

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PEO-Lİ VE PEO-PANİ JEL ELEKTROTLARIN  
SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Cemile ADIYAMAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

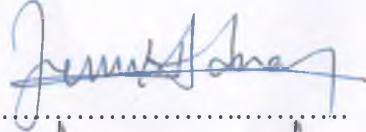
**DANIŞMAN  
Doç. Dr. Uğur Adnan SEVİL**

**HAZİRAN 2013**

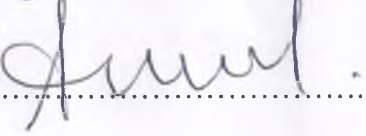
**ÇORUM**

Cemile Adıyaman tarafından hazırlanan ‘PEO-Li ve PEO-Polianilin Jel Elektrotların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu’ adlı tez çalışması 12/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

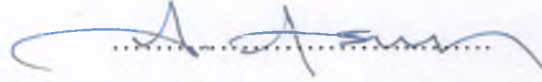
Doç.Dr. Uğur Adnan SEVİL



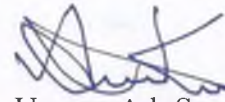
Doç Dr. Pınar AKKAŞ KAVAKLI



Doç. Abdurrahman ASAN



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 16/07/2013 tarih ve 2013/02 sayılı kararı ile Cemile ADIYAMAN’ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ derecesi alması onanmıştır.



Unvanı Adı Soyadı

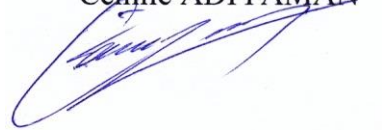
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN

## TEZ BEYANI

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

Cemile ADIYAMAN



# PEO-Li VE PEO-PANİ JEL ELEKTROTLARIN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Cemile ADIYAMAN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2013

## ÖZET

Polimer elektrotlar esnek lamine yapısı ve istenilen geometride sentezlenebilmeleri sarj edilebilir pillerin gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. Polietilen oksit (PEO) kullanılarak sentezlenen polimer elektrolitler içine sıvı plastikleştirici yada organik kutuplu çözücü ekleyerek gelişmiş segment hareketi ve amorf faz tarafından iyonik iletkenlik geliştirilir. Alkali tuzları dop edilmiş PEO elektrolit polimerleri iyonik iletken olarak sarj edilebilen pillerde kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, yüksek molekül ağırlıklı ( $5 \times 10^6$  g/mol) polietilen oksit (PEO),  $\text{LiClO}_4$  lityum tuzu, ve polianilin kullanılarak çeşitli polimer elektrotlar sentezlenmiştir. Öncelikli olarak kimyasal yöntem kullanılmış. bunun yanında gama ( $\gamma$ ) radyasyonunda kullanılarak da PEO jel sentezlenmiştir. PEO çapraz bağlı jel elektrot sentezlenmesinde iki yol uygulanmıştır. İlkinde PEO çapraz bağlı jel, lityum tuzu veya anilin tuzu ile birlikte sentezlenerek PEO elektrotlar elde edildi. İkincisinde ise, sentezlenen çapraz bağlı PEO jelin bağları arasına iletkenliği sağlayacak anilinin içiçe gemiş ağ yapısı (IPN) ile yerleştirilmesi ile jel elektrot elde edilmiştir. Farklı oranlar ve farklı tuzlar kullanılarak sentezlenen PEO elektrotun iyonik iletkenliği, karakterizasyonu ve mekanik özellikleri değerlendirildi.

**Anahtar Kelimeler :** Polietilenoksit jel ve sentezi, Lityum piller, İletken polimerler, Polianilin

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PEO-Li AND PEO-PANI GEL ELECTRODES

Cemile ADIYAMAN

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

June 2013

## ABSTRACT

Polymer electrolytes play an important role in the development of polymer rechargeable batteries because they can lead to flexible structure with tailor-made geometries. By adding liquid plasticizer or organic polar solvent into polymer electrolytes, the ionic conductivity is improved by enhanced segment motion and amorphous phase. PEOs doped with alkali salts as polymer electrolytes could use ionic conductors in rechargeable batteries.

In the study, different polymer electrolyte were synthesized by using high molecular weight ( $5 \times 10^6$  g/mol) PEO, LiClO<sub>4</sub> lithium salt, and polyaniline. Primarily used in the chemical synthesis method. In addition, the gamma ( $\gamma$ ) radiation were used to synthesis PEO gels electrodes. The first one, gels synthesized with lithium salt or aniline salt. The second one, cross-linked PEO gel is synthesized to provide links between the conductivity of aniline. Aniline were obtained by placing the electrode gel with aniline interpenetration (IPN). PEO gel electrode synthesized using different ration and salts. The ionic conductivity, characterization and mechanical properties of the gels were evaluated.

**Keywords:** PEO gels and synthesis, Lithium batteries, conductin polymers, polyaniline.

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, desteğini benden esirgemeyen, tecrübelerinden faydalandığım danıőmanım Doç. Dr. Uğur Adnan SEVİL'e, sıkıntılarımı dinleyip destekçim olan eőim Coşkun ADIYAMAN'a çok sevdiğim anneme, babama ve dostum Emel COŞKUN'a teőekkürü bir borç bilirim.

Hitit Üniversitesi Bilimsel Araőtırma Projeleri 'BAP' Birimine de projeme verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
RESİMLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Polimerler.....	3
2.1.1. Gündelik hayatımızdaki polimerler .....	5
2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması .....	6
2.2.1. İletken polimerler .....	7
2.2.2. İletken polimerlerde iletkenlik .....	9
2.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi .....	12
2.3.1. Band teorisi .....	13
2.3.2. İletken polimerlerde doping işlemi .....	15
2.3.3. İletken polimerlerde atlama (hopping) olayı.....	16
2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	17
2.4.1. Kimyasal yöntem .....	18
2.4.2. Elektrokimyasal yöntem.....	19

**Sayfa**

2.4.3. Piroliz .....	19
2.4.4. Kondenzasyon polimerizasyonu .....	20
2.4.5. Emülsiyon .....	20
2.4.6. Gaz fazı yöntemi .....	21
2.4.7. Ara-yüzey polimerizasyonu .....	21
2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları .....	21
2.5.1. Şarj olabilen pil yapımlarında .....	22
2.5.2. pH Sensörleri.....	23
2.5.3. Gaz sensörleri.....	23
2.5.4. Biyosensörler .....	23
2.5.5. Elektronik aletlerde .....	24
2.5.6. Fotoelektrokimyasal hücrelerde .....	24
2.5.7. Elektrokromik aletlerde.....	24
2.5.8. İyon seçici elektrot yapımlarında .....	25
2.6. Lityum Polimer Pilleri (Li- POLİMER) .....	25
2.7. Gama Radyasyonla Işınlama .....	26
2.7.1. İyonlaştırıcı radyasyon .....	27
2.7.2. İyonlaştırıcı olmayan radyasyon .....	27
2.7.3. Gama( $\gamma$ ) ışınlaması .....	28
2.7.4. Polimerlerin ışınlanması .....	29
2.8. Polietilen Oksit (PEO).....	29
2.8.1. PEO'in fotokimyasal (UV Işınımı ile) çapraz bağlanması .....	31
2.8.2. PEO jel hazırlamanın genel prosedürü.....	32



**Sayfa**

2.9. Polietilenoksit (PEO) Bazlı Lityum Pil Teknolojileri.....	33
2.10. Anilin.....	37
3. MATERYAL VE METOT .....	40
3.1. Materyal .....	40
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar .....	40
3.1.2. Aletler ve Cihazlar .....	40
3.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	42
3.2.1. PEO çözeltisi.....	42
3.2.2. LiClO <sub>4</sub> Çözeltileri .....	42
3.2.3. Amonyum Persülfat çözeltisi-1.....	42
3.2.4. N,N,N',N'',N''' Pentametil dietilentrianim çözeltisi.....	43
3.2.5. 1. M HCl çözeltisi .....	43
3.2.6. Amonyum Persülfat çözeltisi-2.....	43
3.2.7. Anilin/HCl tuzu.....	43
3.2.8. Anilin/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tuzu.....	43
3.3. PEO Jel Setezleme Yöntemleri .....	44
3.3.1. Kimyasal Yöntem .....	44
3.3.2. Gama Işını Kullanılarak Jel Oluşturma.....	45
3.4. Çapraz Bağlı PEO Jel İçine Anilin İnterpenetrasyonu ile Polianilin Sentezlenmesi.....	45
3.4.1. Kimyasal yöntem ile sentezlenen jellere anilin difüzyonu ile polianilin sentezlenmesi.....	45
3.4.2. Işınlanarak elde edilen jellere anilin difüzyonu ile polianilin Sentezlenmesi.....	46
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	47

**Sayfa**

4.1. Jel Oluşumlarının İncelenmesi .....	47
4.2. İletkenlik Sonuçları.....	53
4.3. Çapraz Bağlı PEO Jellerin SEM Görüntüleri.....	54
4.4. FTIR Sonuçları.....	56
KAYNAKLAR .....	60
EKLER.....	64
EK-1 PEO jel görünüşleri.....	65
EK-2 Kimyasal yöntem ile sentezlenen jellere anilin interpenetrasyonu ile polianilin sentezlenmesi.....	66
EK.3 Işınlanarak elde edilen jellere anilin interpenetrasyonu ile polianilin Sentezlenmesi .....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	68

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. PEO jel sentezinde kullanılan çözücüler ve özellikleri.....	33
Çizelge 3.1. LiClO <sub>4</sub> tuz çözeltilerinin oranları.....	42
Çizelge 4.1. 25 °C PEO boş jel oluşum oranları ve hızı.....	47
Çizelge 4.2. 25 °C Li bazlı PEO jellerin oluşum oranları ve hızları.....	49
Çizelge 4.3. 25 °C Anilin/HCl Tuz Bazlı PEO jel oluşum oraları ve hızları.....	50
Çizelge 4.4. Hazırlanan çapraz bağlı jellerin iletkenlik sonuçları.....	53

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Polimer oluşumları.....	4
Şekil 2.2. İletkenlik cetveli.....	6
Şekil 2.3. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması .....	10
Şekil 2.4. Orta büyüklükteki polimer molekülünde bağ ve anti bağ orbitallerinin oluşumu .....	13
Şekil 2.5. Atlama olayı.....	17
Şekil 2.6 Lityum Polimer Pili.....	26
Şekil 2 .7. Gama ışınlama tesisi .....	28
Şekil 2.8. PEO sentezi.....	29
Şekil 2.9. UV çapraz bağlama ile PEO/İyonik sıvı dağılma ve çapraz bağlanma grafiği.....	31
Şekil 2.10. Photoinitiator benzofenon ile katı PEO'nun UV çapraz bağlanması .....	32
Şekil 2.11. PEO/Li/Nanokomposit Lityum pil şematik görünümü.....	35
Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü.....	41
Şekil 4.1. 25 °C PEGDA miktarına bağlı PEO jel oluşum kinetiği.....	48
Şekil 4.2. Anilin tuz miktarındaki değişiminin jel oluşum süresine etkisi.....	51
Şekil 4.3. Anilinin polimerleşme süresinin anilin tuz miktarına göre değişimi.....	52
Şekil 4.4. Anilin/HCl tuz miktarına göre öz direncin değişimi.....	54
Şekil 4.5. Çapraz bağlı PEO jel.....	57
Şekil 4.6. 0,005 g anilin/ HCl tuz bazlı PEO jel.....	58
Şekil 4.7. 0,01 g anilin/ HCl tuz bazlı PEO jel.....	58

Şekil 4.8. 0,05 g LiClO <sub>4</sub> bazlı PEO jel.....	59
Şekil 4.9. 0,36 g LiClO <sub>4</sub> /1000ml su bazlı PEO jel.....	59

**RESİMLER DİZİNİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 4.1. 25 °C de 0,005 g Anilin/HCl Tuz Bazlı PEO Jel oluşum aşamaları. (a) 1.saat (b) 52 saat (c) 72 saat (d) 15 gün.....	50
Resim 4.2. Anilin IPN edilmiş PEO jeller (a) Gama ışını kullanılarak (b) Kimyasal yöntemle sentezlenen .....	52
Resim 4.3. Çapraz bağlı boş PEO Jel .....	55
Resim 4.4. 0,05 g LiClO <sub>4</sub> bazlı PEO jel .....	55
Resim 4.5. 0,01 g anilin/ HCl tuz bazlı PEO jel .....	56

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

### Simgeler

### Açıklama

**m**

Metre

**R**

Direnç

**kΩ**

Kilo ohm

### Kısaltmalar

### Açıklama

**AP**

Amonyum Persülfat

**PEO**

Poli(etilen oksit)

**PEGDA**

Polietilen Glikol Diakrilat

**PMDT**

N,N,N',N'',N''' Pentametil dietilentriam

## 1. GİRİŞ

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Polimerlerle modifiye edilmiş elektrot kavramının ilk olarak 1970'lerin sonlarında MacDiarmid ve arkadaşlarının, poliasetilenin doplanması ile iletkenliğinin arttığının bulunmasıyla kullanılmaya başlanmıştır. Kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar üzerine en önemli gelişme 1984 yılında Murray tarafından yapılan elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları ile ilgili çalışmada gözlenmiştir.

Polimer elektrotlar esnek lamine yapısı ve ısırmalama geometrileriyle sarj edilebilir lityum pillerin gelişmesinde önemli rol oynamaktadır. İyonik iletkenliği olan polimer elektrotlar lityum piller gibi malzemelerin gelişimi için dünya çapında araştırılmaktadır. Bu tür elektrotlar uçuculuk veya reaktif katkıların yokluğu ile yüksek iyonik iletkenliği, esnekliği ve mekanik bütünlüğü bir araya getirebilmektedir. PEO kullanılarak sentezlenen polimer elektrolitler içine sıvı plastikleştirici yada organik kutuplu çözücü ekleyerek gelişmiş segment hareketi ve amorf faz tarafından iyonik iletkenlik geliştirilir. Alkali tuzları dope edilmiş PEO elektrolit polimerleri iyonik iletken olarak sarj edilebilen pillerde kullanılmaktadır. PEO bazlı lityum piller; Li<sup>+</sup> Katyonlarının PEO silindirler içine anyonlar tarafından yerleştirildiği yapılara dayanmaktadır.

İletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından birisi doldurulabilir pillerdir Bunun yanında bu malzemelerin elektronikte ve elektrokimyasal çalışmalarda önemli uygulamaları ortaya çıkarılmıştır. Poliasetilenin elektrokimyasal yöntemlerle hem anyonik hem de katyonik olarak katkılanabileceğinin bulunması ile doldurulabilir pillerde elektrot malzemesi olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Doldurulabilir piller için elektrot malzemesi olarak polipirrol, politiyofen ve polianilin havada daha kararlı olduklarından poliasetilene tercih edilmektedirler.



Polietilen oksit (PEO), etilen oksitin noniyonik homopolimeridir.  $(OCH_2CH_2)_n$  genel formülü ile gösterilir. EO mol ağırlığı çok yüksektir, mol başına 1 milyon gramdan fazla ağırlığa sahip olabilir. PEO, düz zincirli, dallanmış, ve çapraz bağlı polimer elektrolitlerin sentezlenmesinde temel bileşik olarak kullanılır. Poli(etilen oksit) (PEO) ve türevleri günümüzde lityum polimer pilleri için düşünülen ana polimerlerden biridir.

Lityum polimer elektrotlar Li tuzunu polimer içinde çözünmesiyle oluşur. Esnek yapısı ve istenilen geometriye göre üretilebilmesi sayesinde sarj edilebilir lityum pillerinin gelişmesine katkıda bulunmaktadır. Lityum anot piller için, yüksek iyonik iletkenlik ve mekanik stabilite ikili gereksinimlerini karşılamak zor olmuştur. Polar polimerlerin yüksek molekül ağırlığından gelen mekanik stabilite, lityum çözeltileri için ihtiyaç olmuştur. Polietilen oksit (PEO) bu ihtiyacı karşılamaktadır. Ancak, PEO bazlı polimer elektrolitler, erimiş durumda iyi iyon iletimi sağlamasına rağmen, oda sıcaklığında yüksek kristal faz tarafından dayatılan iyonik taşıma geriliği, iletkenliği zayıflatır.

Yapacağımız çalışma kapsamında, yüksek molekül ağırlıklı ( $5 \times 10^6$  g/mol) PEO, lityum tuzu olarak  $LiClO_4$ , ve polianilin kullanılarak çeşitli polimer elektrotlar sentezlenecektir. PEO jel elektrotun sentezlenmesinde ana uygulama kimyasal yöntem ve radyasyona dayalı yöntemler, özellikle gama ( $\gamma$ ) ışını kullanılacaktır.

PEO çapraz bağlı jel elektrot sentezlenmesinde uygulanacak yöntemde, sentezlenen çapraz bağlı PEO jelin bağları arasına iletkenliği sağlayacak  $LiCl_4$  tuzu ve polianilin interpenetrasyon ile yerleştirilmesidir. Farklı oranlar ve farklı Lityum tuzları kullanılarak sentezlenen PEO elektrotun farklı sıcaklıklardaki iyonik iletkenliği ve karakterizasyonu değerlendirilecektir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Polimerler

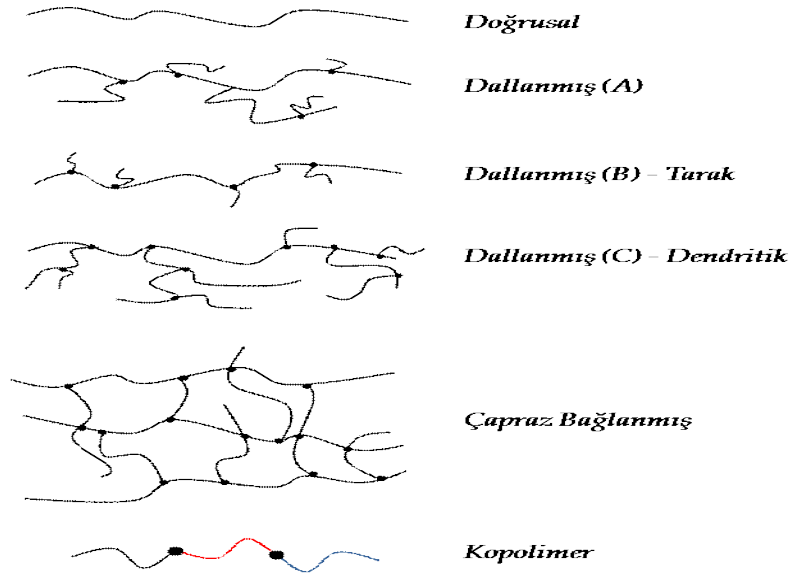
Polimerler hayatımız için yaşamsal önemi olan büyük moleküllerdir. Vücudumuzda bulunan polimerler, protein ya da enzimler gibi biyolojik kimyasallar iken bitkilerde bulunan polimerler ise selüloz ya da nişasta gibi moleküllerdir. Ancak hepimizin gündelik hayatta en çok duyduğu ya da bildiği polimerler plastikler ve kauçuklardır. Polimeri birden çok monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan büyük moleküldür (makro-molekül). Zaten polimer kelimesinin kökünü incelediğimizde, poli çok anlamına gelir ve meros küçük parça demektir. Monomerlerin birbirleriyle bağlanarak polimer oluşturduğu kimyasal reaksiyona polimerizasyon adı verilir.



