

**LİTYUM KATKILI KATI POLİMER İYONİK  
İLETKEN ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI  
VE KARAKTERİZASYONU**

**DUYGU GÜLER**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
ARALIK – 2012**

**LİTYUM KATKILI KATI POLİMER İYONİK İLETKEN  
ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**DUYGU GÜLER**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ**

**MERSİN  
ARALIK – 2012**

Duygu GÜLER tarafından Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ danışmanlığında hazırlanan “Lityum Katkılı Katı Polimer İyonik İletken Elektrolitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ

Prof. Dr. A. Murat GİZİR

Doç.Dr. Meltem DÜDÜKÇÜ

Yrd.Doç.Dr. Selma ERAT

Yrd.Doç.Dr. Göktürk AVŞAR

1  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28/12/2012 tarih ve 2012.24/798 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. A. Murat GİZİR  
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

# LİTYUM KATKILI KATI POLİMER İYONİK İLETKEN ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

**Duygu GÜLER**

## ÖZ

Katı elektrolitler günümüzde bataryalar, yakıt hücreleri, kimyasal sensörler, elektrokromik aletler gibi çeşitli alanlarda tercih edilir hale gelmiştir. Özellikle elektrokromik aletlerde katı elektrolitler ön plana çıkmaya başlamıştır.

Yakın zamana kadar literatür çalışmaları genellikle akışkan elektrolitlerle yapıla gelmiştir ve sanayi uygulamalarında bu akışkan elektrolitler sızma ve tepkimeye girme gibi nedenlerle problem yaratmıştır. Bu nedenle araştırmacılar katı ve jel elektrolitler geliştirmeye yönelmişlerdir.

Bu çalışmada elektrolit olarak kullanılmak üzere poli(vinil) bütiral (PVB) polimerine değişik oranlarda lityum tuzları, farklı polimerler ve farklı çözücü çeşitleri kullanılarak katı polimer elektrolit filmleri hazırlanmıştır. Daha sonra bu filmlerin akıllı cam teknolojisinde elektrolit olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan katı polimer elektrolitlerin beklenen özellikleri sağlayıp sağlamadığı sistematik olarak araştırılmıştır. Hazırlanan bu elektrolitler uygun tekniklerle karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Katı Polimer Elektrolit, İyonik İletkenlik, Poli(vinil) Bütiral

**Danışman:** Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ, Mersin Üniversitesi, Kimya Bölümü

## **PREPARATION OF IONIC CONDUCTIVE SOLID POLYMER ELECTROLYTE DOPED WITH LITHIUM SALTS AND THEIR CHARACTERIZATION**

**Duygu GÜLER**

### **ABSTRACT**

Nowadays, the solid electrolytes have been preferred in various fields such as batteries, fuel cells, chemical sensors, electrochromic devices. In particular, solid electrolytes are outstanding in the electrochromic devices.

Literature studies generally are carried out with fluid electrolytes, however in the industrial applications these fluid electrolytes cause difficulties because of reasons such as leaking and reacting. For this reason, researchers tend to develop solid or gel electrolytes.

In this study, the solid polymer electrolyte films were prepared by adding different amount of lithium salts, different polymers and solvent variations to PVB polymer to be used as electrolyte in the smart glasses. Afterwards, the useability of these films in the smart glass technology as electrolyte was investigated. The solid polymer electrolytes which were prepared for this purpose were investigated systematically whether they could provide expected characteristics or not. The electrolytes which were obtained were characterized by appropriate physical techniques.

**Keywords:** Solid Polymer Electrolyte, Ionic Conductivity, Poly(vinyl) Butyral

**Advisor:** Prof. Dr. Nevzat KULCU, Mersin University, Department of Chemistry

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (Proje No:BAP-FBE K (DG) 2011-7 YL) ve TÜBİTAK (Proje No:111T132) tarafından desteklenen bir araştırma projesi olup, Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Öğrenim ve tez çalışmam boyunca her konuda benden desteğini esirgemeyen, tez çalışmalarımda bilgisi ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım sayın Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ'ye,

Yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Atilla CİHANER'e, Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR'a,

Katkılarından dolayı Arş. Gör. Özgür YILMAZ'a, Esra KUZDERE'ye, Ramazan ALTINKAYA'ya, Sevda SÖNMEZ'e, Y.Emre KATIRANCI'ya ve Necla ATASOY'a,

Deneysel çalışmalarımnda değerli fikir ve düşüncelerini benden esirgemeyen Arş. Gör. Emrah MAMUR, Arş. Gör. Anya BEYTAROĞLU ve Arş. Gör. Rukan SUNA'ya,

Karakterizasyon çalışmalarımın daha hızlı ilerleyebilmesinde bana yardımcı olan MEİTAM (Mersin İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezi) çalışanlarından Uzman Fadile YALDIZ, Uzman Aynur GÜRBÜZ, Dr. Hülya KAFTELEN ve Ersan HARPUTLU'ya

Tüm kimya bölümü öğretim üyelerine, teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamımda beni maddi, manevi hep destekleyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ÖZ</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>III</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>VI</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>VII</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>3</b>
2.1. POLİMERLER.....	8
2.1.1. Yapılarına Göre Polimerler.....	8
2.1.2. Sıcaklığa Bağlı Olarak Polimer Davranışları.....	9
2.1.3. Kristalinlik ve Amorfluklarına Göre Polimerler.....	9
2.2. POLİMERLERDE İLETKENLİK MEKANİZMASI.....	10
2.2.1. İletken Polimerler.....	10
2.2.2. İletken Polimerlerde İyonik İletkenlik.....	11
2.2.3. İyon Taşıma Mekanizmasının PALS Tekniği İle Açıklanması.....	12
2.2.3.1. Katı polimer elektrolitlerde serbest hacim.....	13
2.3. ELEKTROKROMİK DÜZENEKLER.....	14
2.4. KAPLAMA TEKNİKLERİ.....	15
2.4.1. Döndürme İle Kaplama Tekniği.....	15
2.4.2. Püskürtme ile Kaplama Tekniği.....	16
2.4.3. Daldırma ile Kaplama Tekniği.....	16
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>18</b>
3.1. MATERYAL.....	18
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	18

3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....	20
3.2. YÖNTEM.....	22
3.2.1. Kaplama Yüzeyinin Seçimi ve Kaplamaya Hazırlanması .....	22
3.2.2. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması .....	22
3.2.3. Film Kaplama İşlemleri.....	23
3.2.4. X-Işınları Difraktometresi (XRD) .....	24
3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	25
3.2.6. Kalınlık Ölçümü.....	27
3.2.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	27
3.2.8. Empedans Spektroskopisi .....	28
<b>4. TARTIŞMA VE BULGULAR.....</b>	<b>31</b>
4.1. ELEKTROLİT FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU .....	33
4.1.1. XRD Ölçümleri .....	33
4.1.2. SEM Görüntüleri ve EDX Analizleri.....	36
4.1.3. Katı Elektrolit Filmlerinin AFM Görüntüleri .....	39
4.1.4. DTA/TG Eğrilerinin İncelenmesi .....	41
4.1.5. Film Kalınlıklarının Hesaplanması .....	42
4.1.6. Optik Geçirgenlik Ölçümleri.....	45
4.1.7. Katı Polimer Elektrolit Filmlerin İletkenlik Hesaplamaları.....	47
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>51</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>54</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>60</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....</b>	<b>65</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.1. Hazırlanan filmlerin şematik gösterimi .....	32
Çizelge 4.2. PVB filmlerinin kalınlık değerleri ( $\mu\text{m}$ ) .....	44
Çizelge 4.3. Kopolimer katı elektrolitlere ait film kalınlıkları ( $\mu\text{m}$ ) .....	45
Çizelge 4.4. Katı polimer elektrolitlerin geçirgenlik değerleri .....	46
Çizelge 4.5. Kopolimer filmlerin geçirgenlik değerleri .....	46
Çizelge 4.6. PVB filmlerinin iletkenlik (S/cm) ve % geçirgenlik değerleri .....	49
Çizelge 4.7. Kopolimer filmlerinin iletkenlik değerleri (S/cm) .....	50

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. PVB kopolimerinin yapısı .....	3
Şekil 2.2. Konjuge yapıya sahip poliasetilen .....	11
Şekil 2.3. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz .....	11
Şekil 2.4. Polimer zincirlerinin hareketliliği ve serbest hacim veya sıklık arasındaki ilinti eğrisi.....	14
Şekil 2.5. Elektrokromik bir düzeneğin şematik olarak gösterimi.....	15
Şekil 2.6. Döndürme ile kaplama tekniği.....	16
Şekil 2.7. Püskürtme ile kaplama tekniği.....	16
Şekil 2.8. Daldırma ile kaplama tekniği .....	17
Şekil 3.1. X-ışınlarının kristal düzlemlerinde kırınımına uğraması .....	25
Şekil 3.2. SEM cihazının şematik yapısı.....	27
Şekil 3.3. AFM çalışma mekanizması .....	28
Şekil 3.4. Frekansa bağlı sinüzoidal dalga sayısı.....	29
Şekil 3.5. Empedans spektroskopisinde faz farkını gösteren sinüzoidal akımlar .....	30
Şekil 4.1. THF içerisinde PVB:LiX (X:I, ClO <sub>4</sub> , CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) katı elektrolit filminin XRD deseni .....	34
Şekil 4.2. PVB:LiI:Sikloheksanon katı elektrolitinin XRD deseni.....	35
Şekil 4.3. PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> :n-bütanol elektrolit filminin XRD deseni .....	35
Şekil 4.4. PVB:%30PEG400:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> :n-bütanol elektrolit filminin XRD deseni...36	36
Şekil 4.5. PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> karışımının a) n-bütanol, b) THF, c) Sikloheksanon içerisinde çözündürülmesiyle elde edilen katı elektrolit filmlerinin SEM görüntüleri ve EDX değerleri .....	38
Şekil 4.6. n-bütanol içerisinde LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> katkılı PVB-%30 PEG400 kopolimer filmine ait SEM görüntüsü .....	39
Şekil 4.7. 9:1:0,15 %w/w/w oranlarında n-bütanol:PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ile hazırlanmış filmin AFM görüntüleri .....	40
Şekil 4.8. PVB:PMMA:THF katı elektrolitine ait AFM görüntüsü.....	41
Şekil 4.9. PVB:LiI:Sikloheksanon katı elektrolitine ait DTA/TG eğrisi .....	42
Şekil 4.10. Katı elektrolit filmlerine ait kalınlık ölçümü için yan kesitin SEM görüntüsü .....	43
Şekil 4.11. PVB:LiClO <sub>4</sub> :n-bütanol katı elektrolitine ait nyquist eğrisi.....	47
Şekil 4.12. PVB:LiClO <sub>4</sub> :Sikloheksanon katı elektrolitine ait nyquist eğrisi .....	48
Şekil 4.13. PVB:LiClO <sub>4</sub> :THF katı elektrolitine ait nyquist eğrisi .....	48

## **SİMGELER VE KISALTMALAR**

EC: Elektrokromik Film Tabakası

IS: İyon Depolama Tabakası

PVB: Poli(vinil) bütiral

PEG400: Polietil Glikol

PC: Propilen Karbonat

PMMA: Polimetilmetakrilat

PAN: Poliakrilonitril

THF: Tetrahidrofur

LiI: Lityum iyodür

LiClO<sub>4</sub>: Lityum perklorat

LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>: Lityum triflorometansülfonat

NaOH: Sodyum hidroksit

HNO<sub>3</sub>: Nitrik asit

ITO: İndiyum kalay oksit

FTO: Flor katkılı kalay oksit

T: Geçirgenlik

AC: alternatif akım

XRD: X-ışınları difraktometresi

NMR: Nükleer manyetik rezonans

DSC: Diferansiyel taramalı kalorimetre

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

AFM: Atomik kuvvet mikroskobu

## 1. GİRİŞ

Akıllı cam teknolojileri, güneş panelleri, otomotiv sanayi, mimari ve diğer elektrooptik uygulama alanlarında yoğun şekilde kullanılan *enerji-koruyucu* bir düzendir.

Elektrik akımı verildiği zaman bir elektrik alanı yaratılır. Bu tabaka morötesi ve bazı görülebilir dalga boylarını soğurarak camın renklenmesine yol açar. Elektrik akımının verilme süresi uzadıkça, rengin tonu koyulaşır. Elektrokromik camlara bu özelliğini tabakalı yapısı kazandırmaktadır. Elektrokromik film tabakası (EC) ile iyon depolama tabakası (IS) arasında katı, jel ya da sıvı halde olabilen ve iyonik iletkenliği sağlayan bir elektrolit (E) tabakası bulunur. İTO (indiyum kalay oksit) ya da FTO (flor katkılı kalay oksit) ile kaplı saydam ve iletken camlara bir gerilim uygulandığında iyon depolama tabakasında bulunan iyonlar, elektrolit tarafından aktif olan EC tabakasına taşınarak buradaki filmin içinde bir redoks tepkimesine yol açarak onun renklenmesine neden olurlar.

Elektrokromik camlarda elektrokromik (EC) filmi ve iyon depolama (IS) filmi kadar, kullanılacak elektrolit de çok önemlidir. Literatürde verilen çalışmalarda genelde sıvı elektrolitler kullanılmaktadır, ancak sıvı elektrolitler sızma ve tepkimeye girme gibi nedenlerle uygulamada problem yaratmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar jel ya da katı polimer elektrolit geliştirmeye başlamışlardır. Sızmayı önlemek için hazırlanan sıvı elektrolitlere belirli oranlarda PMMA (polimetilmetakrilat) ya da PAN (poliakrilonitril) polimerleri eklenerek elektrolitin viskozitesi yükseltilirken, diğer taraftan iyonik iletkenlikte de kayıplar meydana gelmektedir [1–3]. Hazırlanan jel elektrolitler uygulamada olumlu sonuçlar vermiş, akma ve sızıntı problemleri önemli ölçüde giderilmiştir.

Polivinilbutiral (PVB), iki veya daha fazla cam plakasının ısı ve basınç altında birleştirilmesinde kullanılan özel bir bağlayıcı olup, çok önceden beri kullanılmaktadır. PVB, camın kırılması halinde parçaların etrafa dağılmasını önlediği için kazalarda yaralanma risklerini azalmaktadır. Bilindiği üzere piyasadaki bütün

lamine otomobil camları, güvenlik camları ve bazı yapı camları iki cam levha arasına belirli kalınlıkta PVB filmi eklenmesi ile üretilmektedir. Bu çalışmada hem literatüre hem de sanayiye yarar sağlayacağı düşünülen lityum tuzu katkılı PVB ve bu polimere farklı polimerlerin eklenmesiyle hazırlanan katı elektrolitler geliştirilmeye çalışılmış ve bunların elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

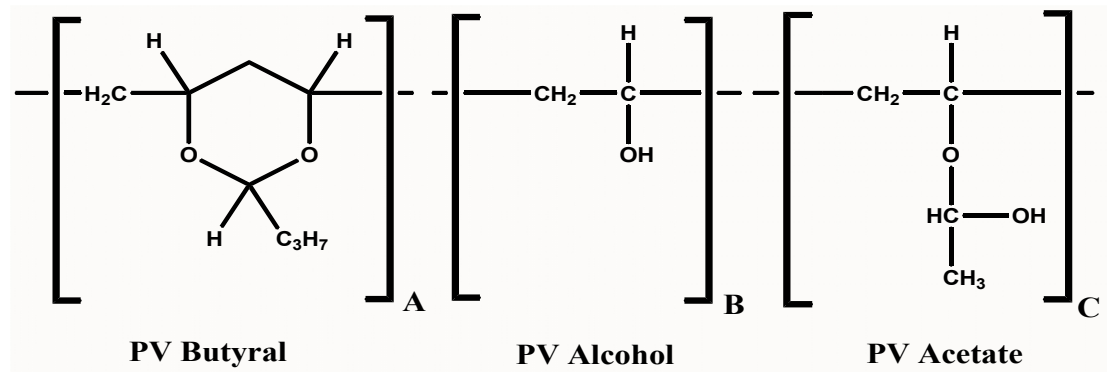
Amperometrik sensörlerde [4], yakıt hücrelerinde [5], katalizörlerde [6], lityum pillerinde [7], iyon seçici elektrotlarda [8,9], oksijen sensörü elektrotlarda [10] ve korozyondan korunma [11,12] gibi elektrokimyasal uygulamalar bu tip polimerlerin kullanılmasına örnek olarak verilebilir. Bu metotların hemen hepsinde polimerin iletkenliği yanında bağlayıcılığı da ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada sol jel tekniği ile hazırlanan kaplama çözeltileri, İTO veya mikroskop camları yüzeyine daldırma tekniği kullanılarak kaplandı. Kaplama, camların tek bir yüzeyine uygulanarak ince filmler hazırlandı. Daldırma ile kaplama yönteminin tercih edilme sebebi, yöntemin kolay uygulanabilir olması ve filmlerin taşıyıcı yüzeye daha iyi bağlanabilir özellikte olmasındandır.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Dışarıdan bir potansiyel uygulandığında optik geçirgenlikleri önemli ölçüde değişen ve uygulanan potansiyelin işareti değiştirildiğinde tersinir olarak önceki geçirgenlik değerine dönen düzeneklere elektrokromik cihazlar denilmektedir [13]. Bu özellikleri sebebiyle akıllı cam teknolojileri, güneş panelleri, otomotiv sanayi, mimari ve diğer elektrooptik uygulama alanlarında yoğun şekilde kullanılmaktadır [14-16]. Akıllı cam teknolojilerinde kullanılan katı polimer elektrolitlerin iyi bir elektrot-elektrolit kontağı sağlaması, basitçe hazırlanabilmesi, mekanik ve bağlayıcı özelliklerinin iyi olması, bu elektrolitlerin önemli iyonik iletken malzeme olarak kabul görmelerini sağlamıştır [17].

Katı polimer elektrolitlerin hazırlanmasında birçok polimer kullanılmıştır ancak bu polimerler içinde PVB polimeri (şekil 2.1), uzun yıllar güvenlik amaçlı uygulamalarda iyi bir bağlayıcı ara yüzey özelliği göstermesi, optik geçirgenliğinin yüksek, esnek, ısı ve ışığa dayanıklı olması nedeniyle dikkat çekmektedir [18]. Bu özellikleri sebebiyle PVB, elektrokromik camlarda da yaygın şekilde kullanılmaya başlamıştır [19].



Şekil 2.1. PVB kopolimerinin yapısı

Bileşiminde %80 vinil bütiral, %18 vinil alkol, %2 vinil asetat içeren PVB kopolimer malzemesi, UV ışınlarına karşı dayanıklı olması ve cam yüzeyine iyi tutunması nedeniyle 1930'lardan beri güvenlik camlarında iç tabaka malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bir çalışma grubu PVB iyonik iletken polimer elektrolitini,

PVB polimeri yanında plastikleştirici bir karışım, Li tuzu ve bazı ek polimer karışımlarından oluşturmuştur [18, 20]. Bu çalışmada, FTO ince filmi ile kaplanmış iki ayrı cam, iyonik iletken bir PVB tabakasıyla birleştirilerek elektrokromik bir düzenek oluşturulmuş; PVB polimer elektrolitinin iletkenliğinin, sıcaklığın artırılmasıyla yükseldiği belirlenmiş ve oda sıcaklığındaki iyonik iletkenlik değeri de 0,76 mm kalınlığındaki bir film için  $8 \times 10^{-6}$  S/cm olarak bulunmuştur. Elektrokromik camların iyonik iletkenliğinin ve elektrokromik camın elektrik sinyaline cevap süresinin yeterince yüksek olması, bunların mimari amaçlı dış cephe uygulamalarına uygun olacağını göstermiştir [20].

Bir çalışma grubu elektrokromik aletlerde kullanılmak üzere farklı LiX (X = I, SCN, ClO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) tuzlarını değişik oranlarda katı polimer elektrolite katkılanmışlar ve çalışmada camsı geçiş sıcaklığının düşük olması sebebiyle amorf bir polimerik yapısı olan PVB kopolimerini kullanmışlardır. Çalışmalar, çözücü olarak sikloheksanon, tetrahidrofuran ve n-butil alkol gibi çözücüler kullanılarak sürdürülmüştür. Sonuçta tuzların örgü enerjisinin, derişimlerinin ve polimerin cam geçiş sıcaklık değerinin elektrolitin iyonik iletkenliğini etkilediği gözlenmiştir. Bu çözücüler arasında solvasyon sırasında hidrojen bağı oluşumuna izin vermeyen n-butil alkolde iyonik iletkenliğin en iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> tuzunun katkılanması halinde elektrik iletkenliğinin diğerlerine göre daha iyi olduğu da tespit edilmiştir [21].

