

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUDA ÇÖZÜNEN POLİFOSFAZEN ESASLI KOMPOZİT İLETKEN
POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE LİTYUM İYON
BATARYALARDA BAĞLAYICI OLARAK KULLANIM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

EMRE GÜNEY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUDA ÇÖZÜNEN POLİFOSFAZEN ESASLI
KOMPOZİT İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE LİTYUM İYON
BATARYALARDA BAĞLAYICI OLARAK KULLANIM
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EMRE GÜNEY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE
2023

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WATER-
SOLUBLE POLYPHOSPHAZENE-BASED
COMPOSITE CONDUCTIVE POLYMERS AND
INVESTIGATION OF THEIR APPLICATION AS
BINDER IN LITHIUM ION BATTERIES**

EMRE GÜNEY

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE

2023



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **09/02/2023** tarih ve **2023/13** sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından **18/04/2023** tarihinde tez savunma sınavı yapılan **Emre GÜNEY**'in tez çalışması **Kimya** Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof.Dr. Ferda HACİVELİOĞLU

ÜYE

: Prof.Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Doç.Dr. Ümüt KADİROĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Yeni nesil katot malzemelerin araştırılması, lityum iyon bataryaların (LIB) kirlotici fosil yakıtların yerini alarak elektrikle çalışan araçlarda kullanılmaları açısından kaçınılmaz bir hale gelmiştir. Katmanlı yapıllı lityumca zengin metal oksit (LLMO) $[xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2]$ (M= geçiş metalii) yapıllı katot malzemeleri yukarıdaki talebe bir çözüml olabilecek yüksek spesifik teorik kapasiteye (320-350 mAh/g) sahiptir. Bununla birlikte, LLMO'ların yapısında bulunan Li_2MnO_3 katot malzemesinin bozunumunu negatif etkileyerek diğler katot malzemelerine kıyasla başlangıç yük verimi (ICE) azalması ve döngü kararsızlığı ile sonuçlanmaktadır.

Bu tez kapsamında, LLMO'lar için yeni Polibis (4-oksi benzen sülfonik asit) fosfazen-Polipirol ve Polibis (4-oksi benzen sülfonik asit) fosfazen-Polianilin kompozit bağlayıcılar tasarlanıp ve sentezlendi elektrotların stabilitesini geliştirerek daha iyi elektrokimyasal performans sağlaması ve böylece döngü sırasında kapasite ve voltaj düşüşünün engellenmesi hedeflendi.

Yeni bağlayıcıların kimyasal özellikleri FT-IR, NMR, UV-Vis gibi spektroskopik tekniklerle araştırıldı. Ayrıca termal, morfolojik, redoks ve iletkenlik özellikleri TGA, SEM, ESR ve AC empedans teknikleri ile incelendi ve kompozit olmayan iletken polimerler (Polipirol ve Polianilin) ile karşılaştırıldı. Daha sonra, elektriksel iletkenlik ve termal kararlılık açısından en iyi bağlayıcı olabilecek malzemeler, LLMO bazlı katot malzemesi ile karıştırılarak katot elektrotları hazırlandı. Elde edilen pillerin elektrokimyasal özellikleri incelendi. Elde edilen kompozit bağlayıcı polimerler ticari olarak kullanılan PVDF polimeri ile hazırlanan LLMO katot elektrodu ile karşılaştırılarak elektrotların dirençleri, kapasite kararlılıkları karşılaştırıldı. Yapılan elektrokimyasal testler sonunda elektrotlar kendi içinde orijinal (çevrim öncesi) halleri ile karşılaştırarak kompozit bağlayıcıların LLMO malzemesine olan etkileri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Polifosfazen, Kompozit malzemeler, Kendiliğinden iletken polimer, Bağlayıcı, Lityumca zengin katot malzeme.

SUMMARY

The search for next-generation cathode materials has become inevitable for LIBs to replace polluting fossil fuels and be used in electrically powered vehicles. Cathode materials with a layered structure of lithium-rich metal oxide (LLMO) [$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{transition metals}$)] have a high specific theoretical capacity (320-350 mAh/g), which can be a solution to the above demand. However, Li_2MnO_3 in the structure of LLMOs negatively affects the degradation of the cathode material, resulting in loss of initial coulombic efficiency (ICE) and cycle instability compared to other cathode materials.

In this thesis, new Polybis (4-oxy benzene sulphonic acid) phosphazene-Polypyrrole and Polybis (4-oxy benzene sulfonic acid) phosphazene-Polyaniline composite binders for LLMOs were designed and synthesized. It was aimed that these polymers provide better electrochemical performance by improving the stability of the electrodes, thus preventing the specific capacity and voltage drop during the cycle.

The chemical properties of the new binders were investigated by spectroscopic techniques such as FT-IR, NMR, UV-Vis. In addition, thermal, morphological, redox and conductivity properties were examined with TGA, SEM, ESR and AC impedance meters and compared with non-composite conductive polymers (Polypyrrole and Polyaniline). Then, cathode electrodes were prepared by mixing the materials that could be the best binder in terms of electrical conductivity and film-making properties with LLMO-based cathode material. The electrochemical properties of the assembled batteries were investigated. The obtained composite binder polymers were compared with the LLMO cathode electrode prepared with the commercially used PVDF polymer, and the resistances and capacity stability of the electrodes were compared. At the end of the electrochemical tests, the effects of the composite binders on the LLMO material were investigated by comparing the electrodes with their original (pre-cycle) state.

Keywords: Polyphosphazene, Composite polymer, Intrinsically conductive polymer, Binder, Lithium-rich cathode material.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince beni her konuda destekleyen, motivasyonumu yüksek tutarak yol gösteren bu tez çalışmasının gerçekleşmesi için tüm laboratuvar imkanlarını sağlayan, iş maksadıyla yüksek lisans tezimle ilgilenemediğimde beni tolere eden, kimya alanındaki bilgi ve deneyiminden yararlandığım, kıymetli hocam sayın Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU'na teşekkür ederim.

Yüksek lisansa ilk başladığım zamandan itibaren beni yaptığı çalışmalarına dahil eden ve bilmediğim konular hakkında bana yardımcı olan Dr. Elif Büşra Çelebi özelinde tüm Haciveliolu laboratuvar ekibine teşekkür ederim. Yüksek lisansımı yaptığım sırada benden desteğini esirgemeyen laboratuvar dışında da fikirlerimizi paylaştığım kıymetli hocam Arş. Gör. Halil DUYAR'a teşekkür ederim.

Çalıştığım sırada yüksek lisans eğitimimde bana destek olarak bu konuda her türlü hoşgörüyü sağlayan ve altyapısını kullanmama izin veren Doç. Dr. Neslihan Yuca özelinde Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Ayrıca en stresli zamanlarımda bana destek olan, yeri geldiğinde beni motive eden yeri geldiğinde beni sakinleştiren desteğini hiç eksik hissetmediğim, biricik eşim, hayat arkadaşım Sevgi BÜYÜKTAŞKIN GÜNEY'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen, eğitim hayatımda benim için her türlü zorluğa göğüs geren, bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan çok sevgili anneme ve babama çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1. Lityum İyon Piller	3
2.2. Anot Aktif Malzemeler	6
2.3. Elektrolitler	7
2.4. Ayırıcılar	8
2.5. Katot Aktif Malzemeler	9
2.5.1. Olivin Yapılı Katot Aktif Malzemeler	9
2.5.2. Spinel Yapılı Katot Aktif Malzemeler	10
2.5.3. Katmanlı Yapılı Katot Aktif Malzemeler	11
2.5.4. Katmanlı Yapılı Lityumca Zengin Metal Oksit Katot Aktif Malzemeleri	14
2.6. Bağlayıcılar	20
2.7. İletken Polimerler	25
2.7.1. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	26
2.7.1.1. Kimyasal Polimerizasyon	26
2.7.1.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon	27
2.7.1.3. Fotokimyasal Polimerizasyon	28
2.7.2. İletken Polimerlerin Lityum İyon Batarya Uygulamaları	28
2.8. Fosfazenler	30
2.8.1. Fosfazen Bileşiklerinin Tarihsel Gelişimi	30

2.8.2. Polidikloropolifosfazen Sentez Yöntemleri	31
2.8.2.1. Halka Açılma Polimerizasyonu	32
2.8.2.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM	37
3.1. Materyal	37
3.2. Yöntem	39
3.2.1. Genel İşlemler	39
3.2.1.1. Katot Elektrotlarının Hazırlanması	39
3.2.1.2. Elektrotlardan Yarı Pil Hücresi Hazırlanması	39
3.2.1.3. Döngüsel Voltametri Analizi	40
3.2.2. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi	40
3.2.2.1. Polifosfazen Sentezi	40
3.2.2.2. Etil-4-hidroksibenzen sülfonat Sentezi	41
3.2.2.3. Poli(4-oksibenzen sülfonat) Fosfazen Sentezi	42
3.2.2.4. Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) Fosfazen/ Polipirol Sentezi	43
3.2.2.5. Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) Fosfazen/Polianilin Sentezi	44
3.2.2.6. Katmanlı Yapılı Lityumca Zengin Metal Oksit Katot Sentezi	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	47
4.1. Yapı Aydınlatma Çalışmaları	47
4.1.1. PSAP/PPy Yapı Analizi	47
4.1.2. PSAP/PANİ Yapı Analizi	56
4.2. Lityum İyon Batarya Uygulama Sonuçları	64
4.2.1. PSAP/PPy Lityum İyon Batarya Uygulama Sonuçları	64
4.2.2. PSAP/PANİ Lityum İyon Batarya Uygulama Sonuçları	70
4.2.3. PSAP/PPy Bağlayıcı Elektrotlarda Çevrim Sonrası Morfoloji Değişiminin İncelenmesi	83
4.2.4. PSAP/PANİ Bağlayıcı Elektrotlarda Çevrim Sonrası Morfoloji Değişiminin İncelenmesi	90
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	101
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	116

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
μ_a	: İndirgenme voltajı
μ_c	: Yükseltgenme voltajı
eV_{oc}	: Açık devre çalışma voltajı
C	: Kulomb
mS	: miliSiemens
CMC	: Karboksimetil selüloz
DEC	: Dietil karbonat
EC	: Etilen karbonat
EDX	: Enerji Dağılımı Spektroskopisi
FT-IR	: Kızılötesi Işın Spektroskopisi
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LiPF ₆	: Lityum hekzeflorofosfat
LLMO	: Katmanlı yapılı lityumca zengin metal oksit
LUMO	: En düşük dolu olmayan moleküler orbital
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
PVDF	: Poliviniliden diflorür
SEM	: Taramalı alan mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışını difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:	Sayfa
2.1: Elektrotların açık devre enerji diyagramı.	4
2.2: Lityum iyon batarya hücre bileşenleri.	5
2.3: Anot aktif malzemesi olarak kullanılan a) Grafit b) LTO c) Si anot.	7
2.4: a) Organik bileşikler b) Lityum tuzları.	8
2.5: Olivin yapılı LiMPO_4 kristal yapısının gösterimi.	10
2.6: Spinel yapılı LiMn_2O_4 yapısı.	11
2.7: Katmanlı yapılı LiMO_2 yapısı.	12
2.8: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ katot malzemesinin faz diyagramı.	14
2.9: a) Katmanlı yapılı Lityumca zengin metal oksit malzemelerin kristal faz yapısı b) Farklı Li_2MnO_3 oranlarına sahip LLMO malzemelerinin XRD pikleri.	15
2.10: Katmanlı yapılı Lityumca zengin metal oksitlerin ilk şarj/deşarj grafiği.	16
2.11: PVDF ve CMC ile hazırlanan elektrotların farkı.	23
2.12: Lityum iyon batarya uygulamalarında kararlılığı yüksek iletken polimerler.	26
2.13: a) Polipirol ve politiyofen polimerizasyon mekanizması b) Polianilin sentez mekanizması.	27
2.14: Fosfazen bileşiklerinin yapısı.	31
2.15: Halka açılma polimerizasyonu ile Poli(diklorofosfazen) sentez mekanizması.	32
2.16: Fosforpentaklorür ve Amonyum klorür reaksiyonları ile oluşabilen oligomerler.	33
2.17: Poli (dimetil fosfazen)'in kondenzasyon polimerizasyonu.	34
2.18: Poli [bis(2,2,2-trifloroetoksi) fosfazen] kondenzasyon polimerizasyonu.	34
2.19: Yaşayan katyonik polimerizasyon ile poli(diklorofosfazen) sentezi.	35
2.20: PCl_5 'in HMDS ile etkileşimi için olası reaksiyon yolları.	36
3.1: Etil-4-hidroksi benzen sülfonat reaksiyon şeması ve elde edilen bileşik.	41

3.2: Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen sentez şeması.	42
3.3: PSAP/PPy kompozit malzemelerin sentez mekanizması.	43
3.4: PSAP/PANİ kompozit malzemelerin sentez mekanizması.	44
4.1: Sodyum persülfat ve amonyum persülfat başlatıcısı varlığında sentezlenmiş Poli(Etil-4-oksibenzen sülfonik asit) Fosfazen/ Polipirol malzemesinin a) ^1H NMR sonucu b) ^{31}P NMR sonucu.	48
4.2: Sodyum persülfat varlığında hazırlanan PSAP/PPy polimerlerinin FT-IR karşılaştırması.	49
4.3: Amonyum persülfat varlığında hazırlanan PSAP/PPy polimerlerinin FT-IR karşılaştırması.	50
4.4: a) Saf polipirol ve sodyum persülfat varlığında hazırlanan farklı oranlardaki SPSAP/PPy polimerlerin ve b) Saf polipirol ve amonyum persülfat başlatıcısı varlığında sentezlenmiş farklı oranlardaki APSAP/PPy polimerlerin UV-Vis spektroskopi karşılaştırması.	51
4.5: Sodyum persülfat başlatıcı ile sentezlenmiş polipirol, farklı oranlarda pirole sahip PSAP/PPY ve saf PSAP malzemesini TGA analizi.	52
4.6: Amonyum persülfat başlatıcı ile sentezlenmiş polipirol, farklı oranlarda pirole sahip PSAP/PPY ve saf PSAP malzemesini TGA analizi.	52
4.7: Saf SPPy ve farklı oranlarda polimerleştirilen SPSAP/PPy polimerlerinin SEM görüntüleri.	53
4.8: Saf APPy ve farklı oranlarda polimerleştirilen APSAP/PPy polimerlerinin SEM görüntüleri.	54
4.9: a) SPPy ve SPSAP/PPy kompozit malzemelerin b) APPy ve APSAP/PPy kompozit malzemelerin EPR Karakterizasyonu.	55
4.10: a) SPPy ve SPSAP/PPy kompozit malzemelerin b) APPy ve APSAP/PPy kompozit malzemelerin DC iletkenlik sonuçları.	55
4.11: PSAP, APSAP/PANİ ve SPSAP/PANİ a) ^1H NMR karşılaştırması b) ^{31}P NMR karşılaştırması.	57

4.12: SPS başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş SPSAP/PANİ polimerlerinin FT-IR karşılaştırması.	58
4.13: APS başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş APSAP/PANİ polimerlerinin FT-IR karşılaştırması.	59
4.14: a) SPS başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş saf SPANİ ve SPSAP/PANİ polimerlerinin b) APS başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş saf APANİ ve APSAP/PANİ polimerlerinin UV-Vis spektroskopi karşılaştırması.	60
4.15: SPS başlatıcısı varlığında sentezlenmiş SPANİ ve farklı oranlarda aniline sahip SPSAP/PANİ kompozit malzemelerinin TGA analiz karşılaştırması.	61
4.16: APS başlatıcı varlığında sentezlenmiş APANİ ve farklı oranlarda aniline sahip APSAP/PANİ kompozit malzemelerin TGA analiz karşılaştırması.	61
4.17: a) SPANİ ve SPSAP/PANİ kompozit malzemelerin b) APANİ ve APSAP/PANİ kompozit malzemelerin EPR Karakterizasyonu karşılaştırması.	62
4.18: a) SPANİ ve SPSAP/PANİ kompozit malzemelerin b) APANİ ve APSAP/PANİ kompozit malzemelerin iletkenlik sonuçlarının karşılaştırması.	63
4.19: Saf SPANİ ve farklı oranlarda polimerleştirilen SPSAP/PANİ polimerlerinin SEM görüntüleri.	63
4.20: Saf APANİ ve farklı oranlarda polimerleştirilen APSAP/PANİ polimerlerinin SEM görüntüleri.	64
4.21: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-APSAP/PPy3 elektrotlarının empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması.	65
4.22: LLMO-APSAP/PPy3, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-PVDF yarım hücrelerin Li/Li ⁺ metale karşı yapılan CV analiz sonuçları.	67
4.23: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-APSAP/PPy3 elektrotlarının başlangıç yük verim karşılaştırması.	68
4.24: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-APSAP/PPy3 elektrotlarının farklı şarj/deşarj hızlarında gösterdikleri kapasitelerin karşılaştırması.	69

4.25: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-APSAP/PPy3 elektrotlarının C/5 hızda 200 çevrim boyunca şarj/deşarj testinden elde edilen kapasitelerin karşılaştırılması.	70
4.26: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PANİ1 ve LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrotlarının empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması.	71
4.27: LLMO-PVDF, LLMO-APSAP/PANİ1 ve LLMO-APSAP/PANİ2 elektrotlarının empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması.	72
4.28: LLMO-SPSAP/PANİ1, LLMO-SPSAP/PANİ2 ve LLMO-PVDF yarım hücrelerin Li/Li ⁺ metaline karşı yapılan CV analiz sonuçları.	74
4.29: LLMO-APSAP/PANİ1, LLMO-APSAP/PANİ2 ve LLMO-PVDF yarım hücrelerin Li/Li ⁺ metaline karşı yapılan CV analiz sonuçları.	76
4.30: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PANİ1 ve LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrotlarının başlangıç yük verim karşılaştırması.	77
4.31: LLMO-PVDF, LLMO-APSAP/PANİ1 ve LLMO-APSAP/PANİ2 elektrotlarının başlangıç yük verim karşılaştırması.	78
4.32: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PANİ1 ve LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrotlarının farklı şarj/deşarj hızlarında kapasitelerinin karşılaştırması.	79
4.33: LLMO-PVDF, LLMO-APSAP/PANİ1 ve LLMO-APSAP/PANİ2 elektrotlarının farklı şarj/deşarj hızlarında kapasitelerinin karşılaştırması.	80
4.34: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PANİ1 ve LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrotlarının C/5 hızında 200 çevrim boyunca gösterdikleri kapasitelerin karşılaştırılması.	81
4.35: LLMO-PVDF, LLMO-APSAP/PANİ1 ve LLMO-APSAP/PANİ2 elektrotlarının C/5 hızında 200 çevrim boyunca gösterdikleri kapasitelerin karşılaştırılması.	82
4.36: LLMO-SPSAP/PANİ1 ve LLMO-APSAP/PANİ1 elektrotlarının C/5 hızında 200 çevrim boyunca gösterdikleri kapasitelerin karşılaştırılması	83
4.37: PVDF bağlayıcısı ile hazırlanmış a) çevrimsiz LLMO elektrot b) 200 çevrim sonraki LLMO elektrot SEM görüntüsü.	84
4.38: LLMO-PVDF elektrodunun çevrimden önce ve çevrimden sonraki EDX analizi.	84

4.39: LLMO-PVDF elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.	85
4.40: SPSAP/PPy-3 bağlayıcısı ile hazırlanmış çevrim öncesi LLMO ve 200 çevrim sonrası LLMO elektrot SEM görüntüsü.	86
4.41: LLMO-SPSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve SPSAP/PPy3 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.	87
4.42: LLMO-SPSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.	88
4.43: APSAP/PPy-3 bağlayıcısı ile hazırlanmış çevrim öncesi LLMO ve 200 çevrim sonrası LLMO elektrot SEM görüntüsü.	88
4.44: LLMO-APSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve APSAP/PPy3 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.	89
4.45: LLMO-APSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.	90
4.46: LLMO-SPSAP/PANİ1 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.	91
4.47: LLMO-SPSAP/PANİ1 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntülerinin karşılaştırması.	91
4.48: LLMO-SPSAP/PANİ1 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve SPSAP/PANİ bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.	92
4.49: LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.	93
4.50: LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntülerinin karşılaştırması.	94
4.51: LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve SPSAP/PANİ2 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.	95
4.52: LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.	96

4.53: LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntülerinin karşılaştırması.	96
4.54: LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve APSAP/PANİ1 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.	97
4.55: LLMO-APSAP/PANİ2 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.	98
4.56: LLMO-APSAP/PANİ2 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntülerinin karşılaştırması.	99
4.57: LLMO-APSAP/PANİ2 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve APSAP/PANİ2 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.	100

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: LLMO üzerine kaplama yapılan malzemeler ve çevrim sonucuna olan etkisi.	19
2.2: Suda çözünebilen polimerler ve uygulandığı katot elektrot performans sonuçları.	24
3.1: Deneysel işlemlerde kullanılan kimyasal malzemeler.	37
3.2: Laboratuvar ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar.	38
4.1: PASP/PPy kompozit malzemelerin sentezinde kullanılan reaktantlar.	44
4.2: PASP/PANi kompozit malzemelerin sentezinde kullanılan reaktantlar.	45
5.1: Hazırlanan elektrotların Li-iyon batarya uygulama sonuçları.	103

1. GİRİŞ

Günümüzde fosil yakıtların kullanılmasından açığa çıkan ve küresel ısınmaya sebebiyet veren karbon salınımı (karbon ayak izi), elektrik enerjisine geçiş ile daha temiz enerjinin üretilmesi, depolanması ve kullanılması ile azaltılmaya çalışılmaktadır. Elektrik enerjisinin depolanması ve tekrar kullanılabilmesi sorunu 21. yüzyılın ilk yarısında en çok araştırılan ve halen araştırılmaya devam edilen çalışma konulardan biri olmuştur. John B. Goodenough ve ekibi tarafından geliştirilen lityum iyon pillerin ilk kez Sony tarafından 1991 yılında ticari olarak piyasaya sürülmesi ile başlayan enerji depolama serüveni ilerleyen yıllarda kablosuz elektrikli cihazlar ve elektrikli arabalar ile devam etmiştir. Üretilen enerjilerin depolanarak ihtiyaç halinde kullanılması için yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryalara olan talep artmaktadır. Lityum iyon bataryaların ortalama voltajlarının ($>3V$) yüksek olması enerji depolama ve depolanan enerjiyi efektif bir şekilde kullanma avantajı sağlamaktadır. Bu avantajlar uzun ömürlü ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryaların üretilmesi ile arttırılmak istenmektedir. Lityum iyon bataryalarda çalışma voltaj aralığını ve enerji yoğunluğu belirleyen elektrot katot (pozitif) elektrodudur.

İlk olarak $LiCoO_2$ aktif malzemesi ile ticarileşen katot elektrotları daha sonra yapılan çalışmalar ile geliştirilmiş ve $LiNi_xMn_yCo_{(1-x-y)}O_2$ (NMC) [1], [2], $LiNiCoAlO_2$ (NCA) [3], [4], ve $LiFePO_4$ (LFP) [5], [6] aktif malzemelerinin ticari olarak üretilmesi ve kullanılması ile sonuçlanmıştır. Ancak bu ticari ürünler kararlı çevrim ömrüne sahip olsalar dahi belirli voltaj aralığında ve maksimum 210 mAh/g spesifik kapasiteye sahip olduklarından dolayı enerji yoğunluğunun ve çalışma voltajının arttırılması yönünde çalışmalar sürmektedir. Bu çalışmalar çerçevesinde katmanlı yapılı lityumca ve manganca zengin $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (LLMO) katot aktif malzemesi sentezlenmiştir. Yüksek çalışma voltajına sahip ($>4V$) ve yüksek kapasitesi (>250 mAh/g) ile LLMO malzemeleri yeni nesil lityum iyon bataryalar için umut vaat eden bir malzeme olmuştur [7], [8]. LLMO malzemesinin pil çevrimi sırasında oluşan yapısal bozunmalara bağlı olarak hızlı kapasite kaybı ve ilk çevrim sırasında kristal yapının yüksek voltajda bozunması ile açığa çıkan

başlangıç yük verimi (Coulombic Efficiency) kaybı bu tür katot malzemelerinin en önemli sorunlarından. Bu sorunların giderilmesi için birçok yöntem önerilmiş ancak henüz ticari olarak LLMO aktif katot içeren piller piyasaya sürülemedi. Son çalışmalar ile LLMO malzemesinin, aktif malzemeleri akım toplayıcıya yapıştırmak için kullanılan bağlayıcılar yardımı ile bozunmanın önüne geçilebildiğini göstermektedir.

Polifosfazenler $(N=PR_2)_n$, yapısında bulunan fosfor ve azot atomlarından dolayı alev geciktirici etkiye de sahip anorganik polimerlerdir. Polidiklorofosfazen başlangıç polimerinin fosfor atomu üzerinde bulunan klor atomlarının nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri ile kolayca türevlendirilebilmesi polifosfazenleri modifikasyonu kolay ve ana zinciri oluşturan P ve N atomlarının fosfazen moleküllerinde en yüksek oksidasyon basamağında bulunması, bu moleküllerin, yanmaya ve oksidasyona karşı dirençli olmasını sağlamaktadır [9]–[11].

Bu çalışmada polifosfazenler yaşayan katyonik polimerizasyon ile sentezlenerek 4-hidroksibenzen sülfonat esteri ile fonksiyonelleştirip ester ucu asidik ortamda kesilerek Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen (PSAP) polimeri elde edilmiştir. PSAP polimeri daha sonra üzerindeki sülfonik asit fonksiyonel gruplarını karışık iyon olarak kullanılarak pirol ve anilin ile ayrı ayrı in-situ polimerizasyon yöntemiyle farklı başlatıcılar kullanılarak Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen/polipirol (PSAP/PPy) ve Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen/polianilin (PSAP/PANI) kompozitleri sentezlenmiştir. Elde edilen kompozitlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldıktan sonra iletken polimer içeriğine sahip polifosfazen türevlerinin lityum iyon bataryalarda lityumca zengin tabakalı metal oksit (LLMO) katot aktif malzemesini akım toplayıcıya yapıştırmak üzere bağlayıcı olarak kullanılması ve LLMO malzemesinin çevrim sırasında bozunmasını engelleyerek pil ömrü ve kararlılığı üzerine etkisi incelendi. Bu bakımdan, ticari bir bağlayıcı olan Polivinilidendiflorür (PVDF) bağlayıcısıyla hazırlanan LLMO elektrotlu pilin kararlılığı ve çevrim ömrü referans olarak kullanıldı.

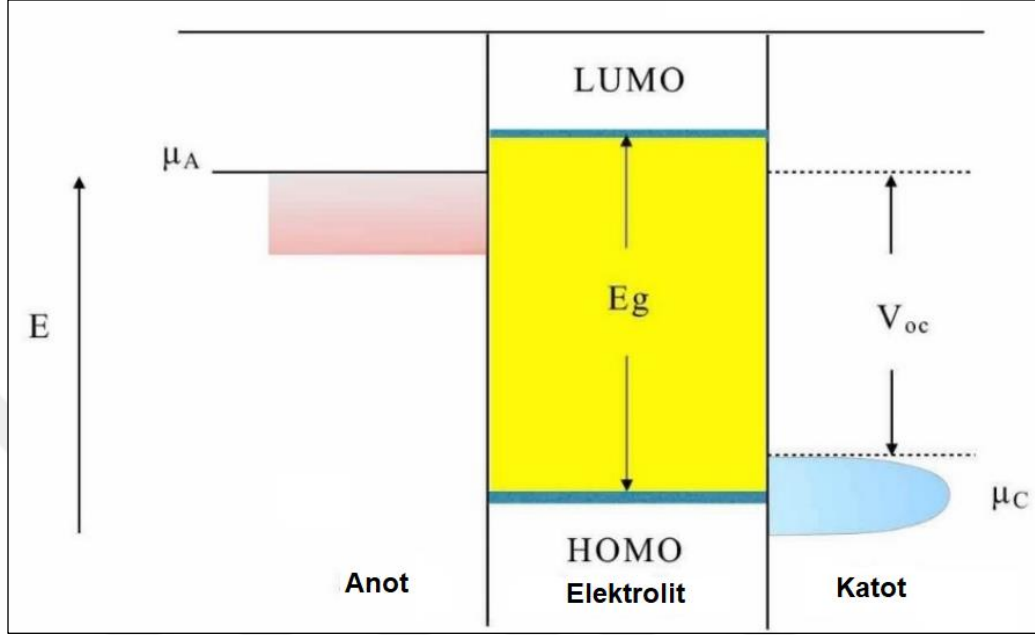
2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Lityum İyon Piller

İndirgenme-yükseltgenme (Redox) reaksiyonları ile enerji, pillerde depolanarak daha sonra kullanılmaya hazır hale getirilmektedir. Araçlarda akü olarak veya çeşitli yerlerde enerjinin depolanması için kullanılan kurşun-asit (1.9V) [12] veya Nikel-kadmiyum (1.2V) [13] pillere göre daha yüksek ortalama deşarj voltajı aralığı (3.4-3.8 V) ile lityum iyon bataryalar en çok ilgi gören elektrokimyasal enerji depolama cihazları olmuştur. Lityum iyon bataryalar, Sony tarafından ticari olarak üretilmeye başlanmasının ardından kablosuz elektrikli aletlerde, elektrikli araçlarda kullanmak üzere geliştirilmesinin önü açılmış ve 21. Yüzyılın ilk yarısının en çok ilgi çeken konusu olması öngörülmüştür [14].

Geleneksel lityum iyon piller anot elektrodu, katot elektrodu, ayırıcı ve elektrolit malzemelerin birleştirilmesi ile oluşan elektrokimyasal depolama sistemleridir (Şekil 2.1). Elektrolitin çalışma voltaj penceresi olarak adlandırılan en düşük dolu olmayan moleküler orbitali (LUMO) ile en yüksek dolu moleküler orbitali (HOMO) arasındaki enerjiye ayırma enerjisi (E_g) denir. Anot bu ayırma enerjisi arasında bir indirgeyici ve katot bir yükseltgeyici olarak davranır. Anot ve katot elektrotları μ_a ve μ_c olarak nitelendirilen elektrokimyasal potansiyele sahiptirler. Normalde LUMO'nun üzerinde elektrokimyasal potansiyele sahip olan anot elektrodu, elektrolit ile girdiği elektrokimyasal tepkime sonucu elektroliti indirger ve bu indirgeme sırasında anodun daha fazla tepkimeye girmesini engelleyen katı-elektrolit arayüzey (Solid-electrolyte interface, SEI) oluşur. Aynı tepkime katot elektrodu ile elektrolit arasında da gerçekleşir ve HOMO seviyesinin altında katot elektrodu elektroliti yükseltgeyerek elektron transferini durduruncaya kadar katot-elektrolit arayüzey (cathode-electrolyte interface, CEI) oluşumu gözlemlenir. Bu nedenle, Li iyon bataryanın termodinamik olarak kararlılığını sağlamak için elektrolitin μ_a ve μ_c arasındaki potansiyelde çalışması gerekmektedir (Şekil 2.1). Bu potansiyele açık devre voltajı denir (Denklemler 2.1) [15].

$$eV_{oc} = \mu_a - \mu_c \leq E_g \quad (2.1)$$

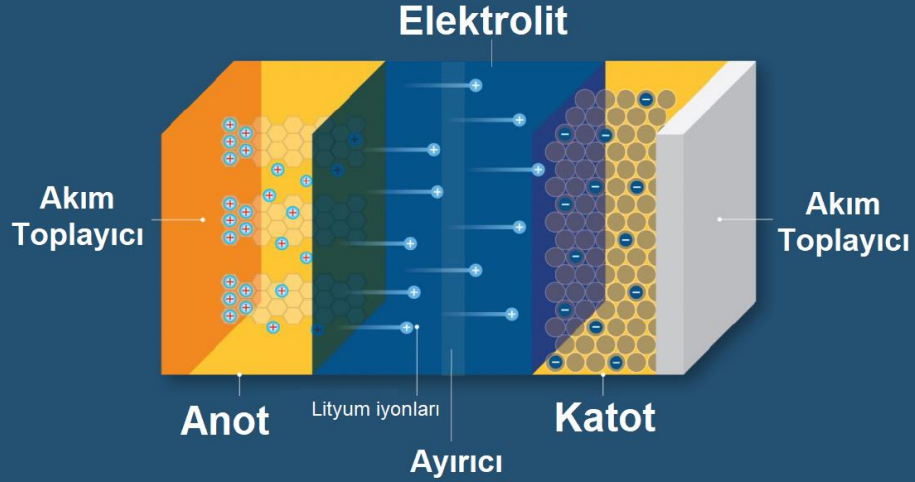


Şekil 2.1: Elektrotların açık devre enerji diyagramı.

Şarj sırasında katot (pozitif) elektrodu Lityum atomlarının yapısından ayrılması ile yükseltgenerek pozitif yükle yüklenir (Denklem 2.3). Bu sırada anot (negatif) elektrodu olarak kullanılan (genellikle grafit) malzeme elektrik yüklenmesi sonucu negatif yükle yüklenir (Denklem 2.2) ve pozitif yükle yüklenmiş lityum iyonlarını elektrot yapısının içerisine elektrolit yardımı ile çekerek enerji depolanır. Lityum tuzu içeren elektrolit (organik çözücü) lityum iyonlarının iletimini sağlamaktadır. Ayırıcı yalıtkan gözenekli bir malzemedir ve lityum iyonlarının geçişine izin verirken elektrotların temasını engeller. Böylece elektrik akımının iki elektrot arasında geçişi olmaz ve kısa devre oluşumu bu malzeme ile engellenir.



Lityum İyon Batarya Hücresi



Şekil 2.2: Lityum iyon batarya hücre bileşenleri.

Her ne kadar piyasaya sürülen lityum iyon bataryalar anot elektroduna karşı katot elektrodu ile birleştirilip aralarına ayırıcı konularak sıvı elektrolit varlığında kullanılsa da (Şekil 2.2) laboratuvar aşamasında geliştirilen katot malzemeler genellikle metalik lityumun anot karşıt elektrot olarak kullanıldığı yarım hücre olarak test edilmektedir. Bu yarım hücrelerde geliştirilen katot malzemesi çalışma elektrodudur. Lityum metali yüksek miktarda lityum içerdiğinden dolayı yarım hücrenin kapasitesini sınırlayan, çalışma yani geliştirilen katot malzemesidir. Böylece geliştirilen katot malzemenin özgül kapasitesi belirlenebilmektedir.

Elektrotların karakterizasyonu sırasında şarj/deşarj hızları önemli rol oynamaktadır. Bir elektroda laminasyon(kaplama) sırasında yüklenen aktif malzeme oranına ve bu malzemenin teorik kapasitesine göre yarım hücrelerin o elektrot için gerekli olan akımı bulunur. Bu akıma karşılık gelen değer, çalışma elektrodunun 1 saatte şarj/deşarj süresini belirtmektedir. 1 saatte şarj edilme prosedürü 1C olarak tanımlanmaktadır. Şarj süresi ile C-hızı ters orantılıdır. 2C yarım saatte şarj/deşarj anlamına gelirken C/2 2 saatte şarj/deşarj anlamına gelmektedir.

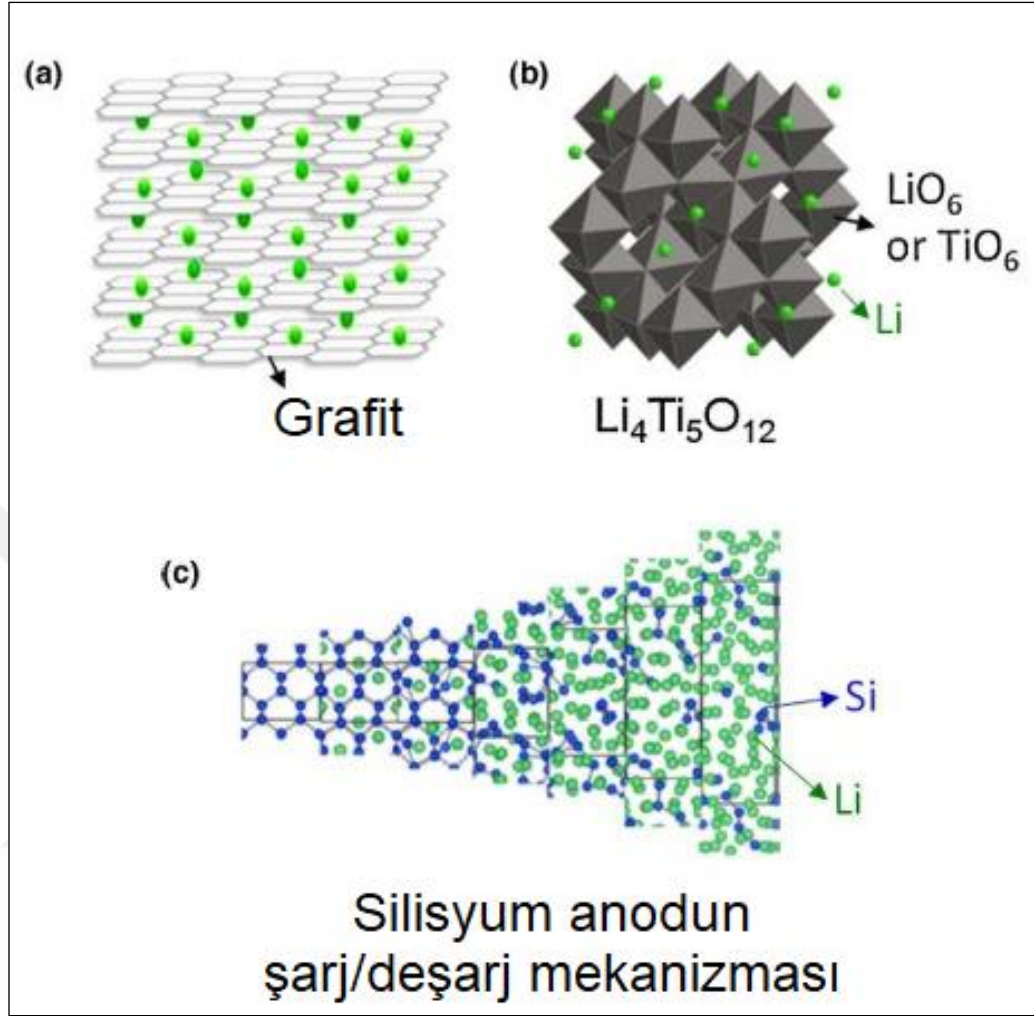
2.2. Anot Aktif Malzemeler

Anot aktif malzemeler karbon bazlı anot aktif malzemeler ve alaşım temelli anot aktif malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Lityum metali, tepkime potansiyeli yüksek olması ve lityum metali üzerinde hızlı dendrit oluşumu gerçekleştiğinden dolayı ticari sıvı elektrolit içeren lityum iyon bataryalarda kullanılmamaktadır. Güvenliğı arttırmak amacı ile karbon veya alaşım bazlı anot aktif malzemeler sıvı elektrolit ile kullanılmaktadır.

Karbon bazlı anot aktif malzemelerin en popöler üyesi grafitir. Grafit, ticari lityum iyon pillerde en çok kullanılan anot aktif malzemesidir (şekil 2.3a). Grafit 372 mAh/g özgöl kapasitesi ile lityum iyon bataryalarda tercih edilmektedir [16]. Grafit ile birlikte grafen de anot aktif malzeme olarak kullanılmaktadır. Ancak her ne kadar grafen, geleneksel grafitten çok daha gelişmiş bir kapasite gösterse de düşük başlangıç yük verimi nedeniyle hücre enerjisine fazla katkıda bulunamaz. Ayrıca, grafen bazlı elektrotların oğru, pratik uygulamalarda tercih edilmeyen 0.1–3.0 V büyük voltaj aralığında performans gösterebilmektedir [17].

Metal oksit temelli $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ticari olarak kullanılan bir diğerk anot aktif malzemedir (şekil 2.3b). LTO, hızlı lityum tutma ve bırakma, kararlı tersinir şarj/deşarj, yüksek termodinamik kararlılık özelliklerine sahiptir. Ayrıca şarj/deşarj işlemin sırasında hacim değışimi ihmal edilebilir düzeyde olduğundan ‘sıfır gerinimli’ malzeme olarak adlandırılır [18]. LTO malzemeler Li/Li^+ karşı +1.55 V alışma voltajı değerkine sahip olması lityum iyon bataryaların çalışma voltajlarında düşüşe sebep olmaktadır. Bu voltaj düşüşü bataryaların hacimsel enerji yoğunluğunun ve gücünün azalmasına yol açmaktadır.

Günümüzde en çok ilgi çeken bir diğerk anot malzeme ise Silisyum anotlardır. Si anotlar 4200 mAh/g özgöl kapasite ve +0.2-0.4V Li/Li^+ alışma voltajı değeri ile lityum iyon bataryalarda hacimsel enerji yoğunluğunu arttırabilecek en büyük adaylardan birisidir. Ancak Si anotlar %300 hacimsel genleşmeden dolayı ticari olarak kullanıma henüz hazır değıldir (şekil 2.3c). Bu sebeple günümüzde Silisyum elementi grafit ile yüzdesel olarak karıştırılarak ticari olarak kullanılmaya çalışılmaktadır [19].

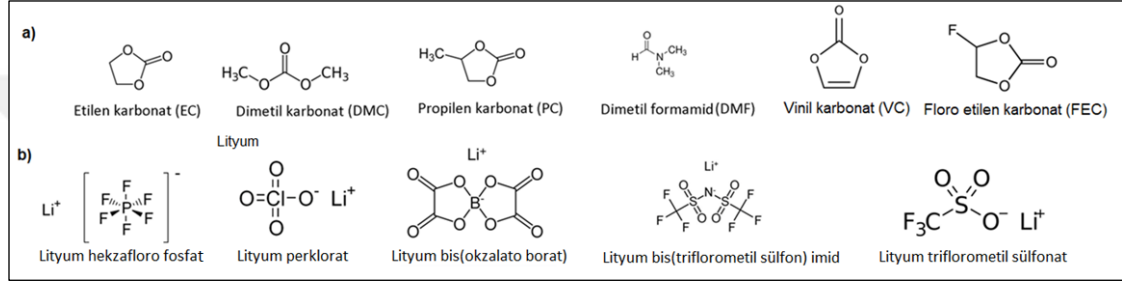


Şekil 2.3: Anot aktif malzemesi olarak kullanılan a) Grafit b) LTO c) Si anot.

2.3. Elektrolitler

Elektrolitler şarj/deşarj sırasında lityum iyonların iletimini sağlayan içerisinde lityum tuzlarının çözünmüş halde bulunduğu organik çözeltilerdir. Bu organik çözeltiler lityum tuzlarını iyi çözme, düşük viskozite, kararlı elektrokimyasal aralık, batarya içerisinde bulunan bileşenlere karşı kimyasal olarak inert olma, yüksek termal kararlılık ve elektrotların yüzeyinde Katı-elektrolit arayüzey (SEI) oluşturma gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir. Elektrolitler, lityum iyonlarının (Li⁺) anot ve katot arasında hareket etmesine izin verir, katot ve anot yüzeylerini stabilize eder, pil ömrünü uzatır ve hücre performanslarını iyileştirir. Bir pilin dört ana bileşeninden biri olarak çok önemli bir

rol oynar. En çok kullanılan organik çözücüler etilen karbonat, propilen karbonat, dimetil karbonat, dietil karbonat, etil metil karbonat, vinil karbonat ve floroetilen karbonat bileşikleridir (Şekil 2.4a) [20]. Lityum tuzu olarak en çok kullanılan bileşik Lityum hekzafloro fosfat (LiPF_6) tuzudur [21]. Ayrıca bazı çalışmalarda Lityum perklorat [22], Lityum bis(triflorometil) sülfonimid [23], Lityum bis(okzalato borat) [24] ve Lityum triflorometil sülfonat [25] gibi tuzlar da kullanılmıştır (Şekil 2.4b).



Şekil 2.4: a) Organik bileşikler b) Lityum tuzları.

2.4. Ayırıcılar

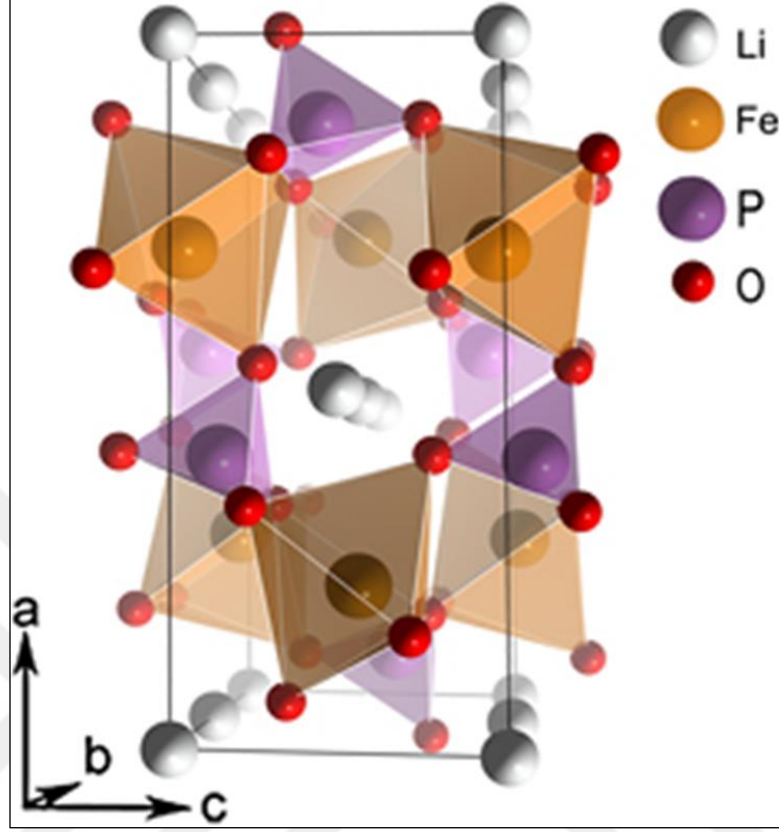
Ayırıcı, lityum iyon bataryalarda elektrotları birbirlerinden ayırarak elektriksel iletimin önüne geçmekte ve lityum iyonların bir elektrottan diğerine taşınması için gereken ortamı sağlamaktadır. Ayırıcı her ne kadar şarj/deşarj sırasında herhangi bir reaksiyona girmese de bataryanın çalışabilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Gözenekli yapısı lityum iyonlarına geçiş izni verirken, yalıtkanlık özelliği ile kısa devre oluşumunun önüne geçmektedir. Ayırıcıların dayanıklılığı, oluşan lityum dendritlerin ayırıcıyı yırtmasının önüne geçmektedir. Ayırıcının yırtılması kısa devreye hatta lityum iyon bataryanın patlayarak yanmasına yol açmaktadır. Ayrıca ayırıcılar termal olarak kararlı olmalı ve elektrolit ile tepkimeye girmemelidirler. Ayırıcılar genellikle polipropilen veya polietilen gibi poliolefinlerden oluşmaktadır. Ticari olarak en çok kullanılan ayırıcılar Celgard marka polipropilen ve polietilen tabanlı ayırıcılardır [26].

2.5. Katot Aktif Malzemeler

2019 Nobel kimya ödülünün de sahibi olan John B. Goodenough'ın yapmış olduğu araştırmalar sonucu ilk olarak LiCoO_2 katot malzemesinin ticari olarak ortaya çıkışı ile ünlenen lityum iyon bataryalar LiCoO_2 malzemesinin teorik kapasitesinin (274 mAh/g) yarısını (149 mAh/g) gösterebilmesinden dolayı katot malzemeler lityum iyon batarya içerisindeki performansın artırılması amaçlanmaktadır. Katot malzemeler anot malzemelere (>350 mAh/g) göre gösterdikleri düşük kapasite nedeniyle (<300 mAh/g) lityum iyon bataryanın kapasitesinin belirlendiği elektrot olarak öne çıkmaktadır [27]. Lityum iyon bataryaların uzun çevrimler ve yüksek kapasitede enerjiyi depolayabilmesi için, Olivin yapılı lityum metal fosfatlar (LiMPO_4), katmanlı yapılı lityum metal oksitler (LiMO_2), spinel yapılı lityum metal oksitler (LiMO_4), ve katmanlı yapılı lityumca zengin metal oksitler ($\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{O}_{20}$) (M= Ni, Mn, Co) araştırmalara konu olmuştur.

