



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER JEL ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI VE İYONİK İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Melike YILDIRAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman

Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ

Haziran, 2013

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER JEL ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI VE İYONİK İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Melike YILDIRAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Danışman

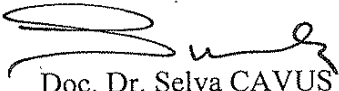
Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ

Haziran, 2013

İSTANBUL

Bu çalışma 24/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi



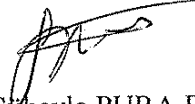
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK
İstanbul Üniversitesi



Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi



Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi



Doç. Dr. Süheyla PURA ERGİN
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'nin 27915 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca yardımlarıyla beni destekleyen, bilgi birikimi ve tecrübesiyle beni yönlendiren çok değerli tez danışmanım Doç. Dr. Selva ÇAVUŞ’a yoğun ilgisi ve sabrı için sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Kendisi sadece akademik yaşantımda değil günlük hayatta da mükemmel bir yol gösterici olmuştur. Birlikte çalışmış olmak benim için eşsiz bir deneyim ve ayrıcalıktır.

Tezimin hazırlanma aşamasında manevi desteklerinden ve yardımlarından dolayı arkadaşlarım Kimya Mühendisi Seda BEKİN’e ve Kimya Mühendisi Derman AKŞİT’e teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren, her an yanımda olan ve destekleyen babam Mustafa YILDIRAN, annem Seniye YILDIRAN ve ablam İrem YILDIRAN’a çalışmalarım sırasında bana gösterdikleri sınırsız tahammül ve sonsuz destekleri için ayrıca teşekkür ederim.

Haziran, 2013

Melike YILDRAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	6
2.1 POLİMERLER VE İLETKENLİK KAVRAMI.....	6
2.1.1 Konjuge İletken Polimerler	7
2.1.1.1 Band Teorisi	8
2.1.1.2 Doplama	10
2.1.1.3 Atlama Olayı (Hopping).....	10
2.1.2 Yük Transfer Kompleksleri	10
2.1.3 İletken Madde Katkılı Polimerler	11
2.1.4 İyonik İletken Polimerler	12
2.2 BOYA İLE DUYARLILAŞTIRILMIŞ GÜNEŞ PİLLERİ	17
2.2.1 Boya ile Duyarlılaştırılmış Güneş Pilinin Çalışma Mekanizması	17

2.2.2	Boya ile Duyarlılaştırılmış Güneş Pillerinin Karakteristikleri	19
2.3	BOYA İLE DUYARLILAŞTIRILMIŞ GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANILAN ELEKTROLİTLER VE BOŞLUK AKTARIM MATERYALLERİ	21
2.3.1	Sıvı Elektrolitler.....	22
2.3.1.1	<i>Polar Organik Çözücü ile Hazırlanan Elektrolitler.....</i>	22
2.3.1.2	<i>İyonik Sıvı Elektrolitler</i>	27
2.3.2	Katı Elektrolitler	29
2.3.2.1	<i>Boşluk Aktarım Malzemeleri</i>	29
2.3.2.2	<i>Katı Polimer Elektrolitler.....</i>	30
2.3.3	Yarı-Katı Hal Elektrolitler	33
2.3.3.1	<i>İyonik İletkenlik-Sıcaklık İlişkisi</i>	37
3.	MALZEME VE YÖNTEM	40
3.1	KİMYASAL MADDELER	40
3.1.1	2-Akrilamido-2-metil-1-propan Sülfonik Asit (AMPS) Monomerinin Özellikleri.....	42
3.1.2	Glisidil Metakrilat (GMA) Monomerinin Özellikleri	43
3.1.3	Poli(etilen glikol) (PEG)'ün Özellikleri	44
3.2	CİHAZLAR	45
3.3	DENEYSEL YÖNTEMLER	45
3.3.1	PEG/PAMPS Jellerinin ve PEG/PAMPS Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Hazırlanması.....	45
3.3.1.1	<i>PEG/PAMPS Jellerinin Hazırlanması</i>	45
3.3.1.2	<i>Sıvı Elektrolitlerin Hazırlanması</i>	47
3.3.1.3	<i>PEG/PAMPS Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Hazırlanması</i>	47
3.3.2	PEG/PGMA Jelinin Sentezi ve PEG/PGMA Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Hazırlanması	48

3.3.2.1 PEG/PGMA Jelinin Sentezi.....	48
3.3.2.2 Sıvı Elektrolitlerin Hazırlanması	49
3.3.2.3 PEG/PGMA Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Hazırlanması	49
3.3.3 Sıvı Elektrolit Tutma Değerlerinin (Q_e) Belirlenmesi	50
3.3.4 İyonik İletkenlik Değerlerinin Sıcaklıkla Değişiminin İncelenmesi	50
3.3.5 İletkenlik-Sıcaklık İlişkisinin Belirlenmesi	50
3.4 ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	50
3.3.2.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FTIR).....	50
3.3.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC)	51
3.3.2.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	51
3.3.2.4 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	51
3.3.2.5 İyonik İletkenlik Ölçümü	52
3.3.2.6 Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM)	52
3.3.2.7 UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi.....	52
4. BULGULAR	53
4.1 PEG/PAMPS ESASLI POLİMER JEL ELEKTROLİTLER	53
4.1.1 PEG/PAMPS Jellerinin ve PEG/PAMPS Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerinin Fotoğrafları	53
4.1.1.1 PEG/PAMPS Jellerinin Fotoğrafı.....	53
4.1.2 PEG/PAMPS Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Fotoğrafları	53
4.1.2 Tuz Konsantrasyonunun Sıvı Elektrolit Tutma ve İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi	55
4.1.3 AMPS Konsantrasyonunun Sıvı Elektrolit Tutma ve İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi	60
4.1.4 NMP:GBL Oranının Sıvı Elektrolit Tutma ve İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi.....	62

4.1.5 Farklı Tuzların Sıvı Elektrolit Tutma ve İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi.....	66
4.1.6 İyonik İletkenlik-Sıcaklık İlişkisi	70
4.1.7 FTIR Analizi.....	79
4.1.8 DSC Analizi.....	82
4.1.9 TGA Analizi	85
4.1.10 XRD Analizi	88
4.1.11 UV-Vis Absorpsiyon Analizi	90
4.1.12 SEM Analizi	91
4.2 PEG/PGMA ESASLI POLİMER JEL ELEKTROLİTLER	92
4.2.1 PEG/PGMA Jelinin ve PEG/PGMA Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerinin Fotoğrafları.....	92
4.2.1.1 PEG/PGMA Jelinin Fotoğrafı.....	92
4.2.1.2 PEG/PGMA Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Fotoğrafları.....	92
4.2.2 Polimer Miktarının İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi.....	93
4.2.3 Farklı Tuzların İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi.....	96
4.2.4 İyonik İletkenlik-Sıcaklık İlişkisi	99
4.1.5 FTIR Analizi.....	105
4.1.6 DSC Analizi.....	107
4.1.7 TGA Analizi	109
4.1.8 SEM Analizi	112
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	113
5.1 PEG/PAMPS ESASLI POLİMER JEL ELEKTROLİTLER İÇİN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	113
5.2 PEG/PGMA ESASLI POLİMER JEL ELEKTROLİTLER İÇİN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	117

KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ.....	128

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Poliasetilenin cis-izomeri (1) ve trans-izomeri (2) (Shirakawa ve diğ., 1977).....	7
Şekil 2.2: Bazı iletken polimerlerin zincir yapıları (Lange ve diğ., 2008).	8
Şekil 2.3: Poliasetilendeki elektrik iletkenlik mekanizması (Bagheri ve diğ., 2013).	9
Şekil 2.4: Elektrolit olarak en çok kullanılan polimerler ve kimyasal yapıları (Riess, 2000).	14
Şekil 2.5: PEO içerisinde çözünmüş lityum iyonunun iyonik hareketliliği (Stephan, 2006).	14
Şekil 2.6: PEO ile hazırlanan bir polimer elektrolitte iyon taşınımı. a) Polimer içi hareket b) Polimerler arası hareket (Dai, 2004).	16
Şekil 2.7: Boya ile duyarlılaştırılmış TiO ₂ güneş pilinin şematik gösterimi (Boschloo ve Hagfeldt, 2009).	18
Şekil 2.8: Güneş hücresinin akım-gerilim (I-V) grafiği (Onat ve Ersöz, 2009).	20
Şekil 2.9: Polimerleştirilebilir iyonik sıvı monomerlerinin yapıları (Yuan ve Antonietti, 2011).	28
Şekil 2.10: Polimer matrisinde iyonik taşınım. a) Jel polimer elektrolitlerde, b) Polimer elektrolitlerde (Nogueira ve diğ., 2004).	31
Şekil 3.1: 2-Akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit monomerinin kimyasal yapısı.	42
Şekil 3.2: Glisidil metakrilat monomerinin kimyasal yapısı.	43
Şekil 3.3: Poli(etilen glikol)'ün kimyasal yapısı.	44
Şekil 3.4: PEG/PAMPS polimerinin sentez prosesi.	46
Şekil 3.5: PEG/PGMA polimerinin sentez prosesi.	48
Şekil 3.6: Polimer jel elektrolitlerin iletkenlik değerlerinin sıcaklık değişimi ile incelenmesi.	50
Şekil 4.1: a) PEG/PAMPS(1M), b) PEG/PAMPS(1.5M) jellerinin sentez sonrası görüntüleri.	53
Şekil 4.2: a) PEG/PAMPS(1M)-0, b) PEG/PAMPS(1M)-0.1, c) PEG/PAMPS(1M)-0.2, d) PEG/PAMPS(1M)-0.3, e) PEG/PAMPS(1M)-0.4, f) PEG/PAMPS(1M)-0.5 polimer jel elektrolitlerinin görüntüleri.	54
Şekil 4.3: a) PEG/PAMPS(1.5M)-0, b) PEG/PAMPS(1.5M)-0.1, c) PEG/PAMPS(1.5M)-0.2, d) PEG/PAMPS(1.5M)-0.3, e) PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin görüntüleri.	54
Şekil 4.4: PEG/PAMPS(1M) esaslı farklı tuz konsantrasyonlarında hazırlanan polimer jel elektrolitlerin σ_{25} ve Q_e değerleri.	56
Şekil 4.5: PEG/PAMPS(1.5M) esaslı farklı tuz konsantrasyonlarında hazırlanan polimer jel elektrolitlerin σ_{25} ve Q_e değerleri.	56
Şekil 4.6: Çift-iyonlar modeline göre çözücü içerisindeki iyonların durumları (Lan ve diğ., 2006).	57
Şekil 4.7: Tuz ve polimer arasındaki muhtemel kompleks oluşumu.	59
Şekil 4.8: Farklı NaI konsantrasyonlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1M) esaslı PJE'lerin σ_{25} ve Q_e değerleri.	61
Şekil 4.9: Farklı NaI konsantrasyonlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M) esaslı PJE'lerin σ_{25} ve Q_e değerleri.	61
Şekil 4.10: Farklı NMP:GBL oranlarında hazırlanan PJE'in Q_e ve σ_{25} değerleri.	63
Şekil 4.11: PEG/PAMPS(1.5M) esaslı PJE'ler için farklı alkali iyodür tuzlarının σ_{25} ve Q_e değerlerine etkisi.	68
Şekil 4.12: Farklı tuz konsantrasyonları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1M) esaslı PJE'lerin $\ln \sigma - 1/T$ grafiği.	71

Şekil 4.13: Farklı tuz konsantrasyonları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M) esaslı PJE'lerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği.	72
Şekil 4.14: Hacimce farklı NMP:GBL oranlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE'lerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği.....	73
Şekil 4.15: Hacimce 7:3 NMP:GBL oranında NaI ve LiI tuzları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE'lerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği.	74
Şekil 4.16: Hacimce 7:3 NMP:GBL oranında farklı NaI konsantrasyonlarında hazırlanan sıvı elektrolitlerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği.	75
Şekil 4.17: AMPS monomeri, PEG, PEG/PAMPS esaslı polimer jel elektrolitleri, GBL ve NMP'ye ait FTIR spektrumları.	80
Şekil 4.18: PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerine ait FTIR spektrumları.	80
Şekil 4.19: PEG'ün, PAMPS(1M) ve PAMPS(1.5M) homopolimerlerinin, PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin DSC grafikleri.	83
Şekil 4.20: PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin DSC termogramları.	84
Şekil 4.21: PEG, PEG/PAMPS(1M), PAMPS(1M), PEG/PAMPS(1.5M) ve PAMPS(1.5M) polimerlerinin termogramları.....	85
Şekil 4.22: PEG/PAMPS(1M-0.1), PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin termogramları.	87
Şekil 4.23: LiI ve NaI tuzlarının XRD grafiği.	89
Şekil 4.24: PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4(Li) örneklerinin XRD grafiği.....	89
Şekil 4.25: PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 kurutulmuş film örneğinin UV-Vis spektrumu.	90
Şekil 4.26: PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimer jellerinin SEM görüntüleri.....	91
Şekil 4.27: PEG/PGMA jelinin sentez sonrası görüntüsü.	92
Şekil 4.28: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin görüntüleri.	93
Şekil 4.29: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerin σ_{25} değerleri.	95
Şekil 4.30: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin σ_{25} değerleri.....	97
Şekil 4.31: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K PJE'lerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği.....	100
Şekil 4.32: Hacimce 8:2 oranında EC:PC ile 0.5M alkali iyodür tuzu ve 0.05M iyot ile hazırlanan sıvı elektrolitlerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği.	101
Şekil 4.33: GMA monomeri, PEG, PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitleri, EC ve PC'ye ait FTIR spektrumları.	105
Şekil 4.34: PEG/PGMA jeline ait FTIR spektrumu.	105
Şekil 4.35: PEG'ün, PEG/PGMA polimerinin, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin DSC grafikleri.	108
Şekil 4.36: PEG, PEG/PGMA, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20K örneklerinin termogramları.....	110
Şekil 4.37: PEG/PGMA polimer jelinin SEM görüntüsü.	112

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Bazı organik çözücülerin fiziksel özellikleri.	23
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri.	40
Tablo 3.2: Kullanılan kimyasal maddeler ve kimyasal yapıları.	41
Tablo 3.3: Kullanılan cihazlar ve özellikleri.	45
Tablo 3.4: PEG/PAMPS jellerinin besleme bileşimi.	47
Tablo 3.5: PEG/PGMA jellerinin besleme bileşimi.	49
Tablo 4.1: Organik çözücü karışımları için hesaplanan DN ve ϵ değerleri ile bu karışımlar ile hazırlanan PJE'lerin σ_{25} ve Q_e değerleri.	64
Tablo 4.2: Farklı tuz konsantrasyonları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1M) esaslı PJE'lerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.	71
Tablo 4.3: Farklı tuz konsantrasyonları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M) esaslı PJE'lerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.	73
Tablo 4.4: Hacimce farklı NMP:GBL oranlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE'lerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.	74
Tablo 4.5: PEG, PAMPS(1M), PAMPS(1.5M), PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin ağırlıkça % kayıp değerleri.	87
Tablo 4.6: PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin ağırlıkça % kayıp değerleri.	88
Tablo 4.7: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K PJE'lerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.	100
Tablo 4.8: Hacimce 8:2 oranında EC:PC ile 0.5M alkali iyodür tuzu ve 0.05M iyot ile hazırlanan sıvı elektrolitlerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.	101
Tablo 4.9: Literatürdeki bazı polimer jel elektrolitlerin 25°C'deki iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerjileri.	104
Tablo 4.10: PEG, PEG/PGMA, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20K örneklerinin ağırlıkça % kayıp değerleri.	110

SEMBOL LİSTESİ

AMPS	: 2-Akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit
APS	: Amonyum persülfat
a-Si	: Amorf silikon
BDGP	: Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pili
CdTe	: Kadmiyum tellür
CIGS	: Bakır indiyum galyum diselenyum
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DSSC	: Dye-Sensitized Solar Cell
EC	: Etilen karbonat
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GMA	: Glisidil metakrilat
GBL	: γ -Butirolakton
HTM	: Hole Transporting Material
I₂	: İyot
k-Si	: Kristal silikon
LiI	: Lityum iyodür
NaI	: Sodyum iyodür
NMP	: 1-Metil-2-pirolidon
PAMPS	: Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit)
PC	: Propilen karbonat
PEG	: Poli(etilen glikol)
PGMA	: Poli(glisidil metakrilat)
PJE	: Polimer jel elektrolit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SET	: Sıvı elektrolit tutma kapasitesi
TGA	: Termal Gravimetrik Analizi
TiO₂	: Titanyum oksit
UV-Vis	: UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı Analizi
σ	: İyonik iletkenlik
σ_{25}	: 25°C'deki iyonik iletkenlik
Q_e	: Sıvı elektrolit tutma değeri

ÖZET

POLİMER JEL ELEKTROLİTLERİN HAZIRLANMASI VE İYONİK İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışması kapsamında lityum pilleri, boya ile duyarlılaştırılmış güneş hücreleri gibi elektrokimyasal hücrelerde kullanılmak üzere polimer jel elektrolitler hazırlanmıştır. Tez çalışması birbirinden bağımsız olarak hazırlanmış iki kısımdan oluşmaktadır. Tezin ilk kısmında poli(etilen glikol)/poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PEG/PAMPS) jelleri deiyonize su içerisinde molce %1 amonyum persülfat (APS) başlatıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu sıcaklık kontrollü su banyosunda 24 saat süre ile 70 °C’de gerçekleştirilmiştir. Polimerik jeller vakum altında 24 saat süre ile 70 °C’de kurutulmuştur. Hazırlanan sıvı elektrolit karışımı kurutulan PEG/PAMPS jellerine eklenmiştir. Oda sıcaklığında bekletilerek homojen ve akamaz yapıda polimer jel elektrolit (PJE)’ler elde edilmiştir. Tez çalışmasının ikinci kısmında ise poli(etilen glikol)/poli(glisidil metakrilat) (PEG/PGMA) jeli ağırlıkça %1 amonyum persülfat (APS) başlatıcısı kullanılarak hazırlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu sıcaklık kontrollü su banyosunda 24 saat süre ile 70 °C’de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sıvı elektrolit karışımı PEG/PGMA jellerine eklenmiştir. Oda sıcaklığında bekletilerek homojen ve akışkan özellikte polimer jel elektrolit (PJE)’ler elde edilmiştir. Tez çalışması ile ilk defa PEG/PAMPS ve PEG/PGMA jelleri hazırlanmış, polimer jel elektrolit (PJE) eldesi amacıyla kullanılmış ve karakterize edilmiştir.

PEG/PAMPS esaslı polimer jel elektrolit (PJE)’ler hazırlanırken 1-metil-2-pirolidon (NMP) ve γ -butirolakton (GBL) organik çözücüleri seçilmiştir. Sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) ikilisi redoks çifti oluşturmak amacıyla organik çözücü karışımında çözülmüştür. PJE’lerin tümünde alkali iyodür tuzu/iyot mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Hazırlanan PJE’lerde alkali metal iyodür tuzunun konsantrasyonunun iyonik iletkenlik (σ) ve sıvı elektrolit tutma değeri (Q_e) üzerine olan etkisi incelenmiş ve 0.4M NaI’de maksimum nokta gözlenmiştir. AMPS monomerinin konsantrasyonu, 1M ve 1.5M olmak üzere farklı bileşimlerde hazırlanan PJE’lerde 1.5M AMPS içeren örnekte daha yüksek σ ve Q_e değerleri elde edilmiştir. Hacimce farklı NMP:GBL oranlarında hazırlanan PJE’lerin iyonik iletkenlik ve sıvı elektrolit tutma değerleri karşılaştırılmış ve en uygun değer hacimce 7:3 NMP:GBL olduğuna karar verilmiştir. Farklı alkali metal iyodür tuzlarının (NaI ve LiI) iyonik iletkenlik (σ) ve sıvı elektrolit tutma değeri (Q_e) üzerine olan etkisi incelendiğinde ise NaI tuzu ile hazırlanan PJE’in daha yüksek σ ve Q_e değerlerine ulaştığı görülmüştür. Ayrıca iyonik iletkenliğin sıcaklık ile değişimi incelenerek PJE’lerin iletkenlik mekanizması belirlenmiştir. 20-70 °C arasında ölçülen değerler ile $\ln\sigma-1/T$ grafiği çizilmiş ve PJE’lerin Arrhenius Denklemi’ne uyan bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. İletkenliği en yüksek (2.58 mS/cm) olan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitinin en düşük aktivasyon enerjisine ($E_a=18.17 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sahip olduğu görülmüştür. Hazırlanan jellerin ve

PJE'lerin yapısal karakterizasyonları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), termal karakterizasyonları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PEG/PAMPS polimerinin morfolojik yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile aydınlatılırken, PJE'lerin yapısal özellikleri X-Işını Kırınımı Analizi (XRD) ve UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-Vis) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolit (PJE)'ler hazırlanırken polimer jel elektrolit (PJE)'lerdeki uçuculuk sorununu gidermek için kaynama noktası yüksek olan etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) organik çözücülerini seçilmiştir. EC'ın kristalizasyonunu engellemek amacı ile PC ilave edilmiş ve hacimce EC:PC oranı 8:2 olarak alınmıştır. Sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) çifti ve potasyum iyodür/iyot (KI/I_2) çifti karışımında redoks çifti oluşturmak amacıyla çözülmüştür. Hazırlanan sıvı elektrolit karışımı PEG/PGMA jellerine eklenmiştir. Oda sıcaklığında bekletilerek homojen ve akışkan özellikte polimer jel elektrolit (PJE)'ler elde edilmiştir. PJE'lerin tümünde alkali iyodür tuzu/iyot mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Hazırlanan PJE'lerde ağırlıkça polimer yüzdesinin iyonik iletkenlik üzerine etkisi incelenmiş ve polimer yüzdesi ağırlıkça %10'dan %20'ye arttırıldığında iyonik iletkenlik değerinin (σ) azaldığı, polimer zincirlerinin iyon iletimini engellediği belirlenmiştir. Sodyum iyodür (NaI) ve potasyum iyodür (KI) olmak üzere farklı alkali iyodür tuzları ile hazırlanan örneklerde KI içerenlerin σ değerleri daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca iyonik iletkenliğin sıcaklık ile değişimi incelenerek PJE'lerin iletkenlik mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır. 20-70 °C arasında ölçülen değerler ile $\ln\sigma-1/T$ grafiği çizilmiş ve PJE'lerin Arrhenius Denklemi'ne uyan bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. İletkenliği en yüksek (5.39 mS/cm) olan PEG/PGMA-10K polimer jel elektrolitinin en düşük aktivasyon enerjisine ($E_a=15.13 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sahip olduğu görülmüştür. Sentezlenen PEG/PGMA jelinin ve PEG/PGMA esaslı PJE'lerin yapısal karakterizasyonları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), termal karakterizasyonları Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PEG/PGMA jelinin morfolojik yapısı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yöntemi ile aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: 2-Akril-amido-2-metil-1-propan sülfonik asit, glisidil metakrilat, poli(etilen glikol), polimer jel elektrolit, iyonik iletkenlik, boya ile duyarlılaştırılmış güneş pili.

SUMMARY

PREPARATION OF POLYMER GEL ELECTROLYTES AND INVESTIGATION OF THEIR IONIC CONDUCTIVITIES

In this thesis study, polymer gel electrolytes which can be used in lithium batteries, dye sensitized solar cells etc. were prepared. Thesis study consists of two independent studies. In the first part of the thesis, poly(ethylene glycol)/poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid) (PEG/PAMPS) polymer gel was prepared in deionized water in the presence of ammonium persulfate (APS) as initiator. APS was used in the amount of 1 mol % of AMPS monomer in the feed. Polymerization reaction was taken place in a water bath with temperature controller at 70 °C for 24 h. Polymeric gels were dried under vacuum at 70 °C for 24 h. The prepared liquid electrolyte was added into dried polymer gel. Homogen and immobile polymer gel electrolyte (PGE) was attained at room temperature. In the second part of the thesis, poly(ethylene glycol)/poly(glycidyl methacrylate) (PEG/PGMA) polymer gel was prepared in the presence of ammonium persulfate (APS) as initiator. APS was used in the amount of 1 weight % of GMA monomer in the feed. Polymerization reaction was taken place in a water bath with temperature controller at 70 °C for 24 h. The prepared liquid electrolyte were added to prepared PEG/PGMA gels Homogen and mobile polymer gel electrolyte (PGE) was attained at room temperature. In the thesis study, PEG/PAMPS and PEG/PGMA polymer gels was prepared, used as polymer gel electrolytes and characterized for the first time.

During preparing PEG/PAMPS-based polymer gel electrolytes, 1-methyl-2- pyrrolidone (NMP) and γ -butyrolactone (GBL) were chosen as organic solvents Sodium iodide (NaI)/iodine (I_2) were used as redox couples and were dissolved in this organic solvent/solvent mixtures. In all of the polymer gel electrolytes, alkali iodide salt/iodine mole concentration was kept 10/1. The effect of the concentration of alkali metal iodide salt was investigated on ionic conductivity (σ) and liquid electrolyte uptake (Q_e) and a maximum point was obtained at 0.4M NaI. Polymer gel electrolytes which had 1 M or 1.5 M AMPS monomer concentration, higher σ and higher Q_e values were obtained for 1.5M. Ionic conductivity and liquid electrolyte uptake values of PGE's in different volume ratio of NMP:GBL organic solvent mixtures were compared, the highest ionic conductivity and the highest liquid electrolyte uptake value, was observed when NMP:GBL volume ratio was 7:3. When the different type of alkali metal iodide salts (NaI or LiI) was investigated, higher σ and higher Q_e values were obtained for NaI. Besides, ionic conductivity depending on the temperature was measured and conductivity mechanism of PGE was discussed. With the measured ionic conductivities at 20-70°C, $\ln\sigma-1/T$ curve was fitted and it was determined that polymer gel electrolyte indicated Arrhenius type conductivity. PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polymer gel electrolyte which had the maximum ionic conductivity (2.58mS/cm), had the minimum activation energy ($E_a=18.17 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Structural and thermal characterization of dried gels and polymer gel electrolytes were carried out using Fourier Transform Infrared

Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry and Thermal Gravimetric Analysis (TGA), respectively. The morphological properties of PEG/PAMPS polymers was investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM). The structural properties of polymer gel electrolytes were studied by X-Ray Diffraction (XRD) and UV-Vis Absorption Spectroscopy (UV-Vis).

During preparing PEG/PGMA-based polymer gel electrolytes, solvents with high boiling points, ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC) were chosen as organic solvent mixture in order to overcome volatilization. And dielectric constants of these solvents are high to help ion dissociation. To hinder crystallization of EC, PC was added and volume ratio of EC:PC was kept 8:2. Sodium iodide/iodine (NaI/I_2) and potassium iodide/iodine (KI/I_2) were used as redox couples and were dissolved in this organic solvent mixture. The liquid electrolyte were added to prepared PEG/PGMA gels. Homogen and mobile polymer gel electrolyte (PGE) was attained at room temperature. In all of the PGE's, iodide salt/iodine mole concentration was kept 10/1. The effect of polymer content in polymer gel electrolyte was investigated, polymer content of polymer gel electrolyte was changed from %10 to %20 weight, ionic conductivity decreased. It was determined that polymer chains blocked ion transfer. When the samples which were prepared with NaI or KI compared, KI-based samples showed higher ionic conductivity. Besides, ionic conductivity depending on the temperature was measured and conductivity mechanism of PGE was discussed. With the measured ionic conductivities at 20-70°C, $\ln \sigma - 1/T$ curve was fitted and it was determined that polymer gel electrolyte indicated Arrhenius type conductivity. PEG/PGMA-10K polymer gel electrolyte which had the maximum ionic conductivity (5.39 mS/cm), had the minimum activation energy ($E_a = 15.12 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Structural and thermal characterization of gels and polymer gel electrolytes were carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry and Thermal Gravimetric Analysis (TGA), respectively. The morphological properties of PEG/PGMA polymer was investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM).

Key Words: 2-Acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, glycidyl methacrylate, poly(ethylene glycol), polymer gel electrolyte, ionic conductivity, dye-sensitized solar cells.

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve büyüyen ekonomi ile birlikte enerji ihtiyacı hızla artmaktadır (Lewis ve Crabtree, 2005). Enerji talebinin 2050 yılında iki katına (Wu ve diğ., 2008, Lewis ve Crabtree, 2005), 2100'de ise üç katına (Lewis ve Crabtree, 2005) çıkması beklenmektedir. Buna karşılık fosil yakıt rezervleri ise hızla tükenmektedir. 2002 yılında yapılan bir araştırma, dünya genelinde petrol için 40, doğal gaz için 60 ve kömür için 200 yıllık yakıt rezervi bulunduğunu göstermektedir (Li ve diğ., 2006). Ayrıca fosil yakıtlar, iklim değişikliğine sebep olan sera gazlarını yaymakta ve insan sağlığını tehdit eden kirliliğe sebep olmaktadır (Lewis ve Crabtree, 2005). Bütün bunlar göz önüne alındığında fosil yakıtların yerini alabilecek güneş enerjisi, rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç olduğu açıktır (Zhao ve diğ., 2012).

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi ilk sıralarda yer alır (Wu ve diğ., 2008). Güneşten dünyaya 1 yılda sağlanan enerji 3×10^{24} Joule'dür. Bu değer ihtiyacımızın 10,000 katıdır. Diğer bir ifadeyle dünya yüzeyinin %0.1'ini %10 verimle çalışan güneş pilleri ile kaplamak enerji ihtiyacımızı karşılamaya yetecektir (Grätzel, 2001). Güneş enerjisinden faydalanmak için solar termal sistemler, fotovoltaik enerji dönüşüm sistemleri ve solar hidrojen üretim sistemleri geliştirilmiştir. Yenilenebilir enerji üretim sistemleri arasında ışığın elektrığe dönüşüm veriminin yüksek olmasıyla fotovoltaik piller öne çıkmaktadır (Arjunan ve Senthil, 2013).

Fotovoltaik piller diğer bir ifade ile güneş pilleri, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen sistemlerdir (Grätzel, 2001). Güneş pilleri, üç nesil olarak sınıflandırılmaktadır. İlk nesil güneş pilleri, günümüzde hala kullanılan kristal silikon (k-Si) tabanlı fotovoltaik hücrelerdir (Hagfeldt ve diğ., 2010; Arjunan ve Senthil, 2013). Günümüzde fotovoltaik hücre pazarının %90'ı silikon hücrelere dayanmaktadır ve maliyeti silikon malzemesinin fiyatına bağlı olarak değişmektedir (Hagfeldt ve diğ., 2010). Silikon malzemesinin sınırlı miktarda eldesi ve güneş hücresinin imali için pahalı

teknolojilerin gerekmesi birinci nesil güneş pilleri için dezavantaj oluşturmaktadır (Arjunan ve Senthil, 2013).

İkinci nesil güneş pilleri ise ince film güneş hücreleri olarak nitelendirilmektedir (Hagfeldt ve diğ., 2010; Arjunan ve Senthil, 2013). Amorf silikon (a-Si), bakır indiyum galyum diselenyum (CIGS), kadmiyum tellür (CdTe) ile hazırlanan piller bu sınıfa girmektedir. İnce film teknolojileri arasında en çok amorf silikon tercih edilmektedir. Kristal silikona göre daha düşük bir verim elde edilmesine rağmen maliyeti daha ucuzdur. CdTe ile hazırlanan güneş pili modüllerinde %10.9 verime ulaşılmıştır. Ancak malzemelerin temini zor ve toksisitesi yüksektir. CIGS sistemlerinde ise modül verimi %13.5'tir. İndium eldesinin sınırlı olmasına rağmen CIGS sistemlerinin maliyeti düşük tutulabilmektedir. Ayrıca CIGS sistemlerinin dayanıklılığı yüksektir (Hagfeldt ve diğ., 2010).

Hem birinci nesil hem ikinci nesil güneş pillerinde foton enerjisinin büyük bir kısmı ısı olarak kaybedildiğinden hesaplanan teorik verim %31'dir (Hagfeldt ve diğ., 2010). Araştırmalar sonucunda teorik verim oranı daha yüksek üçüncü nesil güneş pilleri, nanokristal güneş hücreleri ve boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri (BDGP) geliştirilmiştir (Arjunan ve Senthil, 2013). Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri (Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC)), üretim maliyetlerinin ucuz (Nogueira ve diğ., 2004; Wang, 2009; Wu ve diğ., 2008), ışığın elektriğe dönüşüm verimlerinin yüksek (Nogueira ve diğ., 2004; Wang, 2009), hazırlık aşamalarının kolay ve çevreye duyarlı malzemeler (Wu ve diğ., 2008) olmasıyla öne çıkmaktadır.

BDGP'ler, boya ile duyarlı hale getirilmiş nanogözenekli TiO_2 elektrotu, redoks elektroliti ve platin karşı elektrotundan oluşan sistemlerdir (Ileperuma, 2013; Wu ve diğ., 2008; Narayan, 2012). Işığın etkisiyle duyarlı boya tabakasından koparılan elektron TiO_2 'nin iletkenlik bandına geçer. Oksitlenen boya molekülü ise elektrolitteki redoks türleri tarafından indirgenir. Redoks türlerinin rejenerasyonu ise platin elektrodunda gerçekleşir (Grätzel, 2001; Wu ve diğ., 2007a; Nogueira ve diğ., 2004; Hagfeldt ve diğ., 2010). BDGP 'de kullanılan elektrolitler için yapılan sınıflandırmalar çok farklı olmasına rağmen genel olarak üç grup mevcuttur: a) Sıvı elektrolitler, b) Katı elektrolitler ve c) Yarı-katı elektrolitler (Wu ve diğ., 2008).

Sıvı elektrolitlerin içerisinde hem organik çözücüler hem de iyonik sıvılar ile üretilen güneş hücreleri girmektedir (Wu ve diğ., 2008). Sıvı elektrolitlere dayalı güneş pillerinde %10-11 oranında ışığın elektriğe dönüşüm verimine ulaşılmıştır. Fakat sıvı elektrolitin sızması veya buharlaşması, boyanın çözünmesi veya bozunması, uzun süreli kullanımlarda platin karşı elektrodunun korozyona uğraması gibi problemler tam olarak çözüme kavuşmamıştır. Bu sebeple sıvı elektrolitlere alternatif olarak katı ve yarı-katı polimer elektrolitler geliştirilmiştir (Wang, 2009; Hagfeldt ve diğ., 2010; Wu ve diğ., 2007a).

Boşluk aktarım malzemeleri ve saf katı polimerler ise katı hal elektrolitler başlığı altında toplanmaktadır (Wu ve diğ., 2008). Boşluk aktarım malzemeleri (Hole Transporting Materials (HTM)), inorganik ve organik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İletken polimerler ve moleküler boşluk iletkenleri organik; bakır iyodür (CuI), bakır rodanür (CuSCN) gibi kompleksler ise inorganik kısmına girmektedir (Hagfeldt ve diğ., 2010; Li ve diğ., 2006). Katı hal polimer elektrolitler, polimer ağı içerisinde çözünmüş tuzdan oluşan sistemlerdir (Nogueira ve diğ., 2004). Katı hal polimer elektrolitlerde yüksek verim değerlerine ulaşılmış olsa bile elektrolitte çözücünün olmayışı bazı sorunlar doğurmaktadır. Örneğin; iyodür tuzu kristalize olarak güneş hücresinin yapısını bozmaktadır (Saikia ve diğ., 2008). Katı hal elektrolitlerde TiO_2 elektrodunun nano boyuttaki gözenekleri arasına difüzyon işlemi yetersiz kalmaktadır (Ileperuma, 2013; Wu ve diğ., 2008; Hagfeldt ve diğ., 2010).

Yarı-katı elektrolitler, diğer adıyla polimer jel elektrolitler (PJE), katı hal polimer elektrolitlere göre daha avantajlıdır. PJE'ler, propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), asetonitril (ACN) gibi organik çözücüler ile lityum iyodür (LiI), sodyum iyodür (NaI), potasyum iyodür (KI) gibi inorganik tuzlardan oluşan sıvı elektrolitleri yapısı içerisinde hapsedebilen polimerik sistemlerdir (Wang, 2009). Bu sayede PJE'ler hem sıvıların difüzyon özelliklerine hem de katıların kohesif özelliklerine sahip olmaktadır (Ileperuma, 2013; Saikia ve diğ., 2008). Sıvı elektroliti hapsedebilme yeteneği PJE'lere düşük buhar basıncı, termal kararlılık, mükemmel iletkenlik ve elektrotlar arasını iyi doldurma özelliği gibi avantajlar sağlamaktadır (Wang ve diğ., 2009).

PJE'ler sadece organik çözücülerden ya da polieterlerden hazırlanmamaktadır. İyonik sıvılar kullanılarak hazırlanan PJE örnekleri de mevcuttur (Wang ve diğ., 2003; Nazmutdinova ve diğ., 2006; Chen ve diğ., 2007). Oda sıcaklığında eriyik halde bulunan tuz sistemleri olan iyonik sıvılar, termal kararlılığa sahiptir, uçucu ya da yanıcı değildir (Nogueira ve diğ., 2004). İyonik sıvıların viskoziteleri organik çözücüler ile kıyaslandığında oldukça yüksektir (Li ve diğ., 2006). Bu nedenle iyonik sıvı esaslı PJE'lerde redoks türlerinin difüzyonu yavaşlamakta dolayısıyla iletkenlik olumsuz yönde etkilenmektedir (Wu ve diğ., 2008; Nogueira ve diğ., 2004).

Tez kapsamında sentezlenen poli(etilen glikol)/poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PEG/PAMPS) polimeri ve poli(etilen glikol)/poli(glisidil metakrilat) polimeri ile ilgili literatürde çalışma bulunmamaktadır. Sentezlenen PEG/PAMPS polimeri 1-metil-2-pirolidon (NMP) ve γ -butirolakton (GBL) organik çözücüsü, PEG/PGMA polimeri ise etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) ile kullanılmıştır. Organik çözücü karışımlarında iyodür tuzu/iyot redoks çifti çözülerek elektrolit çözeltisi hazırlanmış ve polimerlere ilave edilerek PJE'ler elde edilmiştir. PEG, iyonların çözünmesini artırıcı etkiye sahiptir (Saikia ve diğ., 2008) ve sıvı elektrolitlerin daha fazla miktarda absorplanmasını sağlamaktadır (Shi ve diğ., 2009). Bunlara ek olarak PEG, TiO_2 ile Ti $\leftarrow$ O bağlarını oluşturarak TiO_2 ile elektrolit ara yüzeyinde oluşabilecek elektron kaybını önlemektedir (Shi ve diğ., 2009).

Sülfonat grubu, anyonik monomerlerin ve polimerlerin şişme karakteristikleri üzerine çok etkilidir. 2-Akrlamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS), sülfonik asit içeren bir monomerdur (Kabiri ve diğ., 2011), reaktivitesi yüksektir (Kabiri ve diğ., 2010) ve güçlü bir organik asittir (Kabiri ve diğ., 2011). Ayrıca AMPS yapısında amid grubu içermektedir. Amid ve sülfonik asit grupları, polariteyi artırarak alkali tuzlarının çözünmesine yardımcı olmaktadır. Böylece sistemin iyonik iletkenliğine katkıda bulunur (Cui ve diğ., 2012). GMA monomerinde ise karbonil, eter ve epoksi gruplarına ait oksijen atomları, alkali iyonları ile etkileşime girmekte, alkali iyodür tuzlarının çözünmesini sağlamaktadır (Imperiyka ve diğ., 2013).

PJE'lerde kaynama noktası yüksek organik çözücüler ya da düşük molekül ağırlıklı polieterler (PEG gibi) kullanılmaktadır. Böylece sıvı elektrolitlerde karşılaşılan

uçuculuk, sızıntı gibi sorunlar ortadan kaldırılmış olur. Ayrıca iyonların, çözücü tarafından yeterince çözünmesi sağlanarak güneş hücresinin kararlılığı artırılır (Saikia ve diğ., 2008). Tez çalışması kapsamında PEG/PAMPS PJE'lerinde 1-metil-2-pirolidon (NMP) ve γ -butirolakton (GBL); PEG/PGMA PJE'lerinde etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) organik çözücüleri kullanılmıştır. Kaynama noktası yüksek olan bu organik çözücülerle uçuculuk sorunu ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır.

PJE'lerde tuz bileşiğinin katyonu organik çözücüler tarafından çözünür ve sistemin serbest hacminden ya da organik çözücü ile polimerin gözenekleri arasından taşınır. (Nogueira ve diğ., 2004). PJE'lerde iyonik iletkenlik sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Polimer matrisi amorf bir yapıya sahiptir ve serbest hacim oranı yüksektir. Serbest hacim modeline göre sıcaklık artışı serbest hacim oranını arttırmaktadır. Böylece sıcaklığın artması iyonların daha fazla hareket edebilmesini sağlayarak iyonik iletkenliği artırır (Wang, 2009). Tez çalışmasında hazırlanan PJE'lerin sıcaklık-iletkenlik ilişkisi incelenerek, iletkenlik mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

Bu bölümde çalışma ile ilgili genel bilgiler alt başlıklar halinde sunulmuştur.

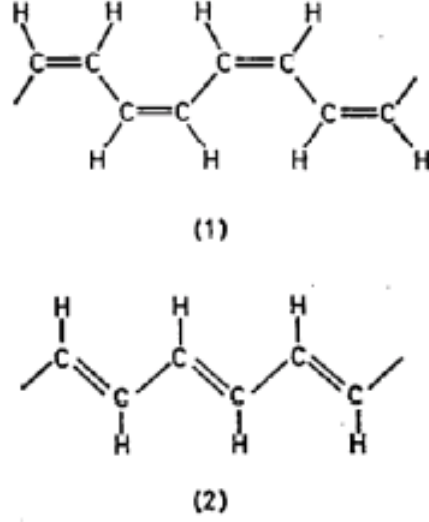
2.1 POLİMERLER VE İLETKENLİK KAVRAMI

Monomer denilen küçük moleküllü yapıların yan yana gelerek oluşturdukları uzun zincirli yapılara polimer denir. Monomerlerin bir araya gelerek polimer oluşturmaya polimerizasyon denir (Saçak, 1998). Polimerlerin atomik ağırlıkları yaklaşık 5×10^3 ile 20×10^6 arasında değişir. Monomerlerin birçok kez tekrar edilmesiyle oluşurlar. Örneğin; $[C_2H_2]_n$ poli(asetilen) ya da $[CH_2-CH_2-O]_n$ poli(etilen oksit) PEO'de n sayısı 1000 ve 1000'den yüksek değerleri alır. Eğer n sayısı küçük ise kısa zincirli oligomerler oluşur (Riess, 2000). Polimer jel, sıvıyı yapısındaki boşluklarda hapsedebilen polimer ağlarını tanımlamak için kullanılır (Osada ve diğ., 2004). Diğer bir ifadeyle çözücü içerisinde çözünmeden şişebilen üç boyutlu ağ yapılarına jel denir. Bu sebeple jeller, katı ve sıvıların arasında yer alır. Kimyasal yapısına bağlı olarak jeller, viskoz sıvılardan sert katılara kadar değişen özelliklere sahip olabilir (Sekhon, 2003b). Jeller birçok şekilde sınıflandırılabilir. Polimer jeller kaynağına göre doğal ve sentetik jel; absorpladıkları sıvıya göre hidrojel ve organojel; çapraz bağlanma noktalarına göre fiziksel ve kimyasal jel olarak birçok farklı başlık altında sınıflandırılabilir. Polimerlerden elektrik ileten malzeme üretmek de mümkündür (Osada ve diğ., 2004). Polielektrolitler, polimer jel elektrolitler, polimerik yük transfer kompleksleri bu sınıfa girmektedir (Osada ve diğ., 2004) ve bölüm içerisinde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Polimerler uzun yıllardır yalıtkan malzeme olarak bilinmektedir (Dai, 2004; Gerard ve diğ., 2002) ve elektrik kablolarının kaplanmasında kullanılmaktadır (Dai, 2004). Polimerlerin iletkenlik özelliği gösterebileceği ilk kez poliasetilen ile yapılan çalışmalarda anlaşılmıştır (Saçak, 2008).

Şekil 2.1'de Ziegler katalizörü varlığında sentezlenen poliasetilen filmlerinin cis- ve trans- izomerleri gösterilmektedir. Gümüş renkli trans-poliasetilen filmleri iyot, flor ve klor buharına tutularak dop edilmiştir. İyot buharı ile oda sıcaklığında tepkimeye giren

filmlerin iletkenliğinin 10^7 kat arttığı tespit edilmiştir (Shirakawa ve diğ., 1977). Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger, 2000 yılında bu çalışmalarından dolayı Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür (Bagheri ve diğ., 2013).



Şekil 2.1: Poliasetilenin cis-izomeri (1) ve trans-izomeri (2) (Shirakawa ve diğ., 1977).

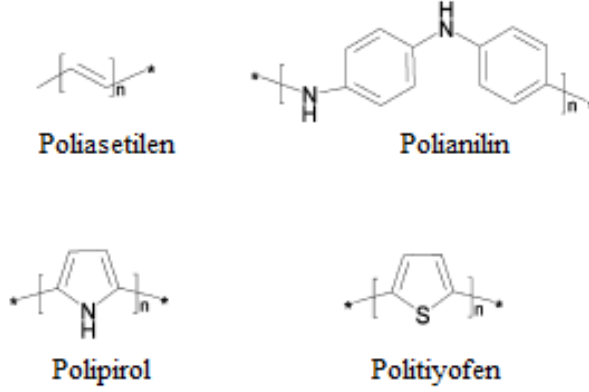
Metaller, üstün mekanik özelliklere sahip olmanın yanı sıra yüksek iletkenlik özelliği göstermektedirler. Ancak şekillendirilebilmeleri zordur ve korozyona uğramaktadırlar. Ayrıca polimerlere göre oldukça ağır ve pahalıdırlar. Tam tersine polimerler esnektirler, hafiftirler ve kimyasal yapılarını bozunmadan koruyabilen bir yapıya sahiptirler (Saçak, 2008). İletken polimerler sayesinde hem metallerin iletkenlik özelliği hem de organik makromoleküllerin mekanik özelliği tek bir çatı altında toplanmaktadır. Böylece iletken polimerler bataryalardan yapay kaslara, korozyon önleyici kaplamalardan güneş pillerine kadar çok geniş bir yelpazede ticari uygulama alanı bulmaktadır (Bagheri ve diğ., 2013).