Aynı grubun bir diğer çalışmasında, tuz katkısı olmaksızın da PVB polimerinin elektriği ilettiği ancak lityum tuzlarıyla katkılanması halinde iletkenliğinin daha da artarak elektrokromik aletler için ideal bir iyonik iletken olabileceği gösterilmiştir [22].

Elektrokromik düzeneklerde kullanılan iyonik iletken katı polimer membranların, metal iyonu veya protonları taşıma mekanizması, Cohen ve Turnbull [23, 24] ve daha sonra Bamford ve ark. [25, 26] tarafından araştırılmış ve iyon taşınımının amorf malzemelerdeki gözeneklilikten olumlu etkilendiği sonucuna varılmıştır.

PVB bazlı olarak hazırlanan polimer elektrolitlerin yanı sıra bu polimere farklı polimerler eklenerek hazırlanan elektrolitler de vardır. Örneğin bir çalışmada, [O]:[Li] = 8 mol oranına sahip bir PVB konut polimerine LiClO<sub>4</sub> alkali tuzu katkılanmış ve plastikleştirici olarak da PEG200, PEG400, PEG600 polimerlerinin farklı oranlarda bu karışıma eklenmesiyle elektrolitler hazırlanmıştır. PEG400 plastikleştiricisini içeren elektrolitlerde iletkenliğin daha iyi sonuçlar verdiği öne sürülmüştür. LiClO<sub>4</sub> tuzunun, PVB polimerinin esnekliğini artırdığı ve polimerin kristalin bir yapıdan amorf bir yapıya geçişini sağladığı ve kısa mesafeli ardışık PVB zincirlerinin bozularak iyon hareketini hızlandırdığı öne sürülmüştür [27].

Aynı çalışma ekibi, iyonik iletkenliğin sıcaklık artışıyla lineer olarak artmadığını, çünkü polimerik yapının hidroksil ve aldehit gruplarındaki çapraz bağlanmalar sebebiyle iyonların hareketlerinin sınırlandırıldığını düşünmektedirler [27].

Hazırlanan katı polimer elektrolit filmlerinin amorf olması, iletkenlikler açısından son derece önemlidir. Yapının amorf olup olmadığının tespiti için XRD tekniği ile yapı karakterizasyonu yapılmalıdır. Yapılan bir çalışmada (PEG)<sub>x</sub>NH<sub>4</sub>I polimer elektrolit malzemesi hazırlanmış ve XRD, DSC, NMR, AC iletkenlik teknikleriyle karakterize edilmiştir. Bu çalışmanın XRD sonuçlarıyla polimer-tuz kompleksinin yapısı doğrulanmış ve polimere katkılanan tuzun derişimine bağlı olarak polimerin higroskopikliği ve iyonik iletkenliği incelenmiştir. Yüksek tuz derişimlerinde higroskopikliğin arttığı ve polimerin daha yumuşaklaştığı; orta derecedeki tuz derişimlerinde ise higroskopikliğin azaldığı ve iyonik iletkenliğin yükseldiğini belirlemişlerdir. Oda sıcaklığındaki en yüksek iyonik iletkenlik değeri 4.78x10<sup>-6</sup> S/cm olarak hesaplamıştır. Düşük tuz derişimlerinde ise yapının yüksek kristalin özellik gösterdiği ve daha az higroskopik olduğu, ayrıca oda sıcaklığındaki iyonik iletkenliğinin de 10<sup>-7</sup> S/cm seviyesine düştüğü belirlenmiştir. Tuz derişimi artışına bağlı olarak yapının daha da amorflaştığı ve iletkenliğin de yükseldiği belirtilmektedir [28].



Akıllı cam teknolojilerinde kullanılacak elektrolitlerin renk ve cevap sürelerinin iyi olması hazırlanan akıllı camın performansı açısından büyük önem taşımaktadır. Elektrokromik tungsten oksit ( $WO_3$ ) ve aktifleştirilmiş nikel oksit ( $Li_xNiO$ ) filmleri arasına bir lityum tuzu ile katkılanmış uzun zincirli poliepoisit katı elektrolitinin yerleştirilmesiyle hazırlanan bir elektrokromik düzeneğin, renk kontrastı ve tepki süresi bakımından mükemmel sonuçlar verdiği gözlenmiştir [29].

### *Jel Elektrolitler*

Gliserin ve formaldehitin belli oranlarının çözücü ortamında karıştırılması ve  $LiClO_4$ 'ın iyon kaynağı olarak ortama eklendiği bir jel elektrolit hazırlanmış ve oda sıcaklığındaki iyonik iletkenliği ölçülmüştür. Hazırlanan jel elektrolitteki lityum tuzu miktarının artırılmasına bağlı olarak iletkenliğin arttığı gözlenmiş ancak tuzun belirli bir değerinden itibaren iletkenliğin düştüğü gözlenmiştir. 15 ml'lik bir örneğe 0,3 gram lityum tuzu eklendiğinde iletkenliğin en üst değere yükseldiği ve bu değerinde  $1.53 \times 10^{-5}$  S/cm olduğu hesaplanmıştır [30].

Bir diğer çalışmada, elektrokromik cihazlarda kullanılmak üzere polimetilmetakrilat (PMMA) bazlı bir jel elektrolit hazırlanmış; elektrolitin hazırlanmasında da %25 PMMA, %35 PC, %35 EC, % 5  $LiClO_4$  karışımı kullanılarak karışım THF içerisinde çözüldürülmüş ve jel elektrolitin iyonik iletkenliği empedans spektrometresi ölçümleri yardımı ile  $10^{-3}$  S/cm civarında hesaplanmıştır [31].

Başka bir çalışmada ise jelatin bazlı katı polimer bir elektrolit hazırlanmış ve empedans spektrometresi, SEM, AFM ve UV-vis-NIR teknikleriyle karakterize edilmiştir. Hazırlanan katı polimer elektrolitin iyonik iletkenliği oda sıcaklığı ve  $80^\circ C$ 'de ölçülmüş ve sırasıyla  $4.5 \times 10^{-5}$  S/cm ve  $3.6 \times 10^{-4}$  S/cm olarak bulunmuştur. Buna göre katı polimer elektrolitlerin iyi birer iletken olacağı, ayrıca elektrotların yüzeyine iyi bağlanmaları ve saydam olmaları sebebiyle, elektrokromik cihazlarda da elektrolit olarak kullanılabilirler sonucuna ulaşılmıştır [32].

Ftalat türevlerini içeren esnek bir elektrokromik düzenek üzerinde çalışan bir diğer çalışma grubu, PVB-bazlı bir jel elektrolit hazırlamış ve polimer katkısının kütlece %33 olması halinde iyonik iletkenliğin 25°C'de  $>10^{-4}$  S/cm olduğunu belirlemişlerdir. Ftalat türevlerine ait redoks tepkimelerinin jel elektrolit içinde gerçekleştiği ve PVB-bazlı böyle bir jel elektrolitin esnek elektrokromik düzenekler için iyi bir elektrolit olabileceği sonucuna varmışlardır [33].

### *Sıvı Elektrolitler*

Bir diğer çalışmada PC ve PC + EC çözücüleri içerisine LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> tuzu katılarak sıvı bir elektrolit hazırlanmıştır. Ayrıca bu elektrolit içerisine ağırlıkça %10 ve %20 oranlarında PMMA (polimetilmetakrilat) eklenerek bir dizi jel elektrolit hazırlanmıştır. Propilen karbonat+etilen karbonat (1:1) çözücü karışımına %20 oranında PMMA eklenmesiyle hazırlanan jel elektrolitin en iyi performansı gösterdiğini belirtilmektedir [1].

Aynı çalışma grubu yeni çalışmalarında propilen karbonat ve propilen karbonat+etilen karbonat çözücülerinin yanı sıra  $\gamma$ -butirolakton kullanarak da sıvı elektrolitler hazırlamışlar, bunlara PMMA ilavesi ile oluşturulan jel elektrolitlerin iletkenliklerini ölçmüşlerdir. PMMA eklenen elektrolitlerde iletkenlik  $10^{-3}$  S/cm civarında ölçülmüştür [3]. Bu değer elektrokromik camlarda elektrolitten beklenen iletkenlik düzeyindedir. Literatürde çalışılmış bu jel elektrolitlerin elektrokromik uygulamaları olumlu sonuçlar vermiştir.

## 2.1. POLİMERLER

Polimerler, yapılarına, camsı geçiş sıcaklıklarına, amorfliklerine göre sınıflandırılabilirler [34].

### 2.1.1. Yapılarına Göre Polimerler

Polimer Tipi	Yapıtışı	Yapısı	Örnekler
<b>Homopolimer</b>	Tek bir monomer	$^{\wedge\wedge}\text{-A-A-A-A-A-A-}^{\wedge\wedge}$	Polietilen
<b>Kopolimer</b>	İki farklı monomer		
• <b>Ardışık</b>		$^{\wedge\wedge}\text{-A-B-A-B-A-B-A-B-}^{\wedge\wedge}$	stiren–maleikanhidrit
• <b>Blok</b>		$^{\wedge\wedge}\text{-A-A-B-B-B-A-A-B-B-B-}^{\wedge\wedge}$	stiren–izopren
• <b>Gelişigüzel</b>		$^{\wedge\wedge}\text{-A-A-B-A-B-A-B-B-}^{\wedge\wedge}$	stiren–metilmetakrilat
• <b>Graft</b>		$^{\wedge\wedge}\text{-A-A-A-A-A-}^{\wedge\wedge}$            B        B            B        B	Stiren zincirlerinin üzerine metilmetakrilatın bağlanmasıyla oluşan zincir
<b>Homopolimer ve kopolimerler</b>			
• <b>Çizgisel</b>		$^{\wedge\wedge}\text{-A-A-A-A-}^{\wedge\wedge}$	Yüksek yoğunluk polietilen (HDPE)
• <b>Dallanmış</b>		$^{\wedge\wedge}\text{-A-A-A-A-A-}^{\wedge\wedge}$            A        A 	Alçak yoğunluk polietilen (AYPE)
• <b>Çaprazlanmış</b>		$^{\wedge\wedge}\text{-A-A-A-A-A-}^{\wedge\wedge}$            B        B            $^{\wedge\wedge}\text{-A-A-A-A-A-}^{\wedge\wedge}$	Vulkanize kauçuk

### 2.1.2. Sıcaklığa Bağlı Olarak Polimer Davranışları

- 1) Camı geçiş sıcaklığının üstünde bulunması halinde: Polimer zincir blokları ısıya bağlı olarak brown hareketi yaparlar. Yüksek enerjiye sahip, sürekli hareket halinde ve dolayısıyla daha yumuşak oldukları için “*kauçuğumsu polimer*” olarak adlandırılırlar.
- 2) Camı geçiş sıcaklığının altında bulunması halinde: Polimer zincir blokları rijit oldukları için hareket edemezler ve yapıları daha kırılğan ve enerjileri daha düşüktür. Bu tür polimerler “*camı polimerler*” olarak adlandırılırlar.

### 2.1.3. Kristalinlik ve Amorfluklarına Göre Polimerler

- 1) Amorf Polimerler: Polimer zincirleri gelişigüzel yapıda birbiri içine girmiş yün yumakları halindedir. Amorf polimerler gelişigüzel dönme ve bükülme hareketi yaparlar. Cam geçiş sıcaklığının üstünde bütün polimerler amorf haldedir.
- 2) Kristalin Polimerler: Polimer zincirleri, paralelleşmiş belirli bir düzen içinde bulunurlar ve böyle bir yapı kristalin olarak nitelenir.
- 3) Yarı Kristalin Polimerler: Yarı kristalin polimerlerde polimer zincirleri kısmen paralelleşmiş durumdadır ve geri kalan kısımları tamamen amorf haldedir.

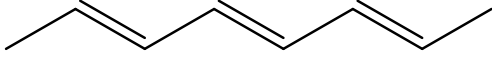
## 2.2. POLİMERLERDE İLETKENLİK MEKANİZMASI

### 2.2.1. İletken Polimerler

Polimer, monomer denen küçük moleküllerin polimerleşme tepkimesi sonucu bir araya gelerek oluşturdukları büyük molekül kütleli, uzun zincirli yapılara denir. Polimerler metallerle kıyaslandığında, polimerlerin genellikle metallerden daha hafif ve kolay şekil alabildiği fakat iletken olmadıkları görülür. Metallerin ise ağır ve zor işlenebilen yapıda olmasına karşın iletkenliklerinin yüksek olduğu bilinmektedir. Polimerler ile metallerin üstün özellikleri bir araya getirilerek iletken polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu amaçla hazırlanan polimerler, iletken polimerler olarak isimlendirilmektedir [35-36].

“İletken polimerler” elektriği dağıtabilen veya iletebilen özel polimerler olarak tanımlanmıştır, fakat iletken polimerler gerçekte tamamıyla farklı iki tür polimer içerir. Birinci tür polimerler karbon siyahı, metal filmleri ve metal telcikleri gibi iletken dolgu maddeleri ile birleştirilmiş polimerleri içerirler. Ticari olarak kullanılan polimerlerin çoğu bu türdendir. İkinci tür polimerler ise kendiliğinden iletken olan polimerlerdir. Bunlar kimyasal yapıları nedeniyle kendi molekül zincirleri boyunca elektriği dağıtabilmekte veya iletebilmektedirler [35,37].

İletken polimerler, ana iskelet zincirlerinde çift bağlar içeren polimerler olarak tanımlanırlar. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun fonksiyonel grupların bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik ardışık olarak tek ve çift bağ içeren zincir yapılarıdır. Bu şekildeki bir bağ yapısına “konjugasyon” denir. Bu nedenle iletken polimerlere “konjuge polimerler” de denilmektedir.

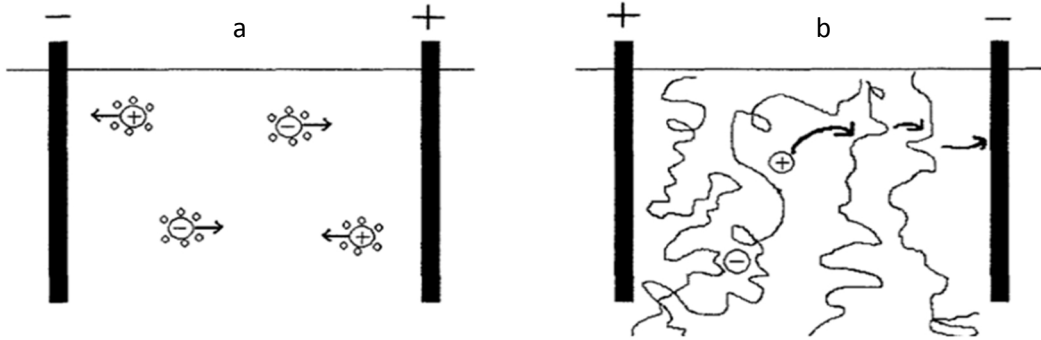


Şekil 2.2. Konjuge yapıya sahip poliasetilen

İletken bir polimerin temel özelliği polimerin ana zinciri boyunca konjuge çift bağların olmasıdır (şekil 2.2). Her bir ikili bağ biri daha kuvvetli bir sigma ( $\sigma$ ) bağı ve diğeri daha zayıf ve gezici olan bir pi ( $\pi$ ) bağından meydana gelir. Konjugasyonun neden olduğu iletkenlik yeterince yüksek değildir, bu yüzden bunlara katkı maddeleri eklenerek iletkenlik düzeyi artırılabilir. Katkıların görevi malzeme içerisindeki elektron ve ‘deşik’lerin sayısını arttırmaktır. Elektron eksikliğinin olduğu konuma ‘deşik’ denir. Böyle bir ‘deşik’, komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda yeni bir ‘deşik’ oluşur ve bu durumun böyle devam etmesiyle yükün uzun bir mesafeye taşınması olanaklı hale gelir [35].

### 2.2.2. İletken Polimerlerde İyonik İletkenlik

Bazı polimer molekülleri tuzları çözerek iyonları iletebilen iletken polimerlere dönüşebilmektedirler. Suda çözünen sodyum klorürün elektriği iletme şekline benzer bir mekanizma esas alınarak iyonik iletkenlik açıklanabilmektedir.



Şekil 2.3. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz [35]

NaCl çözeltisinde  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının elektrik potansiyeli altında zıt yüklü elektrotlara göçü ile elektrik iletimi sağlanır (şekil 2.3a). Ortamdaki çözücü

moleküllerin çözünen iyonları solvatize etme gücüne bağlı olarak iyonların birbirinden ayrılması kolaylaşır. Genelde iyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında elektron verici bir grup bulunur. Polimerin yapısında yer alan bu gruplar tuzun katyonu ile zayıf bağlar oluştururlar. Böylece polimer, tuzun her iki iyonunu veya birini solvatize eder ve iyonların ayrılmasını kolaylaştırır. İyonlar birbirinden yeterince uzaklaşmadığı sürece iyon çifti olarak kalmayı tercih edeceklerinden yük taşıyıcı olarak görev yapamayacaklardır.

Ancak solvatizasyon ile iyonlar yeterince birbirinden ayrılırsalar bile uygun elektroda geçmek için yeterli hareketliliğe sahip değilseler, böyle bir sistem zayıf bir iletkenidir. Bu nedenle polimerlerin yeterince esnek olması ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olması gerekir; kısaca, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristalinlik derecesi düşük olmalıdır [35].

Polimerlerde iyonik iletkenliğin mekanizması tam olarak aydınlatılmamıştır ama olaya aşağıdaki gibi bir açıklama getirilebilir. Ortamda kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya biri polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı eğilip bükülme hareketi ile zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimer üzerindeki bir grubun bir başka polimer zincirindeki benzer gruba iyon aktarımı şeklinde yürümektedir. Eğer ortama elektriksel potansiyel uygulanırsa iyon difüzyonu tek yönde olacaktır. Örneğin, katyon, bir polimer molekülünden diğerine atlayarak katoda doğru göç edecektir (şekil 2.3b). Burada iyon sızmasına olanak sağlayan serbest hacmin, iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma, amorf polimerin, elektriksel iletkenliğinin niçin daha iyi olduğunu ve sıcaklığın yükselmesiyle iletkenliğin niçin arttığını da açıklamaktadır [38].

### 2.2.3. İyon Taşıma Mekanizmasının PALS Tekniği İle Açıklanması

PALS tekniği, günümüzde moleküler yapıda bulunan boşluk ve yapısal kusurları ölçmek için kullanılan yöntemler arasında en yeni ve en etkili olanıdır.

Bamford ve arkadaşları [25, 26] yaptıkları çalışmalarda polimerlerdeki iyon taşınımını amorf malzemelerde yapısal düzensizlikle ortaya çıkan *yerel serbest hacim* türüne dayalı olarak ifade etmişlerdir. Bamford ve arkadaşları, LiClO<sub>4</sub> tuzu katkılı ve etilenoksit bazlı polimer elektrolitlerde bir veya daha fazla türde iyonun iletkenlik üzerine etkilerini PALS tekniğini kullanarak 170–370°K aralığında incelemişlerdir. Çalışmalarında PALS sonuçlarıyla yerel serbest hacmin artan sıcaklıkla lineer olarak genişlediğini göstermiş ve ayrıca Cohen-Turnbull [23, 24] modelini kullanarak serbest hacim türü ile iletkenliği ilişkilendirmişlerdir [39a].

Bu teknikle boşluk hacmi/toplam hacim kesrinin sıcaklık ile olan ilintisi incelenerek özellikle camsı geçiş sıcaklığındaki değişimler incelenmektedir. Serbest hacim ve serbest hacim kesri nicelikleri bu teknikle hesaplanarak iletkenlik verileri ile boşluk kesri arasında bir köprü kurulur. Ayrıca, çalışılacak olan polimer-tuz elektrolitlerini hazırlama yöntemleri, kullanılan tuzun anyonu ve polimerin tipi de göz önünde bulundurularak boşluk hacmi/kesri, dolayısıyla iletkenlik ve iletkenlik mekanizması arasındaki ilinti kurulmaktadır [39a].