2.5.1. Olivin Yapılı Katot Aktif Malzemeler

Olivin yapılı LiMPO_4 (M=Fe, Ni, Mn, Co) katot aktif malzemeler yüksek kararlılıkları ve uzun çevrim dayanıklılıkları ile katot malzemesi olarak büyük ilgi görmektedir [28]. Olivin yapılı malzemeler oksijen iyonlarının altıgen paket oluşturduğu ortorombik P_{nma} uzay grubunda kristallenir. Lityum atomları, [010] yönü boyunca (b yönü) tünel oluşturan oktahedral M_1 bölgesine (4a) yerleşir, geçiş metali (Fe, Ni, Mn veya Co) iyonu, fosfat (PO_4) moleküllerinin tetrahedral yapısında oksijenlerin oktahedral şekilde yönlmesi ile oluşan köşe paylaşımlı zikzak zinciri oluşturan M_2 bölgesinde (4c) bulunur (Şekil 2.5) [29], [30]. Güçlü P-O bağları, termodinamik kararlılık ve yapı içerisinde oksijen atomlarının yapıdan ayrılmasını güçleştirmektedir. Bu sayede olivin yapılı malzemeler uzun çevrim ömrüne sahip olmaktadır. Ne yazık ki yapılan çalışmalarda LiFePO_4 yapılı olivin malzeme uzun çevrim ömrüne sahip olsa da diğer LiMPO_4 (M= Ni, Mn, Co) geçiş metalleri için aynı şey söylenememektedir [31]. Aynı zamanda en fazla 170 mAh/g teorik kapasiteye sahip olmaları araştırmacıları olivin yapılı LiMPO_4 malzemelerinden başka katot aktif malzemeleri araştırmaya yönlendirmiştir [32].

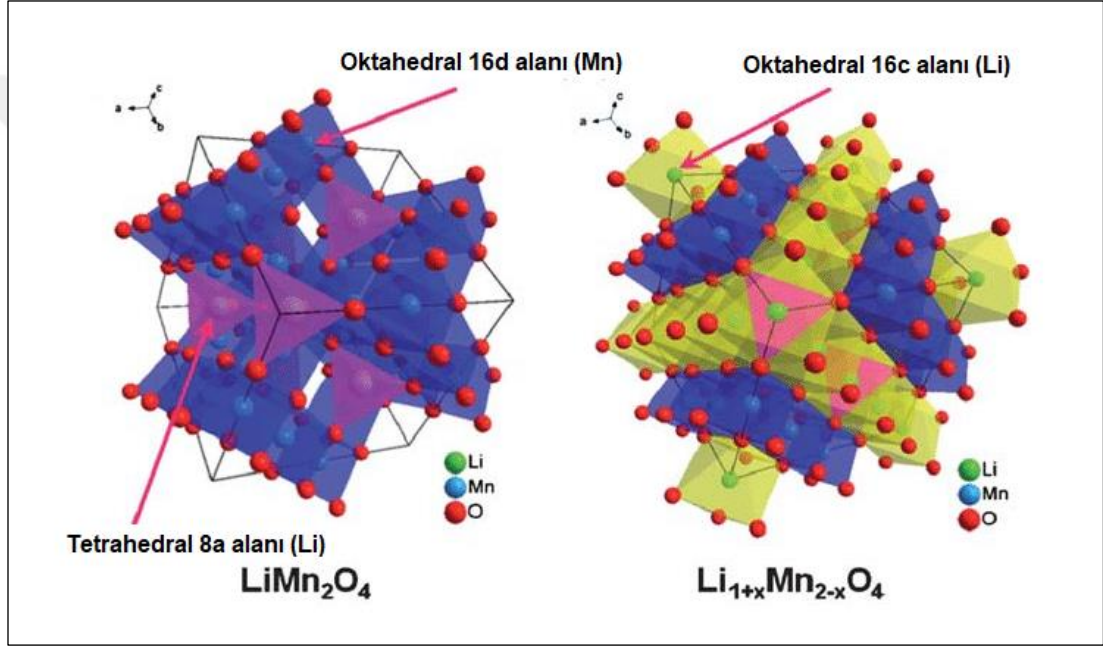


Şekil 2.5: Olivin yapılı LiMPO₄ kristal yapısının gösterimi.

2.5.2. Spinel Yapılı Katot Aktif Malzemeler

Spinel LiMn₂O₄ yüzey merkezli kübik yapıda uzay boşluğunda Fd3m kristal formunu alan A[B₂]O₄ yapılı bir malzemedir. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi oksijen atomları 32e Wyckoff pozisyonunda bulunur ve Mn atomları 16d alanında oktahedral yapının 1/2'sini doldurmaktadır. Li atomları 8a tetrahedral bölgenin 1/8 ine yerleşir. Molekülün uç kısımlarında [B₂]O₄ şeklinde konumlanmış MnO₆ molekülleri ile 8a alanına yerleşmiş olan LiO₄ tetrahedral merkez birbirlerine komşu yapılardır. Bu komşu yapılar sayesinde lityum iyonları şarj deşarj sırasında 8a->16c->8a şeklinde atlamalar yapabilir. Bu atlama lityum iyonlarına 3 boyutlu difüzyon yeteneği kazandırmaktadır [33]. Spinel yapılı LiMn₂O₄ yapılı katot aktif malzemeleri Mn elementinin ucuz olması ve yüksek voltaj aralığında katot malzemenin çalışması sebebi ile ilgi çekici olsa da Mn elementinin Mn³⁺/Mn⁴⁺ yükseltgenme basamaklarında bulunabilmesi çevrim sırasında Jahn-Teller bozunmasına neden olmaktadır [34], [35]. Bu dezavantajlar Ni gibi başka geçiş metallerinin yapıya

eklenmesi ile giderilmeye çalışılmaktadır. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ yapısı umut vaat eden katot malzemesi olarak literatüre kazandırılmıştır. $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ tepkimesinde redoks potansiyelinin 5.1V olması, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ katot aktif malzemesinin ortalama voltajını yükseltmekte ve yüksek voltaj uygulamalarına uygun hale getirmektedir [36]. Günümüzde ticari olarak kullanılan karbonat çözücülü elektrolitlerin 4.5 V üzerinde bozunmaları ise bu katot malzemenin kullanımını sınırlamaktadır [37].

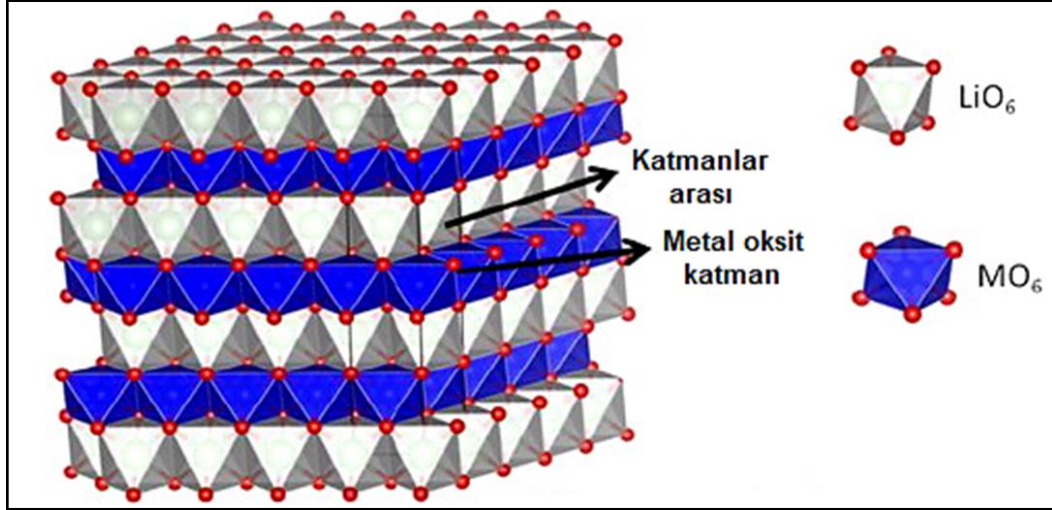


Şekil 2.6: Spinel yapılı LiMn_2O_4 yapısı.

2.5.3. Katmanlı Yapılı Katot Aktif Malzemeler

Katmanlı yapılı LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) malzemeler geçiş metallerinin 2 boyutlu lityum difüzyonu sağlaması ve yüksek kapasite değerlerine ulaşabilmesi ile büyük önem kazanmıştır. LiMO_2 malzemelerin kristal yapısı $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısına benzeyen oksijenlerin 6c alanını, geçiş metalinin ve lityum iyonlarının 3a ve 3b alanları kapsadığı kübik bir yapıdadır (Şekil 2.7). Katmanlı yapılı LiCoO_2 ilk ticari olarak kullanılan katot aktif malzemedir [38, 39]. Ancak kobalt elementinin toksik olması ve kullanım maliyetlerinin yüksek oluşu önemli dezavantajlardandır. Ayrıca, LiCoO_2 temelli katotların 4.2V üzerinde yapısal kararsızlıkların oluşması bu malzemenin yerini alabilecek başka katmanlı yapıların

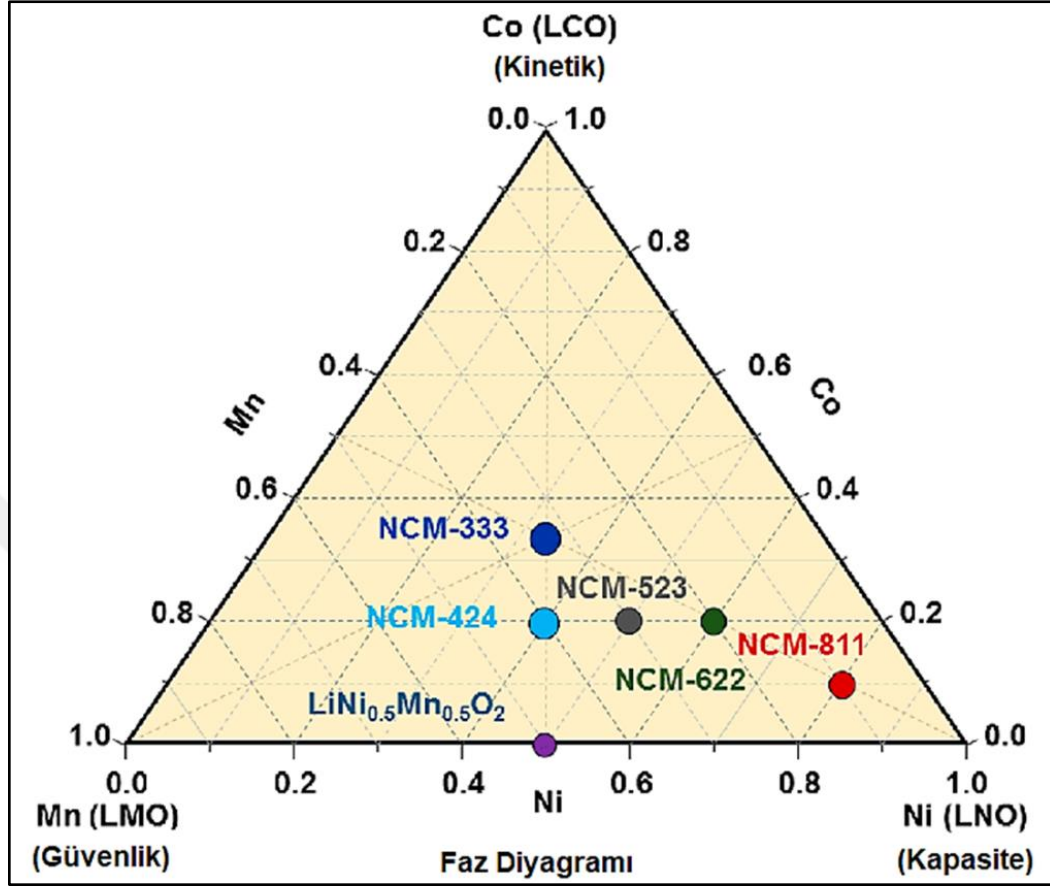
araştırılmasına kapı aralamıştır. Yüksek voltajda redoks potansiyeli bulunan mangan ve nikel elementleri katmanlı yapılarda kullanılmak üzere araştırılmıştır. LiNiO_2 ve LiMnO_2 molekülleri ayrı ayrı çalışmalara konu olmuşlardır. LiNiO_2 molekülü 240 mAh/g pratik kapasite göstermesine karşın Ni^{4+} iyonunun atomik yarı çapı (0.62 nm) Li^+ iyonun çapına (0.60 nm) yakın bir değerde olduğu için çevrim sırasında Ni elementlerinin metal oksit yapısından elektrolite difüzlendiği ve böylece yapısal kararlılığın azaldığı gözlenmiştir [40]. LiMnO_2 molekülünde Mn^{4+} iyonlarının d orbitallerinde oluşan elektron boşluğu Jahn-Teller bozunmasına yol açtığı yapılan testlerde görülmektedir. Jahn-Teller bozunması ile monoklinik LiMnO_2 yapısının spinel yapıya dönüşmesi katot malzemesinin kapasitesini düşürerek yapısal kararsızlığa sebep olmaktadır [41].



Şekil 2.7: Katmanlı yapılı LiMO_2 yapısı.

Lityum iyon bataryalarda kullanılan geçiş metallerinin (Ni, Mn, Co) karıştırılması ile her bir geçiş metalinin yapısal sorununun giderileceği düşünülmüştür. Bu sayede ilk olarak her bir geçiş metalinin eşit olarak LiMO_2 yapısına eklendiği $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC333) malzemesi sentezlenmiştir. NMC333 malzemesinin sentezi ile geçiş metallerinin dezavantajları ortadan kaldırılarak bir metalin pozitif elektrot olarak avantajları ortaya çıkarılmıştır. Kobalt kinetik olarak avantaj sağlarken Nikel kapasiteye önemli ölçüde pozitif etki etmektedir (Şekil 2.8). Katot malzemelerde en önemli parametre yüksek kapasitedir. Kapasitenin yükseltilmesi için Ni elementinin oranının

LiMO₂ kompozisyonu içerisindeki yapısının arttırılması amaçlanmış ve bu konuda uygulamalar yapılmıştır. NMC811 malzemesi ilk olarak incelendiğinde yüksek kapasite (>200 mAh/g) vermesine karşın kapasite kararlılığının iyi olmadığı gözlemlenmiştir [42]. NMC811 malzemesinin hızlı kapasite düşüşü Ni elementinin şarj/deşarj sırasında elektrolit içerisine difüzlenme sorunundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sorunun ortadan kaldırılması için NMC811 üzerine farklı kompozisyonlarda Ni_xMn_yCo_(1-x-y)O₂ malzemesi kaplama yapılarak sentezlenmektedir[43]. NMC811 haricinde NMC532[44] ve NMC622[45] görece düşük kapasitelerine rağmen (<200 mAh/g) şarj/deşarj dayanımlarından ötürü günümüzde ticari olarak kullanılan katot aktif malzeme kompozisyonlarındandır. Katmanlı yapılı metal oksitlerin bir diğer ticari kullanılan üyesi olan LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) 279 mAh/g teorik kapasiteye ve 200 mAh/g pratik kapasiteye sahiptir [46]. Yüksek nikel oranı yapıya kapasite sağlarken kobalt ise yapıya kinetik özellik kazandırmıştır. Al elementi Ni difüzyonunun engellemesi için katkılama ajanı olarak kullanılarak optimum özelliklere sahip katot aktif malzemesi hazırlanması hedeflenmiştir. Her ne kadar NCA türü malzemeler yüksek kapasite ve kararlılık gösterse de toksik ve pahalı olan kobalt içeriğinden dolayı ticari olarak üretilmek istenmemektedir.

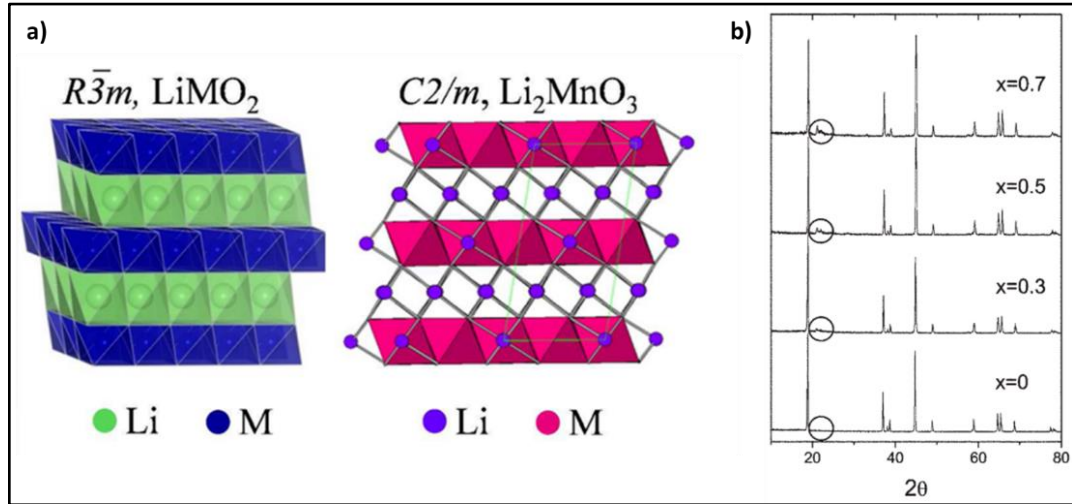


Şekil 2.8: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ katot malzemesinin faz diyagramı.

2.5.4. Katmanlı Yapılı Lityumca Zengin Metal Oksit Katot Aktif Malzemeleri

Olivin yapılı, katmanlı metal oksit yapılı veya spinel yapılı malzemelerin avantajlarının yanı sıra önemli dezavantajlarının bulunmasından dolayı yüksek kapasiteli, düşük maliyet ve yüksek kararlılığa sahip katot malzemelerinin geliştirilmesi hala popüler bir konudur. Katmanlı yapılı metal oksitlerin yüksek voltajda çalışmaları ve yüksek kapasite göstermeleri bu yapıları en popüler malzeme haline getirmektedir. LiCoO_2 gibi katmanlı yapıların kararsız olması malzemelerin çalışma voltaj aralığını ve kapasitelerini sınırlamaktadır. Ayrıca kobalt elementinin toksik yapılı ve pahalı olması üretimde kobalt elementinin istenmemesine yol açmaktadır. Katmanlı yapılı lityumca zengin katot malzemeler ilk olarak Thackeray ve çalışma arkadaşlarının önerisi ile 1991 yılında bulunmuştur [47].

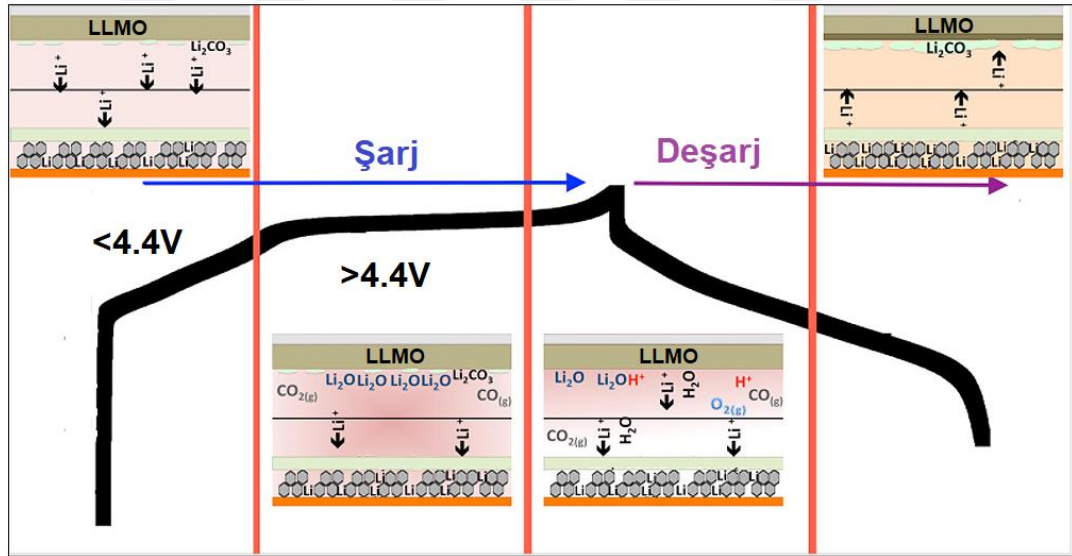
Kimyasal formülü $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ veya $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (M bir geçiş metali, örn. Ni, Mn, Co) olarak ifade edilen katmanlı yapıli lityumca zengin metal oksitler (LLMO) yüksek voltaj ve yüksek kapasite uygulamalarında çığır açıcı katot malzemelerindendir. LLMO malzemelerin kristal yapısını anlamak doğrudan elektrokimyasal performansa etkisi bulunmasından dolayı oldukça önemlidir. Faz bileşimi açısından LLMO malzemeler katmanlı yapıli LiMO_2 ve katmanlı yapıli Li_2MnO_3 iki farklı faza sahiptir [48]. LLMO uzay grubu $R\bar{3}m$ olan LiMO_2 yapıli hekzagonal katmanlı yapıya ve uzay grubu $C2/m$ olan Li_2MnO_3 monoklinik kristal faz yapısına sahiptir (Şekil 2.9a). Hem LiMO_2 hem de Li_2MnO_3 kübik, paketlenmiş yapıli oksijen dizilerine sahiptir ve tüm oktahedral bölgeler Lityum veya geçiş metalleri tarafından doldurulmuştur [49]. Li_2MnO_3 yapısı aynı zamanda $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ şeklinde de gösterilebilmektedir. Bu formülasyondan katmanlı yapıdaki monoklinik Li_2MnO_3 yapısındaki Lityum iyonlarının geçiş metali katmanının üçte birini kapladığı görülmektedir. Monoklinik faz XRD analizinde $2\theta = 20^\circ\text{-}25^\circ$ aralığında karakteristik pikler göstermektedir (Şekil 2.9b) [50].



Şekil 2.9: a) Katmanlı yapıli Lityumca zengin metal oksit malzemelerin kristal faz yapısı
b) Farklı Li_2MnO_3 oranlarına sahip LLMO malzemelerinin XRD pikleri.

Her ne kadar yüksek çalışma voltajına ve yüksek spesifik kapasiteye sahip olsa da Lityumca zengin malzemelerin başlangıç yük verim kaybı, çevrim sırasında hızlı kapasite ve ortalama çalışma voltajı kaybı elektrikli cihazlarda kullanımının önündeki en büyük

engellerden biridir. Genel olarak, LLMO malzemelerin üstün elektrokimyasal davranışı, yalnızca geçiş metali katyonlarının katkısından değil, aynı zamanda özellikle ilk şarj işleminde açığa çıkan benzersiz anyonik redoks aktivitesi ile de yakından ilişkilidir [51]. İlk şarj işlemi genellikle eğimli bölge ve plato bölgesi olmak üzere iki bölgeden oluşur: (Şekil 2.10). İlk aşama 4.4 V'un altında gerçekleşir ve geçiş metali iyonlarının oksidasyon basamağı artarak lityum iyonları katot tabakasından çıkar [52]. İkinci aşamada ise 4.4 V üzerinde görünen ve Li_2MnO_3 fazının aktivasyonunu ifade eden uzun bir platodur. Plato bölgesinde, lityum iyonları sürekli olarak Li_2MnO_3 fazından ekstrakte edilir ve yük telafisi olarak faz içerisinde kalan Lityumlar ile Oksijen Li-O-Li konfigürasyonu şeklinde etkileşime girer. LLMO malzemeleri bu anyonik redoks aktivitelerinden dolayı geçiş metali göçüne ve faz dönüşümüne eğilimlidir [53]. LLMO malzemesindeki voltaj ve kapasite kaybı bu metal göçü ve faz dönüşümü prosesleri sırasında gerçekleşir.



Şekil 2.10: Katmanlı yapıya sahip lityum zengin metal oksitlerin ilk şarj/deşarj grafiği.

Lityum bakımından zengin Mn bazlı katot malzemelerinde bulunan Li_2MnO_3 bileşiğinde mangan iyonları +4 yükseltgenme basamağı (Mn^{+4}) durumundadır. Bu nedenle, 4.4V üzerinde polarizasyon daha sonra bileşikteki geçiş metal katyonları yerine oksijen anyonlarını oksitlemekte ve bu da ilk şarj işlemi sırasında geri dönüşü olmayan oksijen kaybına neden olmaktadır [54], [55]. Gerçek zamanlı X-ışını kırınımı difraksiyonu

(XRD), diferansiyel elektrokimyasal kütle spektrometresi kullanılarak incelenen LLMO malzemesinde gerçekleşen oksijen salınımının hücre yapısını etkilediği kanıtlanmıştır [56], [57]. Katmanlı yapıli metal oksitlerin 4.4V üzerinde bozunumunu engellemek ve bu malzemelerin yüksek voltaj uygulamalarında kullanılmasını sağlamak için kristal yapı üzerinde birçok çalışma yapılmıştır.

LLMO malzemesinin yüksek voltajda bozunma reaksiyonlarına ek olarak kullanılan organik çözücülü elektrolitler ve lityum tuzları çevrim sırasında bozunarak pilin performansını düşürücü HF, Li_2CO_3 , LiOH gibi yan ürünler açığa çıkarmaktadır[58]. Kristal yapı üzerine elektrokimyasal olarak kararlı ve lityum difüzyonunu engellemeyecek malzemelerin kaplanması, elektrolit bozunmasında oluşan HF ve diğer zararlı bileşiklerin LLMO malzemesinin korozyonunu engelleyerek pil kapasitesi korunurken ilk şarj sırasında açığa çıkan oksijenin yapıdan çıkmasını engelleyebilmektedir [59], [60]. Bunlara ek olarak çevrim sırasında geçiş metallerinin de elektrolitin içerisine difüzlenmesini engeller. Bu sebeplerden dolayı LLMO kristalleri üzerine kaplama yapılması kararlılık için oldukça umut vaat eden bir yöntemdir. Kristal yapı sol-jel yöntemi, hidrotermal yöntem, mekanik karıştırma, kimyasal buhar birikimi (CVD), Atomik katman birikimi (ALD) gibi yöntemler ile kaplanabilmektedir [61].

Tablo 2.1’de farklı kimyasal yapıli malzemelerin LLMO kristallerinin yüzeyine kaplanması ile elde edilen değerleri ve kararlılığa olan etkileri verilmiştir. Kobayashi ve ekibi, Alüminyum nitrat nonahidrat ($(\text{AlNO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) tuzunu ıslak kimyasal kaplama yöntemi ile saf su içerisinde LLMO malzemesi ile karıştırmış ve LLMO malzemelerin yüzeyi ile Al^{3+} iyonlarının etkileşimi sonucu ince Al tabaka oluşturmuştur. Oluşan tabaka ısıli işlem ile oksitlenerek Al_2O_3 bileşliğine dönüştürülmüş ve bu yapılar karakterize edildikten sonra çevrim testinde kapasiteye olan etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmada 0.1C şarj/deşarj hızında 245 mAh/g ilk kapasite elde edilmiş ve devam eden çevrimlerle Al_2O_3 kaplanmış LLMO malzemesinin 30 çevrimde %89 oranında kapasitesini koruduğu görülmüştür [62]. Bir diğer çalışmada E.Han ve ekibi Magnezyum (Mg) metalini LLMO malzemesi üzerine oksit formunda kaplayarak kapasitenin arttırılmasını amaçlamışlardır. Mg metal tuzu öncelikle suda çözülmüş ve üzerine LLMO malzemesi eklenerek bazik

ortamda, 90 °C sıcaklıkta su uçurularak homojen bir Mg kaplaması elde edilmiştir. Daha sonra 500 °C sıcaklıkta kalsinasyon işlemi ile MgO yapısı LLMO kristali üzerinde ince kaplama olarak elde edilmiştir. MgO kaplamalı LLMO kristalleri 0.1C'de 260 mAh/g spesifik kapasite göstermiş ve 10 çevrimde %99.5 kapasitesini koruduğu görülmüştür [63]. Metal oksit kaplamalarından farklı olarak kararlı yapılı fosfat kaplamaları da LLMO kristallerine kaplanarak kapasitenin iyileştirilme çalışmalarına devam edilmiştir. Ma ve ekibi kararlı yapılı AlPO_4 bileşiğini LLMO kristali üzerine sol-jel yöntemi ile kaplayarak çevrim sırasında oluşan zararlı HF gibi malzemelerden LLMO'yu korumayı amaçlamıştır. Aynı zamanda fosfat bileşiği üzerindeki negatif yüklü oksijenler ile sterik etki oluşturarak LLMO kristal yapısından oksijen çıkışını da engellenmesi amaçlanmıştır. Yapılan kaplama işlemi sonucunda 0.1C şarj/deşarj hızında 282.1 mAh/g gibi yüksek birdeşarj kapasitesi gösteren LLMO 35 çevrim sonunda ilk kapasitesinin %89'unu korumayı başarmıştır [64]. Chen ve ekibi de bir diğer kararlı fosfat bileşiği olan FePO_4 bileşiğini LLMO kristali üzerine kaplamış ve elektrokimyasal kararlılığı arttırmaya çalışmışlardır. Sol-jel yöntemi ile FePO_4 kaplanan LLMO kristali 0.1C şarj-deşarj hızında 273 mAh/gdeşarj kapasitesi göstermiş ve 1C hızda 100 çevrimde ilk kapasitesinin %90.7'sini koruduğu görülmüştür [65]. Anorganik bileşikler kadar organik iletken polimerler de LLMO kristal yapısının iyileştirilmesi amacı ile kullanılmıştır. İletken polimerler kristal malzemenin iletkenliğini artırarak hızlı şarj/deşarj kapasitelerinde daha az kapasite kaybına ulaşmayı sağlamaktadır [66], [67]. Ayrıca polimerlerin homojen dağılma ve kristal yüzeyini tamamen kaplama olasılıkları anorganik bileşiklerin tüm yüzeyi homojen bir şekilde kaplama olasılıklarından daha fazladır. Bu çerçevede yine Chen ve ekibi PEDOT/PSS iletken polimerini ıslak kimyasal yöntem ile LLMO kristali üzerine belirli bir ağırlıkça yüzde (%0-5) ile homojen bir şekilde kaplamış ve elde edilen malzemeyi vakum etüvünde kurutarak elektrot kullanımına hazır hale getirmişlerdir. Elektrot hazırlandıktan sonra elde edilen elektrokimyasal sonuçlara göre 0.1C de ilkdeşarj kapasitesi 286.5 mAh/g bulunan LLMO kristali 50 çevrim sonunda 0.2C de kapasitesinin %75'ini koruyabilmiştir. Yüksek hızlı (1C'de) çevrimde ise PEDOT/PSS kaplı LLMO 100 çevrim sonucunda kapasitesinin %22'sini kaybettiği gözlemlenmiştir [68].

Tablo 2.1: LLMO üzerine kaplama yapılan malzemeler ve çevrim sonucuna olan etkisi.

Kaplanan malzeme	Kaplama İşlemi	Kapasite/Çevrim	Ref.
Al ₂ O ₃	Islak kimyasal kaplama	0.1C'de 245 mAh/g / 30 çevrimde %89 kapasite tutma	[62]
MgO	Sol-jel	0.1C'de 260 mAh/g / 10 çevrimde %99.5 kapasite tutma	[63]
AlPO ₄	Sol-jel	0.1C'de 282.1 mAh/g / 35 çevrimde %89 kapasite tutma	[64]
FePO ₄	Sol-jel	0.1C'de 273 mAh/g / 1C'de 100 çevrimde %90.7 kapasite tutma	[65]
PEDOT/PSS	Islak kaplama	0.1C'de 286.5 mAh/g / 50 çevrimde 0.2C'de %75 kapasite tutma	[68]

Kristal yüzeyin kaplanmasından farklı olarak LLMO kristal yüzeyine katyon veya anyon katkılama, yüzey morfolojisini değiştirerek lityum difüzyonunu artırma gibi çeşitli çalışmalar da yapılmıştır. LLMO kristali yapısına katyon katkılama ile yüksek voltajda yükseltgenen geçiş metalleri yerine yükseltgenme değeri sabit, şarj/deşarj sırasında değişmeyecek ve kristal yapının bozunmasını engelleyecek metaller eklenmektedir. Yuca ve ekibi herhangi bir işleme uğramamış LLMO kristal yapısına Al metali katkılayarak LLMO yapısının kararlılığını arttırmaya çalışmışlardır. Bu işlem sırasında sol-jel yöntemi ile sentezlenen LLMO'nun içerisine stokiometrik olarak belirlenen oranda Al metal tuzu eklenmiş bu oranın mol bakımından eşdeğeri kadar geçiş metali yapıdan çıkarılmıştır. İlkdeşarj kapasitesi 248 mAh/g olarak bulunan Al-katkılanmış LLMO malzemesi (Li_{1.252}Mn_{0.557}Ni_{0.123}Co_{0.126}Al_{0.0142}O₂) 50 çevrim sonunda 1C hızda kapasitesinin %20'sini kaybettiği yapılan çalışmada bulunmuştur [69]. Bir diğer çalışmada Wang ve ekibi LLMO kristali içerisine Çinko (Zn) metali ekleyerek kristal yapının kararlılığı üzerine çalışmışlardır. Sülfat bazlı başlangıç malzemeleri kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Zn katkılanmış LLMO malzemesi (Li_{1.252}Mn_{0.54-x/3}Ni_{0.13-x/3}Co_{0.13-x/3}Zn_xO₂ (x= 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09)) sentezlenmiş ve elektrokimyasal karakterizasyonu

yapılmıştır. Yapılan galvanostatik şarj/deşarj ölçümünde ilkdeşarj kapasitesinin Zn oranına göre azaldığı tespit edilmiştir. Ancak Zn oranı kapasitenin düşüşüne yol açsa da $Zn_{x=0.07}$ oranında katkılanmış LLMO kristal yapısının 1C hızda 100 çevrim sonunda %83 oranında kapasitesini koruduğu gözlemlenmiştir [70].

Bir diğer katkılama tekniği oksijenlerin salınımını azaltmak amacı ile yapılan anyonik katkılamadır. Lu ve ekibi saf LLMO malzemesine F anyonu katkılayarak oksijen salınımını azaltmayı ve böylece LLMO malzemesinin kapasitesini korumayı amaçlamıştır. $Li_{1.2-x}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_{2-x}F_x$ formülasyonuna sahip katot malzemesi karbonat bazlı birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Yapılan elektrokimyasal karakterizasyon sonucuna göre $F_{x=0.5}$ oranına sahip kompozisyonun 100 çevrimde 0.2C şarj/deşarj hızında %87 kapasite kararlılığına sahip olduğu bulunmuştur [71].

Yapılan kaplama, katyon veya anyon katkılama çalışmaları her ne kadar kararlılığı arttırıcı yönde olumlu etkiler gösterse de her bir tekniğin maliyet, toksisite veya proses zorluğu yönünden ticarileşmeye yönelik engelleri bulunmaktadır.

2.6. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar lityum iyon bataryalarda (LIB) aktif malzemeleri akım toplayıcılara bağlamak üzere kullanılan polimerlerdir. Lityum iyon bataryaların popülerleşmesi ile araştırmalar aktif malzeme, elektrolit, ayırıcı ve hücre konfigürasyonu üzerine odaklanmış [72]–[75] fonksiyonel polimer içeren elektrot bağlayıcılarının geliştirilmesine az önem verilmiştir. Bağlayıcılar elektrot içerisinde ağırlıkça az miktarda kullanılsa da (ticari uygulamalarda %2-5, literatür uygulamalarında %10 ağırlıkça kullanım oranı) kompozit elektrot yapısı için kritik öneme sahiptir. Bağlayıcıların elektrokimyasal olarak inaktif olması, elektrolit içerisinde çözünmemesi ve yüksek voltaj aralığında kararlı olması beklenmektedir. Poli(viniliden florür) (PVDF) kimyasal, mekanik ve elektrokimyasal olarak kararlı, aktif malzeme ve akım toplayıcı arasında iyi adezyon kuvveti gösteren bu sebeple elektrot bağlayıcı malzemesi olarak ticari alanda en çok kullanılan polimerdir. Ancak PVDF'in zayıf van der Waals adezyon kuvvetine sahip olması yüksek hızda şarj/deşarj performansında olumsuz etkiye yol açmaktadır [76]. Ayrıca PVDF'in yalıtkan

yapısı pilin çalışması sırasında yüksek hacimsel strese sebep olarak elektrot üzerinde kırılmalara ve kapasite kaybına sebep olmaktadır [77]. PVDF üretiminin yüksek maliyetine ek olarak, yüksek sıcaklıkta Li-metal ve lityumlu grafit (Li_xC_6), ile reaksiyona girer ve LIB'ların termal bozunmasına yol açan ekzotermik tepkime ile LiF ve doymamış flor bileşiği ($-\text{CH}=\text{CF}-$) oluşturur. Bazen PVDF'nin şarj/deşarj sırasında kendisi de depolimerize olarak ayrışabilir ve elektrolit içerisindeki lityum tuzu ile şiddetli reaksiyona girerek hücre içindeki ısıyı serbest bırakmak üzere zehirli HF üretebilir [78]. Ayrıca yüksek sıcaklıkta çalışma sonrasında hücre sıcaklığındaki artış düşük erime noktalı ($177\text{ }^\circ\text{C}$) PVDF bağlayıcısının erimesine neden olurken elektrotun yapısal bütünlüğü bozulur ve dolayısıyla LIB'nin kapasitesi azalır. PVDF bağlayıcısı ile elektrot üretimi sırasında toksik NMP kullanılması da ayrıca çevreye zarar vermekte ve NMP çözücüsü ile kaplanan elektrotların kurutulması sırasında ihtiyaç duyulan enerji miktarı elektrot üretim maliyetini arttırmaktadır [79], [80].

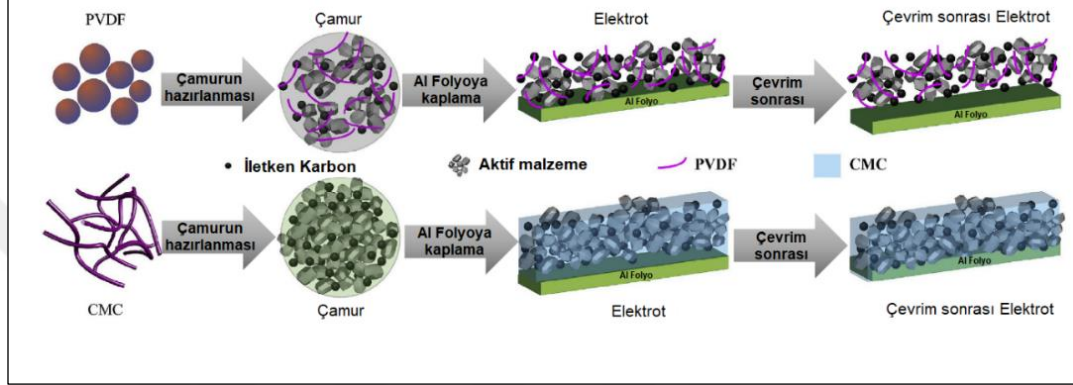
Elektrot hazırlamayı uygun maliyetli ve çevre dostu hale getirmek için suda çözünebilen bağlayıcıların kullanımı son derece önemlidir. Anot malzemeleri söz konusu olduğunda, su bazlı elektrot işleme yollarına geçiş ve toksik olmayan bağlayıcıların kullanımı başarıyla sağlanmıştır. Geçtiğimiz birkaç yıl boyunca, daha ucuz ve daha yeşil LIB elektrotları işlemeye doğru dev bir adım sağlayacak su bazlı polimerler ile kaplanmış katot elektrotlarının geliştirilmesine yönelik birçok araştırma yapılmıştır.

Lityum iyon bataryalarda kullanılan katot malzemeler katyonik yapıli malzemeler olduğundan su ile bu malzemelerin karıştırılması bazı sorunlara yol açmaktadır. Suda çözünebilen polimerlerin kullanılması ile çözücü organik NMP'den suya dönüşür. Bu dönüşüm elektrot hazırlanmasında optimizasyon gerekliliği doğurmaktadır. Su bazlı prosesin ana karmaşıklığı, katot malzemesi ve diğer katkıların (bağlayıcı ve iletken karbon) karışımı olan çamur çözeltisinin azalan koloidal kararlılığıdır. Bu sorun, hidrojen bağının bir sonucu olarak elektrot bileşenleri ile su molekülleri arasında var olan güçlü elektrostatik kuvvetler nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu taleplerini karşılamak için LIB'lerde $100\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ 'lik kalın pozitif elektrotlara ihtiyaç vardır. Islak kaplanmış elektrotların kuruma gerilimi, kaplama kalınlığı ile artan elektrotun katı

içeriğine ve kütle yüküne bağlıdır. Alüminyum akım toplayıcı üzerine kaplanan su içerisindeki koloidal karışım suyun buharlaşması ile kristallerin birbirlerine yaklaşmasına neden olur. Bu yaklaşma fazla olduğunda akım toplayıcı üzerinde gözenekleri kapatmaya zorlayan ve çatlakların yayılmasına neden olan parçacıkların deformasyonuna neden olan kılcal gerilmeler üretir [81], [82]. Ayrıca katot aktif malzemesi olarak kullanılan metal oksitler su ile karıştırıldığında hidroksit açığa çıkarak suyun pH değerini yükseltirler. Yükselen pH değeri Al akım toplayıcı ile temas ettiğinde folyo yüzeyinde korozyon bir etki yapmaktadır [83]. Passerini ve ekibi su bazlı bağlayıcıları kullanabilmek ve Al akım toplayıcı korozyonunu önlemek amacı ile Al akım toplayıcı üzerine 2 µm kalınlığında karbon kaplamış ve bu sayede hem bağlayıcının akım toplayıcıya daha iyi yapışmasını sağlamış hem de uzun çevrimlerde elektrodun kararlılığını arttırmışlardır [84]. Ayrıca oluşacak stres yüklenen aktif katot malzemesinin azaltılması ile giderilebilmektedir. Azaltılan aktif malzeme miktarı lityum iyon bataryaların volümetrik veya ağırlıkça enerji yoğunluğunu azaltacağından yüksek kapasiteye sahip katot malzemelerinin bu kullanıma uygun olduğu düşünülmektedir.

Yüksek kapasiteye sahip LLMO malzemeler su bazlı polimerler ile kullanılmaya uygun katot aktif malzemelerdir. LLMO aktif malzemelerinin sahip olduğu dezavantajlardan kaplama ve katkılama yöntemleri ile giderilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarla yeterli kararlılık seviyesine ulaşamaması sebebi ile yeni yollar aranmaktadır. Bağlayıcı etkisi ile LLMO katot elektrodunun çevrim sırasında kararlı hale getirilmesi bu araştırmalardandır. Yapılan çalışmalarda su bazlı bağlayıcıların aktif malzemeler arasındaki etkileşimi arttırdığı, yapısal bozunmanın önüne geçerek elektrot bozunmasını engelleyen bir arayüz fazı oluşturduğu gözlemlenmiştir [68], [85], [86]. Şekil 2.11 de ticari olarak kullanılan PVDF ve karboksi metil selüloz (CMC) bağlayıcılarının LLMO malzemesi üzerinde oluşturduğu etki gösterilmiştir. Su bazlı karboksi metil selüloz (CMC) ve NMP bazlı PVDF bağlayıcıları ile LLMO katot hazırlanarak Al akım toplayıcı üzerine kaplanmıştır. Mekanik olarak dayanıklı olan PVDF şekilde de görüldüğü gibi ince polimer zincirleri ile aktif malzemeleri birbirine bağlarken CMC zincir yapısında bulundurduğu hacimli glukoz molekülleri ile aktif malzemeleri sararak birbirlerine daha güçlü bağlar ile bağladığı

görülmektedir. Çevrim sonrasında da PVDF bağlayıcı ile kaplanan elektrotta aktif malzemeler arasında ve akım toplayıcıdan ayrışmalar görünürken, CMC bağlayıcısı yapısını ve aktif malzemeler ile akım toplayıcı arasındaki bağlayıcılığını koruduğu gözlemlenmiştir [87].

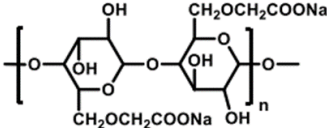


Şekil 2.11: PVDF ve CMC ile hazırlanan elektrotların farkı.

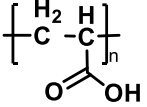
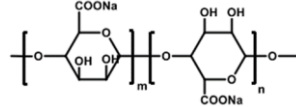
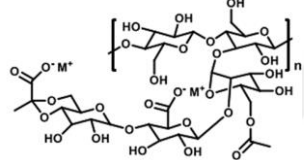
CMC haricinde birçok su bazlı polimer LLMO malzemesine bağlayıcı olarak uygulanmıştır. Tablo 2.2 'de suda çözünebilen polimerlerin LLMO aktif malzemesi ile katot elektrot olarak yapılan çevrim testlerinin sonuçları bulunmaktadır. Doğada bolca bulunan karboksimetil selüloz polimeri Liu ve ekibi tarafından bağlayıcı olarak LLMO malzemesini akım toplayıcıya yapıştırmak üzere kullanmıştır. Hazırlanan elektrotlar 0.1C şarj/deşarj hızında çevrim testine alınmıştır. İlkdeşarj kapasite 247 mAh/g olarak tespit edilen CMC bağlayıcılı LLMO katot elektrodu 100 çevrim sonunda 269 mAh/g ile %109 kapasite kararlılığına ulaşmıştır. Yapılan çevrim testi sonrasında elektrotlar taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında yüzeyi karakterize edilmiştir. Elde edilen elektrokimyasal kararlılık ile elektrot yüzeyindeki bozunmanın birbirini desteklediği ve elektrot yüzeyinde herhangi bir çatlak veya aktif malzeme kaybı olmadığı görülmüştür [85]. Bir başka çalışmada Zhang ve ekibi suda çözünebilen bir başka ticari polimer olan poli(akrilik asit) (PAA) polimerini LLMO katot aktif malzemesi için bağlayıcı olarak kullanmıştır. Poliakrilik asitin asit fonksiyonel uç grupları LLMO üzerine sterik etki ile tutunarak aktif malzemeleri hem birbirlerine hem de akım toplayıcıya bağlayarak elektroda kararlılık kazandırmıştır. Yapılan çevrim testi sonucunda 0.1C şarj/deşarj

hızında 283 mAh/g ilk deşarj kapasitesi gösteren LLMO elektrodu 200 çevrim sonunda kapasitesinin %90.7'sini koruduğu görülmüştür. Çevrim sonrası elektrotlar fiziksel olarak kontrol edildiğinde ise PVDF ile hazırlanan LLMO elektrodunun yıpranmış yüzeyine göre PAA ile hazırlanan LLMO elektrodu gözle görülür düzeyde elektrot yüzeyini koruduğu görülmektedir [88]. CMC haricinde doğadan ekstrakte edilebilen birçok suda çözünür polimer bulunmaktadır. Zhao ve ekibi bir başka doğal polimer olan Sodyum alginat (SA) polimerini LLMO malzemesine bağlayıcı olarak test etmişlerdir. Sodyum alginat (SA) polimerinin Na-CMC polimeri gibi öncelikle görece düşük spesifik kapasite gösterdiği ve daha sonra kapasitenin iyileştiği görülmüştür. 0.1 C hızda 193.4 mAh/g spesifik kapasite gösteren LLMO-SA elektrodu 50 çevrim sonunda gösterdiği ilk kapasitesinden fazla kapasiteye sahip olduğu görülmüştür [87]. Na-CMC ve SA polimerlerinin ikisinin de ilk çevrim sırasında göstermiş olduğu düşük kapasite değerleri ve sonrasında kapasitenin iyileşmesi elektrokimyasal olarak şarj/deşarj sırasında LLMO kristal yapısının Na^+ iyonu ile etkileşime girerek kristal yapıya Na^+ iyonunun katkılanmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. Ksantan sakızı (XG) gibi yine doğada bulunan daha kompleks polimerler de bağlayıcı olarak test edilmiştir. Ksantan sakızının üzerinde bulunan asit grupları, LLMO bileşiği içerisinde bulunan metal oksitler ile etkileşime girerek yapıdan oksijen çıkışını engellemekte ve aktif malzemelerin akım toplayıcı yüzeyinden ayrılmasını engellemektedir. XG ile hazırlanan LLMO katot elektrodunun ilk deşarj kapasitesi 0.1C'de 280 mAh/g olarak tespit edilmiştir. Uzun çevrimlerde ise XG polimeri LLMO ile etkileşimini sürdürerek 200 çevrim sonunda %98 kapasite kararlılığı göstermiştir.

Tablo 2.2: Suda çözünebilen polimerler ve uygulandığı katot elektrot performans sonuçları.

