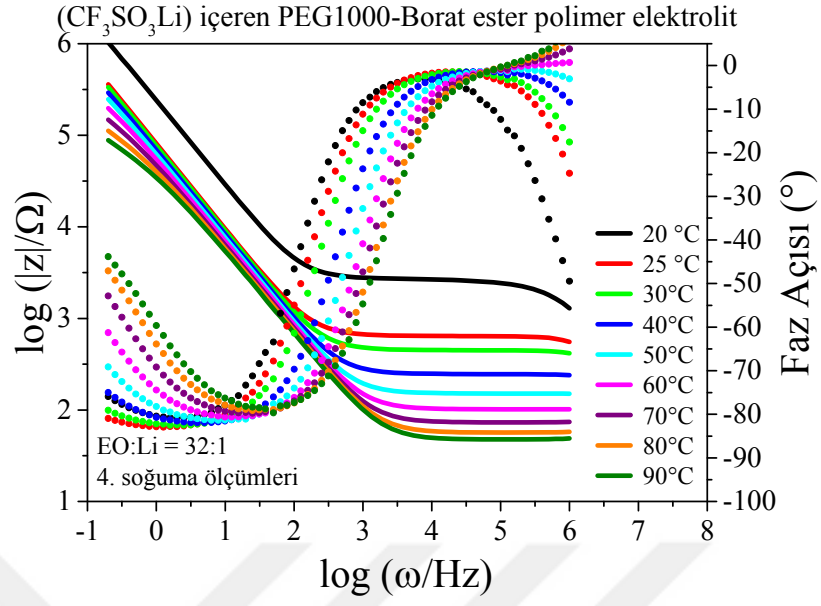
Ek 65. EO:Li = 12:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



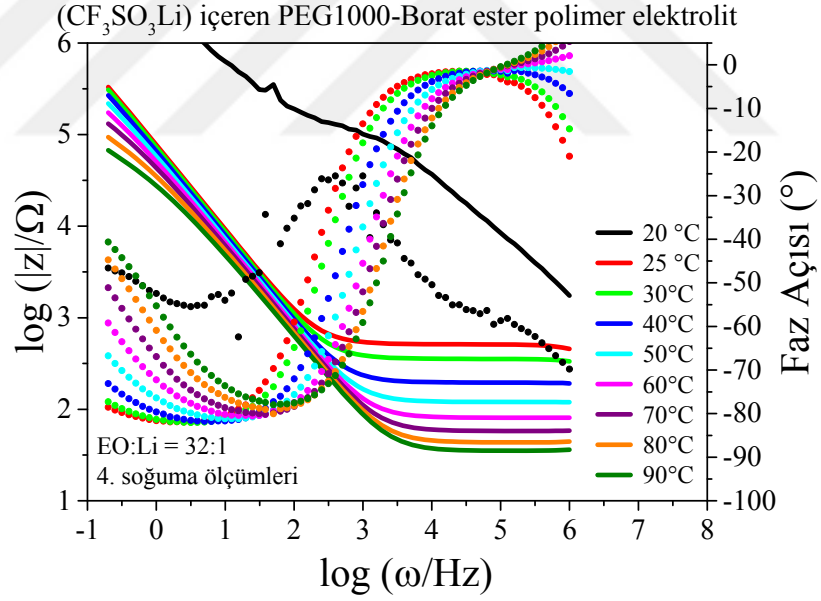
Ek 66. EO:Li = 12:1 oranında (LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 67. EO:Li = 12:1 oranında(LiPF₆) içeren PEG600-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