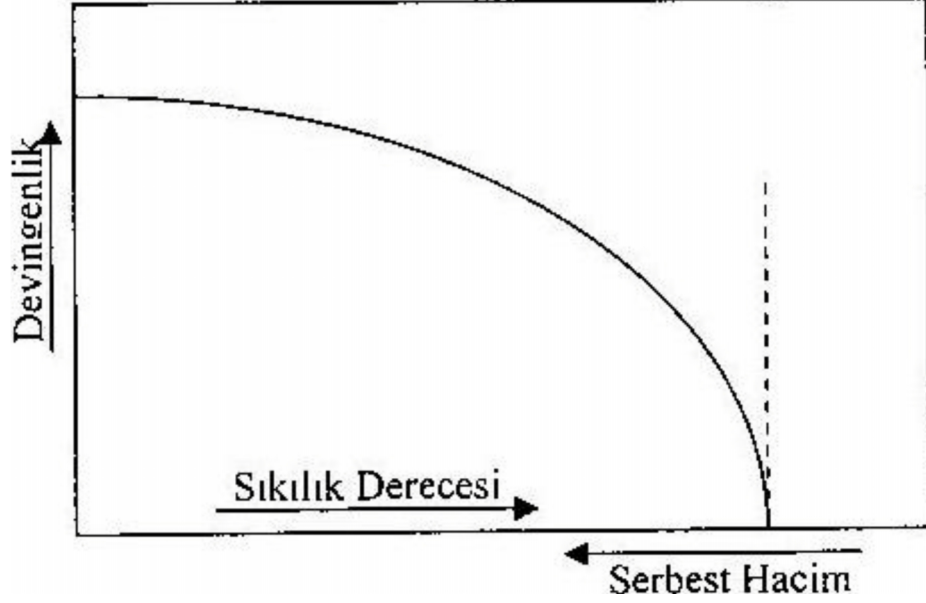
#### 2.2.3.1. Katı polimer elektrolitlerde serbest hacim

Katı polimer elektrolitler, polimer ve tuz karışımından oluşur. Polimerin matriks yapısı, iletkenlik için mekanik ortamın sağlanmasında etkilidir. Bu etkin yapıda iletkenliğin sağlanmasında en önemli faktör, yapısal serbest hacim bölgelerinin varlığı ve polimerik yapının esnekliğidir. Esneklik polimer zincirlerinin daha rahat hareket (mobilité) etmesine imkan sağladığı için iyonik hareketliliği kolaylaştırmakta ve dolayısı ile de iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. Bu da *yapısal boşluk hacminin* diğer bir ifade ile serbest hacmin artmasıyla ilişkilendirilmektedir [39b].

Serbest hacim kavramı, amorf polimerlerin hal değişim özelliği çalışmalarında sıklık derecesini tanımlamak için bir nicelik olarak ortaya çıkmıştır. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi, sıklık derecesi yükselir ya da diğer bir ifadeyle onunla orantılı olan yapısal serbest hacim düşer ise, polimer zincirlerinin hareketliliği



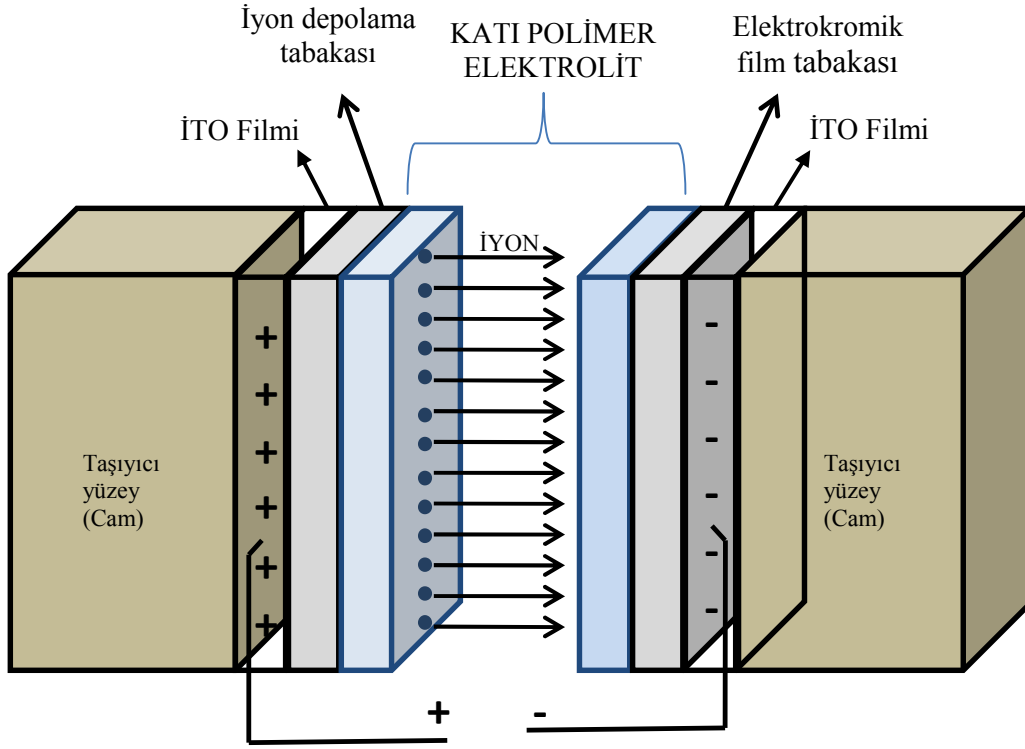
(devingenlik), zincir uzunluğuna bağlı olarak kritik bir sıkılık derecesinden sonra, hızlı bir şekilde düşebilmektedir [39b].



Şekil 2.4. Polimer zincirlerinin hareketliliği ve serbest hacim veya sıkılık arasındaki ilişki eğrisi [39b]

### 2.3. ELEKTROKROMİK DÜZENEKLER

Elektrokromik düzenekler belli bir potansiyel uygulandığında optik özelliklerini değiştirebilen ve potansiyel kesildiğinde eski haline tersinir olarak geri dönen sistemlerdir. Elektrokromik aletler, iki iletken cam yüzeyinden birinin iyon depolama tabakası, diğerinin elektrokromik film tabakası olarak kaplanması ve bu iki tabakanın iletken bir elektrolit filmle birleştirilmesiyle oluşturulan ve belirli bir potansiyel uygulandığında renk değiştirebilen düzeneklerdir (şekil 2.5).

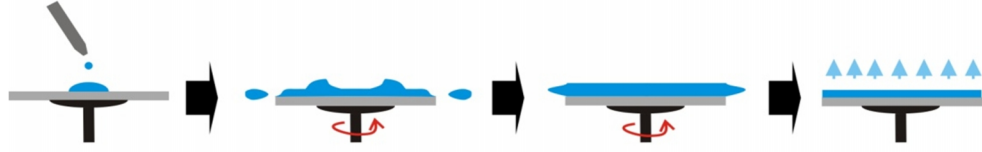


Şekil 2.5. Elektrokromik bir düzeneğin şematik olarak gösterimi

## 2.4. KAPLAMA TEKNİKLERİ

### 2.4.1. Döndürme İle Kaplama Tekniği

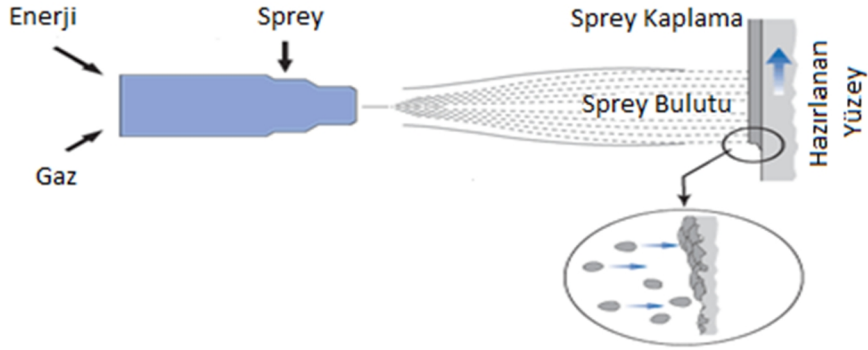
Döndürme ile kaplamada kaplanacak taşıyıcı yüzeyin arkasına vakum uygulanarak yüzey sabitlenir. Kaplama çözeltisi taşıyıcı yüzeyin merkezine damlatılır ve ardından taşıyıcı yüzey 1.000-6.000 rpm arasında bir hız ile 1-60 s süreyle döndürülür. Elde edilen kaplama filmleri, döndürme hızı ve süresi ile orantılı olarak incelik. Homojen bir kaplamanın sağlanması için kaplanacak taşıyıcı yüzeyin dairesel olmasında fayda vardır.



Şekil 2.6. Döndürme ile kaplama tekniği

#### 2.4.2. Püskürtme ile Kaplama Tekniği

Düzlemsel olmayan yüzeylerin kaplanmasında etkili bir yöntemdir. Bu teknikde kaplama çözeltisi aerosol halinde yüzeye püskürtülür. Diğer kaplama yöntemlerine göre çözeltinin viskozitesi daha düşük olmalıdır. Böylece oluşan küçük damlacıklar, püskürtme işleminin daha etkili ve kaplamanın da daha verimli olmasını sağlayacaktır.

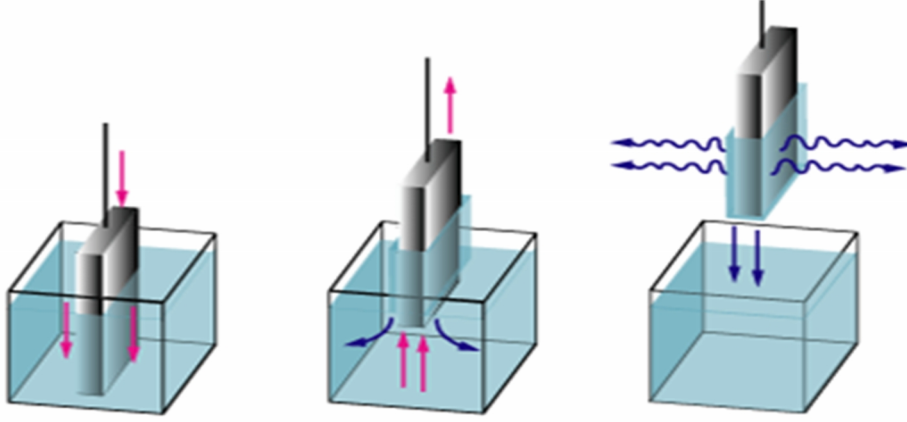


Şekil 2.7. Püskürtme ile kaplama tekniği

#### 2.4.3. Daldırma ile Kaplama Tekniği

Kaplanacak taşıyıcı yüzey çözelti içerisinde belirli bir hızda daldırılıp çekilerek kaplama gerçekleştirilir. Her türlü geometrideki yapı bu teknikle kaplanabilir. Daldırma ile kaplamada film kalınlığı, kaplama çözeltisinin

viskozitesine ve derişimine, yerçekimi kuvvetine, yüzeyin pürüzlülüğüne ve yüzey gerilimine bağlıdır.



Şekil 2.8. Daldırma ile kaplama tekniği [40]

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Poli(vinil bütiral-*co*-vinil alkol-*co*-vinil asetat) (PVB):

Aldrich marka 182567 ürün kodlu ortalama molekül ağırlığı 50,000 ile 80,000 arasında değişen, vinil bütiral oranı %80 ve camsı geçiş sıcaklığı 62-72°C aralığında olan toz polimer, deneylerde ana polimer olarak kullanıldı.

Polietilen Glikol 400 (PEG400):

Merck marka 807485 ürün kodlu ortalama molekül ağırlığı 380 ile 400 arasında değişen sıvı polimer, polimer karışımıyla hazırlanan elektrolitlerde katkı polimeri olarak kullanıldı.

Propilen Karbonat (PC):

Merck marka 807051 ürün kodlu molekül ağırlığı 102,09 g/mol olan sıvı polimer, polimer karışımıyla hazırlanan elektrolitlerde katkı polimeri olarak kullanıldı.

Polimetilmetakrilat (PMMA):

Fluka marka ve 81503 ürün kodlu molekül ağırlığı ~ 98500 olan toz polimer, polimer karışımıyla hazırlanan elektrolitlerde katkı polimeri olarak kullanıldı.

Lityum İyodür (LiI):

Merck marka 818287 ürün kodlu susuz yüksek saflıktaki lityum tuzu, polimerlere katkılamak amacıyla kullanıldı.

Lityum Perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ):

Sigma-Aldirich marka 62580 ürün kodlu  $\geq 98.0\%$  saflıktaki lityum tuzu, polimerlere katkılanmak amacıyla kullanıldı.

Lityum Triflorometilsülfonat ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ):

Aldrich marka 282669 ürün kodlu  $\%96$  saflıktaki lityum tuzu, polimerlere katkılanmak amacıyla kullanıldı.

Tetrahidrofuran (THF):

Merck marka 108114 ürün kodlu yüksek saflık derecesinde, hazırlanan polimer-tuz karışımlarında çözücü olarak kullanılmıştır.

Sikloheksanon:

Merck marka 102888 ürün kodlu yüksek saflık derecesinde, hazırlanan polimer-tuz karışımlarında çözücü olarak kullanılmıştır.

n-bütanol:

Merck marka 822262 ürün kodlu yüksek saflıkta, hazırlanan polimer-tuz karışımlarında çözücü olarak kullanılmıştır.

### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

X-ışınları toz difraktometresi (XRD):

Sentezlenen filmlerin faz analizleri için kullanılmıştır. Ölçümlerde Bruker marka D8 model cihaz kullanılarak X- ışınları toz kırınım desenleri ölçülmüş ve desenlerin tanısı için WinXpov paket programı kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):

Hazırlanan film yüzeylerinin morfolojisi, tanecik boyutları ve bunların dağılımı, film kalınlıkları, film yüzeyindeki yırtıklar, düzensizlikler gibi yüzey kusurları SEM ölçümleriyle incelenebilmektedir. Bu filmlerin analizinde bilgisayar kontrollü ve EDX ataşmanlı Zeiss marka Supra 55 model dijital taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM):

Filmlerin AFM görüntüleri gözenek boyutlarını belirlemek amacıyla Park systems marka ve XE-100E model AFM cihazı kullanılmış ve ölçümler non-contact mod kullanılarak alınmıştır.

Diferansiyel Termal/Termogravimetrik Analiz (DTA/TG):

Katı elektrolit filmleri içindeki henüz uzaklaşmamış çözücü kalıntılarını uzaklaştırma sıcaklığı ve filmlerin termal kararlılıklarının belirlenebilmesi için DTA/TG ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 5°C/dk ısıtma hızıyla 450°C'ye kadar Shimadzu marka TA-60 model DTA/TG cihazı kullanılarak alınmıştır.

UV-Vis Spektrofotometresi:

Film geçirgenliklerinin tespiti için görünür bölgede Specord 210 Plus model ve Analytik Jena marka Uv-Vis spektrofotometresiyle ölçümler yapılmış ve geçirgenlikler için  $\lambda=600$  nm'deki geçirgenlik değerleri esas alınmıştır.

#### Potansiyostat/Galvonastat:

Nyquist eğrilerindeki direnç değerlerine bağlı olarak iletkenliğin hesaplanabilmesi için, CHI marka 660D model potansiyostat cihazı kullanılmış ve empedans ölçümleri 10 Hz - 2E-6 Hz frekans aralığında ve 5 mV genlik değerinde alınmıştır. Daha yüksek genlik değerleri film yüzeyini deforme ettiğinden bu değer düşük tutulmuştur.



## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Kaplama Yüzeyinin Seçimi ve Kaplamaya Hazırlanması

Kaplama yüzeyi olarak ön denemelerde mikroskop camı ve nihai denemelerde ise İTO camı tercih edilmiştir. Empedans ölçümleri İTO camları üzerine kaplanmış filmlerde yürütülmüştür. Çünkü empedans ölçümleri için iletken bir yüzeye ihtiyaç vardır. Kullanılan İTO camlarının, optik geçirgenliği %95 düzeyindedir.

SEM, XRD, UV-Vis, AFM gibi tekniklerle karakterizasyon çalışmaları yapılırken, ölçümler mikroskop camı üzerine kaplanmış ince filmlerle yürütülmüştür.

Polimer filmlerinin cam yüzeyine daha iyi tutunabilmesi için cam yüzeyleri bir ön temizleme işlemiyle kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Mikroskop camları temizlenirken önce 80°C'ye ısıtılmış %10'luk NaOH çözeltisi bulunan bir beher içerisinde ultrasonik bir banyoda yarım saat bekletilmiş, daha sonra saf su içinde eldivenle ovulmuş; ardından saf sudan alınan camlar %5'lik HNO<sub>3</sub> içerisinde 10 dakika bekletilmiş ve yeniden saf su içerisinde eldivenle ovularak temizleme işlemine devam edilmiştir. Saf sudan geçirme işlemi 3 kez tekrarlanmış ve böylece cam yüzeyleri temiz hale getirilmiştir. Temizlenen camlar 100°C'lik etüvde 2 saat bekletildikten sonra kullanma zamanına kadar desikatörlerde korumaya alınmıştır.

İTO camlarının temizleme işlemi, önce etanolde 10 dakika bekletilip saf su içerisinde eldivenle hafifçe ovularak yapılmış; sonra 100°C'lik etüvde yarım saat kurutulduktan sonra desikatörde korumaya alınmıştır.

### 3.2.2. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmada katı polimer elektrolitler, polimerlerin farklı çözücülerde çözündürülüp farklı oranlarda farklı lityum tuzları ile katılanmasıyla hazırlanmıştır.

Çözücü olarak daha çok n-bütanol, sikloheksanon ve THF kullanılmıştır. Farklı çözücülerin denenmesi, polimer ve tuz karışımlarının daha iyi çözünmesini ve daha homojen bir dağılımı sağlamak için yapılmıştır.

Polimerler,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiI}$  tuzlarından biri ile katkılanarak hazırlanmıştır. Anyon ve katyonun iyonik yarıçapının çözünürlüğü etkilemesi ve buna bağlı olarak iletkenliğin de değişmesi nedeniyle yukarıda belirtilen tuzlar tercih edilmiştir.

Polimer filmlerin hazırlanmasında ana polimer olarak PVB ve buna belirli oranlarda (%w/w) PEG400 (polietilen glikol), PC (propilen karbonat), PMMA (polimetilmetakrilat) polimerlerinden biri eklenerek polimer karışımlarını içeren filmler hazırlanmıştır.

Polimer ya da polimer karışımları lityum tuzlarıyla karıştırıldıktan sonra karışım n-bütanol, sikloheksanon ya da THF çözücülerinden birinin içinde çözündürülmüş ve elde edilen karışım geri soğutucu altında çözücünün kaynama sıcaklığının  $\sim 15-50^\circ\text{C}$  altındaki sıcaklıklarda yarım saat kadar ısıtılmıştır. Seçilen ısıtma sıcaklıkları, n-bütanolde  $80^\circ\text{C}$ , sikloheksanonda  $100^\circ\text{C}$  ve tetrahidrofuranda  $50^\circ\text{C}$  olarak tercih edilmiştir.

### 3.2.3. Film Kaplama İşlemleri

Kısım 3.2.2'de belirtilen şekilde hazırlanan kaplama çözeltileri, kısım 3.2.1'de belirtilen şekilde temizlenen cam yüzeylerine, daldırma ile kaplama cihazında, düşük viskoziteli çözeltilerde 10 cm/dk, yüksek viskoziteli çözeltilerde ise 25 cm/dk'lık daldırma-çekme hızıyla kaplandı.