İletken polimer tanımı genellikle konjuge zincir yapısına sahip polimerler için kullanılmasına rağmen (Bagheri ve diğ., 2013), iletken polimerler 4 ana başlık altında incelenmektedir (Dai, 2004):

2.1.1 Konjuge İletken Polimerler

Polimer zinciri boyunca sırayla değişen tek ve çift bağlara sahip polimerlere π -konjuge sistemleri denir (Gerard ve diğ., 2002). Elektriksel iletkenliğin çok yüksek olmasından

dolayı bu tip polimerlere “sentetik metaller” denilmektedir (Gerard ve diğ., 2002; Nogueira ve diğ., 2004). Poliasetilen, polianilin, polipirol gibi konjuge iletken polimerlerde elektronik iletkenlik görülmektedir (Saçak, 2008). Şekil 2.2’de bazı konjuge iletken polimerlerin kimyasal yapıları verilmiştir (Lange ve diğ., 2008).



Şekil 2.2: Bazı iletken polimerlerin zincir yapıları (Lange ve diğ., 2008).

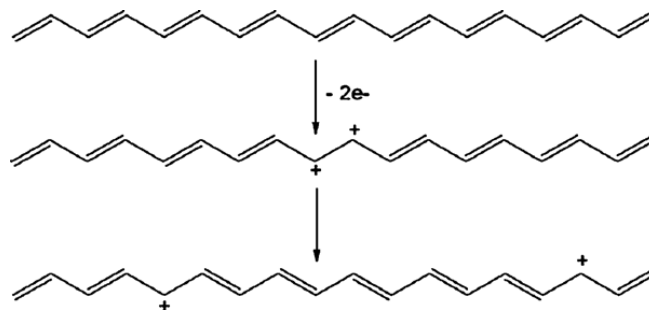
İletkenlik mekanizmasını daha iyi anlamak için Band Teorisi’nden bahsetmek gerekir.

2.1.1.1 Band Teorisi

Band teorisine göre elektronlar, band adı verilen farklı enerji seviyelerinde hareket etmektedirler (Dai, 2004). Aslında bandlar, çok sıkı bir şekilde yan yana dizilmiş molekül orbitallerinden oluşur. Molekül orbitalleri birbirlerine o kadar yakındır ki bir band görüntüsü verirler (Chang, 2000). Dolu olan en yüksek enerji orbitaline (Highest Occupied Molecular Orbital) (HOMO) değerlik bandı, boş olan en düşük enerji orbitaline (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (LUMO) iletkenlik bandı denir. Aralarındaki enerji farkına ise band aralığı denir. Elektronlar bir bantta bulunabilmek için belirli bir enerji seviyesine sahip olmalıdır. Değerlik bandından iletkenlik bandına geçebilmek için elektronlara dışardan enerji verilmesi gerekmektedir. Elektriksel iletkenlik için bandlar tam dolu veya tam boş olmamalı, kısmi dolu olmalıdır (Dai, 2004). Yalıtkan malzemelerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki aralık geniştir. Bu yüzden serbest elektronlar iletkenlik bandına geçemez. İletken bir malzemede ise band aralığı oldukça dardır. Dolayısıyla değerlik elektronları kolaylıkla iletkenlik bandına geçebilmektedir. Yarıiletken malzemeler ise bu ikisinin arasında yer alır (Chang, 2000). Konjuge iletken polimerlerde band enerjisi 1-3 eV iken konjuge olmayan polimerlerde band enerjisi 10 eV’dur (Riess, 2000).

Metallerde delokalize olmuş valens elektronları kolayca iletkenlik bandına geçtiğinden ve iletkenlik bandında serbestçe hareket edebildiğinden iletkenlik çok yüksektir (Chang, 2000). Polimerlerin elektriksel olarak iletken olabilmesi için ise yük taşıyıcılarının serbestçe hareket edebileceği orbitaller gerekmektedir (Gerard, 2002). Konjugasyona sahip polimerlerde p orbitallerinde delokalize olan elektronlar elektriksel iletkenlik sağlamaktadır (Dai, 2004). Konjuge iletken polimerlerin iletkenlik mekanizması, metallerinkine benzediğinden iletkenlikleri Band Teorisi yardımıyla açıklanabilir (Dai, 2004).

En basit konjuge iletken yapısı poliasetilenidir. Elektriksel iletkenlik, polimer ana zinciri üzerinde sıralı olarak yerleşmiş karbon-karbon (C-C) çift bağından kaynaklanmaktadır (Bagheri ve diğ., 2013). Poliasetilenin cis- ve trans- olmak üzere iki izomeri bulunur (Şekil 2.1). Poliasetilendeki her karbon atomu sp^2 hibritleşmesi yapar. Bu sebeple poliasetilenin, grafitin tek-boyutlu bir analog polimeri olduğu söylenebilir. Fakat grafitin aksine, poliasetilendeki C-C bağlarının uzunluğu birbirinden farklıdır (Pron ve Rannou, 2002). Çift bağlar kısa, tek bağlar ise daha uzundur (Saçak, 2008). Bu farklılık poliasetilenin HOMO ve LUMO seviyeleri arasında bir band aralığı oluşturur (Pron ve Rannou, 2002). Konjugasyonun yüksek olmasıyla HOMO (valens bandı) ve LUMO (iletkenlik bandı) enerjileri arasındaki band genişliği daralır. Poliasetilendeki elektriksel iletkenlik, Şekil 2.3.'de gösterildiği gibi rezonans yapıdan ve π elektronlarının taşınmasından kaynaklanır (Bagheri ve diğ., 2013).



Şekil 2.3: Poliasetilendeki elektrik iletkenlik mekanizması (Bagheri ve diğ., 2013).

Polimerlerin konjugasyonu yüksek elektriksel iletkenlik için yeterli değildir (Bagheri ve diğ., 2013). Cis-poliasetilenin iletkenlik değeri $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ iken trans-poliasetilenin iletkenlik değeri $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 'dir (Saçak, 2008). Bu nedenle iletkenliği arttırmak için doplama adı verilen işlem uygulanır (Kumar ve Sharma, 1998; Bagheri ve diğ., 2013).

2.1.1.2 Doplama

Birçok polimerin valens bandı dolu, iletkenlik bandı boştur ve iki band arasında geniş bir enerji aralığı vardır. Bu durumun aksine ise konjuge polimerlerde band aralıkları daha dardır ve doplama işlemiyle band yapıları değiştirilebilir (Dai, 2004). Doplama, konjuge polimerlerin gaz veya çözelti fazında dopant adı verilen yük transfer ajanları ile elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ya da indirgenmesi işlemidir (Kumar ve Sharma, 1998; Bagheri ve diğ., 2013). Valens bandından elektronların alınması ile yapılan yükseltgenme işlemine p tipi katkılama, iletkenlik bandına elektronların eklenmesi ile yapılan indirgenme işlemine n tipi katkılama denir (Dai, 2004).

Doplama ajanları diğer adıyla dopantlar ya güçlü yükseltgen ya da güçlü indirgen yapılarıdır (Kumar ve Sharma, 1998). Birçok organik polimer yapısında yük taşıyıcıları içermez. Yük taşıyıcılarını sağlamak için polimer zinciri iyot (I_2), arsenik pentaflorür (AsF_5) gibi elektron alıcılar ile kısmi yükseltgenebilir (p-tipi katkılama) veya sodyum (Na), potasyum (K) gibi elektron vericiler ile kısmi indirgenebilir (n-tipi katkılama) (Dai, 2004). Dopantın türüne bağlı olarak polimerin elektriksel iletkenliği elektronlar ya da boşluklar (hole) aracılığıyla sağlanır (Bagheri ve diğ., 2013). Doplama işleminden sonra polimerde hata merkezleri (polaron, bipolaron, soliton vb.) meydana gelir. Bu hata merkezleri yük taşıyıcı olarak görev yapar (Dai, 2004). Doplama, kantitatif olarak yapılmaktadır ve yük taşıyıcılarının konsantrasyonu doğrudan dopant konsantrasyonu ile ilişkilidir (Kumar ve Sharma, 1998; Bagheri ve diğ., 2013).

2.1.1.3 Atlama Olayı (Hopping)

Polaron, bipolaron ve solitonlar polimer zinciri boyunca yük taşıyıcılarının iletimini sağlarlar. Polimer zincirleri arası iletim mekanizmasını ise atlama olayı (hopping) açıklamaktadır. Atlama olayına göre soliton, kendisine yakın bir diğer soliton ile etkileşime girerek elektronunu diğer zincire aktarmaktadır (Saçak, 2008).

2.1.2 Yük Transfer Kompleksleri

İlk metalik yük transfer kompleksi olan tetratiofulvalen (TTF) /tetrasiyanokinon dimetan (TCNQ)'ın keşfinden sonra birçok araştırmacı yük transfer komplekslerine yoğunlaşmıştır (Liu ve diğ., 2009). Yük transfer kompleksleri, organik ve polimerik yük transfer kompleksleri olarak iki gruba ayrılmaktadır. Sentezlenen ilk yük transfer kompleksi olan TTF/TCNQ, organik yük transfer kompleksi sınıfına girmektedir. TTF,

elektron veren taraf, TCNQ ise elektron alan taraf konumundadır. Bu iki bileşiğin bir araya gelmesiyle oluşan organik tuz, balık sırtı diye tabir edilen bir kristal yapısında dizilirler. Yapıdaki komşu moleküllerin orbitalleri çakışarak sürekli bir band oluşturur ve iletkenlik bu band üzerinden sağlanır (Dai, 2004).

Polimerik yük transfer komplekslerine örnek olarak poli[N-[3-(di-metilamino)propil] akrilamid] (PDMAA) ile 7,7,8,8-tetrasiyanoquinon dimetan (TCNQ) ikilisi verilebilir. Dimetil formamid (DMF) içerisinde TCNQ elektron alıcı moleköl, PDMAA polimerik donör ile çapraz bağlanmıştır. TCNQ, doplama işlemine tabi tutulduğunda jel şişerek renklenmiştir. Yapıdaki bu değişimler yük transfer kompleksinin oluştuğunu göstermektedir (Osada ve diğ., 2004).

2.1.3 İletken Madde Katkılı Polimerler

Polimerlerde elektriksel iletkenliği sağlamanın bir diğ. yolu polimerlere iletken katkı maddelerini ya da dolgu maddelerini ilave ederek polimer kompozit malzemeleri oluşturmaktır. İletken bileşenlere örnek olarak karbon siyahı, karbon elyafı, alüminyum parçacıkları ya da konjuge polimerler verilebilir. Hem polistiren, poli(vinil klorür), poli(metil metakrilat) gibi amorf polimerler hem de poli(etilen), poli(propilen) gibi kristal polimerler bu yöntemle elektriksel iletken hale getirilebilir. Sıcak baskılama, ekstrüzyon, *in situ* polimerizasyon gibi çok çeşitli yöntemlerle polimere iletken katkı maddesi ilave edilebilir (Dai, 2004).

Tang ve diğ. (2012), boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde kullanılmak üzere poli(akrilik asit)/jelatin (PAA/Gel) polimerini sentezlemişlerdir. Hazırladıkları polimeri anilin monomerini içeren klorür asit (HCl) çözeltisine daldırmışlardır. Anilin monomeri PAA/Gel polimerine absorplanmıştır. Daha sonra *in situ* polimerizasyon tekniği ile anilin monomeri jel içerisinde polimerleştirilerek poli(akrilik asit)/jelatin/polianilin (PAA/Gel/PANI) hibrit polimeri elde edilmiştir. Polimer örgüsüne konjuge iletken olan PANI ilave edilerek iletkenlik değeri arttırılmıştır (Tang ve diğ., 2012).

Bir diğ. çalışmada (Li ve diğ., 2009), boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilinde kullanılması amaçlanan polimer jel elektrolit, grafit tozu ilave edilerek hazırlanmıştır. Önce asetonitril (ACN) ve tetrahidrofuran (THF) organik çözücü karışımı içerisinde

sodyum iyodür (NaI)/iyot (I_2) redoks çifti çözülerek bir elektrolit çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan bu elektrolit çözeltisine grafit tozu farklı miktarlarda eklenerek çözeltide dağıtılmıştır. Son olarak poli(akrilonitril-co-stiren) polimeri, elektrolit çözeltisine ilave edilmiş ve karışım viskoz jel oluşumu gözlenene kadar ısıtılarak karıştırılmıştır. Grafit tozu, elektron ileten bir malzemedir. Beklenildiği gibi grafit miktarı arttıkça polimer jel elektrolit içerisinde elektron iletim kanalları artacak ve sistemin iletkenlik değeri yükselecektir. Yalnız BDGP’de I_3^-/I^- redoks çiftinin iyonik iletkenliği istenmektedir. Grafitin yüksek konsantrasyonlarda ilavesi elektronik iletkenliği arttırsa bile viskozite artışından dolayı iyonik iletkenliği olumsuz etkilemektedir (Li ve diğ., 2009).

2.1.4 İyonik İletken Polimerler

İyonik iletken polimerler genellikle polimer matrisi içerisinde çözünmüş tuzdan oluşan sistemler olarak tanımlanmaktadır (Agrawal ve diğ., 1994; Riess, 2000; Dai, 2004). Oda sıcaklığında elektriksel iletkenlikleri en az $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ mertebesinde. İletkenlik, çözünmüş tuz ile sağlanmaktadır. Polimer ise genelde tuzun çözünmüş halde kalması için gereken ağ yapısını sağlamaktadır (Agrawal ve diğ., 1994). Elektrokromik aletlerde, süperkapasitörlerde, termoelektrik jeneratörlerde ve ikincil lityum pillerinde çokça kullanılırlar (Dai, 2004). Özellikle elektrokromik aletlerde kullanılan iyonik iletken polimerlerin optik özelliklerinin iyi ve işlenebilirliklerinin kolay olması istenir (Agrawal ve diğ., 1994).

Önce polimer elektrolit ile jel elektrolit arasındaki farkı açıklamak gerekir. Her iki iletken polimerde iyonik taşınım polimer matrisi aracılığıyla sağlanmaktadır (De Freitas ve diğ., 2008; Zhao ve diğ., 2012, Riess, 2000). Ancak polimer elektrolitler, heteroatom içeren bir koordinasyon polimerinde tuzun çözülmesi ile hazırlanan katı kompleks yapılar olarak nitelendirilir. Katyonlar ile heteroatomlar arasındaki etkileşim Lewis asit-baz etkileşimidir (De Freitas ve diğ., 2008). İletkenlik mekanizması polimerin segmental hareketliliğine bağlıdır (Riess, 2000; De Freitas ve diğ., 2008) Bunun için polimerin amorf yapıda olması gerekir (Dai, 2004). Polimerin amorfluğu arttıkça polimerin segmental hareketleri artacak ve iyonlar kolaylıkla bir birimden diğerine atlayacaktır (De Freitas ve diğ., 2008; Riess, 2000). Katyonların bir birimden diğerine

atladığı ve anyonların bu yer değiştirmeyi takip ettiği düşünülmektedir (De Freitas ve diğ., 2008).

Polimer jel elektrolitler ise tuz-çözücü-polimer üçlüsünden oluşan hibrit sistemleridir (Sekhon ve diğ., 2003b). Polimerin tuz içeren organik çözücü içerisinde şişirilmesiyle elde edilmektedirler. Seçilen polimer, koordinasyon polimeri olmayabilir. Çoğunlukla inert polimerler kullanılmaktadır (De Freitas ve diğ., 2008). Yani bu sistemlerde polimer matrisi genellikle sadece sıvı elektroliti içerisinde hapseden bir yapı görevi görür (Riess, 2000; Sekhon, 2003b; Agrawal ve diğ., 1994). İyonik iletkenlik, organik çözücü içerisinde çözülmüş tuz iyonları ile sağlanmaktadır (Sekhon, 2003b).

Polimerler, hidrojen ve karbon atomlarının yanı sıra oksijen (poli(etilen oksit)'de olduğu gibi), azot, sülfür gibi ana polimer zincirinin bir parçası olan ve zincir boyunca hareket edemeyen atomları da içerirler. Örneğin; poli(etilen oksit) (PEO)'e lityum perklorat tuzu (LiClO_4) ilave edildiğinde oksijen atomu polimer içinde Li^+ ve ClO_4^- iyonlarını oluşturur. Bu iyonlar, polimerde farklı konsantrasyonlarda çözünebilirler. Polimer içerisinde çözünen tuzlar için konsantrasyon terimi daha farklı bir anlam içermektedir. Polimerde tekrar eden birim başına düşen tuz molekül sayısına konsantrasyon denir. Genellikle 10 birime 1 tuz molekülü düşmektedir. Şekil 2.4'de elektrolit olarak en çok kullanılan polimerler ve kimyasal yapıları gösterilmektedir (Riess, 2000).

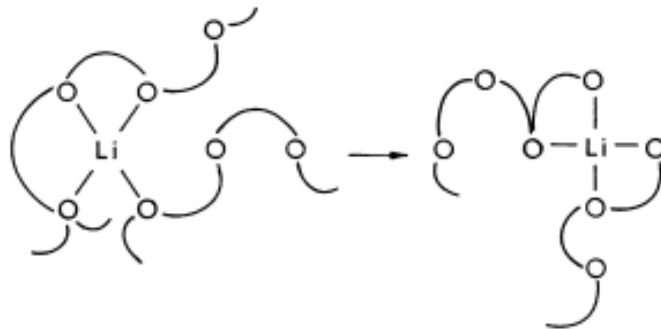
İletkenliğin, çözünebilir tuz ile sağlandığı, polimerin ise çözülmüş haldeki tuz için kararlı bir ağ yapısı oluşturduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla iletkenlik değerinin belirlenmesinde polimerin tuzu çözebilme kabiliyeti, çözünebilir tuz miktarı, polimerin ağ yapısı ve sıcaklık gibi birçok faktör etkili olmaktadır (Agrawal ve diğ., 1994). Tuzun yeterince çözünebilmesi için polimer amorf halde bulunmalıdır (Agrawal ve diğ., 1994; Dai, 2004). Oda sıcaklığında amorf polimer elde etmek için kısa zincirli, düşük molekül ağırlıklı polimerler kullanılabilir. Bununla birlikte kısa zincirli polimerlerin oda sıcaklığında mekanik dayanımlarının düşük olduğu bilinmektedir. Polimerin kristalizasyonunu engellemenin bir diğer yolu organik çözücü eklemektir. Böylece polimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) düşürülür. Bunların dışında kristalizasyon eğilimini

en aza indirmek için komonomerler veya yan gruplar eklenebilir, rastgele veya blok kopolimerler sentezlenebilir ya da polimer çapraz bağlanabilir (Agrawal ve diğ., 1994).

Polimer Elektrolit	Kimyasal Formülü	Kimyasal Yapısı
1. Poli(etilen oksit) (PEO), + Tuz	$(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$	$\left(\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \end{array} \right)_n$
2. Poli(etilen imin) (PEI), + Tuz	$(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N})_n$	$\left(\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{N}- \\ \quad \end{array} \right)_n$
3. Poli(propilen oksit) (PPO), + Tuz	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n$	$\left(\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \\ -\text{C}- \\ \end{array} \right)_n$

Şekil 2.4: Elektrolit olarak en çok kullanılan polimerler ve kimyasal yapıları (Riess, 2000).

Tuz ile sağlanan iyonlar oda sıcaklığında tamamen hareketlidirler. Anyona göre daha küçük olan katyon molekülü polimerin içerisine yerleşerek sarmal bir yapı oluşturur. Bu sarmal yapıda katyon ile etkileşime giren ve katyonun hareket kabiliyetini kısıtlayan birkaç komşu atom bulunur. Katyonlara göre daha büyük olan anyon molekülleri polimer sarmalının dışında kalırlar. Bu sebeple anyonların katyonlara göre daha çok hareketli olduğu düşünülmektedir (Riess, 2000). Şekil 2.5’de poli(etilen oksit) (PEO) polimerinde çözünmüş lityum (Li) iyonunun iyonik hareketliliği gösterilmiştir.



Şekil 2.5: PEO içerisinde çözünmüş lityum iyonunun iyonik hareketliliği (Stephan, 2006).

Polimer elektrolitlerde iletkenliğin, polimer zincirindeki koordinasyon merkezleri arasında göç eden iyonlar sayesinde olduğu düşünülmektedir (Dai, 2004; Riess, 2000; Stephan, 2006). Bunu sağlayabilecek polimerin;

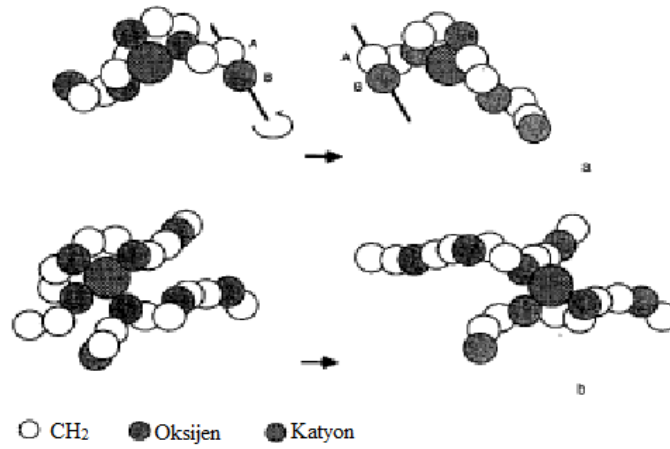
- a) Katyonlar ile koordine bağları oluşturmak için elektron verici atomlara ya da gruplara sahip olması,
- b) Polimer zincirinin segmental hareketlerinin kolaylaşması için bağ rotasyon enerji bariyerinin düşük olması,
- c) Katyonlar ile polimer içi çoklu bağlanma oluşturabilmek için koordinasyon merkezleri arasında uygun bir uzaklığa sahip olması gerekir (Dai, 2004).

Belirtilen parametreleri birçok polimer sağlamasına rağmen en çok poli(etilen oksit) ile çalışılmıştır (Dai, 2004). Poli(etilen oksit) (PEO)'de donör heteroatom (oksijen atomu) yoğunluğu yüksektir ve uzun lineer hidrokarbon zinciri vardır. Genellikle molekül ağırlığı 200-1500 arası olan PEO'ler kullanılmaktadır. Daha yüksek molekül ağırlıklı PEO'lerde oda sıcaklığında kristalizasyon görülmektedir. Daha düşük molekül ağırlıklı PEO'ler ise çözünmüş lityum tuzunu kafes içerisinde tutmaya yetmemekte ve iletkenlik değeri düşmektedir (Agrawal ve diğ., 1994).

Şekil 2.6'da poli(etilen oksit) (PEO)'deki çözünmüş katyonların yapı içerisinde nasıl iletildiği gösterilmektedir. Polimer içi harekette polimer zinciri AB çizgisi boyunca C-O bağı etrafında 180°C dönme hareketiyle katyonun yanıl yer değıştirmesini sağlamaktadır. Polimerler arası harekette ise katyon molekülü PEO zincirleri arasında birinden diğetine transfer edilmektedir (Dai, 2004).

Polielektrolit kavramı şimdiye kadar bahsedilen polimer elektrolitlerden farklı olarak, polimer ana zinciri üzerinde kovalent bağılı iyon içeren polimerleri tanımlamak için kullanılır. Kovalent bağılı iyon hareketsiz kalırken karşıtlı yüklü iyon hareket edebilir (Riess, 2000; Nogueira ve diğ., 2004). Hem polielektrolitlerde hem polimer elektrolitlerde iletkenlik mekanizması polimerin segmental hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Polimer örgüsü içerisinde düzensizlik ne kadar artarsa zincirlerin segmental hareketi de o kadar artacaktır. Bu yüzden bu tip iletken polimerlerde camslı geçiş sıcaklığı (T_g) oda sıcaklığının altına düşürölmeye çalışılır (Riess, 2000). Polimerin segmental hareketiyle iyonlar bir segmentten diğetine taşınmaktadır ve taşınan iyonlar yakındaki diğ bir segmente atlamaktadır (Riess, 2000; De Freitas ve

diğ., 2008). Sıcaklığın artışıyla segmental hareketlilik artacağından iyonik iletkenlik değeri de artar (Riess, 2000). Riess (2000), bu tip polimerlerdeki iyonik iletkenliğin, Denklem (2.1) ile verilen Arrhenius Denklemi (Wu ve diğ., 2007a)'nden çok Denklem (2.2) ile verilen Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) Denklemi (Wu ve diğ., 2007a)'ne uyduğunu belirtmiştir.



Şekil 2.6: PEO ile hazırlanan bir polimer elektrolitte iyon taşınımı. a) Polimer içi hareket b) Polimerler arası hareket (Dai,2004).

$$\sigma = A \exp(-E_a/RT) \quad (2.1)$$

σ : İyonik iletkenlik (S/cm)

A: Sabit bir sayı

E_a : Aktivasyon enerjisi (J/mol)

R: Molar gaz sabiti (J/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp[-E_a(T-T_o)] \quad (2.2)$$

σ =Spesifik iletkenlik

$A=T^{-1/2}$ ile orantılı ve yük taşıyıcılarının sayısına bağlı üstel bir faktör

E_a = İyon taşınımı için kritik serbest hacme bağlı enerji boyutu

T_0 = Camsı geçiş sıcaklığına yakın referans sıcaklığı

Polimer jel elektrolitlerde ise durum biraz daha fazrlıdır. İyonik iletkenlik çoğunlukla organik faz üzerinden gerçekleşmektedir (Lan ve diğ., 2007b; De Freitas ve diğ., 2008). Küçük moleküllu organik çözücüler ilavesi iyonların taşınımını kolaylaştırmaktadır (Riess, 2000). Eğer polimer matrisi, katyonu yeterince çözebilirse hem organik faz hem polimer iyonik iletkenliğe katkıda bulunabilmektedir (De Freitas ve diğ., 2008).

2.2 BOYA İLE DUYARLILAŞTIRILMIŞ GÜNEŞ PİLLERİ

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs), diğr adıyla Grätzel hücreleri, üretim maliyetlerinin düşük ve ışığın elektriğe dönüşüm veriminin yüksek olması nedeniyle son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir (Nogueria ve diğ., 2004; Wang, 2009). Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pili ilk kez 1991 yılında Grätzel ve O'Regan tarafından üretilmiştir ve ışığın elektriğe dönüşüm verimi %7.1-7.9 olarak bulunmuştur (O'Regan ve Grätzel, 1991).

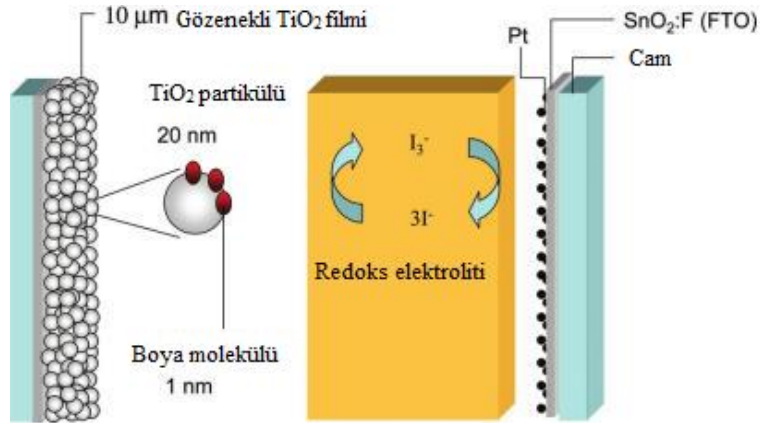
2.2.1 Boya ile Duyarlılaştırılmış Güneş Piliin Çalışma Mekanizması

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinin çalışma mekanizması fotosenteze benzemektedir. Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde, ışığı absorplayarak uyarılmış haldeki elektronları üretmek için boya kullanılır. TiO_2 , fotosentezdeki karbon dioksit gibi davranarak elektron alır. İyodür /triiodür (I^-/I_3^-) çifti ise su ve oksijenin gördüğü görevi yerine getirerek elektron verir ve oksidasyon ürünü olarak açığa çıkar (Narayan M.R., 2012).

Genellikle boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri, iki şeffaf iletken cam yüzeyi arasındaki sandviç yapıdan oluşur (Wu ve diğ., 2007a). Sistemin merkezinde mezo gözenekli oksit tabakası TiO_2 yer alır (Hagfeldt ve diğ., 2010; Li ve diğ., 2006). TiO_2 nanopartikülleri elektronik iletkenliği sağlamak için birbirine sinterlenmiştir. Nanopartikül boyutu 10-30 nm ve gözenekliliği %50-60 civarındadır. (Hagfeldt ve diğ., 2010). Kalınlığı genellikle 10 μm olan TiO_2 filminin (Hagfeldt ve diğ., 2010; Narayan, 2012) gözenekliliği sayesinde boya kemisorpsiyonu için gereken yüzey alanı, aynı boyutlardaki düz bir elektroda göre 1000 kat daha fazla olmaktadır (Narayan, 2012). Mezo gözenekli katman, cam veya plastikten olabilen alt katman üzerindeki saydam

iletken oksit tabakasının üzerine yerleştirilir (Hagfeldt ve diğ., 2010). Alt katman olarak genelde flor katkılı kalay oksit (SnO_2) iletken camı (FTO) kullanılır (Hagfeldt ve diğ., 2010; Wu ve diğ., 2008). TiO_2 filmi görünür ışığı absorplamak için boya ile duyarlı hale getirilir (Wu ve diğ., 2007a; Wu ve diğ., 2008). Redoks elektroliti çoğunlukla iyodür/triiyodür çiftini içeren organik çözücünden oluşur. Elektrolit, oksitlenmiş boyanın indirgenmesi için gereken ortamı sağlar. Katot platin ile kaplanır, elektronların toplanması ve redoks çiftinin rejenerasyon reaksiyonu katotta gerçekleşir (Wu ve diğ., 2008). Karşı elektrot olarak en çok platin kaplı iletken camın kullanılmasıyla birlikte karbon materyalleri ve iletken polimerler de geliştirilmiştir (Hagfeldt ve diğ., 2010).

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerindeki fotoelektrik kimyasal süreç (2.3) ile (2.7) denklemleri arasında gösterilmektedir. Burada S, boya molekülünü; S^* , elektronik olarak uyarılmış boya molekülünü temsil etmektedir. Anotta ve katotta meydana gelen basamaklar ayrıntılı olarak açıklanmıştır (Arjunan ve Senthil, 2013; Narayan M.R., 2012).



Şekil 2.7: Boya ile duyarlılaştırılmış TiO_2 güneş pilinin şematik gösterimi (Boschloo ve Hagfeldt, 2009).

Anotta;

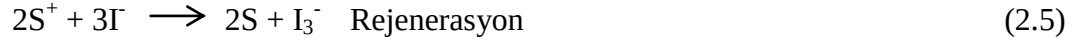
1. Boya molekülü (S), ışığı absorplayarak uyarılmış haline dönüşür.



2. Uyarılmış haldeki boya molekülü TiO_2 'nin iletkenlik bandına bir elektron iletir.



3. TiO_2 'in iletkenlik bandına e^- vererek oksitlenen boya molekülü, elektrolit çözeltisi içerisindeki donör molekül (genellikle iyodür) tarafından indirgenir ve kararlı haline geri döner.



Katotta;

4. Oluşan triiyodür katoda doğru sürüklenerek, taşıdığı yükü burada serbest bırakır ve I^- haline geri döner.



Hücresinin işleyiş döngüsü içerisinde hiçbir kimyasal madde üretilmemekte ya da tüketilmemektedir. Hücresinin toplam reaksiyonu şöyle yazılabilir:



Işığın elektriğe dönüşümü esnasında karanlık reaksiyonlar olarak nitelendirilen Denklem (2.8) ve (2.9)'da gösterilen reaksiyonlar oluşur. Ancak bu reaksiyonların hızları, Denklem (2.4) ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Böylece güneş pilinin fotovoltajik performansı üzerine olumsuz etkileri pek yoktur (Wu ve diğ., 2008).

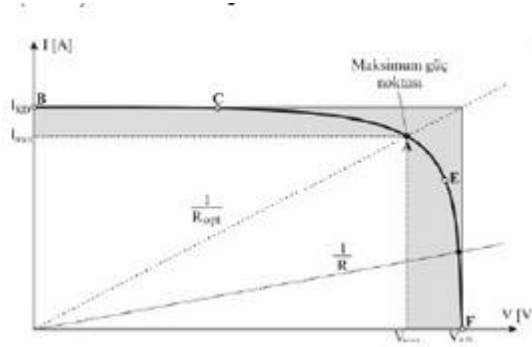


2.2.2 Boya ile Duyarlılaştırılmış Güneş Pillerinin Karakteristikleri

Güneş pili performansını ölçmek için akım- gerilim (I-V) eğrilerinden faydalanılır. Aşağıda I-V grafiklerini yorumlamada sıkça karşılaşılan terimler açıklamaları ile birlikte verilmiştir.

Bir güneş pili aydınlatıldığında pilin uç kısımlarında bir potansiyel fark oluşur ve pile değişken bir direnç bağlanırsa bu direncin çalışma noktası Şekil 2.8'de gösterilen I-V eğrisinin üzerinde bir noktada olacaktır (Onat ve Ersöz, 2009).

Hava Kütlesi Sabiti (Air Mass- AM) : Gökyüzü açık iken, güneşin tam tepede olduğu zaman dünya yüzeyine ulaşan ışıma en yüksek değerdedir ve ışınların atmosferde katettiği uzaklık en düşük seviyededir. Işınların yol aldığı uzaklık hava kütlesi (air mass-AM) olarak tanımlanmaktadır ve $AM=1/\cos\phi$ 'dır. Burada ϕ , güneşin yeryüzü ile yaptığı açıdır. Güneş pillerinin verim ölçümlerinde kullanılan standart değer AM 1.5 'dir yani $\phi=42^\circ$ 'dir (Hagfeldt ve diğ., 2010).



Şekil 2.8: Güneş hücresinin akım-gerilim (I-V) grafiği (Onat ve Ersöz, 2009).

Açık-Devre Gerilimi (Open-Circuit Voltage- Voc) : Devreden herhangi bir akım geçmezken elde edilen gerilim değeridir (Bekiroğlu ve Tuğal, 1998).

Kısa-Devre Akımı (Short-Circuit Current- Jsc) : Gerilimin sıfır olduğu anda ölçülen akım değeridir (Bekiroğlu ve Tuğal, 1998). Yani kısa devre konumundayken ölçülen maksimum foto-akım miktarıdır (Wright ve Uddin, 2012).

Maksimum Güç Noktası (Maximum Power Point- P_{mp}) : Bir güneş pilinde verimin en yüksek olduğu nokta Şekil 2.8'de gösterilen A noktasıdır. Bu noktaya maksimum güç noktası denir. Bu noktadaki kısa devre akımı J_{max} , açık devre gerilimi ise V_{max} 'dır (Onat ve Ersöz, 2009).

Dolum Faktörü (Fill Factor- FF) : Dolum faktörü, pilin bir güç kaynağı olarak kalitesini gösteren ölçüdür ve en az 0.7 değerinde olması istenir (Onat ve Ersöz, 2009).

$$FF = (V_{max} \times J_{max}) / (V_{OC} \times J_{sc}) \quad (2.10)$$

Bir güneş hücresi için ışığın elektriğe toplam dönüşüm verimi (η) Denklem (2.11) ile hesaplanır (Hagfeldt ve diğ., 2010; Wu ve diğ., 2007c; Narayan, 2012).

$$\eta = (J_{SC} \times V_{OC} \times FF) / P_{in} \quad (2.11)$$

J_{SC} = Kısa devre akım yoğunluğu (mA cm⁻²)

V_{OC} = Açık devre voltajı (V)

FF= Dolum faöktörü

P_{in} = Görünür ışık yoğunluğu

2.3 BOYA İLE DUYARLILAŞTIRILMIŞ GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANILAN ELEKTROLİTLER VE BOŞLUK AKTARIM MATERYALLERİ

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinin performansını etkileyen en önemli faktör kullanılan elektrolittir (Wang, 2009). Elektrolitler; sıvı, katı ve yarı-katı olmak üzere üç genel başlık altında incelenebilir (Wu ve diğ., 2008). Her üç tip elektrolit için de gerekli bazı özellikler mevcuttur.

- Boya molekülü, elektronlarını TiO₂'nin iletkenlik bandına transfer ettikten olabildiğince hızlı bir şekilde indirgenmelidir (Nogueira ve diğ., 2004; Longo ve De Paoli, 2003; Wu ve diğ., 2008). Bu sebeple elektrolit seçiminde boyanın redoks potansiyeli hesaba katılmalıdır (Nogueira ve diğ., 2004).
- Elektrolitin kimyasal, termal, optik, elektrokimyasal özellikleri ve kararlılığı iyi olmalıdır (Wu ve diğ., 2008). Oksit yüzeyinden boyanın çözünmesine ya da boyanın bozunmasına sebep olmamalıdır (Nogueira ve diğ., 2004; Wu ve diğ., 2008; Li ve diğ., 2006) .
- İletkenliğin yüksek olması için yük taşıyıcılarının hızlı difüzyonuna olanak sağlamalıdır (Nogueira ve diğ., 2004; Wu ve diğ., 2008)
- Spektrumun görünür bölgesinde geçirgen olmalıdır. Ya da boya molekülünün elektron enjeksiyonunu engellemeyecek şekilde ışığı absorplamalıdır (Li ve diğ.,

2006). I^-/I_3^- redoks çiftini içeren elektrolitlerde, I_3^- renkli olduğu için boyanın ışık absorpsiyonunu azaltmaktadır ve enjekte edilen elektronlarla reaksiyona girerek karanlık akımı arttırmaktadır. Bu yüzden I^-/I_3^- konsantrasyonu optimize edilmelidir (Wu ve diğ., 2008).

2.3.1 Sıvı Elektrolitler

Grätzel ve O'Regan 1991 yılında ilk kez boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilini hazırlamışlardır (Li ve diğ., 2006; Wu ve diğ., 2008; Wang, 2009; Hagfeldt ve diğ., 2010). Hacimce 8:2 oranında etilen karbonat:asetonitril organik çözücü karışımı içerisinde 0.5M tetrapropilamonyum iyodür ve 0.04M iyot ile hazırlanan güneş pilinin verimi %7.9 olarak bulunmuştur (Grätzel ve O'Regan, 1991). Bu çalışma bilim dünyasının ilgisini çekmiş ve bu alanda birçok farklı birleşimlerde güneş pilleri denenmiştir (Narayan, 2012; Wu ve diğ., 2008). Bu kadar yoğun ilgi çekmesinin sebebi maliyetinin düşük ve ışığın elektrige dönüşüm veriminin yüksek olmasıdır (Shi ve diğ., 2009).

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilinde kullanılan sıvı redoks elektroliti kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahip olmalıdır (Hagfeldt ve diğ., 2010; Wu ve diğ., 2008). Yük taşınımı esnasında gerçekleşebilecek sorunları en aza indirmek için viskozitesi düşük olmalı, redoks çiftini ve elektriksel katkı maddelerini iyi çözebilmelidir (Ahmad, 2009; Hagfeldt ve diğ., 2010). Fakat aynı zamanda adsorplanmış boyaya (Nogueira ve diğ., 2004) ya da elektrodun yarıiletken materyaline zarar vermemelidir (Hagfeldt ve diğ., 2010). Birçok organometalik boya hidrolize karşı duyarlı olduğundan su ve reaktif protik çözücüler elektrolit olarak pek tercih edilmemektedir. Son olarak ise redoks elektrolitinin buharlaşmaması ya da hücreden dışarı sızması için sıvı elektrolitin kullanılan yalıtım malzemesi ile uyumlu olması gerekir. Bu koşulların çoğunu sağlayan iki tip çözücü vardır: Polar organik çözücüler ve iyonik sıvılar (Hagfeldt ve diğ., 2010).

2.3.1.1 Polar Organik Çözücü ile Hazırlanan Elektrolitler

Sıvı elektrolitlerde temel bileşen organik çözücüdür. Çünkü organik çözücü, iyodür/triiyodür iyonlarının çözünmesi ve difüzyonu için gereken ortamı sağlamaktadır (Narayan, 2012). Organik çözücünün donör sayısı, dielektrik sabiti, viskozitesi gibi fiziksel özellikleri BDGP'nin performansını etkilemektedir (Wu ve diğ., 2008; Narayan,

2012). Tablo 2.1’de en çok kullanılan organik çözücüler ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı organik çözücülerin fiziksel özellikleri.

Organik Çözücü	Erime Noktası T_m (°C)	Kaynama Noktası T_b (°C)	Dielektrik Sabiti ϵ	Donor Sayısı DN	Viskozite (cP)
Gama-butirolakton	-44 ¹	204 ¹	42.0 ¹	18.0 ¹	1.70 ¹
Propilen karbonat	-49 ¹	242 ¹	65.0 ¹	15.1 ¹	2.50 ¹
N-metil pirolidon	-24.4 ¹	203 ¹	32.2 ¹	27.3 ¹	1.65 ¹
Etilen karbonat	36.4 ²	248 ²	89.78 ²	16.4 ⁴	-
Dimetil karbonat	2.4 ²	90 ²	3.12 ²	-	-
Dietil karbonat	-43 ²	126 ²	2.82 ²	-	-
Asetonitril	-44 ³	82 ³	36.6 ³	14.1 ¹	0.34 ³
3-Metoksipropionitril	-57 ³	165 ³	36 ³	14.6 ¹	1.1 ³
Etanol	-114 ³	78 ³	24 ³	-	1.07 ³

¹(Wu J ve diğ., 2007c), ²(Ileperuma, 2012), ³(Hagfeldt ve diğ., 2010), ⁴(Sekhon ve diğ., 2003a)

Karbonil (C=O), nitril (C≡N), sülfonil (S=O) ve eter bağı (-O-) gibi polar grup içeren çözücüler elektrolit çözeltileri için uygundur. Çünkü içerdikleri polar gruplar, Li tuzu gibi alkali metal tuzlarını iyi çözebilmektedir (Ahmad, 2009). Organik karbonatlar/karbonat karışımları başta olmak üzere polar çözücüler ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır (Hagfeldt ve diğ., 2010). Genellikle halkalı esterlerin viskoz ($\eta=1.7-2.0$ cP) ve yüksek polariteye ($\epsilon=40-90$) sahip; halkalı olmayan esterlerin ise akışkan ($\eta=0.4-0.7$ cP) ve düşük polariteye ($\epsilon=3-6$) sahip olduğu görülmüştür (Ahmad, 2009).

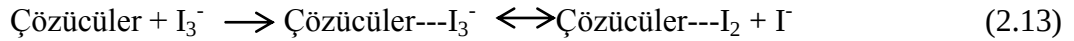
Sıvı elektrolitlerde yük taşınımı iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks reaksiyonu ile gerçekleşmektedir (Komiya ve diğ., 2004). Fukui ve diğ. (2006), BDGP’nde kullanılan organik çözücünün fotovoltaiik performans üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. Donör

sayısı yüksek çözücülerin açık devre gerilimini (V_{OC}) arttırırken, kısa devre akımını (J_{SC}) azalttığı belirtilmiştir. Donör sayısı yüksek çözücüler (dimetil sülfoksit (DMSO), dimetil formamid (DMF) vb.), TiO_2 yüzeyine adsorplanarak TiO_2 elektrodunun iletkenlik band seviyesini yukarı çekmektedirler. Bundan dolayı elektronların iletkenlik bandına transferi zorlaşmaktadır (Fukui ve diğ., 2006). Benzer şekilde Wu ve arkadaşları (2007c) yaptıkları çalışmada aynı sonuca varmışlardır. Organik çözücü olarak seçtikleri propilen karbonat (PC), gama-butirolakton (GBL) ve N-metil pirolidon (NMP) içerisinde, GBL organik çözücüsüne farklı oranlarda NMP ya da PC eklemişlerdir. Elde ettikleri GBL-NMP ya da GBL-PC çözücü karışımlarının donör sayısını Denklem (2.12)'ye göre hesaplamışlardır (Wu ve diğ., 2007c).

$$D_{\text{karışım}} = \left(\frac{x}{100} \right) D_{\text{ilave}} + \left(\frac{100-x}{100} \right) D_{\text{GBL}} \quad (2.12)$$

GBL-NMP ile hazırlanan güneş pilinde ışığın elektrığe dönüşüm verimi, GBL-PC ile hazırlanan güneş piline göre daha yüksek bulunmuştur. Tablo 2.1 incelendiğinde GBL-NMP karışımının donör sayısının GBL-PC'den büyük olacağı görülmektedir. Çalışmada donör sayısının artmasıyla açık devre gerilimi (V_{OC}) değerinin arttığı, kısa devre akım (J_{SC}) değerinin ise azaldığı sonucuna varılmıştır (Wu ve diğ., 2007c).

Donör sayısı yüksek çözücülerin açık devre gerilimini (V_{OC}) arttırmasının sebeplerinden biri iyot molekülünün bazik çözücülerdeki davranışdır (Wu ve diğ., 2008). Bazik çözücülerde iyot molekülü asidik, çözücü ise bazik özellik göstermektedir. Bu nedenle iyot molekülü bazik çözücü ile etkileşime girerek hızlıca I_3^- iyonuna dönüşmektedir. (Kebede ve Lindquist, 1999). Organik çözücü ve oluşan triiyodür arasında Denklem (2.13) ile gösterilen elektron alışverişi gerçekleşir (Wu ve diğ., 2008).



Bu reaksiyona göre çözücü karışımının donör sayısı arttıkça denge reaksiyonunun sağa kayacağı açıktır. Böylece serbest triiyodür derişimi düşecek, Denklem (2.8)'deki karanlık reaksiyon oluşumu azalacaktır. Sonuç olarak donör sayısının artışıyla Denklem (2.14)'de gösterildiği gibi V_{OC} değerini arttırmaktadır (Wu ve diğ., 2008).

$$V_{oc} = \left[\frac{kT}{e} \right] \ln \left\{ \frac{I_{inj}}{n_{cb} k_{et} [I_3^-]} \right\} \quad (2.14)$$

Burada; k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık, e elektronik yük, I_{inj} uyarılmış elektron enjeksiyonundan doğan yük akışı, n_{cb} TiO_2 yüzeyindeki elektron konsantrasyonu, k_{et} TiO_2 'deki I_3^- 'nin karanlık reaksiyon sabiti, $[I_3^-]$ sıvı elektrolitteki I_3^- konsantrasyonunu göstermektedir (Wu ve diğ., 2008).