.....



Polimeri tanımlarken, monomer dediğimiz küçük moleküllerin tekrar tekrar birbirine bağlanmasından oluşan bir makromolekül olduğunu belirttik. Bazı durumlarda küçük moleküllerin doğrusal olarak birbirine bağlandığını görürüz ve sonucunda doğrusal polimerleri elde ederiz. Ancak, makromolekülü oluştururken dallanmalar ve kendi içinde bağlanmalar da düzenlenerek 3 boyutlu bir ağ yaratmak da mümkündür.



**Şekil 2.1.** Polimer oluşumları

Polimeri oluşturan monomerler aynı kimyasal yapıya sahip olabileceği gibi, kimyasal formülü farklı monomerleri de birbirine bağlayarak polimer zincirini yaratmak mümkündür. Tek tip monomerden oluşan polimere homopolimer adı verilirken, farklı monomerlerin oluşturduğu polimer zincirine *kopolimer* denir. Tekrar eden birim molekülü genellikle monomerin aynısı ya da çok benzeridir.

Genel olarak polimerleri sınıflandırmada kullanılan en basit sistem, fiziksel özelliklerine göre sınıflandırma sistemidir. Bu sistemde polimer 3 ana sınıfa ayrılır: Termosetler, Termoplastikler, ve Elastomerler. Ancak, polimer biliminin gelişmesi sırasında bilimsel olarak tercih edilen iki tip sınıflama sistemi oluşmuştur. Birinci tip sınıflandırmada polimerlerin yapısına göre ayırım kullanılır ve buna göre polimerleri *yoğunlaşma* (kondenzasyon) ve katılma (adisyon) polimerleri olarak iki gruba ayırır. Diğer sınıflandırmada ise polimerizasyon reaksiyonunun mekanizmasına göre basamak-büyüme ve zincir-büyüme polimerizasyonları olarak iki ana gruba ayrılır. *Bazı* durumlarda yoğunlaşma yerine basamak büyüme ya da katılma yerine zincir büyüme grupları aynı anlamda kullanılsa bile, bu her durumda geçerli değildir. Her ne kadar birçok yoğunlaşma polimeri basamak büyüme reaksiyonu ile oluşsa da; ya da birçok katılma polimeri zincir büyüme reaksiyonu ile elde edilse de, mekanizma-yapı ilişkisi her zaman bu kurala uymaz. Unutmamak gerekir ki, yoğunlaşma-katılma

sınıflandırması polimerin yapısına göre, basamak-zincir polimerizasyon sınıflandırması reaksiyon mekanizmasına göre yapılmıştır. Bu sebeple bu iki sınıflandırma her zaman örtüşmeyebilir.

### **2.1.1. Gündelik hayatımızdaki polimerler**

Gündelik hayatımızın hemen her anında çevremizde polimerden yapılmış en az bir malzeme görebiliriz. Polimerler, ya da daha yaygın bilinen adıyla plastikler, her alanda kullanılan çok yönlü malzemelerdir.

Polimerler hayatımızı kolaylaştıran, güvenli kılan, temiz tutan, ve eğlenceli hale getiren ürünlerin temel taşı olarak her an karşımızdadırlar. Uygun maliyetli bir malzeme olan polimer, birçok tasarım engelini de aşabildiği için teknolojik yeniliklerde sıklıkla tercih edilen bir malzeme olmuştur. Son yıllarda biyo-bazlı polimerleri üretiminin artmasıyla da doğaya karşı daha duyarlı bir malzeme olarak gelecekte yerini alacaktır.

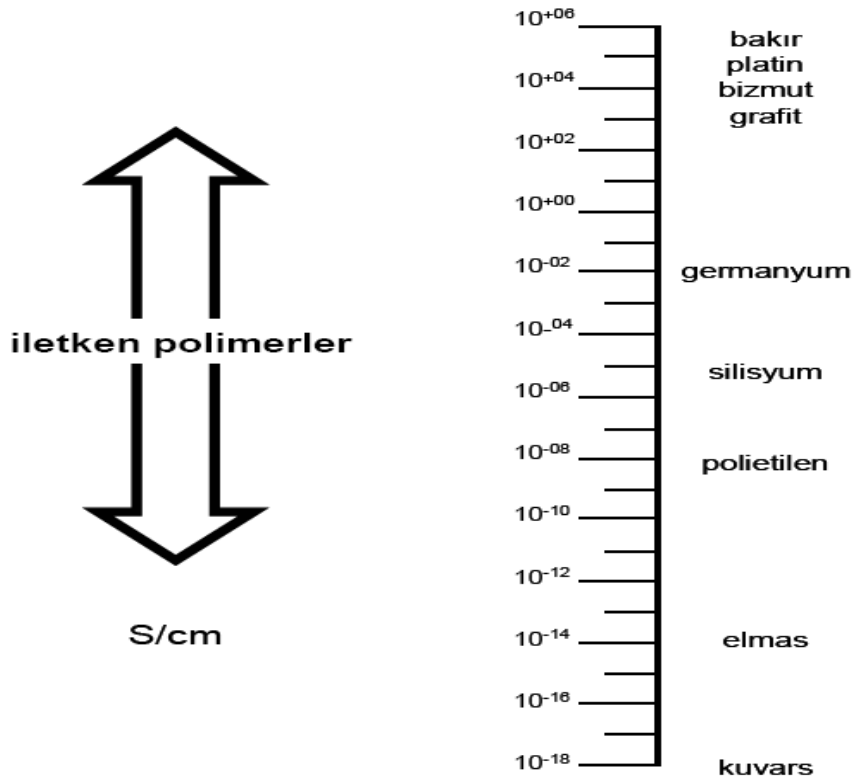
Şöyle bir çevremize baktığımızda, elimizdeki cep telefonundan, şu anda ekranına baktığımız bilgisayara; müzik dinlediğimiz CD'lerden, üzerimizdeki kıyafetlere; en basit ulaşım aracı arabalardan, yüksek teknoloji uçak ve teknelere; alış-veriş poşetlerinden, ameliyathane ekipmanlarına kadar her alanda plastikleri görebiliriz. Polimerik malzemelerin bu kadar yaygın olmalarının sebepleri çok yönlü kullanıma yatkın, hafif, güvenli, dayanıklı ve düşük maliyetli olmalarıdır.

Her alanda kullanılabilirler: Plastik malzemeler her türlü şekilde kolaylıkla üretiltikleri için tasarımında sınır yoktur ve bu sebeple binlerce farklı uygulamada kullanılabilirler. İstenilen mekanik uygulamaya göre, sert ya da esnek yapılabildikleri gibi, katı ve gözenekli yapıda da kolayca üretilirler.

## 2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

Polimer, monomer denen küçük moleküllü yapıların polimerizasyon tepkimesi sonucu yan yana gelerek oluşturdukları büyük mol kütleli, uzun zincirli yapılara denir.

Polimerler metallerle kıyaslandığında, polimerlerin genellikle metallerden daha hafif ve ucuz olduğu, kolay şekil alabildiği fakat iletken olmadıkları göze çarpmaktadır. Metallerin ise zor işlenebilen, ağır, pahalı olmalarının aksine iletkenlikleri yüksek maddeler olduğu bilinmektedir. Polimerler ile metallerin üstün özellikleri bir araya getirilerek iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu amaçla hazırlanan polimerler, iletken polimerler olarak isimlendirilmiştir (Coşkun, 2009).



Şekil 2.2. İletkenlik cetveli (Roth ve Graupner, 1993)

İletken polimerler konusundaki çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. İletkenlikleri oda sıcaklığında  $10^{-5}$  S/cm olan yarı iletken polimerler 1950-1960 yılları arasında üretilmiştir. Günümüzdeki anlayışa uygun iletken polimerler 1970'lerin sonunda ortaya çıkmaya başlamıştır. Shirakawa yöntemiyle üretilen poliasetilenin yükseltgen ile dop edilmesi sonucunda iletkenliğinin 108 kat arttırıldığı görülmüştür (Akbulut, 1999).

İletkenlik konusunda en önemli adım 1979'da Diaz'ın pirolü elektrokimyasal yöntemle yükseltgeyerek polipirolü üretmesiyle atılmıştır. Polipirol anot üzerinde üretilmiş ve güçlü bir film olarak yüzeyden çıkarıldığında iletkenliği 100 S/cm'ye ulaşabilmiştir. Benzer şekilde, elektro yükseltgenme yöntemiyle iletken politiyofen anot üzerinde üretilmiştir (Muhammet, 2008).

Elektroaktif polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların geliştirilmesi ve karakterizasyonu ile ilgili olarak son 20 yıl içerisinde günden güne artan sayıda çalışmalar yapılmıştır. Elektroanaliz, organik ve biyoelektrokimya, elektrokataliz, membranlar, elektrosentez, fotoelektrokimya, metallerin ve yarı iletkenlerin korozyondan korunması, enerji depolama ve elektrokromik görüntüleme alanlarında elektroaktif polimer maddelerinin yaygın biçimde kullanılması, yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

### **2.2.1. İletken polimerler**

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir.

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların ise bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir.

Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenmektedir.

“İletken polimerler” terimi elektriği dağıtabilen veya iletebilen özel polimerler olarak geniş manasıyla tanımlanmıştır, fakat bu terim gerçekte tamamıyla farklı iki tür polimerleri içerir. Birinci tür polimerler karbon siyahı, metal tabakaları ve metal fiberleri gibi iletken dolgu maddeleri ile birleştirilmiş polimerleri içerirler ve bunlar ticari olarak kullanılan polimerlerin çoğunu oluştururlar. İkinci tür polimerler ise kendiliğinden iletken polimerler (KİP) olup, kimyasal yapıları nedeniyle kendi molekölse zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen veya iletebilen polimerlerdir (Kalaycı, 2008).

İletken polimerler, ana iskelet zincirlerinde zayıf bağlı elektronlar içeren polimerler olarak tanımlanırlar. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjüge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına ‘konjügasyon’ denir. Bu nedenle iletken polimerlere ‘konjüge polimerler’ de denir.

İletken polimerlerin temel özelliği polimerin omurgası (ana zinciri) boyunca ardışık sıralanmış çift bağların olmasıdır. Konjügasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde sıralanmıştır. Her bir bağ kuvvetli kimyasal bir bağ olan “sigma” ( $\sigma$ ) bağı içerir, ilaveten her çift bağda daha zayıf ve lokalize olmuş “pi” ( $\pi$ ) bağı vardır. Bunlara rağmen, konjugasyon polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Fakat bunlara dopant maddeleri girtilererek iletkenliği artırılabilir. Dopantların yaptığı şey malzeme içerisinde elektron ve “hole” lerin sayısını arttırmaktadır. Hole bir elektron eksikliğinin olduğu konumdur. Böyle bir hole komşu konumdan atlayan elektronla doldurulduğunda yeni bir hole

oluşturur ve bu durumun böyle devam etmesiyle yükün uzun mesafede göç etmesi sağlanır.

Yarı iletkenler ile konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, akımın; zamana, sıcaklığa, dış atmosfere ve potansiyele bağlı bir fonksiyonu olarak verilir. Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla üstel olarak değişimin gözlendiği Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte,  $\sigma$ : İletkenlik ( $S \text{ cm}^{-1}$ ),  $\sigma_0$ : Sabit,  $E_a$ : Aktifleşme enerjisidir ve bu bu enerjideki değişiklikler polimerlerde camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) civarında gözlenir.  $k$ : Boltzman sabiti,  $T$ : Mutlak sıcaklıktır.

Elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı ( $n_i$ ), her bir taşıyıcının üzerindeki yük ( $\epsilon_i$ ) ve taşıyıcının mobilitesi ( $\mu_i$ ) ile de doğru orantılıdır.

Bu ifade;

$$\sigma = \sum \mu_i \cdot n_i \cdot \epsilon_i \quad (2.2)$$

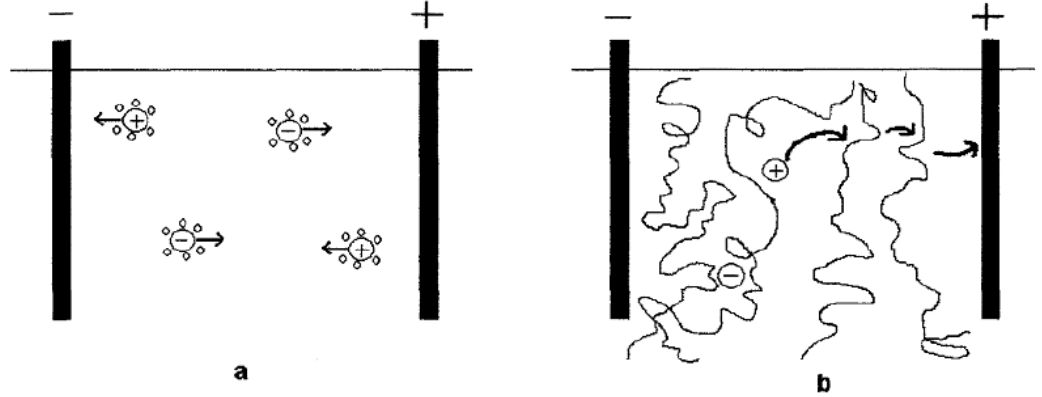
eşitliği ile verilir.

### **2.2.2. İletken polimerlerde iletkenlik**

#### İletken polimerlerde iyonik iletkenlik

Bazı polimer molekülleri tuzlar için katı çözücüdürler. Bu özellikten yararlanarak elektriği iyonik mekanizma üzerinden ileten polimerler hazırlanabilmektedir. Suda çözünen NaCl' nin elektriği iletme mekanizmasına dayanarak bu tür polimerlerdeki 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

NaCl çözeltisinde  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarının elektrik potansiyeli altında zıt elektrotlara göçü ile elektrik iletilir (Şekil 2.3a). Ortamdaki çözücü moleküllerin çözünen iki iyonu solvatize etme yeteneğine bağlı olarak iyonların birbirinden ayrılması kolaylaşır.

Genelde iyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında elektron verici bir grup bulunmaktadır. Polimerin yapısında yer alan bu gruplar tuzun katyonik bileşiği 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 yapmayacaklardır.

Ancak solvatizasyon ile iyonlar yeterince birbirinden ayrılırsalar da uygun elektroda göç etmek için yeterli hareketliliğe sahip değilseler, böyle bir sistem zayıf iletkendir. Bu nedenle polimerlerin yeterince esnek olması ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olması gerekir kısaca, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik derecesi düşük olmalıdır.

Polimerlerde iyonik iletkenliğin mekanizması tam olarak aydınlatılmamış olmasına rağmen şu şekilde 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 transferi şeklindedir. 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 difüzyonuna olanak sağlayan serbest hacmin, iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma, amorf polimerin, elektriksel iletkenliğini açıklamada niçin daha uygun olduğunu ve sıcaklığın yükselmesiyle iletkenliğin niçin arttığını açıklamaktadır (Şahmetlioğlu, 2004).

#### İletken polimerlerde elektronik iletkenlik

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. Elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal yaklaşımlardan birisi band kuramıdır. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin ( $H_2$ ), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron düzeyleridir (Batır, 2009).

Polimerlerde delokalize elektronlar tarafından sağlanan elektriksel iletkenlik metallerde ve yarı iletken sistemlerde olduğu gibi Band Teorisi ile açıklanır. Bu teoriye göre organik maddeler yüksek enerjili elektronlar ile iletkenlik bandı arasında geniş enerji aralığına sahip delokalize elektronlara sahiptirler ve bu nedenle yalıtkandırlar (Kittel, 1986). Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bu da dolu ve boş bantların birbirine bitişik olması ile sağlanabilir. Eğer bir maddede enerji bantlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde ise bu enerji bandı olmadığı için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanmış olacaktır. Buna göre bazı polimerler, metallere yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir. Bir polimerin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük

taşıyıcıların sayısı ( $n$ ) ve bunların hareket yetenekleriyle ( $\mu$ ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki,  $e$  elektron yükünü göstermek üzere,  $\sigma = n \cdot \mu \cdot e$  şeklindedir. Artı yük taşıyıcıların (katyon veya artı yüklü boşluklar) bulunduğu tuz çözeltilerinde ve yarı iletkenlerde, artı yük taşıyıcıların iletkenliğe olan katkısı yukarıdaki bağıntıya eklenmelidir (Saçak, 2004).

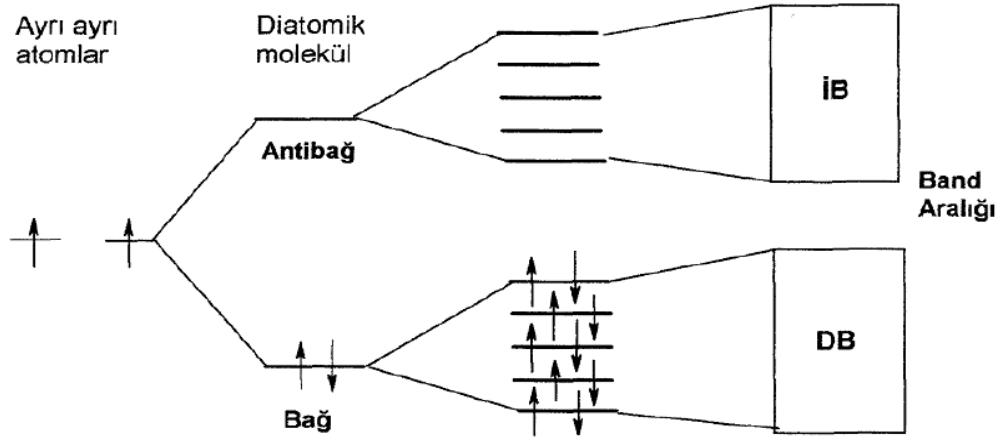
### 2.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi

Poliasetilen, polianilin ve polipirol gibi konjuge polimerlerin optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda, bu polimerlerin değerlik bandını iletkenlik bandından ayıran yasak enerji aralığının yarı iletkenlerde olduğu gibi 1,4-3 eV arasında olduğu anlaşılmıştır. Bir yarı iletkende elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına çıkması ile sistemin yapısı değişmez. Konjuge çift bağ yapısına sahip polimerlerde ise elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna neden olmaktadır. Polimerlerde iki tür yapısal relaksasyon olduğu kabul edilmektedir. Birincisi polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, ikincisi ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan relaksasyondur. Bunların sonucunda polimer zinciri üzerinde serbest radikal (soliton) olarak isimlendirilen farklı spin yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri oluşturulabilmektedir.