Kaplama işlemi yapıldıktan sonra camın yüzeylerinden birisi etanolle temizlendi ve filmlerin içindeki çözücünün yavaş yavaş buharlaşarak kuruması için filmler bir gün süreyle oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Bu işlemin ardından filmler, kullanılan çözücü cinsine bağlı olarak 3 gün etüvde uygun bir sıcaklıkta

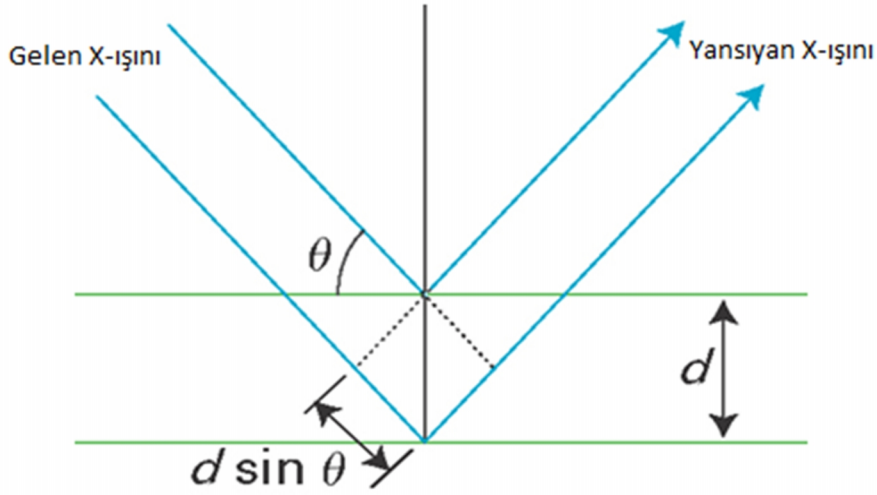
bekletildi. Daha sonra etüvden alınan filmler gerekli ölçümlerin yapılacağı zamana kadar vakum desikatöründe bekletildi.

#### 3.2.4. X-Işınları Difraktometresi (XRD)

Filmlerin iletkenliği, onların kristalin veya amorf oluşlarına bağlı olarak değiştiği için öncelikle bunların amorf olup olmadıkları, şayet kristalin özellik gösteriyorlarsa, kristalin fazların niteliğinden emin olmak için bunların XRD ölçümleri yapılmıştır. Filmlerin yapısında kristalin fazlar varsa bunların oluşumunu önleyecek hazırlama yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Çünkü amorf filmlerde gözeneklilik derecesi (yapısal serbest hacim) daha yüksek olduğu için iletkenlik daha büyük değerler almaktadır.

Kırınım, birincil kaynak ışının yolu üzerindeki maddeyle etkileşmesi ile oluşan ikincil ışın dalgalarının birbiriyle girişim yapması ile meydana gelir. X-ışınları, atomlara ait elektronlar tarafından saçılır; kırınım saçılmaya sebep olan ve aralarında kullanılan ışının dalga boyuna (~ 100 pm) yakın d mesafeleri bulunan periyodik düzenlilikteki saçılma merkezlerinin bulunması halinde gerçekleşir. Saçılmayı, aralarındaki mesafe d kadar olan komşu paralel düzlemlerden olan yansımaya eşdeğer sayarsak (şekil 3.1), birbiriyle destekleyici girişim yapan  $\lambda$  dalga boyuna sahip ışınların yansıma açısı, Bragg eşitliği (3.1) yardımı ile hesaplanabilir:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3.1.)$$



Şekil 3.1. X-ışınlarının kristal düzlemlerinde kırınımına uğraması [41]

Oluşan kırınım desenlerinin şiddeti, kristal yapının ayrıntısına ve içindeki atomların cinsine bağlıdır, çünkü atomun kırınım gücü sahip olduğu elektron sayısına ve onun hücre içindeki konumuna bağlıdır. Yansıma açıları ( $\theta$ ) ve şiddetlerinin ( $I$ ) elde edilmesi, gerisin geriye kristalin yapısı hakkında bilgi verir. Başlıca iki türlü x-ışınları kırınım tekniği vardır. Biri birkaç mikrometre veya daha küçük boyuttaki kristalitlerden meydana gelen polikristalin bir madde ile çalışan x-ışınları toz kırınım yöntemidir. Diğer maddenin birkaç mikrometre veya daha büyük tek kristalleri ile çalışan x-ışınları tek kristal kırınım yöntemidir [41].

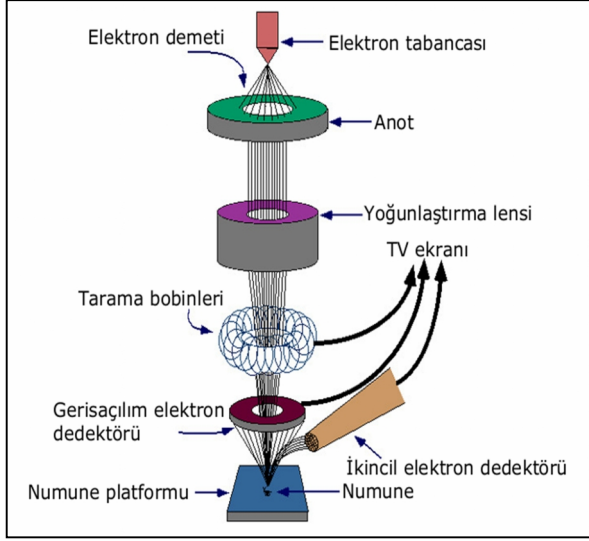
### 3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ölçümlerinde, yüksek elektrik alanında hızlandırılmış elektron demeti film yüzeyine odaklanmakta ve bu elektron demeti ile film yüzeyi taranmaktadır. Tarama sırasında elektron demeti ile film yüzeyindeki atom ve moleküller arasında meydana gelen etkileşimlerin yarattığı sinyaller, sensörler yardımı ile algılanıp güçlendirilmekte ve bu sinyaller katot ışını tüpünün ekranına aktarılarak görüntüye dönüştürülmektedir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne de aktarılmaktadır.

Temel olarak taramalı elektron mikroskobu, tungsten, lantan heksaborit katottan veya alan emisyonlu gun (FEG)'dan ortaya çıkan elektronların, malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. Bu elektronların enerjisi 200-300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif merceği ile odaklanan elektron demeti, elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyine ulaşarak tarama işlemi gerçekleşir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi ilkesine dayanır.

Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani örnek yüzeyinde bulunan atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır (secondary electrons). Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık ilk 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları (backscattered electrons) adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 180° açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katihal dedektörleri) yardımıyla tespit edilirler. Bilindiği üzere bu tür dedektörler, üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımın şiddetine göre çıkış sinyali verirler. Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin bileşimi hakkında bilgi verir [42].



Şekil 3.2. SEM cihazının şematik yapısı [43]

### 3.2.6. Kalınlık Ölçümü

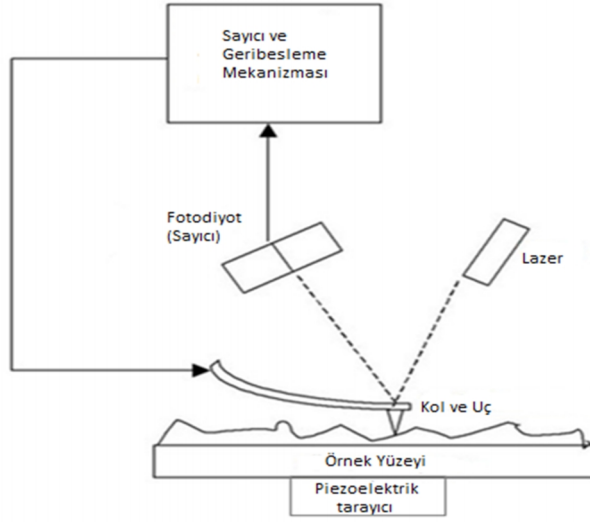
Kalınlık ölçümleri LEO marka 440 model bilgisayar kontrollü dijital taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında yatay konumdan görüntü alınarak yürütülmüştür.

### 3.2.7. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Çözünürlüğü çok yüksek bir kuvvet mikroskobudur. Hazırlanan filmlerin gözenek boyutlarının ölçülmesi için AFM görüntüleri kullanılmıştır. AFM esnek bir kol ve buna bağlı sivri bir uçtan oluşur. Uç, film yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile film yüzeyi arasında oluşan etkileşim kuvvetleri Hooke kanunu uyarınca kol ve ona bağlı ucun hareketine yol açar. Genellikle koldaki hareketlilik, kolun bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür. Yüzey taraması noncontact, contact ve tapping modlardan birisiyle yürütülerek taranan yüzeyin topografyasını çıkarılır.

Eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılır. Tipik

olarak numune, “z” yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, “x” ve “y” yönünde hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, her biri x,y,z yönlerine karşılık gelen üç piezokristalin üç-ayaklı düzeneği sayesinde tarama yapılabilir. Bu düzenek tüp tarayıcılarda görülen bozulmaları da ortadan kaldırır. Daha yeni düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo tarayıcıya monte edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grubu kullanarak x,y doğrultusunda taranır. Açığa çıkan  $z = f(x,y)$  haritası yüzeyin topoğrafyasını temsil eder [44-45].



Şekil 3.3. AFM çalışma mekanizması [45-46]

### 3.2.8. Empedans Spektroskopisi

Elektrik akımına karşı direnç gösterme tüm devre elemanlarının ortak bir davranışdır. Ohm yasası, bu gerçeklik üzerine kurulur; direnç elektrik potansiyeli (E) ile akım şiddeti (I) arasındaki orantı katsayısını ifade eder.

$$R = E/I \quad (3.2)$$

Buna göre her devre elemanına bir tür direnç gözüyle bakılabilir. İdeal bir dirençte;

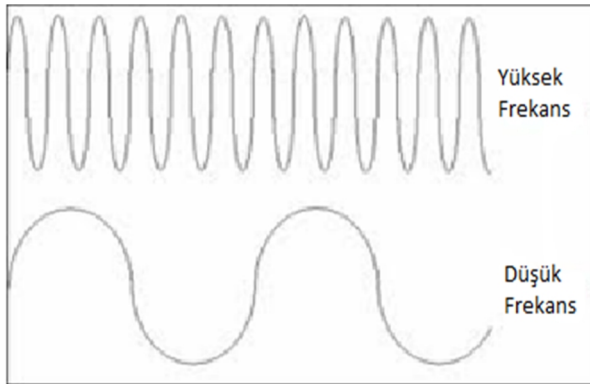
1. Akım ve voltaj değerleri Ohm yasasıyla birbirine bağlıdır.
2. Direncin değeri, frekanstan bağımsızdır.

### 3. Direnç üzerindeki akım ve voltaj aynı fazdadır.

Fizik, çok fazla karmaşık davranışı sergileyen devre elemanları içerir. Bu elemanlar, basit direnç kavramının tanımlanmasını zorunlu kılmıştır. Onun yerine daha genel bir devre parametresi olan empedans kullanılabilir. Direnç gibi empedans da, akıma karşı gösterilen direnç davranışının bir ölçüsüdür denilebilir.

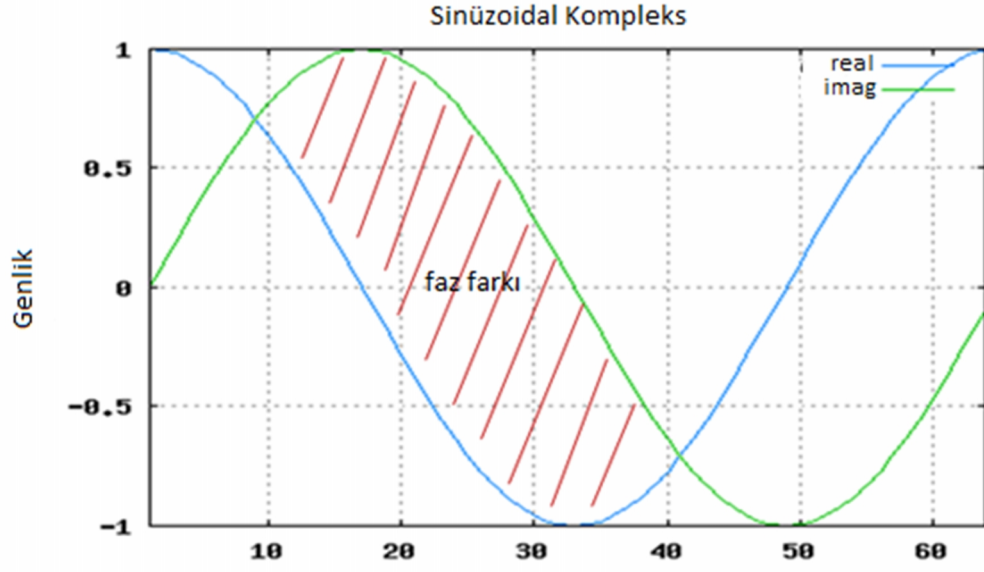
Elektrokimyasal empedans belirlenirken elektrokimyasal hücreye a.c. potansiyeli uygulanarak ölçüm süresince akım şiddeti ölçülür. Hücre sinüzoidal bir potansiyel ile uyarıldığı için; bu potansiyele yanıt, bir a.c akım sinyalidir. Bu akım sinyali Fourier serisinin toplamı olarak çözümlenebilmektedir [47].

Empedans spektroskopisinde direnci ölçebilmek için sabit bir potansiyel değerinde sisteme belirli bir frekansta sinüzoidal bir akım verilir. Frekansın değeri arttıkça gönderilen sinüzoidal dalga'nın sayısı artar ve sistemin verdiği yanıt süresi kısalmır (şekil 3.4). Ancak gönderilen akım ile sistemin verdiği yanıt arasında belirli bir gecikme meydana gelebilir. Bu gecikme faz farkı olarak adlandırılır. Şekil 3.5.'de gösterilen genlik eğrisinde de görüldüğü gibi yeşil çizgiyle gösterilen sinüzoidal dalga gönderilen akıma aittir ve nyquist eğrisinde beklenen direnci, yani hayali(imajiner) direnci temsil eder. Mavi çizgiyle gösterilen sinüzoidal dalga ise kaydedilen akımı gösterir, yani nyquist eğrisinde ölçülen gerçek (reel) direnci temsil eder.



Şekil 3.4. Frekansa bağlı sinüzoidal dalga sayısı





Şekil 3.5. Empedans spektroskopisinde faz farkını gösteren sinüzoidal akımlar

Empedans spektroskopisiyle geniş bir frekans aralığında empedans ölçümleri yapıldıktan sonra, elde edilen verilerle iletkenlik, kapasite, admitans, modulus, empedansın gerçek ve sanal kısımları gibi parametreler hesaplanabilmektedir.

#### 4. TARTIŞMA VE BULGULAR

Farklı çözücüler, farklı lityum tuzları, farklı katkı oranları ve farklı polimer karışımları kullanılıp hazırlanan çözeltiler mikroskop camı ve İTO yüzeyine kaplanmış; hazırlanan filmlerin kalınlıkları ve yüzey görüntüleri SEM tekniği ile elementel analizleri ise EDX ölçümleriyle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan filmlerin amorf olup olmadığının tespiti için XRD desenleri alınarak en uygun amorf filmler belirlenmiştir. Yüzey gözenekliliği AFM ölçümleriyle tespit edilmiş ve filmlerin termal kararlılıkları ise DTA/TG tekniği ile yapılan ölçümlerle belirlenmiştir. İTO yüzeyine kaplanarak hazırlanan filmlerin empedans ölçümleri alınmış ve (4.1) eşitliği kullanılarak iletkenlikleri hesaplanmıştır;

$$\sigma = \frac{d}{l} \frac{1}{R} \quad (4.1)$$

Burada  $\sigma$  = filmin iletkenliğini,  $d$  = filmin kalınlığını,  $l$  = ölçüm alınan yüzeyin alanını,  $R$  = filmin direncini temsil etmektedir.

Katı polimer elektrolitler PVB polimeri baz alınarak hazırlanmıştır. Bu polimere  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiI}$  tuzlarından birisi katkılanmış ve elde edilen karışım THF, sikloheksanon veya n-bütanol çözücülerinden birinde çözündürülerek katı polimer elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır (çizelge 4.1). Çizelgede belirtilen PVB ve tuz oranlarındaki karışım yine çizelgede belirtilen çözücü içerisinde çözündürülmüş ve hazırlanan bu çözeltiler oda sıcaklığında kaplama amacıyla kullanılmıştır.

Polimer karışımlarıyla hazırlanan katı elektrolitler ise, PVB polimerine PC, PMMA, PEG400 polimerlerinden biri ve  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  tuzu katkılanıp THF ya da n-bütanol çözücülerinden birinde çözündürülerek katı elektrolitler hazırlanmıştır (çizelge 4.1). Çizelgede belirtilen oranlarda karıştırılmış olan polimer karışımlarının hepsi de 0,025 g tuz ile katkılanmıştır. Elde edilen karışımlar yine çizelgede belirtilen çözücüler içerisinde çözündürülmüş ve oda sıcaklığında kaplama amacıyla kullanılmıştır. Bu elektrolitlerin hazırlanmasında PVB bazlı katı elektrolit filmlerinin

iletkenlik sonuçlarına bakılarak en uygun tuz ve çözücü tercih edilmiştir. Bu yüzden iletkenlik değerleri yüksek olduğu için ve daha homojen filmler oluşturdukları için tuz olarak  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  bileşiği, çözücü olarak da THF veya n-bütanol kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Hazırlanan filmlerin şematik gösterimi ( ✓ işareti taşımayan karışımlar çalışılmamıştır.)

Hazırlanan PVB katı elektrolit filmleri							
ÇÖZÜCÜ	KARIŞIM	PVB/tuz oranı miktarı (g/g)					
		1:0,025	1:0,05	1:0,1	1:0,15	1:0,2	1:0,3
n-bütanol	PVB:LiI	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Sikloheksanon	PVB:LiI	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
THF	PVB:LiI	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Hazırlanan polimer karışımı katı elektrolit filmleri							
ÇÖZÜCÜ	KARIŞIM (Hepside 0,025 g LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ile katılanmış)	Diğer polimer katkı oranları (%w/w PVB)					
		2%	4%	6%	20%	30%	50%
n-bütanol	PVB: PEG400				✓	✓	✓
	PVB:PC				✓	✓	✓
THF	PVB:PC				✓	✓	✓
	PVB:PMMA	✓	✓	✓			

#### 4.1. ELEKTROLİT FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Katı polimer iyonik iletken elektrolitlerinin bir kısmı sadece PVB polimerinin  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  veya  $\text{LiI}$  tuzlarından birisiyle katkılanması ve n-bütanol, sikloheksanon, THF çözücülerinden biri içinde çözündürülmesiyle hazırlanmış ve ardından İTO (indiyum kalay oksit) ve mikroskop camı üzerine kaplanmasıyla filmler elde edilmiştir.

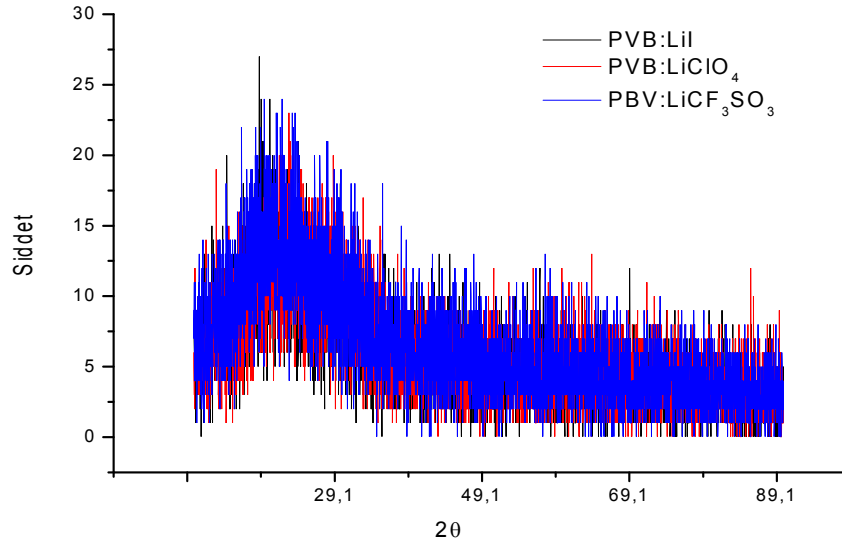
Katı polimer iyonik iletken elektrolitlerinin bir kısmı ise PVB polimerine PEG400, PMMA, PC polimerlerinden birinin eklenmesiyle oluşturulan karışıma  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  tuzunun katkılanması, karışımın da THF veya n-bütanol çözücülerinden birisi içinde çözündürülerek hazırlanan elektrolit çözeltisinin İTO ve mikroskop camı üzerine kaplanmasıyla elde edilmiştir.