Bağlayıcı	Moleküler Yapısı	Kapasite (0.1C)	Çevrim kararlılığı	Ref.
Sodyum Karboksimetil selüloz (Na-CMC)		247 mAh/g	0.1C'de 100 çevrimde %109 kapasite kararlılığı	[85]

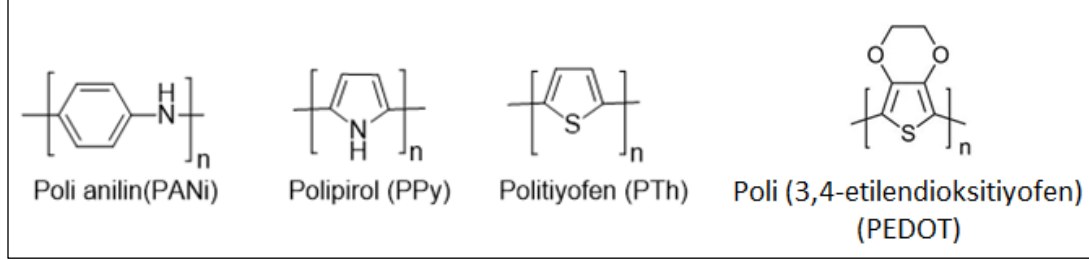
Tablo 2.2: Devam.

Bağlayıcı	Moleküler Yapısı	Kapasite (0.1C)	Çevrim kararlılığı	Ref.
Poli (akrilik asit)		283 mAh/g	0.1C'de 200 çevrimde %90.7 kapasite kararlılığı	[88]
Sodyum Alginat		193.4 mAh/g	0.1C'de 50 çevrimde %115 kapasite kararlılığı	[87]
Ksantan Sakızı		280 mAh/g	0.1C'de 200 çevrimde %98 kapasite kararlılığı	[89]

2.7. İletken Polimerler

Suda çözünebilen polimerlere ek olarak iletken polimerler de elektrot kapasitesini geliştirmek amacı ile lityum iyon bataryalara entegre edilmeye çalışılmıştır. İletken polimerlerin (CP) sentez sırasında veya öncesinde ayarlanabilir özellikleri sayesinde yarı iletken, iletken, elektrokimyasal ve optik özellikleri, organik malzemelerin elektronik alanında kullanılması yönünde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir [90], [91]. CP'lerin kolay modifikasyonu çözünme, kristalinite gibi özelliklerinin ayarlanmasına katkıda bulunmaktadır. CP'ler doğal hallerinde düşük iletkenlik göstererek (10^{-10} ile 10^{-5} S/cm) yarı iletken olarak bulunurlar. Ancak 2000 yılında NOBEL Kimya Ödülüne layık görülen A. MacDiarmid, A.J. Heeger ve H. Shirakawa tarafından yapılan öncü çalışmalar ile konjuge π bağına sahip bu polimerlerin karşıt iyonları ile katkılanarak iletkenlik özelliklerinin arttığı ve yüksek iletkenlik değerlerine ulaşıldığı görülmüştür [92]. İletken polimerlerin sert yapıları batarya uygulama özellikleri ile bağlantılı olarak yumuşaklık, elektrolit yüklenmesi (electrolyte uptake), optimize edilebilen iletkenlik yönleri ile elektron iletimi ve geleneksel polimerlerin avantajlarını birleştirerek LIB'lerde çok işlevli iletken polimer bağlayıcılar için mükemmel adaylardır. Yüksek potansiyel aralığında (2-4V) kararlı, kolay sentezlenebilir ve ticari olarak monomerlere kolay bir şekilde ulaşımı gibi etkenler göz

önünde bulundurularak lityum iyon bataryalara uygulanmaya uygun iletken polimerler Şekil 2.12 de gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Lityum iyon batarya uygulamalarında kararlılığı yüksek iletken polimerler.

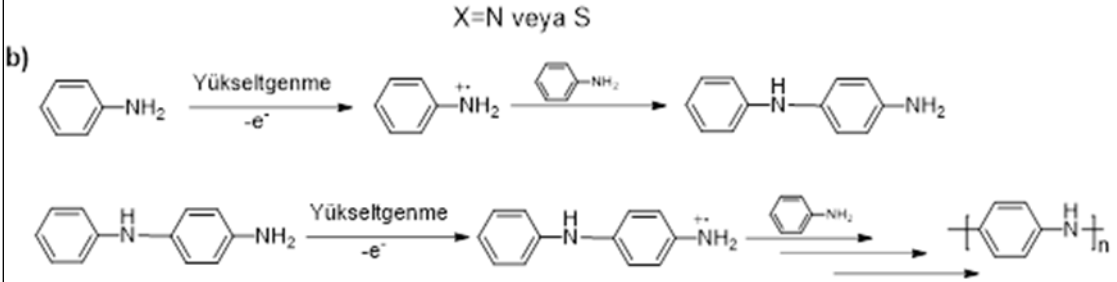
2.7.1. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler tek bir sentez yöntemine bağlı kalmadan sentezlenebilmektedir. Bu sentez yöntemleri iletken polimerlerin kullanım amacına ve üretim kolaylığına göre seçilmektedir. İletken polimerler yükseltgenme polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Sentez için gereken yükseltgenme adımı kimyasal, elektrokimyasal veya fotokimyasal gibi çeşitli yöntemlerle sağlanabilir.

2.7.1.1. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon, yüksek miktarda iletken polimerin tek seferde üretilmesini kolaylaştırdığı için en kullanışlı sentez metodudur. İletken polimerlerin polimerizasyonu, monomerlerin yükseltgenmesi ile radikallerin oluşumunu ve kimyasal olarak radikallerin birleşerek yapıdan protonların ayrılması süreçlerini içerir. Polimerizasyon monomerlerin başlatıcı etkisiyle yükseltgenerek radikallere sahip katyonik monomerlerin oluşmasıyla başlar. Yükseltgenen monomerlerin radikallerinin birleşmesi ve dimerleri oluşturması ile devam eder. Yükseltgenmenin devam etmesi ile monomer, dimer ve oligomerlerden radikal oluşarak reaksiyon içerisinde birbirleri ile birleşir ve son ürün olarak polimerler oluşur. Şekil 2.13a'da polipirol ve politiyofen monomerlerinin polimerizasyon mekanizması verilmiştir. Polipirolün kimyasal polimerizasyonunda en çok kullanılan yükseltgen FeCl_3 olmakla birlikte Fe^{3+} , Cu^{2+} tuzları

ve 1.25/1 (APS/Anilin) oranı ve altında iletkenliğin sabit olduğu ancak yüksek miktarda yükseltgen kullanıldığında iletkenliğin azaldığı gözlenmiştir [103].



mekanizması.

2.7.1.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, uygun bir çözücünde çözünmüş elektrolit içinde standart üç elektrotlu konfigürasyonunda tek veya çift bölme hücrelerinde genellikle

gerçekleştirilir. Elektrokimyasal polimerizasyon, uygun bir güç kaynağı (potansiyostat/galvanostat) kullanılarak potansiyometrik olarak gerçekleştirilir. Yeterince yüksek bir pozitif (yani anodik) elektrot potansiyelinde, anilin veya pirol gibi bazı monomerler elektrokimyasal oksidasyona uğrayarak katyon radikalleri veya diğer reaktif türleri verir. Radikallerin oluşumundan sonra, bu türler polimerizasyon sürecini tetikler ve kimyasal polimerizasyona benzer şekilde monomerlerden türetilen oligomerler ve daha sonrasında polimerler oluşur. Monomer konsantrasyonu, kullanılan elektrolit ve elektrot potansiyeli gibi mevcut birçok deneysel değişkene bağlı olarak, mikrometre veya mikrometre altı (kolloid) boyutlu parçacıklardan elektrot yüzeyinde kalın kompakt tortulara kadar farklı iletken polimer yapıları elde edilebilir [104].

2.7.1.3. Fotokimyasal Polimerizasyon

Fotobaşlatıcılar, “foto-uyarılma” olarak adlandırılan foton absorpsiyonuyla uyarılarak başlatıcı türde bileşiklerin oluştuğu ve bu bileşiklerin monomerleri yükseltgendiği bir polimerizasyon türüdür. İletken polimerlerin sentezi, foto-uyarılma aşamasından sonra kimyasal polimerizasyon mekanizmasında ilerler [105].

2.7.2. İletken Polimerlerin Lityum İyon Batarya Uygulamaları

Polimerizasyon sırasında reaksiyon ortamına eklenen karşıt iyonun elde edilen polimerin morfolojisi, iletkenliği ve mekanik özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir [106]–[109]. İletken polimerlerin eşsiz iletkenlik özellikleri ve elektrokimyasal kararlılıkları nedeni ile yüksek güç gerektiren uygulamalarda katot elektrotların geliştirilmiş performansa sahip elektrokimyasal Li^+ interkalasyonu için uygun sistemler sağlar [110]. İletken polimerler, katot aktif partikülleri ile elektrolit arasındaki polarizasyonu azaltır ve ayrıca elektrolitin aktif partiküllerin yüzeyine nüfuz etmesini (electrolyte uptake) sağlayarak döngü işlemi sırasında katot malzemenin tersinir Li^+ hareketini kolaylaştırmaktadır [111]. Bu sayede lityum iyon bataryalarda hızlı şarj ile yüksek kapasiteye sahip olma özelliği arttırılabilmektedir. Bağlayıcıların uygun

çözücü içerisinde hızla çözünmesi ve yapışkanlık özellikleri ile aktif malzeme ile akım toplayıcı arasında tutucu görev yapması gerekir. Ancak iletken polimerlerin sınırlı çözünürlük özellikleri bağlayıcı olarak kullanımı zorlaştırmıştır. Wittstock ve ekibi ticari olarak satın aldıkları %1.3'lük PEDOT:PSS sulu dispersiyon çözeltisini LiFePO_4 katot aktif malzemesi ile karıştırarak PEDOT:PSS'i bağlayıcı olarak kullanmışlardır. Yüksek miktarlarda bağlayıcı olarak kullanılan PEDOT:PSS'in kapasitede ciddi miktarda kapasite kaybına (50 mAh/g) yol açtığı görülmüştür. Ayrıca PEDOT:PSS'in 3-4 V arasında herhangi bir indirgenme-yükseltgenme aktivitesi göstermediği ve iletken halde kaldığı gösterilmiştir[112]. Lee ve ekibi ise LiCoO_2 (LCO) aktif malzemesini PEDOT:PSS ile sonikasyon işlemiyle kaplamışlardır. Yapılan bu işlemin ardından yalnızca PEDOT:PSS ile kaplanmış LCO akım toplayıcı üzerine kaplanarak elektrot elde edilmiştir. Karşılaştırma açısından aynı malzeme PVDF ve karbon siyahıyla da kaplanmış ve pil performansları ölçülmüştür. Yalnızca PEDOT:PSS kaplı LCO elektrodunun spesifik kapasitesi 146 mAh/g olarak ölçülmüş ve PVDF ile hazırlanan elektroda kıyasla 20 mAh/g daha fazla kapasiteye sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca C/5 hızında 100 döngü sonunda kapasite kaybının yüzdece eşit olduğu görülmüştür[113].

Lityumca zengin metal oksit katot malzemelerde iletken polimerlerin bağlayıcı olarak kullanıldığı çalışma olmamakla birlikte poli(3,4-etilendioksitiyofen)/polistiren sülfonat (PEDOT:PSS) kompozit malzemesinin koruyucu tabaka olarak kaplandığı bir çalışma bulunmaktadır. Chen ve ekibi yaptıkları çalışmada PEDOT:PSS malzemesinin lityumca zengin katmanlı yapılı katot aktif malzemesine kütlege farklı oranlarda kaplayarak kapasitesini arttırmışlardır. Ancak bu çalışmada PEDOT:PSS bağlayıcı olarak kullanılmamış ve elektrot hazırlama sırasında PVDF polimeri bağlayıcı olarak kullanılmıştır [68]. PSS gibi sülfonik asit fonksiyonel uç gruplarına sahip malzemelerin iletken polimerlerde karşı iyon olarak kullanılarak çözünürlüğü ve iletkenliği arttırdığı yapılan çalışmalar ile gösterilmiştir [106]. Ancak, PSS ana zincirinin piller gibi yüksek indirgenme yükseltgenme olaylarının gerçekleştiği şartlar altında radikalik ataklara karşı dayanıksız oluşunun pilin çevrim ömrü açısından olumsuz etkilere neden olacağı düşünülmektedir [114]–[116].

Ticari olarak kullanılan PVDF polimerinden farklı olarak kullanılan suda çözünebilen polimerler ile hazırlanan LLMO elektrotlarının kaplama ve katkılama yöntemlerinden çok daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak, bu polimerlerin batarya içerisinde termal dayanıklılıklarının düşük olması araştırmacıları termal olarak yüksek sıcaklıklara dayanabilen polimer bağlayıcıların kullanımına yönlendirmektedir. Bu çerçevede fosfazenler gibi termal dayanımı yüksek polimerlerin lityum iyon bataryalarda bağlayıcı olarak araştırılması mantıklı bir yaklaşımdır.

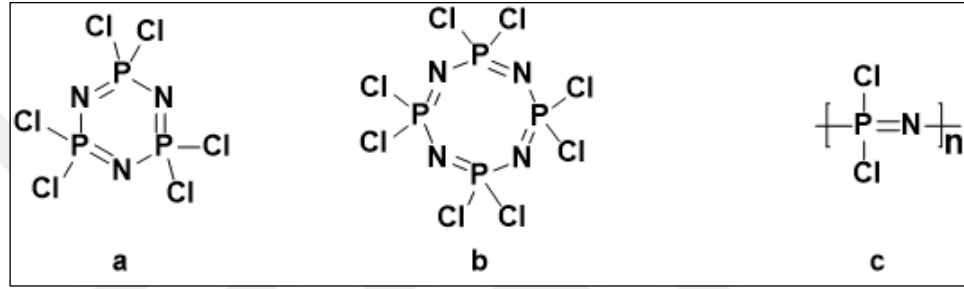
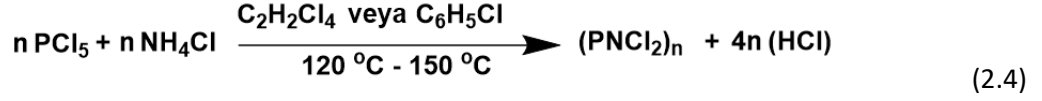
2.8. Fosfazenler

Organik polimerler (karbon temelli polimerler), uzun karbon zinciri oluşturma kapasitesine sahip karbon bileşiklerinin (monomerlerin) birleşmesi ile oluşan makromoleküllerdir. Geçtiğimiz yüzyılda organik polimerlerin plastik ve elastomer olarak kullanılması ile insanlık için vazgeçilmez bir malzeme olmuştur. Taşıma kaplarından (PET) uçaklara (Karbon fiber) birçok alanda karbon temelli polimerler kullanıldığı gibi, sensörlerde, güneş hücrelerinde ve elektrokimyasal depolama cihazlarında özellikle lityum iyon bataryalarda karbon temelli polimerlerin kullanımı oldukça fazladır [117]. Gelişen teknoloji ile birlikte organik polimerlere olan ihtiyacın artması ve bu ihtiyacın fosil kaynaklar kullanılarak karşılanması karbon temelli polimerlerin arzını sınırlandırmaktadır. İleride yaşanacak arz sorunu karşısında bilim insanları anorganik polimerleri organik polimerlere olan ihtiyacı gidermek için araştırmaktadır.

2.8.1. Fosfazen Bileşiklerinin Tarihsel Gelişimi

Fosfonitrilik klorür (Fosfazen) 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından fosfor pentaklorür ve amonyak çözeltisinin reaksiyonunun yan ürünü olarak beyaz kristal bir yapıda elde edilmiştir (Denklem 2.4) [118]. Gladstone ve Holmes'ün çalışmaları ile bu malzemenin doğru formülü olan $(\text{NPCl}_2)_3$ bulunmuştur [119], [120]. Stokes ampirik formülü bulunan fosfazenin halkalı yapıda olduğunu önermiş (Şekil 2.14a) [121] ve heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) üzerinde yer değiştirme ve hidroliz reaksiyonlarını çalışmıştır. Ayrıca trimerin 250 °C'ye ısıtıldığında çözünmeyen kauçuk yapılı bir malzeme

elde edildiğini göstermiş [122]–[125] ve bu polimeri anorganik kauçuk olarak tanımlamıştır (Şekil 2.14c) [123]. Stokes trimere ek olarak fosfor pentaklorür ile amonyak çözeltisini kullanarak bir dizi $(\text{NPCl}_2)_{n=4-7}$ halkalı fosfazen (Şekil 2.14b) yapısını literatüre kazandırmıştır.



Şekil 2.14: Fosfazen bileşiklerinin yapısı.

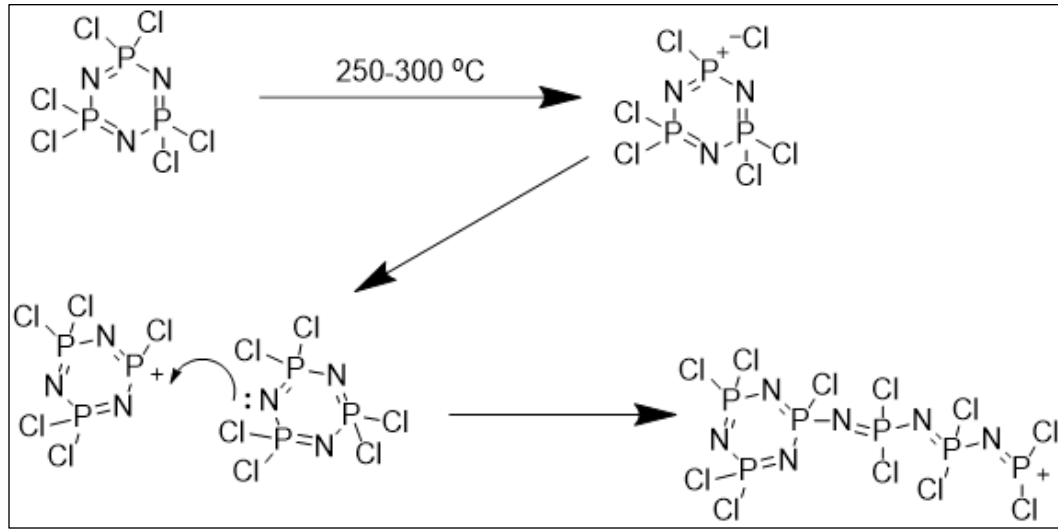
1965 yılında H.R. Allcock ve R.L. Kugel tarafından yapılan çalışmalar ile çapraz bağlı olmayan, organik çözücüler ile çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı polifosfazenler sentezlenmiş ve yayınlanmıştır [126]. Allcock ve Kugel, neme karşı duyarlı olan dikloropolifosfazeni yer değiştirme reaksiyonu ile alkoksi fosfazen elde ederek suya karşı dayanıklı polifosfazenler geliştirmişlerdir.

2.8.2. Polidikloropolifosfazen Sentez Yöntemleri

Fosfazen sentezi sırasında fosfor pentaklorür ile amonyum klorür'ün nükleofilik tepkimesi ile oluşan heksaklorosiklotrifosfazatrien(trimer) molekülü sentez sırasında halkalı yapı oluşturmaları Poli (diklorofosfazen) sentezini zorlaştırmaktadır. Yapılan çalışmalarla Poli(diklorofosfazen) sentezi için 3 ana sentez prosesi oluşturulmuştur.

2.8.2.1. Halka Açılma Polimerizasyonu

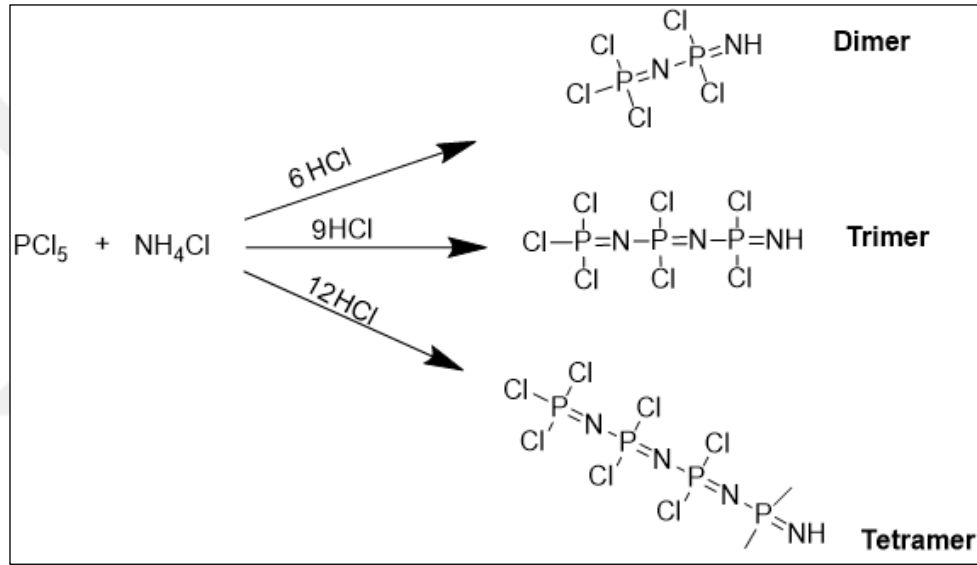
Halka açılma metodu ilk olarak H.R. Alcock, R.L. Kugel ve J. Valan tarafından yayınlanmıştır [127]. Bu sentez prosedüründe havasız bir ortamda trimer molekülünün 250-300 °C sıcaklıkta ısıtılarak maruz bırakılarak trimer molekülünün fosfor atomlarına bağlı klor atomlarının bazılarının bağlarının koparak fosfor atomlarına bir diğer trimer molekülünde bulunan azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronlar ile nükleofilik katılma tepkimesine girmesi ile polimerleştiği keşfedilmiştir (Şekil 2.15). Isıtma süresine bağlı olarak elde edilen polimerlerin çapraz bağ oranı artmaktadır. En optimum koşullarda trimer molekülünün %40 kadarından çapraz bağlanmamış polimer elde edilir. Lineer yapıli polifosfazenlerin sentezi sırasında çapraz bağli polimerlerin oluşumunu azaltmak için trimer üzerine bazik ortamda alkol veya kükürt bazli katkıların eklenmesi ile klorür yoğunluğu azaltılarak elde edilen polifosfazen verimi arttırılabilmektedir. Ancak trimer molekülünden bütün klor atomları çıkartılırsa polimerizasyonun gerçekleşmediği görülmüştür [128].



Şekil 2.15: Halka açılma polimerizasyonu ile Poli(diklorofosfazen) sentez mekanizması.

2.8.2.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu

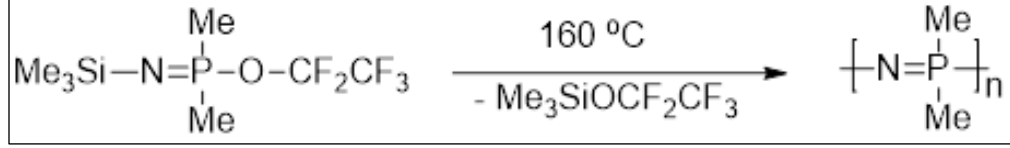
Kondenzasyon polimerizasyonuna örnek olarak PCl_5 ve NH_4Cl moleküllerinin reaksiyonu örnek verilebilir. Bu reaksiyon sırasında Dimer, trimer, tetramer gibi zincirler oluşur ve bu bileşikler birleşerek uzun zincirli oligomerleri oluşturmaktadırlar (Şekil 2.16). Ancak bu işlem sırasında halkalı siklofosfazenler oluşabildiği için bu polimerizasyonun verimi düşüktür.



Şekil 2.16: Fosforpentaklorür ve Amonyum klorür reaksiyonları ile oluşabilen oligomerler.

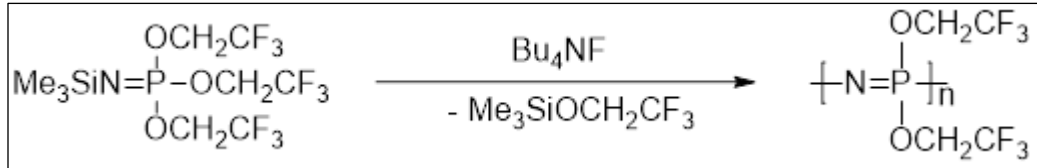
Fosfor pentaklorür ile amonyum klorür reaksiyonundan çoğunlukla halkalı yapıli siklofosfazenlerin oluşumu poli(diklorofosfazen) sentezinde verimi arttırmak amacıyla yeni yollar aranmasına neden olmuştur. İlk olarak 1980 yılında N-sililfosforanamin ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)\text{Me}_2$) mühürlenmiş ampül tüp içerisinde bir kaç gün boyunca 160°C sıcaklıkta bırakılarak kondenzasyon polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polifosfazen elde edilmiştir (Şekil 2.17). Elde edilen opak beyaz renkli polimerin molekül ağırlığının 50000 olduğu ve 650 tekrarlayan bölümü olduğu bulunmuştur. Bu polimerin klorürlenmiş hidrokarbonlar ve etanol ile iyi çözündüğü ancak su veya tetrahydrofuran (THF) ile çözünmediği yapılan çalışmalar ile gösterilmiştir. Bu polimer, iyi bilinen poli(dimetilsiloksan)'a izoelektronik olarak benzer olduğu kabul edilmiş ve tüm

sübstitüentlerin doğrudan P-C bağları ile P-N omurgasına bağlandığı bildirilen ilk polifosfazen olmuştur [129].



Şekil 2.17: Poli (dimetil fosfazen)'in kondenzasyon polimerizasyonu.

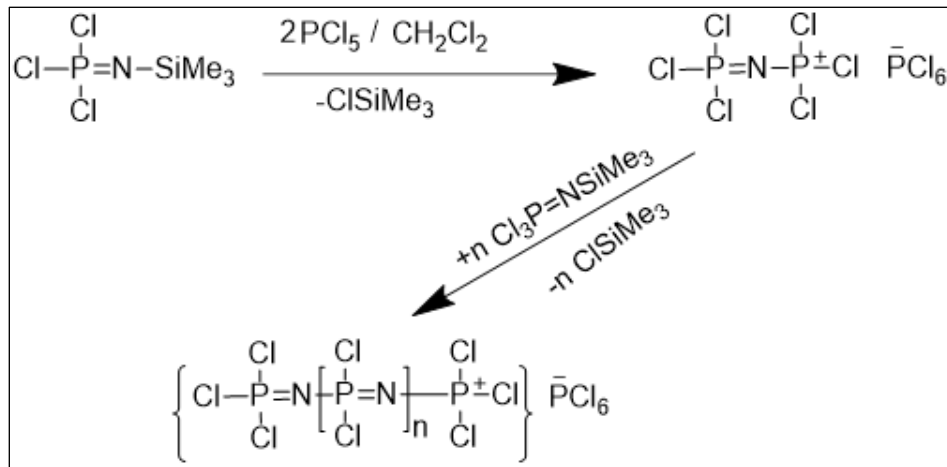
Kondenzasyon polimerizasyonu ile polifosfazen elde etmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. 1990 yılında R.A. Montague ve Krzysztof Matyjaszewski trialkoksi gruba sahip N-sililfosforanimin bileşiğinden yola çıkarak tetra-n-bütilamonyum florür (TBAF) başlatıcısı varlığında kondenzasyon polimerizasyonu ile halka açılma polimerizasyonundan daha düşük ortam sıcaklığında poli (dialkoksi fosfazen) elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Bu polimerizasyon işlemi sırasında Şekil 2.18'de gösterilen kondenzasyon polimerizasyonu reaksiyon mekanizması ile poli [bis(2,2,2-trifloroetoksi) fosfazen] elde ettiklerini rapor etmişlerdir [130].



Şekil 2.18: Poli [bis(2,2,2-trifloroetoksi) fosfazen] kondenzasyon polimerizasyonu.

Kondenzasyon polimerizasyonundaki gelişmeler 1990'lı yılların devamında başlatıcı olarak az miktarda PCl_5 kullanılarak polimerizasyon zincirinde katyonik uç grupların oluşumu ve bir sonraki başlangıç malzemesine katılma polimerizasyonu gibi eklenmesi ile yaşayan katyonik polimerizasyon olarak adlandırılan polimerizasyon yönteminin ortaya çıkmasına katkı sağlamıştır. Yaşayan katyonik polimerizasyon ile polidispersite oranı düşük bir aralıkta tutulabilmekte, ayrıca polimerizasyon sırasında yaşayan uç bölümü kopolimerizasyona olanak tanımakta ve son grupların kontrolü sağlanarak farklı fonksiyonellitede polimerler elde edilebilmektedir [131].

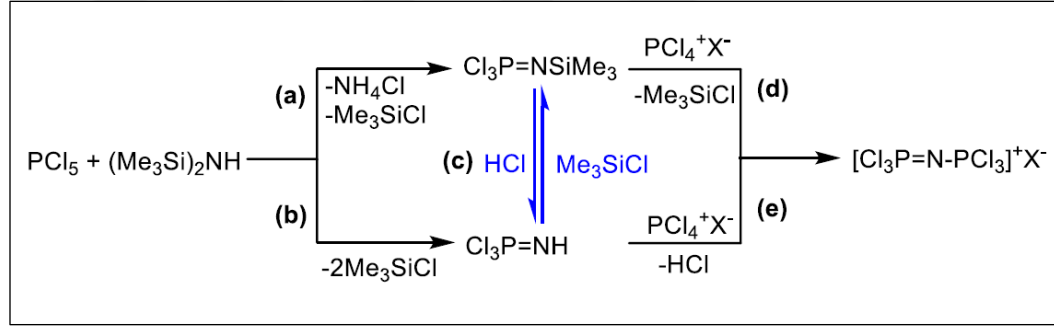
1995 yılında Allcock ve çalışma arkadaşları yaşayan katyonik polimerizasyon ile yüksek verimde polifosfazen sentezledikleri araştırmayı yayınlamışlardır [132]. Bu çalışmada trikloro(trimetilsilil)fosforanaminin ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$) molekülünden PCl_5 molekülünü katalizör olarak kullanarak iyi verimde polifosfazen sentezlemeyi başarmışlardır. Yaşayan katyonik polimerizasyon Şekil 2.19’da gösterilmiştir. Trikloro(trimetilsilil)fosforanaminin molekülü eser miktarda fosfor pentaklorür katalizörlüğünde diklorometan çözücüsü içerisinde azot atomu üzerinden moleküle bağlanarak molekülü şekildeki gibi iyonlaştırır. Ortamda bulunan diğer Trikloro(trimetilsilil)fosforanaminin molekülleri azot atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar ile pozitif yüklü $-\text{PCl}_3^+$ ucu ile katılma tepkimesi oluşturur. Bu tepkimeler hızlı ve arka arkaya gerçekleşerek yüksek molekül ağırlığına sahip (Moleküler ağırlık--> >100000) Poli(diklorofosfazen) elde edilmektedir [133]. Allcock gibi birçok araştırmacı yeni yaşayan katyonik polimerizasyonu kullanarak farklı başlatıcıların veya başlangıç malzemelerin kullanılmasıyla düşük PDI’ya sahip polifosfazen sentezlerini literatüre kazandırmışlardır[134]–[137].



Şekil 2.19: Yaşayan katyonik polimerizasyon ile poli(diklorofosfazen) sentezi.

2021 yılında Hacivelioglu ve ekibi yaptıkları bir çalışma ile yaşayan katyonik polimerizasyonu bir sonraki aşamaya taşımışlar ve tek adımda PCl_5 ve Hekzametildisilazan (HMDS) başlangıç malzemelerinden poli(diklorofosfazen) elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 2.20). N-sililfosforaninin bileşiği literatürde olduğu gibi PCl_5

ve $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ bileşiklerinin tepkimesi ile elde edilebilmektedir [138]. $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ katı halde trimerik yapıda bulunmakta ve görece güçlü bazik özelliğe sahip olması sebebi ile polar çözücülerin içerisinde çözünmektedir [139]. Hacivelioglu ve ekibi birbirlerine benzer gözüken ancak yapısal olarak çok farklı olan HMDS bileşiğini kullanarak polar çözücülerin PCl_5 ile tepkimeye girme problemini çözmüş ve polar olmayan çözücülerde HMDS ile PCl_5 bileşiklerini homojen olarak karıştırarak saflaştırma adımına gerek kalmaksızın polifosfazen sentezlemeyi başarmışlardır. Bu sentez sırasında ortamda çözücü olarak kullanılan polar olmayan bileşikler ve reaksiyon süresinin etkisini araştırarak elde edilen polifosfazen verimi değişimini ortaya koymuş, bu yöntemle yüksek verimde (%85) hidrolitik olarak kararlı polifosfazen elde edilebileceğini bildirmişlerdir [140].



Şekil 2.20: PCl_5 'in HMDS ile etkileşimi için olası reaksiyon yolları.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Materyaller

Tablo 3.1: Deneysel işlemlerde kullanılan kimyasal malzemeler.

Madde Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Lityum Asetat Dihidrat	Sigma-Aldrich	L6883-1kg	Sentez için
Mangan Asetat Tetrahidrat	Sigma-Aldrich	72225-500g	Sentez için
Nikel Asetat Tetrahidrat	Sigma-Aldrich	72225-1kg	Sentez için
Kobalt Asetat Tetrahidrat	Sigma-Aldrich	L6883-1kg	Sentez için
Sitrik Asit Monohidrat	Merck	1.00244.1000	Sentez için
Fosfor pentaklorür	Sigma-Aldrich	79590	Sentez için
Tetrahidrofuran	Sigma-Aldrich	108114.2500	Sentez için
Toluen	Merck		Sentez için
Amonyum hidroksit	Merck	1.05432.2500	Sentez için
Sodyum Hidrür	Merck	814552	Sentez için
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	07102-2.5L	Sentez için
Sodyum peroksi sülfat	Fisher		Sentez için
Amonyum peroksi sülfat	Sigma-Aldrich	215586	Sentez için
Poliviniliden diflorür	MTI	0011511	Elektrot için
1,1,1,3,3,3-hekzametildisilazan	Merck	804324.1000	Sentez için
Pirol	Sigma-Aldrich	131709	Sentez için
Anilin	Merck		Sentez için
Trietil ortoformat	Alfa-Aesar	A13587.AP	Sentez için
4-hikrosi benzen sülfonik asit	Sigma-Aldrich	171506	Sentez için
Sodyum sülfat	Merck	106637.1000	Sentez için
Diklorometan	Merck	106049.2500	Sentez için
Hekzan	Merck	104368.2500	Sentez için
Silikajel 60 F 254	Merck	105715.0001	TLC kağıdı
Silikajel 60	Merck	107734.2500	Kolon kromatografi
CDCl ₃	Merck	13420	NMR için
D ₂ O	Merck	103428	NMR için

3.1.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Tablo 3.2: Laboratuvar ve karakterizasyon işlemlerinde kullanılan cihazlar.

Cihaz Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Kül fırın	Nabertherm	Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş.
Etüv	Binder BD53	Gebze Teknik Üniversitesi
GloveBox	Innovative Technology	Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş.
2032 düğme pil kapatma cihazı	Tob Machine	Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş.
Kızılötesi Işın Spektrometresi	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Teknik Üniversitesi
UV-VİS	Ocean Optics	Gebze Teknik Üniversitesi
NMR Spektrometresi	Varian Inova 500	Gebze Teknik Üniversitesi
LCR metre	Hioki, IM3536	Gebze Teknik Üniversitesi
SEM-EDX	Philips XL30 SFEG	Gebze Teknik Üniversitesi
ESR	Jeol JES FA 300 X-band	Gebze Teknik Üniversitesi
TGA	Mettler Toledo	Gebze Teknik Üniversitesi
XRD	Rigaku Smartlab X-ray diffractometer	Gebze Teknik Üniversitesi
Frekans tepki analizörlü potansiyostat/galvanostat	Gamry reference 3000 potantioostat/galvanostat	Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş.
Pil Çevrim Test Cihazı	Neware	Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş.
Doktor bıçağı (doctor blade) elektrot kaplama cihazı	Tob Machine	Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş.
Ultrasonik karıştırıcı	BANDELIN SONOPULS HD 2070 homogeniser	Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş.

3.2. Yöntem

3.2.1. Genel İşlemler

3.2.1.1. Katot Elektrotlarının Hazırlanması

İlk olarak sentezlenen kompozit bağlayıcı malzeme (0.1 g) 1 mL su ile çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine elektrotlarda iletkenliği arttırmak amacı ile kullanılan iletken karbon siyahı (SUPER C65) (0.1 g) ilave edildi ve ultrasonik karıştırıcı yardımı ile karbon siyahı dağıtıldı. Elde edilen ve çamur adı verilen homojen karışım üzerine sentezlenmiş olan LLMO katot aktif malzemesi (0.8 g) ilave edildi ve ultrasonik karıştırıcı yardımıyla tekrar dağıtılarak aktif malzeme/iletken karbon/kompozit bağlayıcı oranı %80:%10:%10 olan homojen katot çamur karışımı hazırlandı. Çamur karışımı manyetik karıştırıcı ile 1 saat daha karıştırıldı. Son olarak çamur karışımı kaplama cihazı ile Alüminyum (Al) folyo üzerine kaplanarak 70 °C'de kurutuldu. Elde edilen elektrodun kalınlığı 80 mikrometre olarak ölçüldü. Bu prosedür bağlayıcı olarak kullanılan bütün sentezlenmiş kompozit malzemeler için tekrarlandı. LLMO-PVDF elektrodunu hazırlamak için aynı prosedür izlendi ancak su yerine N-Metil-2-pirrolidon (NMP) çözücüsü kullanılarak LLMO-PVDF elektrodu hazırlandı.

3.2.1.2. Elektrotlardan Yarı Pil Hücresi Hazırlanması

Hazırlanan elektrotlar 2032 düğme pil hücreğine uygun olacak şekilde kesildi. Kesilen elektrotlar argon atmosferi altındaki eldivenli kabin (Glovebox) içerisine alındı. Lityum metali|Celgard 2500 ayırıcı| hazırlanan katot malzemesi, kompozisyonunda elektrolit olarak 1M LiPF₆ Etilen karbonat: Dietil karbonat (EC:DEC) (1:1) kullanılarak yarım hücre hazırlandı.

3.2.1.3. Döngüsel Voltametri Analizi

Hazırlanan yarım hücreler 0.1 mV/s sabit voltaj altında 2-4.7V potansiyel aralığında 3 döngü olarak ölçüldü. Yarım hücre içerisinde Li metali karşıt elektrot, 1M LiPF₆ EC:DEC (1:1) elektrolit ve hazırlanan katot elektrotları çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

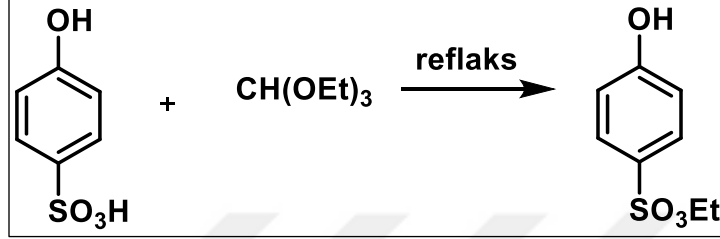
3.2.2. Başlangıç Bileşiklerinin Sentezi

3.2.2.1. Polifosfazen Sentezi

Poli(dikloro)fosfazen sentezi tek bir sentez adımıyla yaşayan katyonik polimerizasyon reaksiyonu ile araştırma grubumuz tarafından geliştirilen yöntemle gerçekleştirildi [140]. Trimetilsililaminofosforanın ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$) monomerinin hazırlanmasında hekzametildisilazan (HMDS) kullanımı tris(trimetilsililamin) veya LiHMDS başlangıç malzemeleri ile polidiklorofosfazen sentezinden farklı olarak yüksek miktarda üretime uygun olacak şekilde araştırma grubumuz tarafından geliştirilmiştir. Güçlü bir baz olan LiHMDS bileşiği ancak polar malzemeler ile çözünmesi HMDS bileşiği ile Polidiklorofosfazen polimerinin üretilebilirliğinin araştırılmasında rol oynamıştır. Bu çerçevede araştırma grubumuz tarafından farklı polar olmayan solventler (benzen, toluen, n-hekzan ve n-pentan) ile Polidiklorofosfazen sentezi araştırılmış ve başarılı bir şekilde en uygun çözücü bulunarak monomer sentezi optimize edilmiştir. Bu yöntemde PCl_5 ve hekzametildisilazan (HMDS) toluen içerisinde 0 °C sıcaklıkta 3 boyunlu balonda ve argon atmosferinde sentezlendi. Proses sırasında 10 mL HMDS (7.75 g, 48.0 mmol, 4 kat) ve 50 mL toluen buz banyosuna yerleştirildi 250 mL'lik üç boyunlu balon içerisinde karıştırıldı. Termometre ile 0 °C'ye getirilen çözelti üzerine katı PCl_5 (7.50 g, 36.0 mmol, 3 kat) eklenerek 1 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu süre sonunda $\text{Cl}_5\text{P}=\text{NSiMe}_3$ monomeri oluştuğundan sonra reaksiyon karışımı poli(dikloro)fosfazen elde etmek üzere 24 saat oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Polimerizasyon reaksiyonu sonunda oluşan Me_3SiCl distilasyon ile ayrıldı ve 15 mL'ye konstantre edilerek eldivenli kabin içerisinde alındı ve oluşan polimer n-hekzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Daha sonra polifosfazen n-

hekzandan ayrılarak kurutulmaya bırakıldı ve beyaz jelimsi yapıda poli(diklorofosfazen) elde edildi. (3.56 g, 85.2%). $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ NMR (CDCl_3) $\delta = -17.6$ ppm

3.2.2.2. Etil-4-hidroksibenzen sülfonat Sentezi

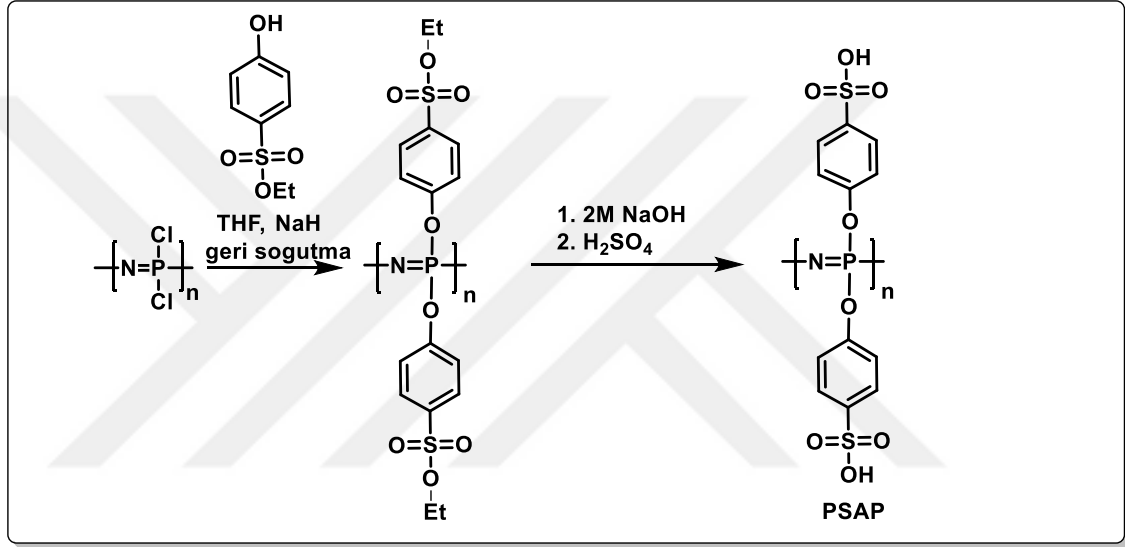


Şekil 3.1: Etil-4-hidroksi benzen sülfonat reaksiyon şeması ve elde edilen bileşik .

Etil-4-hidroksibenzen sülfonat literatür yöntemine göre sentezlendi [141]. 4-hidroksi benzen sülfonik asit hidrat (30 gr), trietil ortoformat (30 mL) içinde (1:2,4 mol) 2 boyunlu 250 mL'lik balonda argon atmosferi altında çözüldü. Oluşan kırmızı şarap renkli reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2-3 saat karıştıktan sonra geri soğutucuya bağlanarak 60 °C'ye ısıtıldı. 2-3 saat geri soğutucu altında karışan çözelti ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Daha sonra çözelti üzerinde 30 mL daha trietil ortoformat ilave edilerek 45 dk daha geri soğutucu altında ısıtıldı ve sonrasında ise distillendi. Distilasyon sonrasında tekrar 30 mL trietil ortoformat ilave edilerek 30-45 dk arası çözelti tekrar geri soğutucuya bağlandı ve sıcaklık 60 °C'de karıştırıldı. Karıştırma sonrası reaksiyon gece boyunca (12 saat) karışmaya bırakıldı. 12 saat sonunda reaksiyon karışımından basit distilasyon ile tepkimeye girmiş olan trietil ortoformattan kalan etil format bileşikler 40 °C'de 45 dk boyunca distillendi. Az miktarda trietil ortoformat (1,2 mol) reaksiyona girmemiş olan 4-hidroksibenzen sülfonik asit ile tepkimeye girmesi amacı ile yavaşça karışıma eklendi ve eşzamanlı olarak etil format distillenmeye devam edildi. Distilasyon sonunda reaksiyon ortamı oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu ve ham ürün THF:hekzan (1:3) sisteminin hareketli faz olarak kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromatografisi ile ayrılarak etil-4-hidroksibenzen sülfonat (Şekil 3.1) saflaştırılarak elde edildi (31g, verim: %89). Kolon kromatografisi sonunda yağimsı sıvı halde elde edilen etil-4-hidroksibenzen sülfonat bileşiği önceki sentezlerden elde edilen etil-4-hidroksibenzen

sülfonat bileşiğinden alınan aşırı kristali ilavesiyle kristallendirilerek katı kristal halde elde edildi. ^1H NMR (CDCl_3) δ = 7.75 (d, 2H, ArH), 6.97 (d, 2H, ArH), 6.30 (s, 1H, PhOH), 4.09 (q, 2H, metilen), 1.28 (t, 3H, metil); $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR (CDCl_3) δ = 161.00 (ipso C–O), 126.80 (ipso C–S), 130.23 (ArCH), 116.16 (ArCH), 67.1 ($-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.66 ($-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$).

3.2.2.3. Poli(4-oksibenzen sülfonat) Fosfazen Sentezi

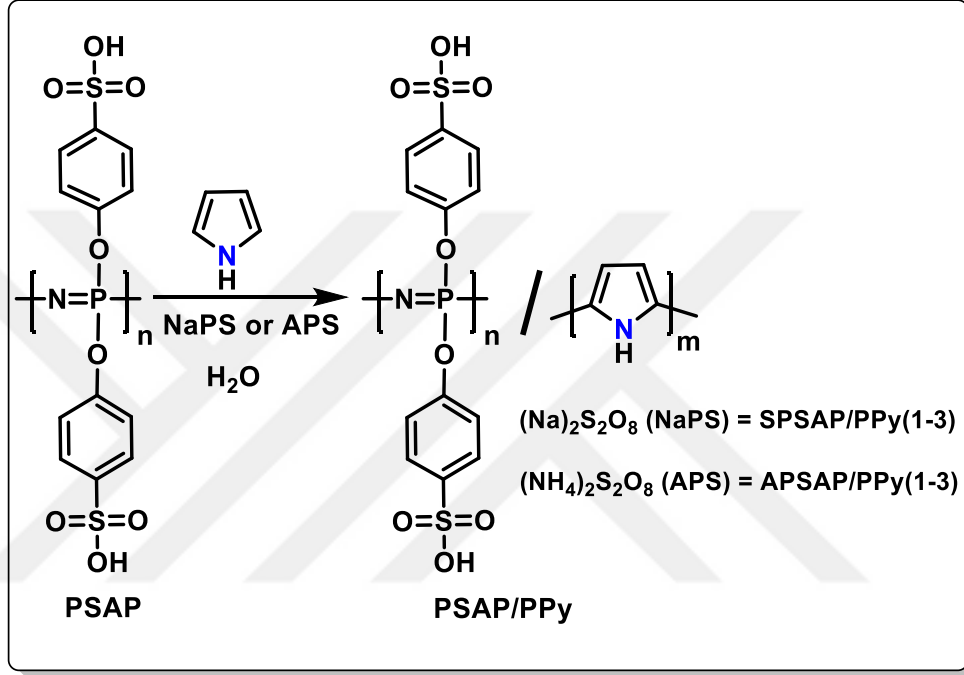


Şekil 3.2: Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen sentez şeması.