Bazik çözeltilerin etkilerinden bir diğeri Nazeetuddin ve diğ. (1993)'nin yaptıkları çalışmada açıklanmıştır. Lewis asidik TiO_2 yüzeyi ile Lewis bazik çözücüler arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda, TiO_2 yüzeyindeki aktif bölgeler engellenmektedir (Nazeetuddin ve diğ., 1993; Wu ve diğ., 2008). Böylece Denklem (2.8)'de belirtildiği gibi karanlık reaksiyon oluşumu azalarak triiyodür indirgenme hız sabiti olan k_{et} değerini düşürmektedir ve Denklem (2.14)'de gösterildiği gibi V_{OC} değeri artmaktadır (Wu ve diğ., 2008).

Lewis bazik çözeltilerinin bunların dışında birde TiO_2 elektrodu üzerine etkisi mevcuttur. Çözücüye daldırılmış TiO_2 elektrodunun düz bant potansiyeli (V_{fb}), V_{OC} değerini etkileyen önemli bir parametredir ve TiO_2 elektrodunun temas ettiği çözücüye bağlı olarak değişmektedir. Donör sayısı yüksek çözücülerle temas eden TiO_2 elektrodunun V_{fb} değeri artmaktadır. Fermi seviyesinin sabitlendiği durumda bu iki parametre Denklem (2.15)'e göre hesaplanmaktadır (Wu ve diğ., 2007c):

$$V_{oc} = | V_{fb} - V_{red} | \quad (2.15)$$

Burada; V_{red} , redoks çiftinin standart indirgeme potansiyelidir ve sabit bir sayıdır. Donör sayısı yüksek çözücüler kullanıldığında V_{fb} değeri arttığından V_{OC} değeri de artmış olmaktadır (Wu ve diğ., 2007c).

BDGP'de organik çözücü kadar seçilen redoks çiftinin de önemi büyüktür (Narayan, 2012). Çünkü BDGP'lerde boyanın rejenerasyonu redoks çifti ile sağlanmaktadır (Nogueira ve diğ., 2004; Longo ve De Paoli, 2003). Şimdiye kadar iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks çiftinden başka redoks çiftlerinin de denenmesine rağmen ışığın elektriğe dönüşüm veriminde önemli bir artış elde edilememiştir (Wu ve diğ., 2008; Longo ve De

Paoli, 2003). I^-/I_3^- redoks çiftinin potansiyeli, oksitlenmiş birçok boyayı indirgemek için gerekli olan elektrokimyasal redoks potansiyeline denk gelmektedir. Bununla birlikte triiyodür çözeltileri renkli olduğu için görünür bölgede ışığı absorplamaktadırlar. Yüksek konsantrasyonlarda boyanın ışığı absorplamasına engel olduklarından I^-/I_3^- konsantrasyonunun optimize edilmesi gerekir (Longo ve De Paoli, 2003; Nogueria ve diğ., 2004). Bununla birlikte I^-/I_3^- redoks çifti birçok yalıtım malzemesinde korozyona sebep olmaktadır. Büyük ölçekli BDGP'lerin montajı ve yalıtımında sorun yaratmakta, pilin kullanım süresini kısaltmaktadır (Wu ve diğ., 2008). I^-/I_3^- redoks çifti Os(II) bipridil gibi güçlü indirgen ajanlar gerektiren boyaların rejenerasyonu için yeterli değildir. Bu yüzden farklı elektrokimyasal potansiyele sahip redoks çiftleri araştırılmıştır (Longo ve De Paoli, 2003; Nogueria ve diğ., 2004; Wu ve diğ., 2008;).

Oskam ve diğ. (2001), pseudohalojen olan SCN^-/SCN_2 ve $SeCN^-/SeCN_2$ redoks çiftlerini asetonitril (AC) içerisinde çözerek hazırladıkları BDGP'nin iletkenliğini ölçmüşlerdir. Her iki redoks çiftinde de, I^-/I_3^- redoks çiftine göre daha düşük bir verim alınmıştır. İncelemelerde, SCN^- ve $SeCN^-$ türlerinin boya moleküllerini daha uzun bir sürede rejenere ettikleri için verimin daha düşük çıktığını keşfetmişlerdir (Oskam ve diğ., 2001).

Bunların yanı sıra redoks çifti olarak Co(II) ve Co(III) (Sapp ve diğ., 2002) kompleksleri de araştırılmıştır. Boyayı uyarmak için gereken enerji düzeyi ile redoks çiftinin potansiyelinin uyuşmaması veya redoks çiftinin elektrolit içerisinde difüzyonunun yavaş olması gibi nedenlerle pilin verimi arttırılamamıştır (Wu ve diğ., 2008).

Sıvı elektrolitler ile hazırlanan güneş pillerinin verimi diğer elektrolit türlerine göre daha yüksek çıkmaktadır. Fakat sıvı elektrolitin sızması veya buharlaşması, boyanın çözünmesi veya bozunması, platin karşı elektrodunun korozyona uğraması gibi problemler tam olarak çözüme kavuşmamıştır. Bu gibi problemler sıvı elektrolitler ile hazırlanan BDGP'lerin uzun süre kullanılmasını engellemektedir. Sıvı elektrolitlere alternatif olarak polimer jel elektrolitler, organik boşluk aktarım materyalleri, inorganik p-tipi iletkenler, polimer elektrolitler geliştirilmiştir (Hagfeldt ve diğ., 2010; Wu ve diğ., 2007a).

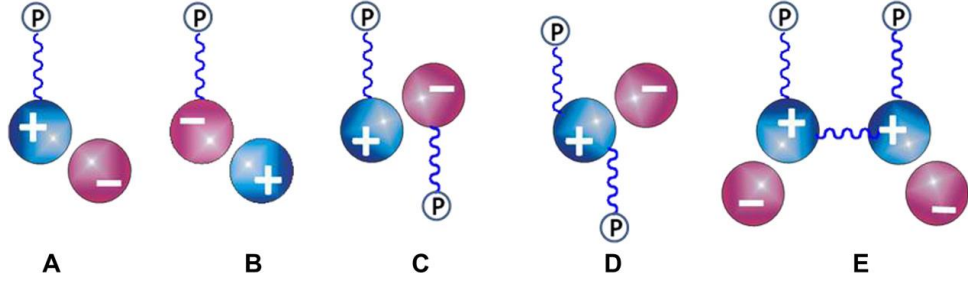
2.3.1.2 İyonik Sıvı Elektrolitler

“Yeşil çözücüler” olarak nitelendirilen iyonik sıvılar, kimya ve endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır (Pourjavadi ve diğ., 2012). İyonik sıvılar ya da eriyik tuzlar, oda sıcaklığında eriyik halde bulunan ve geniş bir sıcaklık aralığında sıvı halini koruyabilen tuzlardır (Ogihara ve diğ., 2004). Diğer bir deyişle iyonik tuzlar, 100°C’nin altında eriyebilen anyon ve katyonların bir araya gelmesinden oluşan sistemlerdir. Sıvı karakterde olmaları, karışıt yüklü iyonlarla zayıf etkileşim gösteren iyonik türlerinden, moleküller arası etkileşimlerin zayıf olmasından ve asimetric kimyasal yapılarından kaynaklanmaktadır (Yuan ve Antonietti, 2011). Kimyasal ve termal kararlılıkları iyi, buhar basınçları düşük ve iyonik iletkenlikleri yüksektir (Li ve diğ., 2006, Ogihara ve diğ., 2004, Pourjavadi ve diğ., 2012, Wu ve diğ., 2008, Yu ve diğ., 2007). Bunların yanı sıra yanıcı ya da uçucu olmama gibi üstün özelliklere sahiptirler (Ogihara ve diğ., 2004). Organik sentezlerde ve ekstraksiyon işlemlerinde çözücü olarak çokça kullanılmaktadırlar. Son yıllarda polimer alanında iyonik tuzların kullanımı yaygınlaşmıştır (Pourjavadi ve diğ., 2012)

İyonik sıvıları polimer matrisine dahil etmek için iki yöntem vardır. İlk yöntemde ya vinil monomerleri iyonik sıvı içerisinde polimerleştirilir ya da polimerler iyonik sıvı ile karıştırılır. İkinci yöntemde ise iyonik sıvı monomerleri polimerleştirilir. Genellikle polimerleştirilebilir vinil grupları, iyonik sıvının katyon ve/veya anyonlarına kovalent bağ ile bağlıdır (Pourjavadi ve diğ., 2012). Şekil 2.9’da polimerleştirilebilen iyonik sıvı monomerlerinin yapıları gösterilmiştir. P, polimerleştirilebilen yapıyı temsil etmektedir. Buna göre vinil grubu, iyonik sıvının katyonuna (A) ya da anyonuna (B) bağlı olabileceği gibi her ikisine de bağlı olabilir (C). Bunların dışında vinil gruplarının katyonlara farklı şekillerde bağlanabildiği yapılar literatürde belirtilmiştir (D ve E). (Yuan ve Antonietti, 2011). Uygun sıcaklıkta iyonik sıvı monomerleri polimerleştirilerek ya da çapraz bağlanarak iyonik jeller elde edilir (Pourjavadi ve diğ., 2012).

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde iyonik sıvılar hem iyot kaynağı hem de çözücü olarak kullanılmaktadır (Wang ve diğ., 2003; Kang ve diğ., 2004; Li ve diğ., 2006, Wu ve diğ., 2008). Saf iyonik sıvılardan oluşan elektrolitler hazırlanabileceği gibi iyonik sıvılara dayalı yarı-katı elektrolitler de hazırlanmaktadır (Hagfeldt ve diğ., 2010).

Yarı-katı hal elektrolit elde etmek için iyonik sıvılar polimer ile ya da jelleştiriciler ile karıştırılmaktadır (Wang ve diğ., 2003).



Şekil 2.9: Polimerleştirilebilir iyonik sıvı monomerlerinin yapıları (Yuan ve Antonietti, 2011). İyonik sıvılar, boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde ilk olarak 1996 yılında uçucu olmayan elektrolit çözeltisi amaçlı kullanılmıştır (Hagfeldt ve diğ., 2010). Oda sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta eriyen metil-heksil-imidazolyum iyodür (MHImI) ile hazırlanan güneş pili, kararlı bir yapı göstermiştir. Fakat güneş pilinin kısa devre akım değeri (J_{SC}), asetonitril ile hazırlanan güneş pilinin J_{SC} değerine göre 10 kat daha düşük çıkmıştır. MHImI'nin vizkozitesi asetonitrile göre çok daha yüksektir. Bu sebeple redoks türlerinin difüzyonunu yavaşlatmaktadır (Li ve diğ., 2006).

Yapılan bir çalışmada, 1-metil-3-propilimidazolyum iyodür (MPII) iyonik sıvısı, poli(vinilidenflorür-ko-hekzafloropropilen) (PVDF-HFP) polimeri ile karıştırılarak polimer jel elektrolit hazırlanmıştır. %5.3 toplam dönüşüm verim değerine sahip elektrolit hem iyonik sıvıların uçucu olmayan özelliğini hem de polimerlerin esneklik özelliğini barındırmaktadır. Bu çalışma esnek güneş hücreleri için çözücüsüz polimer jel elektrolit eldesinde önemli bir adım olmuştur (Wang ve diğ., 2002).

İyonik sıvıların düşük molekül ağırlıklı jelleştiriciler yardımıyla katılaştırıldığı daha önce belirtilmiştir. Wang ve diğ. (2003) ise jelleştirici yapısına yeni bir bakış açısı getirmişlerdir. İyonik sıvıyı ilk kez nanopartiküller aracılığıyla katılaştırmayı başarmışlardır. 1-metil-3-propilimidazolyum iyodür (MPII) iyonik sıvısına silika nanopartiküllerini ilave ederek hazırladıkları yarı-katı hal jel elektrolitte %7 toplam dönüşüm verimine ulaşmıştır. Ayrıca silika nanopartiküllerinin, TiO_2 filminin gözeneklerinden daha küçük boyutta olduğu ifade edilerek yarı-katı- hal elektrolitinin TiO_2 'nin gözenekli yapısına kolayca difüze olduğu belirtilmiştir (Wang ve diğ., 2003).

Polimer jel elektrolitlerin bir dezavantajı iyonik sıvılar yardımıyla giderilmeye çalışılmıştır. PJE’lerde hem anyonlar hem de katyonlar hareketli olduğundan boşaltım esnasında anyonlar ve katyonlar zıt yüklü elektrotlara göç ederek, elektroliti polarlaştırmakta ve öz direncini arttırmaktadır. Bu problemi çözmek için anyonların ya da katyonların sabit olduğu tek iyonlu iletkenler hazırlanmıştır. Yu ve diğ. (2007), 1-etil-3-(2-metakriloloksi etil) imidazolyum iyodür (EMEImI) monomerini polimerleştirmiştir. Elde edilen poliiyonik sıvı poli 1-etil 3-(2-metakriloloksi etil) imidazolyum iyodür (PEMEMImI)’de iyodür iyonu hareket edebilirken imidazolyum katyonu sabit kalmaktadır. PEMEMImI ve iyot (I_2) karışımında (etilen karbonat:propilen karbonat (EC:PC) çözöldükten sonra poliakrilonitril (PAN) ilavesi ile polimer jel elektrolit elde edilmiştir. İyonik iletkenlik değeri $1.26 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ olan kompleks yapılı PJE’nin iletkenlik değeri yüksek olarak nitelendirilmiş ve boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilleri için uygun olduğu belirtilmiştir (Yu ve diğ. (2007).

İyonik sıvılar ile hazırlanan güneş pillerinin fotovoltaiik performansları katı elektrolitlere göre üstün olmasına rağmen, organik çözücüler ile hazırlanan güneş pillerinde olduğu gibi iyonik sıvılar ile hazırlanan güneş pillerinde yalıtım ve sızıntı problemleri hala mevcuttur. Bu yüzden uzun süreli kullanımları pek mümkün değildir. Uzun süre kararlı bir yapı elde etmek için katı veya yarı-katı elektrolitler tercih edilmelidir (Wu ve diğ., 2008).

2.3.2 Katı Elektrolitler

2.3.2.1 Boşluk Aktarım Malzemeleri

Sıvı elektrolitlere alternatif olarak p-tipi yarı-iletkenler diğer adıyla boşluk aktarım malzemeleri (Hole Transporting Materials, HTM) kullanılabilir (Dai, 2004). P-tipi yarıiletkenlerin çalışma prensibi temelde sıvı ya da polimer elektrolitler ile aynıdır. Elektron, TiO_2 ’nin iletkenlik bandına gönderildikten sonra duyarlı hale gelen boya molekölü boşluk aktarım malzemesi tarafından kararlı haline geri döndürölmektedir. Yükseltgenen boşluk aktarım malzemesi ise karşı elektrotta indirgenmektedir. Polimer elektrolitler ile arasındaki temel fark elektrotlar arasındaki taşınım türüdür. Sıvı veya polimer elektrolitlerde taşınım iyonik iken; boşluk aktarım malzemelerinde taşınım genellikle elektronik şekilde olmaktadır. Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilindeki reaksiyonları Denklem 2.16-2.20’de verilmektedir (Nogueria ve diğ., 2004).



Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilinde iyi bir verim elde etmek için boşluk iletkenlerin sahip olması gereken özellikler şöyle sıralanmaktadır.

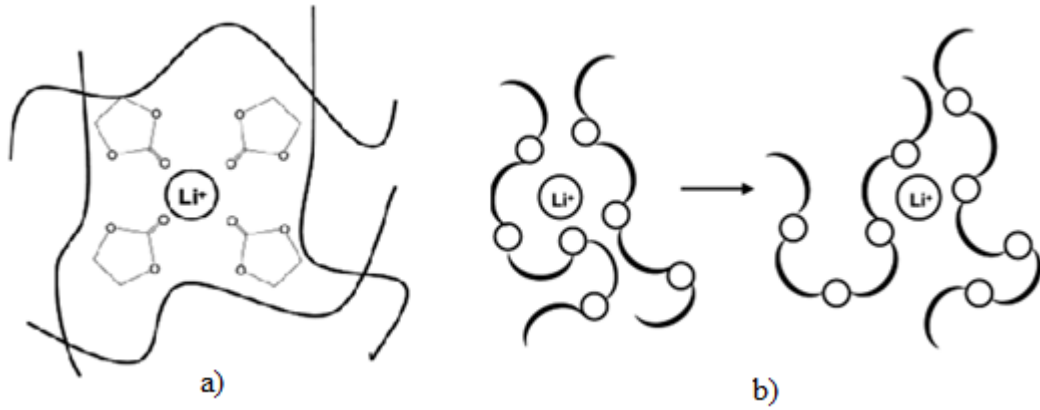
- ✓ P-tipi iletkenin valens bandının üst sınırı, boyanın temel hal enerjisinin üstünde olmalıdır. Bu durum uyarılmış boya molekülünden TiO_2 'nin iletkenlik bandına elektron transfer edilebilmesi ve TiO_2 'den boşluk aktarım materyalinin valens bandına boşluk transfer edilebilmesi için gereklidir (Li ve diğ., 2006; Nogueria ve diğ., 2004.)
- ✓ Boyanın absorpsiyon aralığındaki spektral bölgede transparan olmalıdır (Li ve diğ., 2006; Nogueria ve diğ., 2004).
- ✓ Boya tabakasının bozunmasına ya da çözünmesine sebep olmamalıdır (Li ve diğ., 2006; Nogueria ve diğ., 2004).
- ✓ Gözenekli nanokristalin tabakanın içerisine iyi nüfuz etmelidir (Li ve diğ., 2006; Nogueria ve diğ., 2004).
- ✓ Boşluk iletken kabiliyeti, yüklerin yeniden birleşmesini önleyecek kadar yüksek olmalıdır (Nogueria ve diğ., 2004).

Boşluk aktarım malzemelerinde genel problem boya molekülleri ve boşluk iletkeni arasındaki iletimin yeteri düzeyde olmamasıdır. Bu sebeple BDGP'de kullanılmak üzere polimer elektrolitler araştırılmaktadır (Nogueira ve diğ., 2004).

2.3.2.2 Katı Polimer Elektrolitler

Polimer elektrolitler, elektrokimyanın dışında polimer, organik kimya ve inorganik kimya dallarının tek bir çatı altında birleştiği bir bilim dalıdır (Ahmad, 2009). Polimer elektrolit, iyonik sıvılara benzer taşınım özelliklerine sahip bir membran veya bir ortam olarak tanımlanabilir (Ilerperuma O.A., 2013).

Polimer elektrolitleri plastikleştirilmiş elektrolitlerden ve polielektrolitlerden ayırmak gerekir. Plastikleştirilmiş elektrolitlerde, polimere düşük molekül ağırlıklı bir polietar (örn. polietilen glikol) ya da polar bir organik çözücü (örn. etilen karbonat, propilen karbonat) ilave edilir. Böylece polimerin camsı geçiş sıcaklığı düşürülerek segmental hareketliliği artırılır (Nogueira ve diğ., 2004). Plastikleştirilmiş polimer elektrolitler diğar adıyla polimer jel elektrolitler (PJE), ne sıvı ne katı ya da başka bir ifadeyle hem sıvı hem katıdırlar. Jeller, katıların kohesif özelliklerini ve sıvıların difüzyif özelliklerini barındırırlar (Stephan, 2006; Nogueira ve diğ., 2004). Organik çözücü, komşu polimer zincirleri arasına yerleşerek polimer-polimer zincir etkileşimini azaltır, sistemin serbest hacmini arttırarak kristalin fazın azalmasını sağlar. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi lityum katyonu organik çözücü molekülleri tarafından çevrilidir ve sistemin delikleri veya serbest hacmi sayesinde taşınır. Polielektrolitlerde ise anyon molekülü polimer ana zincirine kimyasal bir bağ ile bağlıdır, hareketli katyon molekülleri sayesinde iletkenlik sağlanır. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi lityum katyonları polimerde çözünmüştür ve matrisin serbest hacmindeki segmental hareketlilik sayesinde Lewis asit-baz etkileşimleri ile taşınır (Nogueira ve diğ., 2004).



Şekil 2.10: Polimer matrisinde iyonik taşınım. a) Jel polimer elektrolitlerde, b) Polimer elektrolitlerde (Nogueira ve diğ., 2004).

Katı polimer elektrolitler (Solid Polymer Electrolytes, SPEs), molekül ağırlığı yüksek bir polietar ağı (örn. poli(etilen) oksit, poli(propilen) oksit) içerisinde alkali tuzlarının (örn. sodyum tuzu, lityum tuzu) çözünmesi ile oluşan sistemlerdir (Nogueira ve diğ., 2004). Bir başka kaynağa göre ise katı polimer elektrolit, çevre koşullarında $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ mertebesinde bir iletkenliğe sahip olan poli(etilen oksit) PEO'ye dayalı sistemlerdir. Sistem, organik çözücü içermediğinden polimer yapısı bir katı çözücü gibi davranır (Stephan, 2006). Polimer matrisi, tuz için yeterli bir çözücü olmalı ve iyon çiftlerinin

oluşmasını en aza indirmelidir. Tuzun çözünürlüğü polimer zincirindeki elektron donör atomlarına bağlıdır. Donör atomları Lewis asit-baz etkileşimi ile katyonu koordine bağ ile bağlar. Bu etkileşim aynı zamanda tuzun kafes enerjisine ve ağ polimerinin yapısına bağlıdır (Nogueira ve diğ., 2004). İyonik iletkenliğin disosiyasyon enerjisi ile ilişkisi aşağıdaki denklemler yardımıyla açıklanmaktadır (Agarwala ve diğ., 2011). Buna göre elektrolitin iyonik iletkenliği Denklem (2.21)'e göre hesaplanmaktadır (Agarwala ve diğ., 2011).

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (2.21)$$

n : Yük taşıyıcılarının sayısı

q : Bir taşıyıcı başına düşen elektronların sayısı

μ : Taşıyıcıların hareketliliği

Taşıyıcıların sayısı (n) ile disosiyasyon enerjisi (U) arasındaki bağıntı aşağıdaki gibidir (Agarwala ve diğ., 2011).

$$n = n_0 \exp \left[\frac{-U}{2sk_B T} \right] \quad (2.22)$$

k_B : Boltzmann sabiti

T : Mutlak sıcaklık

Sonuç olarak metal tuzunun iyonik yarıçapı arttıkça disosiyasyon enerjisi azalır. Buna göre iyonik iletkenliğin, iyonik yarıçapı büyük metal tuzlarının kullanımıyla artacağı görülmektedir (Agarwala ve diğ., 2011).

Polimer elektrolitlerdeki iyonik hareketlilik, çoğunlukla amorf fazda gerçekleşmektedir (Nogueira ve diğ., 2004; Awadhia ve Agrawal, 2007). İyonik hareket polimer zincirlerinin segmental hareketlerinin bir sonucu olduğundan zincir hareketliliğinin artmasıyla iyonik iletkenlik artar (Nogueira ve diğ., 2004). Polimer elektrolitlerdeki kristalin faz ise iletkenliği düşük faz olarak tanımlanmaktadır (Awadhia ve Agrawal, 2007). İyonik iletkenlik polimer matrisindeki iyonik yük taşıyıcılarının sayısına da bağlıdır. Bununla birlikte belirli bir tuz konsantrasyonunun üzerinde polimer

zincirlerinin segmental hareketliliği azalır ve iyonik çapraz bağlanma meydana gelir (Nogueira ve diğ., 2004).

Tıpkı boşluk aktarım malzemelerinde olduğu gibi katı hal polimer elektrolitlerin esas sorunu iyonik iletimde yetersiz kalmasıdır. Organik çözücü içermediğinden iyonik iletkenlik değeri düşüktür (Nogueira ve diğ., 2004).

2.3.3 Yarı-Katı Hal Elektrolitler

Yarı-katı hal elektrolit, diğer adıyla polimer jel elektrolit (PJE), uygun bir polimer matrisine tuz çözeltisinin ilave edilmesiyle oluşturulmuş tuz-çözücü-polimer sistemidir (Sekhon ve diğ., 2000a). Aynı zamanda bu tuz-çözücü-polimer sistemi hibrit sistem olarak tanımlanmaktadır (Awadhia ve Agrawal, 2007; Sekhon ve diğ., 2003a). Polimer jel elektrolitleri tanımlamak için sıvı elektrolit içerisinde şişirilmiş polimer ağı ifadesi de kullanılmaktadır (Wu ve diğ., 2008; Sekhon, 2003b). Hagfeldt ve diğ. (2010) ise yarı-katı hal elektrolitler için organik çözücülere ya da iyonik sıvılara dayalı elektrolitlerin jelleştirilmesi, polimerleştirilmesi veya polimerik materyaller içerisinde dağıtılmasıyla sonucu elde edilen yapılar ifadesini kullanmıştır. Genel olarak önce tuz çözeltisi hazırlanır ve daha sonra polimere ilave edilerek kararlı bir jel yapısı oluşturulur (Nogueira, 2004; Sekhon, 2003b). Polimer jel elektrolitlerin çoğunda polimer miktarı düşüktür, genellikle %20'nin altındadır ve geri kalanı yani %80'i organik çözücüdür (Tang ve diğ., 2010; Wu ve diğ., 2007a; Aihara ve diğ., 2000). Bu sebeple katı polimer elektrolitlere nazaran iyonik iletkenlik değerleri çok yüksektir (Aihara ve diğ., 2000) hatta sıvı elektrolitler ile karşılaştırılabilecek düzeydedir (Sekhon ve diğ., 2003a). Katı hal polimer elektrolitlerin 40-60 °C arasındaki iyonik iletkenlikleri yaklaşık olarak 10^{-5} S cm⁻¹ mertebesinde iken, polimer jel elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerleri oda sıcaklığında 10^{-3} S cm⁻¹ mertebesinde (Sekhon ve diğ., 2000b). Polimer jel elektrolitler (PJE), eşsiz hibrit ağ yapısına sahip olduğundan hem katıların kohesif özelliklerine hem de sıvıların difüzyon taşınım özelliklerine sahiptirler (Nogueira, 2004; Wu ve diğ., 2008; Ieperuma, 2013). Üstün özellikleri sebebiyle boyalar ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde, lityum ikincil pillerde ve yakıt hücrelerinde çokça kullanılırlar (Wu ve diğ., 2008).

Polimer jel elektrolit (PJE)'lerde sıvı fazı katılaştırarak kararlı ağ yapısını oluşturan polimerlere/oligomerlere jelleştirici denir (Nogueira, 2004). Jeller, fiziksel veya kimyasal çapraz bağlanma yoluyla oluşturulabilir. Fiziksel çapraz bağlanma ile polimer zincirlerinin birbirine dolaştığı (entanglement) bir ağ yapısı; kimyasal çapraz bağlanma ile tersinmez bir ağ yapısı elde edilir (Nogueira,2004; Wu ve diğ., 2008). Yani çapraz bağlanmanın türüne göre sırasıyla termoplastik ve termoset jeller hazırlanabilir (Wu ve diğ., 2008). Organik çözücü miktarının yüksek olmasından dolayı polimer jel elektrolit (PJE)'lerin mekanik dayanımı düşüktür (De Freitas ve diğ., 2008). Çapraz bağlanmalar sayesinde jelin mekanik dayanımı artırılır (Nogueira, 2004).

Polimer jel elektrolitlerin katı polimer elektrolitlerden en büyük farkı iyonik iletkenliklerinin yüksek, mekanik dayanımlarının ise düşük olmasıdır (De Freitas ve diğ., 2008; Nogueira ve diğ., 2004). Polimer jel elektrolitlerin iletkenlik değerleri sıvı elektrolitlere yakın olup 10^{-2} - 10^{-3} S cm⁻¹ civarındadır (Singh ve diğ., 2013). Fiziksel veya kimyasal çapraz bağlanmalar sayesinde jelin mekanik dayanımı artırılabilir (Nogueira ve diğ., 2004). Katı polimer elektrolitlerde kullanılan molekül ağırlığı yüksek polimer matrisi hem alkali tuzunu çözen bir çözücü hem de elektrolite şekil veren bir matris olarak davranır (Ahmad, 2009). Polimer jel elektrolitlerde ise çözücü içerisinde şişen polimer, sadece boyutsal kararlılığı sağlar (Ahmad, 2009; Sekhon ve diğ., 2003a).

Yarı-katı hal boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde kullanılan polimer jel elektrolitlerin görevi yarıiletken yüzeyinde ışığın absorpsiyonu sonucu oluşan pozitif yükün karşı elektrotta indirgenmesine aracı olmaktır (Biancardo ve diğ., 2007). Polimer jel elektrolitler, boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilinde ilk kez Cao ve arkadaşları (1995) tarafından kullanılmıştır. Poliakrilonitril (PAN) ağ yapısında etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), asetonitril (ACN) ve sodyum iyodür (NaI) ile ilk polimer jel elektrolit hazırlanmıştır (Nogueira,2004; Wu ve diğ., 2008). Jel, 3 gün süren jelleşme işleminden sonra elde edilmiştir (Nogueira ve diğ., 2004). PJE'nin verimi, sıvı elektrolit ile hazırlanan güneş pilinin verimi ile karşılaştırılmış ve verimi daha düşük bulunmuştur. Bunun sebebi olarak polimer ağının TiO₂ filmi içerisine iyi nüfuz edememiş olması gösterilmiştir (Nogueira,2004; Wu ve diğ., 2008).

PJE’lerde polimer ile tuz-çözücü sistemi arasındaki etkileşim tam olarak bilinmemektedir (Sekhon, 2003b). Polimerin işlevi tuz içeren organik çözücüyü yapısında hapsetmektir (De Freitas ve diğ., 2008). Genellikle polimer, elektrolitin viskozitesini arttırıcı görevi görür (Sekhon, 2003b; Awadhia ve Agrawal, 2007; Sekhon, 2000a). Eğer polimerin katyonu çözme kabiliyeti yeterince yüksek ise iyonik iletkenliğe katkıda bulunabilir (De Freitas ve diğ., 2008).

İyonların çözünmesini ve dolayısıyla iyonik iletkenliğin artmasını sağlamak için polimer matrisine plastikleştirici ilavesi yapılmaktadır. Molekül ağırlığı düşük polietilen (Poli(etilen glikol) (PEG) vb.) ya da polar bir organik çözücü (propilen karbonat, etilen karbonat vb.) plastikleştirici olarak kullanılmaktadır (Saikia ve diğ., 2008; Nogueira ve diğ., 2004). İyonik iletkenliği arttırmak için polimer jel elektrolitlerde kullanılan organik çözücünün dielektrik sabiti (ϵ), viskozitesi (η) gibi fiziksel parametreleri önem kazanmaktadır (Sekhon ve Singh, 2002). Seçilen organik çözücünün ise yüksek dielektrik sabitine, düşük viskoziteye, yüksek kaynama noktasına ve düşük erime noktasına sahip olması istenir (Sekhon, 2003b).

Lewis asit-baz tanımına göre bir elektron çiftini verebilen madde Lewis bazı; bir elektron çiftini alabilen madde ise Lewis asididir (Chang, 2000). Buna göre donör sayısı yüksek organik çözücüler Lewis bazı olmaktadır (Wu ve diğ., 2007b; Wu ve diğ., 2007c). Wu ve diğ. (2007c), çözücünün donör sayısının polimer jel elektrolit (PJE)’in oluşmasında çok önemli bir etkiye sahip olduğunu açıklamışlardır. Buna göre asidik karakterli poli(akrilik asit)-poli(etilen glikol) polimeri (PAA-PEG), bazik karakterli organik çözücüler ile etkileşime girmektedir. Yapılan çalışmada donör sayısı 15’in altında olan organik çözücüler ile PAA-PEG polimeri etkileşime girmemiş ve PJE oluşumu gözlemlenememiştir. Lewis baz tanımına göre çözücülerin donör sayıları arttıkça Lewis bazikliği artmaktadır. Donör sayısı (DS) 15’in altında olan organik çözücülerin PAA-PEG polimeri için yeterince bazik özellikte olmadığı ifade edilmiştir (Wu ve diğ., 2007c).

Bir başka çalışmada boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde kullanılacak olan polimer jel elektrolitler için çözücü seçiminde donör sayısının mutlaka hesaba katılmasının gerektiğine değinilmiştir. Çalışmada Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis)

Spektroskopisi'nden faydalanarak farklı organik çözücülerdeki iyodür (I^-), iyot (I_2) ve iyodür/iyot (I^-/I_2) karışımlarının özellikleri incelenmiştir. Donör sayısı yüksek birçok Lewis bazik çözeltilisinde iyot molekülünün triiyodür iyonu (I_3^-) halinde bulunmayı tercih ettiği sonucuna varılmıştır. Dimetil formamid (DMF) ve propilen karbonatta (PC) ise triiyodür iyonu (I_3^-)'nun kararlı bir yapı göstermediği gözlemlenmiştir (Kebede ve Lindquist, 1999). Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde boyanın rejenerasyonu redoks çifti ile sağlanır. Güneş pilinin uzun ömürlü olması için redoks çiftlerinin varlığı çok önemlidir (Nogueira ve diğ., 2004; Longo ve De Paoli, 2003).

PJE'de kullanılan tuz, iletkenlikte rol alan serbest/hareketli iyonları sağlamaktadır. Çözücü ise tuzun çözünmesine yardım etmenin yanı sıra iletkenlik için gereken ortamı oluşturmaktadır (Sekhon, 2003b). Polimer matrisi ve organik çözücünün etkisiyle elektrolite ilave edilen alkali iyodür/iyot redoks çifti iyodür/triyyodür (I^-/I_3^-) iyonlarını oluşturmaktadır (Wu ve diğ., 2007a). Ölçülen iyonik iletkenlik, elektrolitteki hem katyonların hem anyonların bir sonucu olmasına rağmen boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde I^- ve I_3^- anyonlarının taşınımı önemlidir. Pildeki anyonik türler sayesinde sağlanan iletkenlik pilin performansını belirlemektedir (Lee ve diğ., 2010). Çoğunlukla seçilen tuzun yarıçapı büyük bir anyona ve düşük çözünme enerjisine sahip olması istenir. Bu koşulları sağlayan tuzlar daha kolay çözölmektedir (Sekhon, 2003b). Dielektrik sabiti (ϵ), organik çözücülerin polaritesinin bir ölçüsüdür. Organik çözücünün dielektrik sabiti ne kadar yüksek ise tuzu çözebilme kabiliyeti de o kadar yüksektir. PJE'de tuzun yeterince çözünebilmesi için yüksek ϵ değerlerine sahip organik çözücüler kullanılmaktadır (Sekhon ve Singh, 2002). Shi ve diğ. (2009), yaptıkları çalışmada organik çözücü olarak etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) ikilisini seçmişlerdir. EC'nin erime noktası 37 °C olduğundan tek başına PJE'de kullanılamamaktadır. Farklı oranlarda hazırladıkları EC:PC organik çözücü karışımlarında EC miktarının artmasıyla iyonik iletkenliğin arttığını belirtmişlerdir (Shi ve diğ., 2009). Tablo 2.1'de göröldüğü üzere EC'nin $\epsilon=89.78$ iken PC'nin $\epsilon=65.0$ 'dır. Ağırlıkça 8:2 EC:PC karışımında en yüksek iletkenlik değerine ulaşılmıştır (Shi ve diğ., 2009).

Shi ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan bir çalışmada ise poli(etilen glikol) (PEG) varlığının iyonik iletkenlik üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Poli(metil akrilat)/poli(etilen glikol) (PMA/PEG) esaslı hazırlanan polimer jel elektrolitte organik

çözücü olarak etilen karbonat (EC): propilen karbonat (PC) çözücü çifti ve 0.6M lityum iyodür (LiI) ile 0.06M I₂ redoks çifti kullanılmıştır. PEG olmadan sentezlenen saf PMA jel elektrolitinin iletkenliği 1.9 mS cm⁻¹ iken PEG ile sentezlenen PMA/PEG polimer jel elektrolitinin iletkenlik değeri 2.1 mS cm⁻¹'e yükselmiştir. Ti←O bağları ile TiO₂ yüzeyine adsorplanabilen PEG, TiO₂'den I₃⁻'e doğru geri elektron transferini baskılayabilmektedir. Dolayısıyla TiO₂ filmindeki iletkenlik band elektronlarının yarı-Fermi seviyesi ve V_{OC} değeri artmaktadır (Shi ve diğ., 2009).

Yapılan bir başka çalışmada ise farklı molekül ağırlığındaki poli(etilen glikol) (PEG)'lerin sıvı elektrolit tutma kapasitesi ve iyonik iletkenlik üzerine olan etkisi incelenmiştir. Molekül ağırlığı 400, 1000, 6000 ve 20.000 olan PEG'ler kullanılarak poli(akrilik asit)/poli(etilen glikol) polimeri sentezlenmiş ve bu yapı hibrit olarak nitelendirilmiştir. Hazırlanan hibritler, 0.5M sodyum iyodür (NaI), 0.05M iyot (I₂), 0.4M piridin (PY) içeren hacimce 7:3'lük γ -butirolakton:1-metil-2-pirolidon (GBL:NMP) çözücü karışımı içerisinde bekletilmiştir. Sonuç olarak farklı molekül ağırlığında PEG içeren hibritler, birbirinden farklı sıvı elektrolit tutma kapasitesi göstermişler ve dolayısıyla farklı iyonik iletkenlik değerlerine ulaşmışlardır. En yüksek verimi PEG 20.000 ile hazırlanan hibrit vermiştir. Sıvı elektrolit tutma kapasitesi 6.9 g g⁻¹ ve iyonik iletkenliği 5.35 mS cm⁻¹ olan polimer jel elektrolitin 100mW cm⁻², AM 1.5 ışması altında verimi %5.25 bulunmuştur. Sonuç olarak molekül ağırlığının artmasıyla gözenekli yapının arttığı ve buna bağlı olarak da sıvı elektrolit tutma kapasitesi ve iyonik iletkenlik değerlerinin yükseldiği sonucuna varılmıştır (Lan ve diğ., 2007a).

2.3.3.1 İyonik İletkenlik-Sıcaklık İlişkisi

Polimer jel elektrolitlerde sıcaklığın artışı ile birlikte iletkenliğin arttığı bilinmektedir (Wang, 2009; Lan ve diğ., 2006; Saikia ve diğ., 2008; Li ve diğ., 2007). Polimer jel elektrolitlerin iyonik iletkenlik-sıcaklık ilişkisini belirlemek için Arrhenius Denklemi veya Vogel-Tamman-Fulcher Denklemi (VTF)'den yararlanılır. 1/T ile ln σ arasında çizilen grafik doğrusal ise 2.23 Denklemi ile verilen Arrhenius Denklemi kullanılır (Wu ve diğ., 2007a; Lan ve diğ., 2006; Shi ve diğ., 2009).

$$\sigma = A \exp(-E_a/RT) \quad (2.23)$$

σ : İyonik iletkenlik (S/cm)

A: Sabit bir sayı

E_a : Aktivasyon enerjisi (J/mol)

R: Molar gaz sabiti (J/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

İyonik iletkenlik, sıcaklığın artmasıyla birlikte doğrusal olarak artıyorsa; iyonik taşınım, moleküller arası iyonların atlaması ile gerçekleşiyor demektir. Bu durumda iletkenlik, iyonların termal atlama frekansına bağlıdır (Wu ve diğ., 2007a; Li ve diğ., 2007). Lan ve diğ. (2006) ise bu durumu polimer matrisinin amorf yapısı ile açıklamışlardır. Buna göre amorf özellikteki polimer jel elektrolitler büyük miktarda serbest hacim içermektedirler. Serbest hacim modeline göre sıcaklığın artmasıyla sistemin serbest hacmi artmaktadır. Böylece iyonlar daha fazla hareket kabiliyetine ulaşmaktadırlar. İyonların hareketliliğinin artması iyonik iletkenliği arttırmaktadır (Lan ve diğ., 2006).

$1/T$ ile $\log \sigma$ arasında çizilen grafik polinoma benzer bir eğri ise iletkenlik, (2.24) Denklemi ile verilen Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) Denklemi ile açıklanır. Bu iletkenlik mekanizmasında iyonların taşınımı çözücü moleküllerinin hareketliliği sayesinde gerçekleşmektedir ve iletkenlik çözücünün serbest hacmine bağlı olarak değişmektedir (Wu ve diğ., 2007a).

$$\sigma(T) = AT^{-1/2} \exp[-E_a(T-T_0)] \quad (2.24)$$

σ =Spesifik iletkenlik

$A=T^{-1/2}$ ile orantılı ve yük taşıyıcılarının sayısına bağlı üstel bir faktör

E_a = İyon taşınımı için kritik serbest hacme bağlı enerji boyutu

T_0 = Camsı geçiş sıcaklığına yakın referans sıcaklığı

Bu iletkenlik mekanizmasında iyonların çözünmesinin tamamen gerçekleştiği belirtilebilir. Sıcaklığın artması iletkenlik değerini Arrhenius Denklemi'nde olduğu gibi çok fazla yükseltmemektedir (Awadhia ve Agrawal, 2007).

Yaptığımız araştırmalara göre literatürde ya Arrhenius Denklemi'ne (Shi ve diğ., 2009; Li ve diğ., 2007; Saikia ve diğ., 2008) ya da VTF Denklemi'ne (Awadhia ve Agrawal, 2007) uyan polimer jel elektrolitler bulunmaktadır. Wu ve diğ. (2007a)'nin yürüttükleri çalışmada hazırlanan polimer jel elektrolit kritik bir sıcaklığa (T_c) kadar Arrhenius Denklemi'ne uygun bir davranış göstermiştir. T_c değerinin üzerinde ise VTF Denklemi'ne uyan bir iletkenliğe sahip olduğu ifade edilmiştir. T_c değerinin altında hazırlanan polimer jel elektrolit jel fazındadır ve çözücü moleküllerinin hareketliliği polimer zincirleri tarafından kısıtlanmaktadır. Bu sıcaklıklarda iyonik iletkenlik moleküller arası iyonların atlaması yardımıyla sağlanmaktadır. T_c değerinin üstündeki sıcaklıklarda ise polimer jel elektrolitin sıvı olduğu belirtilmiştir. İyodür/triiyodür (I/I_3^-) iyonlarının tamamen çözünmüş halde olduğu ve iyonik iletkenliğin sistemin serbest hacmine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir (Wu ve diğ., 2007a).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KİMYASAL MADDELER

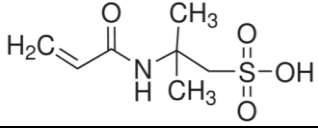
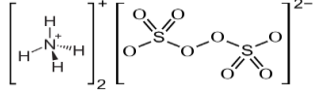
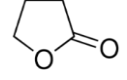
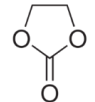
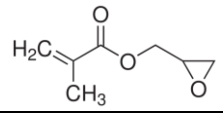
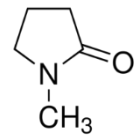
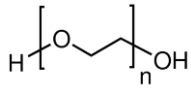
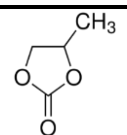
Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasalların özellikleri ve sağlandıkları firmaların isimleri/ülkeleri Tablo 3.1’de verilmektedir. Kullanılan kimyasalların tümü herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri.

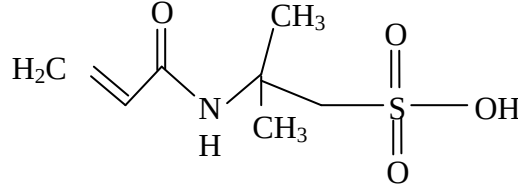
Kimyasal Madde	Firma, Şehir/Ülke	Genel Özellikleri
2-Akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit	Merck, Hohenbrunn/Almanya	%99 saflıkta Molekül ağırlığı: 207,25 g/mol
Amonyum persülfat	Merck, Darmstadt/Almanya	Ekstra saflıkta Molekül ağırlığı: 228.19 g/mol
γ -Butirolakton	Aldrich, Steinheim/Almanya	%99 saflıkta Molekül ağırlığı: 86.09 g/mol
Etilen karbonat	Sigma-Aldrich, Steinheim-Almanya	%99 saflıkta Molekül ağırlığı: 88.06 g/mol
Glisidil Metakrilat	Aldrich, Steinheim-Almanya	%97 saflıkta Molekül ağırlığı: 142.15 g/mol
İyot	Riedel-de Haën, Seelze-Almanya	%99.8 saflıkta Molekül ağırlığı: 253.81 g/mol
Lityum iyodür	Merck, Hohenbrunn/Almanya	Sentez saflığında Molekül ağırlığı: 133.84 g/mol
1-Metil-2-pirolidon	Merck, Hohenbrunn-Almanya	%98-99 saflıkta Molekül ağırlığı: 99.13 g/mol
Polietilen glikol 600	Merck, Hohenbrunn/Almanya	Sentez saflığında Ortalama molekül ağırlığı: 600g/mol
Potasyum iyodür	Merck, Darmstadt/Almanya	Sentez saflığında Molekül ağırlığı: 166 g/mol
Propilen karbonat	Sigma-Aldrich, Stinheim-Almanya	%99.7 saflıkta Molekül ağırlığı: 102.09 g/mol
Sodyum iyodür	Sigma-Aldrich, Stinheim-Almanya	%99.5 saflıkta Molekül ağırlığı: 149.89 g/mol

Tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasal maddelerin yapıları Tablo 3.2’de gösterilmektedir.

Tablo 3.2: Kullanılan kimyasal maddeler ve kimyasal yapıları.

Kimyasal maddeler	Kimyasal Yapıları
2-Akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS)	
Amonyum persülfat (APS)	
γ -Butirolakton (GBL)	
Etilen karbonat (EC)	
Glisidil Metakrilat (GMA)	
İyot	I ₂
Lityum iyodür	LiI
1-metil-2-pirolidon (NMP)	
Polietilen glikol (PEG)	
Potasyum iyodür	KI
Propilen karbonat (PC)	
Sodyum iyodür	NaI

3.1.1 2-Akrilamido-2-metil-1-propan Sülfonik Asit (AMPS) Monomerinin Özellikleri



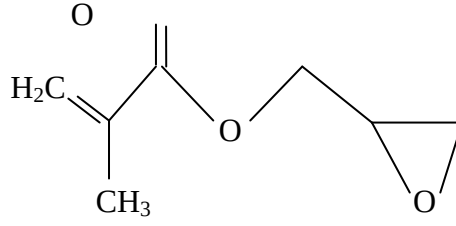
Şekil 3.1: 2-Akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit monomerinin kimyasal yapısı.