##### 4.1.1. XRD Ölçümleri

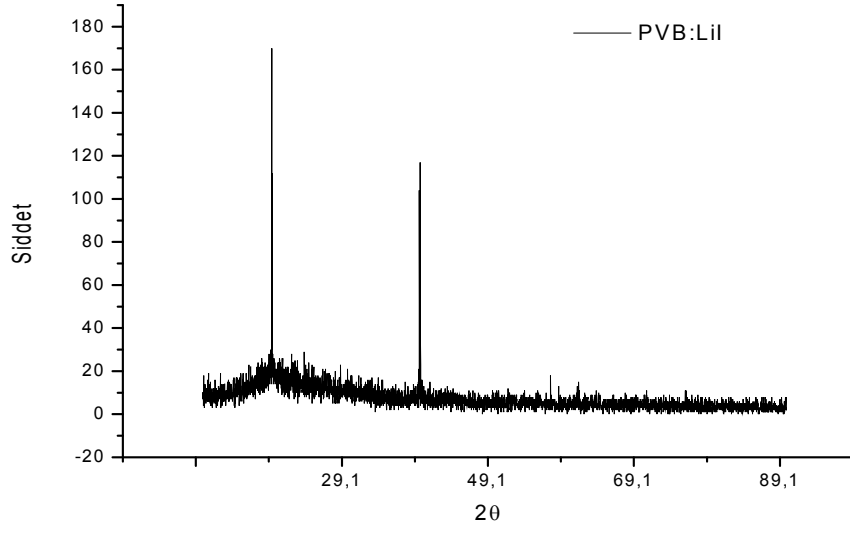
Hazırlanan bazı katı polimer elektrolit filmlerine ait farklı tuz ve farklı çözücülerle hazırlanmış, ancak tuz katkı oranı hepsinde de aynı tutulmuş (1:0,15) filmlerin XRD toz desenleri şekil 4.1-4.2-4.3'de görülmektedir. Diğer karışımları temsilen ölçülen XRD desenlerinden şekil 4.1 grafiğinde PVB polimerinin 1:0,15 oranında farklı lityum tuzlarıyla katkılanarak THF çözücüsünde çözündürülmesiyle elde edilen sollarla hazırlanmış filmlere ait XRD toz deseni verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi bu katkı oranında THF çözücüsü kullanılarak hazırlanan filmlerin yapısı istenilen şekilde amorf özellik göstermektedir. THF içerisinde hazırlanan katı polimer elektrolit filmlerinin XRD desenlerinde lityum tuzlarından kaynaklı ufak kristalin fazlar da bulunmaktadır. PVB kopolimerine aynı miktarda (1:0,15)  $\text{LiI}$  tuzu katkılanıp sikloheksanon içerisinde çözündürülmesiyle elde edilen solden hazırlanmış filme ait XRD toz deseni şekil 4.2.'de verilmiştir. Bu grafikten de anlaşılacağı gibi yapı amorf ancak bazı kristalin fazlar da içermektedir. Bunun nedeninin bu çözücü içerisinde, bu orandaki tuz miktarının doygunluk sınırını aşacak kadar fazla olmasının yol açtığı ve oluşan kristalitlerin de  $\text{LiI}$  kristalit kümeleri olduğu düşünülmektedir. SEM görüntüleri bunu desteklemektedir (EK1-11). Şekil

4.3’de ise PVB kopolimerinin aynı miktarda (1:0,15)  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  tuzuyla katkılanıp n-bütanol çözücüsünde çözündürülmesiyle hazırlanmış filme ait XRD toz deseni verilmiştir. Yapı burada da amorfudur ama az da olsa yine kristalitlere ait pikler içermektedir. Şekil 4.2 grafiğinde olduğu gibi bunun nedeni de tuz miktarının doygunluk sınırını aşmış olabilmesidir. Şekil 4.3’de XRD deseni verilen filmin şekil 4.5.a’daki SEM görüntüsünden de tuz kristalit kümeleri görülmektedir. XRD sonuçları yardımıyla kristalit kümecikleri olmaksızın amorf bir yapı için gerekli lityum tuzu üst sınırı belirlenmeye çalışılmıştır.

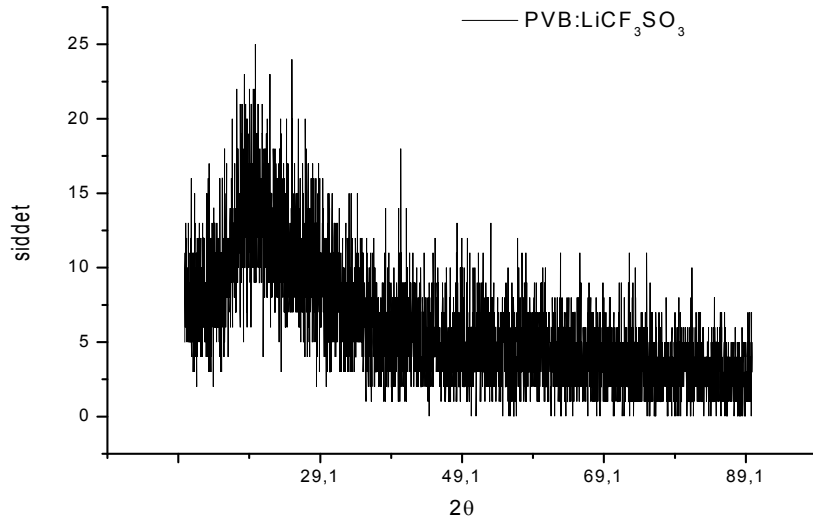
PVB polimeri ile yapılan elektrolitlerde n-bütanol ve THF çözücülerini ile  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  tuzu kullanıldığında amorf yapı elde edildiği için polimer karışımlarıyla hazırlanan katı elektrolitlerde de (PVB:PEG400, PVB:PMMA, PVB:PC) n-bütanol ve THF ile  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  tuzu tercih edilmiştir. Polimer karışımıyla hazırlanan bir filmin XRD toz deseni de yapının istenildiği gibi amorf olduğunu göstermiştir (şekil 4.4).



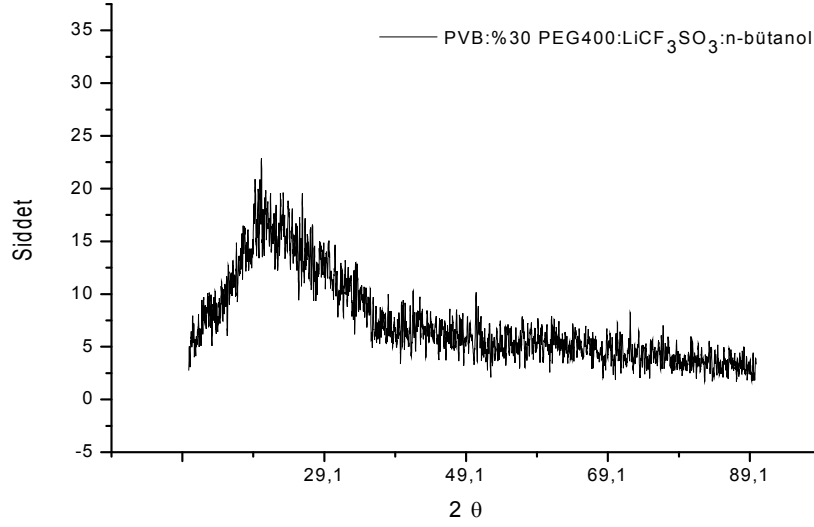
Şekil 4.1. THF içerisinde PVB:LiX (X:I, ClO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) katı elektrolit filmlerinin XRD deseni



Şekil 4.2. PVB:LiI:Sikloheksanon katı elektrolitinin XRD deseni



Şekil 4.3. PVB:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>:n-bütanol elektrolit filminin XRD deseni

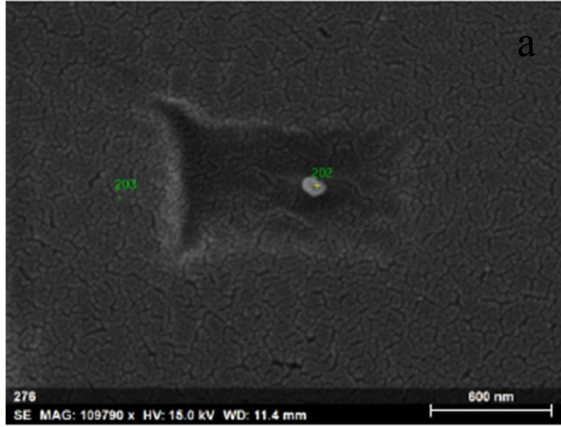


Şekil 4.4. PVB:%30PEG400:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>:n-bütanol elektrolit filminin XRD deseni

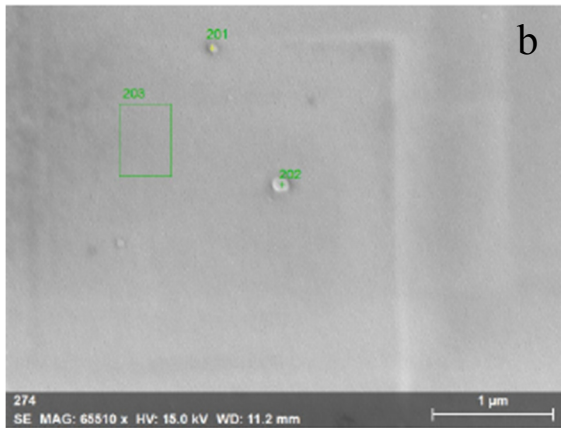
#### 4.1.2. SEM Görüntüleri ve EDX Analizleri

Hazırlanan katı elektrolit filmlerinin yüzey profilleri incelenerek yapılarının homojen olup olmadığı SEM görüntüleriyle belirlenmiştir. Şekil 4.5’de bazı filmlere ait SEM görüntüleri ve aynı görüntüye ait EDX element analiz değerleri verilmiştir. Lityumun atom numarası küçük olduğu için onun tanısı EDX tekniği ile belirlenememektedir. Ancak EDX sonuçları katkılanan lityum tuzu anyonlarının yüzeye homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. SEM görüntülerinden (EK 1) ve EDX sonuçlarından da anlaşıldığı gibi filmler homojen yapıda ancak film üzerinde bazı bölgelerde kristalit çiçeklenmeleri mevcuttur. Çiçeklenmeler büyük olasılıkla katkılanan tuz oranının gereğinden fazla olmasından, az da olsa bir olasılıkla homojen karıştırma yapılmadan filmin kaplanmasından ya da kaplanan yüzeyin yeterince temiz olmamasından kaynaklanabilir. Ayrıca çözücünün tam olarak filmden uzaklaşmamış olması film yüzeylerinde gaz kabarcıklarından kaynaklanan beneklenmelere, ısıtma sırasında çözücünün hızlı uzaklaştırılması da film yüzeylerinde yırtılma ve gözenekli yapıya sebep olabilmektedir. EDX analizlerinde kristal çiçekleri üzerinde yapılan element analizleri, çiçeklenmenin bulunmadığı yüzey kısımlarının analiz sonuçlarıyla karşılaştırıldığında katkılanan tuz miktarı dağılımının yüzdesinin fazla da farklı olmaması, çiçeklerin sadece tuz

fazlasından değil yüzeydeki kirlilikten de kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. Diğer taraftan SEM görüntüsü alınırken polimerik filmlerin deforme oldukları ve yüzeylerde yırtılmaların meydana geldiği gözlenmiştir. Bu nedenle filmlere uygulanan ısı işlemlerin dikkatle yürütülmesi gerektiği anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinden hareketle düzgün bir film yüzeyinin elde edilmesini sağlayan optimum tuz oranı belirlenebilir. Şekil 4.5’de verilen SEM görüntüleri ve EDX değerlerinden, yüzeylerin homojen olduğu ve belirgin kristalit çiçeklenmeler içermediği görülmektedir. Şekil 4.5’deki a ve b’de verilen SEM görüntüleri ile şekil 4.1 ve şekil 4.3’de verilen XRD ölçümlerinin alındığı film yüzeyleri aynı özellikleri taşımaktadır. Bu SEM görüntülerinin ait olduğu filmlerin XRD toz desenleri, filmlerin ileri derecede amorf olduğu ve kristalin fazlar içermediğini göstermektedir.

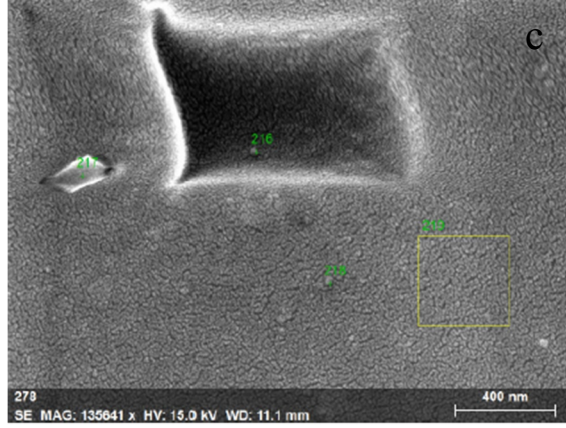


Örnek No	% Kütle Oranı			
	C	O	F	S
201	68,01	19,06	7,44	5,49
202	68,25	19,3	7,74	4,71
203	68,41	21,23	6,02	4,34
<b>Ortalama Değer</b>	68,22	19,86	7,07	4,85



Örnek No	% Kütle Oranı			
	C	O	F	S
201	68,01	19,06	7,44	5,49
202	68,25	19,3	7,74	4,71
203	68,41	21,23	6,02	4,34
<b>Ortalama Değer</b>	68,22	19,86	7,07	4,85

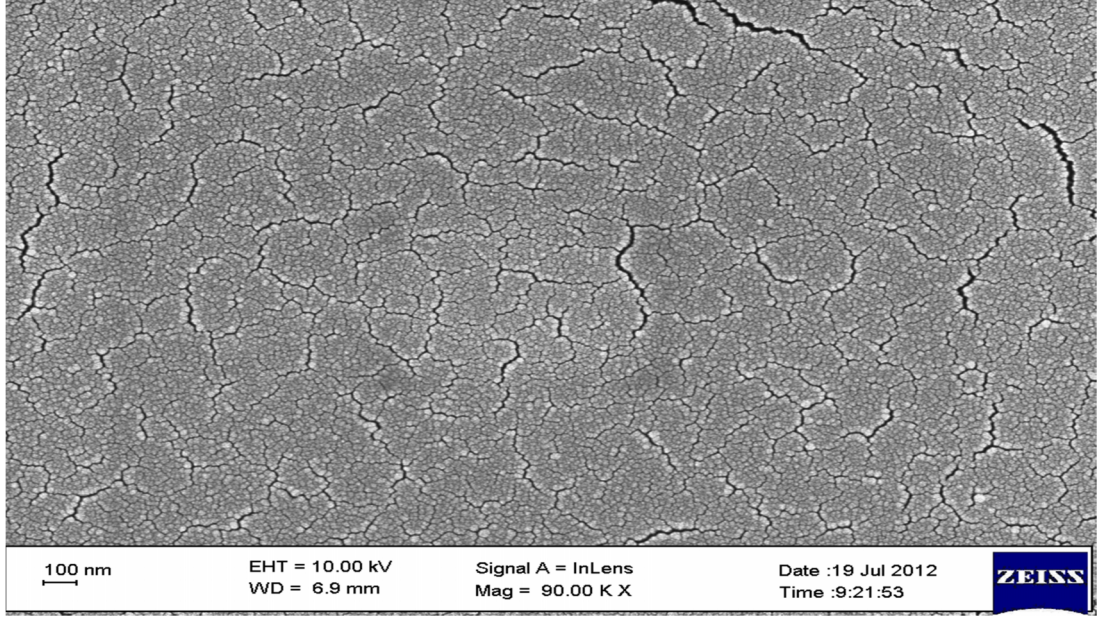




Örnek No	% Kütle Oranı			
	C	O	F	S
216	34,26	6,19	3,22	2,96
217	35,91	5,56	4,06	3,60
218	34,49	5,42	3,62	3,42
219	37,11	7,81	4,73	3,22
<b>Ortalama Değer</b>	35,44	6,25	3,91	3,30

Şekil 4.5. PVB:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> karışımının a) n-bütanol, b) THF, c) Sikloheksanon içerisinde çözündürülmesiyle elde edilen katı elektrolit filmlerinin SEM görüntüleri ve EDX değerleri

Şekil 4.6'da bir polimer karışımı (PVB:PEG400) kullanılarak hazırlanmış katı elektrolit filmine ait SEM görüntüsü görülmektedir. Görüldüğü gibi film homojen ve düzgün bir yüzeye sahiptir. Benzer şekilde diğer polimer karışımlarına ait filmlerin durumu da aynıdır (EK1). Hazırlanan ince filmler, polimerik yapıda olduğu için görüntü alınırken maruz kalınan ısıl etkiler yakın büyütmelelerde film yüzeyinde çatlaklar oluşmasına yol açmaktadır. SEM görüntüleri bazı polimer karışımından hazırlanan filmlerde çözücünün filmlerden tam olarak uzaklaşmadığını ve çözücü artıklarının hala yüzeylerde hapsolmuş olarak kalabildiklerini, ancak bu tür filmlerde yeniden dikkatli bir kurutma ile bu artıkların uzaklaştığı ve yüzeyin düzgün bir şekil alabildiğini göstermiştir. Tüm bu zorlukların ötesinde hazırlanan polimer karışımı filmlerin hiçbirinde çiçeklenmelere rastlanmamıştır.

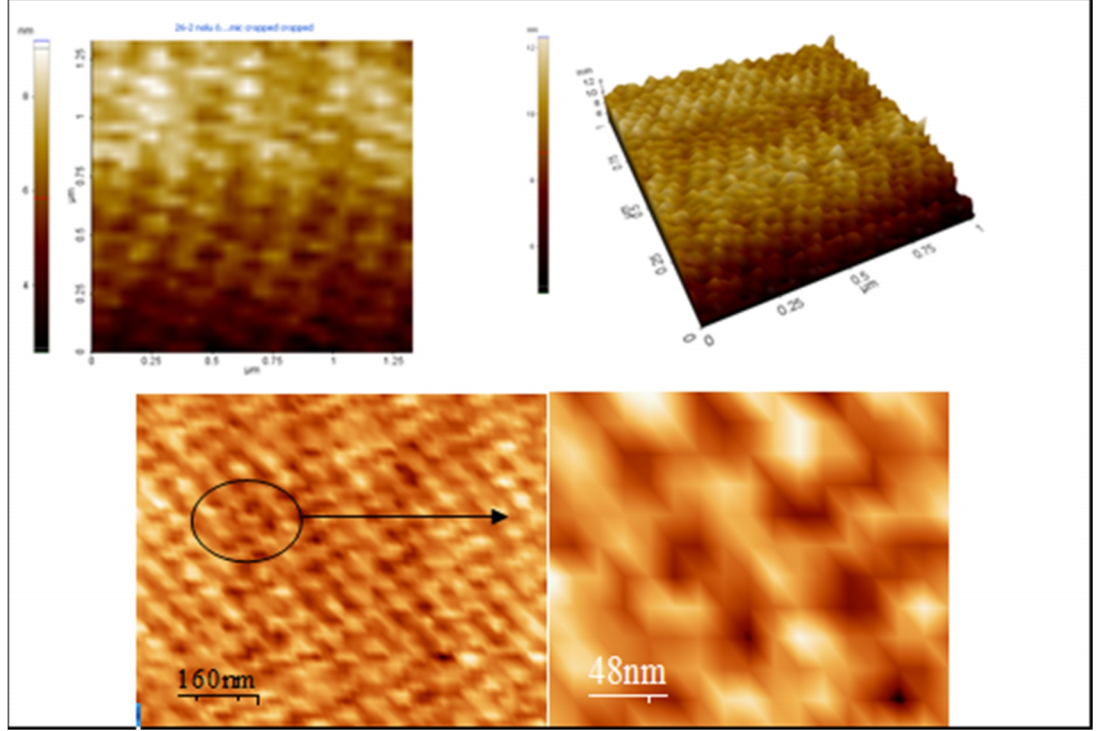


Şekil 4.6. n-bütanol içerisinde  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  katkılı PVB-%30 PEG400 filmine ait SEM görüntüsü

Lityum tuzu katkı oranı 0.025, 0.1, 0.3 olan filmlerin SEM görüntüleri ile yine polimer katkısı % 4, %30 olan polimer karışımı filmlerinin SEM görüntüleri EK1’de bir arada verilmiştir.