Poli(4-oksibenzen sülfonat) fosfazen literatüre göre sentezlendi[141]. Etil-4-hidroksibenzen sülfonat poli(dikloro)fosfazen/Etil-4-hidroksibenzen sülfonat oranı (1:2.3 mol) olacak şekilde 250 mL'lik balonda THF ile çözüldü. Çözelti üzerine etil-4-hidroksibenzen sülfonata eşdeğer miktarda NaH eklendi ve argon atmosferi altında karıştırıldı. Ayrı bir balonda poli(dikloro)fosfazen THF içerisinde çözüldü ve etil 4-hidroksibenzen sülfonatin sodyum tuzunu içeren çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında karıştırılan çözelti daha sonra 24 saat boyunca geri soğutucu yardımı ile ısıtılarak nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirildi (Şekil 3.2). Reaksiyonun ilerleyişi ^{31}P NMR ile takip edilerek Poli(etil-4-oksibenzen sülfonat) fosfazen oluşumu anlaşıldıktan sonra, oluşan Poli(etil-4-oksibenzen sülfonat) fosfazen polimeri asitlendirilerek etil koruması koparıldı ve Poli(4-oksibenzen sülfonik asit)

fosfazen (PSAP) elde edildi. $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ NMR (D_2O) $\delta = -20.11$ ppm [br s, $\text{P}(\text{OPhSO}_3\text{H})_2$]. ^1H NMR (D_2O) $\delta = 6.55$ ve 7.35 ppm [iki br s, aromatik fenil protonları].

3.2.2.4. Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) Fosfazen/ Polipirol Sentezi



Şekil 3.3: PSAP/PPy kompozit malzemelerin sentez mekanizması.

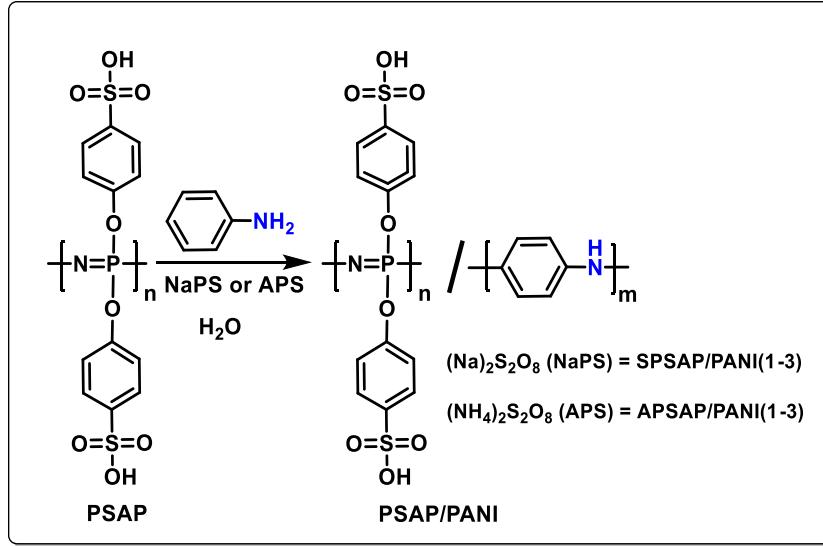
Poli (4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen(PSAP) ve Polipirol(PPy) kompozit malzeme sentezi literatür verilerinden yararlanılarak farklı pirol monomer oranları ile monomer/başlatıcı oranı 1:1.25 olacak şekilde sabitlenerek sentezlendi (Şekil 3.3) [142]. İlk olarak PSAP (0.15 g) beher içerisinde 0-5°C sıcaklıkta 10 mL saf su ile çözülerek homojen çözelti elde edildi. Elde edilen homojen çözelti üzerine farklı oranlarda (1:0.5, 1:1, 1:1.5 mol oranında) pirol monomeri yavaşça eklendi ve çözelti karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma sırasında PSAP ve pirol bileşiklerinin kompleks oluşturması ile reaksiyon ortamı hafif koyu bir renge dönüştü. Daha sonra reaksiyon ortamına başlatıcı (Amonyum persülfat veya sodyum persülfat) suda çözülmüş şekilde (monomer/başlatıcı oranı 1:1.25) yavaşça ilave edildi. Reaksiyon ortamı başlatıcı eklendikten sonra 1 saat içerisinde siyah renkli bir çözelti halini aldı. Reaksiyon bir gece boyunca karıştırılmaya devam edildi.

Bu süre sonunda çözelti doğrudan 2000 daltonluk diyaliz membranına aktarıldı ve 3 gün boyunca diyaliz edilerek saf su ile reaksiyona girmemiş monomer, oligomerler ve anorganik tuzlardan arındırılarak saflaştırıldı. Saflaştırılan siyah çözelti Teflon petri kabına aktararak 60 °C’de vakum etüvünde gece boyunca kurutuldu. Elde edilen kompozit malzemeler, monomer oranına göre ve başlatıcı malzemeye göre SPSAP/PPy(1-3) ve APSAP/PPy(1-3) olarak kodlandı (Tablo 4.1).

Tablo 4.1: PASP/PPy kompozit malzemelerin sentezinde kullanılan reaktantlar.

Kompozit	APS (mg)	NaPS (mg)	Pirol (mg)	PSAP (mg)	Oran (PPy/PSAP)
SPSAP/PPy1		54.00	14.33	150	0.49:1.00
SPSAP/PPy2		105.37	26.08	150	0.99:1.00
SPSAP/PPy3		158.10	39.11	150	1.49:1.00
APSAP/PPy1	52.58		14.33	150	0.49:1.00
APSAP/PPy2	101.98		26.08	150	0.99:1.00
APSAP/PPy3	153.03		39.11	150	1.49:1.00

3.2.2.5. Poli(4-oksibenzen sülfonik ait) Fosfazen/Polianilin Sentezi



Şekil 3.4: PSAP/PANİ kompozit malzemelerin sentez mekanizması.

Poli (4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen (PSAP)/PANİ kompozit malzemesi literatür verilerinden yararlanılarak sentezlendi [142]. Poli (4-oksibenzen sülfonik asit)

fosfazen(PSAP) ve Polianilin(PANİ) kompozit malzeme sentezi farklı anilin monomer oranları (Tablo 4.2) ile monomer/başlatıcı oranı 1:1.25 olacak şekilde sabitlenerek sentezlendi (Şekil 3.6). İlk olarak PSAP (0.15g) beher içerisinde 0-5°C sıcaklıkta 10 mL saf su ile çözülerek homojen çözelti elde edildi. Elde edilen homojen çözelti üzerine farklı oranlarda (1:0.5, 1:1, 1:1.5 mol oranında) anilin monomeri yavaşça eklendi ve çözelti karıştırılmaya devam edildi. Karıştırma sırasında PSAP ve anilin bileşiklerinin kompleks oluşturması ile reaksiyon ortamı yeşil bir renge dönüştü. Daha sonra reaksiyon ortamına başlatıcı (Amonyum persülfat veya sodyum persülfat) suda çözülmüş şekilde (monomer/başlatıcı oranı 1:1.25) yavaşça ilave edildi. Reaksiyon ortamı başlatıcı eklendikten sonra 1 saat içerisinde koyu yeşil renkli bir çözelti halini aldı. Reaksiyon bir gece boyunca karıştırılmaya devam edildi ve bu süre sonunda çözelti direkt 2000 daltonluk diyaliz membranına aktarıldı ve 3 gün boyunca saf su ile reaksiyona girmemiş anilin monomerinden, oligomerlerden, oksidantlardan ve anorganik tuzlardan arındırılarak saflaştırıldı. Saflaştırılan saf koyu yeşil çözelti Teflon petri kabına aktararak 60 °C'de vakum etüvünde gece boyunca kurutuldu. Elde edilen kompozit malzemeler, monomer oranı ve başlatıcıya göre SPSAP/PANİ(1-3)ve APSAP/PANİ(1-3) olarak kodlandı (Tablo 4.2).

Tablo 4.2: PASP/PANİ kompozit malzemelerin sentezinde kullanılan reaktantlar.

Kompozit	APS (mg)	NaPS (mg)	Anilin (mg)	PSAP (mg)	Oran (PANİ/PSAP)
SPSAP/PANİ1		54.00	14.33	150	0.49:1.00
SPSAP/PANİ2		105.37	26.08	150	0.99:1.00
SPSAP/PANİ3		158.10	39.11	150	1.49:1.00
APSAP/PANİ1	52.58		14.33	150	0.49:1.00
APSAP/PANİ2	101.98		26.08	150	0.99:1.00
APSAP/PANİ3	153.03		39.11	150	1.49:1.00

3.2.2.6. Katmanlı Yapılı Lityumca Zengin Metal Oksit Katot Sentezi

Katmanlı yapılı lityumca zengin metal oksit katot malzemesi literatüre göre küçük modifikasyonlar yapılarak sentezlendi [143]. Katmanlı yapılı lityumca zengin metal oksit katot aktif malzemesi sol-jel yöntemi ile sentezlendi. İlk olarak Lityum asetat dihidrat,

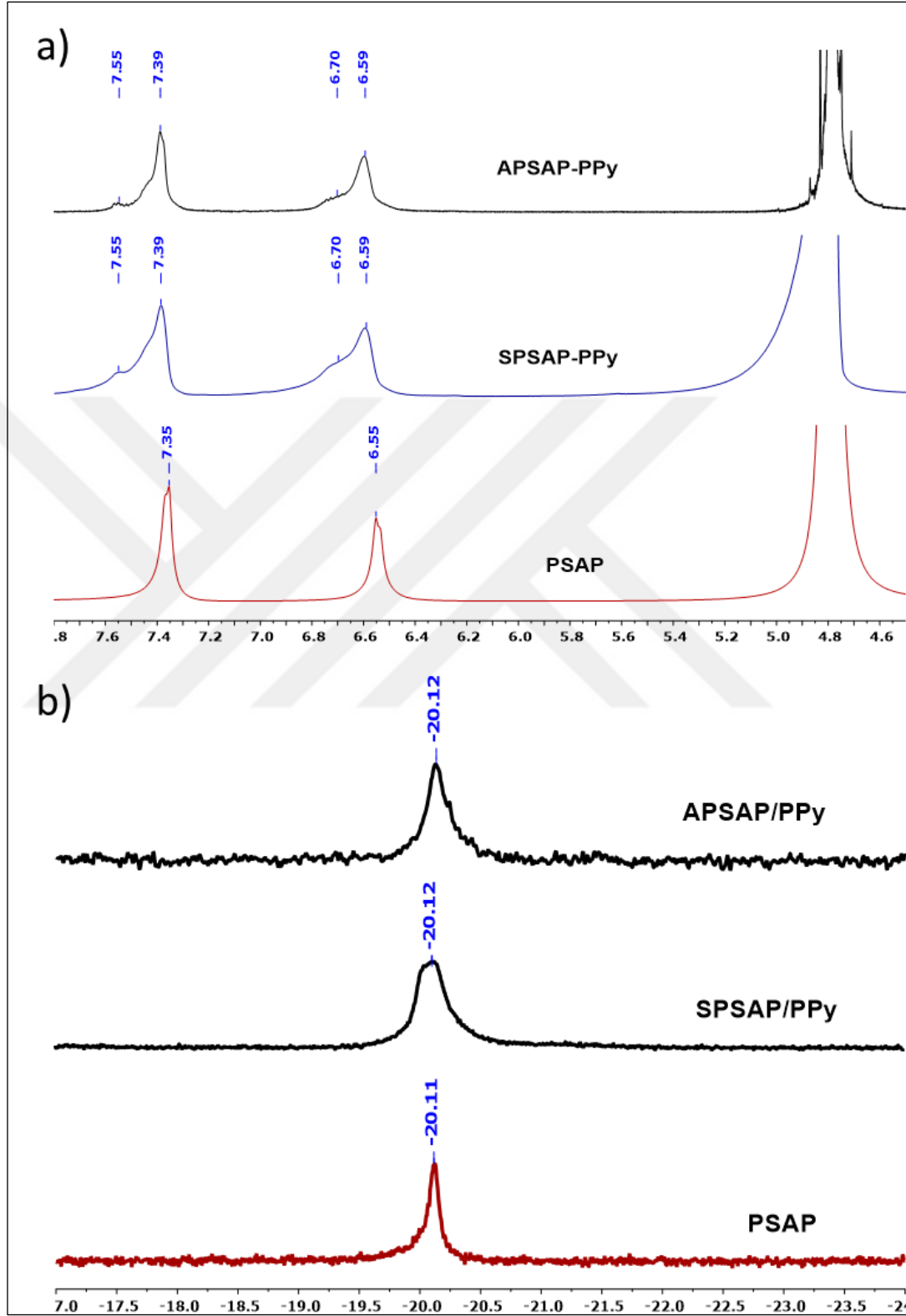
Mangan asetat tetrahidrat, Nikel asetat tetrahidrat, Kobalt asetat tetrahidrat metal tuzları (0.2 mol) ve Sitrik asit monohidrat (0.4 mol) ayrı beherlerde suda çözülerek homojen çözeltiler elde edildi. Isıl işlemler sonunda lityum kaybını engellemek için Li/Metal oranı (1.05:1) olarak ayarlandı. Metal tuzları, sitrik asit çözeltisi üzerine sırası ile Lityum asetat çözeltisi, Mangan asetat çözeltisi, Nikel asetat çözeltisi, Kobalt asetat çözeltisi olacak şekilde peristaltik pompa yardımı ile eklendi. Elde edilen homojen çözelti üzerine %30'luk amonyum hidroksit (~220 ml çözelti) pH 9'a gelene kadar ilave edildi. Elde edilen homojen çözelti 5 saat 84°C'de tutularak jelleştirildi. Jel daha sonra 120 °C'de kurutuldu ve kserojel elde edildi. Elde edilen kserojel öğütüldü, 500 °C'de 5 saat (1°C/dk ısıtma hızı ile) ve devamında 900°C 10 saat (1 °C/dk ısıtma hızı ile) kalsinasyon işlemi için kül fırınına konuldu. Elde edilen katot aktif malzemesi öğütülerek kullanıma hazır hale getirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Yapı Aydınlatma Çalışmaları

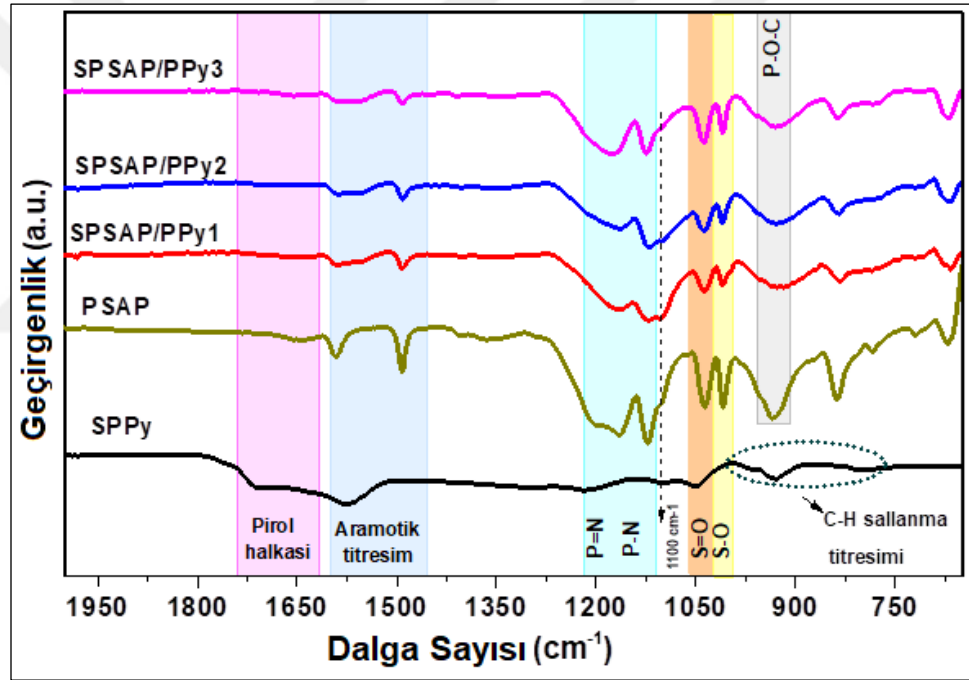
4.1.1. PSAP/PPy Yapı Analizi

Farklı başlatıcılar ile sentezlenen Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen/ Polipirol kompozit malzemeleri D₂O içerisinde çözülerek, Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen polimerinin ¹H NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında yeni piklerin oluştuğu gözlemlenmiş ve polimerin piklerinin kaydığı görülmüştür. Pirolün üzerinde bulunan 3 ve 4 numaralı karbon atomlarına bağlı hidrojenlerden gelen iki pik 6.70 ve 7.55 ppm’de görülmektedir. PSAP polimerinin sahip olduğu benzen halkasının aromatik proton pikleri 7.39 ve 6.59 ppm’e PSAP/PPy etkileşiminden kaynaklı negatif yükle yüklenen sülfonik asit (SO₃⁻) uç grubundan dolayı kaydığı söylenebilir. NMR analizinde polipirole ait proton piklerinin bulunması, Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen içerisinde polipirolün kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlediğini göstermektedir (Şekil 4.1a). Aynı kompozitlerin ³¹P NMR spektrumu karşılaştırıldığında polifosfazen ana zincirindeki fosfor atomlarının $\delta = -20.11$ ppm de gözlenen rezonansının hem genişlediği hem de $\delta = -20.12$ ’ye kaydığı gözlemlendi. Bu pik kayması ve genişlemesinin fenoksi sülfonik asit gruplarının polipirol ile etkileşerek komşu fosfor atomları arasında farklı kimyasal çevreli türlerin oluşmasından kaynaklandığı söylenebilir. (Şekil 4.1b).



Şekil 4.1: Sodyum persülfat ve amonyum persülfat başlatıcısı varlığında sentezlenmiş Poli(Etil-4-oksibenzen sülfonik asit) Fosfazen/ Polipirol malzemesinin a) ^1H NMR sonucu b) ^{31}P NMR sonucu.

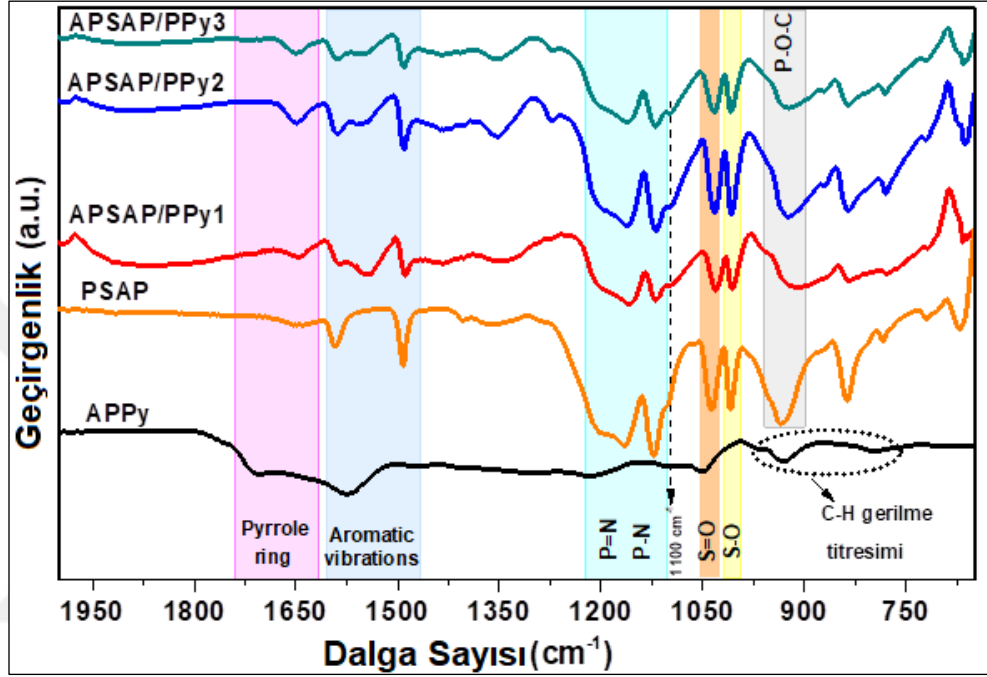
Sodyum persülfat varlığında polimerleştirilmiş farklı oranlardaki SPSAP/PPy kompozit malzemeleri, sodyum persülfat varlığında polimerleştirilmiş PPy ve saf PSAP polimerlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2’de verilmiştir. 1220 ve 1100 cm^{-1} ’de polifosfazen zincirini oluşturan P=N bağı titreşimine ait pikler PSAP ve PSAP içeren SPSAP/PPy(1, 2 ve 3) polimerlerinde görülmektedir. Aynı şekilde PSAP polimerinin fonksiyonelleştirildiği uç olan P-O-C (oksi benzene) bağlarına ait titreşim piki 950 cm^{-1} ’de görülmektedir. Pirol halkasına ait ve PSAP polimerinde bulunan benzen halkalarından gelen aromatik titreşim pikleri 1450-1700 cm^{-1} ’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Sodyum persülfat varlığında hazırlanan PSAP/PPy polimerlerinin FT-IR karşılaştırması.

Amonyum persülfat varlığında hazırlanan farklı oranlardaki PSAP/PPy polimerleri, yalnızca amonyum persülfat varlığında polimerleştirilmiş PPy ve saf PSAP polimerlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3’te verilmiştir. SPSAP/PPy polimerlerine benzer olarak 1220 ve 1100 cm^{-1} ’de polifosfazen zincirini oluşturan P=N bağı titreşimine ait pikler PSAP ve diğer PSAP içeren APSAP/PPy(1, 2 ve 3) polimerlerinde görülmektedir. Aynı şekilde PSAP polimerinin fonksiyonelleştirildiği uç olan P-O-C (oksi benzene)

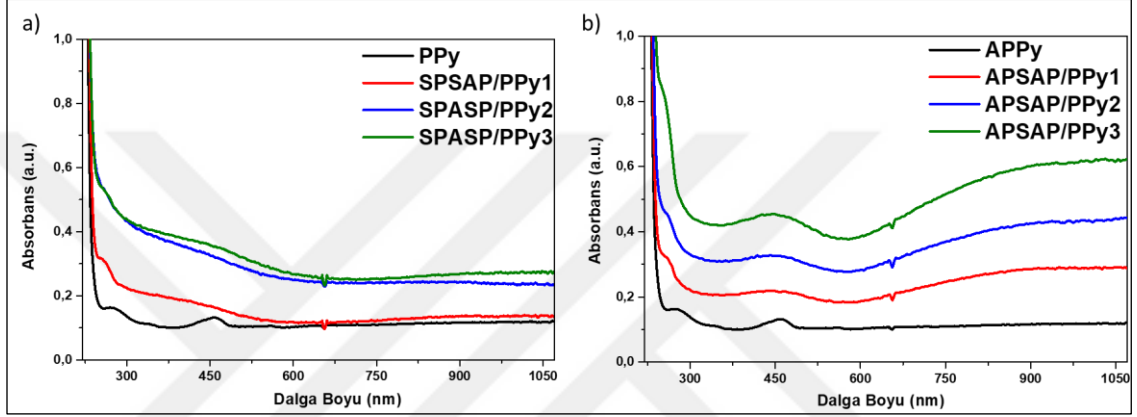
bağlanma noktasına ait titreşim piki 950 cm^{-1} 'de görülmektedir. Pirol ve PSAP polimerinde bulunan benzen halkalarından gelen aromatik titreşim pikleri $1450\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.



Şekil 4.3: Amonyum persülfat varlığında hazırlanan PSAP/PPy polimerlerinin FT-IR karşılaştırması.

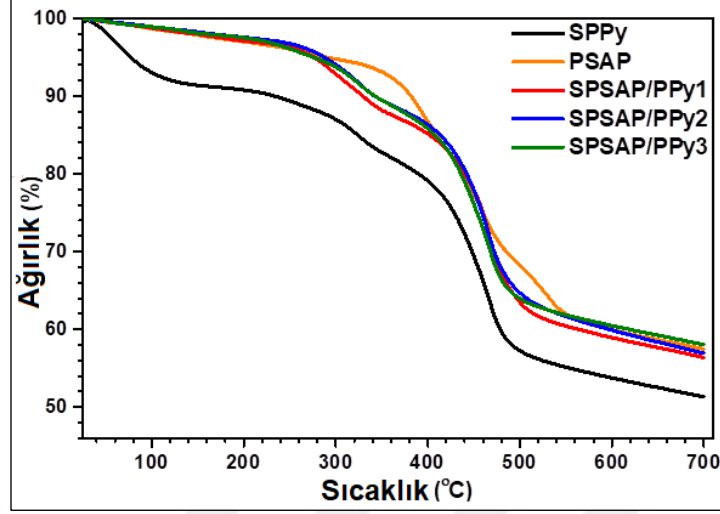
UV-Vis spektroskopisi ile polipirol ile sodyum persülfat varlığında hazırlanan PSAP/PPy (1, 2 ve 3) kompozit malzemeleri Şekil 4.4a'da karşılaştırıldı. Absorbans grafiği normalize edilerek verilen UV-Vis grafiğinde polipiroler $\pi\text{-}\pi^*$ geçişleri ve bipolaron bandı olan 400-450 ve 800-900 nm aralıkta absorplama özelliği göstermektedir [144]. Yükseltgenmiş iletken formun absorpladığı dalga boyu olan 800-900 nm arasında SPSAP/PPy polimerlerinde saf PPy polimerine göre daha yüksek absorplama özelliği gösterdiği ve PPy miktarının arttıkça absorbansın arttığı görülmüştür. UV-Vis spektroskopisinden yola çıkılarak SPSAP/PPy polimerlerinde iletkenlik özelliğinin polimerleştirme sırasında konsantrasyonunun artması ile doğru orantılı olarak arttığı görüldü. Şekil 4.4b'de ise polipirol ile amonyum persülfat varlığında hazırlanan APSAP/PPy (1, 2 ve 3) kompozit malzemeleri karşılaştırıldı. Yükseltgenmiş iletken formun

absorpladığı dalga boyu olan 800-900 nm arasında APSAP/PPy polimerlerinde saf APPy polimerine göre daha yüksek absorplama özelliği gösterdiği ve PPy miktarının arttıkça absorbansın arttığı görüldü. UV-Vis spektroskopisinden yola çıkılarak PSAP/PPy polimerlerinde iletkenlik özelliğinin polimerleştirme sırasında konsantrasyonunun artması ile doğru orantılı olarak arttığı görüldü.



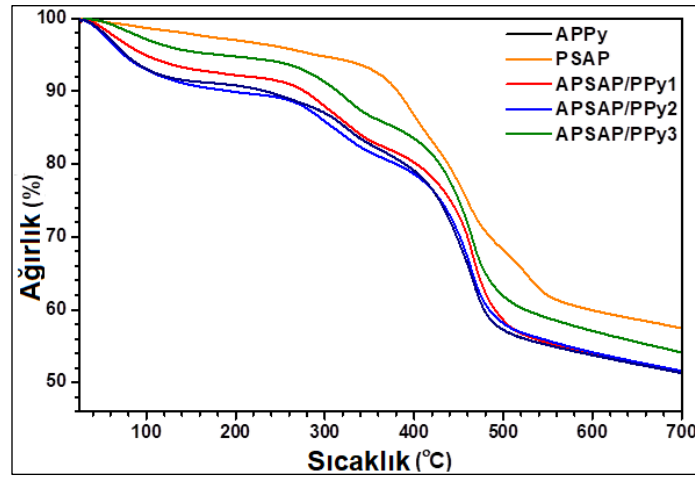
Şekil 4.4: a) Saf polipirol ve sodyum persülfat varlığında hazırlanan farklı oranlardaki SPSAP/PPy polimerlerin ve b) Saf polipirol ve amonyum persülfat başlatıcısı varlığında sentezlenmiş farklı oranlardaki APSAP/PPy polimerlerin UV-Vis spektroskopi karşılaştırması.

Şekil 4.5'te Sodyum persülfat varlığında hazırlanan SPSAP/PPy kompozit malzemelerin bozunma sıcaklıkları termogravimetrik analiz ile ölçüldüğünde sülfonik asit fonksiyoneliğine sahip poli(4-oksi benzen sülfonik asit)fosfazenin sıcaklığa dayanma özelliğinin polipirolün bozunma sıcaklığını arttırdığı görüldü. 100-200 °C sıcaklıkta polipirolün neminin gittiği ve 220 °C'de polipirolün bağlarının bozunmaya başladığı görüldü. Buna karşılık PSAP/PPy kompozit malzemelerin bozunma sıcaklığının 270 °C olduğu bulundu. PSAP içerisinde bulunan polipirol miktarına bağlı olarak bozunma sıcaklığının çok az miktarda değiştiği gözlemlendi.



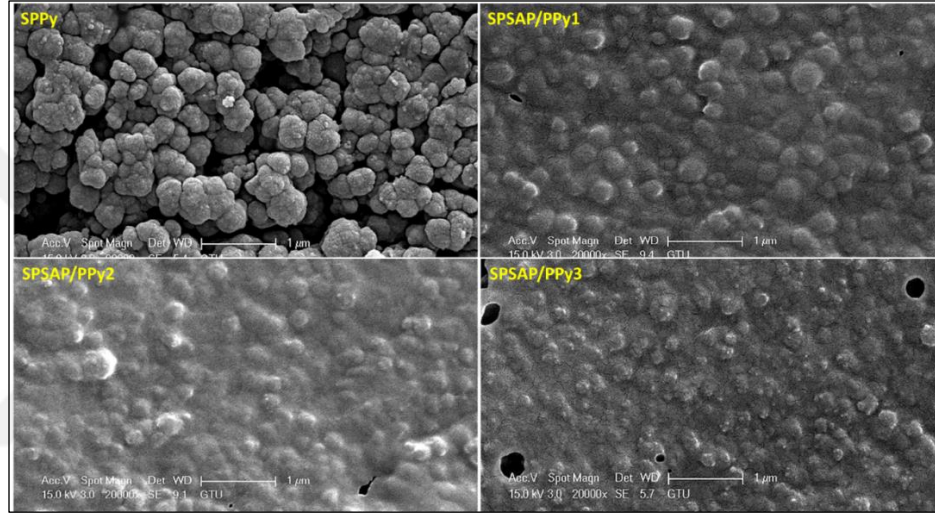
Şekil 4.5: Sodyum persülfat başlatıcı ile sentezlenmiş polipirol, farklı oranlarda pirole sahip PSAP/PPy ve saf PSAP malzemesini TGA analizi.

Amonyum persülfat varlığında hazırlanan APSAP/PPy kompozit malzemelerinin bozunma sıcaklıkları analiz edildiğinde PSAP ile kompozit malzemelerin SPSAP/PPy kompozitlerinden farklı olduğu görüldü. APSAP/PPy polimerinde pirolün mol oranının artmasına bağlı olarak termal kararlılığın arttığı Şekil 4.6'da görülmektedir. APSAP/PPy polimerlerinin çözünürlük özelliğinin yüksek olması daha hızlı nem tutmasına neden olduğundan PSAP hariç kompozit malzemelerin nemli olmasına neden olmaktadır. Bu nemden kaynaklı 100 derecede nem kaybı net bir şekilde görülmektedir.



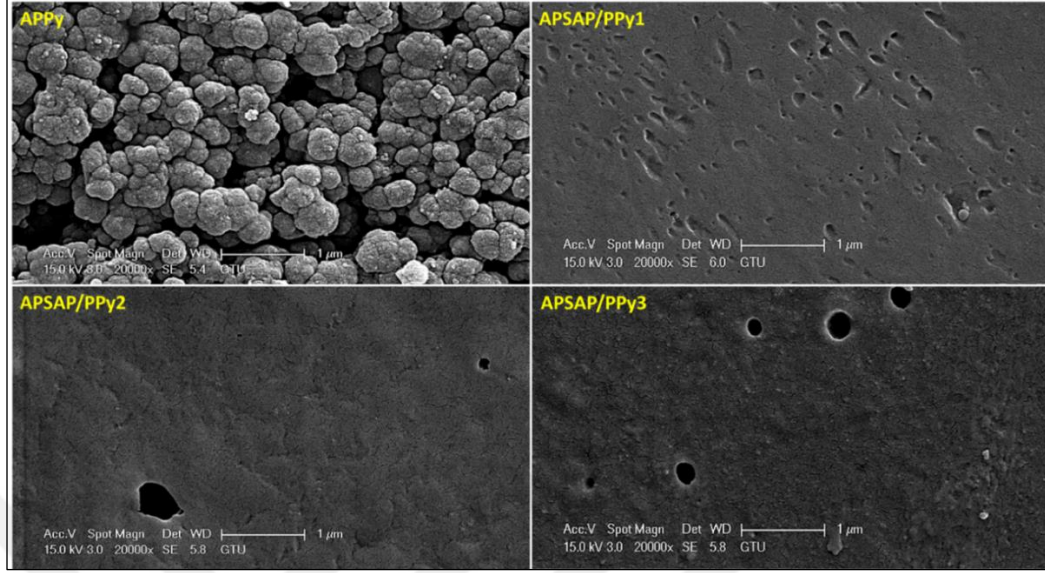
Şekil 4.6: Amonyum persülfat başlatıcı ile sentezlenmiş polipirol, farklı oranlarda pirole sahip PSAP/PPy ve saf PSAP malzemesini TGA analizi.

Kompozit malzemelerin çözünürlük özelliklerine bağlı olarak film oluşturma kabiliyetlerinde de farklılıklar olduğu düşünülmektedir. Bu farklılıklar taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan yüzey incelemelerinde gözlemlendi. Şekil 4.7’de sadece SPS varlığında polimerleştirilerek elde edilen polipirolün nano boyutta ve küresel yapıda olduğu görülmektedir. SPS başlatıcısı kullanılarak PSAP ile kompozit olarak polimerleştirilen pirolerin ise film şeklinde oldukları görülmektedir.



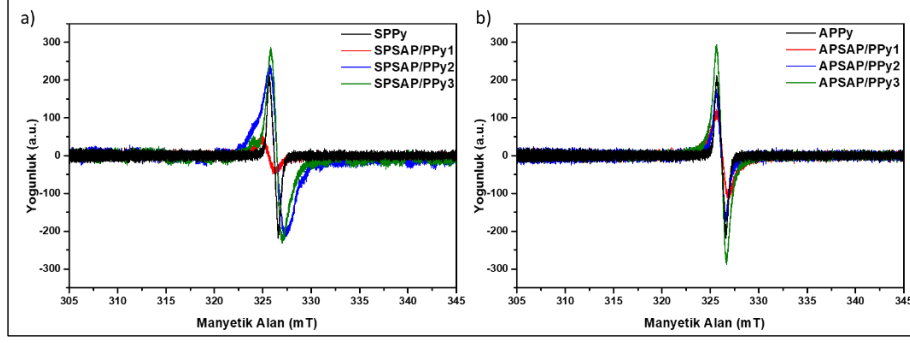
Şekil 4.7: Saf SPPy ve farklı oranlarda polimerleştirilen SPSAP/PPy polimerlerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.8’de APS başlatıcısı kullanılarak sentezlenen APSAP/PPy kompozit malzemeleri ise SPS başlatıcısı ile sentezlenene göre çok daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Farklı başlatıcılar ile sentezlenmiş kompozit malzemelerin arasındaki bu yüzeysel pürüz farkı polimerlerin çözünebilme kapasitelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.7’de gözlemlenen pürüzler su ile çözünememiş polipirolerden kaynaklandığı ve bu pürüzlerin Şekil 4.8’de olmaması APSAP/PPy kompozitlerinin çok daha iyi çözündüğünü ve film oluşturma kabiliyetinin yüksek olduğunu göstermektedir.



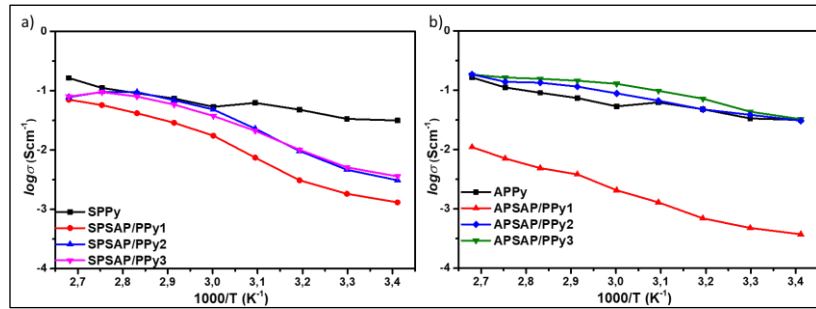
Şekil 4.8: Saf APPy ve farklı oranlarda polimerleştirilen APSAP/PPy polimerlerinin SEM görüntüleri.

EPR analizinde elde edilen sonuçlara göre Şekil 4.9a'da sodyum persülfat ile başlatılan polimerizasyonlarda SPSP/PPy1 polimeri içerisindeki polipirol miktarının az olması sebebi ile iletken polimer üzerinde bulunan radikallik bölgenin daha az kaldığı anlaşıldı. Pirol miktarı arttırıldıkça PSAP içermeyen polipirolun sahip olduğu radikallik bölgenin yakalandığı görüldü. Ancak sodyum persülfat ile başlatılan polimerizasyonda pirol miktarı arttıkça polimerin sahip olduğu radikal seviyesinin SPSP/PPy1 hariç değişmediği ve saf pirol ile aynı değerlerde sabit kaldığı görüldü. Şekil 4.9b'de amonyum persülfat ile polimerizasyonu başlatılmış olan APSAP/PPy kompozit malzemelerinin sonuçları saf olarak amonyum persülfat varlığında polimerleştirilmiş polipirol ile karşılaştırıldı. Sodyum persülfat varlığında sentezlenmiş SPSP/PPy kompozit malzemelerine göre amonyum persülfat varlığında sentezlenmiş APSAP/PPy kompozit malzemelerinde pirol miktarı arttıkça artan polaron miktarı dikkat çekmektedir. APSAP/PPy3 kompozit malzemesinin ise saf pirolün sahip olduğu polaron konsantrasyonundan daha yüksek polaron miktarına sahip olduğu anlaşıldı. İletken polimerler üzerindeki artan polaron miktarının iletkenliğe pozitif etkisi olduğu bilinmektedir [145], [146]. EPR analizinden yapılan bu çıkarımlar elektriksel iletkenlik incelenmeleri ile de desteklendi.



Şekil 4.9: a) SPPy ve SPSAP/PPy kompozit malzemelerin b) APPy ve APSAP/PPy kompozit malzemelerin EPR Karakterizasyonu.

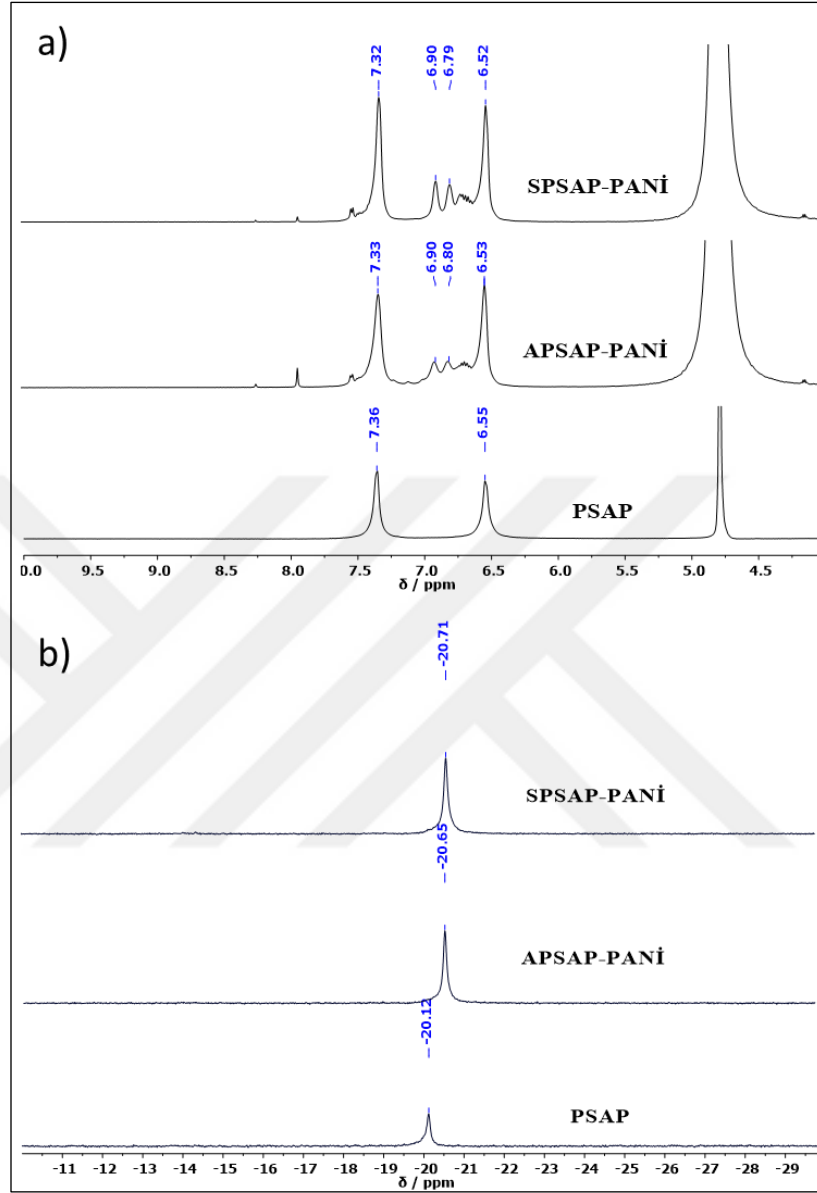
EPR sonuçlarına benzer şekilde sodyum persülfat varlığında hazırlanan SPSAP/PPy kompozit malzemeleri saf polipirolün iletkenliğini oda sıcaklığında geçemedikleri görüldü (Şekil 4.10a). Oda koşullarında 31.4 mS cm^{-1} olan polipirol EPR karakterizasyonunda neredeyse aynı miktar polaron konsantrasyonuna sahip olan SPSAP/PPy2 ve SPASP/PPy3 polimerlerine göre çok daha yüksek iletkenlik gösterdi. İletkenlik değerleri 60°C 'de saf polipirolü yakaladığı görüldü. Aynı şekilde amonyum persülfat varlığında hazırlanan APSAP/PPy kompozit malzemeleri oda koşullarında saf polipirol ile neredeyse aynı iletkenliği gösterdi (Şekil 4.10b). Sıcaklık arttıkça kompozit içerisindeki pirol miktarına bağlı olarak iletkenliğin arttığı görüldü. Yüksek iletkenliğe sahip APSAP/PPy3 kompozit malzemesinin batarya uygulamaları için daha uygun bir aday olduğu bu sonuçlardan düşünülmektedir. Uygun bir karşılaştırma yapılması için en yüksek pirol oranına sahip PSAP/PPy kompozit malzemeleri Lityum iyon bataryada LLMO katot aktif malzemesine bağlayıcı olarak kullanılmak üzere seçildi.



Şekil 4.10: a) SPPy ve SPSAP/PPy kompozit malzemelerin b) APPy ve APSAP/PPy kompozit malzemelerin DC iletkenlik sonuçları.

4.1.2. PSAP/PANİ Yapı Analizi

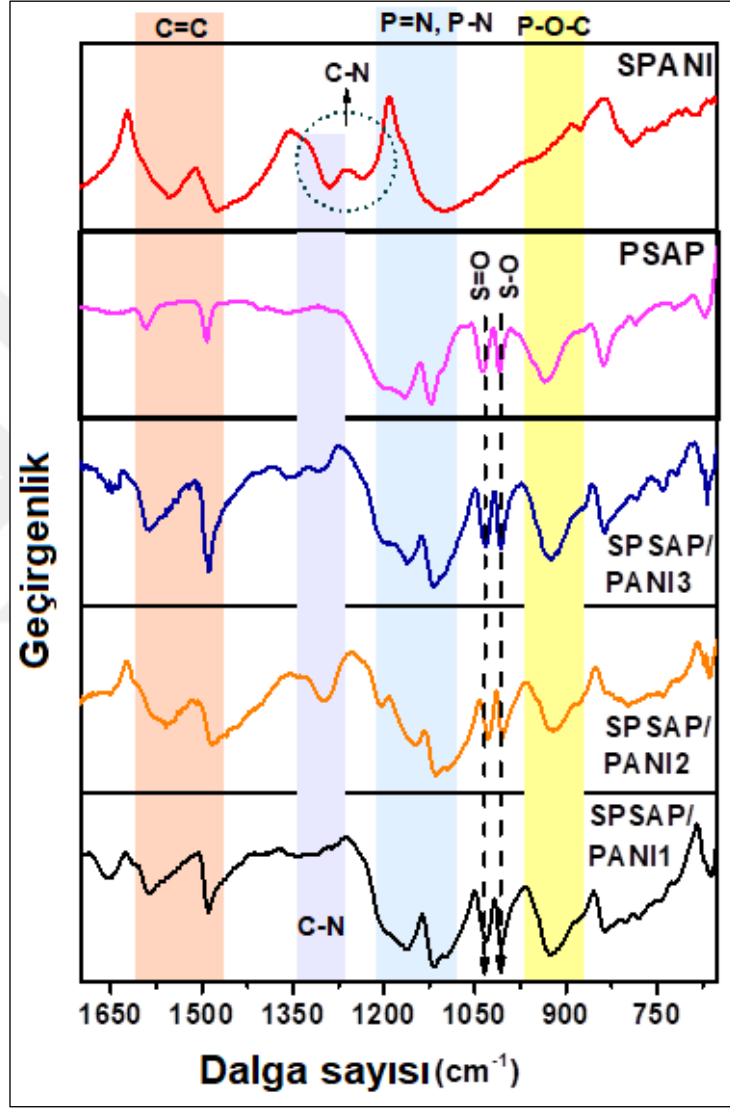
Farklı başlatıcılar ile sentezlenen Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen/ Polianilin kompozit malzemeleri D₂O içerisinde çözülerek, farklı başlatıcılar ile sentezlenen Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen/ Polianilin kompozit malzemeleri D₂O içerisinde çözülerek, Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen polimerinin ¹H NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında yeni piklerin oluştuğu gözlemlenmiş ve polimerin piklerinin kaydıği görülmüştür. Polianilin üzerinde bulunan benzen halkasına ait 2,3,5,6 numaralı karbon atomlarına bağlı hidrojenlerden gelen 6.90 ve 6.79 ppm'de görülen manyetik alan pikleri görülmektedir. Ayrıca emeraldin formunda bulunan kinoid yapıli benzen halkası üzerindeki karbon atomlarında bulunan hidrojenlerin gösterdiği pikler 6.52-6.79 ppm arasında görülmektedir. Ek olarak PANİ'nin PSAP anyonik karşıt iyon ucu ile yükseltgenerek oluşan PSAP polimerinin sahip olduğu benzen halkasının aromatik proton pikleri 7.33 ve 6.52 ppm seviyesine PSAP/PANİ etkileşiminden kaynakli negatif yükle yüklenen sülfonik asit (SO₃⁻) uç grubundan dolayı kaydıği söylenebilir. NMR analizinde PANİ'ye ait proton piklerinin bulunması, Poli(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen içerisinde PANİ'nin kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlediğini göstermektedir (Şekil 4.11a). Aynı kompozit malzemelerin ³¹P NMR spektrumları karşılaştırıldığında polimer ana zincirindeki fosfor atomlarına ait pikin – 20.12 den –20.65 ve 20.71'e kaydıği gözlemlendi. Bu pik kayması sülfonik asit uçlu fosfazenlerin yan gruplarının negatif yükle yüklenerek fosfor atomları üzerinde sterik etki oluşturmasından kaynakli olduğu söylenebilir (Şekil 4.11b).



Şekil 4.11: PSAP, APSAP/PANi ve SPSAP/PANi a) ^1H NMR karşılaştırması b) ^{31}P NMR karşılaştırması.