Katkılama sonucu oluşan solitonun enerji düzeyi, poliasetilenin yasak enerji aralığının ortasında yer alır. konjuge polimerlerde katılama ile polaronik hatalar da oluşur ve polaronun elektronik enerji düzeyleri yasak enerji aralığında simetrik olarak, iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda bulunur. Katkı maddesinin fazla eklenmesi durumunda veya elektrokimyasal olarak katılama miktarının dolayısıyla polaronların derişimi daha da artırılırsa, polaronlar kendi aralarında etkileşerek bipolaronları oluştururlar. Soliton türü hataların sadece zincir boyunca aktarımının mümkün olmasına karşılık bipolaronik hataların bir zincir üzerinden diğerine atlayabilecekleri belirtilmiştir. Sonuç olarak katılama ile yasak enerji aralığındaki enerji düzeylerine yerleşen soliton, polaron ve bipolaron gibi yapılar polimerlere iletkenlik kazandırmaktadır (Aydın, 2002).

### 2.3.1. Band teorisi

İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri olan band kuramı ile açıklanmaktadır. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin ( $H_2$ ), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 2.4’de görülmektedir.



**Şekil 2.4.** Orta büyüklükteki polimer molekülünde bağ ve anti bağ orbitallerinin oluşumu (Şahmetlioğlu, 2004)

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu da aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve anti bağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, Şekil 2.4’te orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine

sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya valens bandı denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur (iletkenlik bandı). Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği veya band aralığı, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir.

Elektriksel iletkenlikten, iletkenlik bandında, bağ bandında veya bağ eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler. Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda bağ eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlardır. Yarı iletkenlerde band eşik uyarısı, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri  $10^{-6}$  -  $10^2$  S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ardı ardına tek ve çift bağ sıraları içeren konjüge polimerler yarı iletkenlik gösterebilirler.

Yarı iletken polimerlerde valans bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu,

polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı iletkenler denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir.

Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir. Önceden tanımlandığı gibi, bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına doplama veya dop etme denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band bağ eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür.

### **2.3.2. İletken polimerlerde doping işlemi**

Doping yapma işlemi, iletken polimerler hazırlamak için konjuge  $\pi$  bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltmek ile gerçekleştirilir (Trung ve ark., 2005).

Polimerler aşağıdaki tekniklerle doplanabilirler (Bernasik ve ark., 2005):

1. Gaz fazında doping,
2. Çözelti ortamında doping,
3. Elektrokimyasal doping,
4. Radyasyon kaynaklı doping,
5. İyon değişimi dopingi.

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında doping işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında doping işlemi ise; doping maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir. Doping yoluyla iletkenliğin

sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü doping olarak isimlendirilir. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirge veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyon oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Randriamahazaka ve ark., 2005). Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar.

Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen/indirgen süstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle doping yapılarak birkaç kat arttırılabilir (Cataldo ve Maltese, 2002; Anunziata ve ark., 2005). Bir polimerin doping edilmesi, polimerin kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanması ile veya elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulayarak katyon ve anyonlarını oluşturmak suretiyle olur.

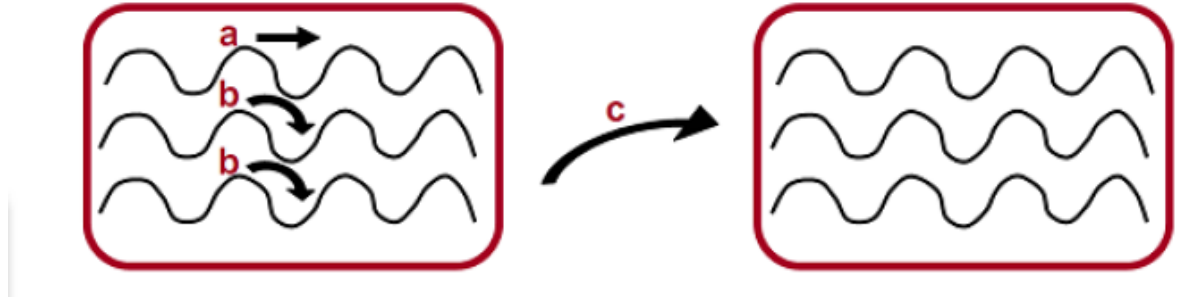
Polimerlerde doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanarak, polimerin doping yapma yoluyla iletkenliği arttırılabilir (Khanna ve ark., 2005). Amonyak gazına maruz bırakılan polimerik bir filmin iletkenliği yaklaşık  $1,0 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$  artmıştır. Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak söylenir (Rajapakse ve ark., 2005).

### 2.3.3. İletken polimerlerde atlama (hopping) olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir (Wang ve ark., 1992).

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

- a) Kristal bir yapıda zincir üzerinde
- b) Kristal bir yapıda zincirden zincire
- c) Amorf bir bölgede zincirden zincire



**Şekil 2.5.** Atlama olayı a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması

Buradan yola çıkılarak ve konjuge sistemlerden biraz taviz verilerek yukarıda bahsedilen hopping olgusunun artırılmasına çalışılmaktadır. Bu ise, son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır.

#### 2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler aşağıdaki tekniklerle sentezlenebilirler:

1. Kimyasal polimerleşme
2. Elektrokimyasal polimerleşme
3. Fotokimyasal polimerleşme



4. Metal bileşikleri ile yapılan polimerleşme
3. Emülsiyon polimerleşmesi
4. Katı-hal polimerleşmesi
5. Plazma polimerleşmesi
8. Piroliz

Bu polimerizasyon metotlarından sıkça kullanılanları elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyondur.

İletken polimerlerin sentezinde, başlangıçta kullanılan monomerler sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin asetilenin polimerizasyonu sonucu konjuge etilen birimleri içeren polietilen oluşmaktadır. Benzenin polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli poli(p-fenilen) oluşur. Bu şekilde elde edilen iletken polimerlerin yapısında  $\pi$  – konjugasyonunun uzatılması çok önemlidir.

#### **2.4.1. Kimyasal yöntem**

Kimyasal yöntemde, uygun bir çözücüde çözülen monomer bir yükseltgenme veya indirgenme aracı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleştirilir. Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması dezavantaj oluşturmaktadır. Kimyasal polimerizasyon yönteminin istenilen miktarda ve makul bir maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır. Kimyasal yöntemde, kullanılacak olan doping maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır (Toshima ve Hara, 1995). Toshima tarafından yapılan poli(p-fenilen)'in sentezi çalışmasında doping maddesi olarak  $\text{CuCl}^2$  ve katalizör olarak  $\text{AlCl}^3$ 'ün kullanılması ile elde edilen polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak doping maddesi olarak  $\text{AsF}^5$  veya Li gibi maddelerin kullanılması ile  $0,3 \text{ S.cm}^{-1}$  -  $500 \text{ S.cm}^{-1}$  arasında değişen iletkenlik gözlenmiştir. Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Başka bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak  $2,5 \text{ M FeCl}^3$  kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle

polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin  $190 \text{ S.cm}^{-1}$ 'e ulaştığı belirlenmiştir (Topbaş, 2006).

#### **2.4.2. Elektrokimyasal yöntem**

Elektrokimyasal yöntem, iletken polimer sentezinde eskiden beri bilinen bir yöntem olup, değişik tekniklerle beraber günümüzde de sıkça uygulanmaktadır. Bu metotta, monomer uygun bir çözücü veya destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir. Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu veya susuz ortamdaki monomer çözeltinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamogramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü olarak, destek elektrolit ve elektronların reaksiyon vermemesidir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümekte ve bunlar da iletken polimer zincirleri oluşturmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşmede kontrollü potansiyel veya akım uygulaması (sabit potansiyel ve sabit akım elektroliz), başlangıcı ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilmesi gibi üstünlükleri vardır. Bu yüzden kimyasal yöntemle göre daha saf, yan ürünlerden ve kirlilikten arınmış ürünler elde etmek mümkündür (Batır, 2009).

#### **2.4.3. Piroliz**

Piroliz, iletken organik materyaller elde etmek için bilinen en eski yöntemdir. Bu yöntemde uzun bir aromatik yapı oluşturmak için ısıtma ile polimerden halojen, oksijen ve azot gibi hetero atomlar uzaklaştırılır pirolizin bu safhasında yapıda meydana gelen küçük değişimler karbon atomları üzerinde zincir boyunca devam eder. Böylece taşıyıcı yük hareketliliği artar ve serbest radikalleri oluşturarak yük taşıyıcıların sayısını da artırır. Isısal uyarma ile oluşan radikaller konjuge yapıda sürekli olarak bulunurlar.

Serbest radikaller katyonlar oluşturmak için elektron verici veya anyonlar oluşturmak için elektron alıcı olarak etki edebilirler. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film, toz veya lif şeklinde olabilmektedir (Mac Diarmid ve ark., 1987).

#### **2.4.4. Kondenzasyon polimerizasyonu**

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH<sub>2</sub>, gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluşturular. İletken polimerlerden poliparafenilen (PPP) kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu tip polimerizasyonda polimer zincirinin tekrar eden biriminin molekül formülü, polimerin oluşumunda yer alan monomerde bulunan atomlardan yoksundur. Elde edilen PPP'nin iletkenlik değeri 10<sup>-4</sup> S/cm olarak ölçülmüştür. Bu değer I<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub>, SbCl<sub>6</sub>, IF<sub>5</sub> ve SO<sub>3</sub>F gibi uygun dopantlar ile 10<sup>2</sup> S/cm arttırılmıştır (Topbaş, 2006).

#### **2.4.5. Emülsiyon**

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtıcı faz içinde emülsiyon halinde dağıtılmıştır. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde kararlı olarak tutulur. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı olarak genellikle su kullanılır. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağıtılır. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir ve serbest radikalleri üretir.

Emülsiyon yapıcı aktif bir madde olup, hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Monomerin az bir kısmı misellerin içine girer, büyük bir kısmı ise monomer

damlaları halinde dağılır. Polimerizasyon bir serbest radikalın misel içinde difüzyonla başlar ve misel aktiftenmiş olur. Damlacıklardan difüzyon yoluyla geçen monomer, polimer taneciklerini sürekli olarak besler. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları küçülür. Polimerleşme %50-80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir. Geri kalan monomerlerin tümü polimer tanecikleri içinde bulunur. Genellikle %100 polimerleşmeye erişilir. Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile de iletken polimerler sentezlemek mümkündür .Bu yöntemde monomer, apolar veya zayıf polar bir çözücü ve asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dedosilbenzen-sülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif madde ile eş zamanlı olarak karıştırılmakta, belli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve böylece iletken olabilen polimerler elde edilmektedir.

#### **2.4.6. Gaz fazı yöntemi**

Gaz fazı polimerizasyonunda, polimerizasyon reaksiyonları genellikle fotokimyasal olarak monomer buharında başlatılır. Yüksek mol kütleli polimer uçucu olmadığından büyümekte olan polimer tanecikleri bir sis oluşturur. Monomer molekülleri, gaz fazından büyümekte olan tanecik içine difüzyonla girer. Bu yöntemle, genellikle yalıtkan bir polimer matrisi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılan monomer, buhar fazında polimerleştirilerek çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır.

#### **2.4.7. Ara-yüzey polimerizasyonu**

Bu yöntemde, iki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmektedir. Bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile, monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir (Genies ve ark., 1990).

### **2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları**

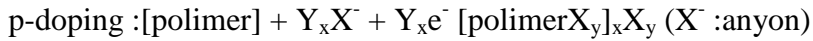
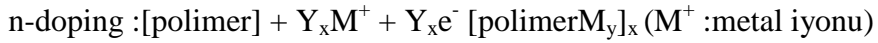
1980'lerde iletken polimerlerin kararlılıkları ve işlenmeleri konusunda kaydedilen ilerlemeler, akademik çevrelerin ve ticari firmaların bu konuya olan ilgileri arttırmıştır. İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilirler.

İletken polimerler yalıtkan polimerlerle birlikte kullanılarak teknolojiye birçok uygulama alanı bulmuştur. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

- Şarj olabilen pil yapımlarında
- pH sensörlerinde
- Gaz sensörlerinde
- Biyosensörlerde
- Elektronik aletlerde
- Fotoelektrokimyasal hücrelerde
- Elektrokromik aletlerde
- İyon seçici elektrot yapımlarında
- Korozyon inhibitörü olarak

### 2.5.1. Şarj olabilen pil yapımlarında

İletken polimerlerin önemli uygulama alanlarından biri tersinir doping özelliklerinden dolayı şarj olabilen pillerde elektrot olarak kullanılmalarıdır. Bu olayı şöyle gösterebiliriz:



bu olay susuz ve sulu sistemlerde incelenmiştir.

İletken polimerlerin ilk önemli ticari uygulaması Bridge-Stone Seiko'nun (Nakajima ve Kawagoe, 1989) düğme hücreli pilleridir. Bu şarjlı piller anot olarak polianilini,

katot olarak lityum-alüminyum alaşımını ve elektrolit olarak da propilen karbonat ve 1,2-dimetoksietan karışımındaki  $\text{LiBF}_4$ 'ı içermektedir.

Başka bir çalışmada (Genie ve ark., 1988) katot olarak Li-Al ve elektrolit olarak  $\text{LiClO}_4$  kullanılarak benzer bir pil sistemi gerçekleştirilmiştir.

### **2.5.2. pH sensörleri**

Bazı iletken polimer çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabilceği gösterilmiştir (Talaie, 1997). Polipirolklorür (PPy/Cl), polipirol-polivinilsülfonikasit (PPy/PVS), polianilinklorür (PAn/Cl) gibi polimer tuzları ile PPy/PVS-PAn/Cl kompozitinin farklı çözeltilerde ve farklı pH'larda ki iletkenlik özellikleri periyodik olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak, bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç vb. iletkenlik özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilcekleri gösterilmiştir (Kaempgen ve ark., 2006).

### **2.5.3. Gaz sensörleri**

Çeşitli organik maddelerin buharlarına maruz bırakılan iletken polimer filmlerinin iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Tekrar hava ile temas ettirilen filmlerin iletkenliklerinin tekrar eski değerlerine ulaştığı gösterilmiştir. İletkenlikteki değişim de muhtemelen polimer filminin içerdiği nem miktarındaki değişimden kaynaklanmaktadır. Organik madde buharına maruz bırakılan polimerin tersinir bir indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Gazlar kuvvetli yükseltgen ve indirgen özellik gösterebildiklerinden, doğal olarak polimer filmlerinin iletkenliklerini etkiler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır (Virji ve ark., 2004).

### **2.5.4. Biyosensörler**

İletken polimerlerin kullanıldığı sensörlerin birçok türü hem kimyasal hem de biyolojik amaçlı olarak kullanılmaktadır. Biyolojik çözeltinin pH'sındaki değişime cevap olarak ölçülen iletken polimerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir.

#### **2.5.5. Elektronik aletlerde**

İletken polimerler kullanılarak, diyot, transistör gibi elektronik alet ve cihazlar da yapılmıştır (Randriamahazaka ve ark., 2005). Bu cihazlarda, polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olan kimyasal sinyaller, elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir.

#### **2.5.6. Fotoelektrokimyasal hücrelerde**

Son yıllarda, güneş enerjisinin fotoelektrokimyasal hücreler tarafından kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çekici uygulama alanlarından birisi olmuştur. Çünkü bu tür hücrelerin üretilmesi basit ve maliyeti de düşük olmaktadır. Ancak, bu hücrelerde kullanılan yarı iletkenlerin band boşluklarının dar oluşu, bunların fotokimyasal bozunmalarına sebep olup uygulama alanlarına sınırlama getirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarı iletken fotoanotların korunması amacıyla da, bu elektrotların üzeri PAN, PPy gibi iletken polimerlerle kaplanarak fotokimyasal bozunmaları en az seviyeye indirilmiş ve kararlılıkları artırılmıştır. Bu tür bir çalışmada (Skotheim ve ark., 1982), ince platin film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodunun üzeri PPy ile kaplanmış, bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış olan bu elektrodun, platin kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir.

#### **2.5.7. Elektrokromik aletlerde**

Elektrokromik cihazlar, şarj ve deşarjın elektrokimyasal işlemleri esnasında tersinir renk değiştiren materyaller olarak adlandırılırlar. PAN filmlerinin yükseltgenmiş yapıları renklidir ve iletkenliği yüksektir. Buna karşılık indirgenmiş yapıları optikçe saydamdır ve düşük iletkenlik gösterirler. PAN filmlerinin elektronik reaksiyonları ve pratik uygulamaları daha çok sıvı elektrolitler içinde açıklanmıştır. PAN filmlerinin rengi, 1,0 M HCl içinde doymuş kalomel elektroda karşı potansiyel aralığı -0,2 V'dan +0,1 V'a kadar değiştirildiğinde sarıdan mora kadar tersinir olarak değişmektedir. Bu renk dđnüşümleri 100 ms'den daha az aralıklarla bir kaydedici tarafından izlendiğinde  $10^6$  defadan daha fazla gözlenebilmektedir.

### **2.5.8. İyon seçici elektrot yapımlarında**

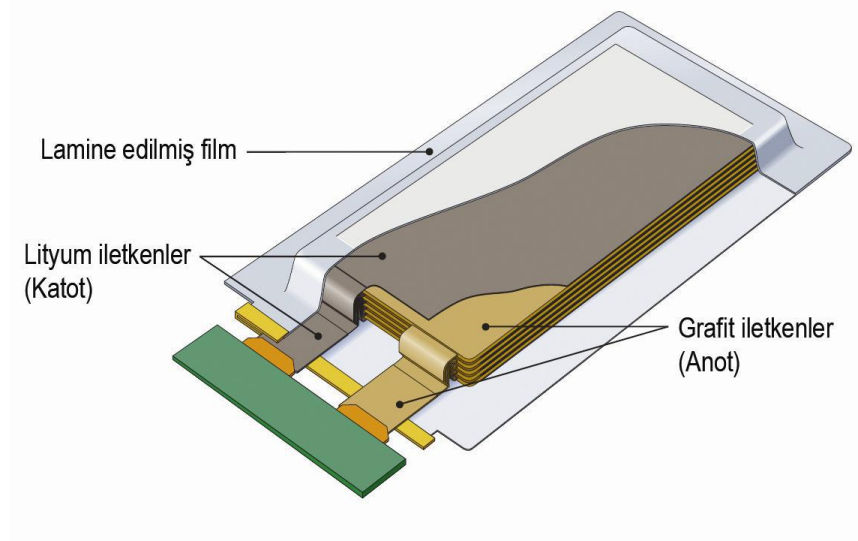
İletken polimerlerin, elektrokimyasal yöntemle çeşitli yöntemle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenmelerinin yanında, inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları, çok sayıda modifiye elektrot yapımlarına imkan vermiştir.