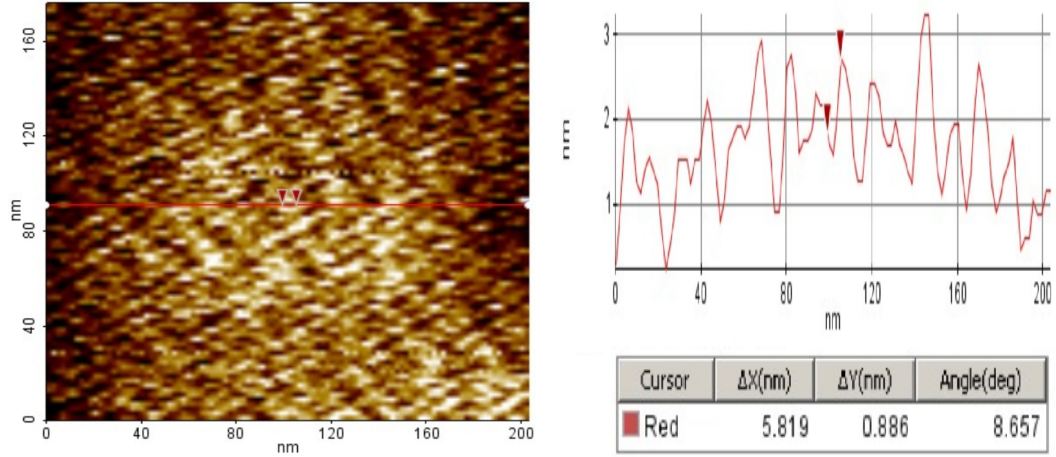
#### 4.1.3. Katı Elektrolit Filmlerinin AFM Görüntüleri

Katı polimer elektrolitlerin gözenek boyutlarının  $\text{Li}^+$  iyonlarının geçişine izin verecek kadar büyük olup olmadığının belirlenmesi için AFM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.7’de 9:1:0,15 %w/w/w oranlarında n-bütanol-PVB- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  karışımından ibaret çözeltiyle kaplanan filme ait AFM görüntüleri verilmiştir. AFM görüntüleri noncontact modda ve 1  $\mu\text{m}$ ’lik bir alandan alınmıştır. Görüntüler yapının düzenli gözeneklerden oluştuğunu ve gözenek boyutlarının yaklaşık 24-48 nm arasında değiştiğini göstermektedir. Bu boşluklar  $\text{Li}^+$  ve  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  iyonlarının rahatça hareketine izin verecek büyüklüktedir. Bu da hazırlanan katı polimer elektrolitin yapısal olarak uygunluğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.7. 9:1:0,15 %w/w/w oranlarında n-bütanol:PVB:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ile hazırlanmış filmin AFM görüntüleri

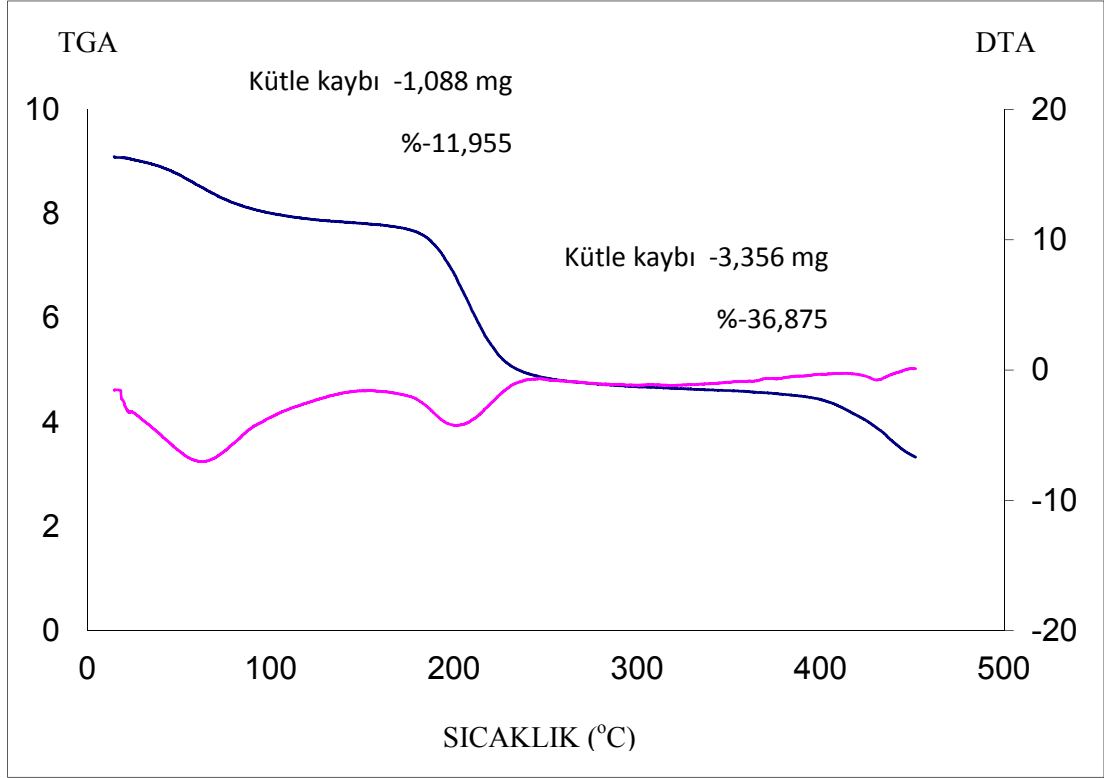
PVB polimerine ek olarak PEG400, PMMA, PC polimerlerinin PVB yapısına katılmasıyla hazırlanan katı elektrolit filmlerinin AFM görüntüleri incelendiğinde ise bu filmlerin gözenek büyüklüğünün de Li<sup>+</sup> iyonlarının geçişine izin verecek kadar büyük olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.8'deki PVB:PMMA:THF katı elektrolit filminin AFM görüntüsü incelendiğinde bu filmin gözenek boyutunun 5-15 nm arasında değiştiği görülmektedir. Bu gözenek boyutu da yine Li<sup>+</sup> ve CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarının geçişine izin verecek büyüklüktedir. Bu filmin AFM görüntüsü de noncontact modda ve 200 nm'lik bir alandan alınmıştır.



Şekil 4.8. PVB:PMMA:THF katı elektrolitine ait AFM görüntüsü

#### 4.1.4. DTA/TG Eğrilerinin İncelenmesi

Filmlerin termal kararlılıkları onların kullanım aralığı bakımından önemli olduğu için hazırlanan filmlerin termal kararlılıkları incelenmiştir. PVB:LiI:Sikloheksanon karışımında hazırlanan katı elektrolit filmine ait bir DTA/TG görüntüsü benzer davranışlara sahip diğer filmleri temsilen şekil 4.9’da gösterilmiştir. Şekil 4.9’dan da görüldüğü gibi, TG eğrisine (mavi eğri) göre film üç aşamada kütle kaybına uğramaktadır. Bunlardan ilki ( $\sim 40^{\circ}\text{C}$ ) film içindeki çözücü kalıntılarının uzaklaşması, ikincisi ( $\sim 190^{\circ}\text{C}$ ) ve üçüncüsünün ( $\sim 400^{\circ}\text{C}$ ) de polimerin bozunmasına ait olduğunu göstermektedir. Buna göre polimerik filmin yaklaşık  $190^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar kararlı olduğunu söylemek mümkündür.



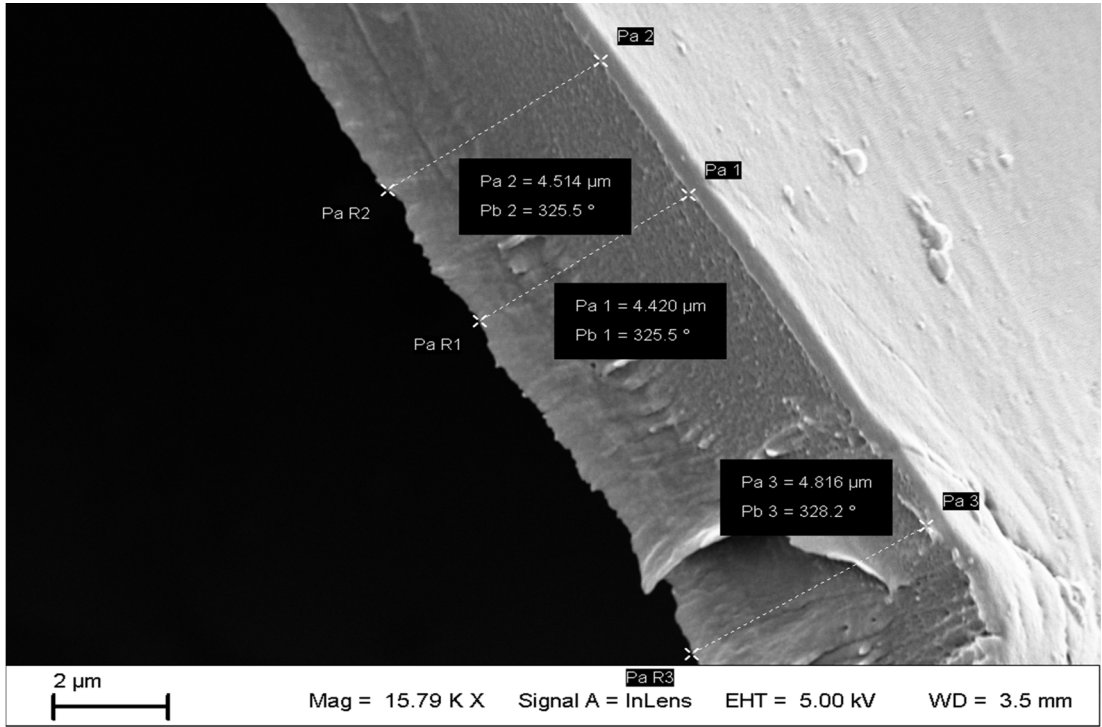
Şekil 4.9. PVB:LiI:Sikloheksanon katı elektrolitine ait DTA/TG eğrisi

#### 4.1.5. Film Kalınlıklarının Hesaplanması

Film kalınlıklarının da elektrolit filmlerinin iletkenliğini önemli derecede etkileyen bir faktör olması nedeniyle, film iletkenliğinin kalınlığa bağlı olarak nasıl değiştiği de çalışmada inceleme konusu olmuştur. Katı polimer elektrolit filmlerinin kalınlıkları önce UV-vis spektrofotometresiyle ölçülmeye çalışılmış, ancak bu yolla ölçülen kalınlıkların sağlıklı olmadığı anlaşıldıktan sonra film kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak ölçülmüştür. Bunun için filmler bir kenarından tutularak cam yüzeyinden yarısına kadar kaldırılıp SEM cihazının örnek yuvasına yerleştirilmiş ve filmin yan kesitinin görüntüsü yardımı ile kalınlığı ölçülmüştür (şekil 4.10).

Hazırlanan ve çalışılan PVB bazlı katı polimer elektrolit filmlerinin bu yolla belirlenen kalınlıkları çizelge 4.2’de bir arada verilmiştir. Bu elektrolit filmlerine ait kalınlıklar incelendiğinde film kalınlıklarının düzenli bir değişim göstermediği görülmektedir. Bunun sebebinin hazırlanan elektrolit çözeltisinin viskozitesindeki

değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu viskozite değişiminin sebeplerinden biri hazırlanan çözeltilerin kaplama yapılmadan önce oda sıcaklığına soğutulması ve her filmin oda sıcaklığına gelme süresinin farklı olmasıdır. Bu durum çözeltilerin buharlaşma miktarını değiştirmekte ve çözeltinin viskozlaşmasına dolayısıyla daldırma ile kaplanan yüzeyde daha kalın bir film tabakasının oluşmasına sebep olmaktadır. Çalışma sırasında oda sıcaklığındaki sapmalar ve çözeltinin hazırlanması ile kaplama işlemi arasında geçen sürede çözelti içinde meydana gelen kondensasyon derecesinde oluşan farklılıklar; ayrıca çözücülerin farklı derecede buharlaşması ve dolayısıyla çözeltinin viskozitesinin değişmesi böyle bir sonuca yol açmış olabilir. Ayrıca daldırma yöntemiyle kaplanan filmi cihazdan çıkartma için bekleme süresindeki değişimler de film kalınlığını etkilemektedir.



Şekil 4.10. Katı elektrolit filmlerine ait kalınlık ölçümü için yan kesitin SEM görüntüsü

Çizelge 4.2. PVB filmlerinin kalınlık değerleri ( $\mu\text{m}$ )

<b>PVB Filmleri için kalınlık değerleri (<math>\mu\text{m}</math>)</b>						
<b>ÇÖZÜCÜ</b>	<b>KARIŞIM</b>	<b>PVB/tuz oranı miktarı (% w/w)</b>				
		<b>1: 0,025</b>	<b>1: 0,05</b>	<b>1: 0,1</b>	<b>1: 0,15</b>	<b>1: 0,2</b>
n-bütanol	PVB:LiI	1,79	3,74	3,70	4,58	2,06
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	3,44	1,71	1,42	3,54	3,47
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1,26	3,14	9,46	2,20	5,16
Sikloheksanon	PVB:LiI	5,03	2,33	6,27	6,93	3,69
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	3,24	5,15	0,528	12,6	1,63
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	5,02	6,02	3,26	3,34	8,60
THF	PVB:LiI	5,72	2,91	1,62	5,08	1,53
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	2,46	2,14	2,10	1,21	1,59
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	1,12	1,31	5,72	8,14	1,25

PVB polimerine PC, PMMA, PEG400 polimerlerinden biri ve LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> tuzu katılarak THF ya da n-bütanol çözücülerinden birinde çözündürülerek hazırlanan katı elektrolit filmlerinin kalınlıkları çizelge 4.3’de verilmiştir. PVB bazlı katı elektrolitler için açıklanan gerekçeler bu polimer karışımlarını içeren elektrolitler içinde geçerli olduğundan film kalınlıkları bunlarda da düzensiz olarak değişmektedir.

Çizelge 4.3. Polimer karışımlarını içeren katı elektrolitlere ait film kalınlıkları ( $\mu\text{m}$ ) (değer verilmeyen filmler çalışılmamıştır.)

Polimer karışımı içeren filmlerin kalınlık değerleri ( $\mu\text{m}$ )							
ÇÖZÜCÜ	KARIŞIM (Hepsine $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ katkılanmış)	Diğer polimer katkı oranları (%w/w PVB)					
		2%	4%	6%	20%	30%	50%
n-bütanol	PVB: PEG400				3,1	7,72	6,21
	PVB:PC					5,96	2,08
THF	PVB:PC				3,28	3,13	4,08
	PVB:PMMA	3,01	2,91	3,86			

#### 4.1.6. Optik Geçirgenlik Ölçümleri

Elektrokromik düzeneklerde ışık geçirgenliğinin renksiz halde olabildiğince yüksek ve renkli halde iken de düşük olması arzu edilmektedir. Elektrokromik düzeneklerde ışık geçirgenlik derecesinin renkli ve renksiz haller için uygulama bakımından çok önemli olması nedeniyle filmlerin ışık geçirgenlikleri de bu çalışmada incelenmiştir. PVB bazlı katı elektrolit filmlerinin ışık geçirgenlikleri tüm görünür bölgede ölçülmüş ve literatürde karşılaştırma için genel olarak  $\lambda = 600 \text{ nm}$  dalga boyundaki film geçirgenlikleri [48] esas alındığı için bu dalga boyundaki düşük ve yüksek tuz katkı oranlarına ait ışık geçirgenlik değerleri çizelge 4.4'de verilmiştir. Görünür bölgedeki film geçirgenliği; film kalınlığı ve katkılanan lityum tuzu miktarı arttıkça bir düşme göstermektedir. Film kalınlığı, kaplama çözeltilisinin viskozitesine bağlı olarak artmaktadır. Viskozite ise katkılanan lityum tuzu oranı ve çözücünün yoğunluğu ile orantılı olarak ve ayrıca kaplama çözeltilisinin soğuması için beklenen süreyle de orantılı olarak artış göstermektedir. Bu sebeple sikloheksanon çözücüsü ile LiI tuzunun kullanıldığı hallerde film geçirgenliğinin düşük olması beklenmektedir. Bu beklenti çizelge 4.4'de sikloheksanon çözücüsü ve LiI tuzunun kullanıldığı filmlere ait geçirgenlik değerleri ile de doğrulanmaktadır.



Çizelge 4.4. Katı polimer elektrolitlerin geçirgenlik değerleri

<b>(<math>\lambda=600</math> nm için) %T</b>			
<b>ÇÖZÜCÜ</b>	<b>KARIŞIM</b>	<b>PVB'in 1g için katkılanan tuzun kütle kesri (%w/w)</b>	
		<b>x= 0,025 için</b>	<b>x= 0,2 için</b>
n-bütanol	PVB:LiI	92	69
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	94	78
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	96	70
Sikloheksanon	PVB:LiI	83	65
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	87	64
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	88	68
THF	PVB:LiI	91	71
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	93	81
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	97	82

Polimer karışımlarıyla hazırlanan katı elektrolit çözeltilerinin katkılanan ek polimerlerden dolayı daha viskoz olması, hazırlanan filmlerin 600 nm'deki geçirgenlik değerlerinin daha düşük çıkmasına sebep olmuştur (çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Polimer karışımı içeren filmlerin geçirgenlik değerleri

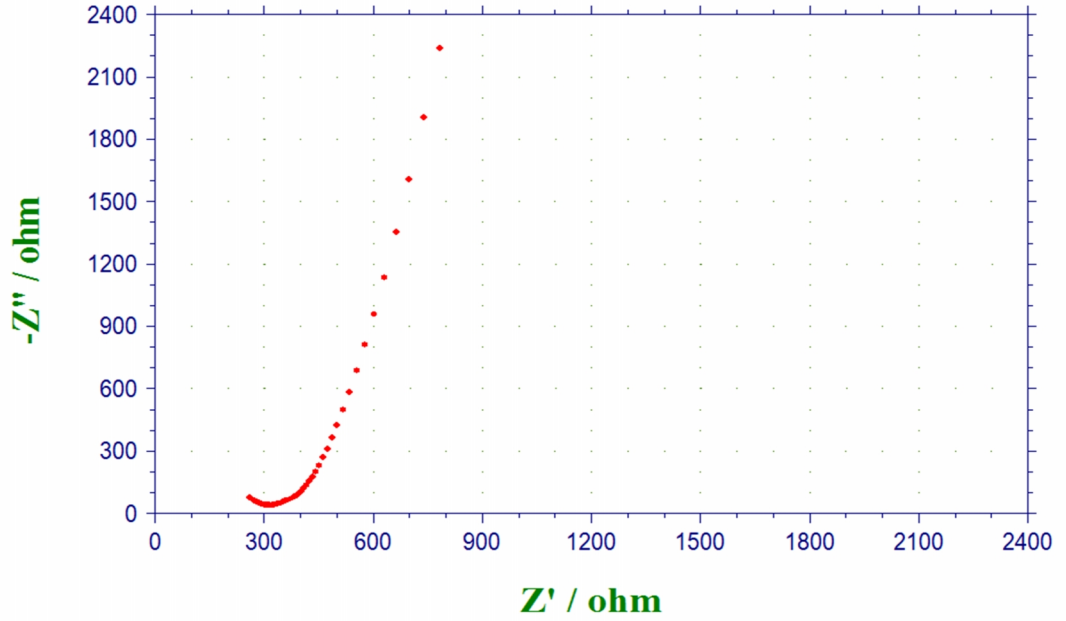
<b>Polimer karışımı içeren filmler için %T (<math>\lambda=600</math> nm) değerleri</b>			
<b>ÇÖZÜCÜ</b>	<b>KARIŞIM (Hepsine LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> katkılanmış)</b>	<b>Diğer polimerin kütle kesri (%w/w PVB)</b>	
		<b>%4 için</b>	<b>%30 için</b>
n-bütanol	PVB: PEG400		41
	PVB:PC		57
THF	PVB:PC		30
	PVB:PMMA	71	