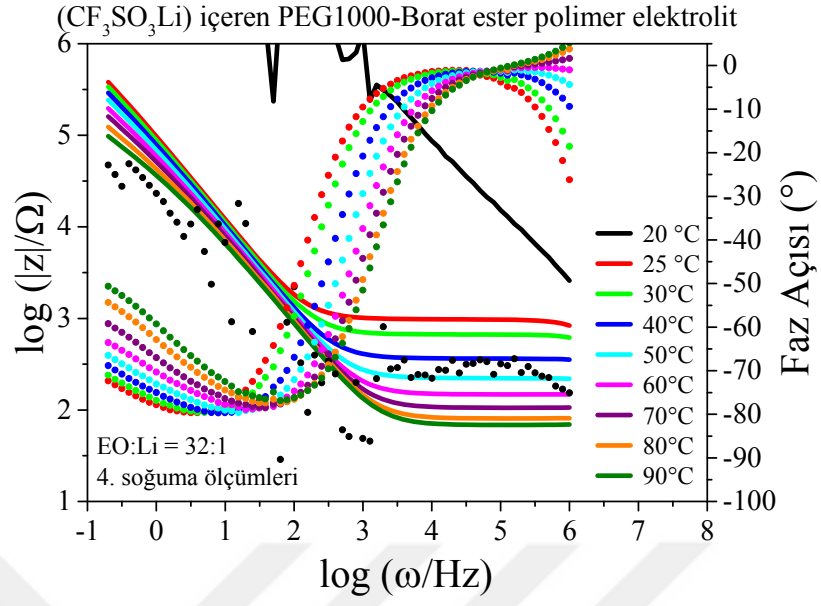
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1.15E-06	1.09E-06	1.15E-06
25	2.48E-06	2.33E-06	2.41E-06
30	4.87E-06	4.44E-06	4.65E-06
40	1.33E-05	1.38E-05	1.43E-05
50	3.36E-05	3.47E-05	3.57E-05
60	7.26E-05	7.45E-05	7.44E-05
70	1.40E-04	1.44E-04	1.45E-04
80	2.40E-04	2.36E-04	2.43E-04
90	3.75E-04	3.23E-04	3.60E-04



Ek 68. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



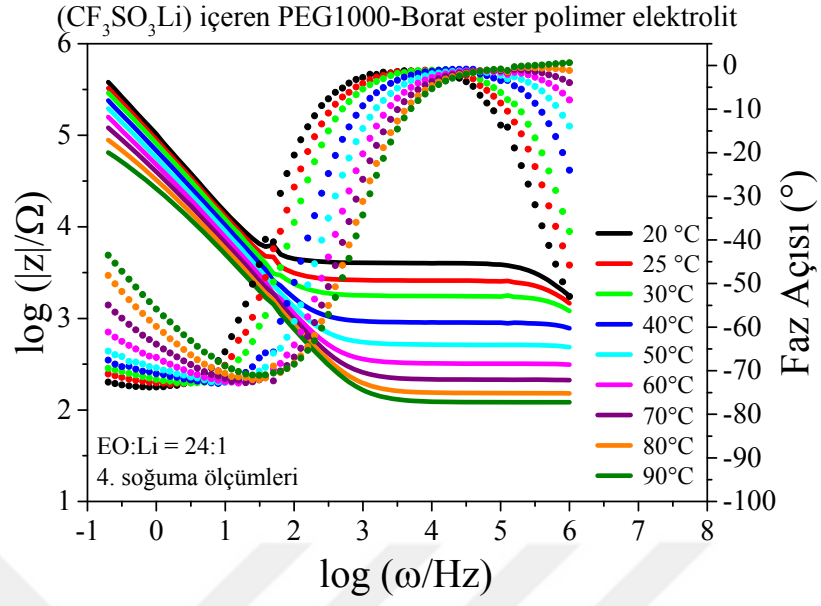
Ek 69. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