### **2.6. Lityum Polimer Pilleri (Li- POLİMER)**

Uzun yıllardan beri bilim adamları pillerde kullanılan sıvı haldeki organik elektrolit maddesi yerine polimer tipi elektrolit kullanılması ve bu suretle pil bünyesinde yer alan klasik separatörün kaldırılması konusunda araştırmalar yapmışlardır. Li Polimer pilleri diğer şarj edilebilir lityum pillerine nazaran kullanılan elektrolit maddesi bakımından farklılık gösterir. Li Polimer sisteminde elektrolit, iletkenliği olmayan ancak iyonların geçişine müsaade eden plastik türü bir maddeden yapılmıştır. İyon tabirinden elektrik yüklü atomlar veya atom grupları anlaşılır. Bu suretle elektrolit maddesine batırılmış gözenekli klasik separatör maddesi polimer türde bir elektrolitle değiştirilmiş durumdadır. Sıvı elektrolitin olmaması pildeki sızma olayını tamamen kaldırmakta ve metalik bir pil dış kabı kullanımı yerine alüminyum veya diğer tipte metal folyolar kullanılabilir. Katı halde polimer uygulaması da üretimi basitleştirmekte, pil güvenliğini arttırmakta ve ince yapılı pillerin oluşumuna imkan sağlamaktadır. Bu suretle cihaz içerisinde mevcut kısıtlı hacme uyacak enerji



kaynağının kullanılması da kolaylaşmaktadır. Bahis konusu elektrolit vasıtasıyla kalınlığı 1 mm yi bulan folyo şeklinde lityum pilleri üretilmiş durumdadır (Anonim, 2007).



**Şekil 2.6.** Lityum polimer pili

Diğer taraftan, kuru haldeki lityum polimer pillerinin iletkenliği oldukça düşüktür. İç direncin yüksek oluşu modern iletişim cihazlarında ihtiyaç duyulan yüksek enerji gereksinimlerini karşılayamaz ve örneğin taşınabilir bilgisayarların hard disklerinde sorunlar çıkabilir. Pillerin 60 °C veya üstüne ısıtılması iletkenliği arttırmakla beraber, taşınabilir türdeki böyle bir uygulamanın yapılması mümkün değildir.

Li Polimer türü pilleri kullanan piyasadaki cep telefonlarının tamamı hibrit türündedir, yani jel şeklinde elektrolit maddesini içermektedirler. Dolayısıyla bu tür pillere Lityum iyon polimer denilmesi daha doğru olacaktır. Li İyon ve Li İyon polimer pillerinin özellikleri ve performans verileri benzerdir. Jel halindeki elektrolit ilavesi tamamen iyon iletkenliğinin artırılması amacıyla yapılmaktadır.

## 2.7. Gama Radyasyonla Işınlama

Radyasyon elektron, proton gibi parçacıkların oluşturduğu partiküllerin yayılmasıyla oluşan elektromagnetik ısımadır. İyonlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon olarak iki gruba ayrılır.

### **2.7.1. İyonlaştırıcı radyasyon**

Çarptığı maddede yüklü partiküller oluşturan radyasyona iyonlaştırıcı radyasyon denir. İyonizasyon, maddenin radyasyonla etkileşmesi sonucu ortaya çıkan bir olaydır. İyonizan radyasyon her türlü canlıya zarar verebilir ve önlem alınması gerekmektedir. Başlıca bes tip iyonlaştırıcı radyasyon vardır. Bunlar alfa partikülleri, beta partikülleri, x ışınları, gama ışınları ve nötronlardır.

**Alfa Partikülleri:** Madde içinden geçerken yolları üzerinde yoğun bir iyonizasyon oluşturur. Enerjilerini kısa surede kaybederler. Bu yüzden dalga boyları kısadır. Kağıt gibi oldukça ince materyallerle engellenebilirler.

**Beta Partikülleri:** Belli bir kütle ve yüke sahip olduklarından madde içinden geçerken belli bir iyonlaşmaya neden olurlar. Alfa parçacıklarına göre daha hafif ve daha gericidirler. Alüminyum levha gibi biraz daha kalın bir materyalle durdurulabilirler.

**Gama Işınları:** Dalga karakterlidir ve kaynağı atom çekirdeğidir. Kararsız haldeki çekirdek gama ısıyı yayarak kararlı hale gelmektedir.

**Nötronlar:** Yüksüz partikülleridir. Herhangi bir madde içine kolaylıkla penetre olurlar. Kalın bir betonla durdurulabilirler.

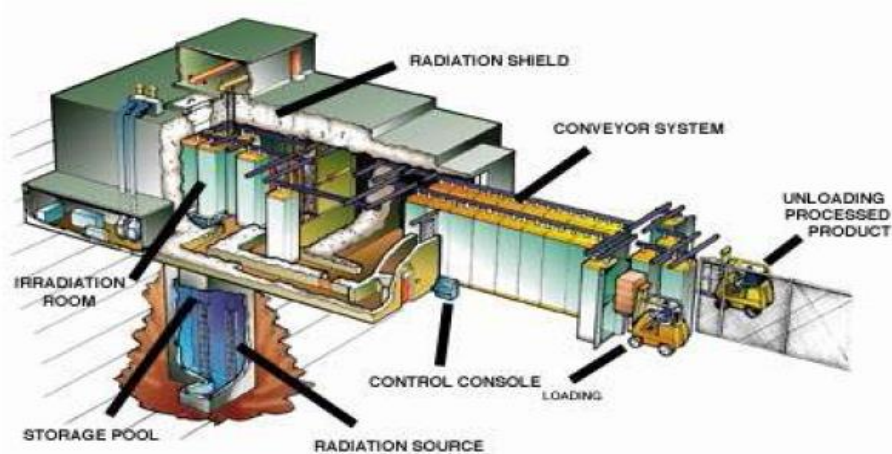
**X Işınları:** Dalga seklindedir. Atomun iç halkalarındaki elektronların kopması ve bunların yerine dış halkalardan elektronların geçmesi esnasında ortamda meydana gelen enerji fazla X ışını seklinde yayılır (IAEA, 2000).

### 2.7.2. İyonlaştırıcı olmayan radyasyon

Infrared (IR) ve ultraviole (UV) olmak üzere iki tipi vardır. Farklı mekanizmalarla etki gösterirler. IR oluşturduğu ısı ile tahribat gücüne sahiptir. UV ise karşılaştığı hücrelerde çeşitli reaksiyonları başlatarak ölüme neden olur.

### 2.7.3. Gama( $\gamma$ ) ışınlaması

Gama ışınlama tesisi ışınlama kaynağının bulunduğu hücre, ürün taşıyıcısı konveyör ve depolama alanı olmak üzere başlıca üç kısımdan oluşur. Gama radyasyonla ışınlama, Cobalt-60 ya da Cesium-137 gibi radyoaktif kaynaklardan elde edilen gama radyasyonu kullanılarak yapılır.



Şekil 2.7. Gama ışınlama tesisi

Ülkemizde, birisi Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK) bünyesinde Sarayköy-Ankara, diğeri ise Gamma-Pak A.S. bünyesinde Çerkezköy-Tekirdağ'da kurulmuş iki adet ışınlama tesisi bulunmaktadır. Her iki cihazda Kobalt 60 (Cobalt 60) kaynağına sahiptir. Bu yöntemde ürün kontrol edilen düzeyde iyonize radyasyona tabi tutulur.

Radyasyon, maruz kalan ürünler üzerinde çeşitli değişikliklere sebep olabilir. Bu değişikliklerin düzeyi uygun testlerle belirlenmelidir. Aksi takdirde kullanılan radyasyon dozu ürünün stabilitesini bozabilir.

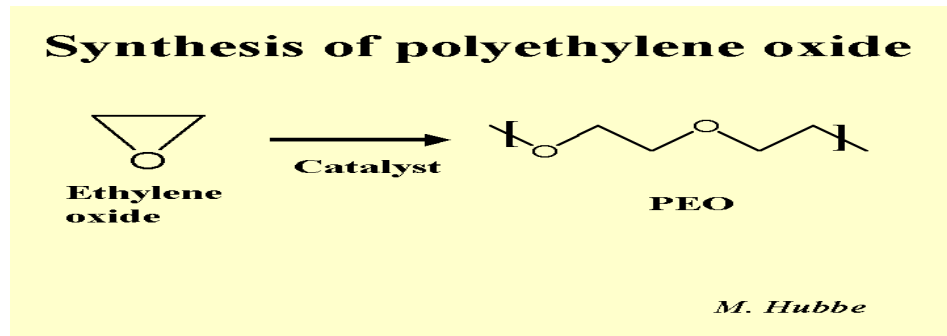
#### **2.7.4. Polimerlerin ışınlanması**

Polimerler, özellikle polietilen gaz ve su boruları kablo izolasyonlarında plastik makine dişlileri ışınlanarak çapraz bağlanmaya neden olarak sertleşmesi ve erime noktalarının yükselmesi sağlanmaktadır. Dünyada çok kullanılan bir yöntem olmasına rağmen ülkemizde yalnızca yerden ısıtmada kullanılan polietilen sıcak su borularında bu yöntem kullanılmaktadır (IAEA, 2000).

#### **2.8. Polietilen Oksit (PEO)**

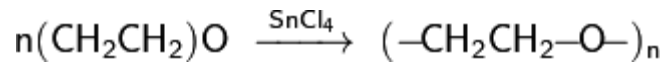
Poli (etilen oksit) (PEO), en çok çalışılan suda çözünen sentetik polimerlerden biridir.  $(OCH_2CH_2)_n$  genel formülü ile gösterilir. n, oxy-etilen gruplarının ortalama sayısını ifade eder. Etilen oksit iki köşesinde  $-CH_2-$  molekülleri bulunan, üçüncü köşesinde ise oksijen (O) atomu bulunan bir epoksit halkasıdır. Bu monomer bir katalizör varlığında tekrar ünitesi olan bir zincir oluşturur ( $-CH_2-CH_2-O-$ ). PEO mol ağırlığı çok yüksektir, mol başına 1 milyon gramdan fazla ağırlığa sahip olabilir. PEO genellikle kuru granüller olarak kabul edilir. Dikkatli bir şekilde dağılmış olması gerekir ve en az 100 seyreltme oranı kullanılmalıdır. Polietilen oksit(PEO), etilen oksitin noniyonik homopolimeridir (Nijenhuis ve ark., 1996).

PEO davranış gözlemleri moleküler zincirler başlangıçta birbirleri ile karışık olduğunu ve bu karışıklığın bir şekilde etkin flokülasyon için gerekli olduğunu göstermektedir.

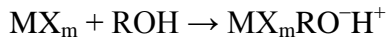


**Şekil 2.8.** PEO sentezi

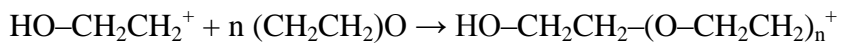
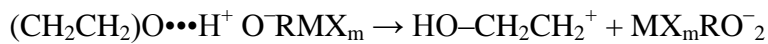
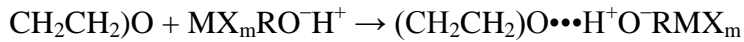
Etilen Oksitin polimerleşmesi radikal veya iyonik mekanizmalar yoluyla ilerler. Etilen Oksitin katyonik polimerleşmesinde Protonik asitler (HClO<sub>4</sub>, HCl), Lewis asitleri (SnCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>) ve organometal bileşikler yardımcı olur (Brandrup ve ark., 2003).



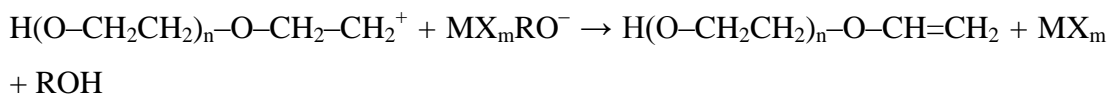
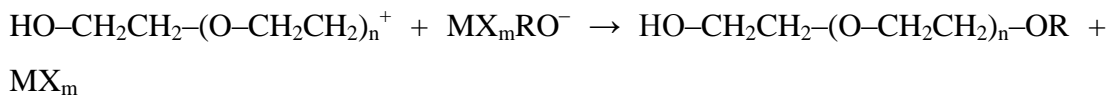
Reaksiyon mekanizmasının ilk aşaması:



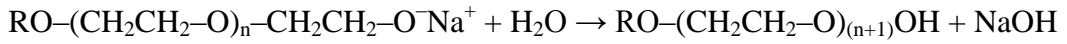
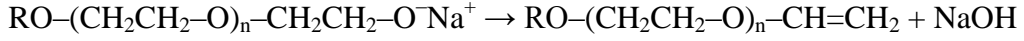
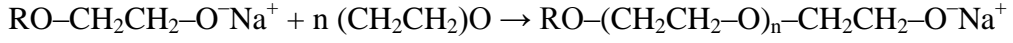
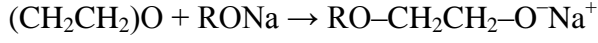
SN<sub>2</sub> mekanizması ile aktif karmaşık etilen oksit ile reaksiyona girer:



Zincirlerin ayrılması:



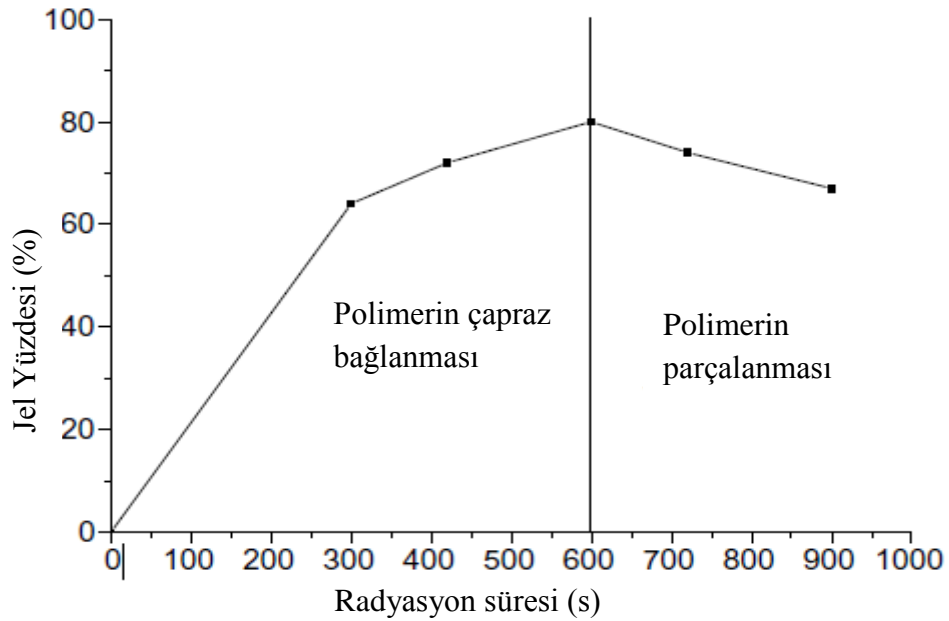
Oksitin anyonik polimerleşmesinde alkolatlar hidroksitler, karbonatlar veya alkali veya toprak alkali metallerin diğer bileşikleri yardımcı olur, Mekanizması;



PEO jeller geniş bir sıcaklık aralığında (298-333K) suda çözünür ve polarizasyonu olur. PEO bir gözenek çapı 3-20mm çapında hidrojel olarak hazırlanabilir. Bu PEO jeller su, diklorometan, dikloretan, asetonitril ve bunların karışımları da dahil olmak üzere, çeşitli çözücüler kullanılarak elde edilmiş olmasına rağmen PEO jellerin hazırlanma prosedürü hakkında mevcut bilgiler sınırlıdır.

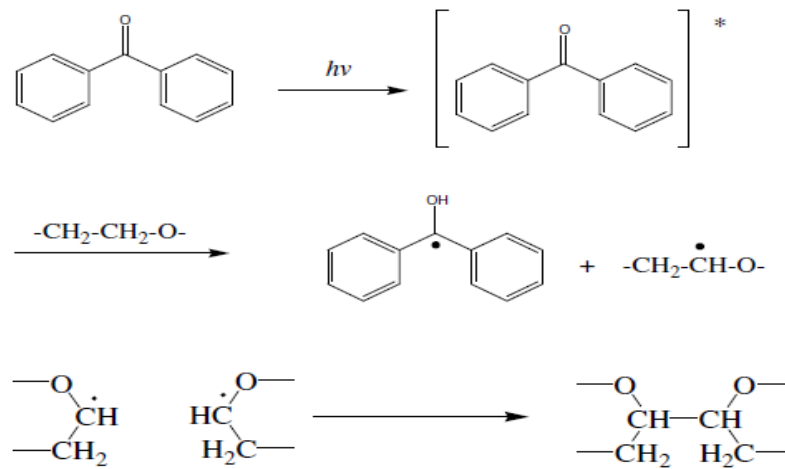
### 2.8.1. PEO'in fotokimyasal (UV Işınımı ile) çapraz bağlanması

Bir polimeri çapraz bağlama yapabilmek için radyasyona bağlı süreçlerdir. Polietilen oksit için iyonlaştırıcı radyasyonunu ( $\beta, \gamma$ ) zincir parçalanmasına ve bununla birlikte çapraz bağlanmaya neden olduğu bildirilmiştir. Parçalanma(G(s), çapraz bağlama: G(x)) için kimyasal radyasyon verimi polimerin fiziksel durumuna ve sıcaklığa bağlıdır ve bu malzeme radyasyona maruz kaldığı çoğu durumda zincir parçalanma baskın olur ve PEO ortalama molar kütlesi düşer (Rupp ve ark., 2008).



**Şekil 2.9.** UV çapraz bağlama ile PEO/İyonik sıvı dağılıma ve çapraz bağlanma grafiği (Rupp ve ark., 2008)

Buna rağmen; photoinitiator benzofenon ile katı PEO'nun fotokimyasal çapraz bağlanması elde edilebilir. Benzofenonun  $n,\pi^*$  üçlü durum UV eksitasyonundan sonra PEO zincirinde hidrojen ayrılması devam eder (Şekil 2.9) (Rupp ve ark., 2008).



**Şekil 2.10.** Photoinitiator benzofenon ile katı PEO'nun UV çapraz bağlanması

## 2.8.2. PEO jel hazırlamanın genel prosedürü

En uygun şekilde jel hazırlamak için farklı konsantrasyonlarda ki PEO kullanılır. Kullanılan genel yol, 1 ml çözücü, istenen konsantrasyona ulaşmak için uygun miktarda Polietilen oksite, 2 ml vidalı kapaklı şişelerde eklendir. Karışım daha sonra homojen oluncaya kadar 298 K de karıştırılır ve çözelti elde edilir. Daha sonra çözelti gözlenen kadar 313 K de ısıtılır. Son olarak çözelti 298 K de jel oluşumu gözlenene kadar karıştırılmamalıdır.

**Çizelge 2.1.** PEO jel sentezinde kullanılan çözücüler ve özellikleri

Solvent	Acronym	Boiling point (K)†	Relative permittivity†
Chlorobenzene	CLF	404.87	5.69
<i>n</i> -Butanol	BUT	390.88	17.84
Octane	OCT	398.82	1.95
Toluene	TOL	383.78	2.38
Nitromethane	NME	374.34	37.27
Water	H2O	373.15	80.10
Isooctane	ISO	372.37	1.94
Heptane	HEP	371.55	1.92
1-Propanol	1PR	370.35	20.80
1,2-Dichloroethane	DCE	356.65	10.42
Acetonitrile	ACN	354.80	36.64
2-Propanol	ISP	355.45	20.18
Benzene	BZN	353.24	2.28
Butanone	BNA	352.71	18.56
Ethanol	EOH	351.44	25.30
Ethyl acetate	ETA	350.26	6.08
<i>n</i> -Hexane	HEX	341.88	1.89
Diisopropyl ether	DIE	341.55	3.81
Methanol	MET	337.75	33.00
Tetrahydrofuran	THF	338.15	7.52
Chloroform	CLF	334.32	4.81
Methyl acetate	MAC	330.02	7.07
Acetone	ACE	329.20	21.01
Dichloromethane	DCM	313.15	8.93
<i>n</i> -Pentane	PEN	309.21	1.84
Diethyl ether	DET	307.65	4.27

Genel olarak kullanılan PEO jel hazırlama tekniği kristalizasyondur. Kristalizyon; Solvent buharlaştırma, antisolvent sıvı difüzyonu, buhar difüzyonu, sayıcı difüzyon (counterdiffusion) aşamalarından oluşur.