Sodyum persülfat başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş farklı oranlardaki SPSAP/PANi polimerleri, yalnızca sodyum persülfat ile polimerleştirilmiş SPANi ve saf PSAP polimerlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.12’de verilmiştir. 1220 ve 1100 cm^{-1} polifosfazen zincirini oluşturan P=N bağı titreşimine ait pikler PSAP ve PSAP içeren SPSAP/PANi (1, 2 ve 3) polimerlerinde görülmektedir. Aynı şekilde PSAP polimerinin fonksiyonelleştirildiği uç olan P-O-C (oksi benzene) bağlanma noktasına ait

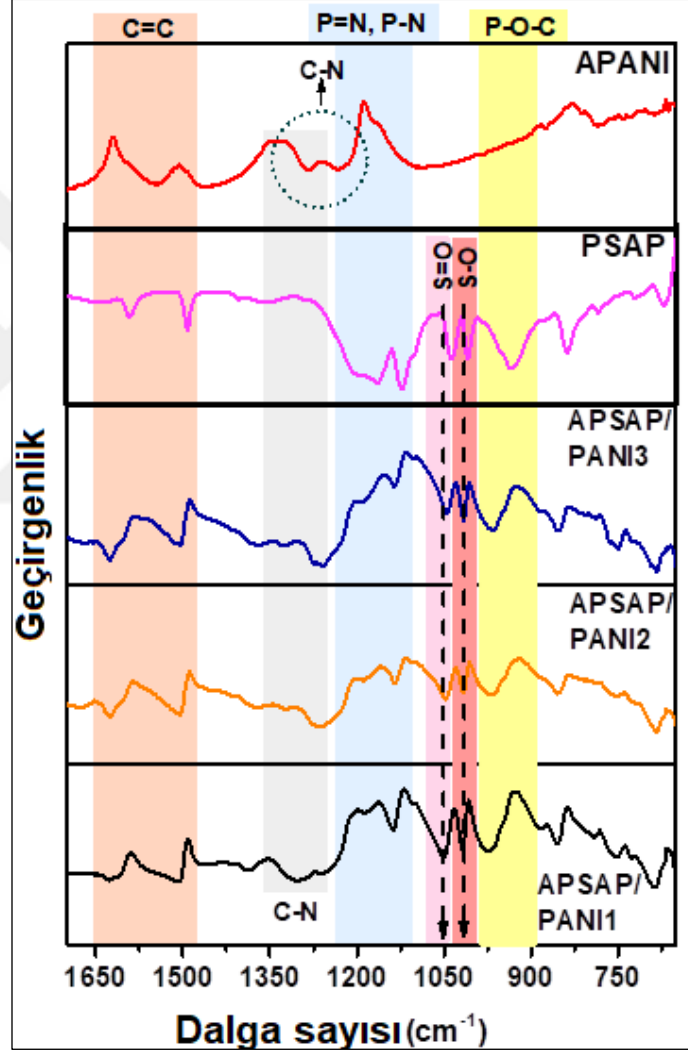
titreşim piki 950 cm^{-1} de görölmektedir. SPANİ ve SPSAP/PANİ kompozit malzemerin yapısında bulunan anilin molekülünün benzen halkasındaki titreşim pikleri 1590 ve 1485 cm^{-1} de görölmektedir.



Şekil 4.12: SPS başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş SPSAP/PANİ polimerlerinin FT-IR karşılaştırması.

Amonyum persülfat başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş farklı oranlardaki APSAP/PANİ polimerleri, yalnızca amonyum persülfat ile polimerleştirilmiş APANİ ve saf PSAP polimerlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.13'te verilmiştir. 1220 ve 1100 cm^{-1} de yine aynı şekilde polifosfazen zincirini oluşturan P=N bağı

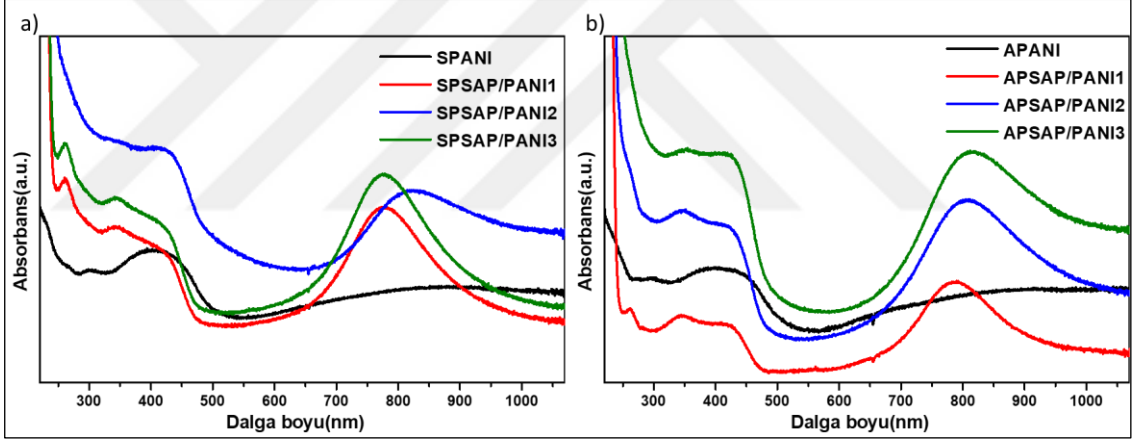
titreşimine ait pikler PSAP ve PSAP içeren APSAP/PANİ (1, 2 ve 3) polimerlerinde görülmektedir. Aynı şekilde PSAP polimerinin fonksiyonelleştirildiği uç olan P-O-C (oksi benzene) bağlanma noktasına ait titreşim piki 950 cm^{-1} de gözükmemektedir. APANİ ve APSAP/PANİ kompozit malzemelerin yapısında bulunan anilin molekülünün benzen halkasındaki titreşim pikleri 1590 ve 1485 cm^{-1} 'de görülmektedir.



Şekil 4.13: APS başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş APSAP/PANİ polimerlerinin FT-IR karşılaştırması.

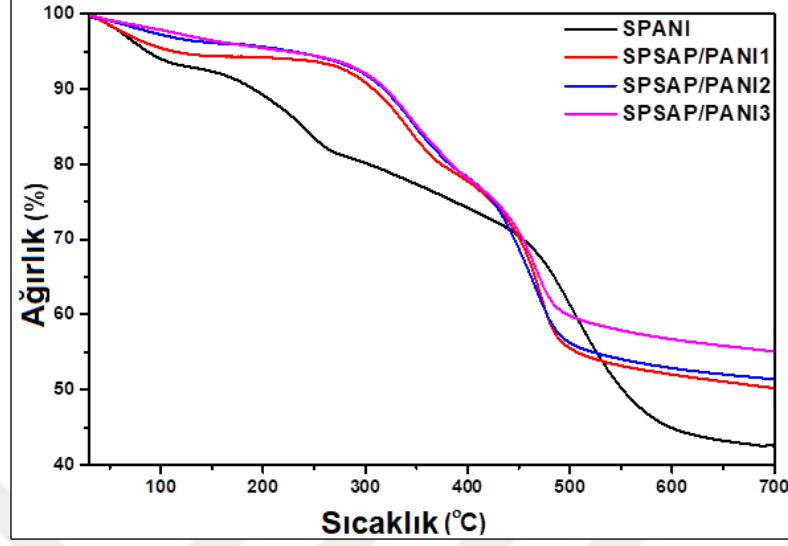
SPANİ ile SPS varlığında hazırlanan SPSAP/PANİ (1, 2 ve 3) polimerlerinin elektronik özellikleri UV-Vis spektroskopisi ile karıştırmalı olarak Şekil 4.14a'da verilmiştir. Normalize edilerek verilen UV-Vis grafiğinde polianiline özgü karakteristik $\pi-\pi^*$ geçişleri

400-450nm ve bipolaron bandı 700-900 nm aralıklarında görülmektedir. Yükseltgenmiş iletken formun absorpladığı dalga boyu olan 800-900 nm arasında SPSAP/PANİ polimerlerinde saf SPANİ polimerine göre daha yüksek absorplama özelliği gösterdiği ve PANİ miktarının arttıkça absorbansın arttığı görülmüştür. Şekil 4.14b’de ise APS varlığında hazırlanan saf APANİ ve APSAP/PANİ (1, 2 ve 3) kompozit malzemelerinin UV-Vis spektroskopi sonuçları karşılaştırıldı. Normalize edilmiş UV-Vis grafiğinde polipirol için karakteristik $\pi-\pi^*$ geçişleri 400-450nm ve bipolaron bandı 800-900 nm aralıkta görülmektedir. Yükseltgenmiş iletken formun absorpladığı dalga boyu olan 800-900 nm arasında APSAP/PANİ polimerlerinde saf APANİ polimerine göre daha yüksek absorplama özelliği gösterdiği ve PANİ miktarının arttıkça absorbansın arttığı görülmüştür.



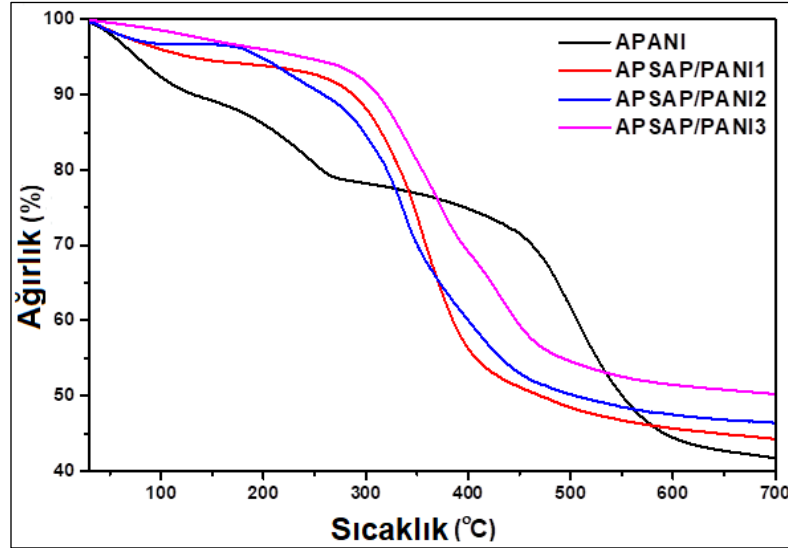
Şekil 4.14: a) SPS başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş saf SPANİ ve SPSAP/PANİ polimerlerinin b) APS başlatıcısı varlığında polimerleştirilmiş saf APANİ ve APSAP/PANİ polimerlerinin UV-Vis spektroskopi karşılaştırması.

SPS varlığında polimerizasyonu başlatılan SPSAP/PANİ kompozit malzemelerinin bozunma sıcaklıkları analiz edildiğinde SPANİ ile kompozit SPSAP/PANİ’lerin bir benzerlik göstermediği görüldü. SPSAP/PANİ polimerinde anilinin mol oranının artmasına bağlı olarak termal kararlılıkta herhangi bir değişimin olmadığı Şekil 4.15’te görülmektedir. SPANİ polimeri üzerinde nemden kaynaklı kütle kaybı 100 derecede net bir şekilde görülmektedir.



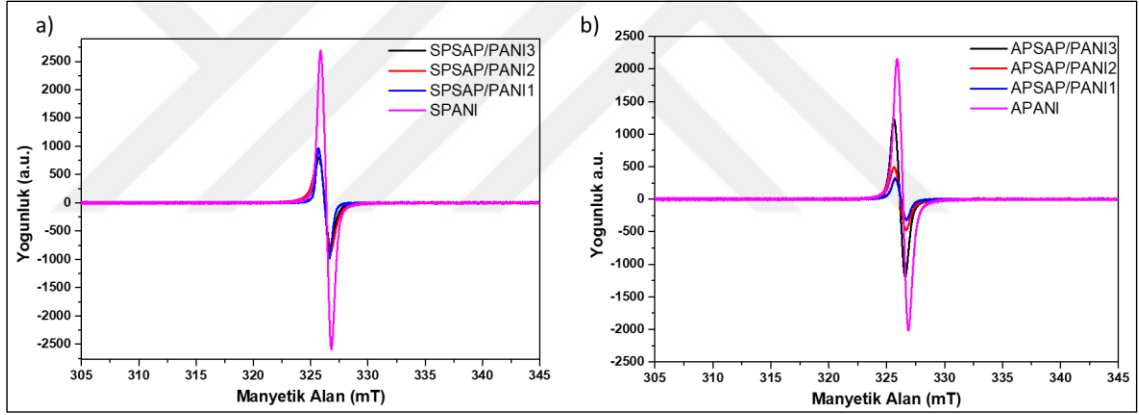
Şekil 4.15: SPS başlatıcısı varlığında sentezlenmiş SPANİ ve farklı oranlarda aniline sahip SPSAP/PANİ kompozit malzemelerinin TGA analiz karşılaştırması.

APS varlığında polimerizasyonu başlatılan APSAP/PANİ kompozit malzemelerinin bozunma sıcaklıkları analiz edildiğinde APANİ ile kompozit APSAP/PANİ'lerin bir benzerlik göstermediği görüldü. APSAP/PANİ polimerinde anilinin mol oranının artmasına bağlı olarak termal kararlılığın arttığı Şekil 4.16'da görülmektedir. APANİ polimeri üzerinde nemden kaynaklı kütle kaybı 100 derecede net bir şekilde görülmektedir.



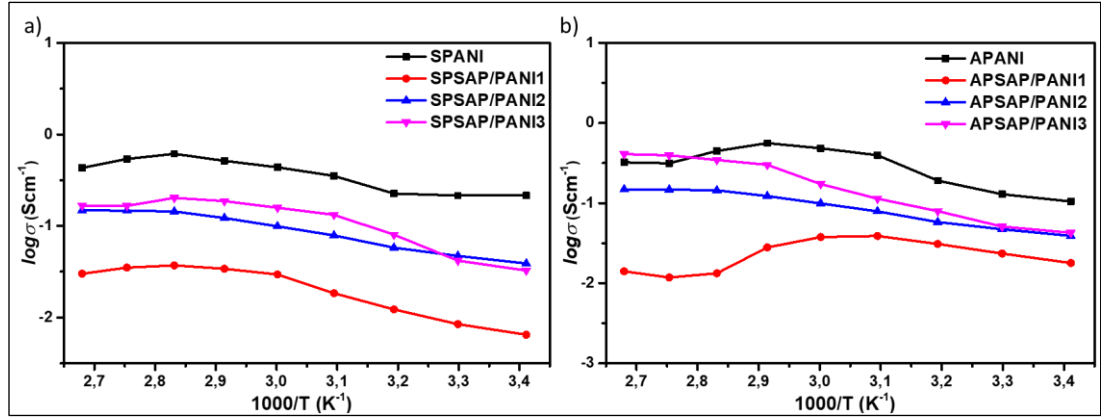
Şekil 4.16: APS başlatıcı varlığında sentezlenmiş APANİ ve farklı oranlarda aniline sahip APSAP/PANİ kompozit malzemelerin TGA analiz karşılaştırması.

EPR analizinde elde edilen sonuçlara göre Şekil 4.17a’da SPS varlığında başlatılan polimerizasyonlarda SPSAP/PANİ kompozit malzemeleri ile saf SPANİ karşılaştırıldığında SPSAP/PANİ polimerlerinin radikalik bölgelerden kaynaklı oluşan polaron yapısı bakımından daha az olduğu anlaşıldı. Ayrıca anilin miktarı artmasına karşın EPR analiz sonucunda polaron konsantrasyonunun sabit kaldığı görüldü. Şekil 4.17b’de APS varlığında hazırlanan APSAP/PANİ kompozit malzemelerinin sonuçları saf olarak polimerleştirilmiş APANİ ile karşılaştırıldı. SPSAP/PANİ kompozit malzemelere göre APSAP/PANİ kompozit malzemelerin anilin miktarı arttıkça artan polaron konsantrasyonuna sahip olduğu görüldü. APSAP/PANİ polimerlerinin ise, APANİ’nin sahip olduğu polaron konsantrasyonundan daha az konsantrasyona sahip olduğu görüldü.



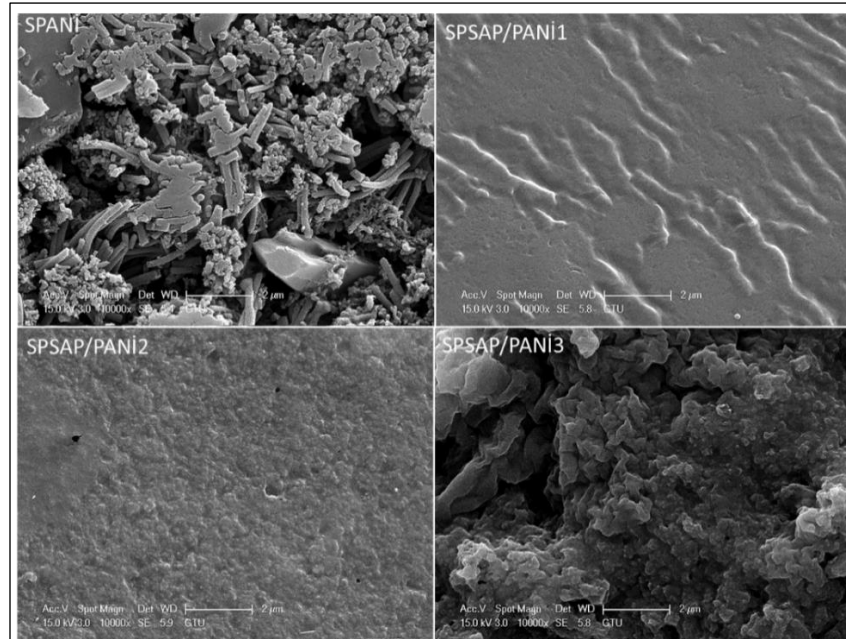
Şekil 4.17: a) SPANİ ve SPSAP/PANİ kompozit malzemelerin b) APANİ ve APSAP/PANİ kompozit malzemelerin EPR Karakterizasyonu karşılaştırması.

EPR sonuçlarına benzer şekilde SPSAP/PANİ kompozit malzemeleri saf SPANİ’nin iletkenliğini geçemedikleri görüldü (Şekil 4.18a). Oda koşullarında 215.2 mS cm^{-1} olan SPANİ EPR karakterizasyonu ile korelasyon içerisinde olarak SPASP/PANİ polimerlerine göre çok daha yüksek iletkenlik gösterdi. SPANİ’ye ait olan iletkenlik değerleri yüksek sıcaklarda dahi yakalanamazken SPSAP/PANİ2 kompozit malzemesinin oda sıcaklığında SPSAP/PANİ3 polimerinden daha yüksek iletkenlikte olduğu görüldü. Aynı APSAP/PANİ kompozit malzemeleri oda koşullarında saf APANİ’den daha az iletkenliğe sahip olduğu görüldü (Şekil 4.18b). Sıcaklık arttıkça kompozit içerisindeki anilin miktarına bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda APSAP/PANİ3 polimerinin saf APANİ’nin iletkenliğini geçtiği görüldü.



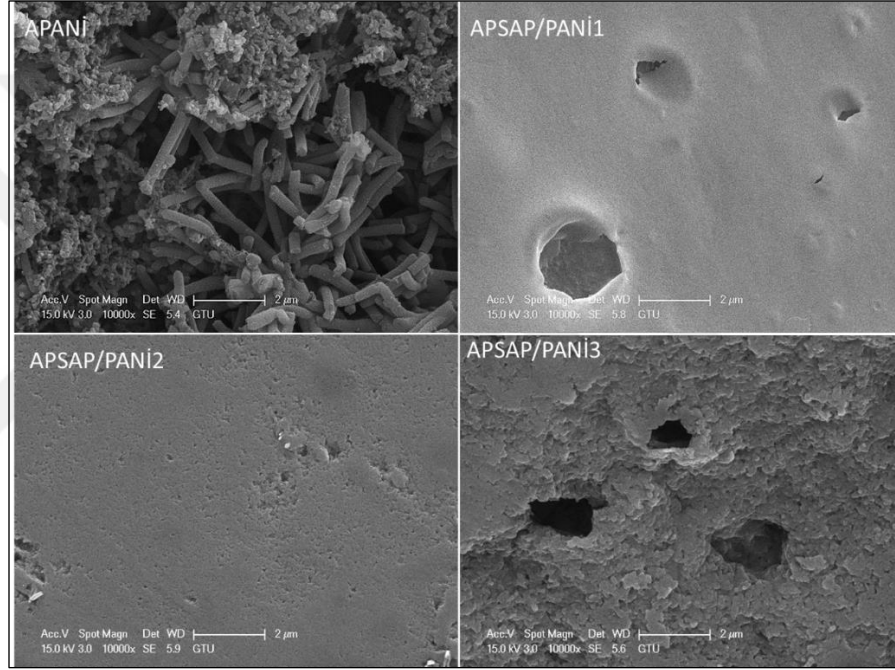
Şekil 4.18: a) SPANİ ve SPSAP/PANİ kompozit malzemelerin b) APANİ ve APSAP/PANİ kompozit malzemelerin iletkenlik sonuçlarının karşılaştırması.

Şekil 4.19’da SPS varlığında hazırlanan PANİ ve PSAP/PANİ polimerlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Saf SPANİ polimerinin yüzey yapısında film özelliği göstermediği ve topaklanma ile birlikte ince uzun tüp benzeri morfolojik yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ancak SPSAP/PANİ1 polimerinin film kabiliyetinin çok iyi olduğu ve pürüzsüz film yüzeyine sahip olduğu görülmüştür. PANİ miktarının artması ile film yapma özelliğinin azaldığı ve yüzey morfolojisinin değiştiği net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.19: Saf SPANİ ve farklı oranlarda polimerleştirilen SPSAP/PANİ polimerlerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.20’de APS varlığında hazırlanan APANİ ve APSAP/PANİ polimerlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. APANİ polimerinin yüzey yapısında film özelliği göstermediği ve topaklanma ile birlikte ince uzun tüp benzeri morfolojik yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ancak APSAP/PANİ1 polimerinin film yapma kabiliyetinin çok iyi olduğu ve pürüzsüz film yüzeyine sahip olduğu görülmüştür. PANİ miktarının artması ile film yapma özelliğinin azaldığı ve yüzey morfolojisinin değiştiği net bir şekilde görülmektedir.



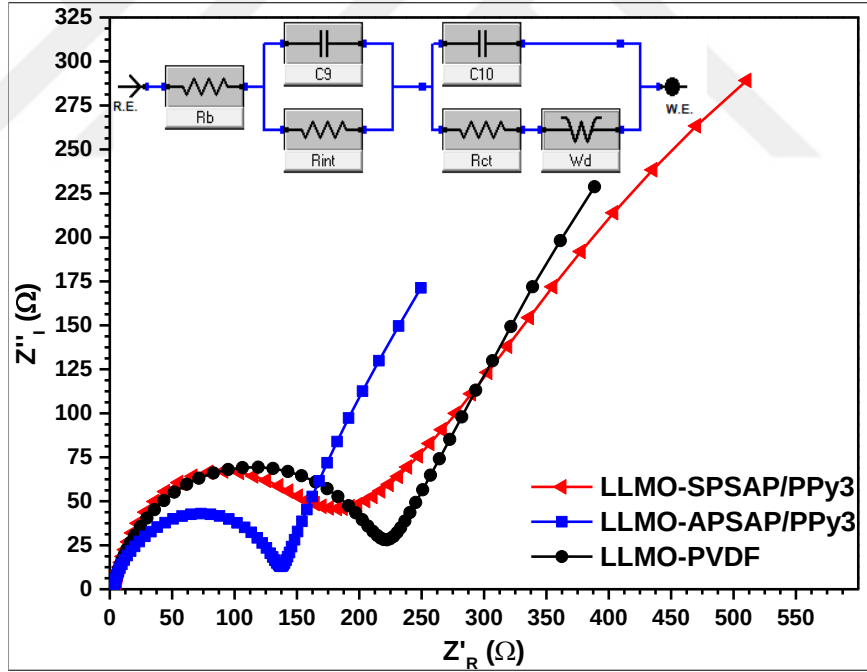
Şekil 4.20: Saf APANİ ve farklı oranlarda polimerleştirilen APSAP/PANİ polimerlerinin SEM görüntüleri.

4.2. Lityum İyon Batarya Uygulama Sonuçları

4.2.1. PSAP/PPy Lityum İyon Batarya Uygulama Sonuçları

Sentezlenen polimerler detaylı karakterizasyon sonunda Lityum iyon pillerde katmanlı yapılı lityumca zengin metal oksitler (LLMO) için bağlayıcı olarak kullanıldı. İyi bir kapasite sonucu almak için en yüksek iletkenliğe sahip kompozit malzemeler seçildi. Elektrotlar yöntem bölümünde anlatıldığı gibi hazırlandı ve yarım hücre olarak lityum iyon bataryalar hazırlandı. Ayrıca sentezlenen bağlayıcı kompozit malzemeler ile

karşılaştırma yapabilmek için ticari olarak kullanılan Polivinilidendiflorür (PVDF) bağlayıcı ile LLMO katot aktif malzemesi aynı yöntem ile hazırlandı. İlk olarak yarım hücrelerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile hücrelerin iç direnç verilerine ulaşılmasına çalışıldı. Elde edilen (Şekil 4.21) empedans spektrumlarından iç direnç verileri eşdeğer devre modeli kullanılarak (Şekil 4.21) hesaplandı. Devrede gösterilen R_b yarım hücre içerisinde bulunan katot elektrodu hariç bütün bileşenlerin direncini temsil etmektedir. R_{int} , elektrot ile elektrolit arasında çevrimler sonrasında oluşan aktif olmayan katot-elektrolit arayüzeyi temsil etmektedir. R_{ct} ise elektrodun yük transfer direncini temsil etmektedir. Eşdeğer devrede gösterilen C_{10} elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında oluşan kapasitif etkiyi, C_9 elektrolit ile aktif olmayan yüzey arasında oluşan kapasitif etkiyi gösterirken W_d , Warburg verimini yani lityum iyon verimini göstermektedir.



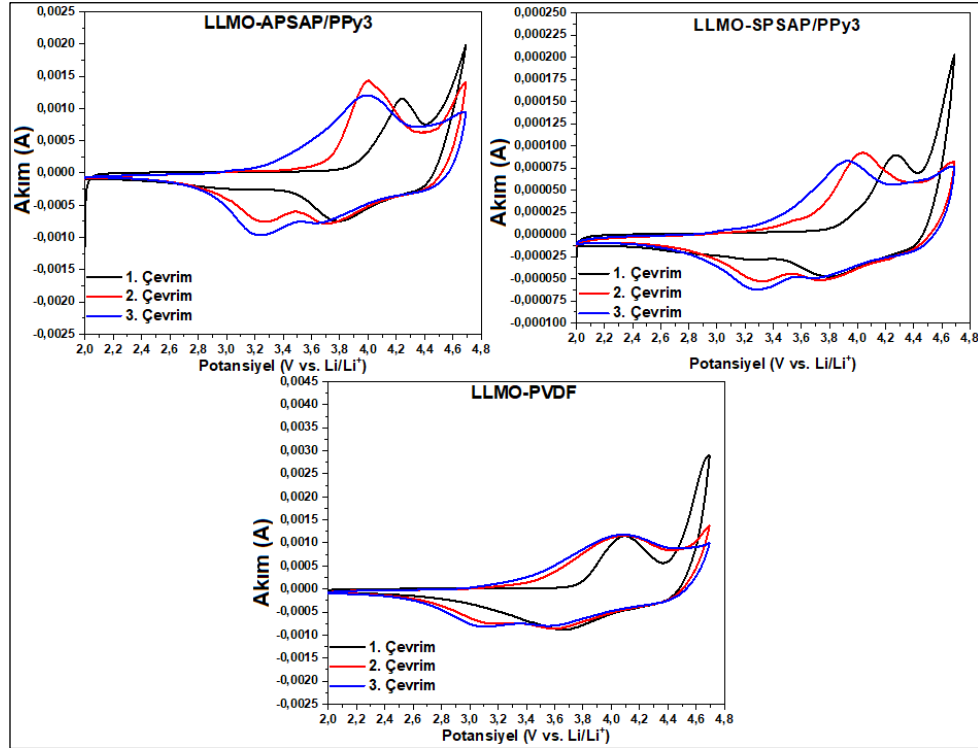
Şekil 4.21: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-APSAP/PPy3 elektrotlarının empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması.

Eşdeğer devre analizi ile yapılan hesaplamalarda ticari bağlayıcı olan PVDF ile hazırlanmış LLMO elektrodu 82.9Ω ile en yüksek direnci gösterirken SPSAP/PPy ile

hazırlanmış LLMO elektrodu 59.8Ω direncini göstermiştir. En az şarj transfer direnci ise APSAP/PPy bağlayıcısı ile hazırlanan elektrot için 23.95Ω olarak bulundu.

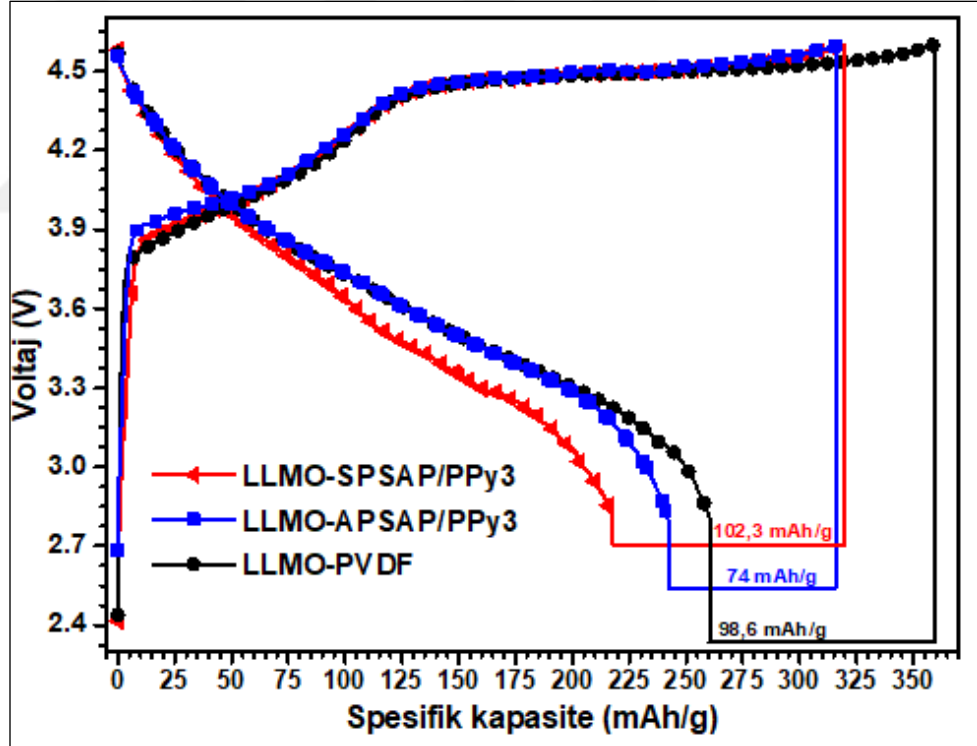
Yarım hücreleri hazırlanan LLMO-APSAP/PPy3, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-PVDF elektrotların döngüsel voltametri analizi ile elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları Şekil 4.22’de verildi. Yapılan ölçümlerde LLMO-APSAP/PPy3 elektrodunun 4.2 V ’ta yapı içerisinde bulunan Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgendiği görüldü. İlk döngünün devamında 4.6 V potansiyelde Li_2MnO_3 yapısının geri dönüşümsüz olarak yükseltgenmesi ile yapıdan lityum ve oksijenin ayrıldığı görülmektedir. Diğer yandan LLMO-APSAP/PPy3 elektroduna sahip yarım hücrenin 3.8 V da Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgendiği görülmektedir. İkinci çevrimde ise LLMO-APSAP/PPy3 elektroduna Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgenme potansiyelinin 4 V seviyesine kaydığı görülmektedir. Çevrimin devamında Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgenme potansiyeli 3.8 V ’dan 3.7 V ’a kayarken devam eden döngüde 3.3 V potansiyel fark değerinde Mn^{+4} ’ün Mn^{+3} ’e indirgenme piki görülmektedir. Benzer bir şekilde LLMO-SPSAP/PPy3 yarım hücresinin döngüsel voltametri analizinde 4.2 V ’ta yapı içerisinde bulunan Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgendiği görüldü. İlk döngünün devamında 4.6 V potansiyelde Li_2MnO_3 yapısının geri dönüşümsüz olarak yükseltgenmesi ile yapıdan lityum ve oksijenin ayrıldığı görülmektedir. Diğer yandan LLMO-SPSAP/PPy3 elektroduna sahip yarım hücrenin 3.8 V da Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgendiği görülmektedir. İkinci çevrimde LLMO-SPSAP/PPy3 elektroduna Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgenme potansiyelinin 4 V seviyesine kaydığı görülmektedir. Çevrimin devamında Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgenme potansiyeli 3.8 V ’tan 3.7 V ’a kayarken devam eden döngüde 3.3 V potansiyel fark değerinde Mn^{+4} ’ün Mn^{+3} ’e indirgenme piki görülmektedir. 3. Çevrimde ise Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının yükseltgenme potansiyelinin 3.9 V potansiyele kaydığı görülmektedir. Mn^{+4} ’ün Mn^{+3} ’e indirgenme piki ise 3.3 V ’tan 3.25 V potansiyele kaydığı görülmektedir. Karşılaştırma olarak hazırlanmış LLMO-PVDF elektroduna sahip yarım hücrede ise 4.1 V ’ta yapı içerisinde bulunan Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgendiği görüldü. İlk döngünün devamında 4.6 V potansiyelde Li_2MnO_3 yapısının

geri dönüşümsüz olarak yükseltgenmesi ile yapıdan lityum ve oksijen ayrılma durumu diğer yarım hücrelerde olduğu gibi bu hücrede de görülmektedir. 2. ve 3. çevrimlerde ise LLMO-PVDF elektrodunun Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının Ni^{+4} ve Co^{+4} yükseltgenme potansiyelinde bir değişme olmadığı görülmektedir. Elektrodun indirgenme piklerinde ise çevrimlerin devamında Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgenme potansiyelinin 3.7 V'tan 3. çevrim sonunda 3.55 V'ta kaydığı görülmürken 2. çevrimde 3.2 V potansiyelde Mn^{+4} 'ün Mn^{+3} 'e indirgenme piki net bir şekilde görülmektedir. 3. Çevrimde ise Mn^{+4} 'ün Mn^{+3} 'e indirgenme piki ise 3.2 V'tan 3.05 V potansiyele kaydığı görülmektedir. Döngüsel voltametrde Li/Li^+ karşıt elektrodunun bulunduğu sistemde çalışma elektrodu olarak kullanılan LLMO elektrotlarında gözlemlenen yükseltgenme-indirgenme pikleri bataryaların ortalama şarj/deşarj voltajlarını vermektedir. Bu karşılaştırmalardan yola çıkılarak APSAP/PPy3 ve SPSAP/PPy3 bağlayıcılarının PVDF bağlayıcısına göre LLMO malzemesinin indirgenme-yükseltgenme potansiyelini koruyarak bataryanın enerji yoğunluğuna katkı sağladığı görülmektedir.



Şekil 4.22: LLMO-APSAP/PPy3, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-PVDF yarım hücrelerin Li/Li^+ metaline karşı yapılan CV analiz sonuçları.

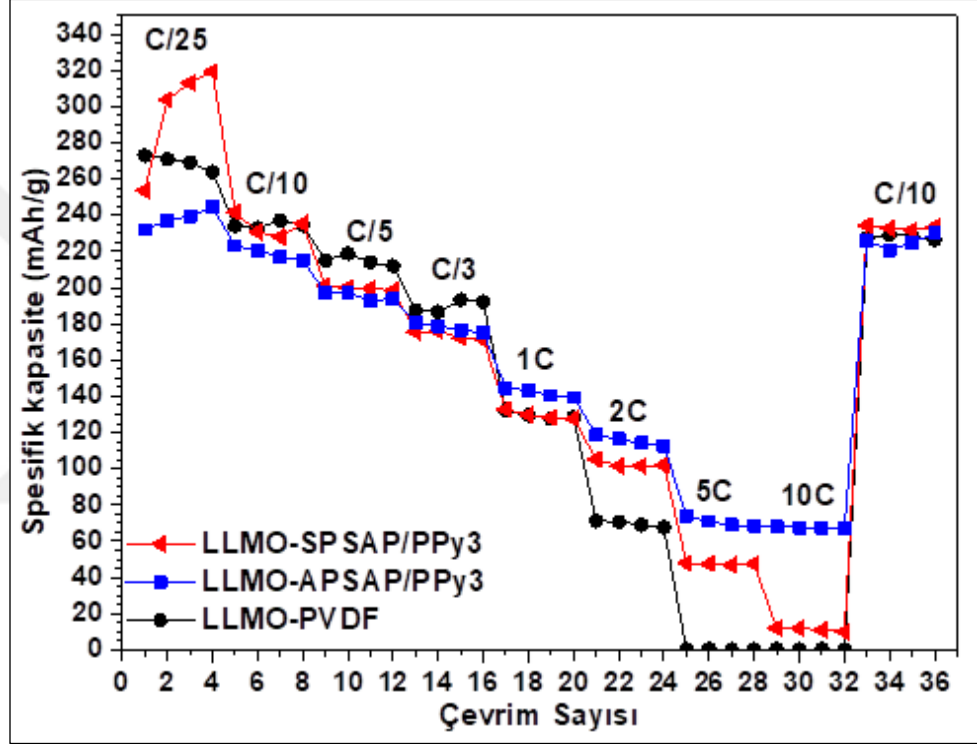
Şekil 4.23'te SPSAP/PPy3, APSAP/PPy3 ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan LLMO aktif malzemesine sahip elektrotların ilk şarj/deşarj çevriminin kapasite-voltaj grafiği bulunmaktadır. LLMO yapılı malzemelerin ilk çevrim sırasında yükseltgenmeden oluşan başlangıç kapasite kaybı Şekil 4.26'da görülmektedir. LLMO-PVDF elektrodunun ilk çevrim sonucunda kapasitesinde 98.6 mAh/g şarj düşüşü olduğu görülmektedir. LLMO-SPSAP/PPy3 elektrodunda ise ilk çevrim sırasında 102.3 mAh/g ile daha yüksek kapasite kaybı görüldü. Ancak LLMO-APSAP/PPy3 elektrodu 74 mAh/g ile en düşük başlangıç yük verim kaybı gösterdi. Bu farkın APSAP/PPy3 bağlayıcısının çözünürlüğünün daha iyi olması ve aktif malzemeyi sararak iletkenlik özelliği ile kapasite kaybını önlemede olumlu bir etki yaratmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.23: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-APSAP/PPy3 elektrotlarının başlangıç yük verim karşılaştırması.

SPSAP/PPy3 ve APSAP/PPy3 bağlayıcılarıyla hazırlanan LLMO elektrotlarının farklı hızlarda yapılan galvanostatik şarj/deşarj testi sonuçları PVDF bağlayıcı ile hazırlanan LLMO elektrodu ile karşılaştırılacak şekilde Şekil 4.24'te gösterildi. Şarj/deşarj hızı

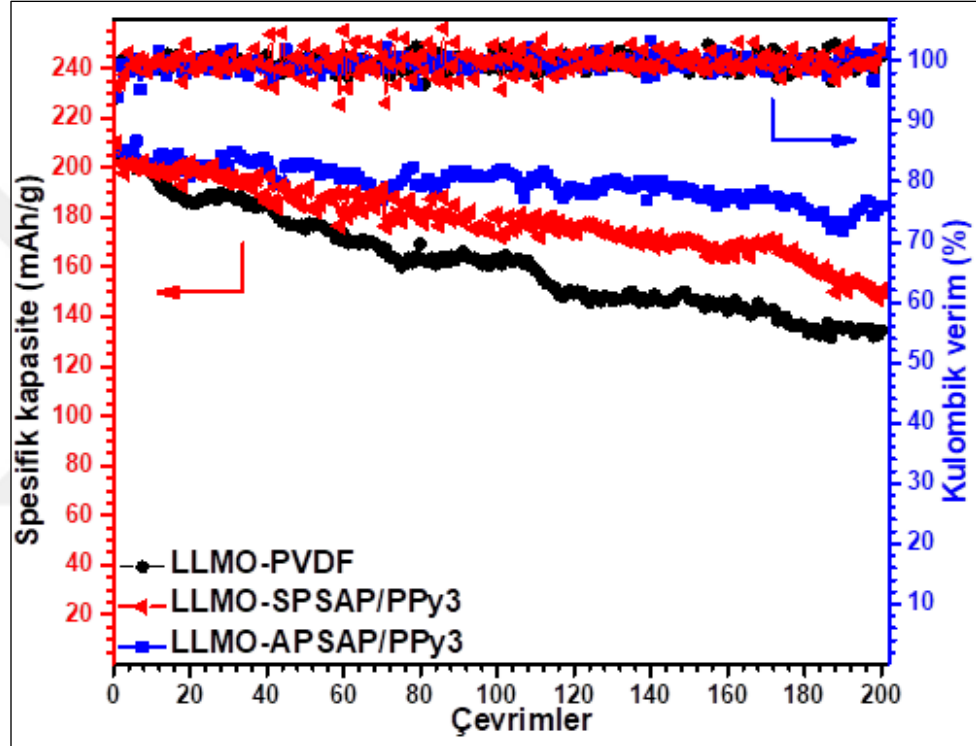
yükseldikçe APSAP/PPy3 bağlayıcısı ile hazırlanan LLMO-APSAP/PPy3 elektrodunun gösterdiği kapasitenin diğer elektrotlara oranla daha az düştüğü görülmektedir. APSAP/PPy3 ve SPSAP/PPy3 polimerlerinin iletken yapısının hızlı şarj sırasında gösterdiği olumlu etkiler şekilde görülmektedir. Bağlayıcıların oda koşullarında veya biraz üzerinde gösterdikleri iletkenlik farkı batarya performanslarına da yansıdığı görülmektedir.



Şekil 4.24: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-APSAP/PPy3 elektrotlarının farklı şarj/deşarj hızlarında gösterdikleri kapasitelerin karşılaştırması.

Sabit şarj/deşarj akımı hızında uzun çevrimler bataryaların test edilmesi sonucunda bataryaların gösterdikleri ilk kapasitelerine göre son kapasitelerinin farklarından yola çıkılarak elektrotların kapasite kararlılıkları ölçüldü. Şekil 4.25'te hazırlanan elektrotların uzun çevrimlerde şarj/deşarj sonucunda elde edilendeşarj kapasiteleri ve elektriksel yük verimleri verilmiştir. Bütün elektrotların elektriksel yük verimi %95-105 aralığı arasında değiştiği görülmüştür. Elektriksel yük verimin azalması bataryanındeşarj kapasitesinin şarj edilen kapasiteye göre azaldığını göstermektedir. Elektrotlar C/5 hızda 200 çevrim boyunca test edilmiştir. En iyi sonucu %89.3 kapasite kararlılığı ile LLMO-APSAP/PPy3

elektrodu göstermektedir. Beklenildiği gibi elektrokimyasal testlerde diğer en olumlu sonucu veren LLMO-APSAP/PPy3 bu testte de en iyi sonucu verdiği görülmektedir. LLMO-SPSAP/PPy3 elektrodu ise 200 çevrim sonunda %71.43 kapasite kararlılığı gösterdi. Ticari olarak kullanılan PVDF bağlayıcısı ile LLMO aktif malzemesi ile en kötü sonucu vererek kapasitesinin %30 dan fazlasını kaybettiği görüldü.



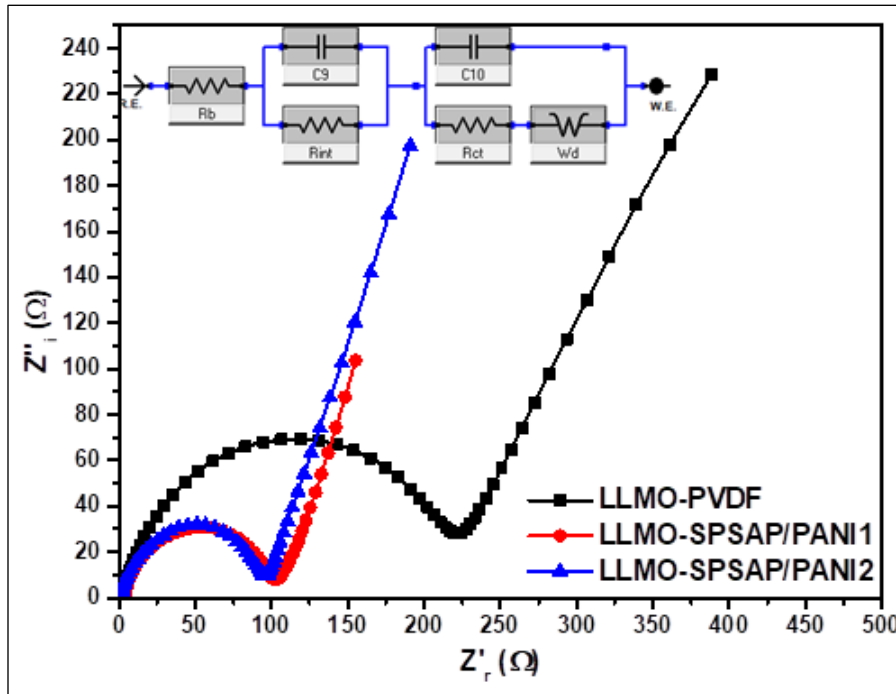
Şekil 4.25: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-APSAP/PPy3 elektrotlarının C/5 hızda 200 çevrim boyunca şarj/deşarj testinden elde edilen kapasitelerin karşılaştırılması.

4.2.2. PSAP/PANi Lityum İyon Batarya Uygulama Sonuçları

İletkenlik özelliklerinde çok büyük farklar olmaması ve film yapma özelliklerinde gözle görülür derece farklılığın olmasından kaynaklı her iki başlatıcı varlığında hazırlanan polimerlerden PSAP/PANi1 ve PSAP/PANi2 kodlu polimerler lityum iyon bataryalarda katmanlı yapıyla lityumca zengin katot aktif malzemelere bağlayıcı olarak seçilmiştir. Elektrotlar ve yarım hücreler yöntem bölümünde anlatıldığı gibi hazırlandı. Ayrıca sentezlenen bağlayıcı kompozit malzemeler ile karşılaştırma yapabilmek için ticari olarak

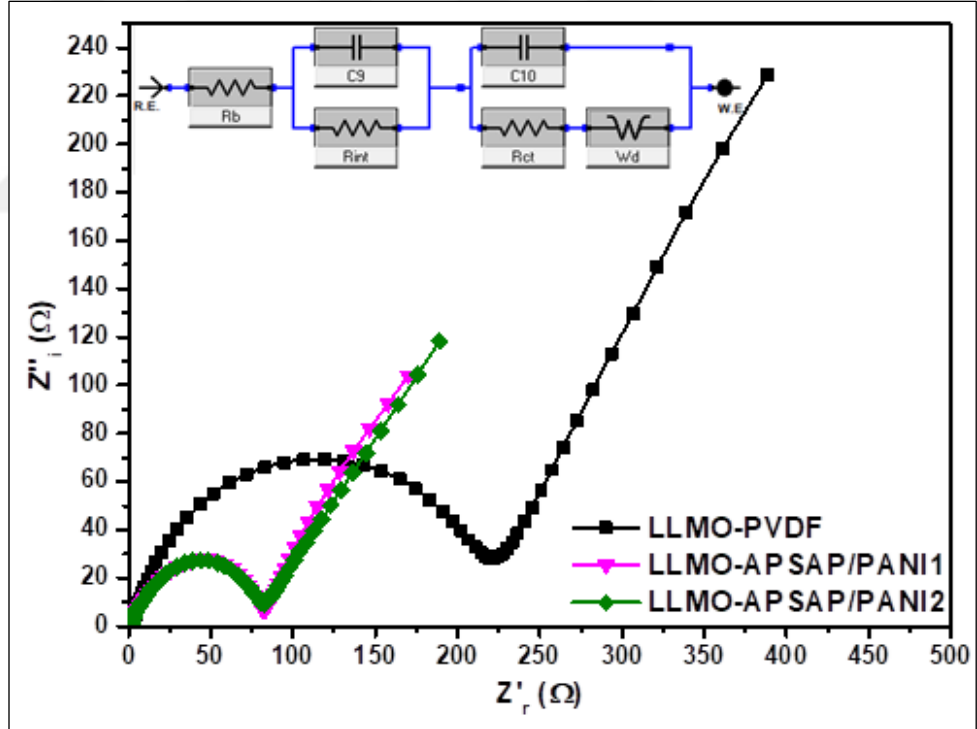
kullanılan Polivinilidendiflorür (PVDF) ile LLMO katot aktif malzemesi aynı yöntem ile hazırlandı. İlk olarak yarım hücrelerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile dirençleri ölçüldü. Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de görülen spektrumlardan eşdeğer devre modeli ile hesaplandı. Devrede gösterilen R_b yarım hücre içerisinde bulunan katot elektrodu hariç bütün bileşenlerin direncini temsil etmektedir. R_{int} , elektrot ile elektrolit arasında çevrimler sonrasında oluşan aktif olmayan katot-elektrolit arayüzeyi temsil etmektedir. R_{ct} ise elektrodun direncini temsil etmektedir. Eşdeğer devre modelindeki C10 elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında oluşan kapasitif etkiyi, C9 elektrolit ile aktif olmayan yüzey arasında oluşan kapasitif etkiyi gösterirken W_d , Warburg verimini yani lityum iyon verimini göstermektedir.