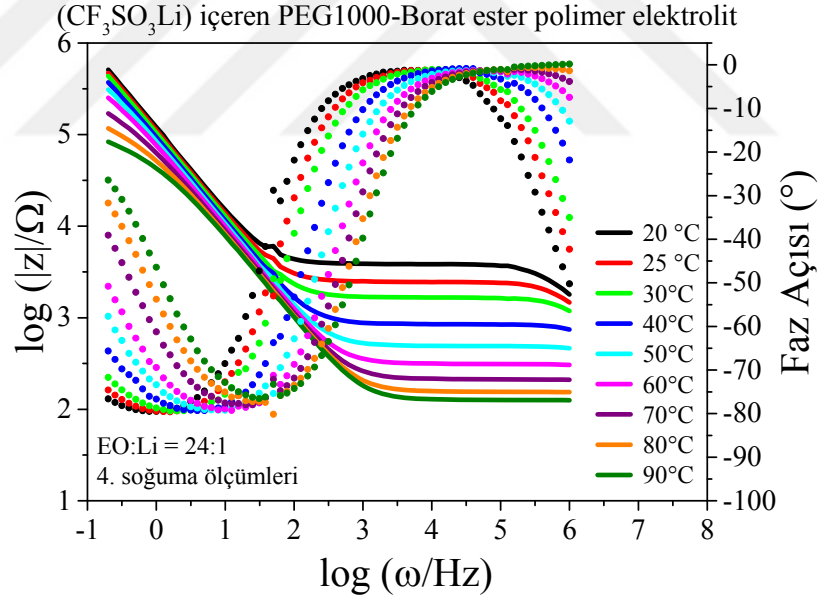
Ek 70. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 71. EO:Li = 32:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

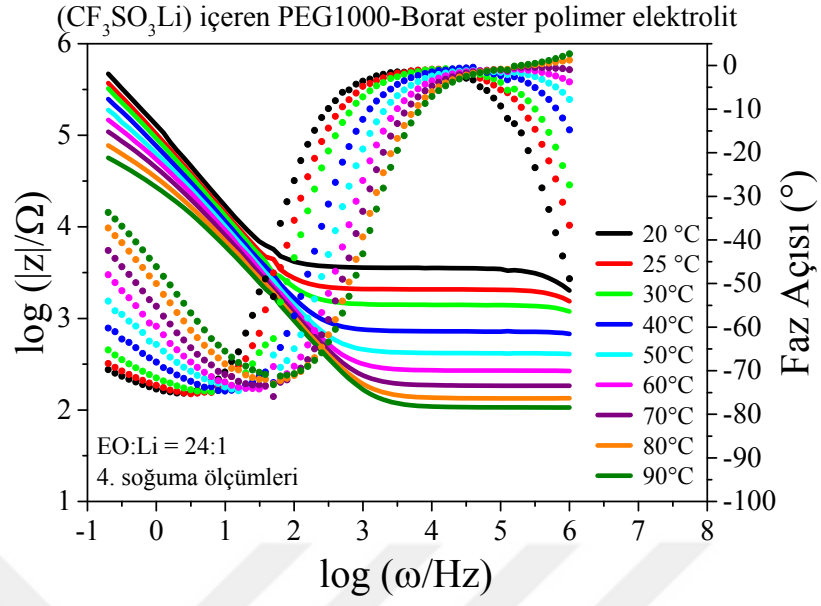
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	2.81E-05	9.82E-02	1.07E+00
25	9.53E-05	1.19E-04	6.29E-05
30	1.35E-04	1.70E-04	9.10E-05
40	2.44E-04	3.06E-04	1.66E-04
50	3.96E-04	5.00E-04	2.72E-04
60	5.91E-04	7.45E-04	4.10E-04
70	8.23E-04	1.04E-03	5.76E-04
80	1.07E-03	1.40E-03	7.59E-04
90	1.27E-03	1.73E-03	8.96E-04