## 2.9. Polietilen oksit (PEO) Bazlı Lityum Pil Teknolojileri

Polimer elektrotlar yüksek enerji yoğunluklu Lityum-polimer pillerin gelişmesine yardımcı olmaktadır. Gerçek bir katı hal lityum pil geliştirilmesi, uygun bir katı polimer elektrolit başarılı tanımlanmasına bağlıdır. Lityum polimer sistemi, birçok kişi tarafından şarj edilebilir pil pazarının geleceği olarak görülüyor. Lithiated karbon anot veya lityum metal anot ile lityum-polimer pil hücreleri geliştirilme aşamasındadır. Günümüzde katı polimer elektrolit (SPE) için düşünülen polimerler poli (etilen oksit) (PEO) ve türevleridir. polimer eter oksijen (EO) ve lityum katyonlar kimyası yeni olması dolayısıyla kapsamı sınırlıdır. Yeni polimerlerin gelişmesiyle farklı iyon iletim mekanizmaları keşif kolaylaştırmaktadır. Bu çaba içinde pil mühendisleri ve bilim adamları için yeni kimyaları sunacak ve yüksek oranda belirli bir güce sahip yeni lityum-polimer sistemlerine neden olacaktır (Saltz, 1999).

Lityum tuzunun polimer elektrota eklenmesiyle ile oluşan yeni polimerler, katyon difüzyon katsayısı ( $D_+$ ), katyon taşınım sayısı ( $t_+$ ) ile polietilen oksite dayalı üstün bir katı polimer elektrotur.

Phoenix Innovation bilim adamları polimer / tuz sistemi inşa etmek için kullandıkları simülasyon programıyla Li:O oranını 1:8 le istenen Lityum tuzunu tanımlanabileceğini hesapladılar. Amorf hücrelerin yoğunluğunun belirlenmesi için moleküler dinamikleri kullanılır. Daha sonra katyon ve anyonlar için difüzyon katsayıları ve iyonik iletkenlikleri doğrudan Nernst-Einstein denklemi kullanılarak türetilir ve transfer sayıları hesaplanır. Toplam iyonik difüzyon katsayısı  $D_I$ , Nernst-Einstein ilişkilidir.

$$\sigma_I = \frac{cF^2}{RT} (D_I) = \frac{cF^2}{RT} (D_+ + D_-) \quad (3)$$

F Faraday sabiti, c tuzun konsantrasyonunu temsil eder.

$$t_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (4)$$

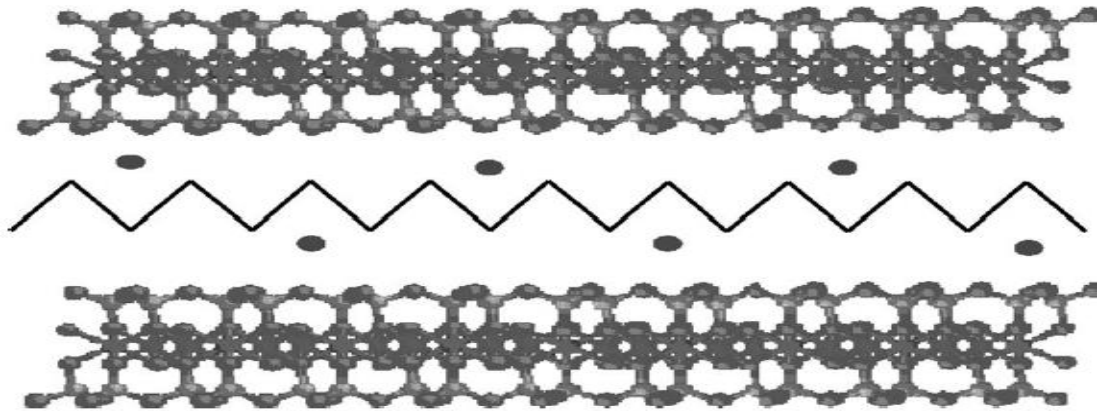
Böylece iyon difüzyon parametreleri hesaplanır.

PEO, düz zincirli, dallanmış, ve çapraz bağlı polimer elektrolitlerin sentezlenmesinde temel bileşik olarak kullanılır.

Amaç; alkali tuzları dope edilmiş PEO ile katı polimer elektroda, ayırıcılar ve iyonik iletken olarak sarj edilebilen pillerde kullanmaktır (Yuhua, 2005).

Yüksek iyonik sıvı içeriği, yumuşak ve yapışkan jelleri endüstriyel ölçekte işlemek zordu. Bugüne kadar, iyonik sıvı PEO esaslı elektrolitlerin kullanımı için bu ciddi bir sınırlama olarak görülmüştür.

PEO bazlı polimer elektrolitler içine sıvı plastikleştirici yada organik kutuplu çözücü ekleyerek gelişmiş segment hareketi ve amorf faz tarafından iyonik iletkenlik geliştirilir. Bununla birlikte yumuşatılmış polimer elektrot veya jel elektrotların dezavantajı elektrotların ara yüzeyindeki dengesizlik, uçucuların serbest bırakılması gibi kötü mekanik özellikleri olmasıdır (Chien-Shiun, 2004).



**Şekil 2.11.** PEO/Li/Nanokomposit Lityum pil şematik görünümü (Sandı ve ark., 2003)

PEO elektrolitler ile yapılan son çalışmalar nanokompozit sistemlerin  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  gibi çeşitli nano partiküller kullanımına yönelmiştir. Katyon değiştirebilen silikatların PEO elektrotlarda kullanımı çoğunluktadır (Chien-Shiun, 2004).

Lityum polimer elektrotlar  $LiX$  lityum tuzunun polietilen oksit (PEO) içinde çözünmesiyle oluşur, lityum şarj edilebilir pil ayırıcıları olarak yararlı kullanım alanları bulunabilir. Lityum anot piller için, yüksek iyonik iletkenlik ve mekanik stabilite ikili gereksinimlerini karşılamak zor olmuştur. Polar polimerler in yüksek molekül ağırlığından gelen mekanik stabilite, lityum çözeltileri için ihtiyaç olmuştur. Polietilen oksit (PEO) bu ihtiyacı karşılamakla birlikte oda sıcaklığındaki iyonik iletkenliği, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, erime noktasının altındadır bu da pratik piller için çok düşüktür. Oda sıcaklığında PEO lityum tuzu sistemi iyon iletkenlik mekanizması tam olarak anlaşılmış değildir. Lityum iyonları özellikle polimerlerin amorf kısımlarına doğru hareket etmiştir. Başarılı bir operasyonla hala çözülmesi gereken ana problem lityum polimer elektrot ile bu malzemenin kendi arayüzey reaktivitesi ve  $70^{\circ}C$  altındaki sıcaklıklarda iletkenliğin zayıflamasıdır. Bunu için polimer kütlesi içinde düşük partikül boyutlu anyonik malzemelerle PEO/ $LiX$  polimer elektrotlarının yeni türlerini geliştirerek oda koşullarında iletim özelliklerini geliştirme çalışmaları yapılmaktadır (Croce ve ark., 2000).

PEO kristal bölgeleri (erime noktası yaklaşık  $65^{\circ}C$ ) iyon taşınması için uygun değildir, ve bu nedenle PEO iletkenliği amorf bölgelerde sınırlıdır (Camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  yaklaşık  $55^{\circ}C$ ) (Rupp ve ark., 2008).

Li- PEO pil sistemlerinde dökümlerle yada bileşenlerin sıcak preslenmesiyle elektrotlar elde edilir. Bileşenler genellikle PEO,  $LiX$  tuzu ( $X=BF_4, ClO_4, CF_3SO_3...$ ) ve üçüncü bir astar malzemeyle (seramik kompozit gibi) malzemeleri içerir. PEO genellikle  $50^{\circ}C$  civarında vakumda ısıtılır. Belli prosedürlere göre diğer bileşenlerde kurutulduktan sonra. Bileşenler malzemelerin türüne göre bir çözücü içinde çözdürülerek karıştırılır, Çözücü uzaklaştırılır ve bir toz ya da gel polimer elektrot elde edilir (Henderson ve ark., 2003).

Bileşik polimer elektrot örnekleri, lityum metal elektrotların uyumluluğu ve onların iyonik iletkenliği bakımından karakterize edilir. Lityum – polimer elektrot arayüzey dengesi sıkıştırılmış iki lityum elektrolit arasındaki polimer elektrolit hücrelerin empedans yanıtı izlenerek değerlendirilir. Bu hücreler açık devre koşulları altında bekletilir ve onların empedans tepkileri uygun bir program kullanılarak analiz edilir (Groce ve ark., 2000). Elektrolit hücre iletkenliği ölçmek için paslanmaz aktif alana sahip paslanmaz çelik gibi parçalar yerleştirilebilir. İletkenlik Solartron Frequency Response Analyzer gibi cihazlar yardımıyla ölçülür.

## 2.10. Anilin

Son yıllarda PAn kuvvetli iletkenlik, düşük maliyet, iyi elektriksel özellikler, ısı ve çevresel faktörler karşısındaki kararlı yapısı ayrıca elektrokromik cihazlar, şarj edilebilen piller, biyokimyasal kapasitörler ve sensörler, gibi pek çok endüstride sahip olduğu kullanım alanıyla ilgi çeken bir polimer haline gelmiştir. Anilin ve türevlerinden kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi yapılmaktadır.

Polianilin, başta amonyum persülfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) olmak üzere potasyum dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), seryum sülfat ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ), sodyum vanadat ( $\text{NaVO}_3$ ), potasyum ferrisiyanür ( $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ ), potasyum iyodat ( $\text{KIO}_3$ ) ve hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ), perklorik asit ( $\text{HClO}_4$ ) gibi) ile anilin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır. Bu yöntemle anilin monomeri, konjuge çift bağ içeren polianiline kondensasyon yoluyla dönüşür (Syed ve ark., 1988).

Kimyasal polimerleşmede yükseltgenme çözelti içindeki kimyasal bir tuz ile sağlanır. Ayrıca çözücünün özellikleri dışında polimerleşme sıcaklığının da polianilin fizikokimyasal özellikleri üzerine etkisi vardır. Sentez için tercih edilen yükseltgen genellikle amonyum persülfattır. Anilin amonyumperoksidisülfat, potasyum iyodat, potasyum dikromat, demir-III-klorür gibi yükseltgenlerle ve

hidroklorik, sülfürik, nitrit ve perklorik asit gibi sulu asitlerle reaksiyonu sonucunda iletkenlikleri  $20 \text{ Scm}^{-1}$ 'e kadar çıkan pek çok PAn sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün para pozisyonunda kinon-imin türünde, doğrusal oktamerik bir yapıda olduğu görülmüştür.

Anilin asidik şartlar altında (pH=1-3) farklı tuzlar kullanılarak, kimyasal yöntemle polimerleştirilebilirler. Aşağıda anilinin polimerleşmesinde kullanılan bazı tuzların standart elektrod potansiyelleri verilmiştir.

<b><u>Reaksiyon</u></b>	<b><u>E°(V)</u></b>
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{HF}$	3,06
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{-2}$	2,01
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{CrO}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,09

Amonyum persülfat gibi basit tuzlarla, metal iyonlarını (Ce, Fe, Mn, Co) tuzlardan daha iyi kalitede polimer elde edilmektedir. Yükseltgen tuzun görevi, ortamda bulunan ürünlerle güçlü bir koordinasyon bağı oluşturmadan, molekülünden bir proton koparmaktır. Ortamın pH'ı polianilin oluşumu lehinedir.

PAn sentezinde elde edilen ürünlerden tamamen indirgenmiş yapıdaki amin ve tamamen yükseltgenmiş yapıdaki imin türlerinin yalıtkan özellik gösterdiği belirtilmiştir.

Matveeva tarafından da kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PAn'in üç temel yapısı olan lökoemeraldin ve pernigralinin doping olmamış, temel yapılarının yalıtkan olduğu belirtilmiştir. Başka bir çalışmada analitik saflıkta sentezlenen ve yalıtkan özellik gösteren emeraldin temel yapısındaki PAn ( $\sigma=1,0 \times 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ ), sulu asitlerle muamele edilmiş ve iletken emeraldin tuzları sentezlenmiş, iletkenliğinin de  $10 \text{ Scm}^{-1}$ 'e kadar arttığı görülmüştür. Polianilin en büyük

dezavantajı, organik çözücülerdeki çözünürlüğünün az olması nedeniyle uygulama alanlarının sınırlı olmasıdır. Polianilin'in çözünürlüğünü arttırmak için kullanılan bir yöntem, anilin çekirdeğindeki bir veya daha fazla hidrojenin, bir alkil, alkoksi veya bir amino grubu ile süstitüsyonunu gerçekleştirmektir. Polialkilanilinlerin sentezi bu süstitüentlerin elektron verici etkilerini artırdığından dolayı, yük taşıyıcıların kararlılıklarını da artırır.

Manohar ve arkadaşları doping edilmiş ve  $1,0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  iletkenliğe sahip olan siyah-yeşil renkli N-metilanilin'in polimerleşmesini gerçekleştirdiler. Daha sonra bu araştırmacılar anilinle beraber süstitüe anilinlerin kütlece 1:1 kopolimerlerini sentezleyerek, iletkenliklerinin  $1,0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 'e yükseldiğini belirlemişlerdir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasallar

<u>Kullanılan Kimyasal Maddeler</u>	<u>Temin Edilen Firma</u>
Poli(etilen oksit) (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Aldrich
Lityum perklorat (LiClO <sub>4</sub> )	Aldrich
Polietilen glikol diakrilat (PEGDA)	Aldrich
Amonyum persülfat ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Merck
N,N,N',N'',N''' Pentametil dietilentriamin	Merck
Anilin (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> )	
Hidroklorik asit (HCl)	
Sülfürik asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	

##### 3.1.2. Aletler ve cihazlar

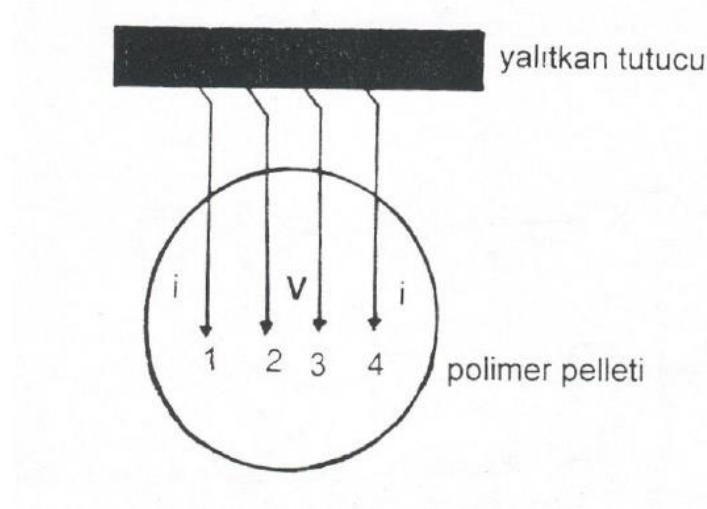
###### İletkenlik Ölçümleri

Bir polimerin elektriksel iletkenliği akım yoğunluğunun (J) elektrik alanına (E) oranı şeklinde tanımlanır.

$$\sigma = J/E$$

İletken polimerlerin yaygın çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü katı halde iletkenlik ölçümlerinin alınması için önemli bir nedendir. Polimerlerin iletkenliği hem DC (doğru akım) hem de AC (alternatif akım) kullanılarak dört nokta veya iki nokta tekniği ile ölçülmektedir. DC (doğru akım) iletkenlik ölçümlerinde yalnız polimerin içinden geçen net yük ölçülür. Aksine AC (alternatif akım) iletkenlik ölçümlerinde, elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak

ölçülür. Sıkıştırılarak hazırlanan pelletlerin veya polimer filmlerinin katı durumda iletkenliğini ölçen dört nokta tekniği (four-probe) Van der Pauw tarafından geliştirilmiştir. Dört nokta tekniğinde sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimere dört adet elektrot yerleştirilir. Elektrotların ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1.** Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü

İletkenlik ölçümü için kullanılan formül;

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \times \frac{i}{V} \quad (5)$$

Burada; d: örneğin kalınlığı, V: polimere uygulanan potansiyeli ve i: pellet içinden geçen akımı göstermektedir.

Bu çalışmada 5cm boyunda 0,5 cm eninde sentezlenen polimer jellerin iletkenliği dört nokta (four-probe) tekniği ile VERSA STAT-3 cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

### Vakum Etüvü

Düşük sıcaklıkta sentezlenen polimer jeller, vakum etüvünde kurutulmuştur.



### Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hazırlanan Anilin/HCl bazlı PEO jel numunelerin yüzey mikrografları değişik büyütme kapasitesine sahip olan JEOL JSM 5600 LV Model taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır.

### Infrared

Termoinstrument 550 model cihaz kullanıldı.

## **3.2. Çözeltilerin Hazırlanması**

### **3.2.1. PEO çözeltisi**

Molekül ağırlığı  $5 \times 10^6$  olan 5 g PEO kademeli olarak 1000 ml saf suya eklendi,  $25^\circ\text{C}$  de 24 saat boyunca karıştırılmıştır.

### **3.2.2. LiClO<sub>4</sub> çözeltileri**

LiClO<sub>4</sub> tuz çözeltileri aşağıdaki tabloda belirtilen oranlarda hazırlanmıştır.

**Çizelge 3.1.** LiClO<sub>4</sub> tuz çözeltilerinin oranları

	1. Aşama		2. Aşama		3. Aşama	
	LiClO <sub>4</sub>	Su	LiClO <sub>4</sub>	Su	LiClO <sub>4</sub>	Su
<b>1. Çözelti</b>	0,18 g	5 mL	0,05 g	5 mL	0,36 g	1000mL
<b>2. Çözelti</b>	0,36 g	5 mL	0,1 g	5 mL	-	-
<b>3. Çözelti</b>	1,8 g	5 mL	0,15 g	5 mL	-	-

### **3.2.3. Amonyum persülfat çözeltisi-1**

1g Amonyum persülfat 20 mL su içinde çözülmüş ve PEO jellerin kimyasal olarak hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılmıştır.

### 3.2.4. N,N,N',N'',N''' Pentametil dietilentriamin çözeltisi

1 ml N,N,N',N'',N''' Pentametil dietilentriamin 100 mL su içinde çözüldü. PEO jellerin kimyasal olarak hazırlanmasında hızlandırıcı olarak kullanılmıştır.