Tez çalışması kapsamında kullanılan 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) monomeri, %99 saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir. Kapalı formülü $C_7H_{13}NO_4S$ olan katı haldeki monomerin erime noktası $190^{\circ}C$ 'dir.

2-Akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS), sülfonik asit grubu içeren bir monomerdir (Kabiri ve diğ., 2011). Reaktivitesi yüksek (Kabiri ve diğ., 2010) güçlü bir organik asittir (Kabiri ve diğ., 2011). 2-Akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS), sülfonik asit grubu içeren akrilik bir monomer olmakla birlikte iyonlaşma potansiyeli oldukça yüksektir (Kabiri ve diğ., 2011). Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) ise polaritesi yüksek bir makromoleküldür ve polar çözücülerde yüksek bir çözünme potansiyeline sahiptir. Polimer-çözücü etkileşimlerinde sülfonik asit grubu etkili olmaktadır. Polielektrolit zincirler arasında oluşan sülfonat-sülfonat iyonik itme kuvvetleri jelin şişmesini, ağ yapının genişlemesini sağlamaktadır (Kabiri ve diğ., 2010). Ayrıca AMPS yapısında amid grubu içermektedir. Amid ve sülfonat grupları, polariteyi arttırarak alkali tuzlarının çözünmesine yardımcı olmakta ve böylece sistemin iyonik iletkenliğine katkıda bulunmaktadır (Cui ve diğ., 2012).

Gerçekleştirilen bir çalışmada (Cui ve diğ., 2012), poli(metil metakrilat-co-2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit lityum) (PMMA-co-PAMPSLi) kopolimerini içeren lif şeklinde polimer elektrolit membranları hazırlanmıştır. Çalışmada AMPSLi oranının artmasıyla liflerin boyutsal kararlılığının arttığı ifade edilmiştir. Ayrıca liflerdeki gözeneklilik artmış, dolayısıyla sıvı elektrolit tutma değeri yükselmiş ve iyonik iletkenlik artmıştır. Hazırlanan örneklerin oda sıcaklığında en yüksek iyonik iletkenlik değeri $4.12 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Cui ve diğ., 2012).

3.1.2 Glisidil Metakrilat (GMA) Monomerinin Özellikleri



Şekil 3.2: Glisidil metakrilat monomerinin kimyasal yapısı.

Tez çalışması kapsamında kullanılan glisidil metakrilat (GMA) monomeri, %97 saflıkta olup Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kapalı formülü $C_7H_{10}O_3$ olan sıvı haldeki monomerin kaynama noktası $189\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki yoğunluğu 1.042 g/mL 'dir.

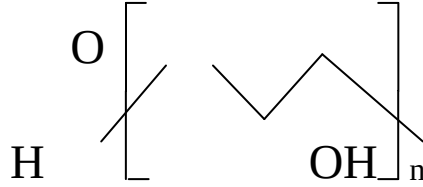
Poli(glisidil metakrilat) (PGMA)'ın yapısındaki epoksi grubu kolaylıkla $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ ve $-\text{NH}_2$ gibi fonksiyonel gruplarla reaksiyona girerek kopolimerler oluşturabilir (Chen ve diğ., 2011; Tyagi ve diğ., 2009). PGMA'nın kimyasal yapısı incelendiğinde polimer jel elektrolitlerde çokça kullanılan poli(metil metakrilat) (PMMA)'a benzerliği ile dikkat çekmektedir. Polimer zincirindeki polar fonksiyonel gruplar alkali tuzlarını ve plastikleştirici olarak kullanılan organik çözücülerini etkilemektedir. Karbonil, eter ve epoksi gruplarına ait oksijen atomları, alkali iyonları ile etkileşime girmekte, alkali iyodür tuzlarının çözünmesini sağlamaktadır (Imperiyka ve diğ., 2013). Poli(glisidil metakrilat)'ın (PGMA), fosforik asit ile doplandığında epoksi halkasının açılmasıyla yüksek proton iletkenlik özelliği gösterdiği bilinmektedir (Aslan ve diğ., 2009).

Luo ve arkadaşları (2011b), poli(glisidil metakrilat-poli(etilen glikol) metil eter metakrilat (PGMA-PEGMA) ile hazırladıkları polimer jel elektrolitte, kopolimerdeki GMA oranının artışıyla mekanik dayanım özelliklerinin iyileştiğini vurgulamışlardır. Luo ve arkadaşları (2011a), bir başka çalışmalarında polimer jel elektrolitlerde iyonik iletkenlik kadar mekanik dayanımın da önemli olduğunu ifade etmişlerdir. Poli(akrilonitril-glisidil metakrilat) P(AN-GMA) polimerinde epoksi halkasının açılmasıyla çapraz bağlı, mekanik dayanımı iyi, oda sıcaklığında iyonik iletkenliği $8.23 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ olan polimer jel elektrolitler elde edilmiştir (Luo ve diğ., 2011a).

Bir başka çalışmada ester grubu içeren poli(metil akrilat)'ın (PMA) poli(etilen glikol) (PEG) ile faz ayrımı oluşturmada homojen bir yapı oluşturduğu belirtilmiştir. Benzer

şekilde GMA monomeri ester grubu içerdiğinde PEG ile homojen bir yapı oluşturacağı beklenmiştir.

3.1.3 Poli(etilen glikol) (PEG)'ün Özellikleri



Şekil 3.3: Poli(etilen glikol)'ün kimyasal yapısı.

Tez çalışması kapsamında kullanılan poli(etilen glikol), sentez saflığında olup Merck firmasından temin edilmiştir. Kapalı formülü $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ olan PEG'ün erime sıcaklık aralığı $17\text{-}22^\circ\text{C}$, 20°C 'deki yoğunluğu 1.13 g/cm^3 'dür.

Poli(etilen glikol) (PEG), polimer jel elektrolit hazırlanmasında en çok kullanılan polimerlerden biridir (Shi ve diğ., 2009). PEG, fotokimyasal olarak kararlı doğrusal bir polimerdir (Wu ve diğ., 2007d) ve amfifilik özelliktedir (Lan ve diğ., 2007a). Bu sebeple PEG, hidrofilik polimerler ile kullanıldığında, hidrofilik polimerin organik çözücü içeren sıvı elektroliti yapısına hapsedmesine yardımcı olur (Wu ve diğ., 2007d). Poli(etilen glikol) (PEG) zinciri üzerindeki eter oksijen gruplarının polaritesi oldukça yüksektir ve bu oksijen grupları alkali metal iyodür tuzlarının katyonu ile kolayca etkileşime girmektedir (Shen ve diğ., 2008; Nogueira ve diğ., 2004). Düşük molekül ağırlıklı PEG'ün kristalizasyon derecesi oldukça düşük ve dielektrik sabiti yüksektir. Alkali metal tuzları ile karıştırıldığında mükemmel bir elektrolit malzemesi oluşturur (Li ve diğ., 2007).

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde çokça tercih edilen PEG, boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilindeki TiO_2 ile etkileşime girerek $\text{Ti} \leftarrow \text{O}$ bağlarını oluşturmakta ve elektron kaybını önlemeye yardımcı olmaktadır. Ayrıca PEG, ester grubu içeren polimerler ile faz ayrımı olmayan homojen bir yapı oluşturmaktadır (Shi ve diğ., 2009).

3.2 CİHAZLAR

Tez kapsamında kullanılan cihazlar ve bunların özellikleri Tablo 3.3’de verilmektedir.

Tablo 3.3: Kullanılan cihazlar ve özellikleri.

Cihaz	Model ve Özellik
Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	Perkin Elmer Precisely Spectrum One
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	DSC-60 SHIMADZU
Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	DTG-60 Simultaneous DTA-TGA Apparatus SHIMADZU
X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)	Rigaku D/Max-2200/PC
İyonik İletkenlik Ölçer	JENCO 3173 Masa Tipi
UV Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)	SHIMADZU UV-2450
Taramalı Elektron Mikroskopu(SEM)	FEI Quanta FEG 450
Hassas Terazı	Radwag AS 220/C/2 (0.1mg hassasiyet)
Vakum Etüvü	NÜVE EV018
Su Banyosu	BÜCHI Heating Bath B-490
Deiyonize Su Cihazı	MILLIPORE Direct-Q 3UV with Pump
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	WiseStir MSH-20D
Vorteks Tüp Karıştırıcı	WiseMix VM-10

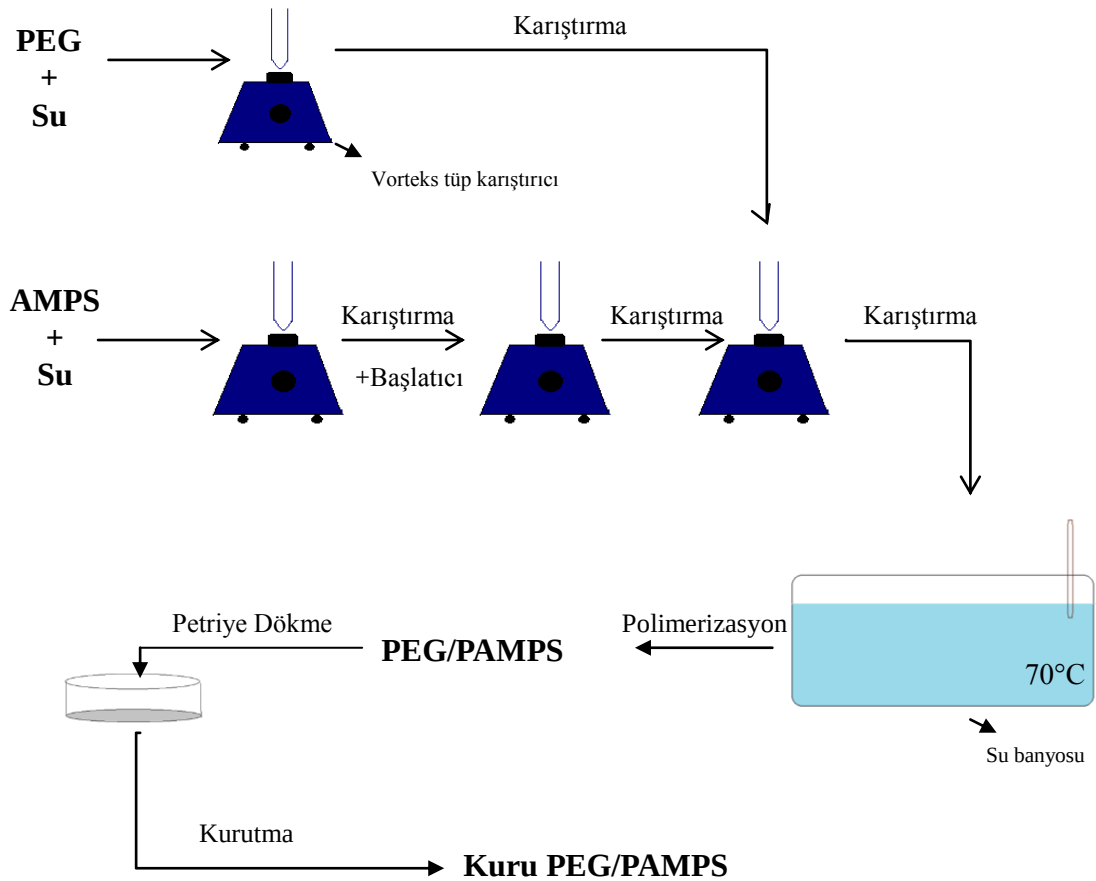
3.3 DENEYSEL YÖNTEMLER

3.3.1 PEG/PAMPS Jellerinin ve PEG/PAMPS Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Hazırlanması

3.3.1.1 PEG/PAMPS Jellerinin Hazırlanması

PEG/PAMPS jellerinin sentezi 1.3 cm çapında ve 15 cm uzunluğundaki deney tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon ortamı olarak deiyonize su kullanılmıştır. AMPS monomer konsantrasyonu 1 ve 1.5M olan jellerde AMPS/PEG mol oranı 5 olarak alınmıştır. PEG üzerine belirli bir miktarda deiyonize su eklenerek belirli bir süre

vorteks tüp karıştırıcısında karıştırılmıştır. Hesaplanan miktardaki AMPS  zerine belirli bir miktarda deiyonize su eklenerek tamamen       nceye kadar azot atmosferinde karıştırılmıştır. AMPS'nin molce %1'i olacak şekilde başlatıcı (APS) eklenerek, başlatıcı tamamen       nceye kadar azot atmosferinde karıştırmaya devam edilmiştir. Tamamen       nden sonra AMPS + su + APS karışımına, PEG + su karışımı ilave edilmiş ve belirli bir süre daha azot atmosferinde karıştırılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu sıcaklık kontrollü su banyosunda 70 C'de ve 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen jeller, petri kaplarına dökülerek 70 C'deki vakum etüvünde 24 saat süre ile kurutulmuştur.



Şekil 3.4: PEG/PAMPS polimerinin sentez prosesi.

PEG/PAMPS polimer jellerinin yanı sıra sadece AMPS monomeri içeren PAMPS polimerleri aynı şartlarda hazırlanmıştır. Deiyonize su içerisinde 1 ve 1.5M AMPS konsantrasyonunda AMPS'ye göre %1 mol başlatıcı       m şt r. PEG/PAMPS

polimerinde olduğu gibi polimerizasyon işlemi 70 °C’de ve 24 saat süre ile gerçekleştirilmiş ve örnekler vakum etüvünde 24 saat süre ile kurutulmuştur.

Tablo 3.4: PEG/PAMPS jellerinin besleme bileşimi.

Jel Kodu	Molce	APS
PEG/PAMPS(xM)	PEG/PAMPS Oranı	(mol %)
PEG/PAMPS(1M)	5	1
PEG/PAMPS(1.5M)	5	1

x: Beslemedeki AMPS monomer konsantrasyonu

PEG: Ortalama molekül ağırlığı 600 olan poli(etilen glikol) polimeri

3.3.1.2 Sıvı Elektrolitlerin Hazırlanması

Sıvı elektrolitlerin hazırlanmasında 1-metil-2-pirolidon (NMP) ile γ -butirolakton (GBL) organik çözücüleri seçilmiş ve saf NMP içeren ya da hacimce NMP:GBL oranı 9:1, 7:3, 5:5, 3:7, 1:9 olan organik çözücü karışımları hazırlanmıştır. Alkali metal iyodür tuzları olarak lityum iyodür (LiI), sodyum iyodür (NaI) ve potasyum iyodür (KI) kullanılmıştır. Redoks çifti oluşturmak için karışıma iyot (I_2) eklenmiştir. Bütün sıvı elektrolit çözeltilerinde iyodür tuzu/iyot mol oranı 10/1 olarak sabit tutulmuştur.

3.3.1.3 PEG/PAMPS Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Hazırlanması

Vakum etüvünde kurutularak sabit tartıma gelen kuru PEG/PAMPS jellerinin üzerine hazırlanan sıvı elektrolit çözeltilerinden gerekli miktarda eklenmiştir. Örnekler oda sıcaklığında bekletilerek akamaz ve homojen polimer jel elektrolitler elde edilmiştir. Hazırlanan polimer jel elektrolitlerin (PJE) kodlaması aşağıda belirtildiği şekilde yapılmıştır. Bu kodlama ile tez çalışması içerisinde hacimce 7:3 NMP:GBL organik çözücüsü ve sodyum iyodür (NaI) tuzu/iyot (I_2) ile hazırlanan PJE’ler kastedilmektedir. Bütün örneklerde NaI/ I_2 mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.

PEG/PAMPS(xM)-y için; x: AMPS monomer konsantrasyonu

y: Sodyum iyodür tuzunun konsantrasyonu

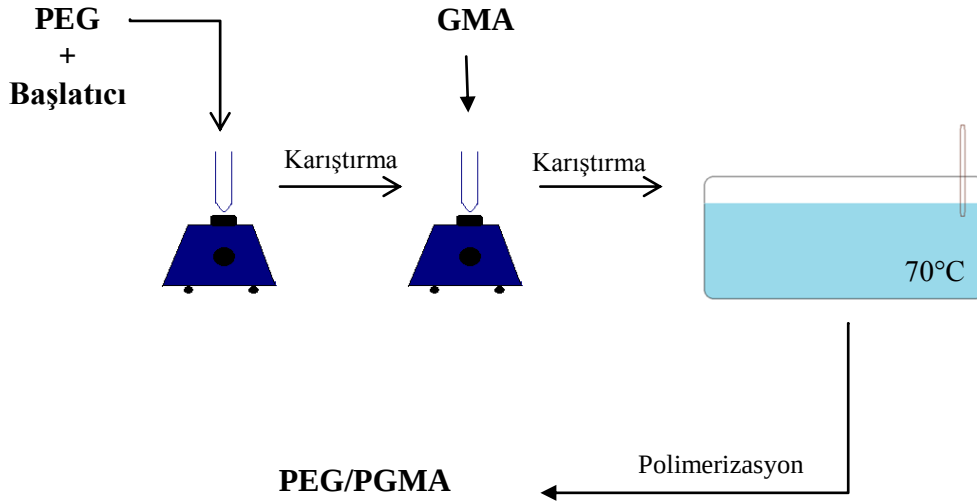
Örn; PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 kodu AMPS konsantrasyonu 1.5M olan PEG/PAMPS jeli ve hacimce 7:3 NMP:GBL organik çözücü karışımı içerisinde 0.4M NaI ve 0.04M I_2 ile

hazırlanan polimer jel elektrolit ifade edilmektedir. Farklı bir tuz ya da farklı bir NMP:GBL oranı söz konusu ise parantez içinde tuzun adı ya da NMP:GBL oranı belirtilmiştir.

3.3.2 PEG/PGMA Jelinin Sentezi ve PEG/PGMA Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Hazırlanması

3.3.2.1 PEG/PGMA Jelinin Sentezi

PEG/PGMA jelinin sentezi 1.3 cm çapında ve 15 cm uzunluğundaki deney tüplerinde gerçekleştirilmiştir. Jellerde ağırlıkça PEG/GMA oranı 70/30 olarak alınmıştır. Buna göre hesaplanan miktardaki PEG'ün üzerine GMA'nın ağırlıkça %1'i olacak şekilde başlatıcı (APS) eklenerek başlatıcı tamamen çözününceye kadar azot atmosferinde karıştırılmıştır. Başlatıcı tamamen çözündükten sonra PEG + APS karışımına, GMA ilave edilmiş ve belirli bir süre daha azot atmosferinde karıştırılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonu sıcaklık kontrollü su banyosunda 70°C'de ve 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5: PEG/PGMA polimerinin sentez prosesi.

Tablo 3.5: PEG/PGMA jellerinin besleme bileşimi.

Jel Kodu	Ağırlıkça % GMA Miktarı	Ağırlıkça % PEG Miktarı	APS (ağırlık %)
PEG/PGMA	30	70	1

PEG: Ortalama molekül ağırlığı 600 olan poli(etilen glikol) polimeri.

3.3.2.2 Sıvı Elektrolitlerin Hazırlanması

Sıvı elektrolitlerin hazırlanmasında etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) organik çözücülerini seçilmiş ve hacimce EC:PC oranı 8:2 olarak alınmıştır. Alkali metal iyodür tuzları olarak lityum iyodür (LiI), sodyum iyodür (NaI) ve potasyum iyodür (KI) kullanılmış ve tuz konsantrasyonu 0.5M olarak alınmıştır. Redoks çifti oluşturmak için karışıma iyot (I_2) eklenmiştir. Tüm sıvı elektrolit çözeltilerinde iyodür tuzu/iyot mol oranı 10/1 olarak sabit tutulmuştur.

3.3.2.3 PEG/PGMA Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Hazırlanması

PEG/PGMA jellerinin üzerine hazırlanan sıvı elektrolit çözeltilerinden ağırlıkça %10 polimer - %90 sıvı elektrolit ve %20 polimer - %80 sıvı elektrolit olacak şekilde eklenmiştir. Örnekler oda sıcaklığında bekletilerek homojen ve akışkan polimer jel elektrolitler elde edilmiştir. Hazırlanan polimer jel elektrolitlerin (PJE) kodlaması aşağıda belirtildiği şekilde yapılmıştır. Bu kodlama ile tez çalışması içerisinde hacimce 8:2 EC:PC organik çözücüsü ve 0.5M alkali iyodür tuzu ile hazırlanan PJE'ler kastedilmektedir. Bütün örneklerde alkali iyodür/iyot mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.

PEG/PGMA-xy için; x: Polimer jel elektrolitteki ağırlıkça polimer miktarı
y: Seçilen alkali iyodür tuzunun katyonu

Örn; PEG/PGMA-10Na kodu ağırlıkça %30 GMA - %70 PEG içeren PEG/PGMA jeli ile %10 polimer - %90 sıvı elektrolit olacak şekilde hazırlanan polimer jel elektrolit ifade edilmektedir. Sıvı elektrolit bileşimi ise hacimce 8:2 EC:PC organik çözücü karışımı ile 0.5M NaI ve 0.05M I_2 redoks çiftinden oluşmaktadır.

3.3.3 Sıvı Elektrolit Tutma Değerlerinin (Q_e) Belirlenmesi

Hazırlanan PEG/PAMPS esaslı polimer jel elektrolitlerin sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e), gravimetrik yöntemle Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Wu ve diğ., 2007b).

$$Q_e = (W - W_o) / W_o \quad (3.1)$$

W: Polimer jel elektrolitin toplam ağırlığı (g)

W_o : Kuru jel ağırlığı (g)

3.3.4 İyonik İletkenlik Değerlerinin Sıcaklıkla Değişiminin İncelenmesi

Polimer jel elektrolitlerin iletkenlik değerleri JENCO marka 3173 model iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak 20-70°C arasında ölçülmüştür.

3.3.5 İletkenlik-Sıcaklık İlişkisinin Belirlenmesi

Sıcaklık-iletkenlik ilişkisini belirlemek için polimer jel elektrolitlerin ölçülen iletkenlik değerleri kullanılarak $\ln \sigma - 1/T$ grafiği çizilmiş ve grafiğin doğrusallığı incelenmiştir. Grafiğin regresyon katsayısı hesaplanarak Arrhenius Denklemi (2.23) ya da Vogel-Tamman Fulcher Denklemi'ne (2.24) uygunluğu incelenmiştir.



Şekil 3.6: Polimer jel elektrolitlerin iletkenlik değerlerinin sıcaklık değişimi ile incelenmesi.

3.4 ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.3.2.1 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi Analizi (FTIR)

PEG'ün, AMPS monomerinin, PEG/PAMPS(1M) ile PEG/PAMPS(1.5M) kuru jellerinin, PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ile

PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin, GMA monomerinin, PEG/PGMA jelinin, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20Na ile PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin, GBL, NMP, EC ve PC organik çözücülerinin yapısal analizleri FTIR ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde IR bölgesi ışınlarını absorplamayan KBr kullanılmıştır. Ağırlıkça %1 oranında analiz edilecek örnek ile %99 oranında KBr karıştırılarak 200 bar basınç altında tablet oluşturulmuştur. Tabletler, Perkin Elmer Precisely Spectrum One markalı FTIR spektrum cihazında analiz edilmiştir.

3.3.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analizi (DSC)

PEG'ün, PAMPS(1M) ile PAMPS(1.5M) homopolimerlerinin, PEG/PAMPS(1M) ile PEG/PAMPS(1.5M) kuru jellerinin, PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin, PEG/PGMA jelinin, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20Na ile PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin termal analizleri DSC-60 SHIMADZU marka diferansiyel taramalı kalorimetre cihazında gerçekleştirilmiştir. Analizler 20mL/dk'lık azot atmosferi altında, 10°C/min ısıtma hızında ve alüminyum krozeler kullanılarak yapılmıştır. PEG/PAMPS esaslı PJE'ler -40°C ile 250°C arasında, PEG/PGMA esaslı PJE'ler -40°C ile 150°C arasında analiz edilmiştir.

3.3.2.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

PEG'ün, PAMPS homopolimerlerinin, PEG/PAMPS(1M) ile PEG/PAMPS(1.5M) kuru jellerinin, PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin, PEG/PGMA jelinin, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20Na ile PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin termal analizleri DTG-60 Simultaneous DTA-TGA Apparatus SHIMADZU marka termal gravimetrik analiz cihazında yapılmıştır. Ölçümler 20mL/dk azot atmosferi altında, 30°C ile 400°C arasında ve 10°C/dk ısıtma hızı altında alınmıştır. Analizlerde alüminyum kroze kullanılmıştır.

3.3.2.4 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4(Li) polimer jel elektrolitleri belli ağırlıkta tartılıp petri kaplarına dökülmüştür. Vakum etüvü altında 24 saat kurutularak polimer jel elektrolit filmleri elde edilmiştir. Örneklerin X-Işını Kırınımı Analizi Rigaku D/Max-2200/PC markalı XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.2.5 İyonik İletkenlik Ölçümü

Hazırlanan polimer jel elektrolitlerin iletkenlik değerleri JENCO 3173 marka masa tipi iletkenlik cihazında ölçülmüştür. Her ölçümden önce cihaz 0.1M'lık KCl çözeltisi ile kalibre edilmiştir.

3.3.2.6 Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi (SEM)

PEG/PAMPS(1M), PEG/PAMPS(1.5M) kuru jellerinin ve PEG/PGMA jelinin morfolojik yapısı FEI Quanta FEG 450 marka taramalı elektron mikroskobu ile aydınlatılmıştır.

3.3.2.7 UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi

PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 örneği petri kabına dökülüp vakum altında kurutularak polimer jel elektrolit filmi haline getirilmiştir. Film örneği SHIMADZU marka UV-2450 model UV-Visible Spektrofotometresi'nde 188-1100 nm dalga boyu aralığında analiz edilmiştir.

4. BULGULAR

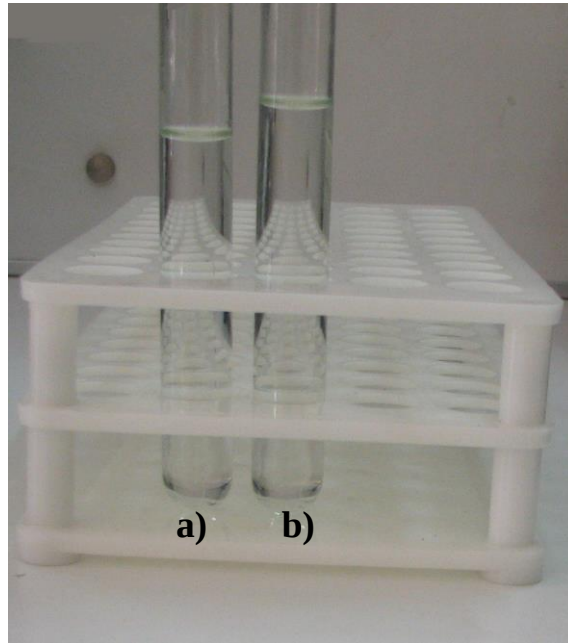
Malzeme ve yöntem bölümünde anlatılan deneysel çalışmaların sonuçları ve yorumları bu bölümde sunulmuştur.

4.1 PEG/PAMPS ESASLI POLİMER JEL ELEKTROLİTLER

4.1.1 PEG/PAMPS Jellerinin ve PEG/PAMPS Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerinin Fotoğrafları

4.1.1.1 PEG/PAMPS Jellerinin Fotoğrafı

Şekil 4.1’de PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) jellerinin sentez sonrası görüntüleri verilmektedir. Elde edilen jeller saydam görünüme sahiptirler.

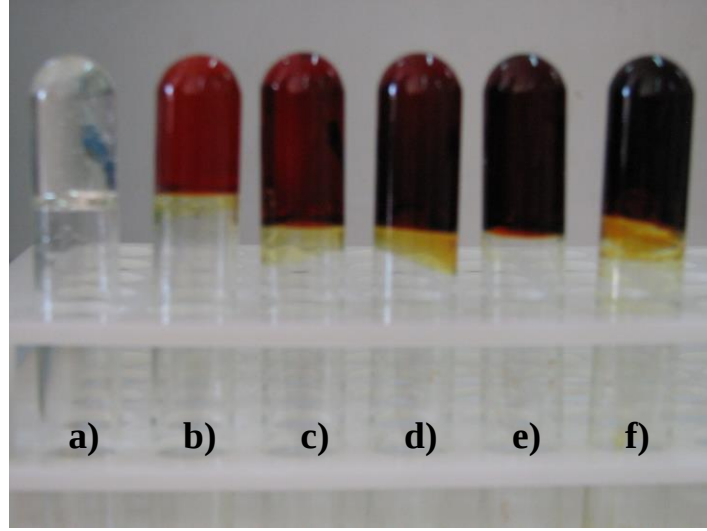


Şekil 4.1: a) PEG/PAMPS(1M), b) PEG/PAMPS(1.5M) jellerinin sentez sonrası görüntüleri.

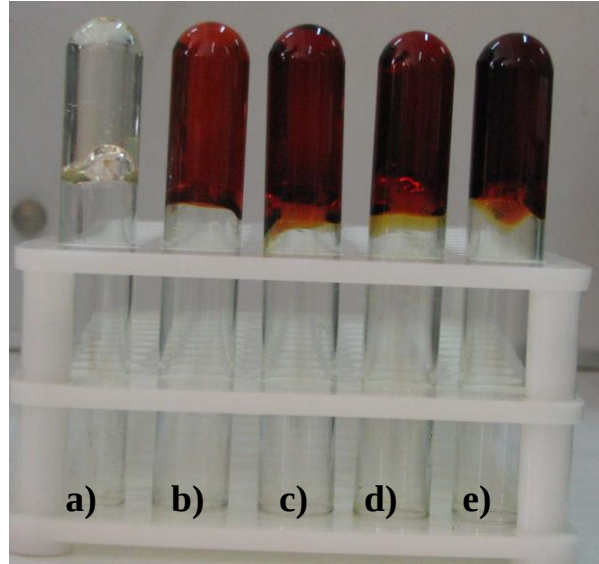
4.1.2 PEG/PAMPS Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Fotoğrafları

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de sırasıyla PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitlerin fotoğrafları görülmektedir. Polimer jel elektrolitler, hacimce 7:3 oranında 1-metil-2-pirolidon:γ-butirolakton (NMP:GBL) organik çözücü karışımı ve farklı konsantrasyonlarda sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti kullanılarak

hazırlanmıştır. Örneklerde NaI/I_2 mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Ayrıca Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de redoks çifti içermeyen organik çözücü karışımı ile hazırlanan polimer jel örneklerine yer verilmektedir.



Şekil 4.2: a) PEG/PAMPS(1M)-0, b) PEG/PAMPS(1M)-0.1, c) PEG/PAMPS(1M)-0.2, d) PEG/PAMPS(1M)-0.3, e) PEG/PAMPS(1M)-0.4, f) PEG/PAMPS(1M)-0.5 polimer jel elektrolitlerinin görüntüleri.



Şekil 4.3: a) PEG/PAMPS(1.5M)-0, b) PEG/PAMPS(1.5M)-0.1, c) PEG/PAMPS(1.5M)-0.2, d) PEG/PAMPS(1.5M)-0.3, e) PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin görüntüleri.

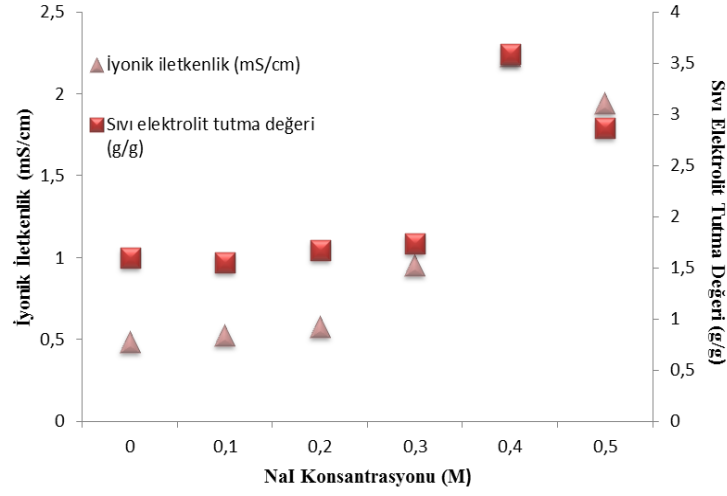
Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’den polimer jel elektrolitlerin akmaz bir yapıya sahip oldukları ve NaI/I_2 konsantrasyonu arttıkça renklerinin açıktan koyuya doğru değiştiği açıkça görülmektedir.

4.1.2 Tuz Konsantrasyonunun Sıvı Elektrolit Tutma ve İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi

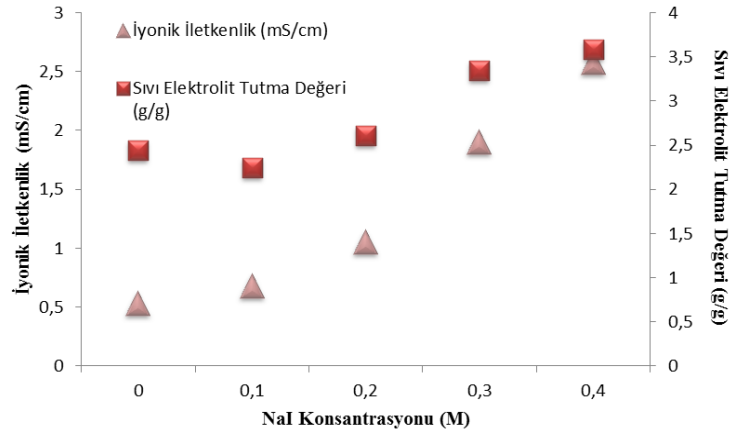
Polimer jel elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin alkali iyodür tuzunun konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Alkali iyodür tuzunun artışıyla iletkenlik değeri (σ) doğrusal olarak artmakta ve belli bir noktadan sonra düşmektedir (Wang, 2009; Lan ve diğ., 2008). Polimer matrisi ve organik çözücünün etkisiyle elektrolite ilave edilen alkali iyodür/iyot redoks çifti iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) iyonlarını oluşturmaktadır (Wu ve diğ., 2007a). Ölçülen iyonik iletkenlik, elektrolitteki hem katyonların hem anyonların bir sonucu olmasına rağmen boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde I^- ve I_3^- anyonlarının taşınımı önemlidir. Pildeki anyonik türler sayesinde sağlanan iletkenlik pilin performansını belirlemektedir (Lee ve diğ., 2010). Bu bağlamda hazırlanan PEG/PAMPS esaslı polimer jel elektrolitler için en uygun tuz konsantrasyonu belirlenmiştir. PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitlerde tuz konsantrasyonunun, iyonik iletkenlik üzerine oldukça etkin olduğu gözlemlenmiştir.

Hacimce 7:3 oranında 1-metil-2-pirolidon (NMP): γ -butirolakton (GBL) organik çözücü karışımı içerisinde farklı sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) konsantrasyonları çözülerek elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Elektrolit çözeltilerinde NaI/I_2 mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) jellerine, hazırlanan elektrolit çözeltilerinden gerekli miktarda ilave yapılmıştır. Elde edilen akamaz ve homojen polimer jel elektrolitlerin sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e) ile 25°C'deki iyonik iletkenlik değerleri (σ_{25}) Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de verilmektedir.

Şekil 4.4'deki PEG/PAMPS(1M) esaslı polimer jel elektrolitlerin sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e) incelendiğinde 0.4M NaI konsantrasyonuna kadar arttığı gözlemlenmiştir. 25°C'deki iyonik iletkenlik değerleri (σ_{25}) de Q_e değerleri ile birlikte artış göstermiştir. 0.5M NaI konsantrasyonunda hem sıvı elektrolit tutma değeri hem iyonik iletkenlik değeri azalmıştır. Şekil 4.5'de ise PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitlerin sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e) incelendiğinde 0.4M NaI konsantrasyonuna kadar arttığı gözlemlenmiştir. 25°C'deki iyonik iletkenlik değerleri (σ_{25}) de Q_e değerleri ile birlikte artış göstermiştir. 0.5M NaI konsantrasyonunda PEG/PAMPS(1.5M) polimer jel elektroliti elde edilememiştir.

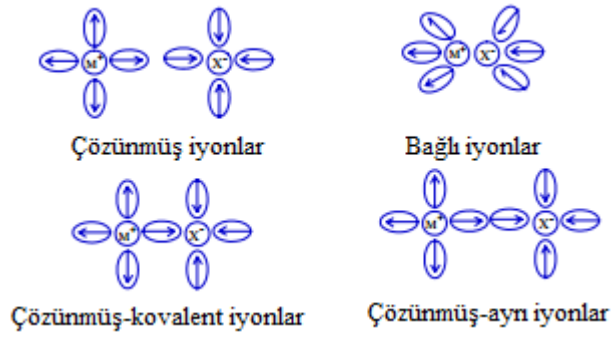


Şekil 4.4: PEG/PAMPS(1M) esaslı farklı tuz konsantrasyonlarında hazırlanan polimer jel elektrolitlerin σ_{25} ve Q_e değerleri.



Şekil 4.5: PEG/PAMPS(1.5M) esaslı farklı tuz konsantrasyonlarında hazırlanan polimer jel elektrolitlerin σ_{25} ve Q_e değerleri.

Yang ve diğ. (2008) ile Lan ve diğ. (2006), iyonik iletkenliğin tuz konsantrasyonuna bağlılığını çift-iyonlar modeli (pair-ion model) ile açıklamışlardır. Şekil 4.6'da çift-iyonlar modeline göre çözücüdeki iyonların durumları verilmektedir. Bu modele göre iyon çiftleri; çözülmüş, bağlı, çözülmüş-kovalent ve çözülmüş-ayrı olmak üzere 4 farklı şekilde bulunmaktadır (Yang ve diğ., 2008; Lan ve diğ., 2006).



Şekil 4.6: Çift-iyonlar modeline göre çözücü içerisindeki iyonların durumları (Lan ve diğ., 2006).

Polimer matrisi ile sıvı elektrolit arasında gerçekleşebilecek faz ayrımı, iyonların etkisiyle oluşur ve iletkenlik değerini düşürür. Bu sebeple polimer jel elektrolitlerin tuz konsantrasyonu büyük öneme sahiptir (Wang, 2009). Örneğin; NaI konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda, NaI kolayca Na^+ ve I^- iyonlarına ayrışır (Yang ve diğ., 2008; Lan ve diğ., 2006). Aşağıdaki Denklem (4.1)'de gösterildiği gibi NaI, çözünmüş iyon haline geçer (Şekil 4.6) ve polimer jel elektrolitte homojen bir sistem oluşur (Lan ve diğ., 2006).



NaI konsantrasyonunun artışı, yük taşıyıcılarının sayısını artırır ve dolayısıyla iyonik iletkenlik artar (Yang ve diğ., 2008; Lan ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2007). Ancak NaI konsantrasyonu belirli bir değeri geçtikten sonra NaI'ün iyonizasyonu engellenerek Şekil 4.6'da gösterilen bağlı iyonlar modeli oluşur. Polimer jel elektrolit içerisinde ise Denklem (4.2)'de verilen reaksiyon baskın hale geçer (Lan ve diğ., 2006).



Bağlı iyonların hareketinin kısıtlı olduğu ve bunun iyonik iletkenliği düşürdüğü bilinmektedir (Yang ve diğ., 2008; Lan ve diğ., 2006; Wang, 2009). Çözücülerin iyonlarına ayrıştırabileceği yani çözebileceği inorganik tuz miktarı sınırlıdır. Li ve diğ. (2007)'nin çalışmasında poli(metil metakrilat-co-metakrilik asit)/poli(etilen glikol) (P(MMA-co-MAA)/(PEG)) polimer karışımı esaslı jel elektrolitte alkali tuz konsantrasyonu için 0.6 mmol/g potasyum iyodür (KI) değerinde bir maksimum nokta gözlenmiştir. Tuz (NaI, LiI vb.) miktarı, çözünübilirlik değerinin üstünde ilave

edildiğinde; tuzun polimer karışımı içerisinde çözünmek yerine kristalin görünümlü bir faz oluşturduğu belirtilmiştir (Li ve diğ., 2007). Tuz konsantrasyonunun daha da artışı, polimer zincirlerinin büzülmesine ve polimer matrisi ile sıvı elektrolit arasında faz ayrımının oluşmasına neden olmaktadır. Böylece iyonik iletkenlik (σ) değeri önemli ölçüde düşmektedir (Yang ve diğ., 2008; Lan ve diğ., 2006). Tez çalışmasında 0.5M NaI tuz konsantrasyonunda PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitin elde edilememesi bu duruma atfedilmektedir.

Tuz konsantrasyonunun, iyonik iletkenliği etkileyen temel parametrelerden biri olduğu açıkça görülmektedir. Hazırlanan polimer jel elektrolit yeterli miktarda sıvı elektrolit içerdiğinde, organik çözücü sürekli fazını oluşturmakta ve iyonlar bu faz üzerinden taşınmaktadır (Lan ve diğ., 2008). Ayrıca oluşan organik faz, polimer jel elektrolitin boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilindeki nano boyutlu TiO_2 gözeneklerine kolaylıkla nüfuz etmesini sağlamaktadır (Lan ve diğ., 2007b). Önceki bir çalışmada (Lan ve diğ., 2008), hibrit jel olarak tanımlanan poli(akrilik asit)/poli(etilen glikol) (PAA/PEG) polimeri, farklı NaI/I₂ konsantrasyonlarını içeren elektrolit çözeltilerine daldırılmıştır. Çalışmada, PAA ile PEG polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının şişmeyi olumsuz etkilediğine değinilmiştir. Hibrit jeldeki PAA polimerinin asidik karakterinden dolayı, ancak Lewis bazik çözeltilerinin oluşan hidrojen bağlarını kırabildiği ifade edilmiştir. Ayrıca Lewis bazik çözeltilisine bir miktar NaI tuzu eklendiğinde Na^+ iyonları ile hibrit jeldeki karbonil ya da eter grupları arasında kompleks oluştuğu ve böylece hidrojen bağlarının daha da kırılarak sıvı elektrolit tutma kapasitesini arttırdığı belirtilmiştir. 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS), güçlü asidik bir monomerdur ve dolayısıyla oluşan poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) polimeri, poliasit olarak nitelendirilebilmektedir (Lyutov ve diğ., 2009). Benzer şekilde Lewis bazik çözeltileri ile hazırlanan polimer jel elektrolitte, poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS)'deki hidroksil grupları ile poli(etilen glikol) (PEG)'deki eter grupları arasında oluşabilecek hidrojen bağları, PAMPS'deki sülfonik asit grupları ve PEG'deki eter grupları ile Na^+ arasında oluşabilecek muhtemel kompleks yapısını göstermek amacı ile aşağıdaki Şekil 4.7 çizilmiştir.

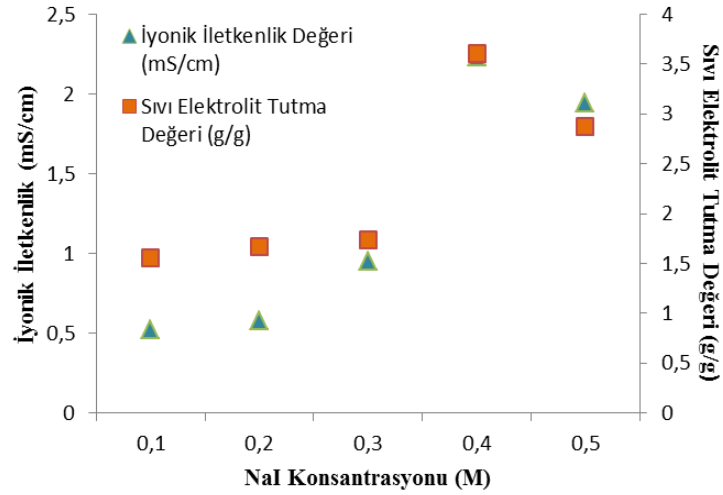
(PMA/PEG) ile hazırladıkları polimer jel elektrolitte 0.6M LiI; Wu ve diğ. (2007a), poli(etilen glikol) (PEG) ile hazırladıkları termoplastik jel elektrolitte 0.65M KI; Lan ve diğ. (2008), poli(akrilik asit)/poli(etilen glikol) (PAA/PEG) ile hazırladıkları polimer jel elektrolitte 0.5M NaI konsantrasyonunun en yüksek iyonik iletkenlik değerini verdiğini bulmuşlardır. Tez çalışmasında en yüksek iyonik iletkenlik değeri 0.4M NaI konsantrasyonunda elde edilmiştir.

4.1.3 AMPS Konsantrasyonunun Sıvı Elektrolit Tutma ve İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi

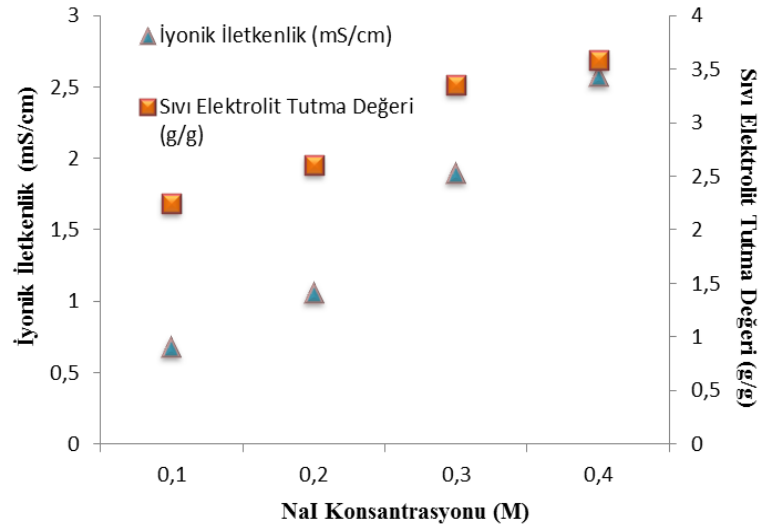
Polimer jel elektrolitler hazırlanırken 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit/poli(etilen glikol) (AMPS/PEG) mol oranı 5'te sabit tutularak PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) jelleri sentezlenmiştir. Kurutulan PEG/PAMPS jellerine, hacimce 7:3 oranında 1-metil-2-pirolidon: γ -butirolakton (NMP:GBL) organik çözücü karışımı ve farklı sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) konsantrasyonlarında redoks çiftini içeren sıvı elektrolitler eklenmiştir. Hazırlanan elektrolitlerde NaI/I_2 mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Buna göre 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M ve 0.5M NaI içeren sıvı elektrolitler kullanılarak hazırlanan PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitlerinin 25°C'deki iyonik iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e) Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmektedir.

PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimeri ile hazırlanan polimer jel elektrolitlerin sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e), 0.4 M NaI/0.04 M I_2 konsantrasyonuna kadar artış göstermiştir. 0.5M NaI-0.05 M I_2 redoks çifti konsantrasyonunda PEG/PAMPS(1M) esaslı polimer jel elektrolit elde edilirken, PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolit elde edilememiştir. Ayrıca 0.6 M NaI/0.06 M I_2 içeren sıvı elektrolitte hem PEG/PAMPS(1M) hem de PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitler elde edilememiştir.

Genellikle sülfonat grubu, hidrofilik anyonik monomer ve polimerlerin şişme kinetiği üzerine oldukça etkilidir. 2-Akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS), sülfonik asit grubu içeren akrilik bir monomer olmakla birlikte disosiyasyon potansiyeli yüksek güçlü bir organik asittir (Kabiri ve diğ., 2011).



Şekil 4.8: Farklı NaI konsantrasyonlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1M) esaslı PJE'lerin σ_{25} ve Q_e değerleri.



Şekil 4.9: Farklı NaI konsantrasyonlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M) esaslı PJE'lerin σ_{25} ve Q_e değerleri.

Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) ise polaritesi yüksek bir makromoleküldür ve polar çözücülerde yüksek bir çözünme potansiyeline sahiptir. Polimer-çözücü etkileşimlerinde sülfonik asit grubu etkili olmaktadır. Zincirler arası oluşan sülfonat-sülfonat iyonik itme kuvvetleri jelin şişmesini, ağ yapının genişlemesini sağlamaktadır (Kabiri ve diğ., 2010). Tez çalışması kapsamında 2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit (AMPS) konsantrasyonunun 1M'dan 1.5M'a artışı ile birlikte Q_e değerlerinin artışı bu duruma atfedilmektedir.

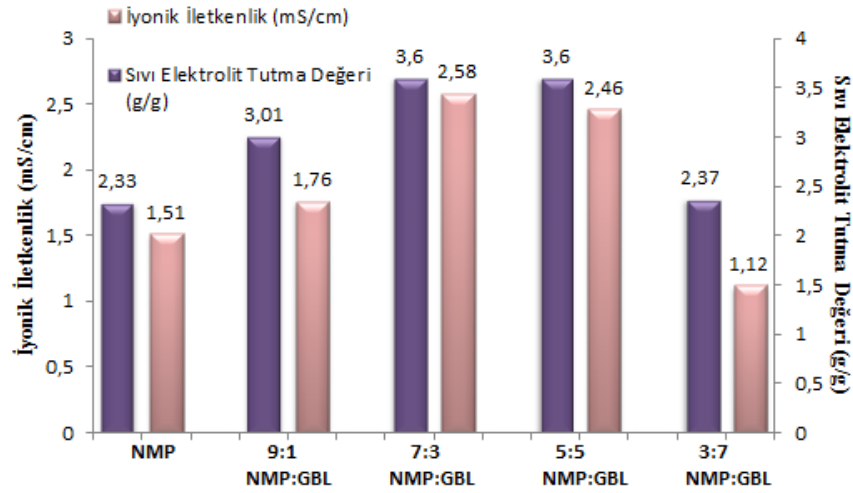
Ek olarak PEG/PAMPS(1.5M) jellerinin sentezinde AMPS/PEG mol oranı 3, 5 ve 7 olan üç farklı polimer jel elektrolit (PJE) hazırlanmıştır. AMPS/PEG mol oranı 3 olan polimer ile hazırlanan polimer jel elektrolitin 25°C'deki iyonik iletkenlik (σ_{25}) ve sıvı elektrolit tutma değeri (Q_e) sırasıyla 0.87 mS cm⁻¹ ve 1.8 g g⁻¹; AMPS/PEG mol oranı 5 olan polimer ile hazırlanan polimer jel elektrolitin 25°C'deki iyonik iletkenlik (σ_{25}) ve sıvı elektrolit tutma değeri (Q_e) sırasıyla 2.58 mS cm⁻¹ ve 3.6 g g⁻¹; AMPS/PEG mol oranı 7 olan polimer ile hazırlanan polimer jel elektrolitin 25°C'deki iyonik iletkenlik (σ_{25}) ve sıvı elektrolit tutma değeri (Q_e) sırasıyla 2.61 mS cm⁻¹ ve 3.7 g g⁻¹ olarak bulunmuştur. AMPS monomeri/PEG mol oranı 7 olan PJE ile AMPS/PEG mol oranı 5 olan PJE arasında pek bir fark olmamakla birlikte mol oranı 5 olan PJE'in mol oranı 7 olan PJE'e göre daha homojen bir görünüme sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte Shi ve diğ. (2009), yaptıkları çalışmada PEG'ün boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilindeki TiO₂ ile etkileşime girerek Ti ←O bağlarını oluşturduğunu ve elektron kaybını önlemeye yardımcı olduğunu belirtmişlerdir. Bu etkiler göz önüne alınarak PEG/PAMPS(1.5M) jelinde AMPS /PEG mol oranının 5'de sabit tutulmasına karar verilmiştir.

4.1.4 NMP:GBL Oranının Sıvı Elektrolit Tutma ve İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi

Polimer jel elektrolitlerin hazırlanmasında organik çözücülerin önemi büyüktür. Organik çözücü iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) iyonlarının çözünmesi ve difüzyonu için gereken ortamı sağlamaktadır (Wu ve diğ., 2008). Çözücü seçiminde dielektrik sabiti (ϵ), viskozite (η), erime noktası (T_m), kaynama noktası (T_b) gibi fiziksel özellikleri göz önüne almak gerekir (Sekhon, 2002; Wu ve diğ., 2008).

Tez çalışması kapsamında uçuculuk sorununu gidermek için kaynama noktaları (γ -butirolakton (GBL) için $T_b=204^\circ\text{C}$, 1-metil-2-pirolidon (NMP) için $T_b=203^\circ\text{C}$) yüksek, iyonların çözünmesini kolaylaştırmak için dielektrik sabitleri (GBL için $\epsilon=42.0$, NMP için $\epsilon=32.2$) yüksek NMP:GBL organik çözücü çifti kullanılmıştır. NMP:GBL organik çözücü çiftinin erime noktaları (GBL için $T_m=-44^\circ\text{C}$, NMP için $T_m=-24.4^\circ\text{C}$) ve viskoziteleri (GBL için 1.70 cP, NMP için 1.65 cP) düşüktür. NMP'un donör sayısı 27.3, GBL'un donör sayısı 18.0'dır (Tablo 2.1). Seçilen organik çözücülerin kaynama noktaları ve viskoziteleri birbirine yakın olmakla birlikte donör sayıları ve dielektrik

sabitleri birbirinden oldukça farklıdır. Tez çalışmasında organik çözücülerin hacimce oranları değiştirilerek iletkenlik üzerine etkileri incelenmiştir. Organik çözücü oranlarını incelemek adına tüm PJE’lerde redoks çifti konsantrasyonu 0.4M NaI/0.04M I₂ olarak sabit tutulmuştur. Buna göre saf NMP ile hacimce NMP:GBL oranı 9:1, 7:3, 5:5, 3:7 ve 1:9 olan çözücü karışımlarında hazırlanan PJE’lerin sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e) ve 25°C’deki iyonik iletkenlik değerleri (σ_{25}) Şekil 4.10’da verilmektedir.



Şekil 4.10: Farklı NMP:GBL oranlarında hazırlanan PJE’in Q_e ve σ_{25} değerleri.

Şekil 4.10 incelendiğinde PJE’in σ_{25} ve Q_e değerlerinin saf NMP’den hacimce 7:3 NMP:GBL çözücü karışım oranına doğru arttığı ve 7:3 NMP:GBL karışımında bir maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Bununla birlikte 1:9 oranında NMP:GBL içeren karışımda polimer jel elektrolit elde edilememiştir. NMP ve GBL’un viskozite değerleri sırasıyla 1.65 cP ve 1.70 cP olup birbirine oldukça yakındır (Tablo 2.1). Bu sebeple viskozitedeki değişimin iletkenlik üzerine pek bir etkisi olmayacağı varsayılmaktadır. Daha çok donör sayısı (DN) ve dielektrik sabitinin (ϵ), σ_{25} ve Q_e değerleri üzerine etkili olacağı düşünülmektedir. Tablo 4.1’de NMP:GBL’nin farklı oranları için (2.12) Denklemi’ne göre hesaplanan donör sayıları ve Sekhon ve diğ. (2003a)’nin yöntemine göre hesaplanan dielektrik sabitleri gösterilmektedir. Sekhon ve diğ. (2003a), çözücü karışımının dielektrik sabitini hesaplarken; her bir organik çözücü için karışımdaki hacim fraksiyonu ile çözücünün dielektrik sabitini çarpmış ve daha sonra bu değerleri toplayarak karışımın yaklaşık bir dielektrik sabiti değeri elde etmişlerdir. Böylece dielektrik sabiti (ϵ) ve donör sayısı (DN) aynı yöntemle

hesaplanmış olmaktadır. Tablo 4.1’de bu organik çözücü karışımları ile hazırlanan PJE’lerin iyonik iletkenlik ve sıvı elektrolit tutma değerleri de yer almaktadır.

Yarı-katı hal boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde verimin iyi olması için sıvı elektrolit tutma değeri yüksek olması gerekir (Wu ve diğ., 2007b; Wu ve diğ., 2007c). Çünkü iyonların taşınımı sıvı elektrolitteki çözücü kanalları üzerinden sağlanmaktadır. Sıvı elektrolit tutma değeri ne kadar artarsa iyonların iletimi o kadar kolaylaşacaktır (Lan ve diğ., 2007). Tablo 4.1 incelendiğinde saf NMP’den 7:3 NMP:GBL oranına doğru gidildikçe sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e) ve 25°C’deki iyonik iletkenlik değerleri (σ_{25}) artmıştır. Ancak bu noktadan sonra Q_e ve σ_{25} değerleri azalmıştır.

Tablo 4.1: Organik çözücü karışımları için hesaplanan DN ve ϵ değerleri ile bu karışımlar ile hazırlanan PJE’lerin σ_{25} ve Q_e değerleri.

Organik Çözücü/Çözücü Karışımları	Donör Sayısı	Dielektrik Sabiti	PJE’in 25°C’deki İyonik İletkenliği (mS cm ⁻¹)	PJE’in Sıvı Elektrolit Tutma Değeri (g g ⁻¹)
NMP	27.3	32.2	1.51	2.3
9:1 NMP:GBL	26.4	33.2	1.76	3.0
7:3 NMP:GBL	24.5	35.1	2.58	3.6
5:5 NMP:GBL	22.7	37.1	2.46	3.6
3:7 NMP:GBL	20.8	39.1	1.12	2.4
1:9 NMP:GBL	18.9	41.0	-	-

Lewis baz tanımına göre donör sayısı arttıkça Lewis bazikliği artar (Wu ve diğ., 2007c). Tablo 2.1.’de gösterildiği gibi NMP’nin donör sayısı 27.3, GBL’nin ise 18.0’dır. NMP, GBL’den daha bazik bir çözücüdür. Bu yüzden NMP oranının artışıyla sıvı elektrolit tutma değerinin artacağı açıktır. Wu ve arkadaşları (2007b); asidik karakterli PAA/PEG polimerinin, donör sayısı 15’in altında olan çözücüler ile etkileşime girmediğini belirtmişlerdir. Asetonitril (DN:14.6), metoksiasetonitril (DN:14.6) gibi oldukça yaygın olarak kullanılan çözücüler PAA/PEG polimerine etki etmemiştir (Wu ve diğ., 2007b). Benzer şekilde hazırlanan karışımlarda donör sayısı en düşük olan 1:9 NMP:GBL karışımıdır. Bu organik çözücü karışımında polimer jel elektrolit elde edilememesi donör sayının düşük olmasına bağlanmaktadır. Asidik karakterli PAMPS/PEG jelinde

sıvı elektrolit tutma kapasitesinin artması için Lewis bazik çözültisi/çözelti karışımı kullanılmalıdır. Jeldeki asidik gruplar ile çözücü/çözücü karışımındaki bazik gruplar etkileşime girerek polimer jel elektrolitin oluşmasını sağlamaktadır. 1:9 NMP:GBL çözücü oranından 7:3 NMP:GBL çözücü oranına doğru karışımın donör sayısı artmaktadır. Bu sebeple polimerin asidik grupları ile bazik çözücü etkileşime girerek PJE'in daha fazla miktarda sıvı elektroliti içine hapsedmesini sağlamıştır. Q_e değerleri arttıkça polimer matrisi içerisindeki çözücü kanalları genişleyerek iyonların taşınımını kolaylaştırmıştır. Bu deneysel sonuçlar polimer matrisi ile organik çözücüler arasındaki Lewis asit-baz etkileşimini doğrular niteliktedir.

9:1 NMP:GBL oranında ve saf NMP'de ise donör sayısının diğer karışımlara göre daha yüksek olmasına rağmen σ_{25} ve Q_e değerleri düşüktür. Bu durumun çözücünün dielektrik sabitinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sekhon ve diğ. (2002), çözücünün dielektrik sabitinin yüksek olmasıyla iletkenliğin doğru orantılı olarak arttığını belirtmişlerdir. Çözücünün dielektrik sabiti arttıkça tuzun çözünmesi kolaylaşmaktadır. Böylece taşıyıcı iyonların miktarı artarak iyonik iletkenlik değerini yükseltmektedir (Sekhon ve Singh, 2002).

5:5 NMP:GBL ile 7:3 NMP:GBL çözücü karışımlarında PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitin Q_e değerinin sabit kaldığı bulunmuştur. Wu ve arkadaşları (2007b) yaptıkları çalışmada poli(akrilik asit)/poli(etilen glikol) (PAA/PEG) asidik polimerini Lewis bazik çözücü karışımı ile kullanmışlardır. Lewis bazik çözücü karışımını 1-metil-2-pirolidon (NMP) ile γ -butirolakton (GBL) ikilisi ile hazırlamışlardır. Çözücü karışımındaki hacimce NMP oranı arttıkça polimerin içerisinde hapsedtiği sıvı elektrolit miktarı artmış ve belirli bir değerden sonra hapsedilen sıvı elektrolit miktarı sabitlenmiştir. Wu ve diğ. (2007b), bu durumu polimerdeki asidik karboksilik gruplar ile Lewis bazik çözücüler arasındaki reaksiyonun dengeye gelmesi ile açıklamışlardır. Benzer şekilde tez çalışmasında NMP miktarı yükseldikçe yani hacimce 5:5 NMP:GBL karışımından hacimce 7:3 NMP:GBL karışımına geçildiğinde polimerin sıvı elektrolit tutma değeri sabit kalmıştır. Bu durum polimerin asidik grupları ile Lewis bazik çözücüler arasındaki reaksiyonun dengeye gelmesine atfedilmektedir. Hacimce 7:3 NMP:GBL'den hacimce 5:5 NMP:GBL'ye geçildiğinde Q_e değerinin sabit kalmasına ve dielektrik sabitinin artmasına rağmen

iletkenlikte bir düşüş gözlenmiştir. Her iki karışımın Q_e değeri 3.6 g g^{-1} olarak bulunmuştur. Ancak 5:5 NMP:GBL çözücü karışımının dielektrik sabiti 37.1 iken 7:3 NMP:GBL karışımının dielektrik sabiti 35.1'dir. GBL'nin dielektrik sabiti NMP'den yüksektir. Çözelti karışımının dielektrik sabiti GBL oranının artışı ile artmaktadır. Yalnız 7:3 NMP:GBL'nin dielektrik sabitinin 5:5 NMP:GBL'den düşük olmasına rağmen PJE'in 25°C 'deki iyonik iletkenliği (σ_{25}) 7:3 NMP:GBL'de daha yüksek çıkmıştır. 7:3 NMP:GBL oranından sonra ise iletkenlik değerleri düşmeye başlamıştır. Wu ve arkadaşları (2007b) yaptıkları çalışmada asidik PAA/PEG polimerini propilen karbonat (PC): γ -butirolakton (GBL) çözücü karışımı ile hazırlamayı denemişlerdir. PC'nin donör sayısı GBL'den düşük olduğu için sıvı elektrolit tutma değerini olumsuz etkilemiştir. Organik çözücü karışımının donör sayısı düştükçe polimerin şişmesini sağlayan itici kuvvet azalmış, polimerdeki hidrojen bağlarını kıramamıştır (Wu ve diğ., 2007b). Aynı durum NMP:GBL ikilisinde GBL miktarının artışıyla iletkenliğin neden azaldığını açıklamaktadır. GBL miktarı arttıkça polimerde oluşan hidrojen bağları kırılmamakta ve sıvı elektrolit tutma değeri düşmektedir. Böylece iyonik iletkenlik değerinin azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak tez çalışmasında donör sayısı ve dielektrik sabitlerinin etkileri hesaba katılarak NMP:GBL oranı optimize edilmiş ve en uygun oran 7:3 NMP:GBL olarak bulunmuştur.

4.1.5 Farklı Tuzların Sıvı Elektrolit Tutma ve İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pili (BDGP)'nde kullanılacak olan polimer jel elektrolit (PJE)'deki, inorganik iyodür tuzunun yani I^- konsantrasyonunun önemi iletkenlik açısından büyüktür (Li ve diğ., 2007; Shen ve diğ., 2008). Hazırlanan PJE'in iyonik iletkenliği, seçilen alkali metal tuzuna göre farklılık göstermektedir (Li ve diğ., 2007). Ayrıca güneş pilinin işleyişi esnasında ışığı absorplayarak yükseltgenen boya molekülü, I^- iyonları tarafından indirgenmektedir. I^- konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda, ışık etkisiyle oluşan boya katyonu yeteri miktarda indirgenemeyeceğinden pilden alınan verim düşecektir (Shen ve diğ., 2008).

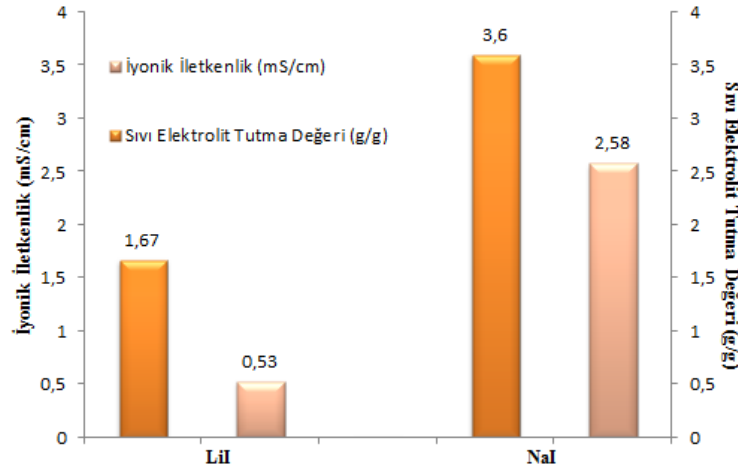
Tez çalışması kapsamında farklı alkali metal iyodür tuzlarının etkisini incelemek amacıyla polimer jel elektrolit (PJE)'ler, lityum iyodür (LiI), sodyum iyodür (NaI) ve potasyum iyodür (KI) olmak üzere üç farklı alkali metal tuzu ile hazırlanmıştır. Alkali

metal iyodür tuzunun etkisini incelemek amacıyla hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitlerde NMP:GBL oranı 7:3, tuz konsantrasyonu 0.4M, iyot konsantrasyonu ise 0.04M'da sabit tutulmuştur. KI ile hazırlanan örnekte polimer jel elektrolit oluşumu gözlenmemiştir. NaI ve LiI ile hazırlanan örneklerde ise faz ayrımı gözlenmeden PJE'ler elde edilmiştir. Buna göre hazırlanan PJE'lerin 25°C'deki iyonik iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e) Şekil 4.11'de görülmektedir.

Şekil 4.11'de NaI ile hazırlanan PJE'in hem 25°C'deki iyonik iletkenliğinin (σ_{25}) hem sıvı elektrolit tutma değerinin (Q_e), LiI ile hazırlanan PJE'e göre daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. NaI ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 için σ_{25} ve Q_e değerleri sırasıyla 2.58 mS cm⁻¹ ve 3.6 g g⁻¹; PEG/PAMPS(1.5M)-0.4(LiI) için σ_{25} ve Q_e değerleri sırasıyla 0.53 mS cm⁻¹ ve 1.7 g g⁻¹'dir. Alkali metal iyodür tuzundaki katyonun yarıçapının küçülmesiyle σ_{25} ve Q_e değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

Denklem (2.21) ve Denklem (2.22) birlikte incelendiğinde yarıçapı büyük katyonların iletkenliği arttırması beklenmektedir. Literatürde bu durumu açıklamaya yönelik birçok örnek mevcuttur (Li ve diğ., 2007; Shen ve diğ., 2008; Agarwala ve diğ., 2011). Yapılan bir çalışmada Li⁺ ve K⁺ katyonlarının iyonik yarıçaplarının sırasıyla 0.76 Å ve 1.38 Å olduğu verilmiştir. Çalışmada yarıçapı daha büyük olan K⁺ iyonlarının iyonik iletkenliği arttıracak ifade edilmiştir. Alkali metal tuzunun yarıçapının büyümesiyle, tuzun iyonlaşma enerjisi azalmakta ve böylece iyon çiftlerinin oluşumu en aza indirgenmektedir (Agarwala ve diğ., 2011). Benzer şekilde Na⁺ katyonunun yarıçapı 1.02 Å olup (Lide, 2005), Li⁺ katyonundan daha büyüktür. Na⁺ ile hazırlanan PJE'in iyonik iletkenliğinin daha yüksek çıkması beklenmektedir.

Katyonun yarıçapı arttıkça iyonlaşma enerjisi azalmakta ve katyonlar iyon çiftlerini oluşturmak yerine yük taşıyıcılarını oluşturmaktadır (Denklem 2.22). Denklem (2.21)'de verildiği gibi yük taşıyıcılarının sayısının artışı iletkenliği arttırmaktadır. Aynı çalışmada (Agarwala ve diğ., 2011), büyük katyonların (K⁺ gibi) polimer zincirlerini birbirinden daha fazla uzaklaştırdığına da değinmiştir. NaI ile hazırlanan PJE'in



Şekil 4.11: PEG/PAMPS(1.5M) esaslı PJE'ler için farklı alkali iyodür tuzlarının σ_{25} ve Q_e değerlerine etkisi.

Q_e değerinin, LiI ile hazırlanan örneğe göre yüksek çıkmasının sebebi, büyük katyon yarıçapı ile açıklanabilir. Polimer zincirleri birbirinden daha fazla uzaklaşarak daha çok sıvıyı içerisine alabilmiştir. Sonuç olarak NaI ile hazırlanan PJE'in Q_e değerinde artış gözlenmiştir.

Yarıçapı daha küçük olan katyonların iyon çifti oluşturma ihtimali yüksektir (Lee ve diğ., 2010; Dillon ve Shriver, 2000). Yarıçapı küçük katyonlar, 0.3-0.5M gibi düşük tuz konsantrasyonlarında dahi iyon çifti oluşturma eğilimindedirler (Lee ve diğ., 2010). Şekil 4.6'da gösterildiği gibi bu katyonlar çözücü içerisinde çözünmeden birbirine bağlı kalarak iyon çiftlerini oluştururlar. Oluşan bu iyon çiftlerinin iletkenliğe bir katkısı olmadığı gibi (Lee ve diğ., 2010) iyon taşınımını da engellediği (Dillon ve Shriver, 2000) belirtilmiştir. LiI ile hazırlanan PJE'de σ_{25} değerinin daha düşük çıkmasının iyon çiftlerinin oluşumundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Yarıçapı lityum iyodür (LiI)'e göre daha büyük olan potasyum iyodür (KI), rubidyum iyodür (RbI), sezyum iyodür (CsI) gibi alkali iyodür tuzları, organik çözücüler içerisinde iyi çözünmemektedir. Poli(etilen oksit) (PEO) zinciri üzerindeki eter oksijen gruplarının polaritesi oldukça yüksektir ve bu oksijen grupları alkali metal iyodür tuzlarının katyonu ile kolayca etkileşime girmektedir (Shen ve diğ., 2008; Nogueira ve diğ., 2004). Shen ve diğ. (2008), yaptıkları çalışmada KI, RbI ve CsI gibi yarıçapı büyük tuzların asetonitril (ACN) içerisinde iyi çözünmediğini ancak PEO ve ACN ile hazırlanan polimer jel elektrolitlerde belirtilen tuzların neredeyse tamamen

çözündüğünü keşfetmişlerdir. PEO'deki eter oksijen grupları tuzun çözünürlüğünü arttırıcı etkiye sahiptir (Shen ve diğ., 2008). Lee ve diğ. (2010) ise katyonunun yarıçapının küçülmesiyle eter oksijen grupları ve alkali iyodür tuzunun katyonu arasında gerçekleşen bu etkileşimin kuvvetleneceğini belirtmişlerdir.

De Freitas ve diğ. (2008), literatürün aksine yarıçapı daha küçük olan lityum iyodür (LiI) tuzunun iletkenliği arttırdığını iddia etmişlerdir. Poli(etilen oksit-co-epiklorohidrin) (P(EO-EPI)) polimeri ve γ -butirolakton (GBL) organik çözücüsü kullanarak hazırladıkları polimer jel elektrolitlerde LiI ve NaI tuzlarını kullanmışlardır. Çözücü olmadan polimer-tuz şeklinde hazırladıkları elektrolitlerde LiI, kafes enerjisinin daha yüksek olmasından dolayı polimer içerisinde tamamen çözünmemiştir. Ancak organik çözücü olarak seçilen GBL ilave edildiğinde iletkenlik (σ) 10 kat artmıştır. GBL'un Li^+ iyonlarını koordine ettiği ve tuzun çözünürlüğünü arttırdığı belirtilmiştir. Çözünen tuz miktarının artışı iyonik iletkenliği (σ) arttırmaktadır. Ve sonuç olarak LiI, yarıçapının daha küçük olmasıyla iletkenliğe daha fazla katkı yaptığı belirtilmiştir (De Freitas ve diğ., 2008).

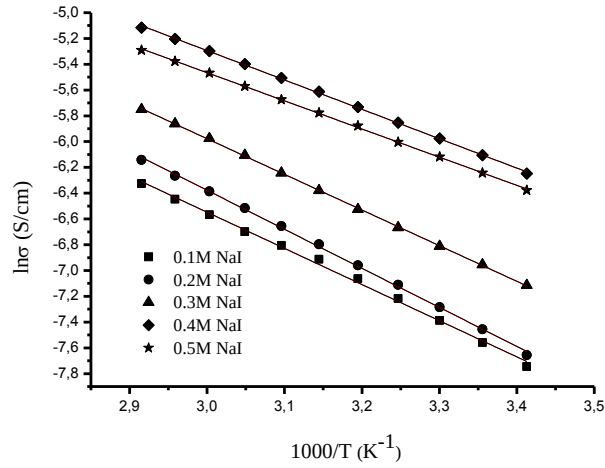
Yapılan bir başka çalışmada ise alkali metal iyodür tuzunun kristal kafes enerjisinin iletkenliği belirleyen faktör olduğundan bahsedilmiştir (Li ve diğ., 2007). Bir iyon çiftini iyonlarına ayırtırmak için gereken enerjiye kristal kafes enerjisi denir (Lide, 2005). Bu tanımlamadan yola çıkarak polimer jel elektrolitte kullanılan alkali iyodür tuzunun çözünürlüğü hakkında yorum yapılabilir. Li ve diğ. (2007), poli(metil metakrilat-co-metakrilik asit)/poli(etilen glikol) P(MMA-co-MAA)/PEG polimer karışımı ile hazırladıkları yarı-katı hal jel elektrolitte NaI ve KI tuzlarını kullanılmışlardır. NaI ile hazırlanan polimer jel elektrolitin iletkenlik değeri, KI ile hazırlanan jel elektrolite nazaran daha düşük bulunmuştur. Bu durum kristal kafes enerjisi ile açıklanmıştır. NaI'nın kristal kafes enerjisi 682 kJ mol^{-1} iken KI'nın 632 kJ mol^{-1} 'dir. Buradan NaI'nın molekül içi etkileşimlerinin daha fazla olacağı anlaşılmaktadır ve bunun bir sonucu olarak yük transferi engellenmiştir (Li ve diğ., 2007). Benzer şekilde LiI'nın kristal kafes enerjisi 730 kJ mol^{-1} 'dir (Lide, 2005) ve bu değer NaI'den daha yüksektir. Bu değerlere bakıldığında LiI'nın molekül içi etkileşiminin daha fazla olduğu ve yük taşınımını engellediği anlaşılmıştır. Tez çalışmasında LiI ile hazırlanan PJE'de σ değerinin NaI ile hazırlanan PJE'in σ

değerinden daha düşük çıkması bu duruma atfedilmektedir ve sonuçlar literatür verileri ile uyumludur.

Potasyum iyodür (KI) ile hazırlanan örnekte homojen ve akma PJE oluşumu gözlenmemiştir. Orel ve diğ. (2003)'nin yaptıkları çalışma KI'ün kristalize olduğundan bahsetmektedir. Etanol ile hazırlanan polimer jel elektrolitte KI'ün kristalize olduğu ve boya ile duyarlılaştırılmış güneş pilinin işleyişini olumsuz yönde etkilediği ifade edilmiştir (Orel ve diğ., 2003). Bir başka çalışmada ise KI'ün kristalizasyonunu engellemek için poli(etilen glikol) (PEG) miktarı artırılmıştır (Wu ve diğ., 2007a). Benzer şekilde tez çalışmasında PJE oluşmamasının, KI'ün kristalizasyonundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca Stathatos ve diğ. (2004) de KI'ün birçok organik çözücünde kristalizasyona uğradığını ifade etmişlerdir.

4.1.6 İyonik İletkenlik-Sıcaklık İlişkisi

Polimer jel elektrolit (PJE)'lerin ve sıvı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin sıcaklık ile değişimi incelenmiştir. PJE'lerin iyonik taşınım mekanizmasını belirleme amacı ile $1/T$ ile $\ln\sigma$ arasında çizilen grafiklerin doğrusallığı araştırılmıştır. Deepa ve diğ. (2002) ile Wu ve diğ. (2007a)'nin belirtmiş olduğu gibi $\ln\sigma$ ile $1/T$ arasında çizilen grafik doğrusal ise Arrhenius Denklemi'ne (Denklem 2.23); eğri şeklinde bir grafik ise Vogel-Tamman-Fulcher Denklemi'ne (VTF) (Denklem 2.24) uyumludur. Şekil 4.12'de hacimce 7:3 1-metil-2-pirolidon: σ -butirolakton (NMP:GBL) organik çözücü karışımında sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti ile hazırlanan PEG/PAMPS(1M) esaslı polimer jel elektrolitlerin $\ln\sigma - 1/T$ arasında çizilen grafiği görülmektedir. 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M ve 0.5M olmak üzere farklı sodyum iyodür (NaI) tuz konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.



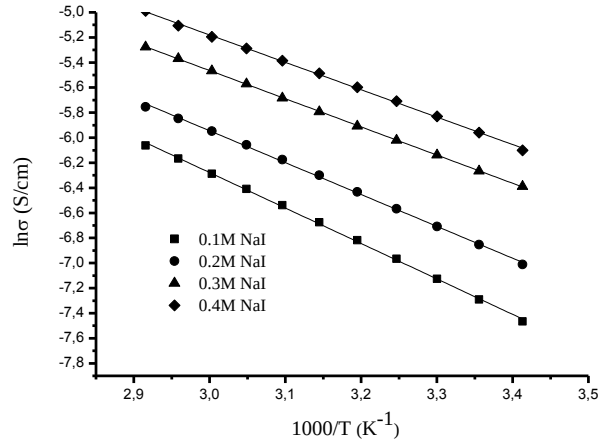
Şekil 4.12: Farklı tuz konsantrasyonları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1M) esaslı PJE'lerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği.

Tablo 4.2'de hacimce 7:3 1-metil-2-pirolidon: σ -butirolakton (NMP:GBL) organik çözücüsünde sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti ile hazırlanan PEG/PAMPS(1M) esaslı polimer jel elektrolitlerin 25°C 'deki iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve Arrhenius Denklemi'ne (Denklem (2.23)) göre hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a), denklemin katsayıları (A ve B) ve regresyon katsayısı (r^2) görülmektedir. 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M ve 0.5M olmak üzere farklı sodyum iyodür (NaI) tuz konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Tablo 4.2: Farklı tuz konsantrasyonları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1M) esaslı PJE'lerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.

PJE Kodu	25°C 'deki İletkenlik Değeri/ σ_{25} (mS cm^{-1})	Aktivasyon Enerjisi/ E_a (kJ mol^{-1})	A	B	Regresyon Katsayısı/ r^2
PEG/PAMPS(1M)-0.1	0.52	23.32	1.86752	-2.80499	0.99698
PEG/PAMPS(1M)-0.2	0.58	25.18	2.70895	-3.02871	0.99899
PEG/PAMPS(1M)-0.3	0.95	22.99	2.31878	-2.76536	0.99978
PEG/PAMPS(1M)-0.4	2.23	18.95	1.54281	-2.2788	0.9995
PEG/PAMPS(1M)-0.5	1.94	18.16	1.08877	-2.18462	0.99963

Şekil 4.13’de hacimce 7:3 1-metil-2-pirolidon:σ-butirolakton (NMP:GBL) organik çözücü karışımında sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitlerin $\ln\sigma - 1/T$ arasında çizilen grafiği görülmektedir. 0.1M, 0.2M, 0.3M ve 0.4M olmak üzere farklı sodyum iyodür (NaI) tuz konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.



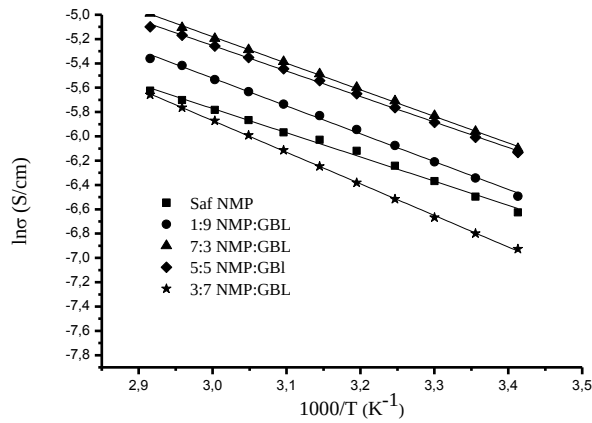
Şekil 4.13: Farklı tuz konsantrasyonları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M) esaslı PJE’lerin $\ln\sigma - 1/T$ grafiği.

Tablo 4.3’de hacimce 7:3 1-metil-2-pirolidon:σ-butirolakton (NMP:GBL) organik çözücüsünde sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitlerin 25°C’deki iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve Arrhenius Denklemi’ne (Denklem (2.23)) göre hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a), denklemin katsayıları (A ve B) ve regresyon katsayısı (r^2) görülmektedir. 0.1M, 0.2M, 0.3M ve 0.4M olmak üzere farklı sodyum iyodür (NaI) tuz konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Tablo 4.3: Farklı tuz konsantrasyonları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M) esaslı PJE'lerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.

PJE Kodu	25°C'deki İletkenlik Değeri/ σ_{25} (mS cm ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi/ E_a (kJ mol ⁻¹)	A	B	Regresyon Katsayısı/ r^2
PEG/PAMPS(1.5M)-0.1	0.68	23.51	2.20673	-2.82828	0.9919
PEG/PAMPS(1.5M)-0.2	1.06	21.14	1.68241	-2.54231	0.99903
PEG/PAMPS(1.5M)-0.3	1.90	18.69	1.28089	-2.24834	0.9999
PEG/PAMPS(1.5M)-0.4	2.58	18.17	1.378	-2.18601	0.99903

Şekil 4.14'de hacimce farklı NMP:GBL oranlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerin $\ln\sigma$ - $1/T$ arasında çizilen grafiği görülmektedir. Hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I₂) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.



Şekil 4.14: Hacimce farklı NMP:GBL oranlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE'lerin $\ln\sigma$ - $1/T$ grafiği.

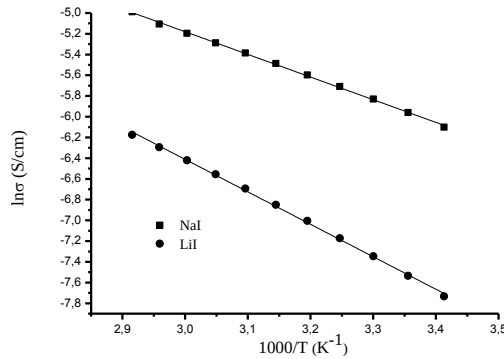
Tablo 4.4'de hacimce farklı 1-metil-2-pirolidon:σ-butirolakton (NMP:GBL) oranlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE'lerin 25°C'deki iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve Arrhenius Denklemi'ne (Denklem (2.23)) göre hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a), denklemin katsayıları (A ve B) ve regresyon katsayısı (r^2) görülmektedir.

Hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Tablo 4.4: Hacimce farklı NMP:GBL oranlarında hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE'lerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.

NMP:GBL Oranları	25°C'deki İletkenlik Değeri/ σ_{25} (mS cm ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi/ E_a (kJ mol ⁻¹)	A	B	Regresyon Katsayısı/ r^2
Saf NMP	1.51	16.55	0.20141	-1.99095	0.99483
9:1 NMP:GBL	1.76	19.03	1.3462	-2.28913	0.99759
7:3 NMP:GBL	2.58	18.16	1.378	-2.18601	0.99903
5:5 NMP:GBL	2.46	17.43	1.03514	-2.09616	0.99872
3:7 NMP:GBL	1.11	21.61	1.92616	-2.59903	0.99954

Şekil 4.15'de hacimce 7:3 NMP:GBL oranındaki organik çözücü karışımında NaI ve LiI tuzları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin $\ln \sigma$ - $1/T$ arasında çizilen grafiği görülmektedir. Hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) mol oranı ya da lityum iyodür/iyot (LiI/I_2) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.



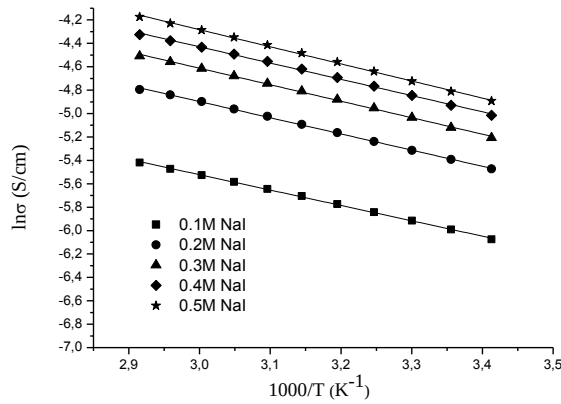
Şekil 4.15: Hacimce 7:3 NMP:GBL oranında NaI ve LiI tuzları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE'lerin $\ln \sigma$ - $1/T$ grafiği.

Tablo 4.5’de hacimce 7:3 NMP:GBL oranındaki organik çözücü karışımında NaI ve LiI tuzları ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerin 25°C’deki iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve Arrhenius Denklemi’ne (Denklem (2.23)) göre hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a), denklemin katsayıları (A ve B) ve regresyon katsayısı (r^2) görülmektedir. Hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I₂) mol oranı ya da lityum iyodür/iyot (LiI/I₂) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Tablo 4.5: Hacimce 7:3 NMP:GBL oranında farklı tuzlar (NaI ya da LiI) ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE’lerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.

Tuz	25°C’deki İletkenlik Değeri/ σ_{25} (mS cm ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi/ E_a (kJ mol ⁻¹)	A	B	Regresyon Katsayısı/ r^2
NaI	0.65	18.17	1.378	-2.18601	0.99903
LiI	2.58	26.03	2.98225	-3.13127	0.99874

Şekil 4.16’da hacimce 7:3 1-metil-2-pirolidon:σ-butirolakton (NMP:GBL) organik çözücü karışımında sodyum iyodür/iyot (NaI/I₂) redoks çifti ile hazırlanan sıvı elektrolitlerin $\ln \sigma - 1/T$ arasında çizilen grafiği görülmektedir. 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M ve 0.5M olmak üzere farklı sodyum iyodür (NaI) tuz konsantrasyonlarında hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I₂) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.



Şekil 4.16: Hacimce 7:3 NMP:GBL oranında farklı NaI konsantrasyonlarında hazırlanan sıvı elektrolitlerin $\ln \sigma - 1/T$ grafiği.

Tablo 4.6’da hacimce 7:3 1-metil-2-pirolidon: σ -butirolakton (NMP:GBL) organik çözücü karışımında farklı konsantrasyonlarda sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti ile hazırlanan sıvı elektrolitleri 25°C ’deki iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve Arrhenius Denklemi’ne (Denklem (2.23)) göre hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a), denklemin katsayıları (A ve B) ve regresyon katsayısı (r^2) görülmektedir. Hazırlanan örneklerde sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) mol oranı ya da lityum iyodür/iyot (LiI/I_2) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Tablo 4.6: Hacimce 7:3 NMP:GBL’de farklı NaI konsantrasyonları ile hazırlanan sıvı elektrolitlerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.

Sıvı Elektrolitin Tuz Konsantrasyonu (M)	25°C ’deki İletkenlik Değeri (mS cm^{-1})	Aktivasyon Enerjisi/ E_a (kJ mol^{-1})	A	B	Regresyon Katsayısı/ r^2
0.1M NaI	2.50	10.91	-1.5827	-1.31319	0.99923
0.2M NaI	4.55	11.50	-0.74792	-1.38314	0.9993
0.3M NaI	5.98	11.71	-0.38723	-1.40849	0.99867
0.4M NaI	7.23	11.55	-0.26339	-1.38869	0.99857
0.5M NaI	8.13	12.15	0.1012	-1.46142	0.99871

Şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16’da belirtildiği üzere PJE’lerin ve sıvı elektrolitlerin iletkenlik değerleri sıcaklıkla birlikte artmıştır. Bu davranış literatürde serbest hacim modeli ile açıklanmaktadır (Lan ve diğ., 2006; Saikia ve diğ., 2008; Wu ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2009; Yu ve diğ., 2007). Polimer matrisi, serbest hacim oranı yüksek olan amorf bir yapıdır. Sıcaklığın artması ile birlikte polimerdeki serbest hacim miktarı artmaktadır (Li ve diğ., 2009; Lan ve diğ., 2006). Böylece polimer zincirlerinin ve çözünmüş iyonların hareket kabiliyetleri artmakta ve polimer jel elektrolitin iletkenlik değeri yükselmektedir (Lan ve diğ., 2006; Saikia ve diğ., 2008; Wu ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2009; Yu ve diğ., 2007). Ayrıca sıcaklığın artması tuzun çözünürlüğünü arttırmakta ve iletkenliğe katkıda bulunmaktadır (Saikia ve diğ., 2008). Arrhenius Denklemi’ne uygun davranış sergileyen polimer jel elektrolitlerde iyonik taşınım, polimerin segmental hareketlerin den bağımsız olarak (Yu ve diğ., 2007; Lan ve diğ.,

2007a) çözücü kanalları içerisinde moleküller arası iyon atlama mekanizması ile gerçekleşmektedir (Lan ve diğ., 2007a; Lan ve diğ., 2010; Tang ve diğ., 2012; Li ve diğ., 2007). İletkenlik, iyonların termal atlama frekansına bağlıdır (Li ve diğ., 2007; Tang ve diğ., 2012). Bu sebeple sıcaklığın artmasıyla iletkenlik değeri yükselmektedir. Ayrıca Tablo 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6 incelendiğinde sıvı elektrolitlerin iletkenlik değerlerinin, polimer jel elektrolitlerin iletkenlik değerlerinden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Polimer zincirlerinin varlığı iyonik iletkenliği engellediği bilinmektedir (Lan ve diğ., 2007a). Böylece sıvı elektrolitlerin iletkenlik değerlerinin daha yüksek çıkması, polimer zincirlerinin olmayışı ile iyonların daha kolay hareket edebilmesi şeklinde açıklanabilmektedir.

Deepa ve diğ. (2002) ile Wu ve diğ. (2007a) yaptıkları çalışmada hazırladıkları polimer jel elektrolitlerin Vogel-Tamman-Fulcher Denklemi'ne (VTF) uyan bir davranış sergilediklerini bulmuşlardır. Buna göre $\ln \sigma - 1/T$ grafiği doğrusal bir grafik değildir. Wu ve diğ. (2007a)'nin yürüttükleri çalışmada hazırlanan polimer jel elektrolitin kritik bir sıcaklığa (T_c) kadar Arrhenius Denklemi'ne uygun bir davranış gösterdiğini belirtmişlerdir. T_c değerinin üzerinde ise VTF Denklemi'ne uyan bir iletkenliğe sahip olduğu ifade edilmiştir. T_c değerinin altında hazırlanan polimer jel elektrolit, jel fazındadır ve çözücü moleküllerinin hareketliliği polimer zincirleri tarafından kısıtlanmaktadır. Bu sıcaklıklarda iyonik iletkenlik moleküller arası iyonların atlaması yardımıyla sağlanmaktadır. T_c değerinin üstündeki iyodür/triiodür (I^-/I_3^-) iyonlarının tamamen çözünmüş halde olduğu ve iyonik iletkenliğin sistemin serbest hacmine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir (Wu ve diğ., 2007a).