Eşdeğer devre analizi ile yapılan hesaplamada ticari bağlayıcı olan PVDF ile hazırlanmış LLMO elektrodun 82.9Ω ile en yüksek direnci gösterirken SPSAP/PANİ1 bağlayıcısı ile hazırlanan LLMO elektrodun 67.4Ω direncini gösterdi. İçlerinden en az direnci 63.4Ω ile SPSAP/PANİ2 bağlayıcısı ile hazırlanan LLMO elektrodunun verdiği görüldü (Şekil 4.26).



Şekil 4.26: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PANİ1 ve LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrotlarının empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması.

Şekil 4.27’de APS varlığında hazırlanan APSAP/PANİ bağlayıcılarından elde edilen elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları da SPS varlığında hazırlanan SPSAP/PANİ bağlayıcılarından elde edilen elektrotlara yakın değerler verdiği görüldü. Empedansı aynı olan LLMO-PVDF’e (82.9 Ω) ek olarak APSAP/PANİ1 bağlayıcısı ile hazırlanan LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodu 60.4 Ω direnç göstermiştir. Bütün PSAP/PANİ bağlayıcısı içeren elektrotlar arasında ise LLMO-APSAP/PANİ2 elektrodu 59.1 Ω ile en düşük değeri göstermiştir. Düşük miktarda polianiline sahip APSAP/PANİ1 ile daha yüksek miktarda polianiline sahip APSAP/PANİ2 arasında yüksek bir fark olmaması anilin miktarına bağlı iletkenlik farkının bağlayıcıların film yapma özellikleri ile dengelendiğinin bir göstergesidir.

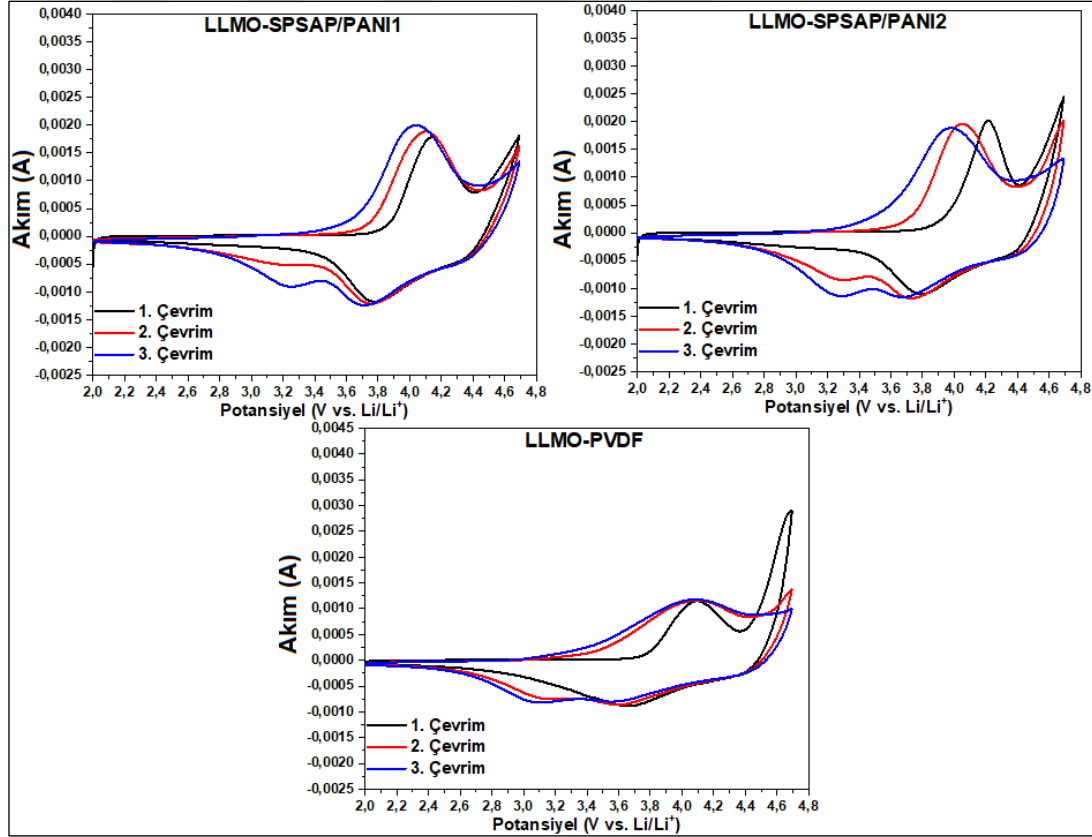


Şekil 4.27: LLMO-PVDF, LLMO-APSAP/PANİ1 ve LLMO-APSAP/PANİ2 elektrotlarının empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması.

Yarım hücreleri hazırlanan LLMO-APSAP/PPy3, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-PVDF elektrotların döngüsel voltametri analizi ile elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları Şekil 4.28’de verildi. Yapılan ölçümlerde LLMO-SPSAP/PANİ1 elektrodunun 4.17 V’ta yapı

içerisinde bulunan Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgendiği görüldü. İlk döngünün devamında 4.6 V potansiyelde Li_2MnO_3 yapısının geri dönüşümsüz olarak yükseltgenmesi ile yapıdan lityum ve oksijenin ayrıldığı görülmektedir. Diğer yandan LLMO-SPSAP/PANİ1 elektroduna sahip yarım hücrenin 3.8 V'da Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgendiği görülmektedir. İkinci çevrimde ise LLMO-SPSAP/PANİ1 elektrodunda Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} yükseltgenme basamağına oksidasyon potansiyelinin 4.1 V seviyesine kaydığı görülmektedir. Çevrimin devamında Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgenme potansiyeli 3.8'den 3.75V'ta kayarken devam eden döngüde 3.3V potansiyel fark değerinde Mn^{+4} 'ün Mn^{+3} 'e indirgenme piki görülmektedir. Benzer bir şekilde LLMO-SPSAP/PANİ2 yarım hücresinin döngüsel voltametri analizinde 4.25V'ta yapı içerisinde bulunan Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} yükseltgendiği görüldü. İlk döngünün devamında 4.6 V potansiyelde Li_2MnO_3 yapısının geri dönüşümsüz olarak yükseltgenmesi ile yapıdan lityum ve oksijen ayrıldığı görülmektedir. Analizin devamında LLMO-SPSAP/PANİ2 elektroduna sahip yarım hücrenin 3.8V da Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgendiği görülmektedir. İkinci çevrimde ise LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrodunda Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} yükseltgenme potansiyelinin 4 V seviyesine kaydığı görülmektedir. Çevrimin devamında Ni^{+4} ve Co^{+4} katyonlarının indirgenme potansiyelinin 3.8 V'tan 3.7 V'ta kaydığı ve devam eden döngüde bu potansiyelde sabit kaldığı görülürken 3.3 V potansiyelde Mn^{+4} 'ün Mn^{+3} 'e indirgenme piki net bir şekilde görülmektedir. 3. Çevrimde ise Ni^{+4} ve Co^{+4} yükseltgenme potansiyelinin 3.97 V'a kaydığı görülmektedir. Mn^{+4} 'ün Mn^{+3} 'e indirgenme potansiyelinin ise sabit kaldığı görüldü. Karşılaştırma olarak hazırlanmış LLMO-PVDF elektroduna sahip yarım hücrede ise 4.1 V'ta yapı içerisinde bulunan Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgendiği görüldü. İlk döngünün devamında 4.6 V potansiyelde Li_2MnO_3 yapısının geri dönüşümsüz olarak yükseltgenmesi ile yapıdan lityum ve oksijen ayrılma durumu diğer yarım hücrelerde olduğu gibi bu hücrede de görülmektedir. 2. ve 3. çevrimlerde ise LLMO-PVDF elektrodunun Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının Ni^{+4} ve Co^{+4} yükseltgenme potansiyelinde bir değişme olmadığı görülmektedir. Elektrodun indirgenme piklerinde ise çevrimlerin devamında Ni^{+4} ve Co^{+4}

iyonlarının indirgenme potansiyelinin 3.7 V'tan 3. çevrim sonunda 3.55 V'ta kaydığı görülmürken 2. çevrimde 3.2 V potansiyelde Mn^{+4} 'ün Mn^{+3} 'e indirgenme piki net bir şekilde görülmektedir. 3. Çevrimde ise Mn^{+4} 'ün Mn^{+3} 'e indirgenme piki ise 3.2 V'tan 3.05 V potansiyele kaydığı görülmektedir. Döngüsel voltametri Li/Li⁺ karşıt elektrodunun bulunduğu sistemde çalışma elektrodu olarak kullanılan LLMO elektrotlarında gözlemlenen yükseltgenme-indirgenme pikleri bataryaların ortalama şarj/deşarj voltajlarını vermektedir. Bu karşılaştırmalardan yola çıkılarak SPSAP/PANİ1 ve SPSAP/PANİ2 bağlayıcılarının PVDF bağlayıcısına göre LLMO malzemesinin indirgenme-yükseltgenme potansiyelini koruyarak bataryanın enerji yoğunluğuna katkı sağladığı görülmektedir.

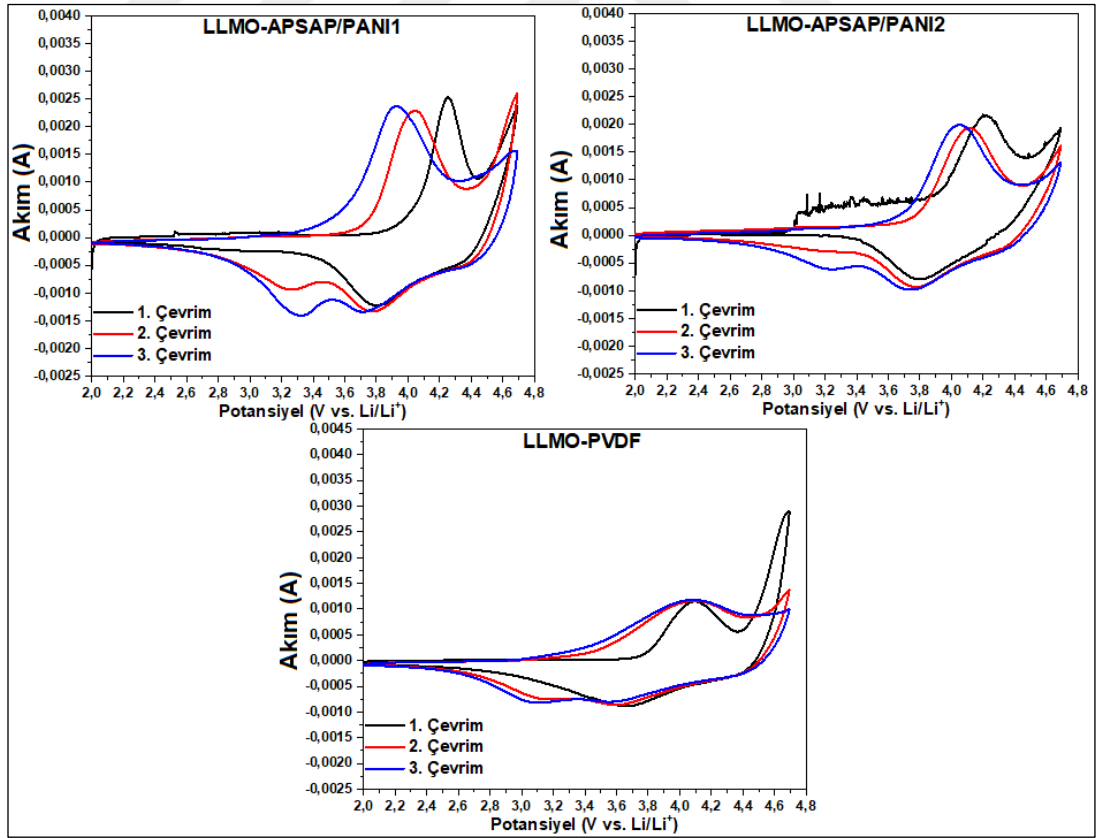


Şekil 4.28: LLMO-SPSAP/PANİ1, LLMO-SPSAP/PANİ2 ve LLMO-PVDF yarıml hücrelerin Li/Li⁺ metaline karşı yapılan CV analiz sonuçları.

Yarıml hücreleri hazırlanan LLMO-APSAP/PPy3, LLMO-SPSAP/PPy3 ve LLMO-PVDF elektrotların döngüsel voltametri analizi ile elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları

Şekil 4.29’da verildi. Yapılan ölçümlerde LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodunun 4.25 V’ta yapı içerisinde bulunan Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgendiği görüldü. İlk döngünün devamında 4.6 V potansiyelde Li_2MnO_3 yapısının geri dönüşümsüz olarak yükseltgenmesi ile yapıdan lityum ve oksijenin ayrıldığı görülmektedir. Diğer yandan LLMO-APSAP/PANİ1 elektroduna sahip yarım hücrenin 3.81 V da Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgendiği görülmektedir. İkinci çevrimde ise LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodunda Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgenme potansiyelinin 4.05 V seviyesine kaydığı görüldü. Çevrimin devamında Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgenme potansiyeli 3.8’den 3.77 V’ta kayarken devam eden döngüde 3.25 V potansiyel fark değerinde Mn^{+4} ’ün Mn^{+3} ’e indirgenme piki görülmektedir. Mn^{+4} ’ün Mn^{+3} ’e indirgenme potansiyelinin 3. çevrimde 3.3 V’ta kayması APSAP/PANİ1 bağlayıcısının LLMO malzemesi üzerinde olumlu yönde etki ettiğini göstermektedir. Benzer bir şekilde LLMO-APSAP/PANİ2 yarım hücresinin döngüsel voltametri analizinde 4.2 V’ta yapı içerisinde bulunan Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgendiği görüldü. Döngüsel voltametri analizinin ilk döngüsü sırasında 3 V ile 3.8 V arasında görülen bozukluk ortamdan gelen gürültü piklerinden kaynaklanmaktadır. İlk döngünün devamında 4.6 V potansiyelde Li_2MnO_3 yapısının geri dönüşümsüz olarak yükseltgenmesi ile yapıdan lityum ve oksijen ayrıldığı görülmektedir. Analizin devamında LLMO-APSAP/PANİ2 elektroduna sahip yarım hücrenin 3.8 V da Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgendiği görülmektedir. İkinci çevrimde ise LLMO-APSAP/PANİ2 elektrodunda Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgenme potansiyelinin 4.1 V seviyesine kaydığı görülmektedir. Çevrimin devamında Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgenme potansiyeli 3.8V’tan 3.75V’ta kaydığı ve devam eden döngüde indirgenme potansiyelinin azalarak 3.7 V’ta indiği görülürken 3.5 V potansiyelin altında Mn^{+4} ’ün Mn^{+3} ’e indirgenme platosu görülmektedir. 3. Çevrimde ise Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının yükseltgenme potansiyelinin 4 V potansiyele kaydığı görülmektedir. Mn^{+4} ’ün Mn^{+3} ’e indirgenme pikinin ise 3.21V potansiyelde oluştuğu görüldü. Karşılaştırma olarak hazırlanmış LLMO-PVDF elektroduna sahip yarım hücrede ise 4.1 V’ta yapı içerisinde bulunan Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının sırasıyla Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarına yükseltgendiği görüldü.

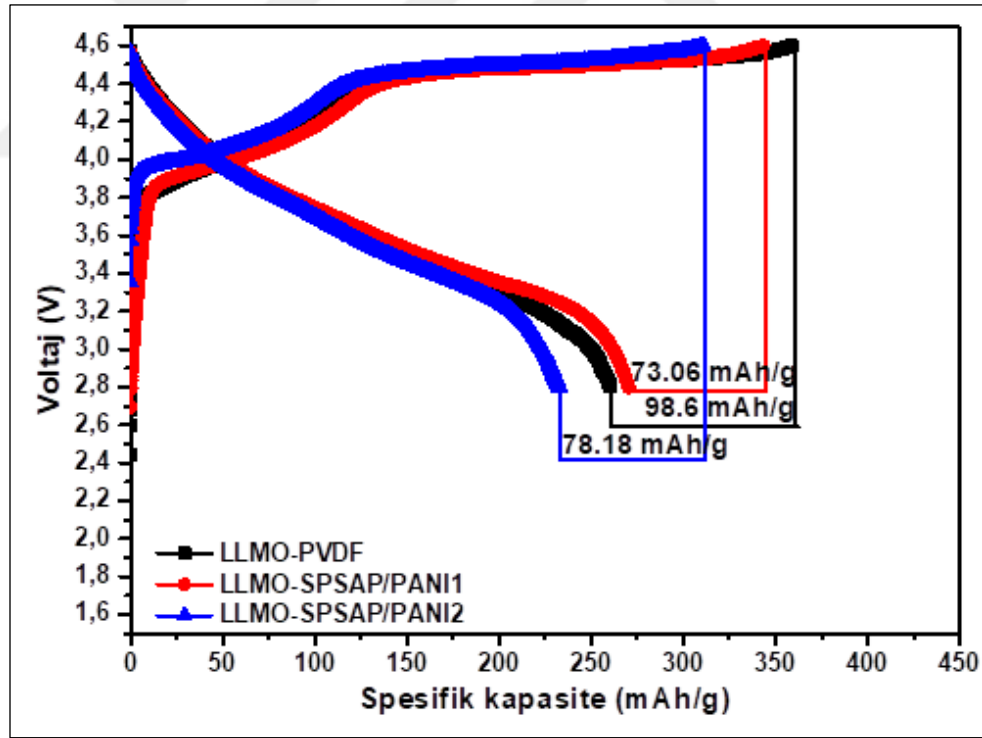
İlk döngünün devamında 4.6 V potansiyelde Li_2MnO_3 yapısının geri dönüşsüz olarak yükseltgenmesi ile yapıdan lityum ve oksijen ayrılma durumu diğer yarım hücrelerde olduğu gibi bu hücrede de görülmektedir. 2. ve 3. çevrimlerde ise LLMO-PVDF elektrodunun Ni^{+2} ve Co^{+3} iyonlarının Ni^{+4} ve Co^{+4} yükseltgenme potansiyelinde bir değişme olmadığı görülmektedir. Elektrodun indirgenme piklerinde ise çevrimlerin devamında Ni^{+4} ve Co^{+4} iyonlarının indirgenme potansiyelinin 3.7V'tan 3 çevrim sonunda 3.55V'a kaydığı görülmürken 2. çevrimde 3.2 V potansiyelde Mn^{+4} 'ün Mn^{+3} 'e indirgenme piki net bir şekilde görülmektedir. 3. Çevrimde ise Mn^{+4} 'ün Mn^{+3} 'e indirgenme piki ise 3.2 V'tan 3.05 V potansiyele kaydığı görülmektedir. Döngüsel voltametriye Li/Li^+ karşıt elektrodunun bulunduğu sistemde çalışma elektrodu olarak kullanılan LLMO elektrotlarında gözlemlenen yükseltgenme-indirgenme pikleri bataryaların ortalama şarj/deşarj voltajlarını vermektedir.



Şekil 4.29: LLMO-APSAP/PANI1, LLMO-APSAP/PANI2 ve LLMO-PVDF yarım hücrelerin Li/Li^+ metaline karşı yapılan CV analiz sonuçları.

Bu karşılaştırmalardan yola çıkılarak APSAP/PANİ1 ve APSAP/PANİ2 bağlayıcılarının PVDF bağlayıcısına göre LLMO malzemesinin indirgenme-yükseltgenme potansiyelini koruyarak bataryanın enerji yoğunluğuna katkı sağladığı görülmektedir.

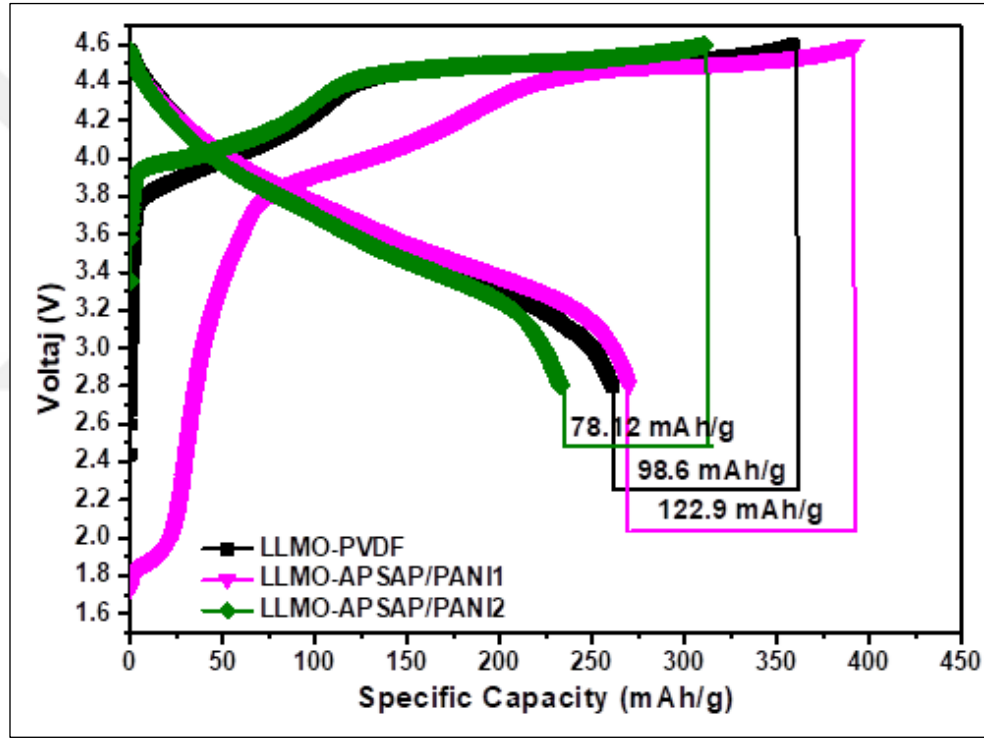
Şekil 4.30'da SPSAP/PANİ1, SPSAP/PANİ2 ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan LLMO aktif malzemesine sahip elektrotların ilk şarj/deşarj çevriminin kapasite-voltaj grafiği bulunmaktadır. LLMO yapılı malzemelerin ilk çevrim sırasında yükseltgenme sırasında oluşan başlangıç kapasite kaybı Şekil 4.28'de görülmektedir. LLMO-PVDF elektrodunun ilk çevrim sonucunda 98.6 mAh/g şarj kapasitesinde düşüş olduğu görülmektedir. LLMO-SPSAP/PANİ1 elektrodunda ise ilk çevrim sırasında 73.06 mAh/g ile daha düşük kapasite kaybı görüldü. Ayrıca LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrodu 78.18 mAh/g ile SPSAP/PANİ1'e göre daha yüksek başlangıç elektriksel yük verim kaybı gösterdi.



Şekil 4.30: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PANİ1 ve LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrotlarının başlangıç yük verim karşılaştırması.

Şekil 4.31'de APSAP/PANİ1, APSAP/PANİ2 ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan LLMO aktif malzemesine sahip elektrotların ilk şarj/deşarj çevriminin kapasite-voltaj grafiği

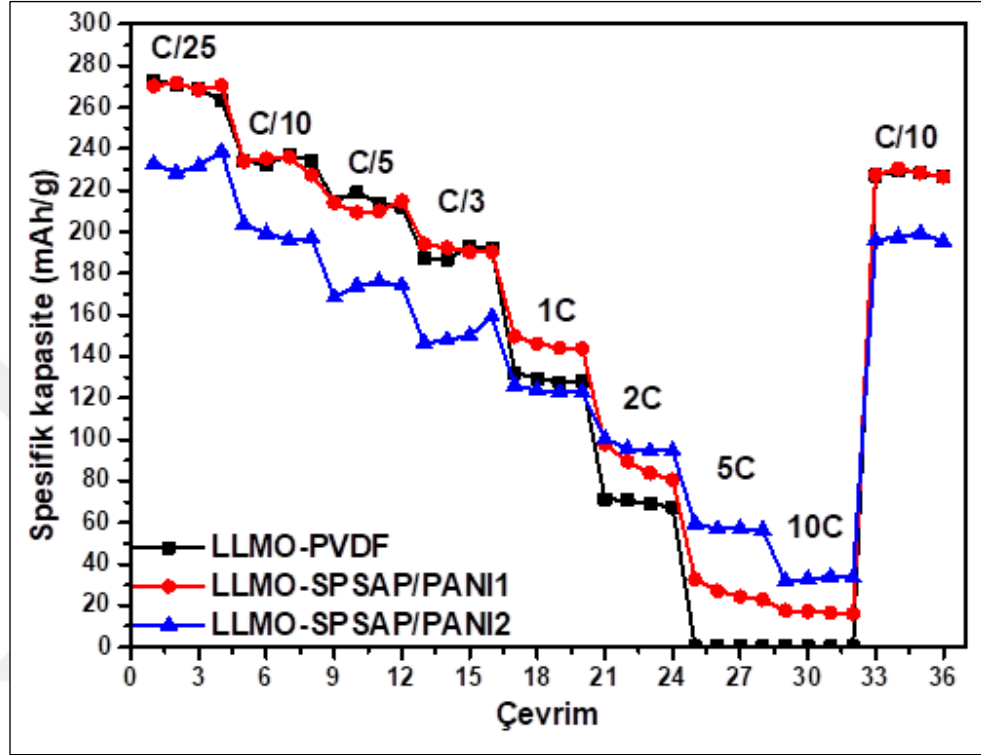
bulunmaktadır. LLMO yapılı malzemelerin ilk çevrim sırasında yükseltgenme sırasında oluşan başlangıç kapasite kaybı Şekil 4.31’de görülmektedir. LLMO-PVDF elektrodunun ilk çevrim sonucunda 98.6 mAh/g şarj kapasitesinde düşüş olduğu görülmektedir. LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodunda ise ilk çevrim sırasında şarj kapasitesinin yüksek olmasından dolayı 122.9 mAh/g ile daha yüksek kapasite kaybı görüldü. Ayrıca LLMO-APSAP/PANİ2 elektrodu 78.12 mAh/g ile APSAP/PANİ1’e göre daha düşük başlangıç elektriksel yük verim kaybı gösterdi.



Şekil 4.31: LLMO-PVDF, LLMO-APSAP/PANİ1 ve LLMO-APSAP/PANİ2 elektrotlarının başlangıç yük verim karşılaştırması.

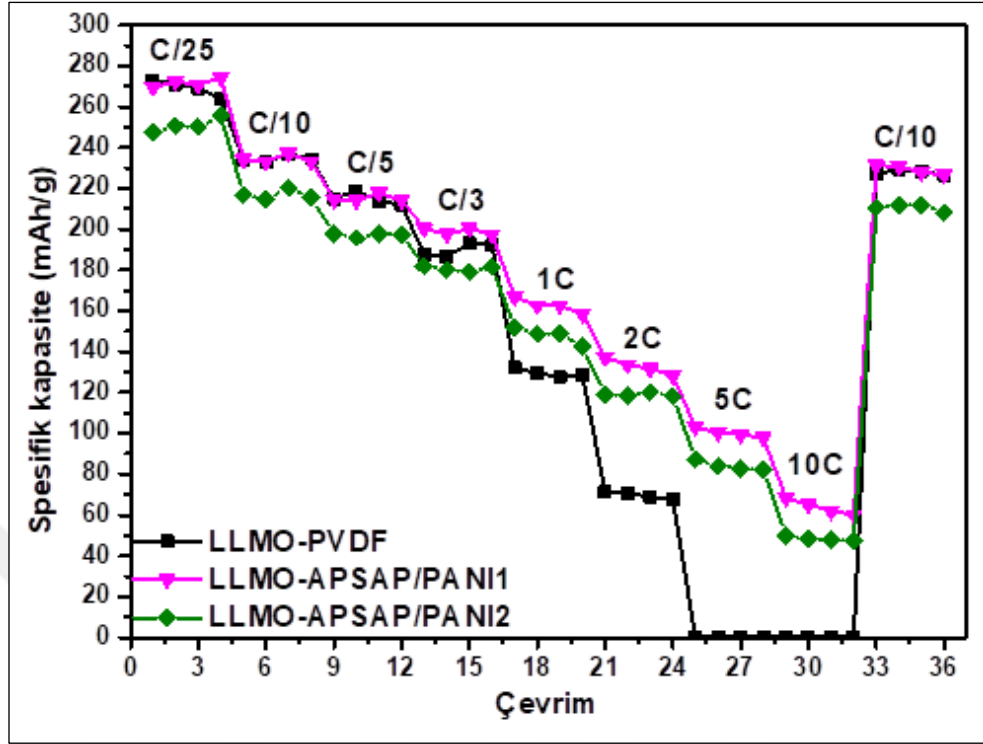
SPSAP/PANİ1, SPSAP/PANİ2 ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan LLMO aktif malzemesine sahip elektrotların farklı hızlarda yapılan çevrim testleri Şekil 4.32’de bulunmaktadır. Şarj/deşarj hızı yükseldikçe SPSAP/PANİ2 bağlayıcısı ile hazırlanan LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrodunun gösterdiği kapasitenin diğer elektrotlara oranla daha az azaldığı görülmektedir. SPSAP/PANİ polimerlerinin iletken yapısının hızlı şarj sırasında gösterdiği olumlu etkiler şekilde görülmektedir. Bağlayıcıların oda koşullarında veya biraz

üzerinde gösterdikleri iletkenlik farkı hızlı şarj sırasında batarya performanslarına da yansıdığı görülmektedir.



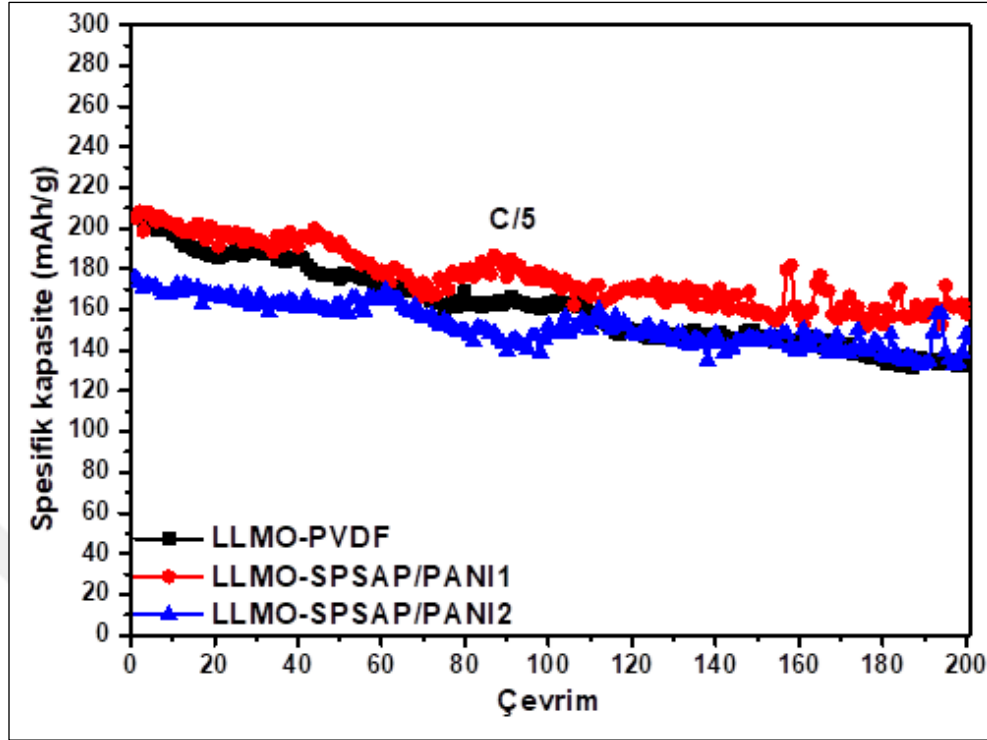
Şekil 4.32: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PANi1 ve LLMO-SPSAP/PANi2 elektrotlarının farklı şarj/deşarj hızlarında kapasitelerinin karşılaştırması.

APSAP/PANi1, APSAP/PANi2 ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan LLMO aktif malzemesine sahip elektrotların farklı hızlarda yapılan çevrim testleri Şekil 4.33'te bulunmaktadır. Şarj/deşarj hızı yükseldikçe APSAP/PANi2 bağlayıcısı ile hazırlanan LLMO-APSAP/PANi2 elektrodunun gösterdiği kapasitenin diğer elektrotlara oranla daha az azaldığı görülmektedir. APSAP/PANi polimerlerinin iletken yapısının hızlı şarj sırasında gösterdiği olumlu etkiler şekilde görülmektedir. Bağlayıcıların oda koşullarında veya biraz üzerinde gösterdikleri iletkenlik farkı hızlı şarj sırasında batarya performanslarına da yansıdığı görülmektedir.



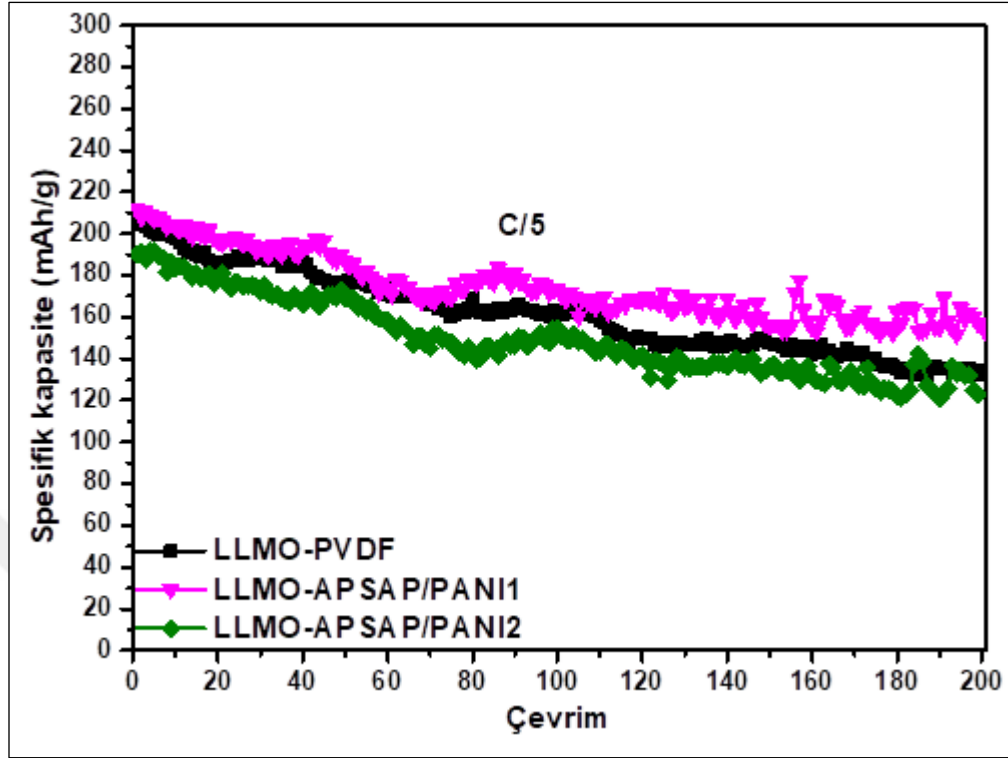
Şekil 4.33: LLMO-PVDF, LLMO-APSAP/PANi1 ve LLMO-APSAP/PANi2 elektrotlarının farklı şarj/deşarj hızlarında kapasitelerinin karşılaştırması.

Şekil 4.34'te SPSAP/PANi1, SPSAP/PANi2 ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan LLMO aktif malzemesine sahip elektrotların uzun çevrimlerde şarj/deşarj sonucunda elde edilendeşarj kapasiteleri verilmiştir. Elektrotlar C/5 hızda 200 çevrim boyunca test edilmiştir. En iyi sonucu %84.17 kapasite kararlılığı ile LLMO-SPSAP/PANi2 elektrodunun verdiği gözlemlendi. Ancak SPSAP/PANi2 elektrodunun C/5 hızında 176 mAh/g başlangıç kapasitesi ile başlaması ve 200 çevrim sonunda 148.19 mAh/g kapasite sonucu vermesinden dolayı LLMO-SPSAP/PANi1 elektrodunun daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. LLMO-SPSAP/PANi1 elektrodu %77.06 kapasite kararlılığı gösterdi. 205 mAh/gdeşarj kapasitesi ile çevrim testine başlayan LLMO-SPSAP/PANi1 elektrodu 200 çevrim sonunda 158.19 mAh/g kapasiteye sahip olduğu görülmüştür. Ticari olarak kullanılan PVDF bağlayıcısı ile LLMO aktif malzemesi ise en kötü sonucu vererek aynı koşullar altında kapasitesinin %35'ini kaybettiği görüldü.



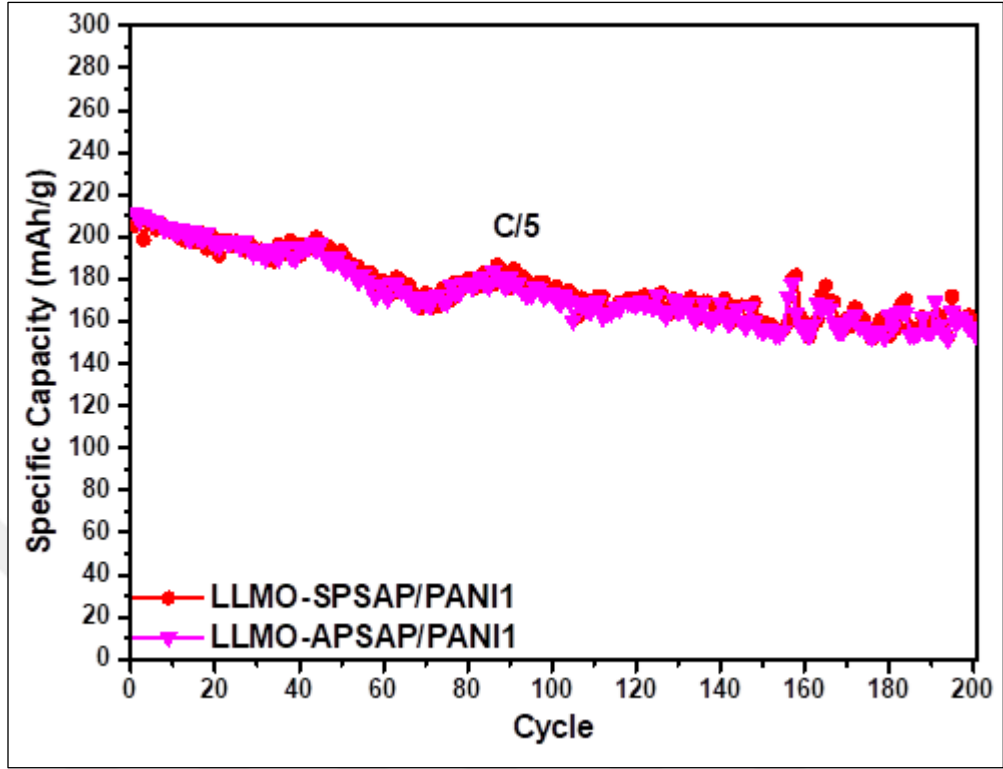
Şekil 4.34: LLMO-PVDF, LLMO-SPSAP/PANi1 ve LLMO-SPSAP/PANi2 elektrotlarının C/5 hızında 200 çevrim boyunca gösterdikleri kapasitelerin karşılaştırılması.

Şekil 4.35'te APSAP/PANi1, APSAP/PANi2 ve PVDF bağlayıcıları ile hazırlanan LLMO aktif malzemesine sahip elektrotların uzun çevrimlerde şarj/deşarj sonucunda elde edilendeşarj kapasiteleri bulunmaktadır. Elektrotlar C/5 hızda 200 çevrim boyunca test edilmiştir. En iyi sonucu %73,42 kapasite kararlılığı ile LLMO-APSAP/PANi1 elektrodunun verdiği gözlemlendi. 211 mAh/gdeşarj kapasitesi ile çevrim testine başlayan LLMO-APSAP/PANi1 elektrodu 200 çevrim sonunda 155 mAh/g kapasite sahip olduğu test edilmiştir. LLMO-APSAP/PANi2 elektrodunun %64,58 kapasite kararlılığı gösterdi. APSAP/PANi2 elektrodunun C/5 hızında 190 mAh/g başlangıç kapasitesi ile başlasa da 200 çevrim sonunda 122 mAh/g kapasite sonucu vermesinden dolayı LLMO-APSAP/PANi1 elektrodunun daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ticari olarak kullanılan PVDF bağlayıcısı ile LLMO aktif malzemesi ile en kötü sonucu vererek kapasitesinin %35'ini kaybettiği görüldü.



Şekil 4.35: LLMO-PVDF, LLMO-APSAP/PANi1 ve LLMO-APSAP/PANi2 elektrotlarının C/5 hızında 200 çevrim boyunca gösterdikleri kapasitelerin karşılaştırılması.

PSAP/PANi kompozit malzemelerin bağlayıcı olarak kullanılmasından elde edilen sonuçlardan en iyi uzun çevrim kapasitesi gösteren iki elektrotun verileri Şekil 4.36'da karşılaştırılmıştır. LLMO-SPSAP/PANi1 ve LLMO-APSAP/PANi1 elektrotlarının polimer başlatıcısından bağımsız bir şekilde aynı çevrim sayılarında kapasite kaybettiği ve uyum içinde neredeyse aynı sonuçları verdiği görülmüştür. Bu grafikten yola çıkılarak polimerizasyonu başlatan amonyum persülfatın veya sodyum persülfatın elektrot üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığını söylemek mümkündür.

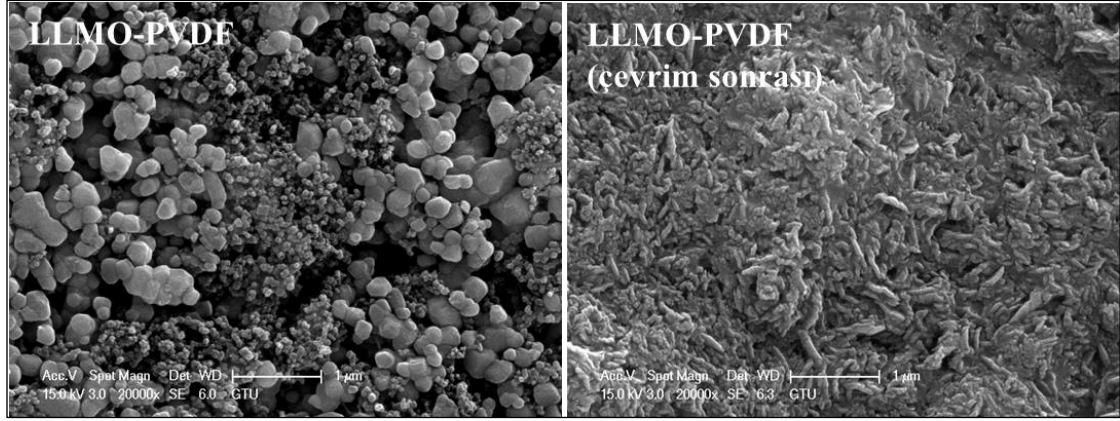


Şekil 4.36: LLMO-SPSAP/PANI1 ve LLMO-APSAP/PANI1 elektrotlarının C/5 hızında 200 çevrim boyunca gösterdikleri kapasitelerin karşılaştırılması

4.2.3. PSAP/PPy Bağlayıcıli Elektrotlarda Çevrim Sonrası Morfoloji Değişiminin İncelenmesi

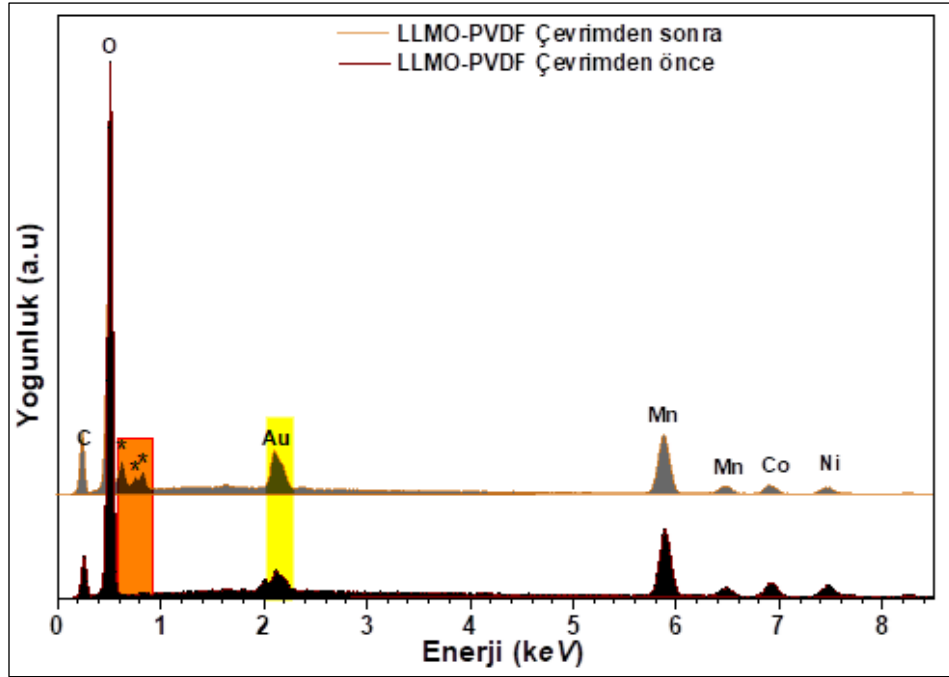
Bağlayıcıların aktif malzemeye etkisi çevrim öncesi ve çevrim sonrası alınan taramalı elektron mikroskobu-EDX ve toz X ışını difraksiyon (XRPD) ölçümleri ile bağlayıcıların LLMO aktif malzemesinin morfolojik yapısı üzerine etkisi incelendi.

Sentezlenen bağlayıcılar ile karşılaştırmak için hazırlanan LLMO-PVDF elektrotlarının SEM görüntüsü Şekil 4.37’de verilmiştir. Çevrim öncesi LLMO-PVDF elektrodunun sahip olduğu kristal yapılı LLMO malzemesi 200 çevrim sonrasında yapısal olarak dönüşerek parçalı ve üzeri kaplanmış bir yapıya dönüştüğü görülmektedir.



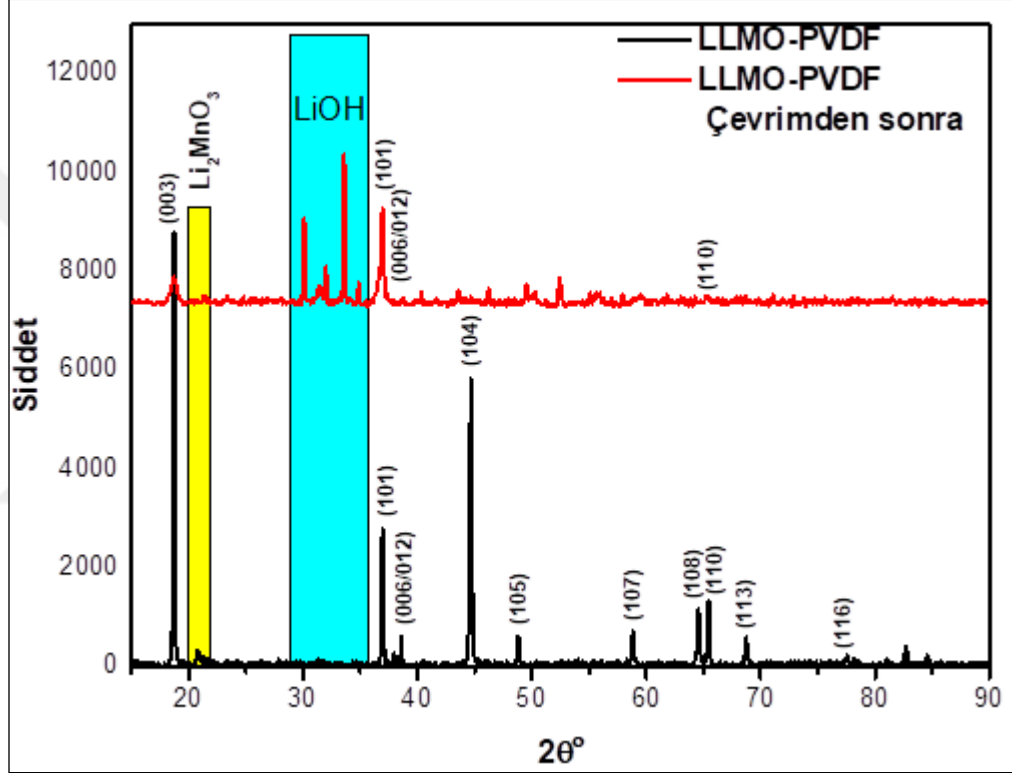
Şekil 4.37: PVDF bağlayıcısı ile hazırlanmış a) çevrimsiz LLMO elektrot b) 200 çevrim sonraki LLMO elektrot SEM görüntüsü.