#### 4.1.7. Katı Polimer Elektrolit Filmlerin İletkenlik Hesaplamaları

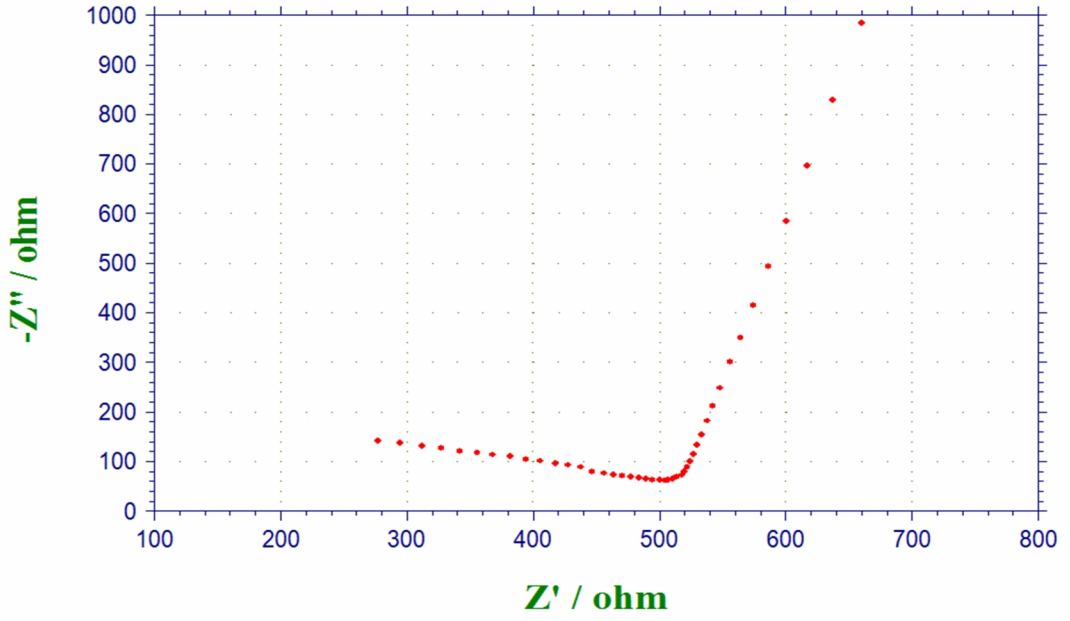
Filmlerin iletkenlik hesaplamaları;

$$\sigma = \frac{d}{l} \frac{1}{R} \quad (4.1.)$$

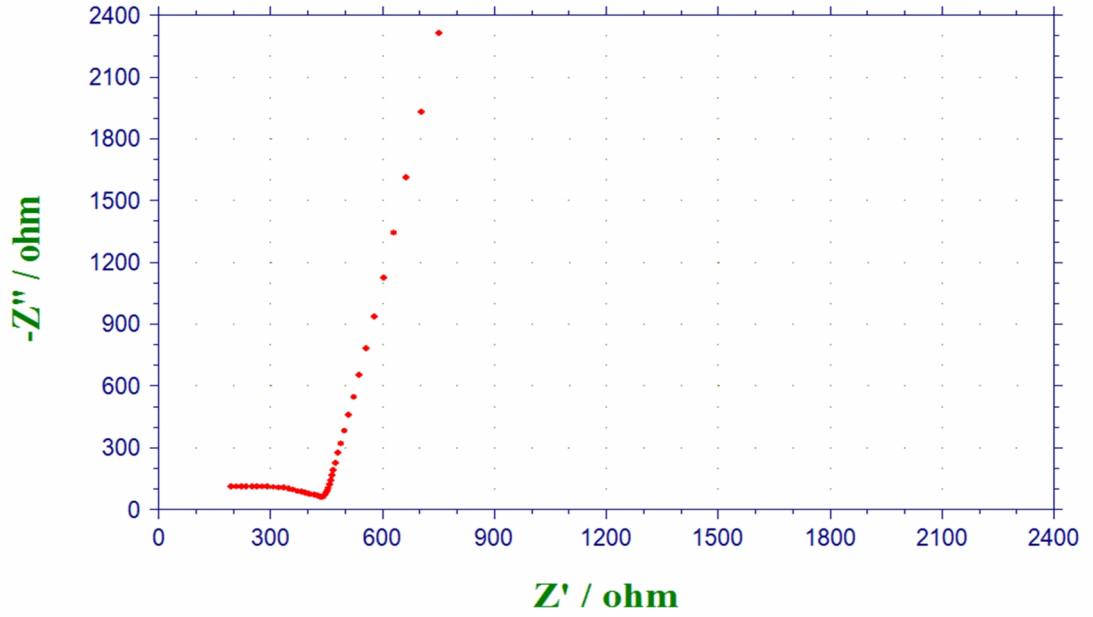
formülü kullanılarak yapılmıştır. Burada,  $\sigma$  iletkenlik,  $d$  filmin kalınlığı,  $l$  ölçülen yüzeyin alanı,  $R$  örneğin direncini temsil etmektedir. Direnç değerleri empedans ölçümlerinde Nyquist eğrilerinden (4.11, 4.12, 4.13 gibi), film kalınlıkları ise SEM ölçümleriyle belirlenerek filmlerin iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Ölçülen yüzey alanları ise  $l=1 \text{ cm}^2$  kadardır.



Şekil 4.11. PVB:LiClO<sub>4</sub>:n-bütanol katı elektrolitine ait nyquist eğrisi



Şekil 4.12. PVB:LiClO<sub>4</sub>:Sikloheksanon katı elektrolitine ait nyquist eğrisi



Şekil 4.13. PVB:LiClO<sub>4</sub>:THF katı elektrolitine ait nyquist eğrisi

Her bir filmin maksimum iletkenlik değeri aynı lityum tuzu katkı oranında değildir. Optimum tuz oranındaki en yüksek iletkenlik değerleri çizelge 4.6'da verilmiştir. İletkenlik değerleri optimum lityum tuzu katkı oranına kadar artmakta, sonra iletkenlik düşmeye başlamaktadır. Bunun sebebi, iletkenlik değeri başta lityum

iyonu derişimi arttığı için artmakta, ancak lityum iyonu derişimi doyunluk sınırını aştıktan sonra iyonların hareket edebileceği serbest hacim azaldığı için iletkenlik değeri de azalmaya başlamaktadır.

Çizelge 4.6. PVB filmlerinin iletkenlik (S/cm) ve % geçirgenlik değerleri

ÇÖZÜCÜ	KARIŞIM	Katkılanan tuz miktarı (PVB:LiX) (%w/w)	İletkenlik (S/cm)	%T ( $\lambda=600$ nm)
n-bütanol	PVB:LiI	0,05	3,83E-06	88
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	0,15	3,09E-06	92
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0,1	4,00E-06	85
Sikloheksanon	PVB:LiI	0,15	1,84E-06	71
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	0,15	1,42E-06	78
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0,05	3,80E-06	83
THF	PVB:LiI	0,15	2,08E-06	88
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	0,025	1,19E-06	93
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0,15	2,72E-06	78

Filmlerin amorflik derecesini ve esnekliğini artırmak için PVB polimerine plastikleştirici katkılar eklenerek katı elektrolitlerin iletkenliği artırılmak istenmiştir. Böyle hazırlanmış katı elektrolit filmlerin iletkenlik değerleri çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelgede verilen tüm polimer karışımları aynı miktarda LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> tuzu ile katkılanmıştır. İletkenlik değerlerinin, PVB polimerine eklenen ek polimerin yüzdesi ile orantılı olarak artmadığı görülmektedir. Ek polimerlerin eklenmesiyle yapının amorfliği artmaktadır. Fakat belirli bir değerin üzerinde yapılan katkılar yapının viskozluğunu artırdığı için iyonların hareketliliğini kısıtlayarak iletkenliğin düşmesine sebep olmaktadır. Ek polimerler iletkenliği artırmak amaçlı eklenmiştir ancak beklenildiği gibi bir değişim elde edilememiştir.

Çizelge 4.7. Polimer karışımı içeren filmlerinin iletkenlik değerleri (S/cm)

Polimer karışımlarıyla hazırlanan filmler için iletkenlikler (S/cm)							
ÇÖZÜCÜ	KARIŞIM (Hepsi de LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ile katkılanmış)	Diğer polimer karışımdaki kütle kesirleri (%w/w PVB)					
		2%	4%	6%	20%	30%	50%
n-bütanol	PVB: PEG400				1,22E-6	3,33E-6	2,77E-6
	PVB:PC					2,23E-6	9,23E-7
THF	PVB:PC				7,21E-7	8,36E-7	1,24E-6
	PVB:PMMA	9,21E-7	1,21E-6	1,15E-6			

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada akıllı cam teknolojilerinde kullanılmak üzere katı polimer elektrolit filmleri hazırlanmış ve bu filmlerin geçirgenlik, gözeneklilik, homojenlik, kararlılık, kalınlık ve iletkenlik değerleri belirlenmiştir.

Bu amaçla PVB polimerine  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiI}$  tuzlarından biri katılarak karışım n-bütanol, sikloheksanon ve THF çözücülerinden birinde çözüldürülmüş, bu şekilde hazırlanan elektrolit çözeltisi uygun şekilde temizlenmiş İTO ve mikroskop camlarının yüzeylerine daldırma yöntemiyle kaplanarak katı elektrolit filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolit filmlerinin amorfluğu XRD, yüzey homojenliği ve film kalınlıkları SEM, elementel analizleri EDX, gözenekliliği AFM, iletkenlikleri empedans ve termal kararlılıkları da DTA/TG teknikleriyle incelenmiştir. SEM tekniği ile ölçülen kalınlık değerleri ve empedans ölçümleri kullanılarak filmlerin iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

Yapılan ölçüm ve hesaplamalar, en iyi iyonik iletkenlik değerinin PVB: $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ :n-bütanol (1:0,1:9 %w:w:w) karışımı ile hazırlanan katı polimer elektrolit filmi ile elde edildiğini göstermiştir. Burada  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  tuzuna ait anyon grubunun büyük olması iletkenliğin artışına olumlu bir katkı sağlamıştır. Diğer taraftan n-bütanolün de kullanılan diğer çözücülere kıyasla PVB polimerini daha iyi çözdüğü, çözeltinin daha homojen olmasını sağladığı ve iyon hareketliliğini artırarak iletkenliği olumlu etkilediği anlaşılmaktadır.

PVB kopolimerine farklı oranlarda PMMA, PC ve PEG400 polimerlerinden biri eklenerek ve daha sonra bunların n-bütanol ya da THF içerisinde çözüldürülmesi ve ardından  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  tuzunun katılmasıyla yeni katı polimer elektrolit filmleri hazırlanmıştır. Ancak iletkenliği artıracakları düşünülerek eklenen bu ek polimerler, iletkenliğin artışına beklenildiği kadar katkı sağlamamışlardır. Polimer karışımları kullanılarak hazırlanan elektrolitler literatürde henüz çalışılmamış katı polimer elektrolit filmleridir. Bu elektrolitler içerisinde en iyi sonuç veren ve literatürde de

henüz çalışılmamış olan PVB:PEG400:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>:n-bütanol (1:0,3:0,025:9 %w:w:w:w) katı elektrolitine ait filmidir.

Polimer elektrolit filmlerinin iletkenliğinin belli bir lityum tuzu katkı oranına kadar arttığı, tuzun doygunluk sınırına ulaştığında da iletkenliğin azalmaya başladığı gözlemlenmiştir. Filmlerin iletkenlikleri katkılanan tuzun miktarına olduğu kadar katkılanan tuzun cinsine, kullanılan çözücüye, filmin homojenliğine ve kalınlığına da bağlı olarak değişmektedir. Film kalınlığı ise öncelikle hazırlanan elektrolit çözeltisinin viskozitesine bağlıdır. Kaplama çözeltisinin viskozitesi, çözücünün uçuculuğuna da bağlı olduğu için hazırlanan elektrolit çözeltisiyle kaplama yapıldıkça kadar geçen süre de film kalınlığı açısından büyük önem kazanmaktadır. Film kalınlığı ve kaplama çözeltisinin viskozitesi filmlerin geçirgenliğini de olumsuz etkileyerek düşürmektedir.

Filmlerin termal kararlılıkları DTA/TG teknikleriyle incelenmiş ve filmlerin 190°C'ye kadar kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık değerinin hazırlanan elektrolit filmlerinin kullanım alanı için yeterince yüksek olduğu görülmektedir.

Elektrolit filmlerinin SEM görüntüleri, lityum fazlası bulunan filmler ile lityum tuzunun ya da kullanılan polimerin homojen olmaması halinde film yüzeylerinde çiçeklenmeler oluştuğunu göstermektedir. Lityum tuzu fazlasından kaynaklanan çiçeklenmeler tuz miktarı düşürülerek, heterojenlikten kaynaklanan çiçeklenmeler ise kaplama çözeltisinin karıştırma süresi uzatılarak önlenmiştir. Ayrıca EDX sonuçları bazı çiçeklenmelerin kaplama yüzeyinin iyi temizlenmemiş olması ve kir lekeleri etrafında çiçeklenmelerin oluştuğunu göstermektedir. Bu türlü çiçeklenmeler kaplama yüzeylerini daha iyi temizleyerek önlenmektedir. Lityum fazlasından kaynaklı olan çiçeklenmeler XRD toz deseninde de kristalin pikler olarak kendini göstererek fazları kanıtlanabilmektedir.

Sonuç olarak PVB bazlı katı polimer iyonik iletken elektrolitler içerisinde elde edilen en yüksek iletkenlik değeri 4,00E-6 S/cm olarak hesaplanmıştır. Polimer

karışımlarıyla hazırlanan iyonik iletken katı elektrolitler içerisinde elde edilen en iyi iletkenlik değeri ise  $3,33E-6$  S/cm olarak bulunmuştur.



## KAYNAKLAR

- [1] Agnihotry S.A., Pradeep, Sekhon S.S., “PMMA based gel electrolyte for EC smart windows”, *Electrochimica Acta*, 44:3121-3126 s., (1999).
- [2] Sekhon S.S., Arora N., Agnihotry S.A., “PAN-based gel electrolyte with lithium salts”, *Solid State Ionics*, 136-137: 1201-1204 s., (2000).
- [3] Agnihotry S.A., Nidhi, Pradeep, Sekhon S.S., “Li<sup>+</sup> conducting gel electrolyte for electrochromic windows”, *Solid State Ionics*, 136-137: 573-576 s., (2000).
- [4] Partridge, A.G., Milestone, C.B., Too, C.O., Wallace, G.G., “Polypyrrole based cation transport membranes”, *J. Membrane Science*, 152: 61-70 s., (1999).
- [5] McNicol, B.D., Rand, D.A.J., Williams, K.R., “Direct methanol–air fuel cells for road transportation”, *J. Power Source*, 83: 15-31 s., (1999).
- [6] Malinauskas, A., “Electrocatalysis at conducting polymers”, *Synthetic Metals*, 107: 75-83 s., (1999).
- [7] Panero, S., Prosperi, P., Passerini, S., Scrosati, B., Perlmutter, D.D., “Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes”, *J. Electrochemical Soc.*, 136 (12): 3729-3734 s., (1989).
- [8] Gyurcsányia, R.E., Nybäckb A.S., Tóth K., Nagyc G., Ivaskab A., “Novel polypyrrole based all-solid-state potassium-selective microelectrodes”, *Analyst*, 123:1339-1344 s., (1996).
- [9] Migdalski, J., Blaz, T., Lewenstam, A., “Conducting polymer based ion selective electrodes”, *Analytica Chimica Acta*, 322: 141-149 s., (1996).

- [10] Biallozor, S., Zalewska T., “Study on polypyrrole as an electrode material in neutral solutions”, *Corrosion Science*, 40: 1873-1881 s., (1998).
- [11] Su, W., Iroh J.O., “Morphology and structure of the passive interphase formed during aqueous electrodeposition of polypyrrole coatings on steel”, *Electrochimica Acta*, 44: 4655-4665 s., (1999).
- [12] Figovsky O.L., Romm, F.A., “Improvement of anti-corrosion protection properties of polymeric materials”, *Anti Corrosion Methods and Materials*, 45 (5): 312-320 s., (1998).
- [13] Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R., “*Elektrokromizm and electrochromic devices*, 1<sup>nd</sup> ed.”, Cambridge, New York,(2007).
- [14] Heusing, S., Aegerter, M.A., “*Applications of Sol–Gel Technology*”, Kluwer, (Editor: Sakka Sumio), Boston, 719 s., (2005).
- [15] Monk, P.M.S., Mortimer, R.J., Rosseinsky, D.R., “*Electrochromism: Fundamentals and Applications*”, VCH, Weinheim, (1995).
- [16] Granqvist, G., Avendano, E., Azens, A., “*Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances*”, *Thin Solid Films*, 442: 201-211 s., (2003).
- [17] MacCallum, J.R., “*Polymer Electrolyte Reviews*, vols. 1 and 2”, Elsevier Applied Sciences, (Editor: Vincent, C.A.), London, 2 s., (1987-1989).
- [18] Stenzel, H., Kraft, A., Heckner, K-H., Rottmann, M., Steuer, M., Papenfuhs, B., “*Electrochromic glazing with an ion-conducting PVB interlayer*, in: *Glass processing days*”, *Conference Proceedings Book*, 423–426 s., (2003).

- [19] Keller, U., Mortelmans, H., “Glass processing days”, Conference Proceedings Book, 353–356 s., (1999).
- [20] Kraft, A., Heckner, K-H., Rottmann, M., “Large-area electrochromic glazing with ion-conducting PVB interlayer and two complementary electrodeposited electrochromic layers”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90:469–476 s., (2006).
- [21] Gopal, S., Agnihotry, S.A., Gupta, V.D., “Ionic conductivity in poly(vinyl butyral) based polymeric electrolytes: Effect of solvents and salts”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 44:237-250 s., (1996).
- [22] Gopal, S., Ramchandran, R., Agnihotry, S.A., “Polyvinyl butyral based solid polymeric electrolytes: Preliminary studies”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 45:17-25 s., (1997).
- [23] Cohen, M.H. and Turnbull, D., “Molecular Transport in Liquids and Glasses”, *Journal of Chemical Physics*, 31(5): 1164-1169 s., (1959).
- [24] Turnbull, D. and Cohen, M.H., “On Free-Volume Model of Liquid-Glass Transition”, *Journal of Chemical Physics*, 52(6): 3038 s., (1970).
- [25] Bamford, D., Reiche, A., Dlubek, G., Alam, M.A., “The local free volume, glass transition, and ionic conductivity in a polymer electrolyte: A positron lifetime study”, *Journal of Chemical Physics*, 115(15): 7260-7270 s., (2001).
- [26] Bamford, D., Reiche, A., Dlubek, G., Alloin, F., “Ionic conductivity, glass transition, and local free volume in poly(ethylene oxide) electrolytes: Single and mixed ion conductors”, *Journal of Chemical Physics*, 118(20): 9420-9432 s., (2003).

- [27] Li, Y., Wang, J., Tang, J., Liu, Y., He, Y., “Conductive performances of solid polymer electrolyte films based on PVB/LiClO<sub>4</sub> plasticized by PEG<sub>200</sub>, PEG<sub>400</sub> and PEG<sub>600</sub>”, Journal of Power Sources 187:305–311 s., (2009).
- [28] Damle, R., Kulkarni, P.N. and Bhat, S.V., “The effect of composition, electron irradiation and quenching on ionic conductivity in a new solid polymer electrolyte: (PEG)<sub>x</sub>NH<sub>4</sub>I”, Pramana – J. Phys., 72(3):555-568 s., (2009).
- [29] Andrei, M., Roggero, A., Marchese, L., Passerini, S., “A new class of polymer electrolytes based on chain-extended polyepoxides and LiClO<sub>4</sub>”, Electrochimica Acta, 37:1559-1564 s., (2003).
- [30] Avellaneda, C.O., Vieira, D.F., Al-Kahlout, A., Heusing, S., “All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 92, 228–233 s., (2008).
- [31] Su L., Zhongdang X., Zuhong Lu., “All solid-state electrochromic device with PMMA gel electrolyte”, Materials Chemistry and Physics, 52:180-183 s., (1998).
- [32] Vieira D.F., Cesar O., Avellaneda, C.O., “Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte”, Electrochimica Acta 53:1404–1408 s., (2007).
- [33] Kobayashi, N., Miura, S., Nishimura, M., Goh, Y., “Gel electrolyte-based flexible electrochromic devices showing subtractive primary colors”, Electrochimica Acta 53:1643–1647 s., (2007).
- [34] T.C.Milli Eğitim Bakanlığı MERGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), “Polimerlerin Fiziksel Özellikleri 2”, Plastik Teknolojisi, Ankara, (2006).