Yapılan bir başka çalışmada poli(metil akrilat)/poli(etilen glikol) (PMA/PEG) esaslı polimer jel elektroliti hazırlanmıştır. Etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) ikilisi organik çözücü karışımı olarak kullanılmıştır. Organik çözücü karışımı içerisinde lityum iyodür/iyot (LiI/I_2) redoks çifti çözölmüştür. Hazırlanan polimer jel elektrolitin Arrhenius Denklemi'ne uygun bir davranış sergilediği belirlenmiştir. Polimer jel elektrolitin iletkenliği 2.1 mS cm^{-1} olarak ölçölmüş, aktivasyon enerjisi (E_a) ise $16.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca çalışmada sadece PMA içeren polimer jel elektrolit hazırlanarak PMA/PEG esaslı polimer jel elektrolit ile karşılaştırma yapılmıştır. PMA esaslı polimer jel elektrolitin iletkenliği daha düşük çıkmış, 1.9 mS cm^{-1} olarak

ölçülmüştür. Aktivasyon enerjisi ise $18.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. PMA esaslı polimer jel elektrolitin, PMA/PEG esaslı polimer jel elektrolite göre daha düşük iletkenliğe ve daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu açıktır. Aktivasyon enerjisinin daha yüksek çıkması, PMA esaslı polimer jel elektrolitteki iyonik iletkenliğin PMA/PEG esaslı polimer elektrolitten daha düşük bir seviyede olduğunu göstermiştir (Shi ve diğ., 2009). Benzer şekilde PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitlerin aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında en düşük E_a değerlerinin PEG/PAMPS(1M)-0.5 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE'lerine ait olduğu belirlenmiştir. PEG/PAMPS(1M)-0.5 için E_a değeri $18.16 \text{ kJ mol}^{-1}$, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 için E_a değeri $18.17 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmış olup, bu değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. PEG/PAMPS(1M)-0.5 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 PJE'leri için iletkenlik değerlerinin sırasıyla 1.94 mS cm^{-1} ve 2.58 mS cm^{-1} olarak bulunduğu daha önce belirtilmiştir. Değerler karşılaştırıldığında PEG/PAMPS(1M)-0.5 PJE'nin iyonik iletkenlik değeri daha düşüktür. Aktivasyon enerjilerinin çok yakın olmasına rağmen PEG/PAMPS(1M)-0.5 PJE'de iyon çiftlerinin oluşma ihtimalinden daha önce bahsedilmiştir. Bu durum göz önüne alındığında PEG/PAMPS(1M)-0.4 PJE'i diğer PJE'ler ile karşılaştırıldığında daha yüksek iyonik iletkenlik değerine ve daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Bu sonuçlar literatür verilerini doğrulamaktadır.

Li ve diğ. (2009), yaptıkları çalışmada poli(akrilonitril-co-stiren) (PAS) polimer matrisi, asetonitril (ACN) ve tetrahidrofuran (THF) ikili organik çözücü karışımı ve sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti ile hazırladıkları polimer jel elektrolite katkı maddesi olarak 1-metilimidazol (MI) ve grafit ilave etmişlerdir. Grafit ilaveli ve grafit ilavesiz olarak hazırladıkları polimer jel elektrolitler, Arrhenius Denklemi ile uyumlu bulunmuş ve aktivasyon enerjileri (E_a) sırasıyla $13.77 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $15.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi daha düşük olan grafit ilaveli polimer jel elektrolitin daha aktif olduğunu ve triiyodür (I_3^-) iyonlarının daha kolay hareket ettiklerini belirtilmiştir (Li ve diğ., 2009). Tez çalışmasında aktivasyon enerjisi düşük olan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitinin iyonik iletkenlik değerinin daha yüksek çıkması buna atfedilmektedir.

Tablo 4.7: Literatürdeki bazı polimer jel elektrolitlerin 25°C’deki iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerjileri.

Polimer Jel Elektrolit	25°C’deki İyonik İletkenlik Değeri/ σ_{25} (mS cm ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi/ E_a (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
¹ PMA/PEG-EC/PC-LiI/I ₂	2.1	16.94
² PAN-PEMEImI-EC/PC-I ₂	1	19
³ PAA/Gel/PANI-NMP/AC- (TBAI/TMAI/TEAI/KI/LiI/NaI)/I ₂	14.38	8.69
⁴ PAS-AC/THF-NaI/I ₂ -MI-Grafit	5.11	13.77

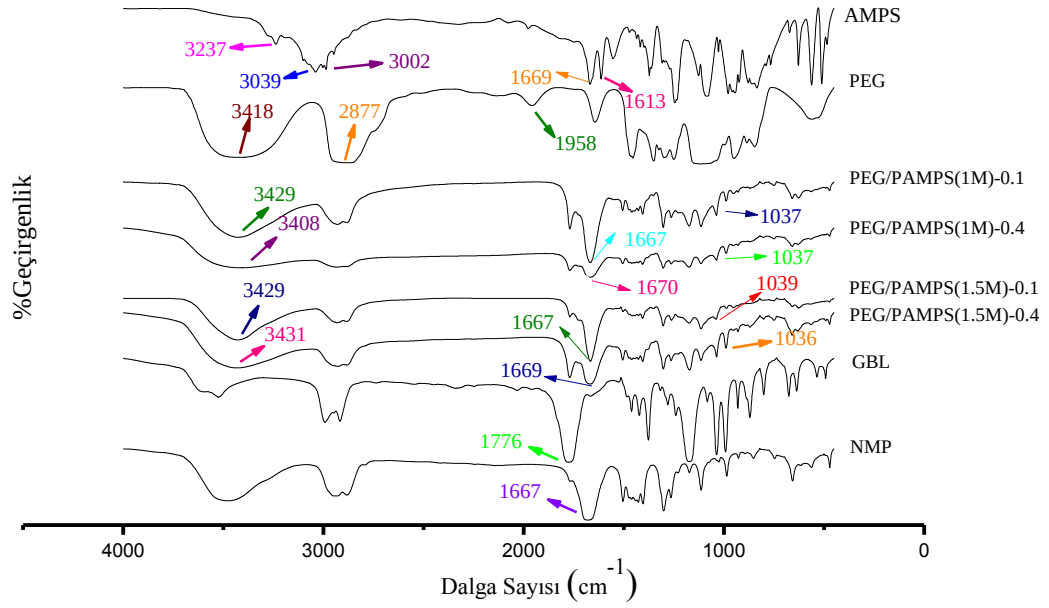
¹(Wu ve diğ., 2006), ²(Yu ve diğ., 2007), ³(Tang ve diğ., 2012), ⁴(Li ve diğ., 2009).

Tablo 4.7’de literatürdeki bazı polimer jel elektrolitlerin 25°C’deki iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve aktivasyon enerjileri (E_a) görülmektedir. Tez çalışmasında hazırlanan polimer jel elektrolitin iletkenlik ve E_a değeri literatür ile karşılaştırılabilir seviyededir. Bu durum hazırlanan polimer jel elektrolitin boya ile duyarlı güneş pillerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

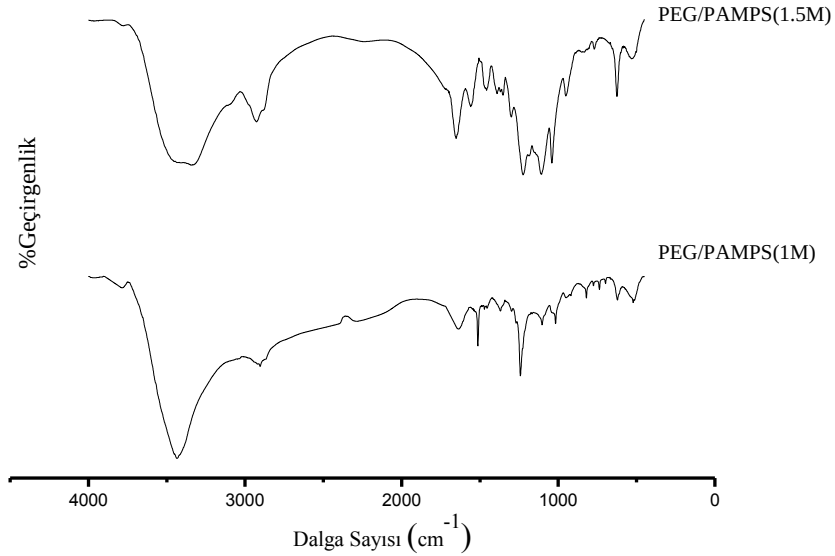
4.1.7 FTIR Analizi

Polimer jellerinin ve polimer jel elektrolitlerinin yapısal karakterizasyonu FTIR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, PEG, monomer ve çözücülere ait FTIR spektrumları da alınmıştır. 450-4000 cm⁻¹ frekans aralığında alınan FTIR spektrumları Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de görülmektedir.

Şekil 4.17’de AMPS monomerine ait spektrumda 1613 ve 3002/3039 cm⁻¹’de görülen pikler sırasıyla karakteristik C=C bağının (vinil bandı) gerilmesini ve doymamışlıktan kaynaklanan olefinik C-H’ı göstermektedir (Kabiri ve diğ., 2011). AMPS monomerine ait spektrumda 1669 cm⁻¹’de görülen pik karakteristik C=O (karbonil) gerilme titreşimini göstermektedir (Kabiri ve diğ., 2011, Cui ve diğ., 2012).



Şekil 4.17: AMPS monomeri, PEG, PEG/PAMPS esaslı polimer jel elektrolitleri, GBL ve NMP'ye ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.18: PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerine ait FTIR spektrumları.

Monomerde bulunan vinil bandına ve olefinik C-H bağına ait piklerin polimer jel ve polimer jel elektrolit FTIR spektrumlarında bulunmaması reaksiyona girmemiş monomer kalmadığını göstermektedir. AMPS monomerinin 1669 cm^{-1} 'deki karbonil piki PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 numaralı örneklerde $1667/1670/1667/1669\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir.

PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin spektrumunda 3429/3408/3429/3431 cm^{-1} , 1506/1506/1505/1505 cm^{-1} , 1406/1406/1405/1405 cm^{-1} , 1037/1037/1039/1036 cm^{-1} ve 627/630/626/634 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla sekonder amide ait –NH gerilmesine, düzlem içi N-H eğilmesine, –CH₂ nin C-H ait burkulmasına, simetrik SO₃ gerilmesine ve asimetrik SO₃ eğilmesine atfedilebilir (Cui ve diğ., 2012). AMPS spektrumunda sekonder amide ait olan –NH gerilmesine, düzlem içi N-H eğilmesine, –CH₂' nin C-H ait burkulmasına, simetrik SO₃ gerilmesine ve asimetrik SO₃ ait pikler sırasıyla 3237, 1553, 1418, 1087 ve 628 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. Monomere kıyasla polimer jel elektrolitlerde pik şiddetlerindeki değişme ve pik yerlerindeki kayma belirgindir. Özellikle sekonder amid –NH gerilmesi pikinin frekansı polimer jel elektrolitlerde daha yüksek dalga boyuna kaymış ve şiddeti artmıştır. NaI konsantrasyonu artışı (0.1 M NaI'den 0.4 M NaI'e) dikkate alındığında ise 1037 ve 1039 cm^{-1} 'de gözlemlenen SO₃ gerilmesine ait pikin şiddetini arttırmıştır fakat sekonder amid –NH gerilmesi pikinin şiddetinde azalmaya neden olmuştur. Pik şiddetlerinde ve yerlerindeki kaymalar alkali tuz ile polimer arasında kompleks oluştuğunun bir göstergesidir (Imperiyka ve diğ., 2013).

Poli(etilen glikol) PEG molekülü $[\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}]$ kimyasal yapısındadır (Mansur ve diğ., 2004) ve fotokimyasal olarak kararlı bir polieter polimeridir (Wu ve diğ., 2007a). Hem hidrofilik hem de hidrofobik yapıyı içermesi, PEG'e su ve organik çözücülerde çözünebilme gibi üstün bir özellik sağlar ve ayrıca diğer polimerlerle (örn: poli(vinil alkol)) karışabilme yönünde de katkıda bulunur (Mansur ve diğ., 2004). PEG600 spektrumunda eter grubu gerilmesi 1115 cm^{-1} (Mansur ve diğ., 2004) ve karakteristik –CH₂- gerilme titreşimi 2877 cm^{-1} 'de görülmektedir (Mansur ve diğ., 2004, Wu ve diğ., 2007a). Hidroksil grubuna ait pik ise 3418 cm^{-1} de şiddetli bir band olarak bulunmaktadır (Mansur ve diğ., 2004). 1350 ve 1455 cm^{-1} 'de bulunan bantlar PEG'in eriyik ve amorf durumu için karakteristik olan –CH₂ sallanma titreşimine atfedilebilir (Wu ve diğ., 2007a). PEG600 spektrumunda 1958 cm^{-1} 'deki band ise kristalize PEG için karakteristik bir titreşimdir (Wu ve diğ., 2007a). 847 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik –CH₂-CH₂-O grubuna ait titreşimden kaynaklanmaktadır (Wu ve diğ., 2007a). PEG600 spektrumunda 1958 cm^{-1} de bulunan ve kristalize duruma ait olan piklerin PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve

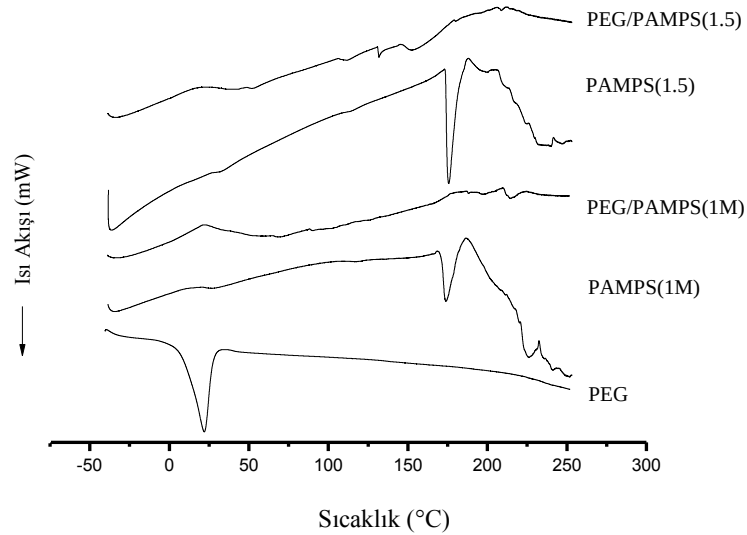
PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 örneklerinin spektrumlarında kaybolması hazırlanan polimer jel elektrolitin yapısının amorfliğini göstermektedir. Amorf yapının oluşması iyonik iletkenliğin artışına neden olmaktadır (Wu ve diğ., 2007a). GBL'da halkalı esterin karbonil (C=O) gerilmesi 1776 cm^{-1} 'de (Ramis ve diğ., 2004) ve NMP karbonil piki 1667 cm^{-1} 'de (Dyrkacz, 2001) görülmektedir. Polimer jel elektrolitlerin FT-IR spektrumlarında hem GBL hem de NMP karboniline ait pikler bulunmaktadır.

4.1.8 DSC Analizi

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve termal kararlılık boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde kullanım açısından polimer jel elektrolit sistemleri için araştırılması gereken önemli özelliklerdir (Saikia ve diğ., 2008). Tez çalışması kapsamında poli(etilen glikol) (PEG)'ün, poli(2-akrilamido-2-metil-1-propan sülfonik asit) (PAMPS) homopolimerlerinin, PEG/PAMPS polimer jellerinin ve PEG/PAMPS esaslı polimer jel elektrolitlerin termal özellikleri polimer bileşimi ve sıvı elektrolit içeriğine göre incelenmiştir. PEG/PAMPS polimerinin kristalin ve amorf yapısını inceleme amacı ile PAMPS polimeri hazırlanmış ve PEG/PAMPS polimeri ile aynı şartlarda kurutulmuştur. Belli ağırlıkta tartılıp alüminyum krozeyle yerleştirilen örneklerin DSC analizleri $-40/250^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve $20\text{ mL}/\text{dk}$ azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.19'da PEG, PAMPS(1M), PAMPS(1.5M), PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin DSC eğrileri görülmektedir. DSC sonuçları PAMPS(1M) ve PAMPS(1.5M) homopolimerlerinin erime noktalarının sırasıyla 174°C ($\Delta H=38.76\text{ J/g}$) ve 176°C ($\Delta H=65.66\text{ J/g}$) olduğunu göstermektedir. PEG ise 22°C ($\Delta H=94.82\text{ J/g}$)'de belirgin bir erime pikine sahiptir. PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin DSC grafiklerinde erime piklerinin tamamen kaybolduğu ve yapının amorflik kazandığı görülmektedir. Bununla birlikte tez çalışmasında $-40-250^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlemlenmemiştir. Shi ve diğ. (2009)'nin yaptıkları çalışmada boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde kullanılmak üzere poli(metil akrilat)/poli(etilen glikol) (PMA/PEG) polimerini sentezlenmişlerdir ve PMA/PEG polimerini hibrit olarak nitelendirmişlerdir. Çalışmada PMA/PEG hibridinin karışabilirliğini incelemek amacıyla PMA homopolimeri sentezlenmiştir. PEG'ün, PMA homopolimerinin ve

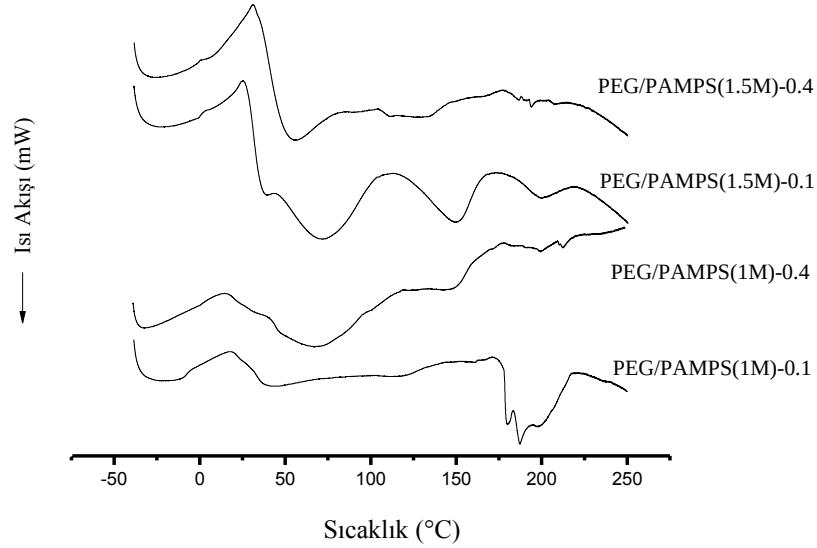
PMA/PEG hibridinin DSC grafikleri karşılaştırıldığında PEG'ün keskin erime pikinin, PMA homopolimerinin ise camsı geçiş sıcaklığının kaybolduğu ifade edilmiştir. PMA/PEG hibridi içerisinde PMA ve PEG polimer zincirleri arasındaki etkileşimden dolayı erime piki daha düşük bir sıcaklıkta gözlemlenmiştir. Çalışmada DSC grafiklerinde bahsedilen değişimlerin polimerin karışabilirliğinden kaynaklandığı ifade edilmiştir (Shi ve diğ., 2009). Benzer şekilde tez çalışmasında PEG ve PAMPS homopolimerlerinde gözlenen keskin erime piklerinin, PEG/PAMPS polimerinde kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu verilere dayanarak hazırlanan polimer jellerinin karışabilir özellikte olduğu ifade edilebilir.



Şekil 4.19: PEG'ün, PAMPS(1M) ve PAMPS(1.5M) homopolimerlerinin, PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin DSC grafikleri.

PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerin DSC eğrileri Şekil 4.20'de görülmektedir. Polimer jel elektrolitlerde artan sodyum iyodür (NaI) konsantrasyonu ile endotermik piklerin genişleyerek kaybolduğu gözlemlenmiştir. Reddy ve arkadaşlarının (2006) yürüttükleri çalışmada erime sıcaklığındaki azalma ve erime pikininin genişleyerek kaybolması kristalinitenin azalmasına atfedilmekte ve amorf fazın üstünlüğünü ifade etmektedir. Kristalin bölgeler iyonların hareketini kısıtlayarak iletkenliği düşürmektedir. Kristalinite derecesindeki azalma ile birlikte polimer zincirlerinin esnekliği artarak iletkenlik değeri yükselmekte, sistemin serbest hacmi artarak iyonik yüklerin hareket kabiliyetlerini kolaylaştırmaktadır (Reddy ve diğ.,

2006). Tez çalışmasında ise hazırlanan polimer jel elektrolitlerinde NaI konsantrasyonunun artışı ile iletkenlik değerlerinde gözlemlenen artış DSC sonuçları ile uyumludur.



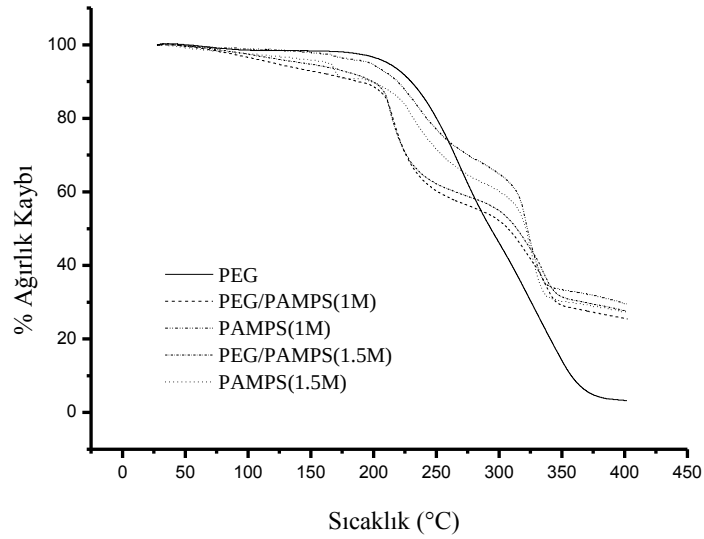
Şekil 4.20: PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin DSC termogramları.

Yapılan bir çalışmada polimer jel elektrolitlerin hazırlanmasında poli(vinilidenflorür-hekzafloropropilen) P(VdF-HFP) polimeri temel matris olarak, propilen karbonat (PC) ve dietil karbonat (DEC) ikili organik çözücü karışımı plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Lityum iyodür (LiI) ve iyot (I_2), PC:DEC (1:1, v/v) çözücü karışımında çözülmüştür. Polimer jel elektrolitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristalinite değerleri ağırlıkça %4, 6, 8 polimer içeriği için azalmakla birlikte %10 polimer içeriğinde arttığı ifade edilmiştir. Polimerin polar grupları ile tuzun (LiI) arasındaki etkileşim polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde dizilimini engellemiş ve kristalinite derecesini düşürmüştür. Ayrıca polimer jel elektrolitteki sıvı elektrolit tutma değerinin (Q_e) artışı polimer jel elektrolitin amorf yapı kazanmasına katkıda bulunmuştur (Saikia ve diğ., 2008). Tez çalışmasında PEG/PAMPS(1M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 polimer jel elektrolitlerinin (PJE) yaklaşık olarak sırasıyla ağırlıkça %39'u ve %31'i polimer, geri kalanı sıvı elektrolittir. PEG/PAMPS(1M)-0.4 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 polimer jel elektrolitlerinin her ikisinde yaklaşık olarak ağırlıkça %22'si polimer, geri kalanı sıvı elektrolittir. Tuz konsantrasyonu arttıkça

PJE'in Q_e değeri artmış ve yapı amorf özellik kazanmıştır. Polimer jel elektrolitlerin DSC sonuçları polimer jel elektrolitin amorf olmasını doğrular niteliktedir.

4.1.9 TGA Analizi

Hazırlanan polimer jel elektrolitlerin (PJE), güneş pillerinde kullanımı esnasında bazı termal özellikleri karşılaması gerekmektedir. Örneğin; polimer jel elektrolitlerinin güneş pilinde kullanımı için organik çözücünün uçmaması pilin uzun süreli kullanımı için gereken ilk şarttır (Wu ve diğ., 2006). Farklı tuz konsantrasyonlarında hazırlanan PJE'lerin, kuru polimer jelin ve PEG'ün ısıl dayanımları termal gravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir. Belirli bir ağırlıkta tartılıp alüminyum krozelere yerleştirilen örneklerin TGA analizleri, 30-400°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında ve 20 mL/dk azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.21'de PEG, PAMPS(1M), PAMPS(1.5M), PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerleri içi elde edilen termal gravimetrik eğriler verilmektedir.



Şekil 4.21: PEG, PEG/PAMPS(1M), PAMPS(1M), PEG/PAMPS(1.5M) ve PAMPS(1.5M) polimerlerinin termogramları.

PEG'ün, PAMPS(1M) ve PAMPS(1.5M) homopolimerlerinin, PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin ve TGA eğrileri Şekil 4.21'de gösterilmektedir. Ortalama molekül ağırlığı 600 olan PEG'ün 184 °C civarında bozunmaya başladığı ve tek bir bozunma adımına sahip olduğu açıkça görülmektedir. PAMPS(1M) ve PAMPS(1.5M) homopolimerleri yaklaşık 150 °C'den sonra bozunmaya başlamaktadır.

PAMPS(1M) homopolimeri 2, PAMPS(1.5) homopolimeri 3 bozunma adımına sahiptir. PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerleri ise yaklaşık 200 °C civarında bozunmaya başlamaktadır ve her ikisi de 2 bozunma adımına sahiptir.

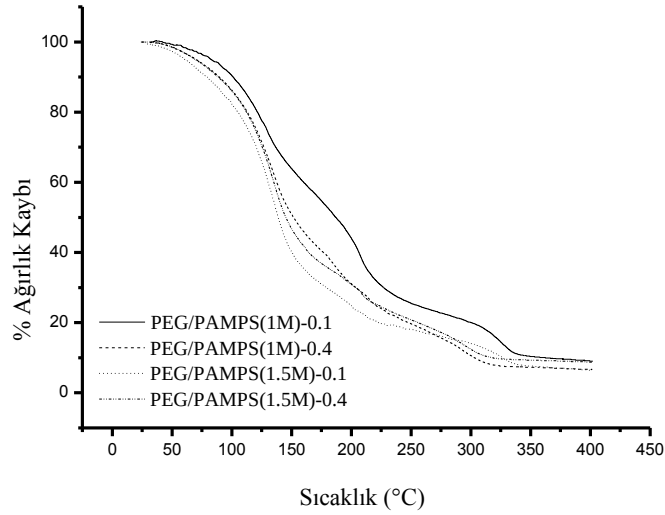
PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) jellerinin bozunmaya başladığı sıcaklıklar, hem PEG'ün hem PAMPS(1M) ve PAMPS(1.5M) homopolimerlerinin bozunma sıcaklıklarından daha yüksektir. Wu ve diğ. (2006), bu durumun PEG'ün etkisinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. PAMPS ile PEG arasında oluşabilecek muhtemel hidrojen bağları, polimer jelin termal dayanımını arttırmıştır. PEG/PAMPS(1M) polimerinde 100°C'ye kadar %3.4'lük bir ağırlık kaybı, PEG/PAMPS(1.5M) polimerinde ise 100°C'ye kadar %2.6'lık bir ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Bu ağırlık kayıpları, jel örneklerindeki nemin uzaklaşmasına atfedilebilir (Çavuş, 2010). Saikia ve diğ. (2008)'nin hazırlamış oldukları poli(vinilidenflorür-hekzafloropropilen) polimer matrisinin 80°C'deki ağırlık kaybının %3 civarında olduğu ve bu ağırlık kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Aynı şekilde PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin su ihtiva etme ihtimalleri yüksektir. Bununla birlikte polimer matrisi tarafından absorplanan suyun, güneş pilinin fotovoltaiik performansı üzerine ciddi bir etkisinin olmadığı Wu ve diğ. (2006) tarafından belirtilmiştir. 200 ile 250°C civarındaki bozunmanın ise düşük molekül ağırlıklı türlerden kaynaklanabileceği Cui ve diğ., (2012) tarafından ifade edilmiştir. Ayrıca Şekil 4.21'de gösterildiği gibi bu aralıktaki ağırlık kaybı PEG'ün bozunmasından da kaynaklanabilmektedir. Yapılan bir çalışmada sülfonik asit gruplarının bozunmasının 250-300 °C aralığında gerçekleştiği belirtilmiştir (Çavuş, 2010). Bir başka çalışmada ise sülfonik asit gruplarının 310-350 °C sıcaklık aralığında bozunduğu gözlemlenmiştir (Cui ve diğ., 2012). Kim ve diğ. (2006), PAMPS'deki sülfonik asit gruplarının 200-350 °C arasında bozunduğunu ifade etmişlerdir. Bu veriler göz önüne alındığında PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) jelleri için yaklaşık 250-350 °C sıcaklık aralığındaki ikinci bozunma adımının desülfonasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir.

PEG, PAMPS(1M), PAMPS(1.5M), PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin ağırlıkça % kayıp değerleri Tablo 4.5'de özetlenmiştir.

Tablo 4.5: PEG, PAMPS(1M), PAMPS(1.5M), PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin ağırlıkça % kayıp değerleri.

Polimer	50°C	100°C	150°C	250°C	350°C
PEG	%0	%1.4	%1.7	%19.9	%85.9
PAMPS(1M)	%0.3	%1.1	%2	%22.8	%66.6
PEG/PAMPS(1M)	%0.4	%3.4	%7.1	%39.7	%70.9
PAMPS(1.5M)	%0.8	%2.5	%4.2	%28.2	%70
PEG/PAMPS(1.5M)	%0.3	%2.6	%5.3	%37.8	%69

Şekil 4.22’de PEG/PAMPS(1M-0.1), PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitleri içi elde edilen termal gravimetrik eğriler verilmektedir.



Şekil 4.22: PEG/PAMPS(1M-0.1), PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin termogramları.

Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 birlikte incelendiğinde, PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin termal dayanımlarının, PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) esaslı polimer jel elektrolitlerin termal dayanımlarından daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Sekhon ve diğ., (2000a) polimer jel elektrolitlerin

kullanım sıcaklık aralığını 290-370 K olarak belirtmişlerdir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan PJE'lerin yaklaşık olarak kullanım sıcaklık aralığı olan 30-50°C arasında kararlı bir yapıda olduğu belirtilebilir. PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin ağırlıkça % kayıp değerleri Tablo 4.6'da görülmektedir.

Tablo 4.6: PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin ağırlıkça % kayıp değerleri

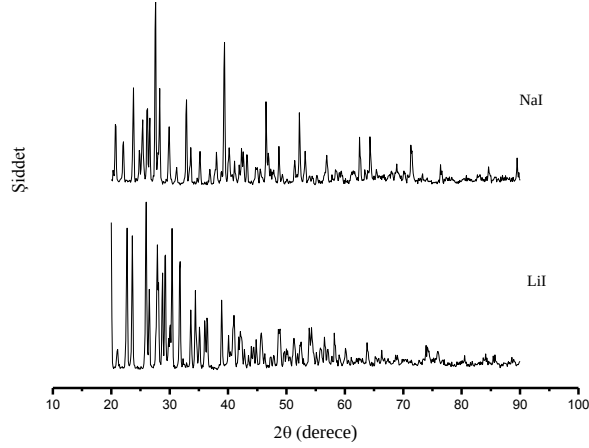
Polimer Jel Elektrolit	50°C	100°C	150°C	250°C	350°C
PEG/PAMPS(1M)-0.1	%0.7	%9.5	%36	%74.7	%89.7
PEG/PAMPS(1M)-0.4	%1.5	%13.7	%49	%80.3	%92.8
PEG/PAMPS(1.5M)-0.1	%2.6	%17.5	%59.8	%81.9	%92.4
PEG/PAMPS(1.5M)-0.4	%1.4	%13.9	%53.1	%79.21	%90.7

PJE'lerin ağırlıklarında 150 °C'ye kadar sürekli bir düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş PEG/PAMPS(1M)-0.1 için %36.0, PEG/PAMPS(1M)-0.4 için %49.0, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1 için %59.8, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 için %53.1 oranındadır. Saikia ve diğ. (2008), propilen karbonat (PC) ($T_b=242^\circ\text{C}$), dietil karbonat ($T_b=126^\circ\text{C}$) gibi yüksek kaynama noktasına sahip organik çözücüler ile hazırladıkları polimer jel elektrolitlerde düşük sıcaklıklarda dahi belirgin bir ağırlık kaybının gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Saikia ve diğ. (2008), kaynama noktası yüksek organik çözücülerin düşük sıcaklıklarda da buharlaşabildiğini ifade etmişlerdir. Benzer şekilde 150°C'ye kadar olan kayıpların 1-metil-2-pirolidon: γ -butirolakton (NMP:GBL) (NMP için $T_b=203^\circ\text{C}$, GBL için $T_b=204^\circ\text{C}$) organik çözücü çiftinin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

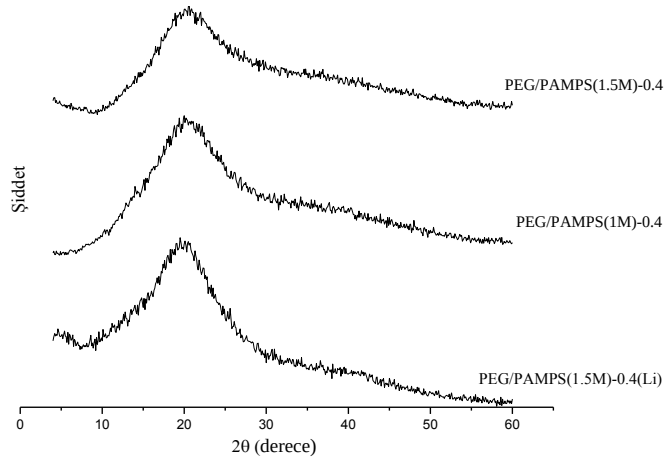
4.1.10 XRD Analizi

Polimer jel elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılan NaI ve LiI'ün, vakum etüvünde kurutulan PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4(Li) örneklerinin kristaliniteleri XRD yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 4.23'de NaI ve

LiI'ün, Şekil 4.24'de ise PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4(Li) örneklerinin XRD grafiği görülmektedir.



Şekil 4.23: LiI ve NaI tuzlarının XRD grafiği.



Şekil 4.24: PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 ve PEG/PAMPS(1.5M)-0.4(Li) örneklerinin XRD grafiği.

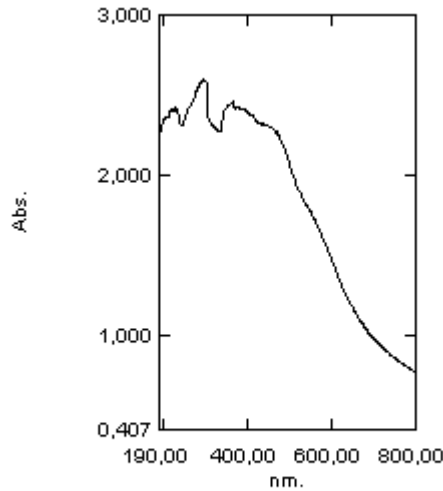
Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'den görüldüğü üzere alkali iyodür tuzlarının difraksiyon pikleri polimer jel elektrolitte kaybolmuştur. Shen ve diğ. (2008), farklı alkali iyodür tuzları ile bu tuzlar ile hazırladıkları polimer jel elektrolitlerin XRD sonuçlarını karşılaştırmışlardır. 0.3M tuz konsantrasyonunda hazırladıkları polimer jel elektrolitlerin XRD grafiğinde, tuzlara ait keskin difraksiyon piklerinin kaybolduğunu ve 0.3M konsantrasyonda bu tuzların polimer jel elektrolit içerisinde tamamen çözündüğünü ifade etmişlerdir (Shen ve diğ., 2008). Benzer şekilde tez çalışmasında

0.4M alkali iyodür konsantrasyonunda bu tuzların polimer jel elektrolit içerisinde çözünbildiği anlaşılmaktadır.

Saikia ve diğ. (2008), ağırlıkça farklı polimer yüzdelерinde hazırladıkları polimer jel elektrolit filmlerinin kristalin yapısını XRD yöntemi ile incelemişlerdir. Polimer miktarı arttıkça kristalinitenin arttığı ve buna bağlı olarak pik şiddetinin arttığını belirtmişlerdir. Amorflik arttıkça pik şiddetinde azalma meydana gelmektedir. Böylece elektrolitteki iyonların taşınımı kolaylaşmakta ve iyonik iletkenlik artmaktadır (Saikia ve diğ., 2008). PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 örneği ağırlıkça %22'si polimer olup en düşük polimer içeriğine ve en yüksek iletkenliğe sahip polimer jel elektrolittir. Hazırlanan örneklerin XRD grafiği incelendiğinde en düşük pik şiddetinin PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 örneğinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 örneğinin en yüksek iletkenliğe sahip olmasını açıklamaktadır.

4.1.11 UV-Vis Absorpsiyon Analizi

PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 örneği belli ağırlıkta tartılıp petri kabında kurutulmuştur. Kurutuma işleminden sonra film haline gelen örneğin UV-Vis absorpsiyon analizi 188-1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Şekil 4.25'de absorpsiyon spektrumu görülmektedir.

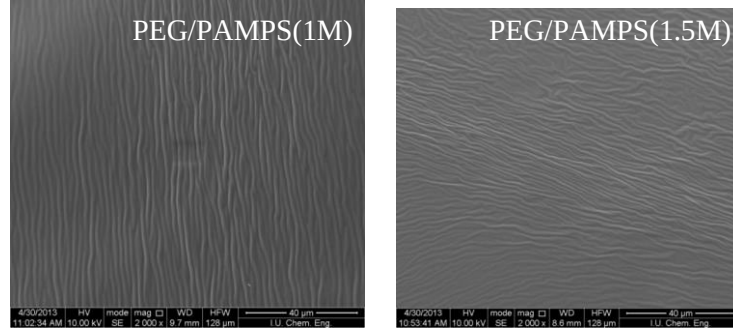


Şekil 4.25: PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 kurutulmuş film örneğinin UV-Vis spektrumu.

Kebede ve diğ. (1999), yaptıkları çalışmada farklı organik çözücülerde LiI/I₂ redoks çiftinin davranışını UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi ile incelemişlerdir. Elektrolit

çözeltisinde triiyodür (I_3^-) oluşumunun karakteristik piklerinin 290 ve 360 nm’de, iyodürün (I^-) karakteristik pikinin 220 nm’de gözlemlendiğini belirtmişlerdir (Kebede ve diğ., 1999). Benzer şekilde hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 örneğinde 296, 360 nm’deki pikler I_3^- oluşumunu; 226 nm’deki pik ise I^- varlığını göstermektedir.

4.1.12 SEM Analizi



Şekil 4.26: PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimer jellerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.26’da 1 ve 1.5M PAMPS içeren PAMPS/PEG kurutulmuş jellerin çekilen SEM fotoğrafları gösterilmektedir. Şekil 4.26’dan görüldüğü üzere tamamen homojen bir yapı dağılımı vardır. Yalnız sıvı elektrolitlerin içine difüze olabileceği gözenekli bir yapı gözlenmemiştir. Lan ve arkadaşları (2007); yaptıkları çalışmada 400’den 20.000’e kadar değişen farklı molekül ağırlıklarındaki PEG’leri kullanarak hibrit olarak tanımladıkları poli(akrilik asit)-poli(etilen glikol) (PAA-PEG) jelini sentezlemişlerdir. Sıvı elektrolit içerisinde şişen hibritlerin mikrokozmik yapılarını SEM yöntemi ile analiz etmişlerdir. Buna göre farklı PEG molekül ağırlıklarında hazırlanan hibritlerin yapıları birbirinden oldukça farklıdır. Molekül ağırlığı 400 olan PEG ile hazırlanan PAA-PEG 400 hibridinde mikro gözenekli yapılar gözlenmemiştir. Hibritte kullanılan PEG’in molekül ağırlığı arttıkça gözenekler belirginleşmiştir. Bunun bir sonucu olarak da gözenekleri büyük polimerlerin şişme değerleri daha yüksek çıkmıştır (Lan ve diğ., 2007). Benzer şekilde Zafar ve diğ. (2012) ve Ali ve diğ. (2011), PEG’ün oldukça yoğun ve sık bir yapıya yol açtığını SEM analizlerinde gözlemlemişlerdir. Aynı durum molekül ağırlığı 600 olan PEG ile hazırlanan jeller için de geçerlidir. PEG’in zincir uzunluğunun kısa olması oldukça sık bir yapıya yol açmıştır.

4.2 PEG/PGMA ESASLI POLİMER JEL ELEKTROLİTLER

4.2.1 PEG/PGMA Jelinin ve PEG/PGMA Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerinin Fotoğrafları

4.2.1.1 PEG/PGMA Jelinin Fotoğrafı

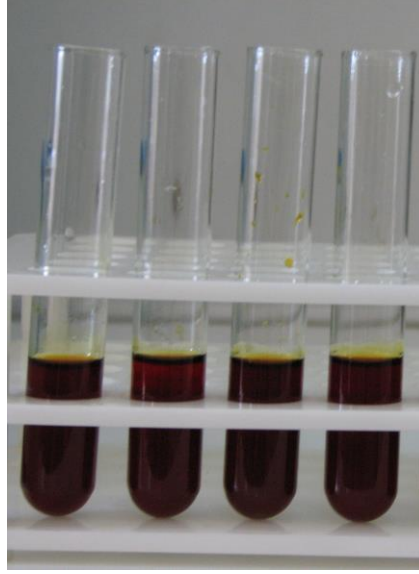
Şekil 4.27’de PEG/PGMA jelinin sentez sonrası görüntüsü verilmektedir. Elde edilen jel saydam görünüme sahiptir.



Şekil 4.27: PEG/PGMA jelinin sentez sonrası görüntüsü.

4.2.1.2 PEG/PGMA Esaslı Polimer Jel Elektrolitlerin Fotoğrafları

Şekil 4.28’de soldan sağa PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin fotoğrafı görülmektedir. Polimer jel elektrolitler, hacimce 8:2 oranında etilen karbonat:propilen karbonat (EC:PC) organik çözücü karışımı ve 0.5M alkali iyodür/0.05M iyot redoks çifti kullanılarak hazırlanmıştır. Alkali iyodür tuzu olarak sodyum iyodür (NaI) ve potasyum iyodür (KI) seçilmiştir. Örneklerin tümünde alkali iyodür/iyot mol oranı 10/1 olarak alınmıştır.



Şekil 4.28: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin görüntüleri.

4.2.2 Polimer Miktarının İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi

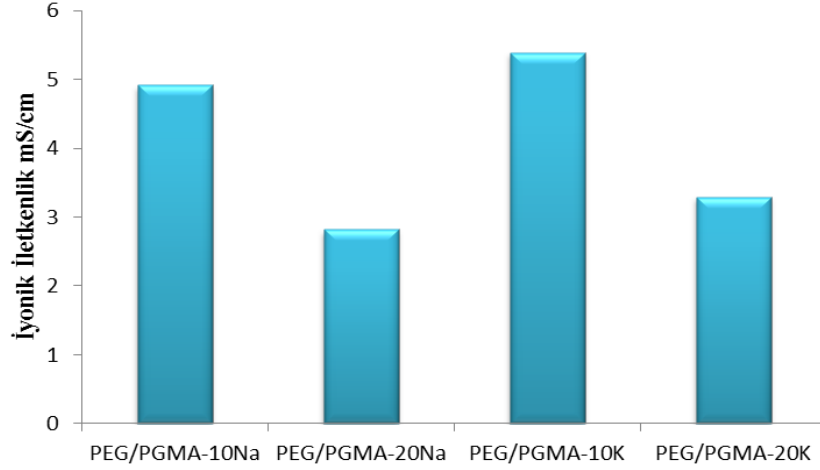
İyi bir elektrolit çözeltisi hazırlamak için seçilen organik çözücülerin erime noktaları, viskoziteleri, dielektrik sabitleri ve molekül yapıları bir bütün olarak ele alınmalıdır (Yu ve diğ., 2007). Etilen karbonat (EC), alkali iyodür tuzlarının çözünmesini sağlayabilecek kadar yüksek bir dielektrik sabitine ($\epsilon=89.78$) sahiptir (Tablo 2.1). Böylece yük taşıyıcılarının oluşmasını sağlamakta ve iyonik iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. Ancak EC'nin erime sıcaklığı (T_m) 37 °C olduğundan çabuk kristallenmektedir. Bu sebeple EC'nin diğer organik çözücüler ile karıştırılarak kullanılmasında fayda vardır. Propilen karbonat (PC), EC'a göre daha düşük bir dielektrik sabitine sahiptir ($\epsilon=65.0$) (Tablo 2.1). EC'un kristallenmesini engellemek amacı ile EC:PC organik çözücü karışımı kullanılabilir (Shi ve diğ., 2009). EC ve PC uçuculuk değerleri düşük polar çözücülerdir. EC'nin viskozitesi 1.91 cP olup PC'nin viskozitesinden (2.53 cP) daha düşüktür. Viskozite değerleri ile birlikte EC'nin ϵ 'nin ($\epsilon=89.78$) PC'nin ϵ 'den ($\epsilon=65.0$) yüksek olması göz önüne alındığında EC yönünden zengin elektrolitlerin hazırlanması daha avantajlıdır (Yu ve diğ., 2007). Wu ve diğ. (2006), etilen karbonat:propilen karbonat (EC:PC) ikili organik çözücü karışımı ve etilen karbonat: γ -butirolakton (EC:GBL) ikili organik çözücü karışımını karşılaştırmışlardır. Bahsedilen sıvı elektrolit çözeltilerini kullanarak hazırladıkları polimer jel elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerlerini (σ) ölçmüşlerdir. Her iki karışımda EC miktarı aynı olmasına rağmen EC:PC karışımının σ değeri, EC:GBL

karışımından yüksek bulunmuştur. EC, PC ve GBL'nin moleküler yapıları incelendiğinde PC'nin molekül yapısının GBL'ye kıyasla daha fazla EC'a benzediği anlaşılmıştır. Molekül yapıları birbirine çok benzeyen organik çözücülerini birbiri içerisinde karıştırmak daha kolaydır ve daha homojen bir yapı elde edilerek iyonik iletkenliğe katkı sağlanır. Bu sebeple EC:PC karışımı hazırlamak daha avantajlıdır (Wu ve diğ., 2006). Literatürdeki bu örnekler göz önüne alınarak EC:PC organik çözücü karışımı hazırlamanın uygun olacağına karar verilmiştir. Lan ve diğ. (2006), yaptıkları çalışmada ağırlıkça EC:PC oranını 6:4 olarak seçmişlerdir. Shi ve diğ. (2009) ile Yu ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmalarda sırasıyla ağırlıkça ve hacimce olmak üzere 8:2 oranında EC:PC karışımı hazırlamayı uygun bulmuşlardır. Bu verilere dayanarak tez çalışması kapsamında hazırlanan PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitlerde hacimce 8:2 oranında EC:PC organik çözücü karışımının kullanılması uygun bulunmuştur.