Şekil 4.38’de gösterilen LLMO-PVDF elektrotlarının çevrim öncesi ve sonrası EDX analizlerinden 200 çevrim sonunda şekilde yıldız ile gösterilen Mn, Ni, Co piklerinin analiz sırasında LLMO malzemesinin dış kabuğunun iyonizasyonu sebebi ile L kabuğundan da ışıma olmasından kaynaklanmaktadır. Oksijen miktarındaki artış ve geçiş metallerindeki azalmadan yola çıkılarak çevrim sırasında elektrot üzerindeki aktif katot malzemesinin azaldığı ve yan ürünlere dönüştüğünü söylemek mümkündür.



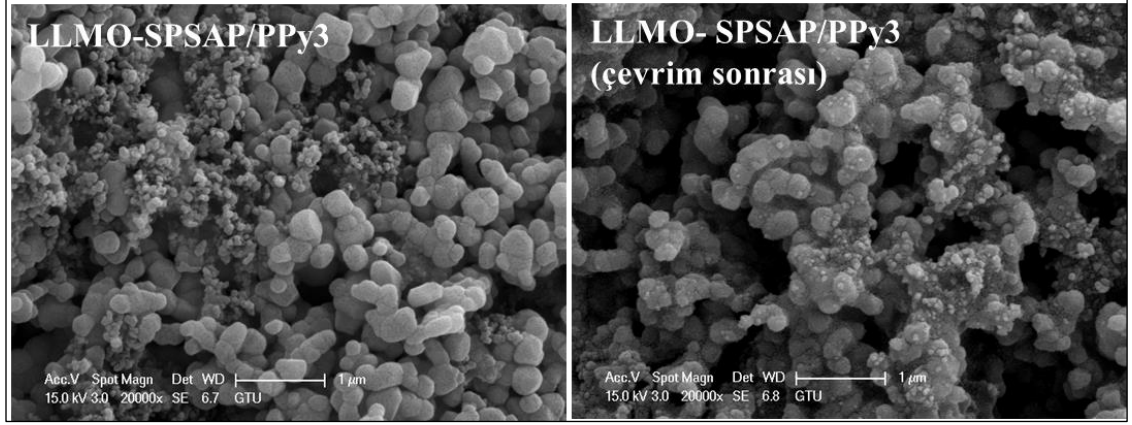
Şekil 4.38: LLMO-PVDF elektrodunun çevrimden önce ve çevrimden sonraki EDX analizi.

Elektrotların pil içindeki şarj/deşarj sonunda yan ürünler oluşarak bozunduğu XRD analizlerinde de gözlenmektedir (Şekil 4.39). Çevrim sonrası LLMO-PVDF elektrodundan elde edilen sonuçlarda pik şiddetleri karşılaştırıldığında yüksek miktarda LiOH oluştuğu ve LLMO piklerinde bulunan birçok bölgenin kaybolduğu yani kristal yapının değişerek katmanlı yapının bozunduğu açıkça görülmektedir.



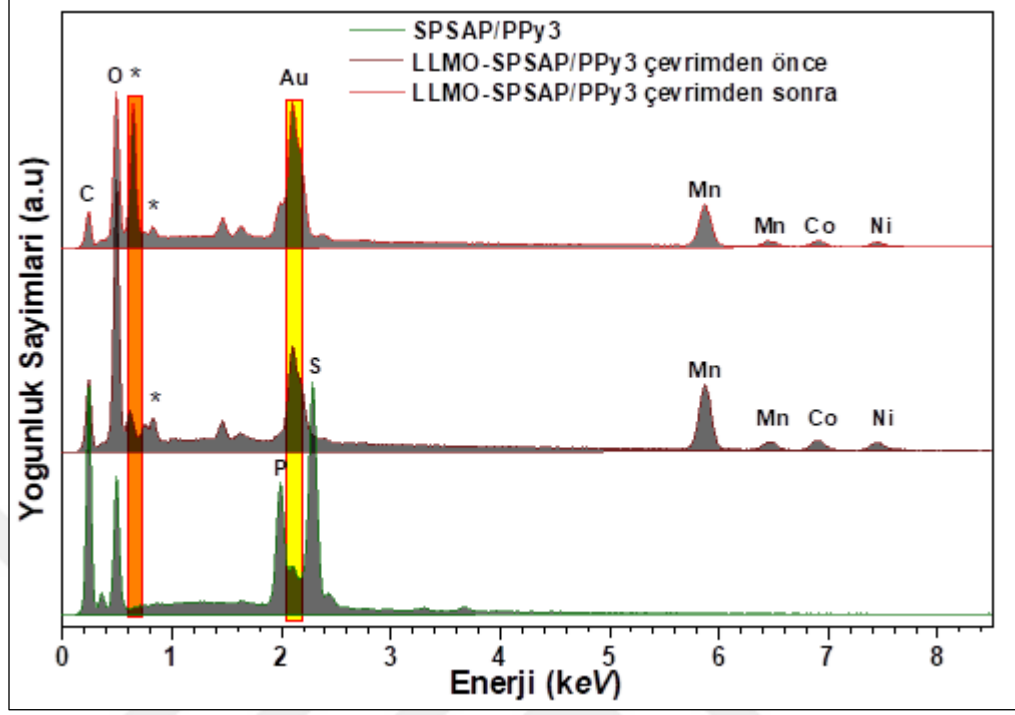
Şekil 4.39: LLMO-PVDF elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.

LLMO-SPSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.40'ta verildi. LLMO kristallerinin yapısının 200 çevrim sonunda, çevrim testine göre değişme olmadan kaldığı görüldü. Ek olarak SPSAP/PPy3 bağlayıcısı çevrim sırasında kristallerin üzerine bölgesel film tabakası oluşturduğu SEM görüntülerinde görülmektedir.



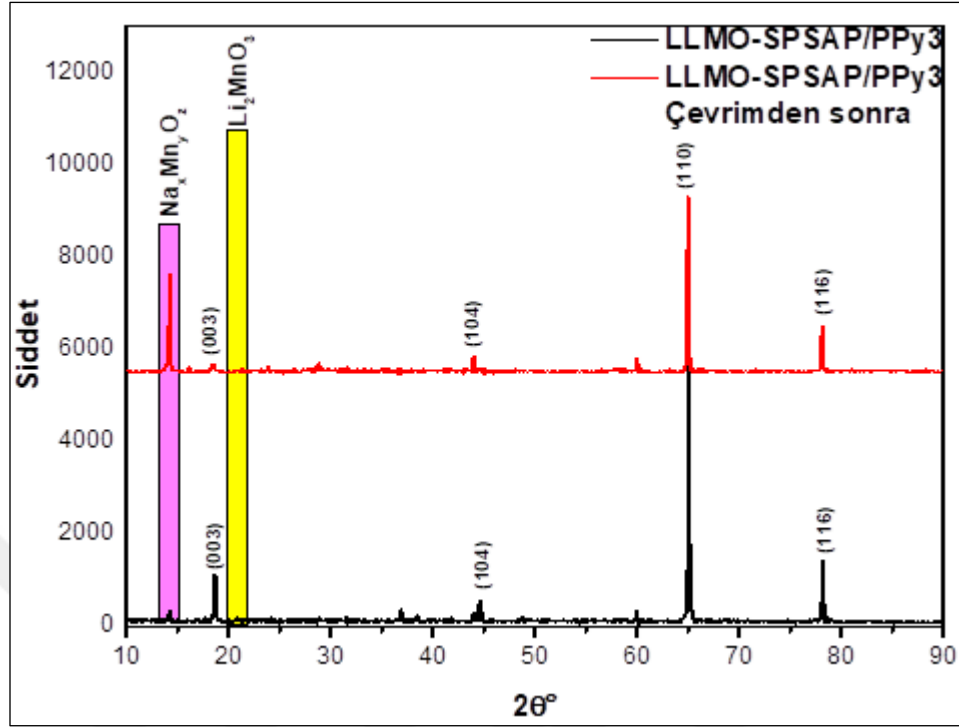
Şekil 4.40: SPSAP/PPy-3 bağlayıcısı ile hazırlanmış çevrim öncesi LLMO ve 200 çevrim sonrası LLMO elektrot SEM görüntüsü.

Şekil 4.41’de SPSAP/PPy3 ve LLMO-SPSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası EDX analizi sonuçları bulunmaktadır. SPSAP/PPy3 polimerinin EDX analiz sonuçlarında sülfat anyonunda bulunan kükürt (S) ve fosfor atomlarına ait karakteristik pikler 2-2.4 keV arasında görülmektedir. Ancak SPSAP/PPy3 kompozitinin bağlayıcı olarak kullanıldığı elektrot içerisindeki payı %10 olduğundan Mn, Ni, Co pikleri daha net bir şekilde görülmekte ve altın kaplamadan kaynaklı elde edilen Au pikleri fosfor ve kükürt elementlerinin göstermiş olduğu pikleri baskılayarak tek bir pik olarak verdiği görüldü. Geçiş metallerinin piklerinin çevrim sonrasında çevrim öncesine göre azaldığı görülmektedir. Ancak şekilde turuncu ile gösterilen alanda bulunan L kabuğu ışımasından kaynaklı Mn pikinin keskin bir şekilde arttığı görüldü. Bu Mn artışı çevrim sırasında LLMO kristalinin geçiş metallerinin difüzyonu sonucunda Mn konsantrasyonundaki artıştan kaynaklandığını düşündürmektedir.



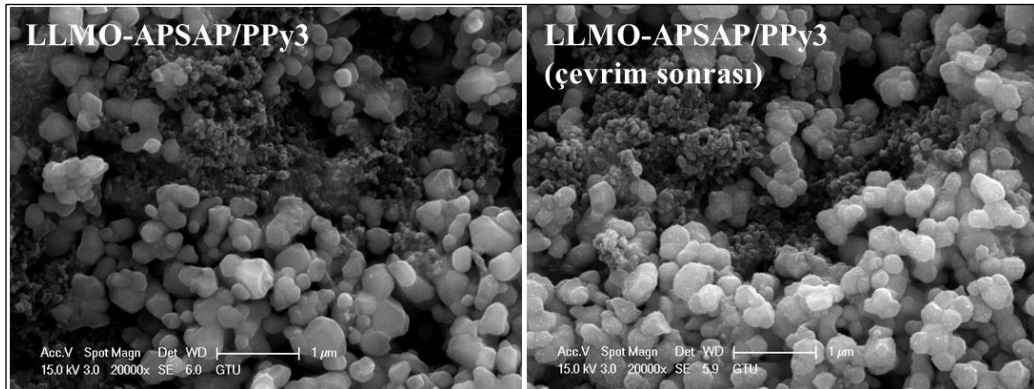
Şekil 4.41: LLMO-SPSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve SPSAP/PPy3 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.

Şekil 4.42’de SPSAP/PPy3 bağlayıcısı ile hazırlanmış olan elektrotların Rietveld analizi ile karakterize edilen XRD sonuçları verilmiştir. Elektrotlardan elde edilen pikler ile Rietveld analizinden elde edilen LLMO piklerinin uyuşmadığı görülmektedir. Ek olarak $2\theta=14.5^\circ$ de görülen piklerin literatürden yola çıkılarak $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ olduğu düşünülmektedir [147], [148]. $\text{Na}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ fazının elektrot hazırlama sırasında suda çözünen SPSAP/PPy3 malzemesi içerisinde sodyum persülfatta bulunan Na^+ iyonlarının polimerizasyon sırasında PSAP polimerinin asidik ucu ile iyonik etkileşimi sonucu oluşan $-\text{PhSO}_3\text{Na}$ fonksiyonel gruplarının LLMO yapısı ile etkileşime geçmesinden ve katmanlı yapıyı değiştirerek farklı bir yapıya dönüştürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu yapının analizi farklı bir araştırma konusu olduğundan bu tez kapsamında bu konuda daha ileri çalışma yapılmadı.



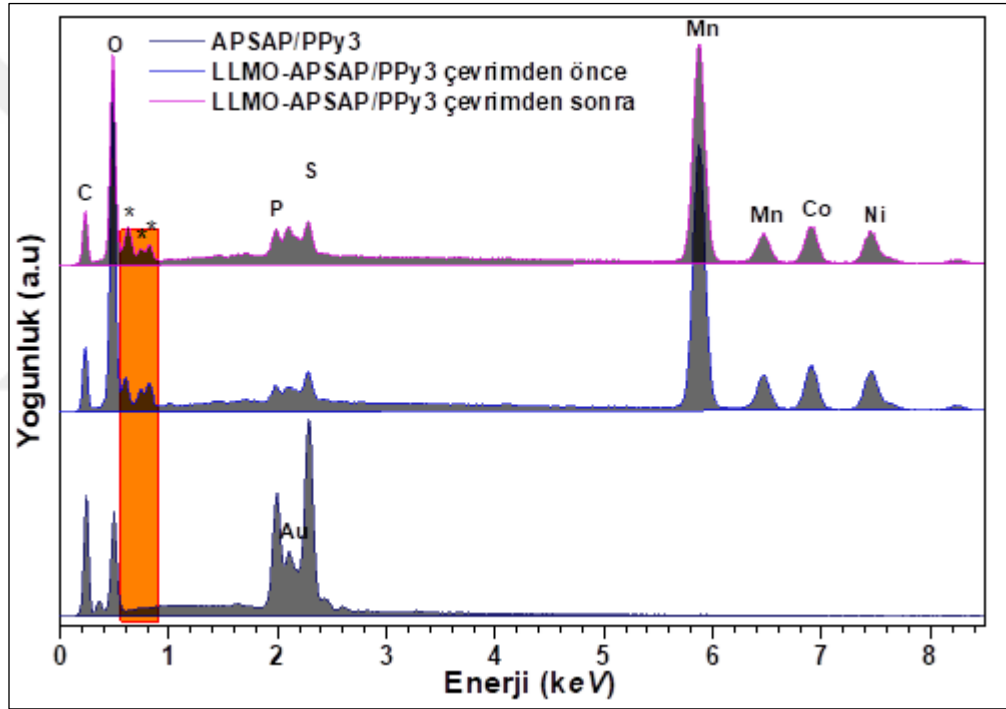
Şekil 4.42: LLMO-SPSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.

Amonyum persülfat varlığında hazırlanan APSAP/PPy3 polimerinin bağlayıcı olarak kullanılması ile elde edilen LLMO-APSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.43'te verilmiştir. SPSAP/PPy3 bağlayıcısına göre APSAP/PPy3 bağlayıcısı çevrim sonrasında LLMO kristalleri üzerinde daha az kaplama yaptığı ancak kristallerin yapısında morfolojik olarak bir bozunma olmadığı görüldü.



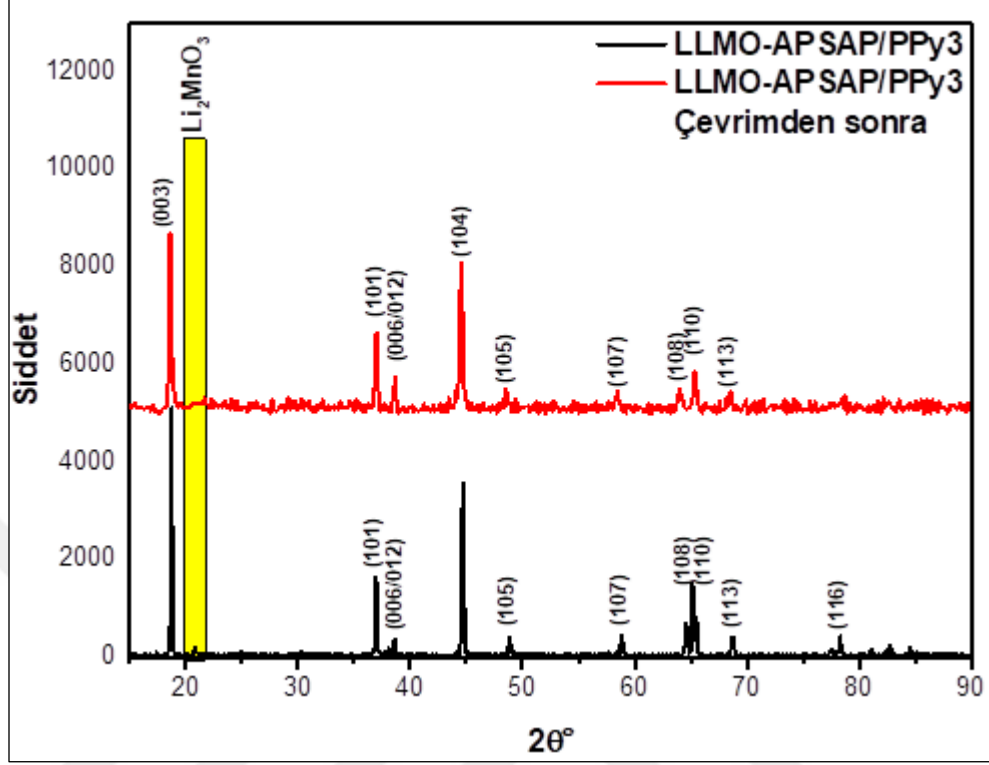
Şekil 4.43: APSAP/PPy-3 bağlayıcısı ile hazırlanmış çevrim öncesi LLMO ve 200 çevrim sonrası LLMO elektrot SEM görüntüsü.

APSAP/PPy3 polimeri ile LLMO-APSAP/PPy3 çevrim öncesi ve çevrim sonrası EDX analizleri karşılaştırıldığında sülfat anyonuna ait S pikleri ve fosfor atomlarına ait karakteristik pikler 2-2.4 keV arasında görülmektedir (Şekil 4.44). SPSAP/PPy3 içeren LLMO ile karşılaştırıldığında LLMO-APSAP/PPy3 elektrodunun fosfor ve kükürt piklerinin net bir şekilde görülmesinin sebebi yakın mesafeden daha dar bir alanın EDX analizinin yapılmasından kaynaklanmaktadır. LLMO-APSAP/PPy3 elektrotlarında da geçiş metallerinde net bir azalma görülmemiştir.



Şekil 4.44: LLMO-APSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve APSAP/PPy3 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.

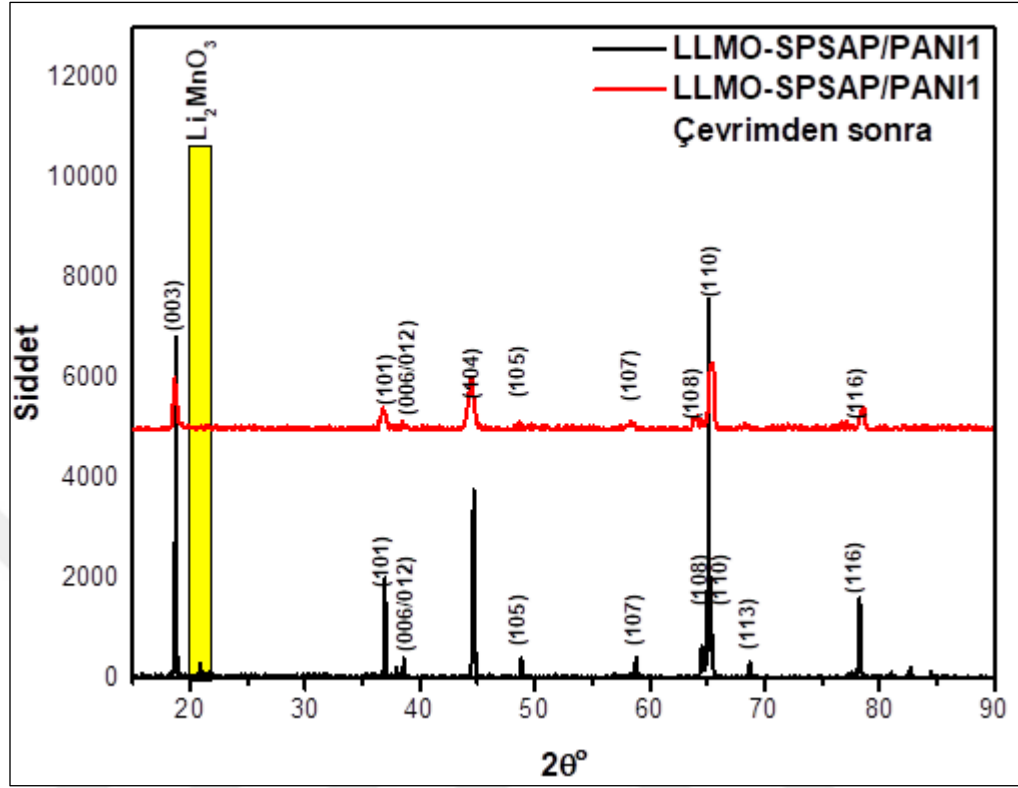
Şekil 4.45'te APSAP/PPy3 bağlayıcısı ile hazırlanmış olan elektrotların XRD sonuçları bulunmaktadır. XRD sonuçları Rietveld analizi ile karakterize edilmiştir. Elektrotlardan elde edilen pikler ile Rietveld analizinden elde edilen LLMO piklerinin uyduğu görülmektedir. LLMO-APSAP/PPy3 çevrimden sonra analiz edilen elektrodun $2\theta = 21^\circ$ de bulunan monoklinik Li_2MnO_3 fazının neredeyse kaybolduğu görülmüştür.



Şekil 4.45: LLMO-APSAP/PPy3 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.

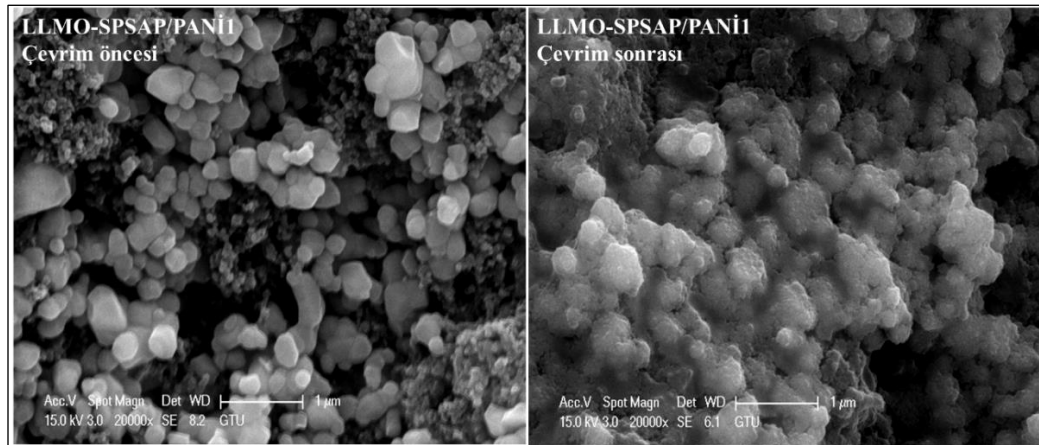
4.2.4. PSAP/PANi Bağlayıcılı Elektrotlarda Çevrim Sonrası Morfoloji Değişiminin İncelenmesi

Şekil 4.46'da SPSAP/PANi1 bağlayıcısı ile hazırlanmış olan elektrotların Rietveld analizi ile karakterize edilen XRD sonuçları verilmiştir. Elektrotlardan elde edilen pikler ile Rietveld analizinden elde edilen LLMO piklerinin uyduğu görülmektedir. 200 Çevrim sonrasında SPSAP/PANi1 bağlayıcısı ile hazırlanan LLMO elektrodunun XRD analizinde çevrim öncesine göre elektrodun gösterdiği piklerin şiddetinin azaldığı ve $2\theta=21^\circ$ 'de bulunan monoklinik faza ait olan pikin tamamen kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca $2\theta=64^\circ$ 'de beklenen katmanlı yapıya ait (108) pik SPSAP/PANi1 ile çamur hazırlama işlemi sırasında kompozit malzeme içerisinde kalan sodyum iyonları ile etkileşime girerek katmanlı yapının ortadan kalktığı görülmektedir.



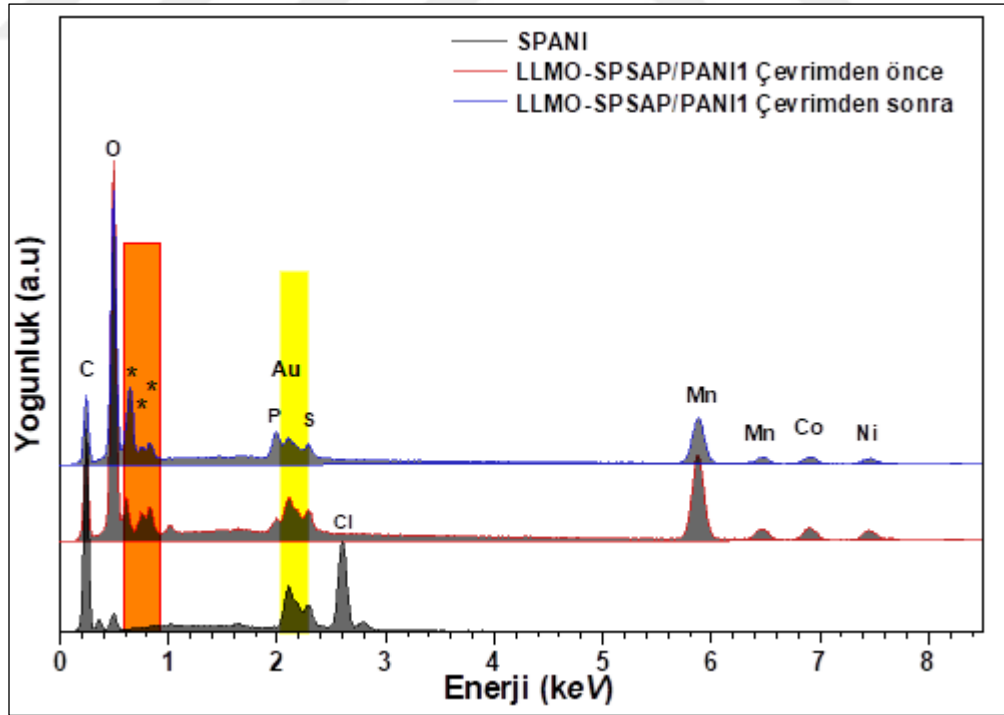
Şekil 4.46: LLMO-SPSAP/PANI1 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.

LLMO-SPSAP/PANI1 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.47’de verilmiştir. SPSAP/PANI1 bağlayıcısı çevrim sonrasında aktif katot tabakası kristallerinin üzerinde film oluşturduğu görüldü.



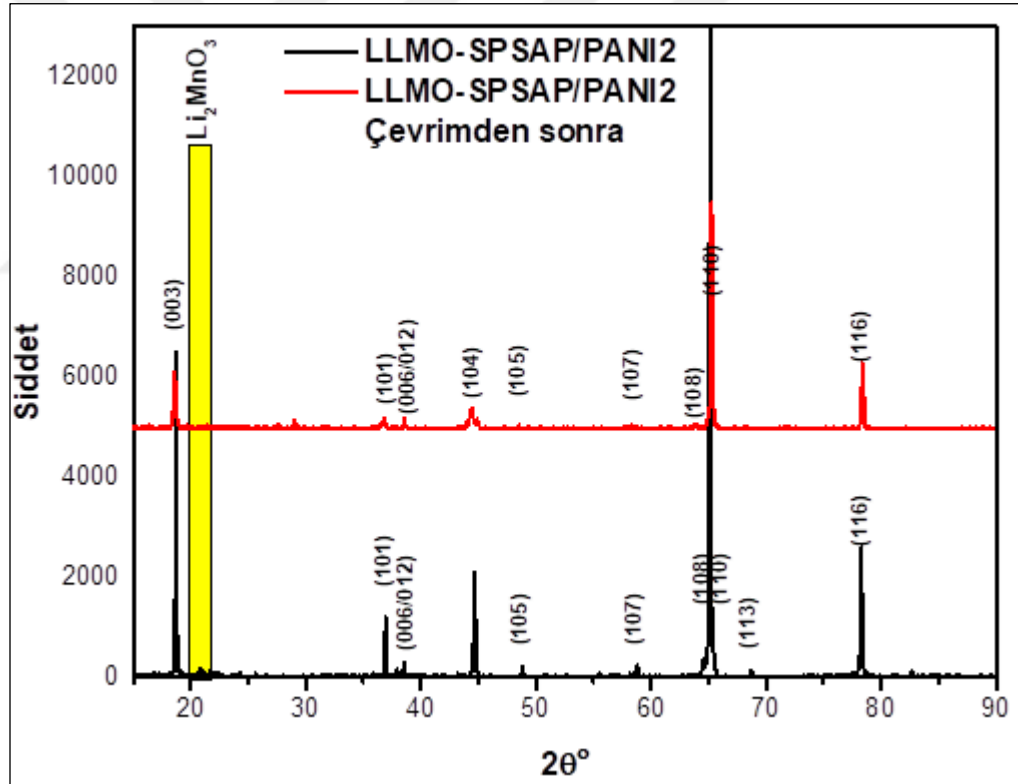
Şekil 4.47: LLMO-SPSAP/PANI1 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntülerinin karşılaştırması.

Sentezlenen SPANİ ile LLMO-SPSAP/PANİ1 elektrodu EDX analizinde karşılaştırıldığında 2-3 keV enerji aralığında PANİ'nin emeraldin formunda yük dengeleyici karşıt iyonlara ait pikler Şekil 4.48'de görülmektedir. Sodyum persülfat varlığında polimerleştirilerek elde edilen SPANİ sentezi sırasında kullanılan HCl'den gelen klor iyonu EDX analizinde 2.6 keV enerji düzeyinde görülmektedir. SPSAP/PANİ1 bağlayıcısında bulunan karşıt iyon olan sülfat anyonunda bulunan S ve polimerin yapısında bulunan P atomlarına ait karakteristik pikler 2-2.4 keV enerji aralığında görülmektedir. LLMO-SPSAP/PANİ1 elektrodunda ayrıca Mn, Ni, Co ve O pikleri net bir şekilde görülmektedir. 200 çevrim sonunda geçiş metallerine ait olan piklerin azaldığı ancak Mn elementine ait olan yıldız ile gösterilmiş olan 0.6 keV bölgesindeki Mn pikinin arttığı görülmektedir. EDX ve diğer analizlerden elde edilen sonuçlar ışığında LLMO kristallerinin jahn-Teller bozunması ile spinel yapıların oluştuğu ve bu sebeple Ni ve Co elementlerinden kayıp yaşadığı söylenebilir.



Şekil 4.48: LLMO-SPSAP/PANİ1 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve SPSAP/PANİ bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.

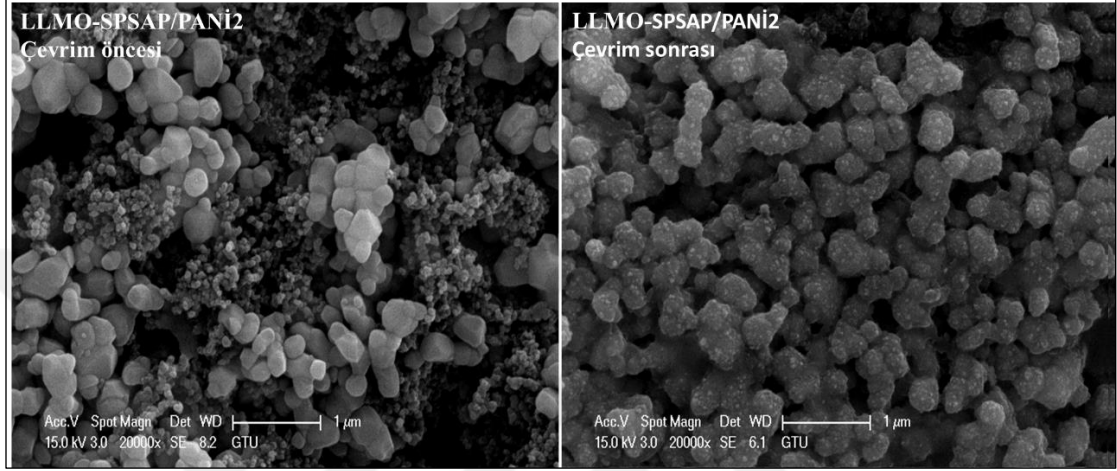
Şekil 4.49'da SPSAP/PANİ2 bağlayıcısı ile hazırlanmış olan elektrotların Rietveld analizi ile karakterize edilen XRD sonuçları verilmiştir. Elektrotlardan elde edilen pikler ile Rietveld analizinden elde edilen LLMO piklerinin uyuştugu görülmektedir. 200 Çevrim sonrasında SPSAP/PANİ2 bağlayıcısını ile hazırlanmış LLMO elektrodunun XRD analizinde çevrim öncesine göre elektrodun gösterdiği piklerin şiddetinin azaldığı ve $2\theta=21^\circ$ 'de bulunan monoklinik faza ait olan pikin tamamen kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca $2\theta=64^\circ$ 'de beklenen katmanlı yapıya ait (108) pik SPSAP/PANİ2 ile çamur hazırlama işlemi sırasında kompozit malzeme içerisinde kalan sodyum iyonları ile etkileşime girerek katmanlı yapının ortadan kalktığı görülmektedir.



Şekil 4.49: LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.

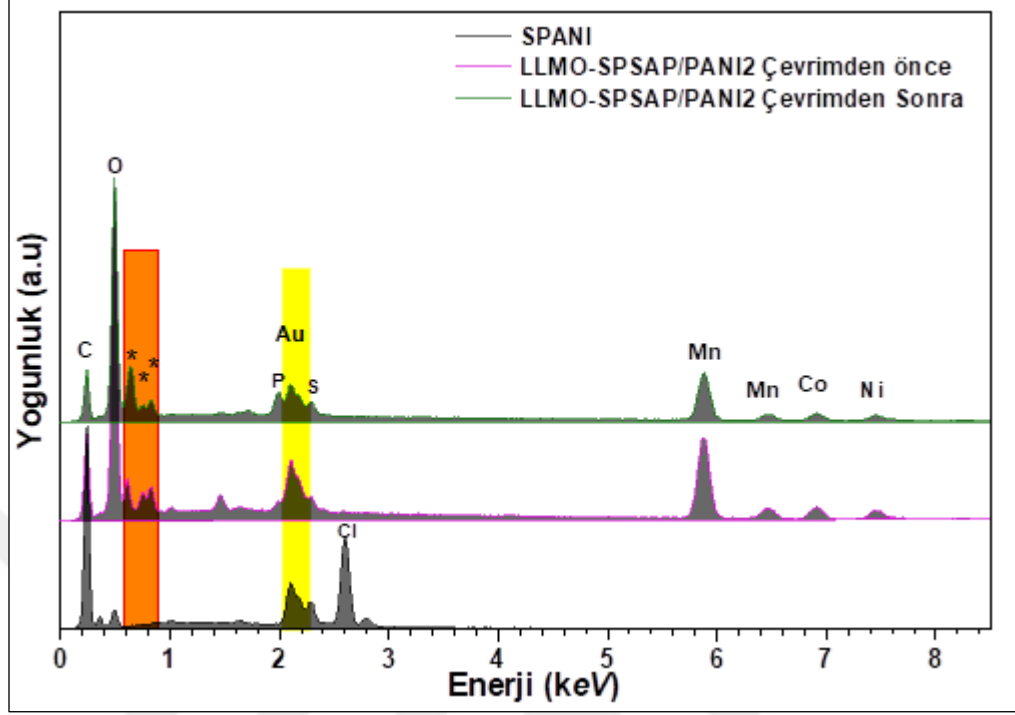
LLMO-SPSAP/PANİ2 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.50'de verilmiştir. SPSAP/PANİ2 bağlayıcısı çevrim sırasında kristaller üzerinde LLMO-SPSAP/PANİ1 elektroduna kıyasla daha az tabaka oluşturduğu görülmüştür. Bu

koruyucu tabakanın kalkan etkisini azaltarak çevrim sırasında ortaya çıkabilecek HF gibi korozyon moleküllerden daha az korunurken aynı zamanda yapıdan oksijenin çıkmasını da daha az engellediği düşünülmektedir.



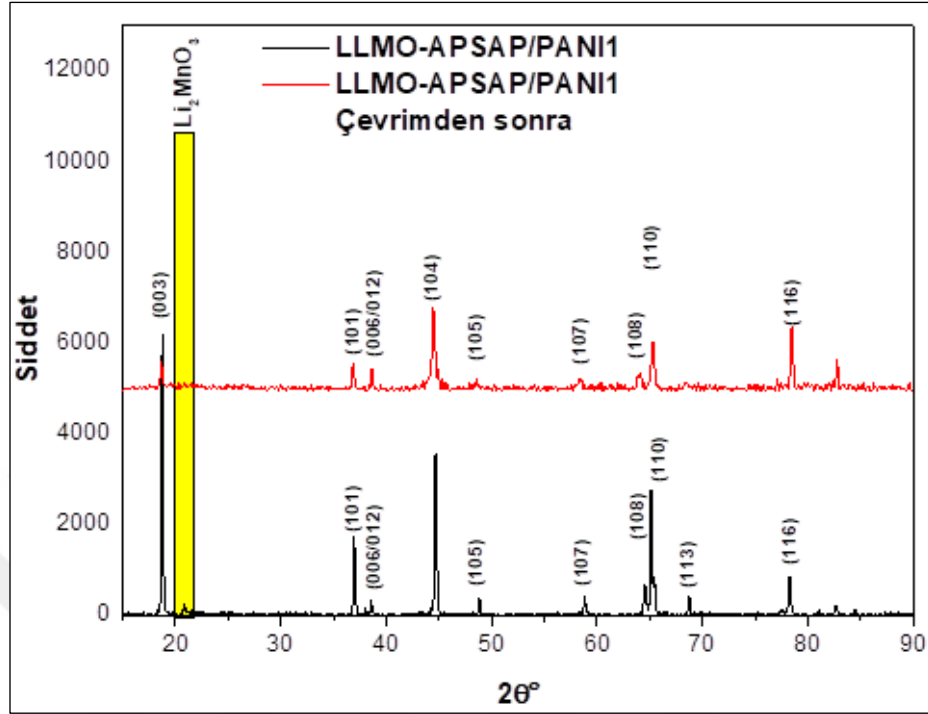
Şekil 4.50: LLMO-SPSAP/PANI2 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntülerinin karşılaştırması.

Sentezlenen SPANİ ile LLMO-SPSAP/PANI2 elektrodu EDX analizinde karşılaştırıldığında 2-3 keV enerji aralığında PANİ'nin emeraldin formunda dengeleyici karışıt iyonlara ait pikler Şekil 4.51'de görülmektedir. Sodyum persülfat varlığında polimerleştirilerek elde edilen SPANİ sentezi sırasında kullanılan HCl'den gelen klor iyonu EDX analizinde 2.6 keV enerji düzeyinde görülmektedir. SPSAP/PANI2 bağlayıcısında bulunan karışıt iyon olan sülfat anyonunda bulunan S ve polimerin yapısında bulunan P atomlarına ait karakteristik pikler 2-2.4 keV enerji aralığında görülmektedir. LLMO-SPSAP/PANI2 elektrodunda ayrıca Mn, Ni, Co ve O pikleri net bir şekilde görülmektedir. 200 çevrim sonunda geçiş metallerine ait olan piklerin azaldığı ancak Mn elementine ait olan yıldız ile gösterilmiş olan 0.6 keV bölgesindeki Mn pikinin arttığı görülmektedir. EDX ve diğer analizlerden elde edilen sonuçlar ışığında, LLMO kristallerinin Jahn-Teller bozunması ile spinel yapıların oluştuğu ve bu sebeple Ni ve Co elementlerinden kayıp yaşandığı söylenebilir.



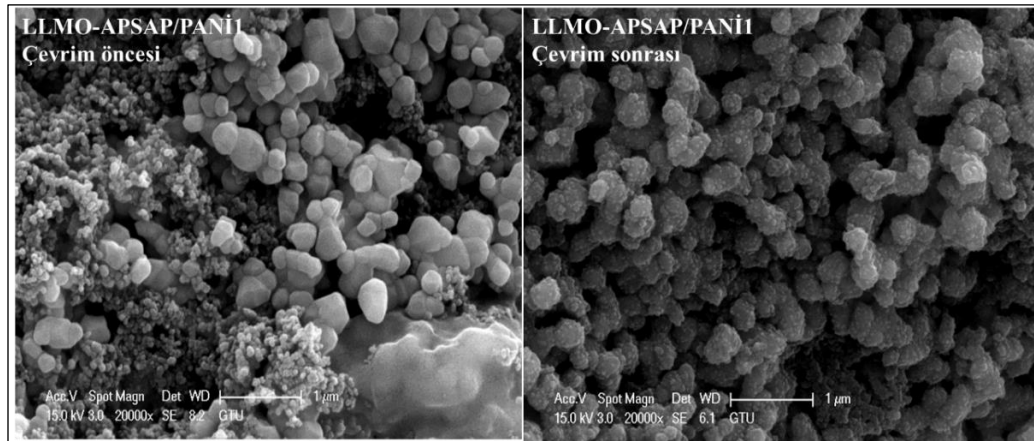
Şekil 4.51: LLMO-SPSAP/PANI2 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve SPSAP/PANI2 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.

Çevrim testinde ve birçok pil testinde birbirleri ile benzer sonuçlar içerisinde ilerleyen APSAP/PANI1, SPSAP/PANI1 ile çevrim sonrası analizlerde de benzer sonuçlar vermiştir. Şekil 4.52’de APSAP/PANI1 bağlayıcısı ile hazırlanmış olan elektrotların Rietveld analizi ile karakterize edilen XRD sonuçları verilmiştir. Elektrotlardan elde edilen pikler ile Rietveld analizinden elde edilen LLMO piklerinin uyduğu görülmektedir. 200 Çevrim sonrasında APSAP/PANI1 bağlayıcısı ile hazırlanmış LLMO elektrodunun XRD analizinde çevrim öncesine göre elektrodun gösterdiği piklerin şiddetinin azaldığı ve $2\theta = 21^\circ$ ’de bulunan monoklinik faza ait olan pikin tamamen kaybolduğu görülmüştür.



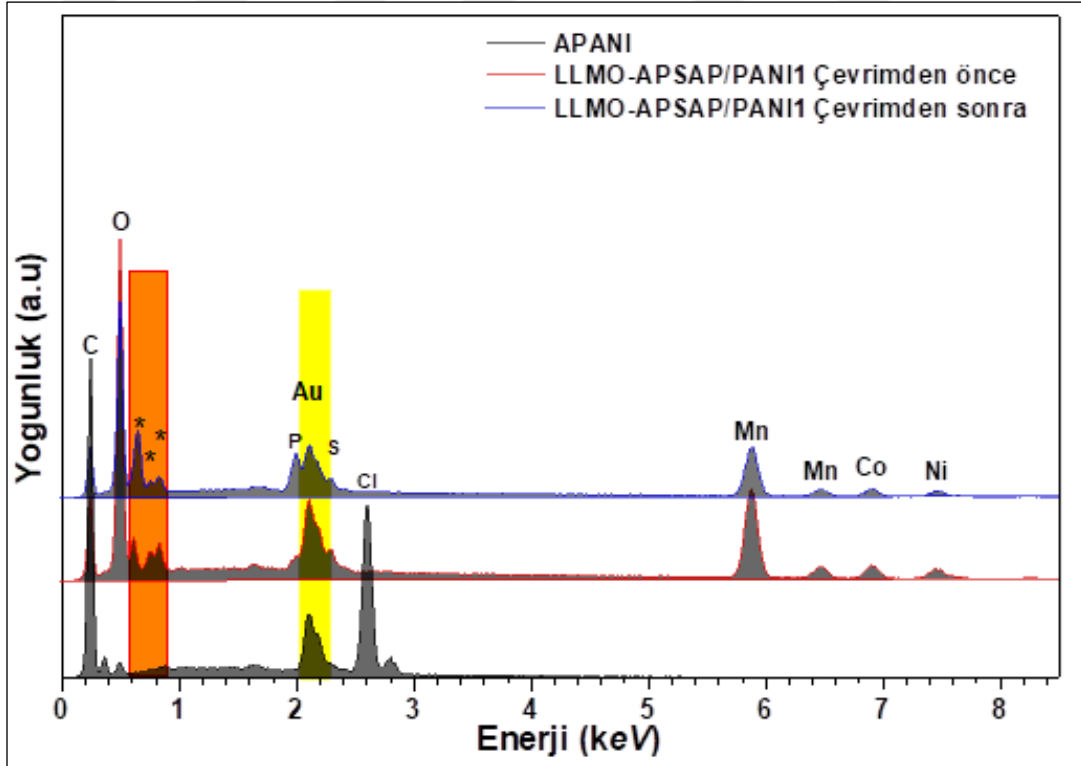
Şekil 4.52: LLMO-APSAP/PANI1 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.

Şekil 4.53'te LLMO-APSAP/PANI1'e ait SEM görüntülerinde ise LLMO-SPSAP/PANI1 elektrodundan daha bağımsız bir sonuç görülmektedir. Bağlayıcı 200 çevrim sonunda LLMO kristallerinin değişmeden kaldığı görülmektedir. Aynı zamanda çevrim öncesi SEM görüntüsünde görülen karbon siyahının çevrimden sonra kaybolduğu görülmektedir.



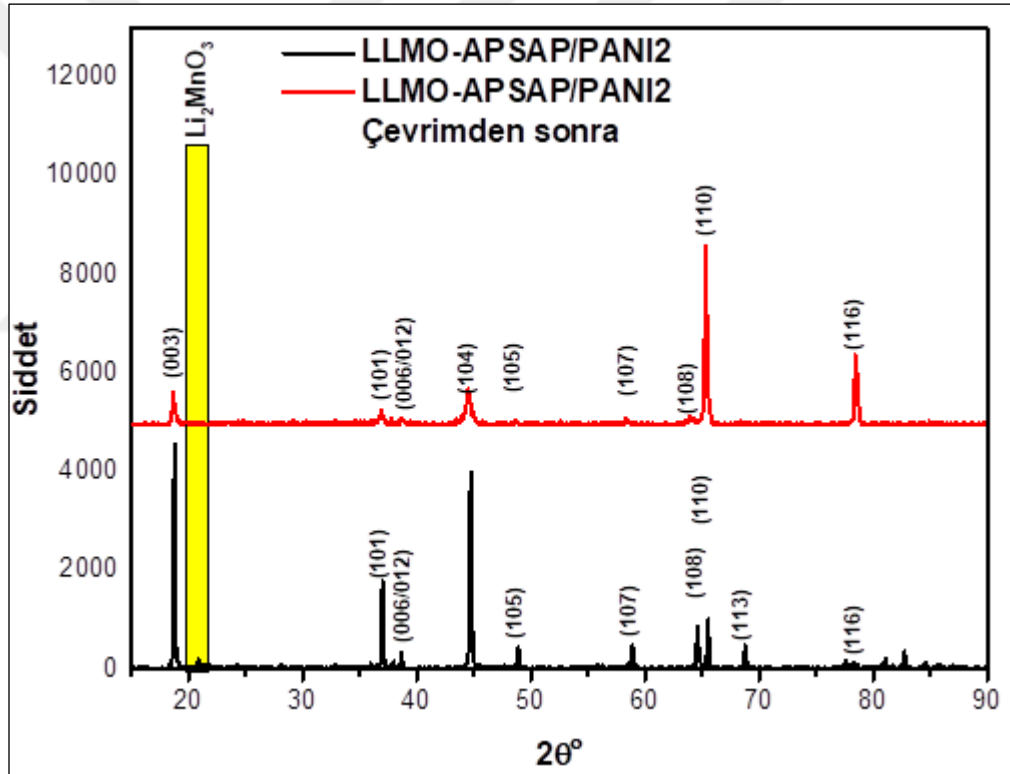
Şekil 4.53: LLMO-APSAP/PANI1 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntülerinin karşılaştırması.