Ek 72. EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



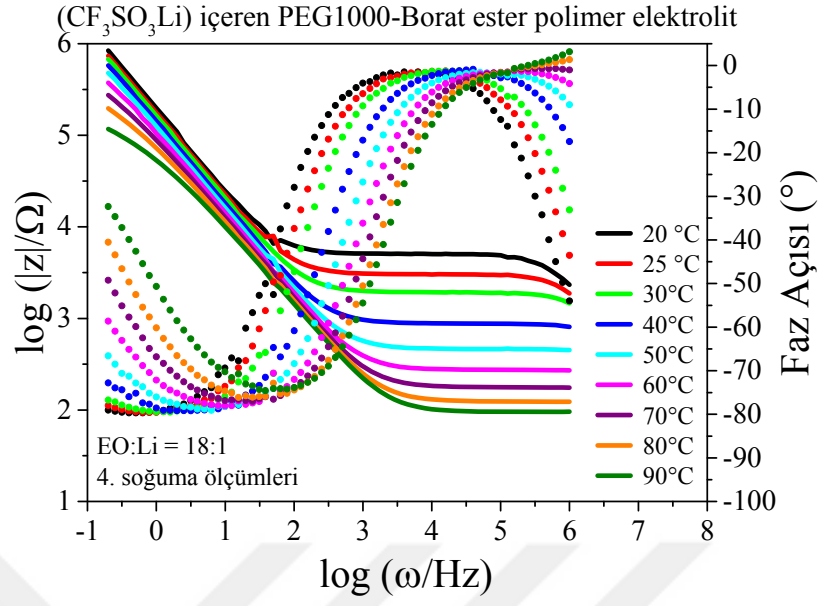
Ek 73. EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



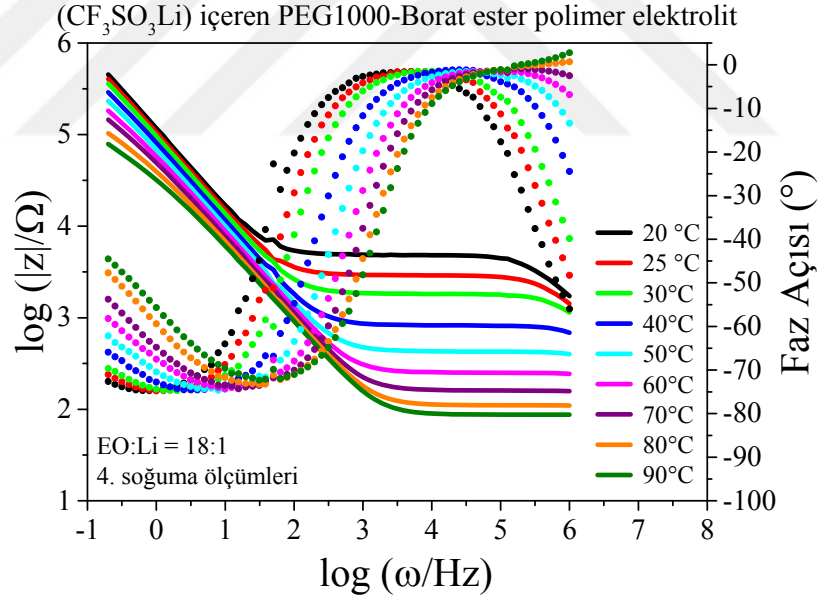
Ek 74. EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 75. EO:Li = 24:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

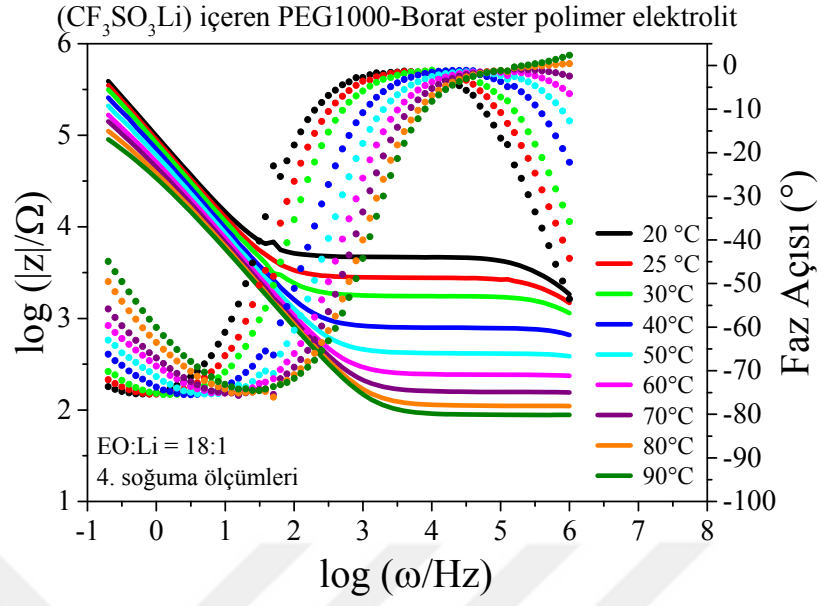
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1.60E-05	1.57E-05	1.71E-05
25	2.33E-05	2.73E-05	3.07E-05
30	3.47E-05	3.83E-05	4.43E-05
40	6.90E-05	7.20E-05	8.51E-05
50	1.19E-04	1.23E-04	1.47E-04
60	1.91E-04	1.93E-04	2.28E-04
70	2.87E-04	2.84E-04	3.34E-04
80	4.02E-04	3.89E-04	4.61E-04
90	5.08E-04	4.80E-04	5.82E-04