- [35] Aydın Y, “İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklamasıyla Yapılan Biyosensörler”, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2-3-4 s., (2012).
- [36] Coşkun, K., “Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle İletken polimerlerin sentezi ve Membran Uygulamaları”, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2009).
- [37] Kalaycı, G., “Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve İletken Film Yapımı”, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- [38] Şahmetlioğlu, E., “İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları”, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (2004).
- [39] a) Coskun B., “Polimer-iyonik tuz elektrolitlerinin iletkenliklerinin iletkenlik-serbest hacim ilişkilerinin pozitron yokolma ömür spektroskopisi ile incelenmesi”, T.C. Marmara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 33 s., (2009). b) Coskun B., “Polimer-iyonik tuz elektrolitlerinin iletkenliklerinin iletkenlik-serbest hacim ilişkilerinin pozitron yokolma ömür spektroskopisi ile incelenmesi”, Marmara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 12-13 s., (2009).
- [40] Bhuiyan, M.S., Paranthaman, M. ve Salama, K. “Solution-derived textured oxide thin films-a review”, Supercond. Sci. Technol., 19 : R1-R21 , (2006).
- [41] Külücü, N., “İnorganik Kimyada Fiziksel Teknikler”, Mersin Üniversitesi, 5-9 s., (2012).

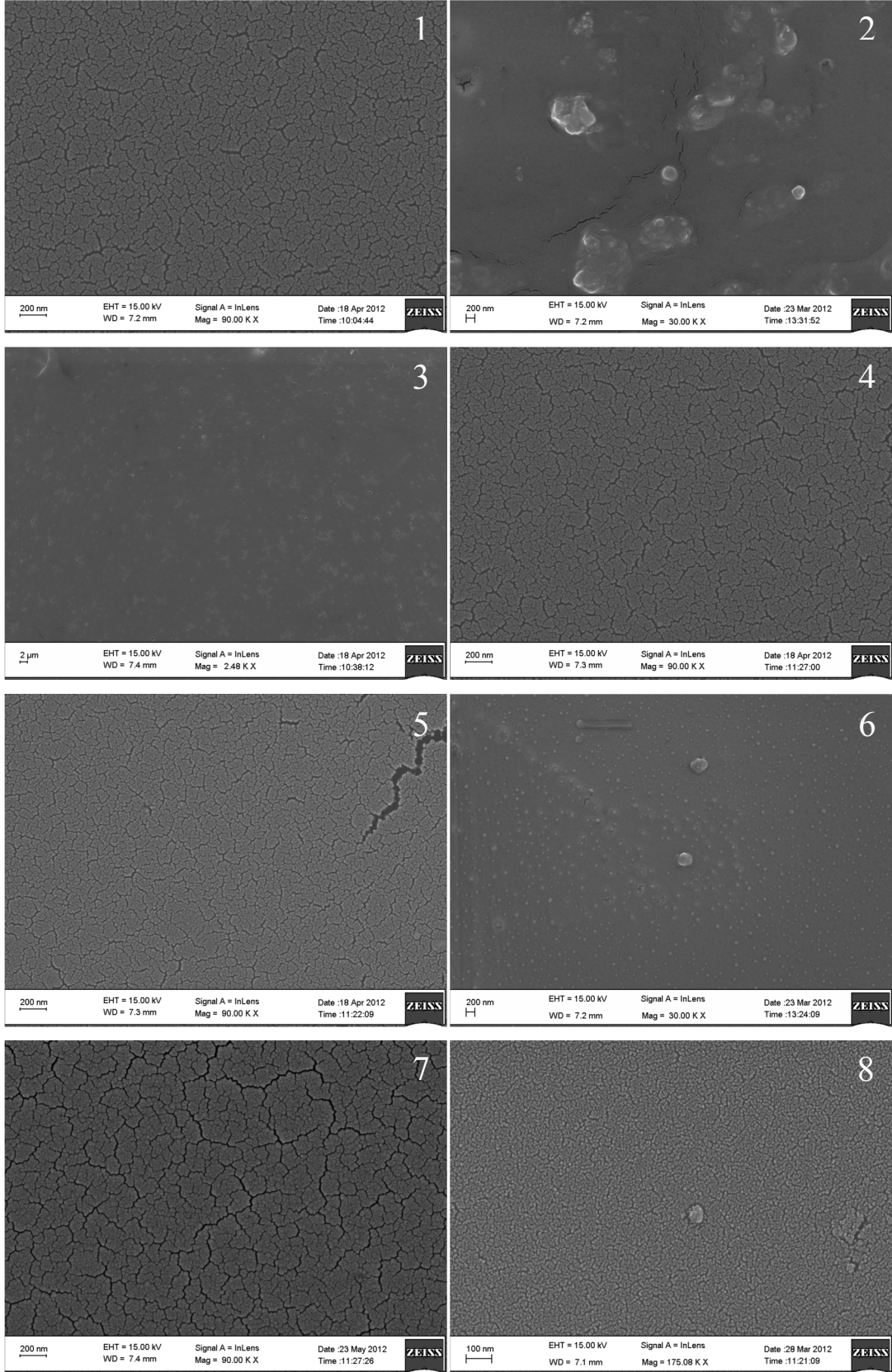
- [42] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), <http://www.taek.gov.tr/component/content/article/130malzemeteknolojisi/486-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir-.html>, (14.09.2009).
- [43] Purdue University, <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>.
- [44] Vikipedi, [http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik\\_kuvvet\\_mikroskobu](http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu).
- [45] Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, C., “Atomic force microscope”, *Physical Review Letters*, 56:930–933 s., (1986).
- [46] Johannes Kepler University, Institute for Measurement Technology, [http://www.emt.jku.at/research/research\\_projects\\_ongoing/phd\\_projects/afm\\_adamsmair/afm\\_adamsmair.html](http://www.emt.jku.at/research/research_projects_ongoing/phd_projects/afm_adamsmair/afm_adamsmair.html).
- [47] Azak F., “Katmanlı Ferroelektrik TlGaSe<sub>2</sub> Kristalinin Yüksek Sıcaklıklarda İletkenlik Mekanizmasının İncelenmesi”, Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- [48] Çetin, T., “Lityum Katkılı Metal Alkoxi Filmlerinin Sol-Jel Tekniği İle Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 31-34 s., (2011).

## EKLER

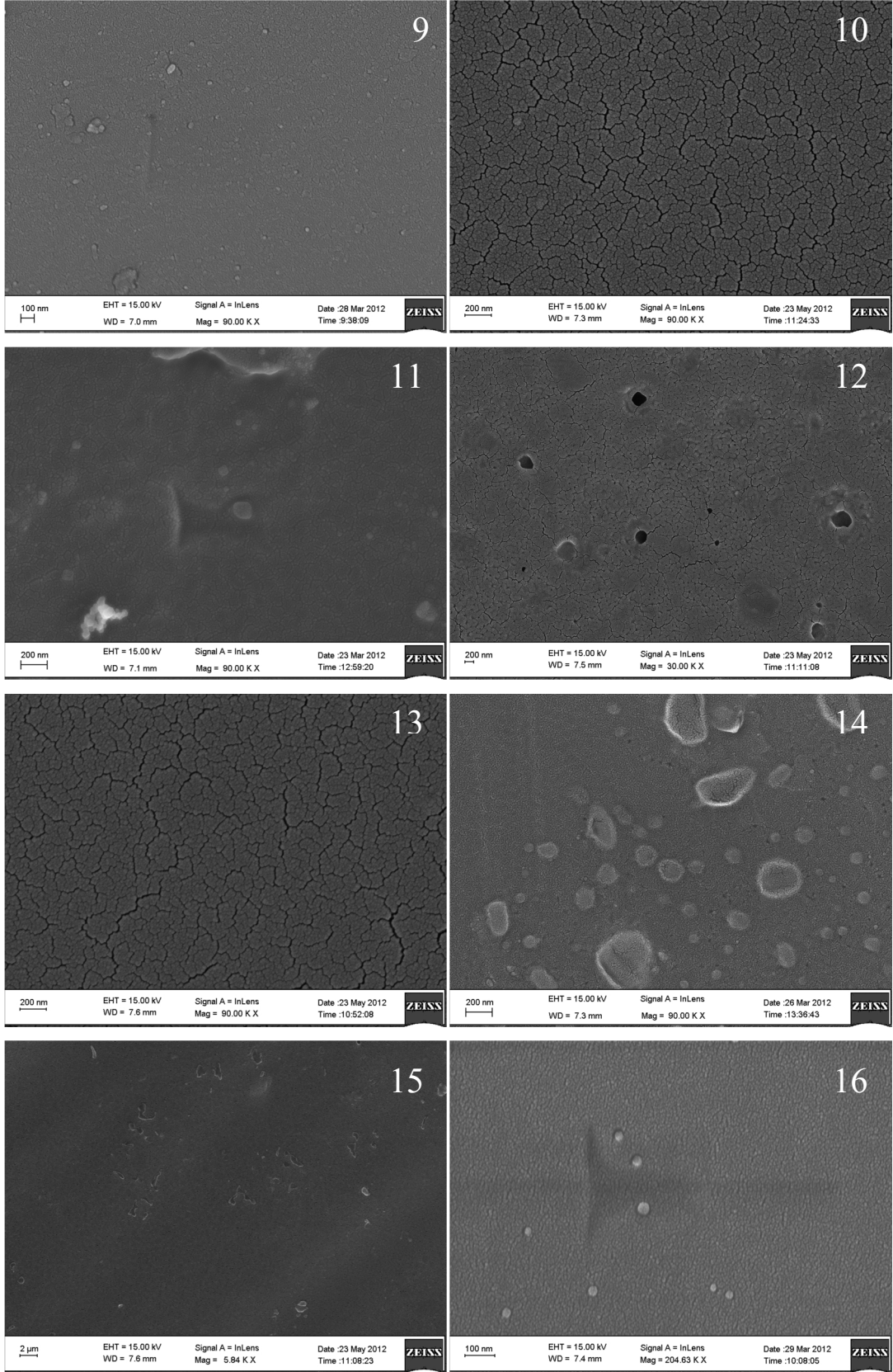
### EK1. SEM GÖRÜNTÜLERİ

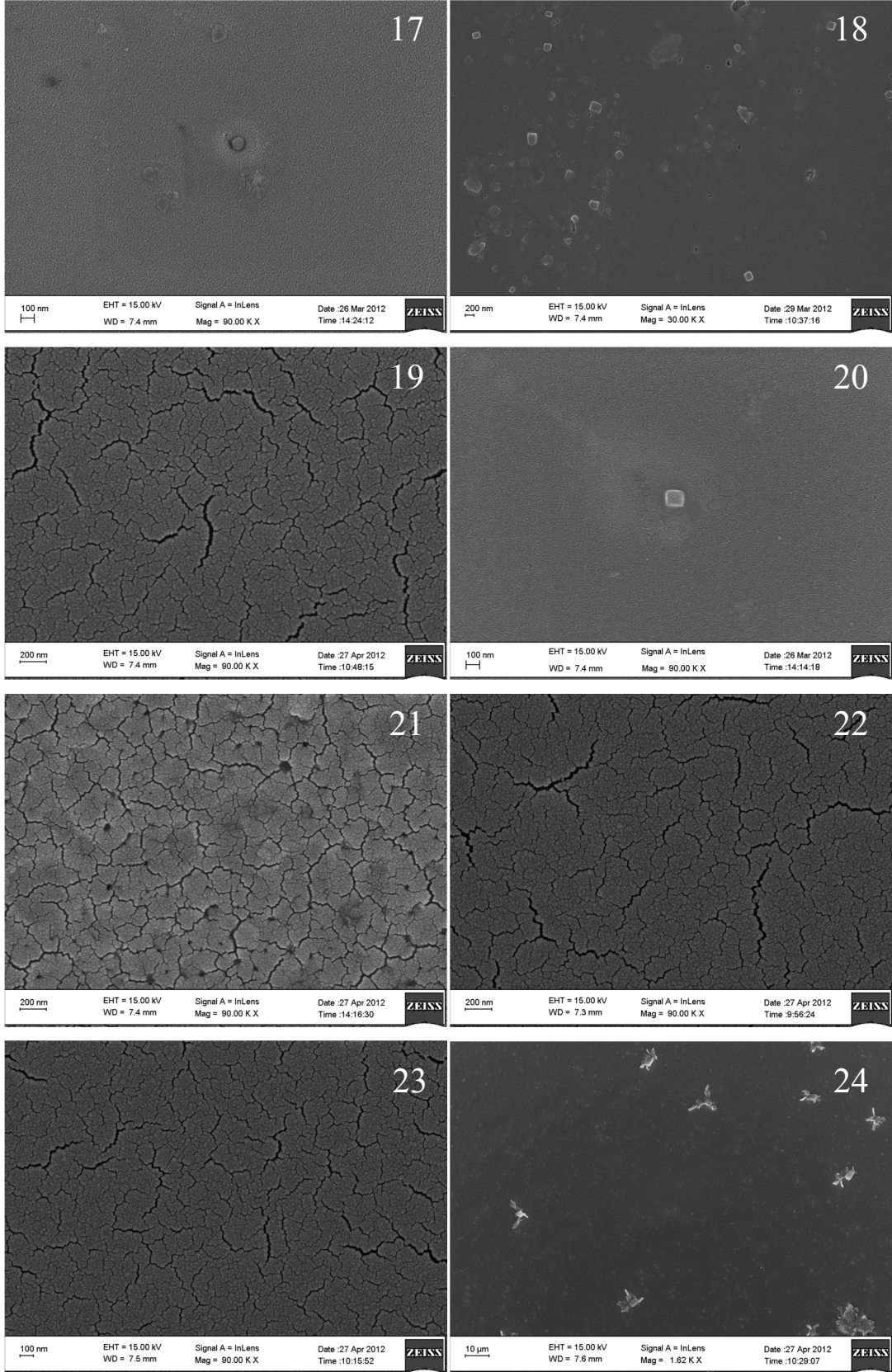
SEM görüntü kodları				
ÇÖZÜCÜ	KARIŞIM	PVB'in 1g için katkılanan tuz miktarı (%w/w)		
		0,025	0,15	0,3
n-bütanol	PVB:LiI	1	2	3
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	4	5	6
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	7	8	9
Sikloheksanon	PVB:LiI	10	11	12
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	13	14	15
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	16	17	18
THF	PVB:LiI	19	20	21
	PVB:LiClO <sub>4</sub>	22	23	24
	PVB:LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	25	26	27

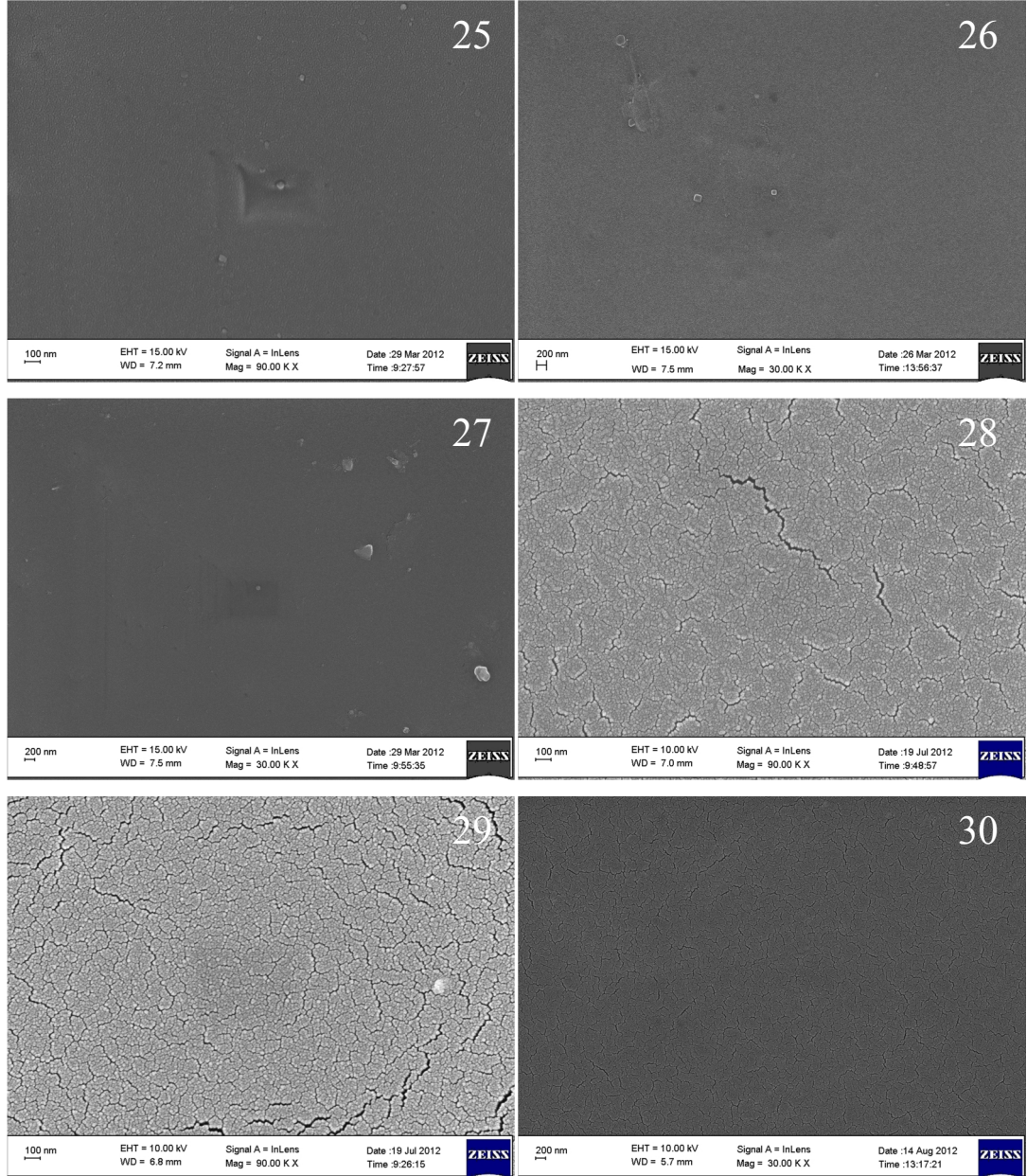
SEM görüntü kodları			
ÇÖZÜCÜ	KARIŞIM (Hepsine LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> katkılanmış)	Diğer polimer katkı oranları (%w/w PVB)	
		4%	30%
n-bütanol	PVB:PC		28
THF	PVB:PC		29
	PVB:PMMA	30	











## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** Duygu GÜLER

**Doğum Tarihi:** 05/12/1988

**Öğrenim Durumu:**

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2005-2010
Yüksek Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2010-2012

### ESERLER (Kongre Bildirileri)

1. D. GÜLER, F.M. EMEN, N. KÜLCÜ, V.E. KAFADAR ve A.N.YAZICI, “Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn, Gd Işıldarlarının Sol Jel Yöntemiyle Hazırlanması ve Işıma Özelliklerinin İncelenmesi”, III. Ulusal Termoluminesans Kongresi, LÜMİDOZ III, Bodrum, 28-30 Eylül 2009.
2. D. GÜLER, M. ARI, N. KÜLCÜ, “İletken PVB Filmlerinin Hazırlanması, Termal Kararlılık ve İyonik İletkenliklerinin Sıcaklığa Bağlı Olarak İncelenmesi”, 25. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum, 27 Haziran- 2 Temmuz 2011.
3. Duygu Güler, Esra Kuzdere, Nevzat Külcü, “The Effect Of Lithium On The Conductivity Of Solid Polymer Electrolyte Used In Electrochromic Device”, 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, Ankara, 25-29 Haziran 2012.
4. Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külcü, “Preparation and characterization of Ce-Ti-Zr Oxide thin films layers for ion-storage electrodes”, 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, Ankara, 25-29 Haziran 2012.