### 3.2.5. 1 M HCl çözeltisi

Şişe üzerinde bulunan asidin spesifikasyonları ( $d = 1.19 \text{ g/cm}^3$ , %37'lik) kullanılarak yaklaşık olarak 1 M HCl çözeltisi hazırlanmıştır.

### 3.2.6. Amonyum Persülfat çözeltisi-2

2,6 g Amonyum Persülfat 100 mL 1 M HCl içinde çözüldü. Anilin polimerleştirilmesinde kullanılmıştır.

### 3.2.7. Anilin/HCl tuzu

2 mL Anilin behere konulmuş, üzerine yaklaşık 2 mL,  $d = 1.19 \text{ g/cm}^3$ , %37'lik HCl anilin tamamı çökene kadar damlatılmıştır.

### 3.2.8. Anilin/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu

2 mL Anilin behere doldurulmuş, üzerine yaklaşık 2 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anilin tamamı çökene kadar ilave edilmiştir.

### 3.3. PEO Jel Setezleme Yöntemleri

#### 3.3.1. Kimyasal yöntem

##### Boş PEO jel sentezi

Hazırlanan (5 g PEO+ 1000 mL su) 2 mL (0,01 g) (PEO çözeltisine sırayla, çapraz bağlayıcı PEGDA'tan 0,24 mL (0,269 g), başlatıcı AP çözeltisi-1'den 0,4 mL, hızlandırıcı Pentametil dietilentriamin çözeltisinden 0,25 mL eklenmiştir. Hazırlanan çözelti karıştırıldıktan sonra 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurulmuş, oda sıcaklığında (25°C) jelleşmeye bırakılmıştır. 25°C de 15 dakikada jelleşme tamamlandı. Jeller plastik pipetlerden çıkarılarak oda sıcaklığında 1 hafta kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan jellere iletkenlik ölçümleri ve diğer analizler yapılmıştır.

##### LiClO<sub>4</sub> bazlı PEO jel sentezi

2'şer mL (0,01 g) PEO çözeltisi alınır, bunlara ayrı ayrı Çizelge 3.1'de belirlenen oranlardan 1'er mL LiClO<sub>4</sub> çözeltisinden eklendi, daha sonra sırayla, çapraz bağlayıcı PEGDA'tan 0,24 mL (0,269 g), başlatıcı AP çözeltisi-1'den 0,4 mL, hızlandırıcı Pentametil dietilentriamin çözeltisinden 0,25 mL eklenmiştir. Hazırlanan çözelti karıştırıldıktan sonra 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurulmuştur, oda sıcaklığında (25°C) jelleşmeye bırakıldı. 25°C de 60 dakikada jelleşme tamamlanmıştır. Jeller plastik pipetlerden çıkarılarak oda sıcaklığında 1 hafta kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan jellere iletkenlik ölçümleri ve diğer analizler yapılmıştır.

##### PEO ve polianilin yarışmalı polimerizasyonu (Anilin/HCl tuz bazlı PEO jel sentezi)

0,001 g, 0,005 g, 0,01 g anilin/HCl tuzları tartıldı. Tartılan tuzlara ayrı ayrı hazırlanan 2 mL (0,01 g) PEO çözeltisi eklenmiş ve tuz çözülmüştür. Daha sonra sırayla çapraz bağlayıcı PEGDA'tan 0,24 mL (0,269 g), başlatıcı AP çözeltisi-1'den

0,4 mL, hızlandırıcı Pentametil dietilentrianim çözeltisinden 0,25 mL eklenmiştir. Hazırlanan çözelti karıştırıldıktan sonra 3 mm çapındaki plastik pipetlere doldurulmuş, oda sıcaklığında (25°C) jelleşmeye bırakılmıştır. 25°C de 15 dakikada jelleşme tamamlanmıştır. Jelleşmeler tamamlandıktan sonra anilinin polimerleşme hızları incelenmiştir. Polimerleşmelerde tamamlandıktan sonra jeller plastik pipetlerden çıkarılarak oda sıcaklığında 1 hafta kurumaya bırakılmış. Kuruyan jellere iletkenlik, SEM ve infrared ölçümleri yapılmıştır

Aynı yöntem Anilin/HCl tuz yerine Anilin/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuzu ve damıtılmış anilin kullanılarak da denenmiş, fakat sonuç alınamamıştır.

### **3.3.2. Gama ışını kullanılarak jel oluşturma**

1 g PEO 100 mL su içinde 5 saat karıştırılarak çözülmüştür ve Gama Işınları kullanarak çapraz bağlı Polietilen oksit jel sentezlemek üzere Türkiye Atom Enerjisi Kurumuna (TAEK) gönderilmiştir. TAEK'te 70 kGy dozda ışınlanarak çapraz bağlı PEO polimer jel elde edilmiştir.

## **3.4. Çapraz Bağlı PEO Jel İçine Anilin İnterpenatrasyonu ile Polianilin Sentezlenmesi**

### **3.4.1. Kimyasal yöntem ile sentezlenen jellere anilin difüzyonu ile polianilin sentezlenmesi**

Kimyasal yöntem ile sentezlenen ve kurutulan çapraz bağlı jeller anilin içinde 4 saat bekletilerek anilinin PEO jele interpenatrasyonu sağlandı. Anilin emdirilmiş bu parçalar petri kabına alındı üzerlerine 10 ml amonyum persülfat çözeltisi-2 den 10 mL damlatılarak oda sıcaklığında bekletilerek jel içindeki anilinin polianiline dönüşmesi gerçekleştirildi (EK-2). İletkenlik ölçümleri yapıldı.

### **3.4.2. Işınlanarak elde edilen çapraz bağlı PEO jellere anilin difüzyonu ile polianilin sentezlenmesi**

Gama ışını kullanılarak elde edilen jel önce oda sıcaklığında kurutuldu, sonra 5mm eninde 10 mm boyun da eş dört parçaya ayrıldı. PEO jel parçalar anilin içinde 4 saat bekletilerek anilinin PEO jele interpenetrasyonu sağlandı. Anilin emdirilmiş bu parçalar petri kabına alındı üzerlerine 10 mL amonyum persülfat çözeltisi-2 den 10 mL damlatılarak oda sıcaklığında bekletilerek jel içindeki anilinin polianiline dönüşmesi gerçekleştirildi (EK-3). İletkenlik ölçümleri yapıldı.

## 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

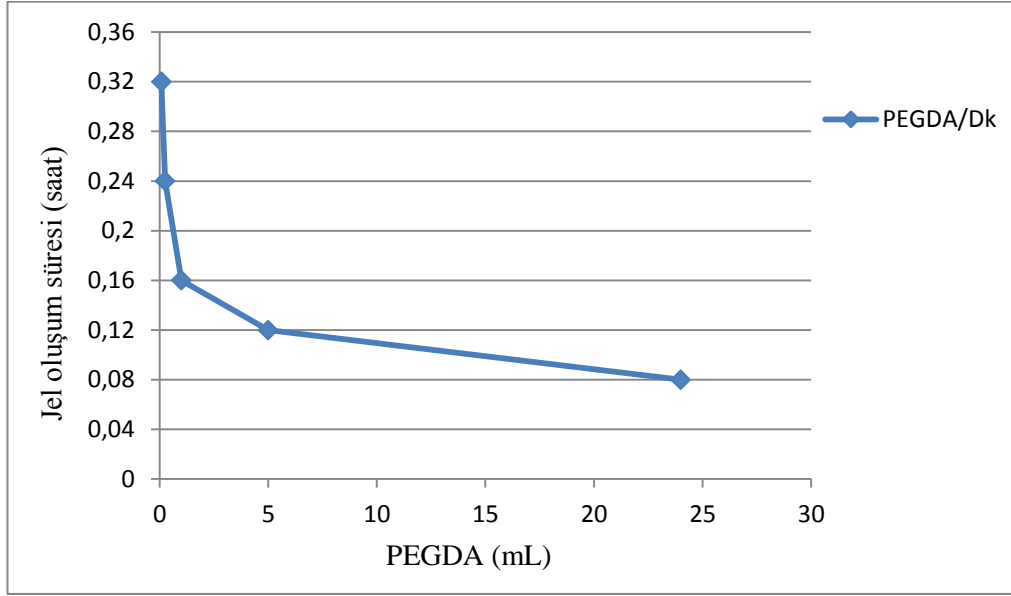
### 4.1. Jel Oluşumlarının İncelenmesi

PEO jellerin kimyasal olarak sentezlenmesinde Bölüm 3.3.1’de anlatılan yöntem, değişik oranlar kullanılarak çalışılmıştır. Çizelge 4.1’de verilen oranlar dahilinde, 25°C de hazırlanan örneklerde opak ve kopmaya karşı dayanıklı ürünler elde edilmiştir (EK-1). Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; jel oluşumunu etkileyen iki faktör olduğu saptanmıştır.

Birincisi, çözelti içindeki çapraz bağlayıcı miktarının değişimidir. PEGDA miktarı arttıkça jel oluşumu hızlanmakta ve jel oluşum süresi kısalmaktadır. İkinci faktör, sıcaklıktır; çapraz bağlanma reaksiyonları sıcaklığın etkisi ile aşırı arttığından, 35 °C üzerindeki sıcaklıklarda sentezlenen jellerde esneklik azalır. Bu nedenle jel oluşum aşamasında, 50 °C su banyosunda bekletilen örneklerde görsel açıdan mekanik direnci düşük jeller elde edilmiştir. 15 °C altındaki sıcaklıklarda jel oluşum hızı azalırken, 10 °C altındaki sıcaklıklarda ise jel oluşmamaktadır.

**Çizelge 4.1.** 25 °C de PEO boş jel oluşum oranları ve süresi

	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	4. Örnek	5. Örnek
<b>PEO</b>	2 mL	2 mL	2 mL	2 mL	2 mL
<b>PEGDA</b>	0,08 mL	0,12 mL	0,16 mL	0,24 mL	0,32 mL
<b>AP</b>	0,4 mL	0,4 mL	0,4 mL	0,4 mL	0,4 mL
<b>PMDT</b>	0,25 mL	0,25 mL	0,25 mL	0,25 mL	0,25 mL
<b>Jel Oluşum Süresi</b>	24 saat	5 saat	1 saat	15 dk	5 dk



Şekil 4.1. 25 °C PEGDA miktarına bağlı PEO jel oluşum kinetiği

Li bazlı PEO jellerin kimyasal sentezinin, boş jel sentezinden farkı; PEO çözeltisine Li çözeltisi karıştırılmasıdır.

Çizelge 3.1. LiClO<sub>4</sub> tuz çözeltilerinin oranları

	1. Aşama		2. Aşama		3. Aşama	
	LiClO <sub>4</sub>	Su	LiClO <sub>4</sub>	Su	LiClO <sub>4</sub>	Su
<b>1. Çözelti</b>	0,18 g	5 mL	0,05 g	5 mL	0,36 g	1000mL
<b>2. Çözelti</b>	0,36 g	5 mL	0,1 g	5 mL	-	-
<b>3. Çözelti</b>	1,8 g	5 mL	0,15 g	5 mL	-	-

Çizelge 3.1’de verilen oranlarda hazırlanan Li çözeltileri, Çizelge 4.1’deki 1.Örnekte hazırlanan oranlarla karıştırıldığında, jel oluşum süresinin 2,5 hafta olduğu görülmüştür. Bu süreyi kısaltmak için diğer madde miktarları sabit kalmak koşulu ile, önce kontrollü olarak AP(başlatıcı) miktarı 0,4 mL den 3,2 mL kadar arttırılmış ancak jel oluşumunda hızlanma gözlemlenememiştir. Bunun üzerine diğer madde miktarları sabit tutularak PEGDA miktarı 0,08 mL den 0,24 mL kadar arttırılmış ve jelleşme sürecinin 2,5 haftadan 1 güne indiği saptanmıştır.

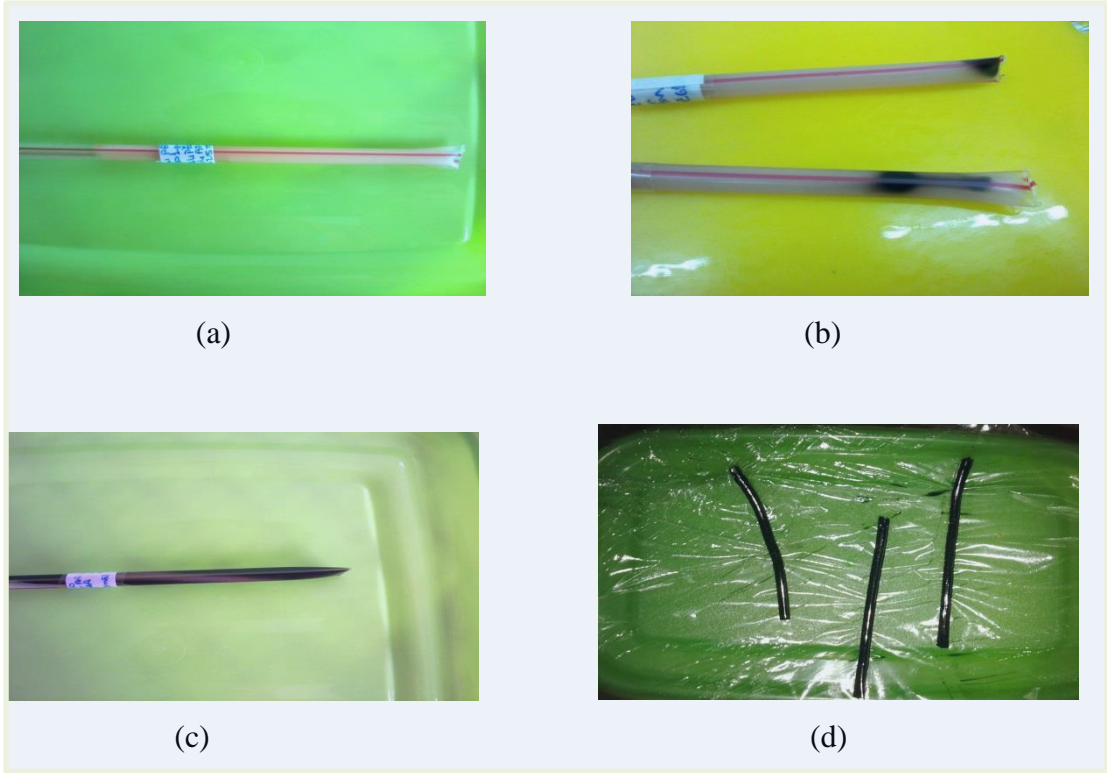
**Çizelge 4.2.** 25 °C de Li bazlı PEO jellerin oluşum oranları ve hızları

	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	4. Örnek
PEO	2 mL	2 mL	2 mL	2 mL
Li	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL
PEGDA	0,08 mL	0,12 mL	0,16 mL	0,24 mL
AP	0,4 mL	0,4 mL	0,4 mL	0,4 mL
PMDT	0,25 mL	0,25 mL	0,25 mL	0,25 mL
Jel Oluşum süresi	18 gün	12 gün	5 gün	1 gün

Anilin bazlı PEO jel sentezinde de çeşitli yöntemler uygulanmıştır. İlk olarak farklı oranlarda anilin monomeri PEO çözeltisinde çözülmüş ve boş PEO jel sentezlenmesinde uygulanan koşullar sağlanarak sentez gerçekleştirilmiştir. Bu denemede, hazırlanan karışımda PEO jelleşme reaksiyonu oluşmazken anilinin polimerleşmesi tamamlanmıştır. İkinci denemede, anilin monomeri anilin-Cl bileşiği şeklinde kullanılmış ve Bölüm 3.3.1’de anlatılan Anilin/HCl Tuz Bazlı PEO Jel Sentez yöntemi uygulanmıştır. PEO ve anilinin yarışmalı reaksiyonunda önce jelin, daha sonrada jelde bulunan anilinin polimerleşmesi gözlemlenmiştir. Polimerleşme süresince jelin renginin opak beyazdan koyu yeşile döndüğü gözlenmiştir. İlk yöntemde jel oluşmamasının nedeni başlatıcı olarak kullanılan Amonyum Persülfatın anilinlin seçiciliğinin daha yüksek olmasıdır. AP, PEO ile reaksiyona girmeden anilin tarafından tüketilmiştir.

Anilin HCl ile çöktürülerek Anilin/HCl tuz oluşturulmuştur. Jel oluşum sürecinde Anilin/HCl tuz kullanılarak hazırlanan çözeltide, HCl çözelti içinde iyonlarına ayrılmış ve amonyum persülfatın anilin seçiciliğini önlemiştir. Böylece, başlatıcı öncelikle PEO jel oluşumunda kullanılmıştır, daha sonrada anilinin polimerleşmesinde tüketilmiştir.





**Resim 4.1.** 25 °C de 0,005 g Anilin/HCl Tuz Bazlı PEO Jel oluşum aşamaları.  
(a) 1.saat (b) 52 saat (c) 72 saat (d) 15 gün

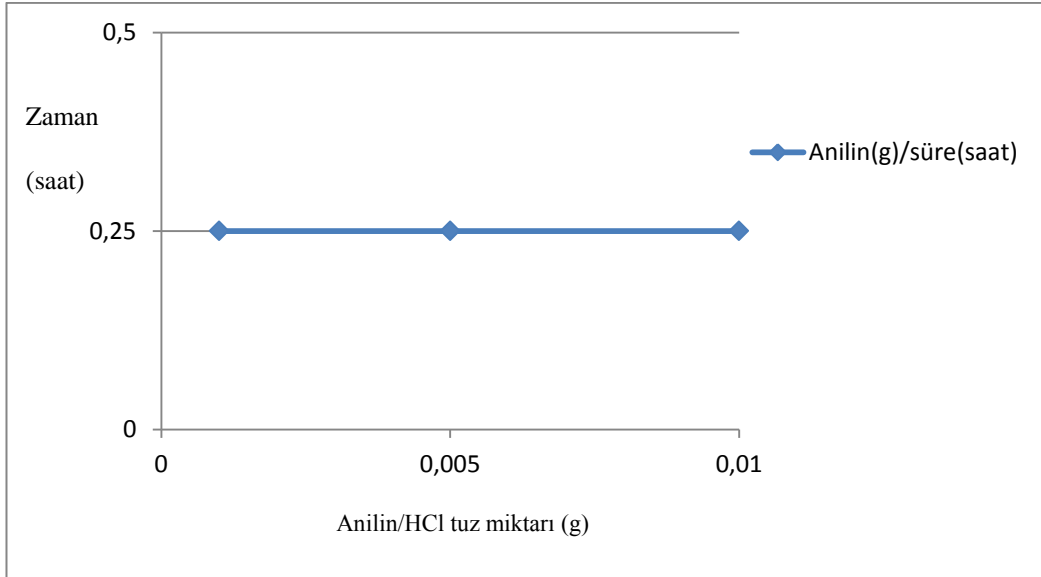
Anilin/HCl tuz bazlı PEO jel sentezinde, Çizelge 4.3’de verilen oranlar kullanılmıştır.