Ek 76. EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



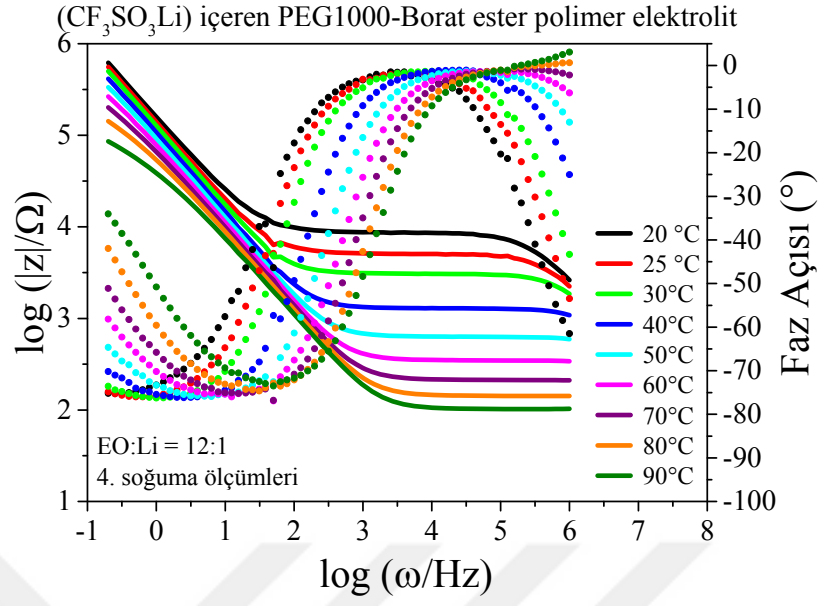
Ek 77. EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



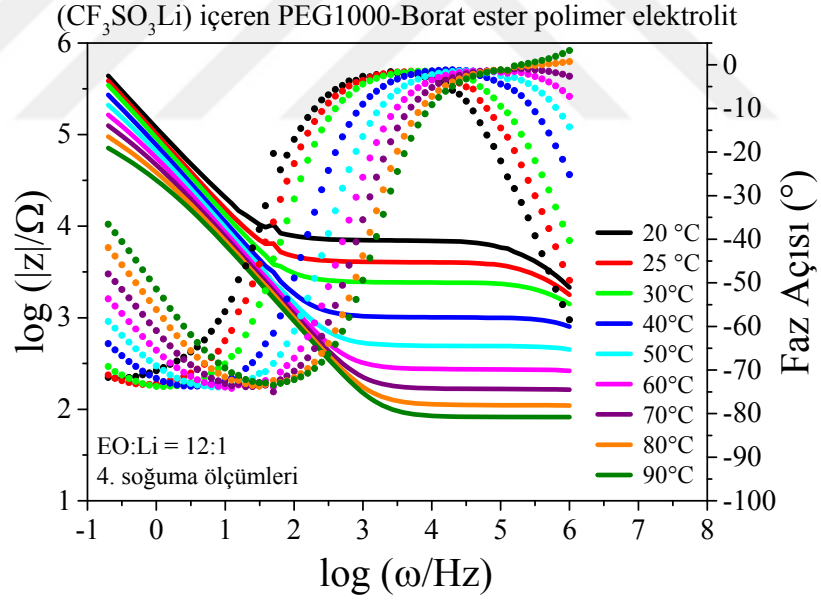
Ek 78. EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 79. EO:Li = 18:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