Saikia ve diğ. (2008), hazırladıkları polimer jel elektrolitte lityum iyodür/iyot (LiI/I_2) redoks çifti konsantrasyonunun 0.5M LiI/0.05M I_2 'de, Lan ve diğ. (2007a), hazırladıkları polimer jel elektrolitte sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti konsantrasyonunun 0.5M NaI/0.05M I_2 'de, Li ve diğ. (2009), hazırladıkları polimer jel elektrolitte sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti konsantrasyonunun 0.5M NaI/0.05M I_2 'de, Wu ve diğ. (2007b), hazırladıkları polimer jel elektrolitte sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti konsantrasyonunun 0.5M NaI/0.05M I_2 'de en uygun iyonik iletkenlik değerini verdiğini belirtmişlerdir. Literatürdeki bu örneklerle bakılarak tez çalışması kapsamında hazırlanan PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitlerde 0.5M alkali iyodür tuzu/0.05M iyot redoks çifti konsantrasyonunun kullanılmasına karar verilmiştir.

Polimer jel elektrolitler hazırlanırken PEG/GMA ağırlıkça oranı 70/30 olarak alınmıştır. Hazırlanan jellere, hacimce 8:2 oranında etilen karbonat:propilen karbonat (EC:PC) organik çözücü karışımı ve 0.5M alkali iyodür/0.05M iyot konsantrasyonlarında redoks çiftini içeren sıvı elektrolitler eklenmiştir. Böylece hazırlanan elektrolitlerde alkali iyodür/iyot (NaI/I_2 ya da KI/I_2) mol oranı 10/1 olacak şekilde sabit tutulmuş olmaktadır. Polimer jel elektrolitler %10 polimer ve %20 polimer içeriği olmak üzere farklı oranlarda hazırlanmıştır. PEG/PGMA esaslı hazırlanan ağırlıkça %10 ve %20 polimer ve 0.5M sodyum iyodür ya da potasyum iyodür tuzu (NaI ya da KI)/0.05 M I_2 içeren

polimer jel elektrolitlerin 25°C'deki iyonik iletkenlikleri (σ_{25}) Şekil 4.29'da görülmektedir.



Şekil 4.29: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerin σ_{25} değerleri.

Polimer jel elektrolitteki polimer miktarı %10'dan %20'ye çıkarıldığında örneklerin σ_{25} değerleri düşmüştür. Sekhon ve diğ. (2000b)'nin yürüttükleri çalışmada polimer jel elektrolitteki polimer miktarı ağırlıkça %5, %10 ve %15 olarak hazırlanan örneklerin viskozitelerindeki artış sebebiyle iletkenlik değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Jel elektrolitlerin viskozite değerlerinde büyük bir artış gerçekleşmesine rağmen iletkenlik değerlerindeki küçük düşüşler, polimerin sadece kıvamı koyulaştırdığını ve iletkenlikte aktif rol almadığını göstermiştir (Sekhon ve diğ., 2000b). Sekhon ve diğ. (2000a), benzer bir sonucu poli(metil metakrilat) (PMMA) ile yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. Yu ve diğ. (2007), polimer jel elektrolit hazırlanmasında poli(akrilonitril) (PAN) polimerini matris olarak seçmişlerdir. Ağırlıkça farklı oranlarda PAN içeren örneklerde iletkenlik değeri en yüksek ağırlıkça %5 PAN içeren örnekte 1.26 mS cm^{-1} olarak ölçülmüştür. PAN miktarının artışı ile bu değer azalmıştır. PAN miktarının artışı elektrolitin viskozitesini artırarak yük taşıyıcılarının transferini engellemiş ve iyonik iletkenliği düşürmüştür (Yu ve diğ., 2007). Deepa ve diğ. (2002), poli(metil metakrilat) (PMMA) polimerinin ağırlıkça %25'e kadar kullanımında iyonik iletkenlik değerlerinin pek fazla değişim göstermediğini tespit etmişlerdir. Sıvı elektrolitlerden farklı olarak polimer jel elektrolitlerde polimer ilavesi ile viskozite artmaktadır. Ağırlıkça %30'dan daha düşük PMMA içeren örneklerde çözücü kanalları aracılığıyla iyon göçü gerçekleşmektedir. Viskozitedeki büyük artışlara rağmen

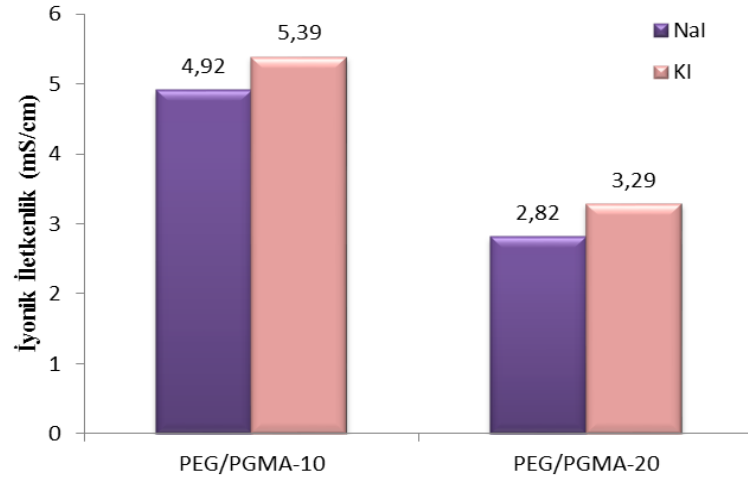
iletkenlikteki küçük değişimler PMMA'nın iletkenlikte aktif rol oynamadığının bir göstergesidir (Deepa ve diğ., 2002). Tez çalışması kapsamında literatür ile uyumlu sonuçlara ulaşılmıştır. PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitteki ağırlıkça polimer miktarının artışı iletkenliği olumsuz yönde etkilemiştir. İletkenlikteki düşüşler, polimer zincirlerinin viskoziteyi artırıcı yönde etkilemesine ve iyonik türlerin transferini engellemesine atfedilmektedir.

4.2.3 Farklı Tuzların İyonik İletkenlik Değeri Üzerine Etkisi

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pili (BDGP)'nde kullanılacak olan polimer jel elektrolit (PJE)'deki, inorganik iyodür tuzunun yani I^- konsantrasyonunun önemi büyüktür (Li ve diğ., 2007; Shen ve diğ., 2008). Hazırlanan PJE'in iyonik iletkenliği, seçilen alkali metal tuzuna göre farklılık göstermektedir (Li ve diğ., 2007). Ayrıca güneş pilinin işleyişi esnasında ışığı absorplayarak yükseltgenen boya molekülü, I^- iyonları tarafından indirgenmektedir. I^- konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda, ışık etkisiyle oluşan boya katyonu yeteri miktarda indirgenemeyeceğinden pilden alınan verim düşecektir (Shen ve diğ., 2008).

Tez çalışması kapsamında farklı alkali metal iyodür tuzlarının etkisini incelemek amacıyla polimer jel elektrolit (PJE)'ler, lityum iyodür (LiI), sodyum iyodür (NaI) ve potasyum iyodür (KI) olmak üzere üç farklı alkali metal tuzu ile hazırlanmıştır. Alkali metal iyodür tuzunun etkisini incelemek amacıyla hazırlanan PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitlerde hacimce EC:PC oranı 8:2, alkali iyodür tuz konsantrasyonu 0.5M, iyot konsantrasyonu ise 0.05M'da sabit tutulmuştur. LiI ile hazırlanan örnekte polimer jel elektrolit oluşumu gözlenmemiştir. NaI ve KI ile hazırlanan örneklerde ise faz ayrımı gözlenmeden PJE'ler elde edilmiştir. Buna göre hazırlanan PJE'lerin 25 °C'deki iyonik iletkenlik değerleri (σ_{25}) Şekil 4.30'da görölmektedir.

Şekil 4.30'dan KI ile hazırlanan PJE'in 25 °C'deki iyonik iletkenliğinin (σ_{25}) NaI ile hazırlanan PJE'e göre daha yüksek olduğu açıkça görölmektedir. Alkali metal iyodür tuzundaki katyonun yarıçapının küçölmesiyle σ_{25} ve Q_e değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.30: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin σ_{25} değerleri.

Denklem (2.21) ve Denklem (2.22)'den katyonların yarıçapının büyümesiyle iletkenliği artacağı açıktır. Yapılan bir çalışmada Li^+ ve K^+ katyonlarının iyonik yarıçaplarının sırasıyla 0.76 Å ve 1.38 Å olduğu verilmiştir. Çalışmada yarıçapı daha büyük olan K^+ iyonlarının iyonik iletkenliği arttıracığı beklenmiştir. Alkali metal tuzunun yarıçapının büyümesiyle, tuzun disosiyasyon enerjisi azalmakta ve böylece iyon çiftlerinin oluşumu en aza indirgenmektedir (Agarwala ve diğ., 2011). Benzer şekilde K^+ katyonunun yarıçapı 1.38 Å olup Na^+ katyonundan (1.02 Å) daha büyüktür (Lide, 2005). K^+ ile hazırlanan PJE'in iyonik iletkenliğinin daha yüksek çıkması beklenmektedir. Katyonun yarıçapı arttıkça disosiyasyon enerjisi azalmakta ve katyonlar iyon çiftlerini oluşturmak yerine yük taşıyıcılarını oluşturmaktadır (Denklem 2.22). Denklem (2.21)'de verildiği gibi yük taşıyıcılarının sayısının artışı iletkenliği arttırmaktadır.

Yarıçapı daha küçük olan katyonların iyon çifti oluşturma ihtimali yüksektir (Lee ve diğ., 2010; Dillon ve Shriver, 2000). Yarıçapı küçük katyonlar, 0.3-0.5M gibi düşük tuz konsantrasyonlarında dahi iyon çifti oluşturma eğilimindedirler (Lee ve diğ., 2010). Şekil 4.6'da gösterildiği gibi bu katyonlar çözücü içerisinde çözünmeden birbirine bağlı kalarak iyon çiftlerini oluştururlar. Oluşan bu iyon çiftlerinin iletkenliğe bir katkısı olmadığı gibi (Lee ve diğ., 2010) iyon taşınımını da engellediği (Dillon ve Shriver, 2000) belirtilmiştir. NaI ile hazırlanan PJE'de σ_{25} değerinin daha düşük çıkmasının iyon çiftlerinin oluşumundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Yarıçapı lityum iyodür (LiI)'e göre daha büyük olan potasyum iyodür (KI), rubidyum iyodür (RbI), sezyum iyodür (CsI) gibi alkali iyodür tuzları, organik çözücüler içerisinde iyi çözünmemektedir. Poli(etilen oksit) (PEO) zinciri üzerindeki eter oksijen gruplarının polaritesi oldukça yüksektir ve bu oksijen grupları alkali metal iyodür tuzlarının katyonu ile kolayca etkileşime girmektedir (Shen ve diğ., 2008; Nogueira ve diğ., 2004). Shen ve diğ. (2008), yaptıkları çalışmada KI, RbI ve CsI gibi yarıçapı büyük tuzların asetonitril (ACN) içerisinde iyi çözünmediğini ancak PEO ve ACN ile hazırlanan polimer jel elektrolitlerde belirtilen tuzların neredeyse tamamen çözündüğünü keşfetmişlerdir. PEO'deki eter oksijen grupları tuzun çözünürlüğünü artırıcı etkiye sahiptir (Shen ve diğ., 2008). Lee ve diğ. (2010) ise katyonunun yarıçapının küçülmesiyle eter oksijen grupları ve alkali iyodür tuzunun katyonu arasında gerçekleşen bu etkileşimin kuvvetleneceğini belirtmişlerdir.

De Freitas ve diğ. (2008), literatürün aksine yarıçapı daha küçük olan lityum iyodür (LiI) tuzunun iletkenliği arttırdığını iddia etmişlerdir. Poli(etilen oksit-co-epiklorohidrin) (P(EO-EPI)) polimeri ve γ -butirolakton (GBL) organik çözücüsü kullanarak hazırladıkları polimer jel elektrolitlerde LiI ve NaI tuzlarını kullanmışlardır. Çözücü olmadan polimer-tuz şeklinde hazırladıkları elektrolitlerde LiI, kafes enerjisinin daha yüksek olmasından dolayı polimer içerisinde tamamen çözünmemiştir. Ancak organik çözücü olarak seçilen GBL ilave edildiğinde iletkenlik (σ) 10 kat artmıştır. GBL'un Li^+ iyonlarını koordine ettiği ve tuzun çözünürlüğünü arttırdığı belirtilmiştir. Çözünen tuz miktarının artışı iyonik iletkenliği (σ) arttırmaktadır. Ve sonuç olarak LiI, yarıçapının daha küçük olmasıyla iletkenliğe daha fazla katkı yaptığı belirtilmiştir (De Freitas ve diğ., 2008).

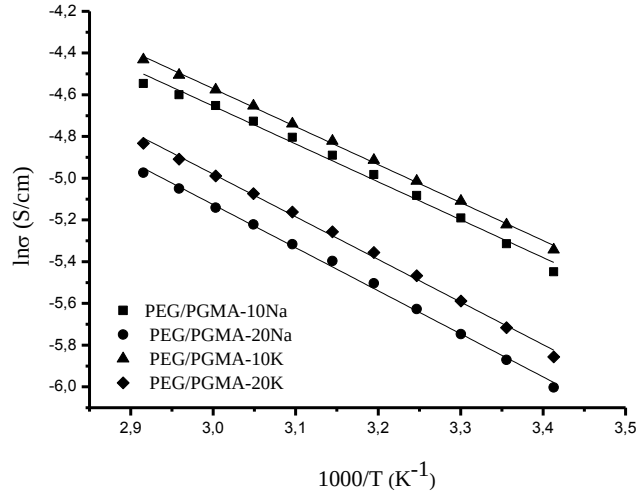
Yapılan bir başka çalışmada ise alkali metal iyodür tuzunun kristal kafes enerjisinin iletkenliği belirleyen faktör olduğundan bahsedilmiştir (Li ve diğ., 2007). Bilindiği üzere kristal kafes enerjisi, bir mol katı bileşiğin gaz halinde iyonlarına ayrışması için gereken enerjidir (Chang, 2000). Bir başka tanımlama ise şöyle yapılmaktadır: Bir iyon çiftini iyonlarına ayırtırmak için gereken enerjiye kristal kafes enerjisi denir (Lide, 2005). Bu tanımlamalardan yola çıkarak polimer jel elektrolitte kullanılan alkali iyodür tuzunun çözünürlüğü hakkında yorum yapılabilir. Li ve diğ. (2007), poli(metil metakrilat-co-metakrilik asit)/poli(etilen glikol) P(MMA-co-MAA)/PEG polimer

karışımı ile hazırladıkları yarı-katı hal jel elektrolitte NaI ve KI tuzlarını kullanılmışlardır. NaI ile hazırlanan polimer jel elektrolitin iletkenlik değeri, KI ile hazırlanan jel elektrolite nazaran daha düşük bulunmuştur. Bu durum kristal kafes enerjisi ile açıklanmıştır. NaI'ün kristal kafes enerjisi 682 kJ mol^{-1} iken KI'ün 632 kJ mol^{-1} 'dür. Buradan NaI'ün molekül içi etkileşimlerinin daha fazla olacağı anlaşılmıştır ve bunun bir sonucu olarak yük transferi engellenecektir (Li ve diğ., 2007). Benzer şekilde NaI'ün kristal kafes enerjisi 682 kJ mol^{-1} 'dür (Lide, 2005) ve bu değer KI'den daha yüksektir. Bu değerlere bakıldığında NaI'nın molekül içi etkileşiminin daha fazla olduğu ve yük taşınımını engellediği anlaşılmıştır. Tez çalışmasında NaI ile hazırlanan PJE'de σ_{25} değerinin KI ile hazırlanan PJE'in σ_{25} değerinden daha düşük çıkması bu duruma atfedilmektedir ve sonuçlar literatür verileri ile uyumludur.

Lityum iyodür (LiI) ile hazırlanan örnekte homojen ve akma PJE oluşumu gözlenmemiştir. Li ve diğ. (2007), kristal kafes enerjisinin tuzun çözünmesinde etkili olduğunu, bu değer artmasıyla yük taşıyıcılarının oluşmasının engellendiğini ifade etmişlerdir. LiI'ün kristal kafes enerjisi 730 kJ mol^{-1} (Lide, 2005) olup bu değer NaI ve KI'ün kristal kafes enerjisinden yüksektir. Ayrıca Zavalij ve diğ. (2004), etilen karbonat içerisinde Li tuzlarının kristalizasyona uğradıklarından bahsetmiştir. Tez çalışmasında PJE oluşmamasının, LiI'ün çözünmemesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.2.4 İyonik İletkenlik-Sıcaklık İlişkisi

Polimer jel elektrolit (PJE)'lerin ve sıvı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin sıcaklık ile değişimi incelenmiştir. PJE'lerin iyonik taşınım mekanizmasını belirleme amacı ile $1/T$ ile $\ln\sigma$ arasında çizilen grafiklerin doğrusallığı araştırılmıştır. Deepa ve diğ. (2002) ile Wu ve diğ. (2007a)'nin belirtmiş olduğu gibi $\ln\sigma$ ile $1/T$ arasında çizilen grafik doğrusal ise Arrhenius Denklemi'ne (Denklem 2.23); eğri şeklinde bir grafik ise Vogel-Tamman-Fulcher Denklemi'ne (VTF) (Denklem 2.24) uyumludur. Şekil 4.31'de hacimce 8:2 etilen karbonat:propilen karbonat (EC:PC) organik çözücü karışımında 0.5M alkali iyodür/0.05M iyot (I/I_3^-) konsantrasyonunda redoks çifti ile hazırlanan PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitlerin $\ln\sigma - 1/T$ arasında çizilen grafiği görülmektedir.



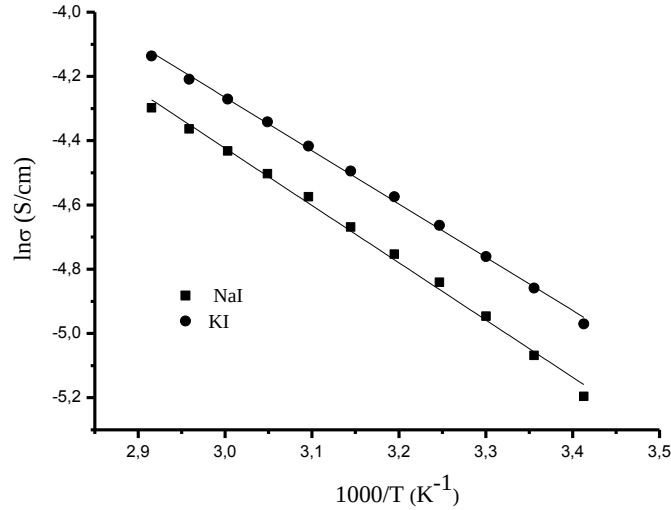
Şekil 4.31: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K PJE'lerin $\ln\sigma$ - $1/T$ grafiği.

Tablo 4.7'de hacimce 8:2 etilen karbonat:propilen karbonat (EC:PC) organik çözücü karışımında 0.5M alkali iyodür/0.05M iyot (I^-/I_3^-) konsantrasyonunda redoks çifti ile hazırlanan PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitlerin 25°C'deki iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve Arrhenius Denklemi'ne Denklem (2.23) göre hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a), denklemin katsayıları (A ve B) ve regresyon katsayısı (r^2) görülmektedir.

Tablo 4.7: PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K PJE'lerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.

Polimer Jel Elektrolit	25°C'deki İletkenlik Değeri/ σ_{25} (mS cm ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi/ E_a (kJ mol ⁻¹)	A	B	Regresyon Katsayısı/ r^2
PEG/PGMA-10Na	4.92	15.09	0.79203	-1.81535	0.9908
PEG/PGMA-20Na	2.82	17.16	1.06609	-2.06418	0.99723
PEG/PGMA-10K	5.39	15.13	0.88979	-1.82011	0.99845
PEG/PGMA-20K	3.29	16.99	1.14984	-2.04336	0.99671

Şekil 4.32’de hacimce 8:2 etilen karbonat:propilen karbonat (EC:PC) organik çözücü karışımında 0.5M alkali iyodür/0.05M iyot (I^-/I_3^-) konsantrasyonunda redoks çifti ile hazırlanan sıvı jel elektrolitlerin $\ln\sigma$ - $1/T$ arasında çizilen grafiği görülmektedir.



Şekil 4.32: Hacimce 8:2 oranında EC:PC ile 0.5M alkali iyodür tuzu ve 0.05M iyot ile hazırlanan sıvı elektrolitlerin $\ln\sigma$ - $1/T$ grafiği.

Tablo 4.8’de hacimce 8:2 etilen karbonat:propilen karbonat (EC:PC) organik çözücü karışımında 0.5M alkali iyodür/0.05M iyot (I^-/I_3^-) konsantrasyonunda redoks çifti ile hazırlanan sıvı elektrolitlerin 25°C’deki iletkenlik değerleri (σ_{25}) ve Arrhenius Denklemi’ne (Denklem (2.23)) göre hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a), denklemin katsayıları (A ve B) ve regresyon katsayısı (r^2) görülmektedir.

Tablo 4.8: Hacimce 8:2 oranında EC:PC ile 0.5M alkali iyodür tuzu ve 0.05M iyot ile hazırlanan sıvı elektrolitlerin σ_{25} değerleri ve hesaplanan E_a , A, B ve r^2 değerleri.

Tuz	25°C’deki İletkenlik Değeri/ σ_{25} (mS cm ⁻¹)	Aktivasyon Enerjisi/ E_a (kJ mol ⁻¹)	A	B	Regresyon Katsayısı/ r^2
NaI	6.29	14.82	0.9232	-1.7821	0.9951
KI	7.76	13.78	0.7082	-1.6578	0.9982

Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de belirtildiği üzere PJE’lerin ve sıvı elektrolitlerin iletkenlik değerleri sıcaklıkla birlikte artmıştır. Bu davranış literatürde serbest hacim modeli ile açıklanmaktadır (Lan ve diğ., 2006; Saikia ve diğ., 2008; Wu ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2009; Yu ve diğ., 2007). Polimer matrisi, serbest hacim oranı yüksek olan amorf bir yapıdır. Sıcaklığın artması ile birlikte polimerdeki serbest hacim miktarı artmaktadır (Li ve diğ., 2009; Lan ve diğ., 2006). Böylece polimer zincirlerinin ve çözünmüş iyonların hareket kabiliyetleri artmakta ve polimer jel elektrolitin iletkenlik değeri yükselmektedir (Lan ve diğ., 2006; Saikia ve diğ., 2008; Wu ve diğ., 2006; Li ve diğ., 2009; Yu ve diğ., 2007). Ayrıca sıcaklığın artması tuzun çözünürlüğünü arttırmakta ve iletkenliğe katkıda bulunmaktadır (Saikia ve diğ., 2008). Arrhenius Denklemi’ne uygun davranış sergileyen polimer jel elektrolitlerde iyonik taşınım, polimerin segmental hareketlerin den bağımsız olarak (Yu ve diğ., 2007; Lan ve diğ., 2007a) çözücü kanalları içerisinde moleküller arası iyon atlama mekanizması ile gerçekleşmektedir (Lan ve diğ., 2007a; Lan ve diğ., 2010; Tang ve diğ., 2012; Li ve diğ., 2007). İletkenlik, iyonların termal atlama frekansına bağlıdır (Li ve diğ., 2007; Tang ve diğ., 2012). Bu sebeple sıcaklığın artmasıyla iletkenlik değeri yükselmektedir. Ayrıca Tablo 4.7 ve Tablo 4.8 incelendiğinde sıvı elektrolitlerin iletkenlik değerlerinin, polimer jel elektrolitlerin iletkenlik değerlerinden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Polimer zincirlerinin varlığının iyonik iletkenliği engellediği bilinmektedir (Lan ve diğ., 2007a; Sekhon ve diğ., 2000a). Böylece sıvı elektrolitlerin iletkenlik değerlerinin daha yüksek çıkması, polimer zincirlerinin olmayışı ile iyonların daha kolay hareket edebilmesi ile açıklanmaktadır.

Deepa ve diğ. (2002) ile Wu ve diğ. (2007a) yaptıkları çalışmada hazırladıkları polimer jel elektrolitlerin Vogel-Tamman-Fulcher Denklemi’ne (VTF) uyan bir davranış sergilediklerini bulmuşlardır. Buna göre $\ln \sigma - 1/T$ grafiği doğrusal bir grafik değildir. Wu ve diğ. (2007a)’nin yürüttükleri çalışmada hazırlanan polimer jel elektrolit kritik bir sıcaklığa (T_c) kadar Arrhenius Denklemi’ne uygun bir davranış göstermiştir. T_c değerinin üzerinde ise VTF Denklemi’ne uyan bir iletkenliğe sahip olduğu ifade edilmiştir. T_c değerinin altında hazırlanan polimer jel elektrolit jel fazındadır ve çözücü moleküllerinin hareketliliği polimer zincirleri tarafından kısıtlanmaktadır. Bu sıcaklıklarda iyonik iletkenlik moleküller arası iyonların atlama yardımıyla sağlanmaktadır. T_c değerinin üstündeki iyodür/triiodür (I^-/I_3^-) iyonlarının tamamen

çözünmüş halde olduğu ve iyonik iletkenliğin sistemin serbest hacmine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir (Wu ve diğ., 2007a).

Yapılan bir başka çalışmada poli(metil akrilat)/poli(etilen glikol) (PMA/PEG) esaslı polimer jel elektroliti hazırlanmıştır. Etilen karbonat ve propilen karbonat ikilisi organik çözücü karışımı olarak kullanılmıştır. Organik çözücü karışımı içerisinde lityum iyodür/iyot (LiI/I_2) redoks çifti çözülmüştür. Hazırlanan polimer jel elektrolitin Arrhenius Denklemi'ne uygun bir davranış sergilediği belirlenmiştir. Polimer jel elektrolitin iletkenliği 2.1 mS cm^{-1} olarak ölçülmüş, aktivasyon enerjisi (E_a) ise $16.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca çalışmada sadece PMA içeren polimer jel elektrolit hazırlanarak PMA/PEG esaslı polimer jel elektrolit ile karşılaştırma yapılmıştır. PMA esaslı polimer jel elektrolitin iletkenliği daha düşük çıkmış, 1.9 mS cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Aktivasyon enerjisi ise $18.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. PMA esaslı polimer jel elektrolitin, PMA/PEG esaslı polimer jel elektrolite göre daha düşük iletkenliğe ve daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu açıktır. Aktivasyon enerjisinin daha yüksek çıkması, PMA esaslı polimer jel elektrolitteki iyonik iletkenliğin PMA/PEG esaslı polimer elektrolitten daha düşük bir seviyede olduğunu göstermiştir (Shi ve diğ., 2009). Benzer şekilde PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitlerin aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında en düşük E_a değerlerinin PEG/PGMA-10Na ve PEG/PGMA-10K PJE'lerine ait olduğu belirlenmiştir. PEG/PGMA-10Na için E_a değeri $15.09 \text{ kJ mol}^{-1}$, PEG/PGMA-10K için E_a değeri $15.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmış olup, bu değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. PEG/PGMA-10Na ve PEG/PGMA-10K PJE'leri için iletkenlik değerlerinin sırasıyla 4.92 mS cm^{-1} ve 5.39 mS cm^{-1} olarak bulunduğu daha önce belirtilmiştir. Değerler karşılaştırıldığında PEG/PGMA-10Na PJE'nin iyonik iletkenlik değeri daha düşüktür. Aktivasyon enerjilerinin çok yakın olmasına rağmen PEG/PGMA-10Na PJE'de iyon çiftlerinin oluşma ihtimalinden daha önce bahsedilmiştir. Bu durum göz önüne alındığında PEG/PGMA-10K PJE'i diğer PJE'ler ile karşılaştırıldığında daha yüksek iyonik iletkenlik değerine ve daha düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Bu sonuçlar literatür verilerini doğrulamaktadır.

Li ve diğ. (2009), yaptıkları çalışmada poli(akrilonitril-co-stiren) (PAS) polimer matrisi, asetonitril (ACN) ve tetrahidrofuran (THF) ikili organik çözücü karışımı ve sodyum iyodür/iyot (NaI/I_2) redoks çifti ile hazırladıkları polimer jel elektrolite katkı maddesi olarak 1-metilimidazol (MI) ve grafit ilave etmişlerdir. Grafit ilaveli ve grafit ilavesiz olarak hazırladıkları polimer jel elektrolitler, Arrhenius Denklemi ile uyumlu bulunmuş ve aktivasyon enerjileri (E_a) sırasıyla $13.77 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $15.37 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi daha düşük olan grafit ilaveli polimer jel elektrolitin daha aktif olduğunu ve triiyodür (I_3^-) iyonlarının daha kolay hareket ettiklerini belirtilmiştir (Li ve diğ., 2009). Tez çalışmasında aktivasyon enerjisi düşük olan PEG/PGMA-10K polimer jel elektrolitinin iyonik iletkenlik değerinin daha yüksek çıkması buna atfedilmektedir.

Tablo 4.9: Literatürdeki bazı polimer jel elektrolitlerin 25°C 'deki iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerjileri.

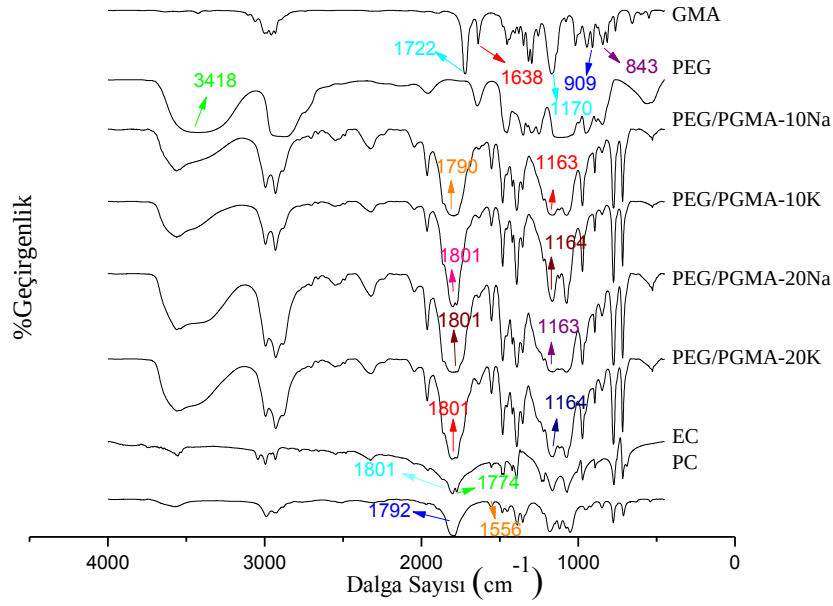
Polimer Jel Elektrolit	25°C'deki İyonik İletkenlik Değeri/ σ_{25} (mS cm^{-1})	Aktivasyon Enerjisi/ E_a ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
¹ PMA/PEG-EC/PC-LiI/I ₂	2.1	16.94
² PAN-PEMEImI-EC/PC-I ₂	1	19
³ PAA/Gel/PANI-NMP/AC-(TBAI/TMAI/TEAI/KI/LiI/NaI)/I ₂	14.38	8.69
⁴ PAS-AC/THF-NaI/I ₂ -MI-Grafit	5.11	13.77

¹(Wu ve diğ., 2006), ²(Yu ve diğ., 2007), ³(Tang ve diğ., 2012), ⁴(Li ve diğ., 2009).

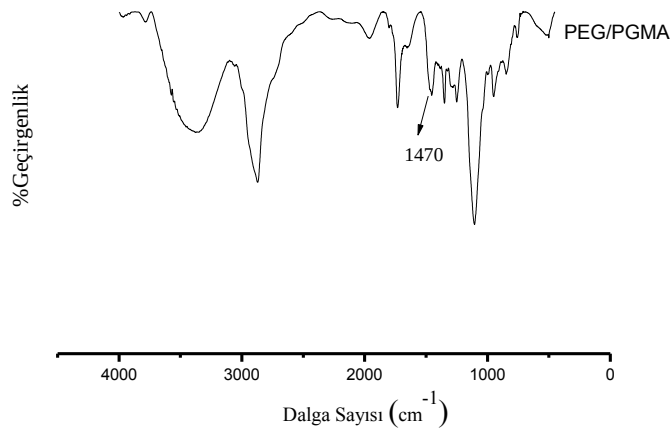
Tablo 4.9'da literatürdeki bazı polimer jel elektrolitlerin 25°C 'deki iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerjileri (E_a) görülmektedir. Tez çalışmasında hazırlanan polimer jel elektrolitin iletkenlik ve E_a değeri literatür ile karşılaştırılabilecek seviyededir. Bu durum hazırlanan polimer jel elektrolitin boya ile duyarlı güneş pillerinde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.1.5 FTIR Analizi

Polimer jellerinin ve polimer jel elektrolitlerinin yapısal karakterizasyonu FTIR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, PEG, monomer ve çözücülere ait FTIR spektrumları da alınmıştır. 450-4000 cm^{-1} frekans aralığında alınan FTIR spektrumları Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de görülmektedir.



Şekil 4.33: GMA monomeri, PEG, PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitleri, EC ve PC’ye ait FTIR spektrumları.



Şekil 4.34: PEG/PGMA jeline ait FTIR spektrumu.

Şekil 4.33’de GMA monomerine ait spektrumda 1638 cm^{-1} ’de görülen pik karakteristik C=C bağı (vinil bandı) göstermektedir (Tyagi ve diğ., 2009). GMA monomerine ait

spektrumda 1722 cm^{-1} 'de görülen pik karakteristik C=O (karbonil) gerilme titreşimini göstermektedir (Imperiyka ve diğ., 2013; Luo ve diğ., 2011a; Aslan ve diğ., 2009). GMA monomerindeki eter grubu (C-O-C) 1170 cm^{-1} 'de, epoksi grubu (C-O-C) 1255 cm^{-1} 'de, epoksi grubunun halkasının karakteristik gerilme titreşimleri ise $909/843\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Imperiyka ve diğ., 2013). Monomerde bulunan vinil bandına ait pik polimer jel ve polimer jel elektrolitlerin FTIR spektrumlarında bulunmaması reaksiyona girmemiş monomer kalmadığını göstermektedir.

PC'daki C=O'nin gerilme ve asimetrik gerilme titreşimleri sırasıyla 1792 ve 1556 cm^{-1} 'dedir (Wu ve diğ., 2007a). EC'nin C=O ve O-C-O gerilme titreşimleri ise sırasıyla 1801 ve 1774 cm^{-1} 'dir (Imperiyka ve diğ., 2013). Yu ve diğ. (2007); hacimce 8:2'lik EC:PC ile hazırladıkları örnekte plastikleştiricilerin karbonil pikinin polimer jel elektrolitte daha yüksek bir dalga boyuna kaydığını belirtmişler ve bunu kompleks oluşumuna atfetmişlerdir. EC:PC ilavesi sonucu polimer jel elektrolitlerinde PC'nin ve EC'nin karbonil gerilme titreşimleri GMA'nın karbonil grubu ile girişim yaparak PEG/PGMA-10Na için 1790 cm^{-1} 'de, PEG/PGMA-20Na için 1798 cm^{-1} 'de, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K için sırasıyla 1801 ve hemen yanında omuz halinde 1775 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20Na ve PEG/PGMA-20K için GMA'nın eter grubu (C-O-C) gerilme titreşimi daha düşük bir dalga boyuna kayarak sırasıyla $1163/1164/1163/1164\text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil piki $1790/1775/1798/1775\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Bahsedilen pik şiddetlerinde ve yerlerindeki kaymalar tuz ile oksijen atomları arasında kompleks oluştuğunun bir göstergesidir (Imperiyka ve diğ., 2013). GMA monomerindeki epoksi grubu halkasının karakteristik gerilme titreşimleri $909/843\text{ cm}^{-1}$ olan pikler PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20Na ve PEG/PGMA-20K numaralı örneklerde $894/848$, $894/847$, $893/847$ ve $894/847\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Monomere kıyasla polimer jel elektrolitlerde pik şiddetlerindeki değişme ve pik yerlerindeki kayma belirgindir. Özellikle GMA'nın karbonil gerilmesi pikinin frekansı polimer jel elektrolitlerde daha yüksek dalga boyuna kaymış ve şiddeti artmıştır.

Poli(etilen glikol) PEG molekülü $[\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}]$ kimyasal yapısındadır (Mansur ve diğ., 2004) ve fotokimyasal olarak kararlı bir polieter polimeridir (Wu ve diğ., 2007a). Hem hidrofilik hem de hidrofobik yapıyı içermesi,

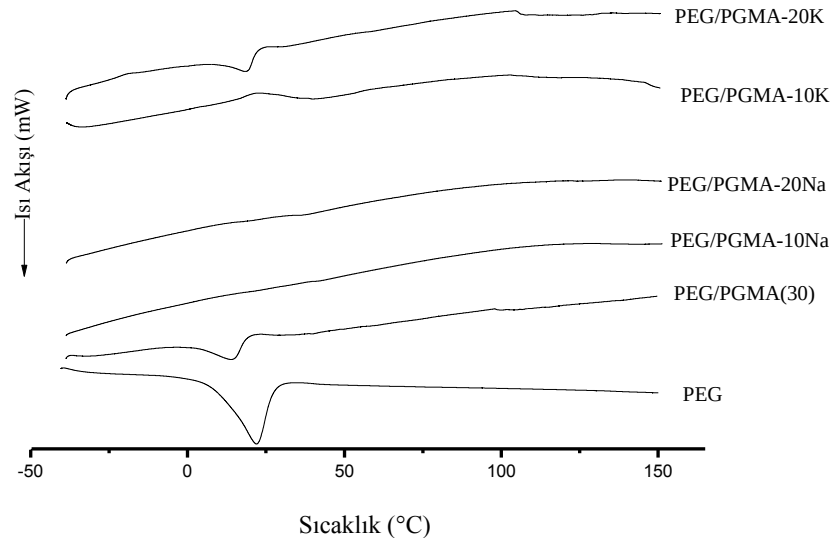
PEG'e su ve organik çözücülerde çözünebilme gibi üstün bir özellik sağlar ve ayrıca diğer polimerlerle (örn: poli(vinil alkol)) karışabilme yönünde de katkıda bulunur (Mansur ve diğ., 2004). PEG600 spektrumunda eter grubu gerilmesi 1115 cm^{-1} (Mansur ve diğ., 2004) ve karakteristik $-\text{CH}_2-$ gerilme titreşimi 2877 cm^{-1} 'de görülmektedir (Mansur ve diğ., 2004, Wu ve diğ., 2007a). Hidroksil grubuna ait pik ise 3418 cm^{-1} 'de şiddetli bir band olarak bulunmaktadır (Mansur ve diğ., 2004). 1350 ve 1455 cm^{-1} 'de bulunan bantlar PEG'in eriyik ve amorf durumu için karakteristik olan $-\text{CH}_2$ sallanma titreşimine atfedilebilir (Wu ve diğ., 2007a). PEG600 spektrumunda 1958 cm^{-1} 'deki band ise kristalize PEG için karakteristik bir titreşimdir (Wu ve diğ., 2007a). 847 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ grubuna ait titreşimden kaynaklanmaktadır (Wu ve diğ., 2007a). 1470 cm^{-1} 'de oluşan pik PEG'in amorfliğini desteklemektedir (Wu ve diğ., 2007a). PEG'ün 3418 'deki geniş hidroksil pikinin polimer jel elektrolitlerdeki şeklindeki bozukluk ve pik yerindeki kayma, polimer jel elektrolitlerde hidrojen bağlarının oluştuğunun bir göstergesidir (Gong ve diğ., 2012).

4.1.6 DSC Analizi

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve termal kararlılık boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde kullanım açısından polimer jel elektrolit sistemleri için araştırılması gereken önemli özelliklerdir (Saikia ve diğ., 2008). Tez çalışması kapsamında poli(etilen glikol) (PEG)'ün, poli(etilen glikol)/poli(glisidil metakrilat) (PEG/PGMA) polimer jelinin ve PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitlerin termal özellikleri polimer bileşimi ve sıvı elektrolit içeriğine göre incelenmiştir. Belli ağırlıkta tartılıp alüminyum kroze yerleştirilen örneklerin DSC analizleri $-40/150^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında ve 20 mL/dk azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.35'de PEG, PEG/PGMA, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimerlerinin DSC eğrileri görülmektedir. DSC sonuçları PEG'ün 22°C ($\Delta H=94.82\text{ J/g}$)'de belirgin bir erime pikine sahip olduğunu göstermektedir. PEG/PGMA polimerinde PEG'ün keskin erime piki genişleyerek 14°C 'ye kaymıştır. Bununla birlikte tez çalışmasında $-40-150^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlemlenmemiştir. Shi ve diğ. (2009)'nin yaptıkları çalışmada boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde kullanılmak üzere poli(metil

akrilat)/poli(etilen glikol) (PMA/PEG) polimerini sentezlenmişlerdir ve PMA/PEG polimerini hibrit olarak nitelendirmişlerdir. Çalışmada PMA/PEG hibridinin karışabilirliğini incelemek amacıyla PMA homopolimeri sentezlenmiştir. PEG'ün, PMA homopolimerinin ve PMA/PEG hibridinin DSC grafikleri karşılaştırıldığında PEG'ün keskin erime pikinin, PMA homopolimerinin ise camsı geçiş sıcaklığının kaybolduğu ifade edilmiştir. PMA/PEG hibridi içerisinde PMA ve PEG polimer zincirleri arasındaki etkileşimden dolayı erime piki daha düşük bir sıcaklıkta gözlemlenmiştir. Çalışmada DSC grafiklerinde bahsedilen değişimlerin polimerin karışabilirliğinden kaynaklandığı ifade edilmiştir (Shi ve diğ., 2009). Benzer şekilde tez çalışmasında PEG/PGMA polimerinde PEG'ün keskin erime pikinin genişleyerek 14°C'ye kayması hazırlanan polimer jelinin karışabilir özellikte olduğunu ifade etmektedir.



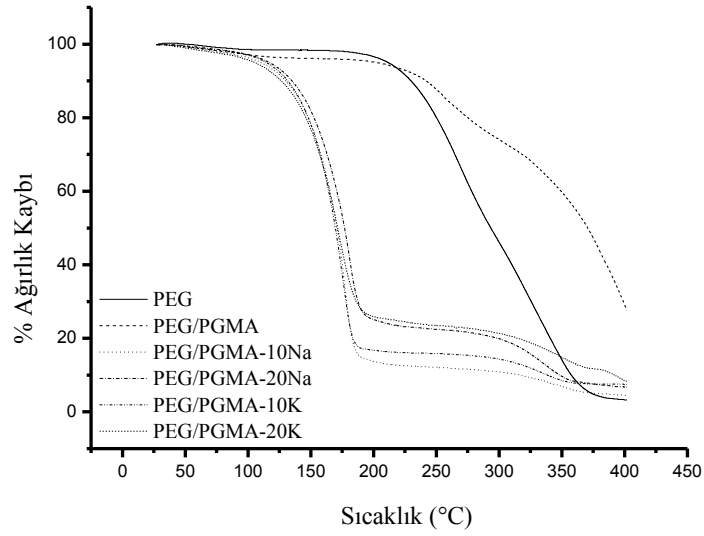
Şekil 4.35: PEG'ün, PEG/PGMA polimerinin, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin DSC grafikleri.

Yapılan bir çalışmada polimer jel elektrolitlerin hazırlanmasında poli(vinilidenflorür-hekzafloropropilen) P(VdF-HFP) polimeri temel matris olarak, propilen karbonat (PC) ve dietil karbonat (DEC) ikili organik çözücü karışımı plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Lityum iyodür (LiI) ve iyot (I_2), PC:DEC (1:1, v/v) çözücü karışımında çözülmüştür. Polimer jel elektrolitlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristalinite değerleri ağırlıkça %4, 6, 8 polimer içeriği için azalmakla birlikte %10 polimer içeriğinde arttığı ifade edilmiştir. Polimerin polar grupları ile tuzun (LiI) arasındaki etkileşim polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde dizilimini engellemiş ve

kristalinite derecesini düşürmüştür. Ayrıca polimer jel elektrolitteki sıvı elektrolit tutma değerinin (Q_e) artışı polimer jel elektrolitin amorf yapı kazanmasına katkıda bulunmuştur (Saikia ve diğ., 2008). Reddy ve diğ. (2006), poli(etilen oksit)/poli(etilen glikol) (PEO/PEG) karışımı ile hazırladıkları polimer elektrolitte potasyum iyodür (KI) miktarını arttırdıklarında örneklerin DSC grafiklerinde gözlemlenen erime piklerinin genişlediğini ve erime sıcaklığının düştüğünü gözlemlemişlerdir. Erime sıcaklığındaki azalma ve endotermik piklerin genişlemesi kristalinitenin azaldığının ve amorf fazın baskın olduğunun bir göstergesidir (Reddy ve diğ., 2006). Tez çalışmasında PEG/PGMA polimerinde gözlemlenen erime pikinin polimer jel elektrolitlerde kayboluşu eklenen alkali iyodür tuzlarının etkisiyle polimer zincirlerinin yeniden diziliminin engellenmesine ve amorf özellik kazanmasına atfedilmektedir.

4.1.7 TGA Analizi

Hazırlanan polimer jel elektrolitlerin (PJE), güneş pillerinde uzun süreli kullanımı için organik çözücünün uçuculuğunun giderilmesi gibi bazı termal özellikleri karşılaması gerekmektedir (Wu ve diğ., 2006). Farklı monomer konsantrasyonları ve polimer miktarlarında hazırlanan PEG/PGMA esaslı PJE'lerin, PEG/PGMA polimer jelin ve PEG'ün ısıl dayanımları termal gravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir. Belirli bir ağırlıkta tartılıp alüminyum krozelere yerleştirilen örneklerin TGA analizleri, 30-400°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında ve 20 mL/dk azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.36'da PEG, PEG/PGMA, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20K örnekleri için elde edilen termal gravimetrik eğriler verilmektedir.