**Çizelge 4.3.** 25 °C de Anilin/HCl Tuz esaslı PEO Jel oluşum oraları ve hızları

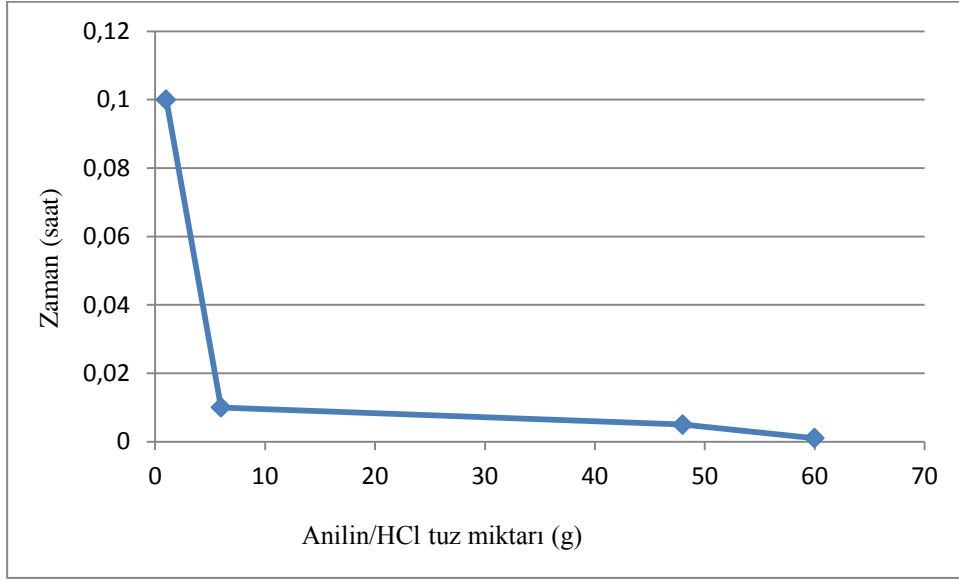
	1.örnek	2. örnek	3. örnek	4. örnek
PEO	2mL (0,01 g PEO)	2mL (0,01 g PEO)	2mL (0,01 g PEO)	2mL (0,01 g PEO)
Anilin	0,001 g	0,005 g	0,01 g	0,1 g
PEGDA	0,24 mL	0,24 mL	0,24 mL	0,24 mL
AP	0,4 mL	0,4 mL	0,4 mL	0,4 mL
PMDT	0,25 mL	0,25 mL	0,25 mL	0,25 mL
Jelleşme süresi	1 saat	1 saat	1 saat	Tamamlanamadı
Anilinin Polimerleşmeye başlama süresi	60 saat	48 saat	6 saat	1 saat
Polimerleşmenin tamamlanması	Tamamlanamadı	48 saat	48 saat	24 saat

Anilin tuz miktarının artması jel oluşum süresini çok fazla etkilememektedir (Şekil 4.2). Grafikten görüldüğü gibi jel oluşumu (0,1 g’a kadar) 15 dakikada tamamlanmıştır. Bununla birlikte; anilin tuz miktarı 0,1 g ve üzerinde

kullanıldığında, PEO'nun çapraz bağlanmasını engellediği görülmüştür. Sonuç olarak yukarıda verilen denemede jel oluşmamış ama anilin polimerleşmesi tamamlanmıştır. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi çözelti içindeki Anilin/HCl tuz miktarı arttıkça anilinin polimerleşmeye başlama süresi kısalmıştır. Anilin polimerleşmeye başladıktan sonra reaksiyon, anilin miktarından bağımsız olarak 48 saat içinde tamamlanmıştır. Ancak anilin miktarının 0,001 g dan az olduğu durumlarda jel oluşmuş, anilin polimerleşmeye başlamış ama reaksiyon tüm jeli kaplayacak anilin olmadığı için bölgesel olarak tamamlanmıştır.

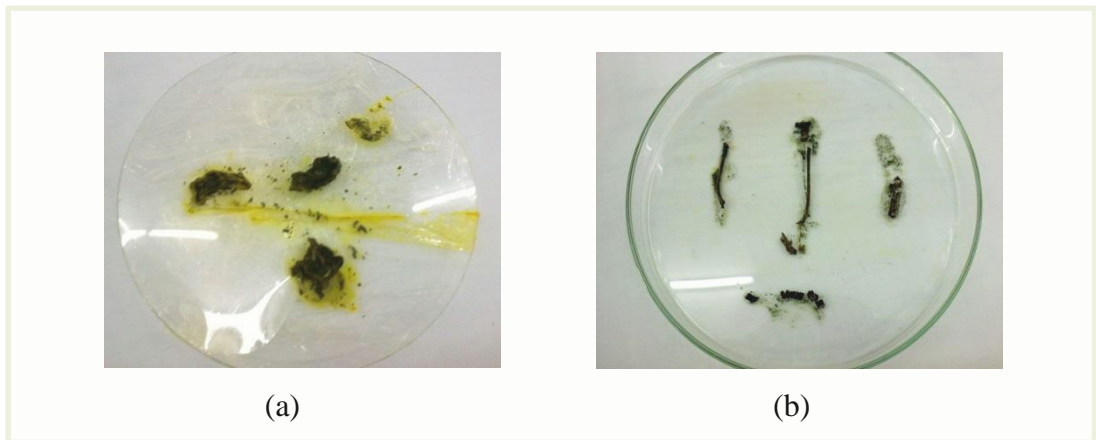


**Şekil 4.2.** 25 °C de Anilin/HCl tuz miktarındaki değişiminin jel oluşum süresine etkisi



**Şekil 4.3.** Anilin polimerleşme süresinin anilin tuz miktarına göre değişimi

Bu çalışmada ayrıca, gama ışını kullanılarak sentezlenen PEO jellere (70 kGy ışınlama ile elde edilmiş jeller) anilin monomeri difüzyonu gerçekleştirilmiş ve daha sonra kimyasal polimerizasyon yöntemi ile bu anilin monomeri jel içinde polianiline dönüştürülmüştür. Elde edilen son ürün IPN (interpenetration network = ağ yapıda iç polimerleşme) yarıiletken kompozit jelleri olarak ifade edilmiştir. Bu IPN jellerin kurutulduktan sonra esnekliklerini kaybederek kırılğan bir yapıya dönüştükleri görülmüştür (Resim 4.2).



**Resim 4.2.** Anilin IPN edilmiş PEO jeller (a) Gama ışını kullanılarak (b) Kimyasal yöntemle sentezlenen

## 4.2. İletkenlik Sonuçları

İletkenlik ölçümleri VERSA STAT-3 cihazı ile yapılmıştır. Cihazdan alınan akım (I) ve volt (V) değerleri kullanılarak direnç hesaplanmış ve öziletkenlik değerine gidilmiştir.

$$R = \frac{V}{I} \quad 4.1$$

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad 4.2$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad 4.3$$

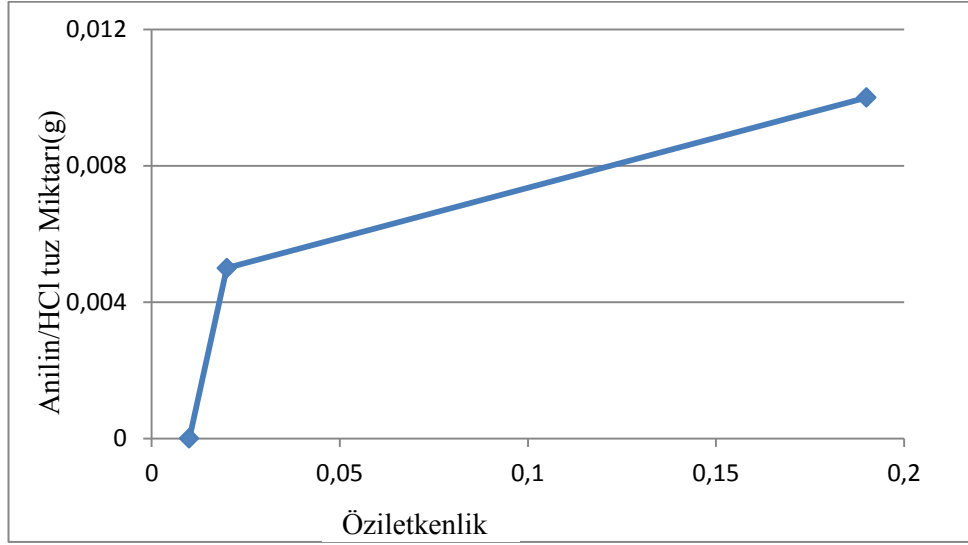
Burada R direnç,  $\rho$ ; özdirenç,  $\sigma$ ; öziletkenlik, a; silindir jelin alanı, l; silindir jelin uzunluğudur.

Sentezlenen jellerin iletkenlikleri incelendiğinde, dirençlerinin k $\Omega$  mertebesinde olduğu saptanmıştır. Beklendiği gibi, çapraz bağlı jellerde anilin miktarı artıkça direncin düştüğü, öziletkenliğin arttığı saptanmıştır. Li tuzu içeren jellerde, Li miktarının 0,1 g'dan yüksek olduğu jellerde fazla Li jel yüzeyinde tuz olarak kalmış ve iletkenliğin artmasına katkısı olmamıştır. İletkenlik sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

**Çizelge 4.4.** Hazırlanan çapraz bağlı jellerin iletkenlik sonuçları

	R (K $\Omega$ )	Özdirenç ( $\Omega$ m)	öziletkenlik
<b>PEO Jel</b>	140,47	198,49	0,01
<b>0,005 g Anilin HCl + PEO jel</b>	44,87	63,4	0,02
<b>0,01 g Anilin HCl + PEO jel</b>	3,68	5,2	0,19
<b>0,05 g LiClO<sub>4</sub> + PEO jel</b>	1,84	2,6	0,38
<b>0,36 g LiClO<sub>4</sub>/1000mLsu + PEO jel</b>	3,82	5,39	0,19

Boş PEO jellerin yapısında bulunan su molekülleri iletkenliği arttırdığı için, yapılan iletkenlik hesaplamalarında dirençlerinin beklenenden düşük olduğu görülmüştür.



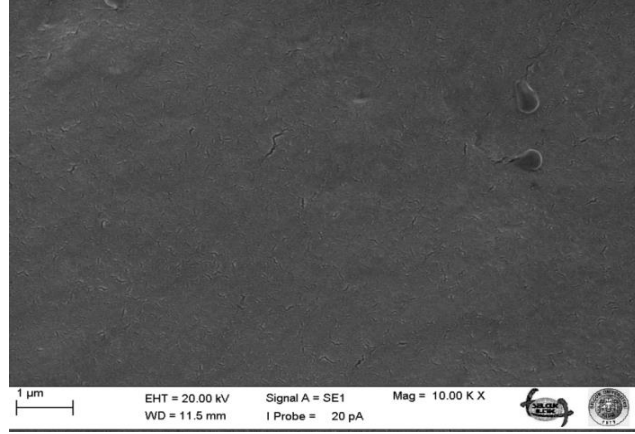
**Şekil 4.4.** Anilin/HCl tuz miktarına göre özdirencin değişimi

Çapraz bağlı PEO jel içine anilin interpenetrasyonu ile sentezlenen polianilinli jellerin iletkenlik ölçümleri avometre ile yapıldı. Kimyasal yöntem ile sentezlenen jelin direnci 10 k $\Omega$  ölçülmüştür. Işınlanarak elde edilen jelin direnci ise 21 k $\Omega$  ölçülmüştür ama tek örnek üzerinden yapıldığı için verinin kabul edilebilirliği tartışmaya açıktır.

Sonuç olarak; PEO, polianilin, LiClO<sub>4</sub> kullanılarak polimer bazlı elektrot sentezlenmiştir. PEO, LiClO<sub>4</sub> kullanılarak sentezlenen polimerlerde iletkenlik sağlanmıştır. PEO ve polianilin kullanılarak sentezlenen polimerlerde iletkenlik sağlanmıştır. Görsel olarak mekanik özelliği güçlü, opak, istenilen geometride polimerler jeller sentezlenmiştir.

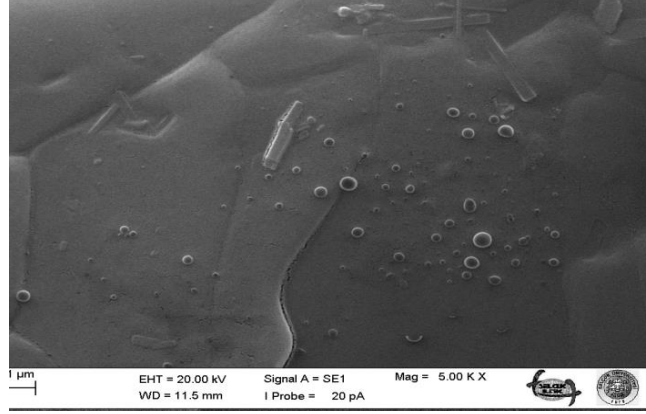
### 4.3. Çapraz Bağlı PEO Jellerin SEM Görüntüleri

PEO jellerin 5.00KX SEM görüntüleri incelendiğinde çok net sonuçlara ulaşılamamıştır. Boş PEO jelin Resim 4.3'de de görüldüğü gibi homojen bir dokuda olduğu görülmüştür. Polianilin ve LiClO<sub>4</sub> içeren jellerde ise kurutma aşamasından sonra, fazla tuzun jel yapısından kristalleşerek uzaklaştıkları gözlemlenmiştir.



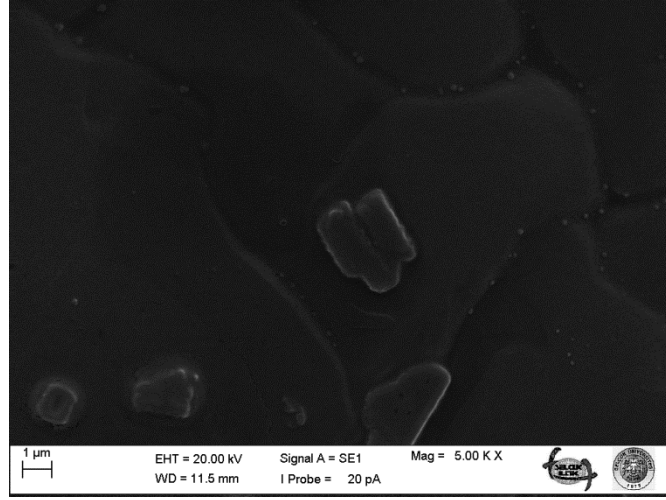
**Resim 4.3.** Çapraz bağlı boş PEO jel

Resim 4.3'den görüldüğü gibi çapraz bağlı PEO boş jelin yüzeyi son derece düzgündür ve buradan jelin topografik yapısının son derece muntazam olduğu sonucuna varılmaktadır. Jel yüzeyinde çatlaklar ve kırılmalar vb gibi yüzey kusurları söz konusu değildir.



**Resim 4.4.** 0,005 g anilin/ HCl tuz bazlı PEO jel

Şekil 4.4 PANİ/PEO yarıiletken kompozit jeline aittir. Burada jelin yüzeyinde gaz habbecikleri görülmektedir. Reaksiyon esnasında jel kütlesi içinde kalan gazın ( $\text{SO}_3$  ve  $\text{H}_2$  molekülleri gibi) kuruma esnasında jel yüzeyine çıkarken oluşturduğu delikler olarak değerlendirilmiştir.

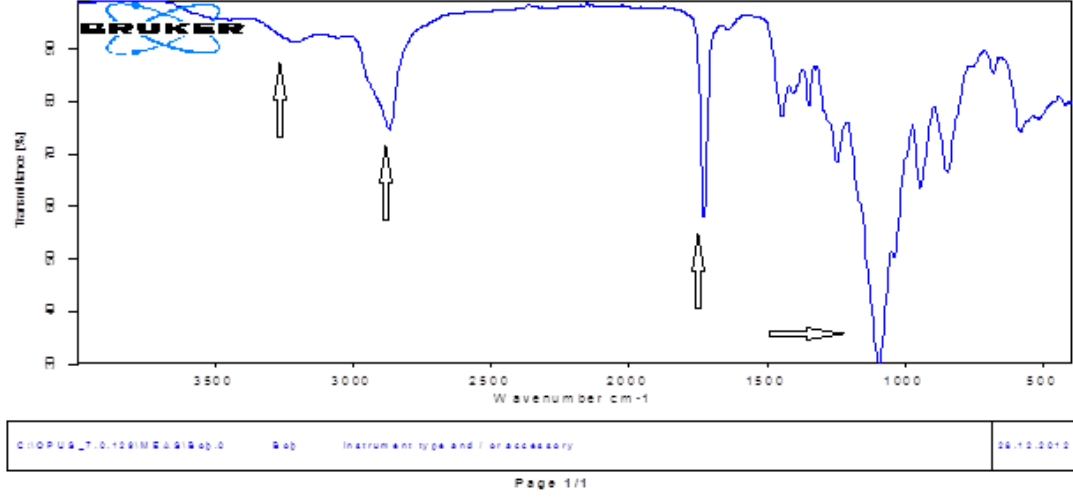


**Resim 4.5.** 0,01 g anilin/ HCl tuz bazlı PEO jel

Bu resimde görülen küçük boyutlu kütlelerin başlatıcı kristaline ait olduğu düşünülmektedir. Ortamda bulunan başlatıcının fazlası yeniden kristallenmiş ve katı olarak görüntülenmiştir.

#### 4.4. FTIR Sonuçları

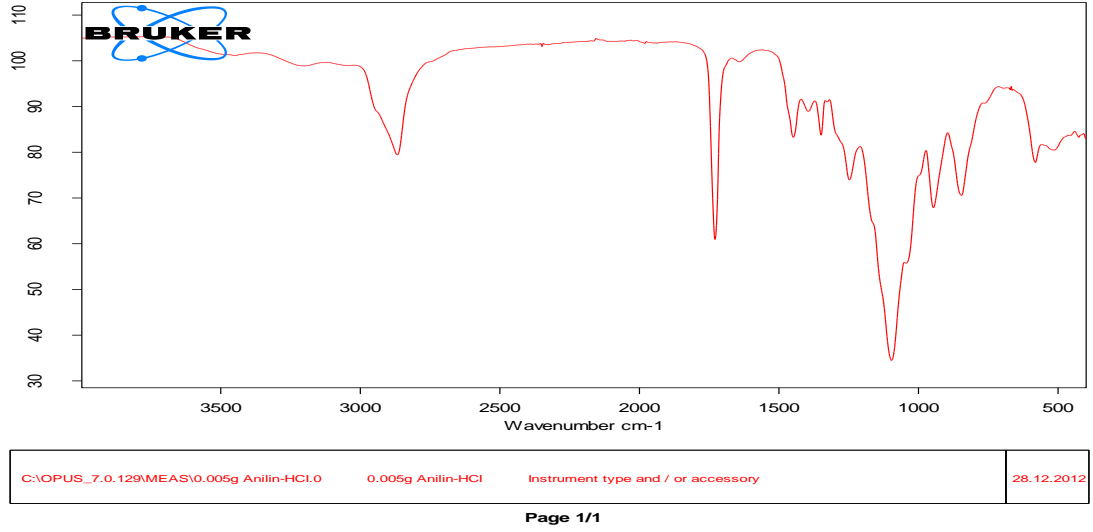
Bu çalışma kapsamında hazırlanan örneklerin FTIR spektrumları Şekil 4, 5, 6, 7, 8 ve 9'da görülmektedir. Şekil 4.5'deki spektrum çapraz bağlı PEO jeline aittir. Spektrumdan görüldüğü gibi  $3400\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen band PEO ana zincirinde bulunan serbest  $\text{-OH}$  grubuna ait titreşim bandıdır. Yine aynı spektrumda  $2800\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen oldukça şiddetli ve geniş band yine PEO ana zincirinde bulunan  $\text{CH}_2$  grubuna ait gerilme titreşim bandıdır.  $1700\text{ cm}^{-1}$  de görülen şiddetli ve simetrik pik, ortama ilave edilen PEGDA polietilen glikol diakrilat çapraz bağlayıcısı ve reaksiyon sırasında oluşan çeşitli karbonil gruplarına ait olduğu düşünülmektedir.  $1000\text{ cm}^{-1}$  gözlenen geniş ve şiddetli band ise PEO içindeki eterik (C-O-C) yapılara ait olmaktadır (Manoratne ve ark., 2006).