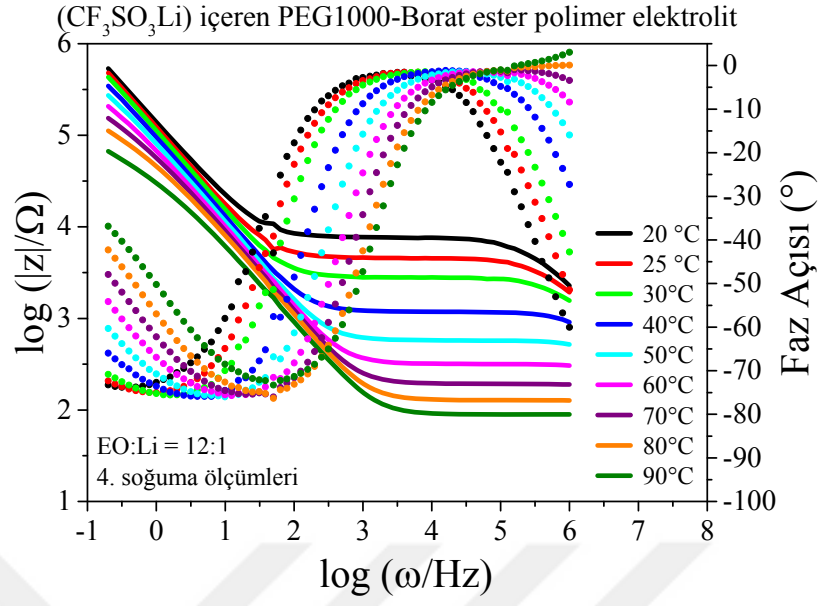
İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	1.18E-05	1.23E-05	1.28E-05
25	2.19E-05	2.09E-05	2.60E-05
30	2.99E-05	3.27E-05	3.43E-05
40	6.89E-05	7.57E-05	7.85E-05
50	1.30E-04	1.43E-04	1.47E-04
60	2.19E-04	2.44E-04	2.50E-04
70	3.40E-04	3.83E-04	3.86E-04
80	4.89E-04	5.58E-04	5.48E-04
90	6.39E-04	7.11E-04	6.90E-04



Ek 80. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 1.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



Ek 81. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 2.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları



Ek 82. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 3.ölçüm 4.soğuma sıcaklığa bağlı empedans ölçüm sonuçları

Ek 83. EO:Li = 12:1 oranında CF₃SO₃Li içeren PEG1000-Borat ester polimer elektrolitlerin 4.soğuma iletkenlik sonuçları

İletkenlik Sonuçları (S/cm)			
Sıcaklık (°C)	1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm
20	6.86E-06	8.59E-06	
25	8.10E-09	1.84E-08	
30	1.95E-05	2.83E-05	
40	5.64E-05	6.24E-05	
50	9.68E-05	1.25E-04	
60	1.75E-04	2.25E-04	
70	2.86E-04	3.69E-04	
80	4.28E-04	5.55E-04	
90	6.01E-04	7.51E-04	

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : DEMİRCİ, Aysel

Uyruğu : T.C.

Doğum Tarihi ve Yeri: 05.03.1991 Kocasinan/KAYSERİ

e-mail : ayseldemirci01@gmail.com

Eğitim

Lise : Mehmet Akif Ersoy Lisesi

Lisans : Ahi Evran Üniversitesi

Yüksek Lisans : Ahi Evran Üniversitesi

Lisans Tezi : -

Yüksek Lisans Tezi : (2-okso-1,3-dioksolan-4-il)metil Yan Gruplar İçeren
Poli(etilen glikol)-Borat Ester Polimer Elektrolitler

Yabancı Dil : İngilizce