Şekil 4.36: PEG, PEG/PGMA, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20K örneklerinin termogramları.

PEG, PEG/PGMA, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20K örneklerinin ağırlıkça % kayıp değerleri Tablo 4.10’da özetlenmiştir.

Tablo 4.10: PEG, PEG/PGMA, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K, PEG/PGMA-20K örneklerinin ağırlıkça % kayıp değerleri.

Örnek	50°C	100°C	150°C	250°C	350°C
PEG	%0	%1.4	%1.7	%19.9	%85.9
PEG/PGMA	%0.7	%2.9	%3.9	%12.3	%40.2
PEG/PGMA-10Na	%0.7	%3.8	%21.6	%87.9	%93.1
PEG/PGMA-20Na	%0.6	%2.8	%18.1	%77.6	%90.3
PEG/PGMA-10K	%0.7	%3	%21.8	%84.2	%91.5
PEG/PGMA-20K	%1.1	%4.3	%23	%76.4	%85.1

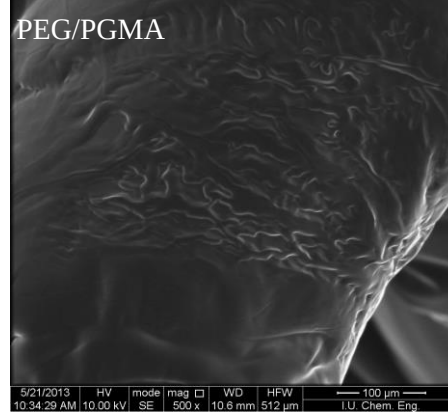
Şekil 4.36 incelendiğinde ortalama molekül ağırlığı 600 olan PEG’ün 184 °C civarında bozunmaya başladığı ve tek bir bozunma adımına sahip olduğu açıkça görülmektedir.

PEG/PGMA polimeri yaklaşık 192 °C'den sonra bozunmaya başlamaktadır ve 2 bozunma adımına sahiptirler. PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitleri ise yaklaşık 100 °C'den sonra bozunmaya başlamaktadırlar ve tek bir bozunma adımına sahiptirler.

PEG/PGMA jelinin bozunmaya başladığı sıcaklık, PEG'ün bozunma sıcaklığından daha yüksektir. Literatürde glisidil metakrilat (GMA)'ın termal dayanımı arttırdığı ifade edilmiştir (Supri, 2006). PEG/PGMA polimerinde 100°C'ye kadar %2.9'luk bir ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Bu ağırlık kaybı, jel örneğindeki nemin uzaklaşmasına atfedilebilir (Çavuş, 2010). Bazı kaynaklar nemin uzaklaşmasının 150 °C'ye kadar çıkabileceğini ifade etmektedir (Aslan ve diğ., 2009). Saikia ve diğ. (2008)'nin hazırlamış oldukları poli(vinilidenflorür-hekzafloropropilen) polimer matrisinin 80°C'deki ağırlık kaybının %3 civarında olduğu ve bu ağırlık kaybının suyun buharlaşmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Aynı şekilde PEG/PGMA polimerinin su ihtiva etme ihtimali yüksektir. Bununla birlikte polimer matrisi tarafından absorplanan suyun, güneş pilinin fotovoltaiik performansı üzerine ciddi bir etkisinin olmadığı Wu ve diğ. (2006) tarafından belirtilmiştir. Poli(glisidil metakrilat) (PGMA) homopolimeri 340-460°C arasında tek bir bozunma adımına sahiptir (Soykan ve diğ., 2000). Aslan ve diğ. (2009) ve Kunita ve diğ. (2005) GMA'nın 200°C'den sonra bozunduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde PEG/PGMA polimerinde yaklaşık 200°C'de gerçekleşen ağırlık kaybının GMA'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.36 incelendiğinde, PEG/PGMA polimerinin termal dayanımının, PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitlerin termal dayanımlarından daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Sekhon ve diğ., (2000a) polimer jel elektrolitlerin kullanım sıcaklık aralığını 290-370 K olarak belirtmişlerdir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan PJE'lerin yaklaşık olarak kullanım sıcaklık aralığı olan 30-50°C arasında kararlı bir yapıda olduğu belirtilebilir.

PJE'lerin ağırlıklarında 200 °C'ye kadar keskin bir düşüş gözlenmektedir. Bu düşüş PEG/PGMA-10Na için %86.3, PEG/PGMA-20Na için %74.9, PEG/PGMA-10K için %83.2, PEG/PGMA-20K için %74.1 oranındadır. 200°C'ye kadar olan kayıpların etilen karbonat:propilen karbonat (EC:PC) (EC için $T_b=248^\circ\text{C}$, PC için $T_b=242^\circ\text{C}$) organik çözücü çiftinin buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.8 SEM Analizi



Şekil 4.37: PEG/PGMA polimer jelinin SEM görüntüsü.

Şekil 4.37’de PEG/PGMA jelinin SEM fotoğrafı gösterilmektedir. Şekil 4.37’den görüldüğü üzere tamamen homojen bir yapı dağılımı vardır. Yalnız sıvı elektrolitlerin içine difüze olabileceği gözenekli bir yapı gözlenmemiştir. Wu ve diğ. (2007d); molekül ağırlığı 400’den 20.000’e kadar değişen farklı molekül ağırlıklarındaki PEG’leri kullanarak hibrit olarak tanımladıkları termoset poli(akrilik asit)-poli(etilen glikol) (PAA-PEG) jelini sentezlemişlerdir. Sıvı elektrolit içerisinde şişen hibritlerin morfolojik yapılarını SEM yöntemi ile analiz etmişlerdir. Buna göre farklı PEG molekül ağırlıklarında hazırlanan hibritlerin yapıları birbirinden oldukça farklıdır. Molekül ağırlığı 400 olan PEG ile hazırlanan PAA-PEG 400 hibridinde mikro gözenekli yapılar gözlenmemiştir. Hibritte kullanılan PEG’in molekül ağırlığı arttıkça gözenekler belirginleşmiştir. Bunun bir sonucu olarak da gözenekleri büyük polimerlerin şişme değerleri daha yüksek çıkmıştır (Wu ve diğ., 2007d). Benzer şekilde Zafar ve diğ. (2012) ve Ali ve diğ. (2011), PEG’ün oldukça yoğun ve sık bir yapıya yol açtığını SEM analizlerinde gözlemlemişlerdir. Aynı durum molekül ağırlığı 600 olan PEG ile hazırlanan jeller için de geçerlidir. PEG’in zincir uzunluğunun kısa olması oldukça sık bir yapıya yol açmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 PEG/PAMPS ESASLI POLİMER JEL ELEKTROLİTLER İÇİN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Tezin ilk kısmını oluşturan PEG/PAMPS esaslı polimer jel elektrolitlerde AMPS monomeri, sahip olduğu amid ve sülfonik asit grupları sayesinde polimerin polaritesini arttırma amacıyla seçilmiştir. Polimerin polaritesinin artması alkali iyodür tuzlarının çözünmesini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca PAMPS homopolimeri süperabsorban bir polimerdir ve amfifilik özellikteki poli(etilen glikol) (PEG) ile birlikte kullanıldığında sıvı elektrolitleri yapısı içerisine hapsedebilme özelliği kazanmaktadır. Polimer jeli ile sıvı elektrolit arasında gerçekleşen Lewis asit-baz etkileşimlerinin polimer jel elektrolit oluşumunda etkin olduğu bilinmektedir. Polimer jel elektrolit (PJE)'ler hazırlanırken PEG/PAMPS polimerinin asidik karakteri göz önüne alınarak Lewis bazik çözücüsü olan 1-metil-2-pirolidon (NMP)'un kullanımı uygun bulunmuştur. Hazırlanan PJE'de kullanılan tuzların kolayca çözünebilmesi için ise dielektrik sabiti yüksek organik çözücüler gerekir. γ -Butirolakton (GBL)'un dielektrik sabiti NMP'a göre daha yüksektir ve alkali iyodür tuzlarının çözünmesine katkı sağlamaktadır. Aynı zamanda PJE'lerdeki uçuculuk sorununu gidermek için NMP ve GBL 'un kaynama noktalarının yüksek olmasına dikkat edilmiştir. AMPS konsantrasyonu 1M ve 1.5M olmak üzere farklı bileşimlerde PEG/PAMPS jelleri hazırlanmış ve sırasıyla PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) olarak adlandırılmıştır. Hacimce 7:3 oranında NMP:GBL organik çözücü karışımını içeren farklı tuz konsantrasyonlarındaki sıvı elektrolit çözeltileri ile hazırlanan PEG/PAMPS(1M) esaslı PJE'ler için 0.4M NaI konsantrasyonunda en yüksek iyonik iletkenlik (σ) ve en yüksek sıvı elektrolit tutma değerinin (Q_e) elde edildiği bir maksimum nokta gözlemlenmiştir. 0.5M sodyum iyodür (NaI) konsantrasyonunda ise polimer jel ile sıvı elektrolit arasında faz ayrımı gerçekleşmiş, hem σ hem Q_e değerleri düşmüştür. Yüksek konsantrasyonlarda iyon çiftlerinin oluşma ihtimali yüksektir. İyon çiftleri, iletkenlikte aktif rol almamakla birlikte taşıyıcı yüklerin hareketine engel olmaktadır. PEG/PAMPS(1.5M) esaslı PJE'lerde ise 0.4M NaI konsantrasyonunda en yüksek iyonik iletkenlik (σ) ve en yüksek sıvı elektrolit tutma değerine (Q_e) ulaşılmıştır. 0.5M NaI konsantrasyonunda ise PEG/PAMPS(1.5M) için

PJE oluşumu gözlemlenememiştir. PJE oluşmaması, polimer jel ile yüksek alkali iyodür konsantrasyonu içeren sıvı elektrolit arasındaki faz ayrımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Monomer konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla AMPS monomer konsantrasyonu 1 M ve 1.5 M olan sırasıyla PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) jelleri hazırlanmış ve aynı özelliklere sahip sıvı elektrolit çözeltilerine ilave edilmiştir. Böylece monomer konsantrasyonunun iyonik iletkenlik (σ) ve sıvı elektrolit tutma değeri (Q_e) üzerine olan etkisi araştırılmıştır. AMPS monomer konsantrasyonu 1.5M olan PJE’de iyonik iletkenlik değerinin daha yüksek olduğu belirlenmiş ve bu jelin daha fazla miktarda sıvı elektrolit tutma değerine (Q_e) sahip olduğu görülmüştür. Monomer konsantrasyonu arttıkça polimer, daha fazla miktarda sıvı elektroliti yapısı içerisine alabilmiş ve daha yüksek iyonik iletkenlik göstermiştir. AMPS’nin amid ve sülfonik asit grupları alkali iyodür tuzlarının çözünmesini kolaylaştırmaktadır. AMPS konsantrasyonu 1.5M’a çıktığında tuzların çözünabilirliği artmış ve dolayısıyla iyonik iletkenlik yükselmiştir.

Asidik karakterli polimer jel elektrolitin yapısı içerisine hapsettiği sıvı elektrolit miktarı çözücü karışımının donör sayısı ile birlikte artmaktadır. Ancak iyonların çözünürlüğü karışımın dielektrik sabitine bağlıdır. En uygun hacimce NMP:GBL oranını bulmak amacıyla farklı organik çözücü karışımlarında PJE’ler hazırlanmıştır. PJE’lerin iyonik iletkenlik (σ) ve sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e) karşılaştırıldığında, en yüksek σ ve Q_e değerine hacimce 7:3 NMP:GBL içeren karışımda ulaşıldığı görülmüştür. Saf NMP’den 7:3 NMP:GBL oranına doğru gidildikçe sıvı elektrolit tutma değerleri (Q_e) ve iyonik iletkenlik (σ) değerleri artmıştır. Ancak bu noktadan sonra Q_e ve σ değerleri donör sayısının azalması ile birlikte düşmüştür. 9:1 NMP:GBL oranında ve saf NMP’de ise donör sayısının diğer karışımlara göre daha yüksek olmasına rağmen σ ve Q_e değerleri düşüktür. Bu durumun çözücünün dielektrik sabitinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı durum saf NMP ile hazırlanan PJE için de geçerlidir. Hazırlanan PJE’lerin σ ve Q_e değerlerinin belirlenmesinde organik çözücü karışımlarının hem donör sayısının hem de dielektrik sabitinin oldukça kritik öneme sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Alkali metal iyodür tuzunun etkisini incelemek amacıyla NaI ve LiI tuzları ile hazırlanan iki farklı PJE'in tuz yapısına bağlı olarak iyonik iletkenlik (σ) ve sıvı elektrolit tutma değerlerindeki (Q_e) değişimler incelenmiştir. NaI ile hazırlanan PJE'de daha yüksek σ ve Q_e değeri elde edilmiştir. NaI ile hazırlanan örnekte Na^+ katyonunun yarıçapının Li^+ 'dan daha büyük olmasıyla polimer zincirleri birbirinden daha fazla uzaklaşarak daha çok miktarda sıvıyı içerisine hapsedebilmiştir. Ayrıca LiI'ün kristal kafes enerjisi NaI'ün kristal kafes enerjisinden büyüktür. Bu farklılık iyonların NaI ile hazırlanan örnekte daha kolay çözünmesini sağlamaktadır. Bu sebeple iletkenliğin NaI'de yüksek çıkması beklenen bir durumdur. PJE'lerin hazırlanmasında en uygun bileşimi bulmak amacıyla yapılan bu çalışmalardan sonra en yüksek σ ve en yüksek Q_e değerleri hacimce 7:3 NMP:GBL ile hazırlanan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 için elde edilmiş ve bu değerler sırasıyla 2.58 mS cm^{-1} ve 3.6 g g^{-1} olarak belirlenmiştir.

Bunlara ek olarak iyonik iletkenlik-sıcaklık ilişkisi incelenmiş ve PJE'in iletkenlik mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır. Beklenildiği üzere PJE'in iletkenlik değerleri sıcaklık artışı ile birlikte artmıştır. 20-70 °C arasında ölçülen değerler ile $\ln\sigma-1/T$ grafiği çizilmiş ve PJE'lerin Arrhenius Denklemi'ne uyan bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. İletkenliği en yüksek olan PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitin en düşük aktivasyon enerjisine ($E_a=18.17 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sahip olduğu görülmüştür. Arrhenius Denklemi'ne uygun davranış sergileyen polimer jel elektrolitlerde iyonik taşınım, polimerin segmental hareketlerin den bağımsız çözücü kanalları içerisinde moleküller arası iyon atlama mekanizması ile gerçekleşmektedir (Lan ve diğ., 2007a; Lan ve diğ., 2010; Tang ve diğ., 2012; Li ve diğ., 2007). İletkenlik, iyonların termal atlama frekansına bağlıdır (Li ve diğ., 2007; Tang ve diğ., 2012). Bu sebeple sıcaklığın artmasıyla iletkenlik değeri yükselmektedir.

PEG'ün, AMPS monomerinin, PEG/PAMPS(1M) ile PEG/PAMPS(1.5M) kuru jellerinin, PEG/PAMPS(1M)-0.1, PEG/PAMPS(1M)-0.4, PEG/PAMPS(1.5M)-0.1, PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitlerinin FTIR sonuçları incelendiğinde polimer jel elektrolitlerde AMPS monomerinin karakteristik piklerinin şiddetinde belirgin bir şekilde değişme ve pik yerlerinde kayma görülmüştür. AMPS monomerinin karakteristik piklerinden olan SO_3 gerilmesi ve sekonder amide ait $-NH$ gerilmesi sırasıyla 1087 ve 3237 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Hazırlanan polimer jel elektrolitlerde ise

SO₃ gerilmesi şiddeti azalarak 1036-1039 cm⁻¹ arasında, –NH gerilmesi ise şiddeti artarak 3408-3431 cm⁻¹ arasında gözlemlenmiştir. Pik şiddetlerinde ve pik yerlerinde gerçekleşen bu kayma polimerin alkali tuzu ile kompleks oluşturmaya atfedilmiştir.

PEG, AMPS monomer konsantrasyonu 1M ve 1.5M olan sırasıyla PAMPS(1M) ve PAMPS(1.5M) homopolimerlerinin DSC grafiklerinde PEG'ün keskin erime pikinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu durum PEG ile PAMPS'nin karışabilir özellikte olduğunun bir göstergesidir. PEG/PAMPS esaslı polimer jel elektrolitlerin DSC grafikleri hazırlanan polimer jel elektrolitlerin tamamen amorf bir yapıda olduğunu göstermiştir. Yapının amorf olması iyonik iletkenliğe olumlu katkıda bulunmaktadır. İyonlar amorf bölgelerde daha hızlı bir şekilde ilerlemektedir.

PEG, PAMPS(1M) ve PAMPS(1.5M) homopolimerleri ile PEG/PAMPS(1M) ve PEG/PAMPS(1.5M) polimerlerinin TGA grafikleri incelendiğinde PEG ile PAMPS arasında oluşabilecek muhtemel hidrojen bağlarının termal kararlılığı bir miktar arttırdığı görülmüştür. PEG/PAMPS polimerleri ile PEG/PAMPS esaslı PJE'ler karşılaştırıldığında, PJE'lerdeki organik çözücü içeriğinin termal dayanımı azalttığı görülmesine rağmen PJE'lerin yaklaşık kullanım sıcaklık aralığında kararlı olduğu belirlenmiştir.

NaI ve LiI tuzlarının XRD grafiklerindeki keskin difraksiyon pikleri, hazırlanan polimer jel elektrolitlerde kaybolmuştur. Bu durum hazırlanan örneklerin amorf olduğunu desteklemektedir.

UV-Vis Absorpsiyon Analizi ile PEG/PAMPS(1.5M)-0.4 polimer jel elektrolitinde triiyodür varlığı araştırılmıştır. Triiyodürün karakteristik olan 290 ve 360 nm'de pikleri PJE'de 296 ve 360 nm'de; iyodürün karakteristik olan 220 nm'deki piki ise PJE'de 226 nm'de gözlemlenmiştir. Böylece hazırlanan örnekte triiyodürün oluşumu UV-Vis sonuçları ile desteklenmiştir.

5.2 PEG/PGMA ESASLI POLİMER JEL ELEKTROLİTLER İÇİN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Tez çalışmasının ikinci kısmında poli(etilen glikol)/poli(glisidil metakrilat) (PEG/PGMA) esaslı polimer jel elektrolitler (PJE) hazırlanmıştır. Poli(glisidil metakrilat) (PGMA)'ın karbonil, eter ve epoksi gruplarına ait oksijen atomu, alkali iyonları ile etkileşime girmektedir (Imperiya ve diğ., 2013). PGMA, alkali tuzlarının çözünmesine yardımcı olması amacıyla seçilmiştir. PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolit (PJE)'lerdeki uçuculuk sorununu gidermek için kaynama noktası yüksek, tuzların çözünürlüğünü arttırmak için dielektrik sabiti yüksek etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) ikili organik çözücü karışımı seçilmiştir.

PEG/PGMA esaslı polimer jel elektrolitlerde polimer miktarının iletkenliğe etkisini incelemek amacıyla ağırlıkça polimer yüzdesi %10'dan %20'ye artırılmıştır. Hacimce 8:2 oranında EC:PC ile 0.5M NaI veya 0.5M KI kullanılarak hazırlanan örneklerde alkali iyodür/iyot mol oranı 10/1 olarak alınmıştır. Polimer miktarının artışıyla iyonik iletkenlik değeri (σ) azalmıştır. Polimer zincirleri, iyonik iletkenlikte aktif rol oynamamak ile birlikte iyonların iletimini engellediği belirlenmiştir. PEG/PGMA jeli sıvı elektoliti yapısı içerisinde tutan bir matris olarak davranmakta, iletkenliğe katkıda bulunmamaktadır.

Sodyum iyodür (NaI) ve potasyum iyodür (KI) olmak üzere hazırlanan örneklerde KI içerenlerin σ değerleri daha yüksek bulunmuştur. Alkali metal tuzunun yarıçapının büyümesiyle, tuzun disosiyasyon enerjisi azalmakta ve böylece iyon çiftlerinin oluşumu en aza indirgenmektedir (Agarwala ve diğ., 2011). Yapılan çalışmalar sonucu en yüksek σ değeri %10 polimer - %90 elektrolit içeren KI ile hazırlanan örnekte 5.39 mS cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Bunlara ek olarak iyonik iletkenlik-sıcaklık ilişkisi incelenmiş ve PJE'in iletkenlik mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır. Beklenildiği üzere PJE'in iletkenlik değerleri sıcaklık artışı ile birlikte artmıştır. 20-70 °C arasında ölçülen değerler ile $\ln\sigma-1/T$ grafiği çizilmiş ve PJE'lerin Arrhenius Denklemi'ne uyan bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. İletkenliği en yüksek olan PEG/PGMA-10K polimer jel elektrolitinin en düşük aktivasyon enerjisine ($E_a=15.13 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sahip olduğu görülmüştür.

PEG'ün, GMA monomerinin, PEG/PGMA jelinin, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin ve EC ile PC'ın yapısal analizleri FTIR yöntemiyle incelenmiştir. Polimer jel elektrolitlerde GMA monomerinin karakteristik piklerinin şiddetinde belirgin bir şekilde değişme ve pik yerlerinde kayma görülmüştür. GMA monomerinin karakteristik piklerinden olan eter grubu 1170 cm^{-1} 'de, karbonil grubu gerilmesi 1722 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Hazırlanan polimer jel elektrolitlerde sırasıyla daha düşük dalga boyuna kayarak 1163 cm^{-1} 'de ve daha yüksek dalga boyuna kayarak $1775\text{-}1798\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenmiştir. . Pik şiddetlerinde ve pik yerlerinde gerçekleşen bu kayma polimerin alkali tuzu ile kompleks oluşturmaya atfedilmiştir.

PEG'ün ve PEG/PGMA jelinin DSC grafiklerinden PEG ve PGMA'nın karışabilir özellikte olduğu, PEG/PGMA-10Na, PEG/PGMA-20Na, PEG/PGMA-10K ve PEG/PGMA-20K polimer jel elektrolitlerinin DSC grafiklerinden ise PJE'lerin amorf özellikte olduğu belirlenmiştir. Amorf yapı, iyonik iletkenliğin artmasını sağlamaktadır.

PEG/PGMA esaslı PJE'lerin TGA analizleri incelendiğinde yaklaşık kullanım sıcaklık aralığında kararlı bir yapı gösterdikleri belirlenmiştir. Hem kuru PEG/PAMPS polimer jellerin hem de PEG/PGMA jellerinin SEM fotoğraflarında oldukça sık ve yoğun bir yapı gözlenmiştir. Gözenekli bir yapının oluşmaması, sıvı elektrolit tutma kapasite değerini düşürmektedir. Polimer jel elektrolitlerin hazırlanmasında kullanılan Poli(etilen glikol) (PEG) yapıda gözeneklilik oluşmasını engelleyici rol üstlenmektedir.

KAYNAKLAR

AGARWALA, S., THUMMALAKUNTAA, L.N.S.A., COOKC, C.A., PEHA, C.K.N., WONGB, A.S.W., KEB, L., HOA, G.W., 2011, Co-existence of LiI and KI in filler-free, quasi-solid-state electrolyte for efficient and stable dye-sensitized solar cell, *Journal of Power Sources*, 196, 1651–1656.

AGRAWAL, A., GRIMES, F.R., ALLEMAND, P-M., TROSKY, M., 1994, Ion Conducting Polymers, *United States Patent*, Patent Numarası:5.300.374, Patent Tarihi: 5 Nisan 1994.

AHMAD, SHAHZADA, 2009, Polymer electrolytes: characteristics and peculiarities, *Ionics*, 15, 309-321.

AIHARA, Y., ARAI, S., HAYAMIZU, K., 2000, Ionic conductivity, DSC and self diffusion coefficients of lithium, anion, polymer, and solvent of polymer gel electrolytes: the structure of the gels and the diffusion mechanism of the ions, *Electrochimica Acta*, 45, 1321-1326.

ALI, M., ZAFAR, M., JAMIL, T., BUTT, M.T.Z., 2011, Influence of glycol additives on the structure and performance of cellulose acetate/zinc oxide blend membranes, *Desalination*, 270, 98–104.

ARJUNAN, T.V., SENTHIL, T.S., 2013, Review: Dye sensitized solar cells, *Materials Technology*, 28 (1&2), 9-14.

ASLAN, A., ÜNÜGÜR ÇELİK, S., BOZKURT, A., 2009, Proton-conducting properties of the membranes based on poly(vinyl phosphonic acid) grafted poly(glycidyl methacrylate), *Solid State Ionics*, 180, 1240-1245.

AWADHIA, A., AGRAWAL, S.L., 2007, Structural, thermal and electrical characterizations of PVA:DMSO:NH₄SCN gel electrolytes, *Solid State Ionics*, 178, 951-958.

BAGHERI, H., AYAZI, Z., NADERI, M., 2013, Conductive polymer-based microextraction methods: A review, *Analytica Chimica Acta*, 767, 1-13.

BEKİROĞLU, B., TUĞAL, V., 1998, *Güneş Pilleri ve Özellikleri*, İzmir Teknoloji Enstitüsü, <http://bekiroglu.net/index.php/en/publications.html> [26.05.2013].

BIANCARDO, M., WEST, K., KREBS, F.C., 2007, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells: Pt and PEDOT:PSS counter electrodes applied to gel electrolyte assemblies, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187, 395-401.

BOSCHLOO, G., HAGFELDT, A., 2009, Characteristics of the Iodide/Triiodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Solar Cells, *Accounts of Chemical Research*, 42 (11), 1819-1826.

CHANG, R., 2000, *Fen ve Mühendislik Bölümleri için KİMYA*, Altıncı Baskı'dan çeviri, Beta Basım A.Ş., Kırklareli, 975-486-953-3.

CHANG, C., ZHANG, L., 2011, Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects, *Carbohydrate Polymers*, 84, 40-53.

CHEN, Z., LI, F., YANG, H., YI, T., HUANG, C., 2007, A T-Thermostable and Long-Term-Stable Ionic-Liquid-Based Gel Electrolyte For Efficient Dye-Sensitized Solar Cell, *ChemPhysChem*, 8, 1293-1297.

CHEN, C., LIU, W., YANG, H., ZHAO, Y., LIU, S., 2011, Synthesis of solid-solid phase change material for thermal energy storage by crosslinking of polyethylene glycol with poly(glycidyl methacrylate, *Solar Energy*, 85, 2679-2685.

CUI, W.-W., TANG, D.-Y., GONG, Z.-L., GUO, Y.D., 2012, Performance enhancement induced by electrospinning of polymer electrolytes based on poly(methyl methacrylate-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid lithium), *Journal of Material Science*, 47, 6276-6285.

ÇAVUŞ, S., 2010, Poly(methacrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) Hydrogels: Investigation of pH- and Temperature-Dependent Swelling Characteristics and Their Characterization, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48, 2497-2508.

DAI, L., 2004, *Conducting Polymers*, Intelligent Macromolecules for Smart Devices, Springer, England, 41-81.

DE FREITAS, J.N., DE SOUZE GONÇALVES, A., DE PAOLI, M.-A., DURRANT, J.R., NOGUEIRA, A.F., 2008, The role of gel electrolyte composition in the kinetics and performance of dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 53, 7166-7172.

DEEPA, M., SHARMA, N., AGNIHOTRY, S.A., SINGH, S., LAL, T., CHANDRA, R., 2002, Conductivity and viscosity of liquid and gel electrolytes based on LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and PMMA, *Solid State Ionics*, 152-153, 253-258.

DILLON, R.E.A., SHRIVER, D.F., 2000, Influence of cation size on ionic glass formation and ionic conductivity, *Solid State Ionics*, 132, 93-99.

DYRKACZ, G., 2001, The Nature of the Binary Solvent N-Methylpyrrolidone/Carbon Disulfide, *Energy&Fuels*, 15, 918-929.

FUKUI, A., KOMIYA, R., YAMANAKA, R., ISLAM, A., 2006, Effect of a redox electrolyte in mixed solvents on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 649-658.

GERARD, M., CHAUBEY, A., MALHOTRA, B.D., 2002, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors & Bioelectronics*, 17, 345-359.

GRÄTZEL, M., 2001, Photoelectrochemical Cells, *Nature*, 414, 338-344.

GONG, J., SUMATHY, K., LIANG, J., 2012, Polymer electrolyte based on polyethylene glycol for quasi-solid state dye sensitized solar cells, *Renewable Energy*, 39, 419-423.

HAGFELDT, A., BOSCHLOO, G., SUN, L., KLOO, L., PETTERSSON, H., 2010, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, 110, 6595-6663.

ILEPERUMA, O.A., 2013, Gel polymer electrolytes for dye sensitised solar cells: a review, *Materials Technology*, 28 (1&2), 65-70.

IMPERIYKA, M., AHMAD, A., HANIFAH, S.A., MOHAMED, N.S., RAHMAN, M.Y.A., 2013, Investigation of plasticized UV-curable glycidyl methacrylate based solid polymer electrolyte for photoelectrochemical cell (PEC) application, Article In Press *International Journal of Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.059>.

KABIRI, K., ZOHURIAAN-MEHR, M.J., MIRZADEH, H., KHEIRABADI, M., 2010, Solvent-, ion- and pH-specific swelling of poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) superabsorbing gels, *Journal of Polymer Research*, 17, 203-212.

KABIRI, K., LASHANI, S., ZOHURIAAN-MEHR, M.J., KHEIRABADI, M., 2011, Super alcohol-absorbent gels of sulfonic acid-contained poly(acrylic acid), *Journal of Polymer Research*, 18, 449-458.

KANG, M.G., RYU, K.S., CHANG, S.H., PARK, N-G., 2004, A New Ionic Liquid for a Redox Electrolyte of Dye-Sensitized Solar Cells, *ETRI Journal*, 26, 647-652.

KEBEDE, Z., LINDQUIST, S.E., 1999, Donor-acceptor interaction between non-aqueous solvents and I₂ to generate I₃⁻, and its implication in dye sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 57, 259-275.

KOMIYA, R., HAN, L., YAMANAKA, R., ISLAM, A., MITATE, T., 2004, Highly efficient quasi-solid state dye-sensitized solar cell with ion conducting polymer electrolyte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, 123-127.

KUMAR, D., SHARMA, R.C., 1998, REVIEW ARTICLE ADVANCES IN CONDUCTIVE POLYMERS, *European Polymer Journal*, 34, 1053-1060.

KUNITA, M.H., RINALDI, A.W., GIROTTO, E.M., RADOVANOVIC, E., MUNIZ, E.C., RUBIRA, A.F., 2005, Grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene using supercritical carbon dioxide, *European Polymer Journal*, 41, 2176-2182.

LAN, Z., WU, J., WANG, D., HAO, S., LIN, J., HUANG, Y., 2006, Quasi-solid state dye sensitized solar cells based on gel polymer electrolyte with poly(acrylonitrile-co-styrene)/NaI/I₂, *Solar Energy*, 80, 1483-1488.

LAN, Z., WU, J., LIN, J., HUANG, M., YIN, S., SATO, T., 2007a, Influence of molecular weight of PEG on the property of polymer gel electrolyte and performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 52, 6673-6678.

LAN, Z., WU, J., LIN, J., HUANG, M., 2007b, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells with a novel efficient absorbent for liquid electrolyte based on PAA-PEG hybrid, *Journal of Power Sources*, 164, 921-925.

LAN, Z., WU, J., LIN, J., HUANG, M., LI, P., LI, Q., 2008, Influence of ionic additives NaI/I₂ on the properties of polymer gel electrolyte and performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 53, 2296-2301.

LAN, Z., WU, J., LIN, J., HUANG, M., 2010, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cell based on a polymer gel electrolyte with in situ synthesized ionic conductors, *Comptes Rendus Chimie*, 13, 1401-1405.

LANGE, U., ROZNYATOVSKAYA N.V., MIRSKY, V.M., 2008, Conducting polymers in chemical sensors and array, *Analytica Chimica Acta*, 614, 1-26.

LEE, S.-H. A., JACKSON, A.-M. S., HESS, A., FEI, S.-T., PURSEL, S.M., BASHAM, J., GRIMES, C.A., HORN, M.W., ALLCOCK, H.R., MALLOUK, T.E., 2010, Influence of Different Iodide Salts on the Performance of Dye-sensitized Solar Cells Containing Phosphazene-Based Nonvolatile Electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 15234-15242.

LEWIS, N.S.(Editor), CRABTREE, G.(Editor), 2005, *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, Office of Science, U.S. Department of Energy, Washington, DC.

LI, B., WANG, L., KANG, B., WANG, P., QIU, Y., 2006, Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 549-573.

LI, P.J., WU, J.H., HUANG, M.L., HAO, S.C., LAN, Z., LI, Q., KANG, S., 2007, The application of P(MMA-co-MAA)/PEG polyblend gel electrolyte in quasi-solid state dye-sensitized solar cell at higher temperature, *Electrochimica Acta*, 53, 903-908.

LI, Q., WU, J., TANG, Q., LAN, Z., LI, P., ZHANG, T., 2009, Application of Polymer Gel Electrolytes with Graphite Powder in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Polymer Composites*, 1687-1692.

LICCOCIA, S., TROMBETTA, M., CAPITANI, D., PROIETTI, N., ROMAGNOLI, P., VONA, M.L.D., 2005, ATR-FTIR and NMR spectroscopic studies on the structure of polymeric gel electrolytes for biomedical applications, *Polymer*, 46 (13), 4670-4675.

LIDE, D.R.(Editör), 2005, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL.

LIU, S., SHI, J., FORSYTHE, E.W., BLOMQUIST, S.M., CHIU, D., 2009, Polymer charge-transfer complexes for opto-electronic applications, *Synthetic Metals*, 159, 1438-1442.

LONGO, C., DE PAOLI, M.-A., 2003, Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 889-901

LUO, D., LI, Y., YANG, M., 2011a, Crosslinked poly(acrylonitrile-glycidyl methacrylate) as a novel gel polymer electrolyte, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 231-235.

LUO, D., LI, Y., YANG, M., 2011b, Preparation and Characterization of Novel Crosslinked Poly[glycidyl methacrylate-poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate] as Gel Polymer Electrolytes, 2011b, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 2979-2984.

LYUTOV, V., GEORGIEV, G., TSAKOVA, V., 2009, Comparative study on the electrochemical synthesis of polyaniline in the presence of mono- and poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic) acid, *Thin Solid Films*, 517, 6681-6688.

NARAYAN, M.R., 2012, Review: Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 208-215.

NAZEETUDDIN, M.K., KAY, A., RODICIO, I., HUMPBRY-BAKER, R., MILLER, E., LISKA, P., VLACHOPOULOS, N., GRÄTZEL, M., 1993, Conversion of Light to Electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes, *Journal of the American Chemical Society*, 115, 6382-6390.

NAZMUTDINOVA, G., SENSFUSS, S., SCHRÖDNER, M., HINSCH, A., SASTRAWAN, R., GERHARD, D., HIMMLER, S., WASSERSCHIED, P., 2006, Quasi-solid-state polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells: Effect of the electrolyte components variation on the triiodide ion diffusion properties and charge-transfer resistance at platinum electrode, *Solid State Ionics*, 177, 3141-3146.

NOGUEIRA, A.F., LONGO C., DE PAOLI M.-A., 2004, Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1455-1468.

OGIHARA, W., SUN, J., FORSYTH, M., MACFARLANE, D.R., YOSHIKAWA, M., OHNO, Y., 2004, Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes, *Electrochimica Acta*, 49, 1797-1801.
OSADA, Y., GONG, J.P., TANAKA, Y., 2004, Polymer gels, *Journal of Macromolecular Science-Part C-Polymer Reviews*, 44, 87-112.

ONAT, N., ERSÖZ, S., 2009, Fotovoltaik Sistemlerde Maksimum Güç Noktası İzleyici Algoritmalarının Karşılaştırılması, *V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu 2009-Diyarbakır*, 50-56.

O'REGAN, B., GRÄTZEL, M., 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, 353, 737-740.

OREL, B., VUK, A.S., JESE, R., LIANOS, P., STATHATOS, E., JUDEINSTEIN, P., COLOMBAN, PH., 2003, Development of sol-gel redox I₃⁻/I⁻ electrolytes and their application in hybrid electrochromic devices, *Solid State Ionics*, 165, 235-246.

OSKAM, G., BERGERON, B.V., MEYER, G.J., SEARSON, P.C., 2001, Pseudohalogens for Dye-Sensitized TiO₂ Photoelectrochemical Cells, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 6867-6873

POURJAVADI, A., DOULABI, M., HOSSEINI, S.H., 2012, Novel polyelectrolyte gels as absorbent polymers for nonpolar organic solvents based on polymerizable ionic liquids, *Polymer*, 53 (25), 5737-5742.

PRON, A., RANNOU, P., 2002, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in Polymer Science*, 27, 135-190.

RAHMAN, M.Y.A., AHMAD, A., LEE, T.K., FARINA, Y., DAHLAN, H.M., 2011, Effect of Ethylene Carbonate (EC) Plasticizer on Poly (Vinyl Chloride)-Liquid 50% Epoxidised Natural Rubber (LENR50) Based Polymer Electrolyte, *Material Sciences and Application*, 2, 818-826.

RAMIS, X., SALLA, J.M., CRISTINA, M., MANTECON, A., SERRA, A., 2004, Kinetic Study of FTIR, TMA, and DSC of the Curing of a Mixture of DGEBA Resin and γ -Butyrolactone Catalyzed by Ytterbium Triflate, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 381-393.

REDDY, M.J., KUMAR, J.S., RAO, U.V.S., CHU, P.P., 2006, Structural and ionic conductivity of PEO blend PEG solid polymer electrolyte, *Solid State Ionics*, 177, 253-256.

RIESS, I., 2000, Polymeric mixed ionic electronic conductors, *Solid State Ionics*, 136-137, 1119-1130.

SAÇAK, M., 1998, *Giriş, Polimer Kimyasına Giriş*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, 1-23.

SAÇAK, M., 2008, *İletken Polimerler*, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 423-433.

SAIKIA, D., HAN, C.C., CHEN-YANG, Y.W., 2008, Influence of polymer concentration and dyes on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cell with P(VdF-HFP)-based gel polymer electrolyte, *Journal of Power Sources*, 185, 570-576.

SAPP, S.A., ELLIOTT, C.M., CONTADO, C., CARAMORI, S., BIGNOZZI, C.A., 2002, Substituted Polypyridine Complexes of Cobalt(II/III) as Efficient Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 11215-11222.

SEKHON, S.S., DEEPA, AGNIHOTRY, S.A., 2000a, Solvent effect on gel electrolytes containing lithium salts, *Solid State Ionics*, 136-137, 1189-1192.

SEKHON, S.S., ARORA, N., AGNIHOTRY, S.A., 2000b, PAN-based gel electrolyte with lithium salts, *Solid State Ionics*, 136-137, 1201-1204.

SEKHON, S.S., SINGH, H.P., 2002, Ionic conductivity of PVdF-based polymer gel electrolytes, *Solid State Ionics*, 152-153, 169-174.

SEKHON, S.S., ARORA, N., SINGH, H.P., 2003a, Effect of donor number of solvent on the conductivity behaviour of nonaqueous proton-conducting polymer gel electrolytes, *Solid State Ionics*, 160, 301 – 307.

SEKHON, S.S., 2003b, Conductivity behaviour of polymer gel electrolytes: Role of polymer, *Bulletin of Materials Science*, 26, 321-328.

SHEN, X., XU, W., XU, J., LIANG, G., YANG, H., YAO, M., 2008, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on gel electrolyte containing different alkali metal iodide salts, *Solid State Ionics*, 179, 2027-2030.

SHI, J., PENG, S., PEI, J., LIANG, Y., CHENG, F., CHEN J., 2009, Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells with Polymer Gel Electrolyte and Triphenylamine-Based Organic Dyes, *Applied Materials & Interfaces*, 1(4), 944-950.

SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., MACDIARMID, A.G., CHIANG, C.K., HEEGER, A.J., 1977, Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 578-580.

SIDDHANTA, S.K., GANGOPADHYAY, R., 2005, Conducting polymer gel:formation of a novel semi-IPN from polyaniline and crosslinked poly(2-acrylamido-2-methyl propane sulphonic acid), *Polymer*, 46, 2993-3000.

SINGH, R., JADHAV, N.A., MAJUMDER, S., BHATTACHARYA, B., SINGH, P.K., 2013, Novel biopolymer gel electrolyte for dye-sensitized solar cell application, *Carbohydrate Polymers*, 91, 682-685.

SOYKAN, C., AHMEDZADE, M., COŞKUN, M., 2000, Copolymers of phenacyl methacrylate with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization and monomer reactivity ratios, *European Polymer Journal*, 36, 1667-1675.

STATHATOS, E., LIANOS, P., VUK, A.S., OREL, B., 2004, Optimization of a Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Photoelectrochemical Solar Cell Employing a Ureasil/Sulfolane Gel Electrolyte, *Advanced Functional Materials*, 14(1), 45-48.

STEPHAN, A.M., 2006, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *European Polymer Journal*, 42, 21-42.

SUPRI, H.I., 2006, Effects of dynamic vulcanization and glycidyl methacrylate on properties of recycled poly(vinyl chloride)/acrylonitrile butadiene rubber blends, *Polymer Testing*, 25, 318-326.

TANG, Z., WU, J., LI, Q., LAN, Z., FAN, L., LIN, J., HUANG, M., 2010, The preparation of poly(glycidyl acrylate)-polypyrrole gel-electrolyte and its application in dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 55, 4883-4888.

TANG, Z., WU, J., LIU, Q., ZHENG, M., TANG, Q., LAN, Z., LIN, J., 2012, Preparation of poly(acrylic acid)/gelatin/polyaniline gel-electrolyte and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 203, 282-287.

TYAGI, C., TOMAR, L., SINGH, H., 2009, Glycidyl methacrylate-co-N-vinyl-2-pyrrolidone coated polypropylene strips: Synthesis, characterization and standardization for dot-enzyme linked immunosorbent assay, *Analytica Chimica Acta*, 632, 256–265.

WANG, P., ZAKEERUDDIN, S.M., EXNAR, I., GRÄTZEL, M., 2002, High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte, *Chemical Communications*, 24, 2972-2973.

WANG, P., ZAKEERUDDIN, S.M., COMTE, P., EXNAR, I., GRÄTZEL, M., 2003, Gelation of Ionic Liquid-Based Electrolytes with Silica Nanoparticles for Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 1166-1167.

WANG, YANMIN, 2009, Recent research progress on polymer electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93, 1167-1175.

WRIGHT, M., UDDIN, A., 2012, Organic—inorganic hybrid solar cells: A comparative review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 107, 87–111.

WU, J., LAN, Z., WANG, D., HAO, S., LIN, J., WEI, Y., YIN, S., SATO, T., 2006, Quasi-solid state dye-sensitized solar cells-based on gel polymer electrolytes with poly(acrylamide)-poly(ethylene glycol) composite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 181, 333-337.

WU, J., HAO, S., LAN, Z., LIN, J., HUANG, M., HUANG, Y., FANG, L., YIN, S., SATO, T., 2007a, A Thermoplastic Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Functional Materials*, 17, 2645-2652.

WU, J., LAN, Z., LIN, J., HUANG, M., HAO, S., FANG, L., 2007b, Influence of solvent on the poly (acrylic acid)-oligo-(ethylene glycol) polymer gel electrolyte and the performance of quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 52, 7128-7135.

WU, J., LAN, Z., LIN, J., HUANG, M., LI, P., 2007c, Effect of solvents in liquid electrolyte on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells, *Journal of Power Sources*, 173, 585-591.

WU, J., LAN, Z., LIN, J., HUANG, M., HAO, S., SATO, T., YIN, S., 2007d, A Novel Thermosetting Gel Electrolyte for Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells, *Advanced Materials*, 19, 4006-4011.

WU, J., LAN, Z., HAO, S., LI, P., LIN, J., HUANG, M., FANG, L., HUANG, Y., 2008, Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells, *Pure and Applied Chemistry*, 80 (11), 2241-2258.

YANG, H., HUANG, M., WU, J., LAN, Z., HAO, S., LIN, J., 2008, The polymer gel electrolyte based on poly(methyl methacrylate) and its application in quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *Materials Chemistry and Physics*, 110, 38-42.

YU, B., ZHOU, F., WANG, C., LIU, W., 2007, A novel gel polymer electrolyte based on poly ionic liquid 1-ethyl 3-(2-methacryloyloxy ethyl) imidazolium iodide, *European Polymer Journal*, 43, 2699-2707.

YU, J., PAN, Y., LU, Q., YANG, W., GAO, J., LI, Y., 2013, Synthesis and Swelling Behaviors of P(AMPS-co-AAc) Superabsorbent Hydrogel Produced by Glow-Discharge Electrolysis Plasma, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33, 219-235.

YUAN, J., ANTONIETTI, M., 2011, Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles, *Polymer*, 52, 1469-1482.

ZAFAR, M., ALI, M., KHAN, S.M., JAMIL, T., BUTT, M.T.Z., 2012, Effect of additives on the properties and performance of cellulose acetate derivative membranes in the separation of isopropanol/water mixtures, *Desalination*, 285, 359-365.

ZAVALIJ, P.Y., YANG, S., WHITTINGHAM, M.S., 2004, Structural Chemistry of new lithium bis(oxalato)borate solvates, *Acta Crystallographica*, B60, 716-724.

ZHAO, Y., ZHANG, Y., GOSSELINK, D., DOAN, T.N.L., SADHU, M., CHEANG, H.-J., CHEN, P., 2012, Polymer Electrolytes for Lithium/Sulfur Batteries, *Membranes*, 2, 553-564.

ÖZGEÇMİŞ

28.02.1989 yılında İstanbul’da doğdum. Lise öğrenimi Hasan Polatkan Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi’nde tamamladım. 2007 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimime başladım. 2011 yılında lisans eğitimimi tamamlayarak İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programı’nda yüksek lisans öğrenimime başladım. Tez çalışmam European Polymer Congress – EPF 2013’de “Preparation of poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)/poly(ethylene glycol) gel electrolyte and gel characterization” ve “Synthesis and characterization of poly(glycidyl methacrylate)/poly(ethylene glycol) gel and preparation of polymer gel electrolyte” isimli poster şeklinde sunulmuştur.