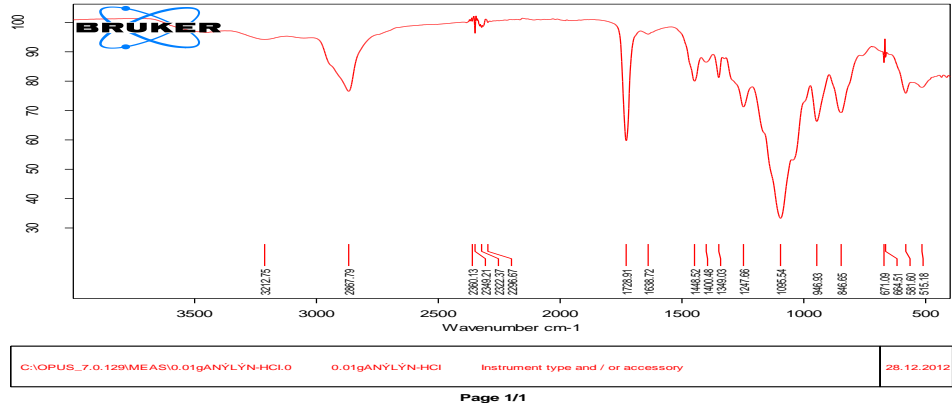
**Şekil 4.5.** Çapraz bağlı PEO jel

Şekil 4.6 ve 7'deki spektrum, çapraz bağlı PEO jel içinde sırasıyla 0,005 ve 0,01 g anilin monomerinin tamamen PANİ ye dönüştürülmesi ile elde edilen IPN yapıdaki yarı iletken PEO/PANİ kompozit jellerine aittir. Spektrumlardan  $3450\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen band, PEO ana zincirinde bulunan serbest -OH grubunun PANİ zincirinde bulunan amin grupları ile yapmış olduğu zayıf hidrojen bağlarına (O-H----N) ait titreşim bandıdır. Yine spektrumda, bu bandın dalga sayısında (O-H----N) bağından kaynaklanan bir yüksek enerjiye kayma, hem de şiddetinde azalma görülmektedir. Çünkü serbest -OH gruplarının sayısı, amin azotu ile hidrojen bağı yapmak suretiyle azalmıştır (Manoratne et al., 2006). Bu davranış Şekil 4.7'de daha belirgindir. Çünkü bu örnekte serbest -OH ile hidrojen bağı verecek amin sayısı daha fazladır ve bunun sonucu olarak serbest -OH sayısı ve dolayısı ile ona ait band şiddeti daha az görülmüştür. Yine aynı spektrumda  $2800\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen oldukça şiddetli ve geniş band yine PEO ana zicirinde bulunan  $\text{CH}_2$  grubuna ait gerilme titreşim bandıdır.  $1720\text{ cm}^{-1}$  de görülen şiddetli ve simetrik pik, ortama ilave edilen PEGDA polietilen glikol diakrilat çapraz bağlayıcısı ve reaksiyon sırasında oluşan çeşitli karbonil gruplarına ait olduğu düşünülmektedir.  $1000\text{ cm}^{-1}$  gözlenen geniş ve şiddeti band ise PEO içindeki eterik (C-O-C) yapılara ait olmaktadır (Manoratne ve ark., 2006).





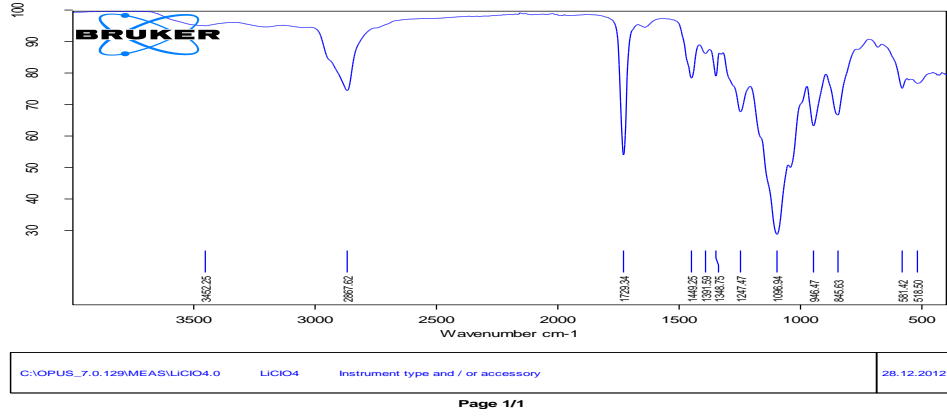
Şekil 4.6. 0,005 g anilin/ HCl tuz bazlı PEO jel



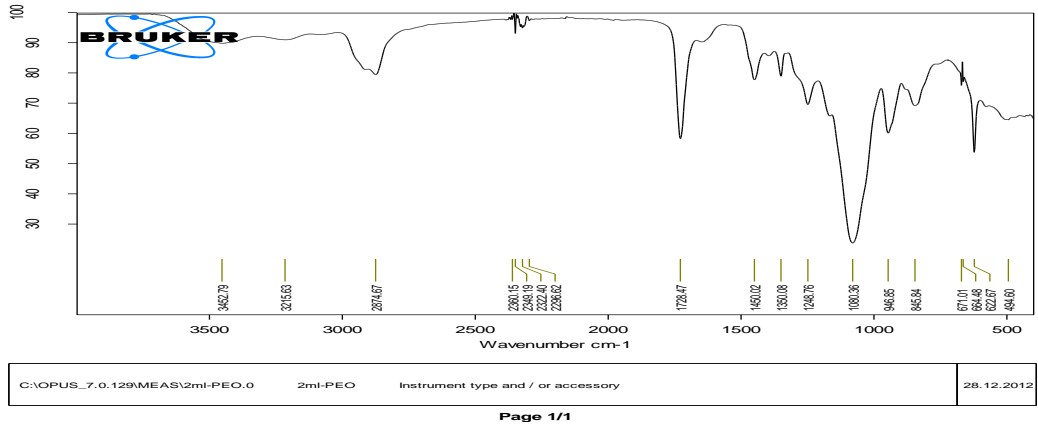
Şekil 4.7. 0,01 g anilin/ HCl tuz bazlı PEO jel

Şekil 4.8 ve 9'daki spektrumlar içerisinde 0,05 ve 0,36 g  $\text{LiClO}_4$  tuzu bulunan çapraz bağlı PEO jeline aittir. Spektrumlardan görüldüğü gibi, saf PEO ve IPN PANİ/PEO yarı iletken kompozit jellerde gözlenen hidrojen bağları ( $3400 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen) serbest  $-\text{OH}$  bandına ait titreşimler çok küçülmüştür veya yok olmuştur. PEO nun karakteristik bandı olan ve  $2800 \text{ cm}^{-1}$  civarında titreşim yapan  $\text{CH}_2$  grubunun Şekil 4.8'de bir yarılmaya uğramadığı simetrisini koruduğu, ancak, artan Li iyon miktarına bağlı olarak, Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, küçük de olsa bir yarılmaya uğradığı görülmektedir. Yarılan bu piklerden  $2900 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen asimetric  $\text{CH}_2$  gerilmesi ve  $2800 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen pik ise simetric  $\text{CH}_2$  gerilmesine aittir (Manoratne ve ark., 2006).  $1700 \text{ cm}^{-1}$  de görülen şiddetli ve simetric pik, ortama ilave edilen PEGDA polietilen glykol diakrilat çapraz bağlayıcısı

ve reaksiyon sırasında oluşan çeşitli karbonil gruplarına ait olduğu düşünülmektedir.  $1000\text{ cm}^{-1}$  gözlenen geniş ve şiddeti band ise PEO içindeki eterik (C-O-C) yapılara ait olmaktadır (Manoratne ve ark., 2006). Genel olarak FTIR spektrumları incelendiğinde, jellerde bulunan ve kurutularak uzaklaştırılamayan su moleküllerinin polimerlere ait bazı bantları örterek ve çalışma hassasiyetini azalttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.8. 0,05 g LiClO<sub>4</sub> bazlı PEO jel



Şekil 4.9. 0,36 g LiClO<sub>4</sub>/1000ml su bazlı PEO jel

## KAYNAKLAR

- Akbulut, U., 1999. İletken Polimerlerle Transduser Hazırlanması. Biyosensörler, Telefoncu A., Biyokimya Lisans Üstü Yazokulu, Kuşadası, 10-16.
- Anonim, 2007. The World of Batteries (Functions, Systems, Disposal), [www.grs\\_batteries.de](http://www.grs_batteries.de), (25,10,2012).
- Anunziata, O.A., Costa, M.B.G., Sanchez, R.D., 2005. Preparation and characterization of polyaniline-containing Na-AlMCM-41 as composite material with semiconductor behaviour. *Journal of Coloid and Interface Science*, 292, 509-516.
- Aydın, A., 2002. Prolün Elektrokimyasal Polimerizasyonuna Organik Asit Etkilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Batır, G.G., 2009. 3-[ (2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil ] Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Glikoz Biyosensörü Olarak Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., 2003. *Polymer Handbook*. John Wiley and Sons, New York, 309-365.
- Cataldo, F., Maltese, P., 2002. Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines: a study on their spectral properties and thermal stability. *European Polymer Journal*, 38, 1791-1803.
- Chien-Shiun, L., Wei-Bin, Y., 2004. Structure and conductive properties of poly(ethyleneoxide)/layered double hydroxide nanocomposite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 49, 4993-4998.
- Coşkun, K., 2009. Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Genie, E.M., Hendy, P., Santier, P., 1988. A rechargeable battery of the type polyaniline carbonate-LiClO<sub>4</sub>-Li-Al. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, 751-756.
- Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis C., 1990. Polyaniline: a historical survey. *Synthetic Metals*, 36, 139-182.
- Croce, F., Persi, L., Ronci, F., Scrosati, B., 2000. Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology. *Solid State Ionics*, 135, 47-52.

- International Atomic Energy Agency (IAEA), 2000. Radiation technology in emerging industrial applications, Proceedings of a symposium held in Beijing, China, 6–10 November 2000.
- Kaempgen, M., Roth, S., 2006. Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586, 72-76.
- Kalaycı, G., 2008. Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Khanna, P.K., Singh, N., Charan, S., Viswanath, A.K., 2005. Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism, *Materials Chemistry and Physics*, 92, 214-219.
- Kittel, C., 1986. *Introduction to Solid State Physics*, 6th Ed., Wiley and Sons, New York.
- Ma, Y., Doyle, M., Fuller, T.F., Doeff, M.M., DeJonghe, L.C., Newman, J., 1995. The measurement of a complete set of transport properties of concentrated solid polymer electrolyte solution. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(6), 1859-1868.
- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., Epstein, A.J., 1987. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18, 285-290.
- Manohar, S.K., Mac Diarmid, A.G., Cromack, K.R., Ginder, J.M., Epstein, A.J., 1989. N-Substituted derivatives of polyaniline. *Synthetic Metals*, 29, 349-356.
- Matveeva, E.S., Diaz Calleja, J., 2012. Structure of doped polyaniline-dielectric spectroscopy measurements. *Journal de Physique Archives*, Vol. 3, 1569-72.
- Manoratnel, C.H., Rajapakse, R.M.G., Dissanayake, M.A.K.L., 2006. Ionic conductivity of poly(ethylene oxide) (PEO)-montmorillonite (MMT) nanocomposites prepared by intercalation from aqueous medium, *International Journal of Electrochemical Science*, 32, 46.
- Muhammet, S.M., 2008. Kolesterol Tayini İçin Biyosensör Hazırlanması. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Nakajima, T., Kawagoe, T., 1989. Polyaniline: structural analysis and application for battery. *Synthetic Metals*, 28, C629-C638.

- Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S., Chevrot, C., 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.
- Rajapakse, R.M.G., Krishantha, D.M.M., Tennakoon, D.T.B., Dias H.V.R., 2005. Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation. *Electrochimica Acta*, 51, 2483-2490.
- Roth, S., Graupner, W., 1993. Conductive polymers-evaluation of industrial applications. *Synthetic Metals*, 57, 3623-3631.
- Rupp, B., Schmuck, M., Balducci, A., Winter, M., Kern, W., 2008. Polymer electrolyte for lithium batteries based on photochemically crosslinked poly(ethylene oxide) and ionic liquid. *European Polymer Journal*, 44, 2986-90.
- Saçak, M., 2004. *Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara*, 525 s.
- Saltz, M., 1999. Current rechargeable chemistries threatened by lithium polymer. *Industrial News, Frost & Sullivan*.
- Sandı, G., Carrado K.A., Joachin, H., Lu, W., Prakash J., 2003. Polymer nanocomposites for lithium battery applications. *Journal of Power Sources*, 119-121, 492-496.
- Syed, A.A., Dinesan, M.K., Somasekharan, K.N., 1988. Structure of conducting polyaniline, *Indian Journal of Chemistry*, 27(4), 279-280.
- Şahmetlioğlu, E., 2004. İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları. Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Skotheim, T., Petersson, L.G., Inganas, O., Lundstrom, I., 1982. Photoelectrochemical behaviour of n-Si electrodes protected with Pt-polypyrrole. *Journal of Electrochemical Society Electrodechemical Science and Technology*, 129, 1737-1741.
- Talaie, A., 1997. Conducting polymer based pH detector: a new outlook to pH sensing technology. *Polymer*, 38, 1145-1150.
- Topbaş, N., 2006. Anilin ve Poliakrilonitril Kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi ile İletken Kompozit Lif Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Toshima, N., Hara, S., 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20, 155-183.

- Trung, T., Trung, T.H., Ha, C., 2005. Preparation of cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures. *Electrochimica Acta*, 51, 984-990.
- Virji, S., Huang, J.X., Kaner, R.B., Weiller, B.H., 2004. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanism. *Nano Letters*, 4, 491-496.
- Wang, Z.H., Scherr, E.M., Mac Diarmid, A.G., Epstein, A.J., 1992. Transport and EPR studies of polyaniline: a quasi-one-dimensional metallic states. *Physical Review B*, 45, 4190-4202.
- Wesley, A.H., Passerini, S., 2003. Ionic conductivity in crystalline amorphous polymerelectrolytes–P(EO)<sub>6</sub>:LiX phases. *Electrochemistry Communications*, 7, 575-78.
- Yuhua D., Halley, J.W., Curtiss, L., Redfern, P., 2005. Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide. *Journal of Chemical Physics*, 122, 054702.

## **EKLER**

**EK-1** PEO jel görünümleri**Resim E1.1.** PEO jel**Resim E1.2.** Kurutulmuş PEO jel



**EK-2** Kimyasal Yöntem ile sentezlenen Jellere Anilin İnterpenatrasyonu ile Polianilin Sentezlezenmesi



**Resim E2.1.** Anilin emdirilmiş jel



**Resim E2.2.**  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ -HCl çözeltisi damlatılmış jel (1. Saat)

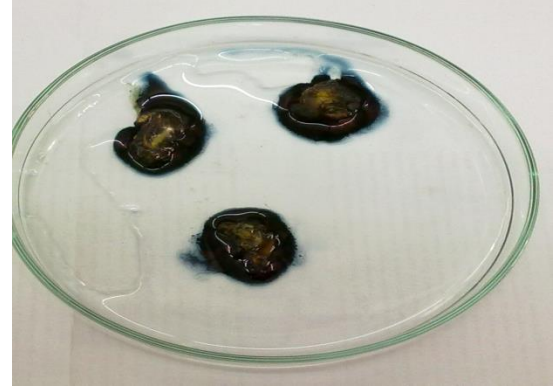


**Resim E2.3.**  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ -HCl çözeltisi damlatılmış jel (24. Saat)

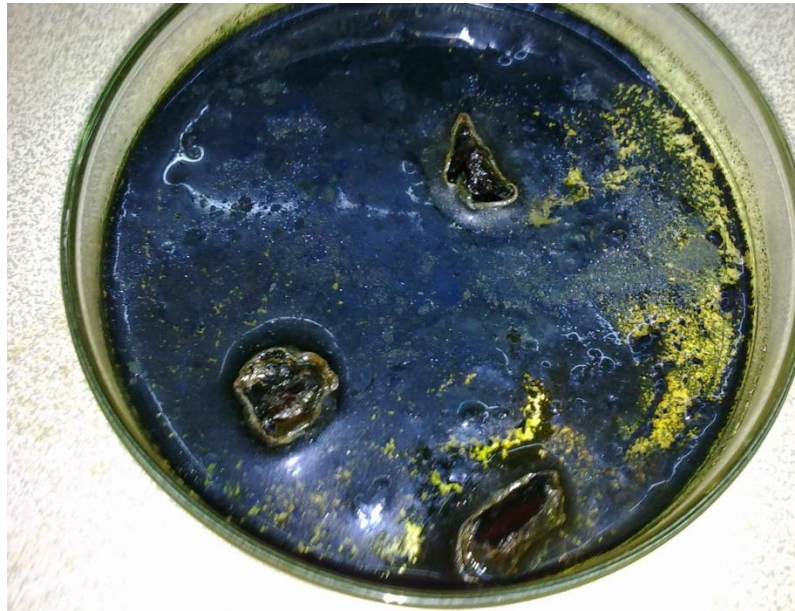
**EK.3** Işımlanarak Elde Edilen Çapraz Bağlı PEOJellere Anilin İnterpenetrasyonu ile Polianilin Sentezlenmesi



**Resim E3.1.** Anilin emdirilmiş jel



**Resim E3.2.**  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ -HCl çözeltisi damlatılmış jel (2. Saat)



**Resim E3.3.**  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ -HCl çözeltisi damlatılmış jel (30. Saat)

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ADIYAMAN, Cemile  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 28.06.1985  
Medeni hali : Evli  
Telefon : 0 (0505) 4451161  
e-mail : [cemileuzman@hotmail.com](mailto:cemileuzman@hotmail.com)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Ege Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	2009
Lise	İzmir Karşıyaka Anadolu Lisesi	2003

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
02/2013-...	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı	İş ve Meslek Danışmanı
06/2011-01/2012	Kavukçu Un-Dost Makarna	Üretim ve Kalite Sorumlusu
09/2009-01/2010	Boztoprak Gıda A.Ş.	Üretim Sorumlusu

### Yabancı Dil

İngilizce, Almanca