Sentezlenen APANİ ile LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodu EDX analizinde karşılaştırıldığında 2-3 keV enerji aralığında PANİ'nin emeraldin formunun dengeleyici karşıt iyonuna ait pikler Şekil 4.54'te görülmektedir. Amonyum persülfat varlığında polimerleştirilerek elde edilen APANİ sentezi sırasında kullanılan HCl'den gelen klor karşıt iyonu EDX analizinde 2.6 keV enerji düzeyinde görülmektedir. APSAP/PANİ1 bağlayıcısında bulunan karşıt iyon olan sülfat anyonunda bulunan S ve polimerin yapısında bulunan P atomlarına ait karakteristik pikler 2-2.4 keV enerji aralığında görülmektedir. LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodunda ayrıca Mn, Ni, Co ve O pikleri net bir şekilde görülmektedir. 200 çevrim sonunda geçiş metallerine ait olan piklerin azaldığı ancak Mn elementine ait olan yıldız ile gösterilmiş olan 0.6 keV bölgesindeki Mn pikinin arttığı görülmektedir. EDX ve diğer analizlerden elde edilen sonuçlar ışığında, LLMO kristallerinin Jahn-Teller bozunması ile spinel yapıların oluştuğu ve bu sebeple Ni ve Co elementlerinden kayıp yaşandığı söylenebilir.



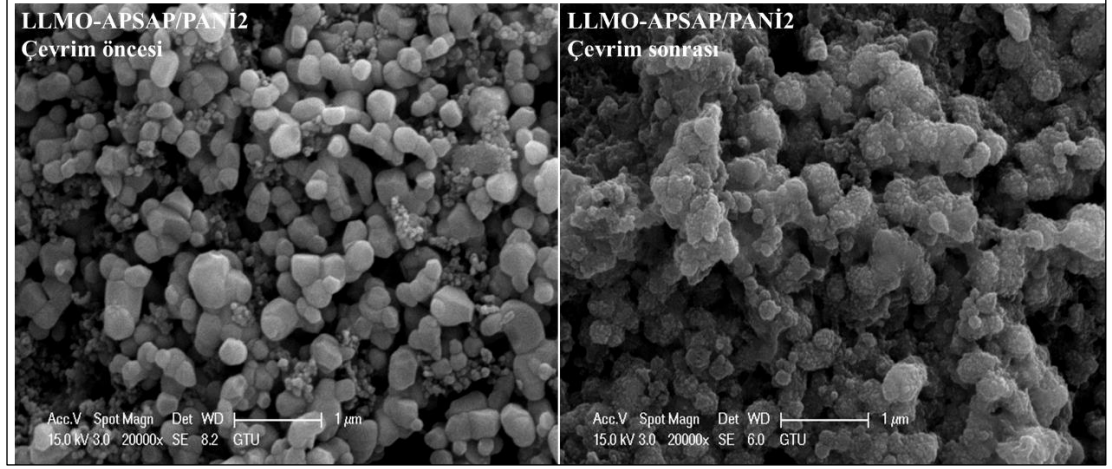
Şekil 4.54: LLMO-APSAP/PANİ1 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve APSAP/PANİ1 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.

Şekil 4.55'te APSAP/PANi2 bağlayıcısı ile hazırlanmış olan elektrotların Rietveld analizi ile karakterize edilen XRD sonuçları verilmiştir. Elektrotlardan elde edilen pikler ile Rietveld analizinden elde edilen LLMO piklerinin uyuştugu görülmektedir. 200 Çevrim sonrasında APSAP/PANi2 bağlayıcısını ile hazırlanmış LLMO elektrodunun XRD analizinde çevrim öncesine göre elektrodun gösterdiği piklerin şiddetinin azaldığı ve $2\theta=21^\circ$ 'de bulunan monoklinik faza ait olan pikin tamamen kaybolduğu görülmüştür. Ayrıca $2\theta=64^\circ$ 'de beklenen katmanlı yapıya ait (108) pikin şiddetinin çevrim sonrasında azaldığı ve bu sebeple katmanlı yapının bozulduğu görülmektedir.



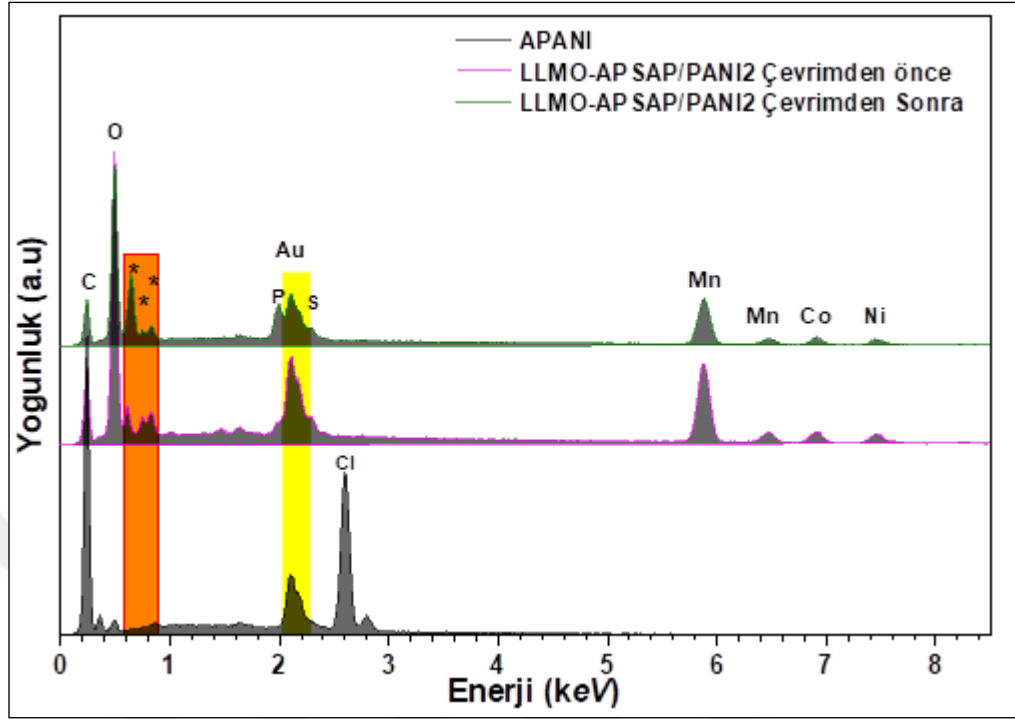
Şekil 4.55: LLMO-APSAP/PANi2 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası XRD analizi karşılaştırması.

Şekil 4.56'da LLMO-APSAP/PANi2'ye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bağlayıcının 200 çevrim sonunda LLMO kristallerini sardığı çevrim sonrası görüntülerde net bir şekilde görülmektedir. Aynı zamanda çevrim öncesi SEM görüntüsünde görülen karbon siyahının çevrimden sonra kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.56: LLMO-APSAP/PANi2 elektrodunun çevrim öncesi ve çevrim sonrası SEM görüntülerinin karşılaştırması.

Sentezlenen APANi ile LLMO-APSAP/PANi2 elektrodu EDX analizinde karşılaştırıldığında 2-3 keV enerji aralığında PANi'nin emeraldin formunun dengeleyici karşıt iyonuna ait pikler Şekil 4.57'de görülmektedir. Amonyum persülfat varlığında polimerleştirilerek elde edilen APANi sentezi sırasında kullanılan HCl'den gelen klor iyonu EDX analizinde 2.6 keV enerji düzeyinde görülmektedir. APSAP/PANi2 bağlayıcısında bulunan karşıt iyon olan sülfat anyonunda bulunan S ve polimerin yapısında bulunan P atomlarına ait karakteristik pikler 2-2.4 keV enerji aralığında görülmektedir. LLMO-APSAP/PANi2 elektrodunda ayrıca Mn, Ni, Co ve O pikleri net bir şekilde görülmektedir. 200 çevrim sonunda geçiş metallerine ait olan piklerin azaldığı ancak Mn elementine ait olan yıldız ile gösterilmiş olan 0.6 keV bölgesindeki Mn pikinin arttığı görülmektedir. EDX ve diğer analizlerden elde edilen sonuçlar ışığında LLMO kristallerinin Jahn-Teller bozunması ile spinel yapıların oluştuğu ve bu sebeple Ni ve Co elementlerinden kayıp yaşandığı söylenebilir.



Şekil 4.57: LLMO-APSAP/PANİ2 elektrodunun çevrim öncesi, çevrim sonrası ve APSAP/PANİ2 bağlayıcısının EDX analizi karşılaştırması.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

Enerjinin depolanması ve ihtiyaç halinde kullanılması amacı ile geliştirilen yüksek enerji yoğunluğuna sahip lityum iyon bataryalar 21. yüzyılın odak konusu olmuştur. Lityum iyon bataryalarda enerjinin depolanması için önemli birçok parametre olsa da en büyük etkiyi bataryaların kapasiteyi sınırlayan katot elektrotları yapmaktadır. Katmanlı yapıli lityumca zengin katot malzemeler (LLMO) ($\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$) sahip olduğu teorik kapasitesi (>250 mAh/g) ile lityum iyon bataryalarda enerji yoğunluğunu arttırmada bir numaralı aday olarak gösterilmektedir. Her ne kadar umut vaat eden bir malzeme olsa da ilk çevrim sırasında oluşan bozunma ve çevrim sırasında devam eden kristal yapı bozunmaları LLMO'nun ticarileşmesi önünde en büyük engeldir. Kristal yapının bozunmasını engellemek için anyon (Mg^{2+} , Al^{3+}) veya katyon(F^{1-}) katkılama, metal oksit kaplama (Al_2O_3 , MgO) gibi çözümler ile kapasite kararlılığı sağlanmaya çalışılsa da henüz uzun çevrim ömrüne sahip bir malzeme geliştirilememiştir.

Bağlayıcı ile kararlılığın artırılması bir diğerk teknik olarak ilgi çekmektedir. Bu tez kapsamında ilk olarak araştırma grubumuz tarafından geliştirilen yöntem ile Poli(dikloro fosfazen) (polifosfazen) polimeri yeni bir yaşayan katyonik polimerizasyon methodu ile sentezlenerek NMR spektrumu yardımıyla ön karakterizasyonu yapıldı. Daha sonra Polifosfazen fonksiyonelleştirilerek sülfonik asit uçlu Poli bis(4-oksibenzen sülfonik asit) fosfazen (PSAP) elde edildi. İletken polimerlerin sentezinde karşıt iyon dengeleyicisi olarak kullanılan PSS'in oksidatif şartlar altında kararsız yapıya sahip olması karşıt iyon dengeleyicisi olarak farklı polimerlerin kullanımını ortaya çıkarmıştır. Bu doğrultuda PSAP esaslı in-situ yükseltgenme polimerizasyon yöntemi ile polipirol ve polianilin iletken kompozit malzemeleri sentezlendi. Sentezlenen kompozit malzemeler LLMO kristallerine bağlayıcı olarak kullanıldı ve permormans özellikleri incelendi. Bağlayıcı kompozit malzemeler olan Poli bis(4-oksibenzen sülfonik asit)/Polipirol (PSAP/PPy) ve Poli bis(4-oksibenzen sülfonik asit)/polianilin (PSAP/PANi), iki farklı başlatıcı (sodyum persülfat ve amonyum persülfat) yardımı ile karşıt iyon dengeleyici polimeri(PSAP) sabit tutularak 3 farklı monomer oranında (1:0.5, 1:1, 1:1.5) sentezlendi. Sentezlenen kompozit malzemelerin kimyasal yapısı ^1H ve ^{31}P NMR ile PSAP'ın NMR ve FT-IR spektrumlarındaki

değişiklikler gözlemlenerek analiz edildi. Ek olarak malzemelerin elektronik özellikleri UV-Vis ve ESR analizleri ile incelendi. Sentez sırasında kullanılan monomerlerin oranının polimer morfolojisine olan etkisi ve özellikleri SEM ile karakterize edildi. Ayrıca in-situ polimerizasyon ile sentezlenen iletken polimer kompozitlerin iletkenlik özellikleri 4-nokta prop ile incelendi. Termal dayanıma sahip PSAP'ın sentezlenen kompozit yapıya kattığı termal kararlılık özellikleri ayrıca TGA analizi ile incelenmiştir. Bu analizlerden elde edilen en çarpıcı sonuçlar (A ve S)PSAP/PPy3 kodlu en yüksek pirol oranına sahip kompozitlerin saf olarak sentezlenen (A ve S)PPy iletken polimerinden daha yüksek iletkenlik değerine sahip olması ve çözünürlük bakımından çok iyi çözünerek film yapabilme kabiliyetinde olması olarak öne çıkmaktadır. Bir başka kompozit olan (A ve S)PSAP/PANİ kompozit malzemelerinde ise PANİ miktarının artmasının film kabiliyetini düşürdüğü görüldü. İletkenlik özelliği bakımından kompozit malzemelerin saf (A ve S)PANİ polimerine oda koşullarında hatta düşük anilin oranına sahip (A ve S)PSAP/PANİ'ler için yüksek sıcaklıklarda dahi erişemediği görüldü. LLMO malzemesine bağlayıcı olarak seçilen polimerlerde film yapma özelliği en önde tutuldu ve bu sebeple SPSAP/PPy3, APSAP/PPy3, SPSAP/PANİ1, SPSAP/PANİ2, APSAP/PANİ1 ve APSAP/PANİ2 kompozit malzemeleri bağlayıcı olarak kullanıldı.

Üretilen LLMO-SPSAP/PPy3, LLMO- APSAP/PPy3, LLMO-SPSAP/PANİ1, LLMO-SPSAP/PANİ2, LLMO-APSAP/PANİ1 ve LLMO-APSAP/PANİ2 elektrotlarından lityum metaline karşı kapatılan yarım hücrelerin elektrokimyasal empedans ölçümleri, farklı hızlarda şarj/deşarj kapasite ölçümleri ve sabit hızda(C/5) şarj/deşarj çevrim testleri yapılarak LLMO bozunmasına karşı olan etkileri gözlemlendi. 6 kompozit bağlayıcı arasında en dikkat çeken etkiyi APSAP/PPy3 kompozit bağlayıcısının gösterdiği çevrim testi sonunda görüldü. 200 çevrim sonunda %89 kapasite kararlılığı gösteren LLMO-APSAP/PPy3 elektrodu diğer elektrotlardan çok daha etkili bir bağlayıcı olduğu yapılan çalışmalar ile bulundu. Yapılan lityum iyon batarya uygulamaları tablo 5.1'de özetlendi.

Tablo 5.1: Hazırlanan elektrotların Li-iyon batarya uygulama sonuçları.

Elektrot adı	Elektrot direnci (Ω)	İlk kapasite kaybı (mAh/g)	C/5'teki ilk kapasite (mAh/g)	200 çevrim sonrası kapasite (mAh/g)	Kapasite kaybı (%)
LLMO-APSAP/PPy3	23.9	74	206.48	184.72	%10.53
LLMO-SPSAP/PPy3	59.8	102.3	210.15	153.85	%26.79
LLMO-SPSAP/PANi1	67.4	73.06	205.27	158.19	%22.93
LLMO-SPSAP/PANi2	63.4	78.18	176.06	148.18	%15.83
LLMO-APSAP/PANi1	60.4	122.9	211.55	155.33	%26.57
LLMO-APSAP/PANi2	59.1	78.12	190	122.72	%35.41
LLMO-PVDF	82.9	98.6	207.09	134.35	%35.12

Bu tezde incelenen polimerler suda çözünebilir yüksek elektriksel iletkenlik özelliği bulunan ve alev geciktirici etkisi ile daha güvenli bataryalar üretilebilmesi açısından öncü bir çalışma niteliği taşımaktadır. LLMO özelinde incelenen sentezlenmiş kompozit bağlayıcılar başka katot aktif malzemeleri (NMC, LFP, LMNO vb.) içinde kapasiteyi arttırmak ve korumak için uygulanabilir olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Mugumya H. J., Rasche L. M., Rafferty F. R., Patel A., Mallick S., Mou M., Jiang M., (2022), "Synthesis and Theoretical Modeling of Suitable Co-precipitation Conditions for Producing NMC111 Cathode Material for Lithium-Ion Batteries", *Energy & Fuels*, 36(19), 12261–12270.
- [2] Malik M., Chan K. H., Azimi G., (2022), "Review on the synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries", *Materials Today Energy*, 28, 101066.
- [3] Purwanto A., Yudha C. S., Ubaidillah U., Widiyandari H., Ogi T., & Haerudin H., (2018), "NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts", *Materials Research Express*, 5(12), 122001.
- [4] Yudha C. S., Muzayanha S. U., Widiyandari H., Iskandar F., Sutopo W., Purwanto A., (2019), "Synthesis of $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ Cathode Material and its Performance in an NCA/Graphite Full-Battery", *Energies*, 12(10), 1886.
- [5] Su C., Bu X., Xu L., Liu J., Zhang, C., (2012), "A novel LiFePO_4 /graphene/carbon composite as a performance-improved cathode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 64, 190–195.
- [6] Bi H., Huang F., Tang Y., Liu Z., Lin T., Chen J., Zhao W., (2013), "Study of LiFePO_4 cathode modified by graphene sheets for high-performance lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 88, 414–420.
- [7] Leifer N., Penki T., Nanda R., Grinblat J., Luski S., Aurbach D., Goobes G., (2020), "Linking structure to performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (Li and Mn rich NMC) cathode materials synthesized by different methods", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(16), 9098–9109.
- [8] Serrano-Sevillano J., Reynaud M., Saracibar A., Altantzis T., Bals S., Van Tendeloo G., Casas-Cabanas M., (2018), "Enhanced electrochemical performance of Li-rich cathode materials through microstructural control", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(35), 23112–23122.
- [9] Yang G., Wu W. H., Wang Y. H., Jiao Y. H., Lu L. Y., Qu H. Q., Qin X. Y., (2019), "Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of Epoxy Resin", *Journal of Hazardous Materials*, 366, 78–87.
- [10] Mathew D., Reghunadhan Nair C. P., Ninan K. N., (2000), "Phosphazene-triazine cyclomatrix network polymers: Some aspects of synthesis, thermal- and flame-retardant characteristics", *Polymer International*, 49(1), 48–56.

- [11] Liu R., Wang X., (2009), "Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin", *Polymer Degradation and Stability*, 94(4), 617–624.
- [12] Treptow S. R., (2002), "The Lead-Acid Battery: Its Voltage in Theory and in Practice", *Journal of Chemical Education*, 79(3).
- [13] Reid M. A., (1993), "Changes in impedances of Ni/Cd cells with voltage and cycle life", *Electrochimica Acta*, 38(14), 2037–2041.
- [14] Yoda S., Ishihara K., (1997), Global energy prospects in the 21st century: a battery-based society", *Journal of Power Sources*, 68(1), 3–7.
- [15] Goodenough B. J., (2012), "Evolution of Strategies for Modern Rechargeable Batteries", *Accounts of Chemical Research*, 46(5), 1053–1061.
- [16] Peled E., Menachem C., Bar-Tow D., Melman A., (1996), "Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries Chemically: Bonded Solid Electrolyte Interface and Nanochannel Formation", *Journal of The Electrochemical Society*, 143(1), L4–L7.
- [17] Wu Z.-S., Ren W., Xu L., Li F., Cheng H.-M., (2011), "Doped Graphene Sheets As Anode Materials with Superhigh Rate and Large Capacity for Lithium Ion Batteries", *ACS Nano*, 5(7), 5463–5471.
- [18] Vikram Babu B., Vijaya Babu K., Tewodros Aregai G., Seeta Devi L., Madhavi Latha B., Sushma Reddi M., Veeraiah V., (2018), "Structural and electrical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries", *Results in Physics*, 9, 284–289.
- [19] Hamzelui N., Eshetu G. G., Figgemeier E., (2021), "Customizing Active Materials and Polymeric Binders: Stern Requirements to Realize Silicon-Graphite Anode Based Lithium-Ion Batteries", *Journal of Energy Storage*, 35, 102098.
- [20] Kalhoff J., Eshetu G. G., Bresser D., Passerini S., (2015), "Safer electrolytes for lithium-ion batteries: State of the art and perspectives", *ChemSusChem*, 8(13), 2154–2175.
- [21] LIU J. wen, LI X. hai, WANG Z. xing, GUO H. jun, PENG W. jie, ZHANG Y. he, HU Q. yang., (2010), "Preparation and characterization of lithium hexafluorophosphate for lithium-ion battery electrolyte", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(2), 344–348.
- [22] Marom R., Haik O., Aurbach D., Halalay I. C., (2010), "Revisiting LiClO_4 as an Electrolyte for Rechargeable Lithium-Ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 157(8), A972.
- [23] Abouimrane A., Ding J., Davidson I. J., (2009), "Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations", *Journal of Power Sources*, 189(1), 693–696.
- [24] Swiderska-Mocek A., Kubis A., (2021), "Preparation and electrochemical properties of polymer electrolyte containing lithium difluoro(oxalato)borate or lithium bis(oxalate)borate for Li-ion polymer batteries", *Solid State Ionics*, 364, 115628.

- [25] Aurbach D., Ein-Eli Y., Markovsky B., Zaban A., Lusk S., Carmeli Y., Yamin, H., (1995), "The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries: II. Graphite Electrodes", *Journal of The Electrochemical Society*, 142(9), 2882–2890.
- [26] Deimede V., Elmasides C., (2015), "Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments", *Energy Technology*, 3(5), 453–468.
- [27] Tian C., Lin F., Doeff M. M., (2017), "Electrochemical Characteristics of Layered Transition Metal Oxide Cathode Materials for Lithium Ion Batteries: Surface, Bulk Behavior, and Thermal Properties", *Accounts of Chemical Research*, 51(1), 89–96.
- [28] Yuan L. X., Wang Z. H., Zhang W. X., Hu X. L., Chen J. T., Huang Y. H., Goodenough J. B., (2011), "Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries", *Energy and Environmental Science*. 4, 269-284.
- [29] Shahid R., Murugavel S., (2013), "Particle size dependent confinement and lattice strain effects in LiFePO₄", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(43), 18809–18814.
- [30] Xie Q., Zhu J., Wang C., Fang K., Yang W., Liu Q., Chen S., (2021), "Directional assist (0 1 0) plane growth in LiMnPO₄ prepared by solvothermal method with polyols to enhance electrochemical performance", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 36, 181–189.
- [31] Theil S., Fleischhammer M., Axmann P., Wohlfahrt-Mehrens M., (2013), "Experimental investigations on the electrochemical and thermal behaviour of LiCoPO₄-based cathode", *Journal of Power Sources*, 222, 72–78.
- [32] Zaghib K., Mauger A., Julien C. M., (2015), "Olivine-based cathode materials", *Green Energy and Technology*, 172, 25–65.
- [33] Shang T., Xiao D., Zhang Q., Wang X., Su D., Gu L., (2021), "Electron density distribution of LiMn₂O₄ cathode investigated by synchrotron powder x-ray diffraction", *Chinese Physics B*, 30(7), 078202.
- [34] Zhu J., Zeng K., Lu L., (2012), "Cycling effects on surface morphology, nanomechanical and interfacial reliability of LiMn₂O₄ cathode in thin film lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 68, 52–59.
- [35] Zhang S., Chen H., Chen J., Fang S., Ni L., Wang H., Ji X., (2022), "Atomically Interlocked Chemistry Activated by Interstitial Sites in LiMn₂O₄ Cathode", *Advanced Functional Materials*. 33, 2210731.
- [36] Santhanam R., Rambabu B., (2010), "Research progress in high voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ material", *Journal of Power Sources*, 195(17), 5442–5451.
- [37] Li S. R., Chen C. H., Dahn J. R., (2013), "Studies of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as a Positive Electrode for Li-Ion Batteries: M³⁺ Doping (M = Al, Fe, Co and Cr), Electrolyte Salts and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 160(11), A2166–A2175.

- [38] Dolotko O., Senyshyn A., Mühlbauer M. J., Nikolowski K., Ehrenberg H., (2014), "Understanding structural changes in NMC Li-ion cells by in situ neutron diffraction", *Journal of Power Sources*, 255, 197–203.
- [39] Daemi S. R., Tan C., Vamvakeros A., Heenan T. M. M., Finegan D. P., Di Michiel M., Shearing P. R., (2020), "Exploring cycling induced crystallographic change in NMC with X-ray diffraction computed tomography", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(32), 17814–17823.
- [40] Kobayashi Y., Tabuchi M., Miyashiro H., Kuriyama N., (2017), "A new design of highly reversible LiNiO₂: Defect formation in transition metal site", *Journal of Power Sources*, 364, 156–162.
- [41] Cho J., Jeong Kim Y., Kim T.-J., Park B., (2000), "Enhanced Structural Stability of o-LiMnO₂ by Sol–Gel Coating of Al₂O₃", *Chemistry of Materials*, 13(1), 18–20.
- [42] Jung R., Metzger M., Maglia F., Stinner C., Gasteiger A. H., (2017), "Chemical versus Electrochemical Electrolyte Oxidation on NMC111, NMC622, NMC811, LNMO, and Conductive Carbon", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(19), 4820–4825.
- [43] Wang T., Ren K., Xiao W., Dong W., Qiao H., Duan A., Wang H., (2020), "Tuning the Li/Ni Disorder of the NMC811 Cathode by Thermally Driven Competition between Lattice Ordering and Structure Decomposition", *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(10), 5600–5607.
- [44] Li J., Cameron A. R., Li H., Glazier S., Xiong D., Chatzidakis M., Dahn J. R., (2017), "Comparison of Single Crystal and Polycrystalline LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ Positive Electrode Materials for High Voltage Li-Ion Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7), A1534–A1544.
- [45] Ren D., Shen Y., Yang Y., Shen L., Levin D. A. B., Yu Y., Abruña D. H., (2017), "Systematic Optimization of Battery Materials: Key Parameter Optimization for the Scalable Synthesis of Uniform, High-Energy, and High Stability LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(41), 35811–35819.
- [46] Purwanto, A., Yudha, C. S., Ubaidillah, U., Widiyandari, H., Ogi, T., Haerudin, H. (2018). "NCA cathode material: synthesis methods and performance enhancement efforts", *Materials Research Express*, 5(12), 122001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae167>
- [47] Rossouw M., Thackeray M., (1991), "Lithium manganese oxides from Li₂MnO₃ for rechargeable lithium battery applications", *Materials Research Bulletin*, 26(6), 463–473.
- [48] Park Y. J., Hong Y. S., Wu X., Ryu K. S., Chang S. H., (2004), "Structural investigation and electrochemical behaviour of Li[Ni_xLi_(1/3-2x/3)Mn_(2/3-x/3)]O₂ compounds by a simple combustion method", *Journal of Power Sources*, 129(2), 288–295.
- [49] Croy R. J., Balasubramanian M., Gallagher G. K., Burrell K. A., (2015), "Review of the U.S. Department of Energy's "Deep Dive" Effort to Understand Voltage Fade in Li- and Mn-Rich Cathodes", *Accounts of Chemical Research*, 48(11), 2813–2821.

- [50] Thackeray M. M., Kang S. H., Johnson C. S., Vaughey J. T., Benedek R., Hackney S. A., (2007), "Li₂MnO₃-stabilized LiMO₂ (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3112–3125.
- [51] Koga H., Croguennec L., Ménétrier M., Douhil K., Belin S., Bourgeois L., Delmas C., (2013), "Reversible Oxygen Participation to the Redox Processes Revealed for Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂", *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6), A786–A792.
- [52] Koga H., Croguennec L., Ménétrier M., Mannessiez P., Weill F., Delmas C., (2013), "Different oxygen redox participation for bulk and surface: A possible global explanation for the cycling mechanism of Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂", *Journal of Power Sources*, 236, 250–258.
- [53] Yu D. Y. W., Yanagida K., (2011), "Structural Analysis of Li₂MnO₃ and Related Li-Mn-O Materials", *Journal of The Electrochemical Society*, 158(9), A1015.
- [54] Hy S., Felix F., Rick J., Su W.-N., Joe Hwang B., (2014), "Direct In situ Observation of Li₂O Evolution on Li-Rich High-Capacity Cathode Material, Li[Ni_xLi_{(1-2x)/3}Mn_{(2-x)/3}]O₂ (0 ≤ x ≤ 0.5)", *Journal of the American Chemical Society*, 136(3), 999–1007.
- [55] Nayak P. K., Erickson E. M., Schipper F., Penki T. R., Munichandraiah N., Adelhelm P., Aurbach D., (2018), "Review on Challenges and Recent Advances in the Electrochemical Performance of High Capacity Li- and Mn-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*. Wiley-VCH Verlag. 8, 1702397.
- [56] Luo K., Roberts M. R., Hao R., Guerrini N., Pickup D. M., Liu Y. S., Bruce P. G., (2016), "Charge-compensation in 3d-transition-metal-oxide intercalation cathodes through the generation of localized electron holes on oxygen", *Nature Chemistry*, 8(7), 684–691.
- [57] Shen S., Hong Y., Zhu F., Cao Z., Li Y., Ke F., Sun S., (2018), "Tuning Electrochemical Properties of Li-Rich Layered Oxide Cathodes by Adjusting Co/Ni Ratios and Mechanism Investigation Using in situ X-ray Diffraction and Online Continuous Flow Differential Electrochemical Mass Spectrometry", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(15), 12666–12677.
- [58] Kabir M. M., Demirocak D. E., (2017), "Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review", *International Journal of Energy Research*, 41(14), 1963–1986.
- [59] Hu S., Li Y., Chen Y., Peng J., Zhou T., Pang W. K., Guo Z., (2019), "Insight of a Phase Compatible Surface Coating for Long-Durable Li-Rich Layered Oxide Cathode", *Advanced Energy Materials*, 9(34), 1901795.
- [60] Zhang J., Zhang H., Gao R., Li Z., Hu Z., Liu X., (2016), "New insights into the modification mechanism of Li-rich Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O₂ coated by Li₂ZrO₃", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(19), 13322–13331.
- [61] Lei Y., Ni J., Hu Z., Wang Z., Gui F., Li B., Xiao Q., (2020), "Surface Modification of Li-Rich Mn-Based Layered Oxide Cathodes: Challenges, Materials, Methods, and Characterization", *Advanced Energy Materials*. 2002506.

- [62] Kobayashi G., Irii Y., Matsumoto F., Ito A., Ohsawa Y., Yamamoto S., Sato Y., (2016), "Improving cycling performance of Li-rich layered cathode materials through combination of Al_2O_3 -based surface modification and stepwise precycling", *Journal of Power Sources*, 303, 250–256.
- [63] Han E., Li Y., Zhu L., Zhao L., (2014), "The effect of MgO coating on $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.48}\text{Ni}_{0.23}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries", *Solid State Ionics*, 255, 113–119.
- [64] Ma J., Li B., An L., Wei H., Wang X., Yu P., Xia D., (2015), "A highly homogeneous nanocoating strategy for Li-rich Mn-based layered oxides based on chemical conversion", *Journal of Power Sources*, 277, 393–402.
- [65] Wu F., Zhang X., Zhao T., Li L., Xie M., Chen R., (2015), "Surface modification of a cobalt-free layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ oxide with the $\text{FePO}_4/\text{Li}_3\text{PO}_4$ composite as the cathode for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18), 9528–9537.
- [66] Vahdatkhah P., Khatiboleslam Sadrnezhaad S., Voznyy O., (2022), "On the functionality of the polypyrrole nanostructures for surface modification of Co-free Li-rich layered oxide cathode applied in lithium-ion batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 914, 116317.
- [67] Mu K., Tao Y., Peng Z., Hu G., Du K., Cao Y., (2019), "Surface architecture modification of high capacity $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ with synergistic conductive polymers LiPPA and PPy for lithium ion batteries", *Applied Surface Science*, 495, 143503.
- [68] Wu F., Liu J., Li L., Zhang X., Luo R., Ye Y., Chen R., (2016), "Surface Modification of Li-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries with a PEDOT:PSS Conducting Polymer", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(35), 23095–23104.
- [69] Çetin B., Camtakan Z., Yuca N., (2020), "Synthesis and characterization of li-rich cathode material for lithium ion batteries", *Materials Letters*, 273, 127927.
- [70] Zhao J., Wang Z., Guo H., Li X., He Z., Li T., (2015), "Synthesis and electrochemical characterization of Zn-doped Li-rich layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material", *Ceramics International*, 41(9), 11396–11401.
- [71] Li L., Song B. H., Chang Y. L., Xia H., Yang J. R., Lee K. S., Lu L., (2015), "Retarded phase transition by fluorine doping in Li-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material", *Journal of Power Sources*, 283, 162–170.
- [72] Boz B., Dev T., Salvador A., Schaefer J. L., (2021), "Review-Electrolyte and Electrode Designs for Enhanced Ion Transport Properties to Enable High Performance Lithium Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 168, 9, 090501.
- [73] Erickson E. M., Markevich E., Salitra G., Sharon D., Hirshberg D., de la Llave E., Aurbach D., (2015), "Review—Development of Advanced Rechargeable Batteries: A Continuous Challenge in the Choice of Suitable Electrolyte Solutions", *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), A2424–A2438.

- [74] Di Lecce D., Verrelli R., Hassoun J., (2017), "Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations", *Green Chemistry*, 19(15), 3442–3467.
- [75] Shen X., Zhang X. Q., Ding F., Huang J. Q., Xu R., Chen X., Zhang Q., (2021), "Advanced Electrode Materials in Lithium Batteries: Retrospect and Prospect", *Energy Material Advances*, 2021,1205324.
- [76] Yeon Cho K., Il Kwon Y., Ryoun Youn J., Seok Song Y., (2013), "Interaction analysis between binder and particles in multiphase slurries", *The Analyst*, 138(7), 2044.
- [77] Markevich E., Salitra G., Aurbach D., (2005), "Influence of the PVdF binder on the stability of LiCoO₂ electrodes", *Electrochemistry Communications*, 7(12), 1298–1304.
- [78] Roth E. P., Doughty D. H., Franklin J., (2004), "DSC investigation of exothermic reactions occurring at elevated temperatures in lithium-ion anodes containing PVDF-based binders", *Journal of Power Sources*, 134(2), 222–234.
- [79] Liu G., Zheng H., Simens A. S., Minor A. M., Song X., Battaglia V. S., (2007), "Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12), A1129.
- [80] Sung S. H., Kim S., Park J. H., Park J. D., Ahn K. H., (2020), "Role of PVDF in rheology and microstructure of NCM cathode slurries for lithium-ion battery", *Materials*, 13(20), 1–11.
- [81] Singh K. B., Tirumkudulu M. S., (2007), "Cracking in Drying Colloidal Films", *Physical Review Letters*, 98(21), 218302.
- [82] Routh A. F., Russel W. B., (1998), "Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films", *AIChE Journal*, 44(9), 2088–2098.
- [83] Bauer W., Çetinel F. A., Müller M., Kaufmann U., (2019), "Effects of pH control by acid addition at the aqueous processing of cathodes for lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 317, 112–119.
- [84] Doberdò I., Löffler N., Laszczynski N., Cericola D., Penazzi N., Bodoardo S., Passerini S., (2014), "Enabling aqueous binders for lithium battery cathodes – Carbon coating of aluminum current collector", *Journal of Power Sources*, 248, 1000–1006.
- [85] Zhang S., Gu H., Pan H., Yang S., Du W., Li X., Pan F., (2017), "A Novel Strategy to Suppress Capacity and Voltage Fading of Li- and Mn-Rich Layered Oxide Cathode Material for Lithium-Ion Batteries", *Advanced Energy Materials*, 7(6), 1601066.
- [86] Wu F., Li W., Chen L., Lu Y., Su Y., Bao W., Bao L., (2017), "Polyacrylonitrile-polyvinylidene fluoride as high-performance composite binder for layered Li-rich oxides", *Journal of Power Sources*, 359, 226–233.
- [87] Zhao T., Meng Y., Ji R., Wu F., Li L., Chen R., (2019), "Maintaining structure and voltage stability of Li-rich cathode materials by green water-soluble binders containing Na⁺ ions", *Journal of Alloys and Compounds*, 811, 152060.

- [88] Yu M., Wang Y., Wang Z., Fan Y., Song J., Zhou D., Xie J., (2019), "Weakened Capacity Fading of Li-Rich Cathode via Aqueous Binder for Advanced Lithium Ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 166(16), A4122–A4127.
- [89] Zhang G., Qiu B., Xia Y., Wang X., Gu Q., Jiang Y., Liu Z., (2019), "Double-helix-superstructure aqueous binder to boost excellent electrochemical performance in Li-rich layered oxide cathode", *Journal of Power Sources*, 420, 29–37.
- [90] Pankow R. M., Thompson B. C., (2020), "The development of conjugated polymers as the cornerstone of organic electronics", *Polymer*, 207, 122874.
- [91] Salinas G., Arnaboldi S., Bouffier L., Kuhn A., (2022), "Recent Advances in Bipolar Electrochemistry with Conducting Polymers", *ChemElectroChem*, 9(1), e202101234.
- [92] "ChemComm Twenty-five years of conducting polymers", (2003), 1-4.
- [93] Armes S. P., (1987), "Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron(III) chloride in aqueous solution", *Synthetic Metals*, 20(3), 365–371.
- [94] Chao T. H., March J., (1988), "A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 26(3), 743–753.
- [95] Lee J. Y., Song K. T., Kim S. Y., Kim Y. C., Kim D. Y., Kim C. Y., (1997), "Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole", *Synthetic Metals*, 84(1–3), 137–140.
- [96] Chan H. S. O., Hor T. S. A., Ho P. K. H., Tan K. L., Tan B. T. G., (2008), "Chemical Preparation and Characterization of Conductive Polypyrrole Composite Thin Films", *Journal of Macromolecular Science: Part A- Chemistry*, 27(8), 1081–1094.
- [97] Kadac K., Nowaczyk J., (2016), "Polythiophene nanoparticles in aqueous media", *Journal of Applied Polymer Science*, 133(23), 43495.
- [98] Mumtaz M., Ibarboure E., Labrugère C., Cloutet E., Cramail H., (2008), "Synthesis of PEDOT nano-objects using polyvinyl alcohol-based reactive stabilizers in aqueous dispersion", *Macromolecules*, 41(23), 8964–8970.
- [99] Muro K., Watanabe M., Tamai T., Yazawa K., Matsukawa K., (2016), "PEDOT/PSS nanoparticles: synthesis and properties", *RSC Adv.*, 6, 87147-87152.
- [100] Zhang X., Lee J. S., Lee G. S., Cha D. K., Kim M. J., Yang D. J., Manohar S. K., (2006), "Chemical synthesis of PEDOT nanotubes", *Macromolecules*, 39(2), 470–472.
- [101] Neoh K. G., Kang E. T., Tan K. L., (1993), "Evolution of polyaniline structure during synthesis", *Polymer*, 34(18), 3921–3928.
- [102] Saravanan C., Palaniappan S., Chandezon F., (2008), "Synthesis of nanoporous conducting polyaniline using ternary surfactant", *Materials Letters*, 62(6–7), 882–885.
- [103] Armes S. P., Miller J. F., (1988), "Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate", *Synthetic Metals*, 22(4), 385–393.

- [104] Malinauskas A., Malinauskienė J., Ramanavičius A., (2005), "Nanotechnology Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects You may also like Small size 2-DOF piezoelectric platform for unlimited locomotion Conducting polymer-based nanostructured materials: electrochemical aspects", Institute of Physics Publishing Nanotechnology Nanotechnology, 16, 51–62.
- [105] Heydarnezhad H. R., Pourabbas B., Tayefi M., (2017), "Conducting Electroactive Polymers via Photopolymerization: A Review on Synthesis and Applications", Polymer-Plastics Technology and Engineering, 57(11), 1093–1109.
- [106] Talaie A., Wallace G. G., (1994), "The effect of the counterion on the electrochemical properties of conducting polymers — a study using resistometry", Synthetic Metals, 63(2), 83–88.
- [107] Salmon M., Diaz A. F., Logan A. J., Krounbi M., & Bargon J., (2011), Chemical modification of conducting polypyrrole films", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 83(1–4), 265–276.
- [108] Zhao H., Price W. E., Wallace G. G., (1992), "Electrochemically controlled transport of potassium chloride across a conducting electro-active polymer membrane", Journal of Electroanalytical Chemistry, 334(1–2), 111–120.
- [109] LaCroix J., Diaz A. F., (1988), "Electrolyte Effects on the Switching Reaction of Polyaniline", Journal of The Electrochemical Society, 135(6), 1457–1463.
- [110] Novák P., Müller K., Santhanam K. S. V., Haas O., (1997), "Electrochemically active polymers for rechargeable batteries", Chemical Reviews, 97(1), 207–281.
- [111] Chen W. M., Qie L., Yuan L. X., Xia S. A., Hu X. L., Zhang W. X., Huang Y. H., (2011), "Insight into the improvement of rate capability and cyclability in LiFePO₄/polyaniline composite cathode", Electrochimica Acta, 56(6), 2689–2695.
- [112] Das P. R., Komsiyiska L., Osters O., Wittstock G., (2015), "PEDOT: PSS as a Functional Binder for Cathodes in Lithium Ion Batteries", Journal of The Electrochemical Society, 162(4), A674–A678.
- [113] Kim J.-M., Park H.-S., Park J.-H., Kim T.-H., Song H.-K., Lee S.-Y., (2014), "Conducting Polymer-Skinned Electroactive Materials of Lithium-Ion Batteries: Ready for Monocomponent Electrodes without Additional Binders and Conductive Agents", ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 15, 12789–12797.
- [114] Dockheer S. M., Gubler L., Bounds P. L., Domazou A. S., Scherer G. G., Wokaun A., Koppenol W. H., (2010), "Damage to fuel cell membranes. Reaction of HO[•] with an oligomer of poly(sodium styrene sulfonate) and subsequent reaction with O₂", Physical Chemistry Chemical Physics, 12(37), 11609–11616.
- [115] Dockheer S. M., Gubler L., Koppenol W. H., (2013), "Reactions of the tetraoxidosulfate(IV⁻) and hydroxyl radicals with poly(sodium α -methylstyrene sulfonate)", Physical Chemistry Chemical Physics, 15(14), 4975–4983.

- [116] Alobaid A., Wang C., Adomaitis R. A., Chen D., Wang Y., Allison T. C., Saha S., (2011), "Radical ($\text{HO}\bullet$, $\text{H}\bullet$ and $\text{HOO}\bullet$) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells You may also like Mechanism and Kinetics of HER and OER on NiFe LDH Films in an Alkaline Electrolyte Investigation on Sulfide-Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity By in-Situ Electrochemical Infrared Spectroscopy Increasing Chlorine Selectivity through Weakening of Oxygen Adsorbates at Surface in Cu Doped RuO_2 during Seawater Electrolysis", *J. Electrochem. Soc.*, 158, B755.
- [117] Lutz J. F., Lehn J. M., Meijer E. W., Matyjaszewski K., (2016), "From precision polymers to complex materials and systems", *Nature Reviews Materials*, 1, 16024.
- [118] Liebig J., (1834), *Ann. Chem*, 11, 139.
- [119] Gladstone J. H., and Holmes J. D., (1864), *Ann. Chim. Phys*, 3, 465.
- [120] Holmes G. A., (1864), *Ch. l'harm.*, ciii, 168.
- [121] Stokes H. N., (1895), *Chem. Ber*, 28, 437.
- [122] Stokes H. N., (1896), *Amer. Chem. J.*, 18, 629.
- [123] Stokes H. N., (1897), *Amer. Chem. J.*, 19, 782.
- [124] Stokes H. N., (1898), *Amer. Chem. J.*, 20, 740.
- [125] Stokes H. N., (1899), *Z. Anorg. Chem.*, 19, 36.
- [126] Allcock R. H., Kugel L. R., (2002), "Synthesis of High Polymeric Alkoxy- and Aryloxyphosphonitriles", *Journal of the American Chemical Society*, 87(18), 4216–4217.
- [127] Allcock H. R., Kugel R. L., Valan K. J., (1966), *Inorg. Chem.*, 5, 1709.
- [128] Nuyken O., Pask S. D., (2013), "Ring-opening polymerization-An introductory review", *Polymers*, 5(2), 361–403.
- [129] Wlsian-Neilson P., Neilson R. H., (1980), "Poly(dimethylphosphazene), $(\text{Me}_2\text{PN})_n$ ", *Journal of the American Chemical Society*, 102(8), 2848–2849.
- [130] Montague R. A., Matyjaszewski K., (1990), "Synthesis of Poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] under Mild Conditions Using a Fluoride Initiator, *Journal of the American Chemical Society*, 112(18), 6721–6723.
- [131] Rothmund S., Teasdale I., (2016), "Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review", *Chem. Soc. Rev*, 45, 5200-5215.
- [132] Honeyman H. C., Manners I., Morrissey T. C., Allcock R. H., (2002), "Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control", *Journal of the American Chemical Society*, 117(26), 7035–7036.
- [133] Allcock R. H., Crane A. C., Morrissey T. C., Nelson M. J., Reeves D. S., Honeyman H. C., Manners I., (1996), "Living" Cationic Polymerization of Phosphoranimines as an Ambient

Temperature Route to Polyphosphazenes with Controlled Molecular Weights", *Macromolecules*, 29(24), 7740–7747.

- [134] Allcock H. R., Reeves S. D., De Denus C. R., Crane C. A., (2001), "Influence of Reaction Parameters on the Living Cationic Polymerization of Phosphoranimines to Polyphosphazenes", *Macromolecules*, 34(4), 748–754.
- [135] Paulsdorf J., Burjanadze M., Hagelschur K., Wiemhöfer H. D., (2004), "Ionic conductivity in polyphosphazene polymer electrolytes prepared by the living cationic polymerization", *Solid State Ionics*, 169(1–4), 25–33.
- [136] Blackstone V., Lough A. J., Murray M., Manners I., (2009), "Probing the mechanism of the PCl_5 -initiated living cationic polymerization of the phosphoranimine $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ using model compound chemistry", *Journal of the American Chemical Society*, 131(10), 3658–3667.
- [137] Allcock H. R., Reeves S. D., Nelson J. M., Crane C. A., Manners I., (1997), "Polyphosphazene block copolymers via the controlled cationic, ambient temperature polymerization of phosphoranimines", *Macromolecules*, 30(7), 2213–2215.
- [138] WISIAN-NEILSON P., NEILSON R. H., (1980), "Synthesis of New N-Silylphosphinimines: Phosphazene Precursors", *Inorganic Chemistry*, 19(7), 1875–1878.
- [139] Rogers R. D., Atwood J. L., Grüning R., (1978), "The crystal structure of N-lithiohexamethyldisilazane, $[\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ", *Journal of Organometallic Chemistry*, 157(2), 229–237.
- [140] Çelebi E. B., Hacivelioglu F., (2021), "Solvent effect on simple and high yield synthesis of polydichlorophosphazene precursor $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ ", *New Journal of Chemistry*, 45(41), 19364–19372.
- [141] Çelebi E. B., Hacivelioglu F., (2017), "Preparation of sulfonic acid functional proton conducting phosphazenes by covalent protection", *Polymer Chemistry*, 8(19), 3022–3033.
- [142] Hacivelioglu F., Kiliç N., Çelebi E. B., Yeşilot S., (2016), "In situ preparation and properties of sulfonic and phosphonic acid substituted polyphosphazene/polyaniline composites", *Polymer*, 96, 112–120.
- [143] Li S., Liang Y., Lei D., Xie Y., Ai L., Xie J., (2018), "Improved electrochemical performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material synthesized by citric acid assisted sol-gel method for lithium ion batteries", *In AIP Conference*, 1944 (1), 020047.
- [144] Shiigi H., Kishimoto M., Yakabe H., Deore B., Nagaoka T., (2002), "Highly Selective Molecularly Imprinted Overoxidized Polypyrrole Colloids: One-Step Preparation Technique", *ANALYTICAL SCIENCES*, 18, 41–44.
- [145] Sezen-Edmonds M., Loo Y.-L., (2017), "Beyond Doping and Charge Balancing: How Polymer Acid Templates Impact the Properties of Conducting Polymer Complexes", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(18), 4530–4539.

- [146] Tourillon G., Garnier F., (2002), "Effect of dopant on the physicochemical and electrical properties of organic conducting polymers", *The Journal of Physical Chemistry*, 87(13), 2289–2292.
- [147] Ma X., Chen H., Ceder G., (2011), "Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO_2 ", *Journal of The Electrochemical Society*, 158(12), A1307.
- [148] Altin S., Altundag S., Altin E., Vanpoucke D. E. P., Avci S., Ates M. N., (2023), "Elucidating the optimized P2 type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ cathode active material via operando XAS", *Journal of Alloys and Compounds*, 936, 168138.



ÖZGEÇMİŞ

Emre Güney lisans eğitimine 2013 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesinden 2020 yılında mezun oldu. Lisans eğitimi sırasında zorunlu stajına ek olarak Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş. şirketinde gönüllü olarak staj yaptı. 2020 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalına yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi sırasında Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş.'de Ar-Ge kimyageri olarak lityum iyon bataryaların performansını geliştirmek için göreve başlayan Emre Güney görevini Kıdemli Ar-Ge Kimyageri olarak sürdürmektedir.