

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİTİYOFEN POLİMERLER VE BUNLARIN
ORGANİK RADİKAL PİLLERDE VE
MANYETİK MALZEMELERDEKİ
UYGULAMALARI

Muhammet AYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİTİYOFEN POLİMERLER VE BUNLARIN
ORGANİK RADİKAL PİLLERDE VE
MANYETİK MALZEMELERDEKİ
UYGULAMALARI

Muhammet AYDIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Faruk YILMAZ

GEBZE
2011



MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E.Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından tarihinde
tez savunma sınavı yapılan'ın tez çalışması
Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Burak ESAT

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: POLİTİYOFEN POLİMERLER VE BUNLARIN ORGANİK RADİKAL PİLLERDE VE MANYETİK MALZEMELERDEKİ UYGULAMALARI

YAZAR ADI: MUHAMMET AYDIN

Günümüzde ticari olarak satılan piller zehirli madde içermeleri, çevreye olan zararlı etkileri, patlayıcı olmaları ve uzun süre kullanımlarından sonra karşılaşılan kapasite kayıpları gibi birçok sorunu bünyesinde taşımaktadır. Temiz enerji uygulamaları ve bu mevcut sorunların ortadan kaldırılabilmesi için organik malzemelerden yapılan pil elektrotları büyük potansiyel taşımaktadır. Bu fikirler ışığında üretilen Organik Radikal Piller (ORB) çok sayıda şarj-deşarj döngüsü boyunca iyi bir performansla sağladıkları yüksek enerji yoğunluğu ve zehirsiz oluşlarıyla şarj edilebilir pil teknolojisi için yeni ve çok iyi birer adaydırlar. Bu tür pillerde, organik radikalleri polimer zincirleri üzerinde taşıyan yarı iletken polimerlerin grafit gibi iletkenlerle karıştırılmasıyla elde edilen malzemeler ORP'lerde elektrot olarak kullanılmaktadırlar. Kullanılan kompozit malzemeler sonucunda piller iyon transferi yerine elektron transferi ile iş görmektedirler.

Bu tez çalışmasında, tiyofen halkası üzerinde kararlı radikalleri taşıyan farklı tiyofen monomerleri sentezlendi. Sentezlenen monomerler oksidatif polimerizasyon metodu ile polimerleştirildi. Monomerlerin ve polimerlerin karakterizasyonunda FT-IR, UV-vis spektroskopisi, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, Kütle spektrometrisi, Elementel analiz ve ESR cihazları kullanıldı. Ayrıca sentezlenen polimerlerin; ortalama molekül ağırlıkları ve polidispersite indisleri GPC, termal davranışları TGA ve redoks davranışları CV cihazları ile karakterize edildi. Sentezlenen polimerler iletkenlik arttırıcı malzemelerle karıştırılarak katot malzemesi olarak düğme pillerde kullanıldı ve pillerin şarj-deşarj özellikleri incelendi.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: POLYTHIOPHENE POLYMERS AND THEIR APPLICATIONS IN ORGANIC RADICAL BATTERIES AND MAGNETIC MATERIALS

NAME OF AUTHOR: MUHAMMET AYDIN

Nowadays, commercial batteries have many problems such as; their toxic substances containing harmful effects to the environment, being explosive and the loss of their capacity after long-term usage. To overcome these problems, clean energy applications and organic materials as battery electrode have great interest. In the light of these ideas, Organic Radical Battery (ORB) is an important candidate for rechargeable battery technology with their properties of high energy density with many times charge-discharge cycle performance and being non-toxic. In these types of batteries, mixed composites of semiconducting polymer chains with organic radicals and conducting graphite are used as electrodes in ORP. The working principle of these batteries is electron transfer instead of ion transfer because of using composite materials.

In this thesis, novel thiophene monomers with stable radicals were synthesized. The synthesized monomers were polymerized by method of oxidative polymerization. The monomers and their polymers were characterized by FT-IR, UV-vis spectroscopy, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, Mass spectrometry, Elemental analysis and ESR. Moreover, average molecular weights of the synthesized polymers and polydispersity indices were determined by GPC. Their thermal and redox behaviors were analyzed by TGA and CV, respectively. The synthesized polymers were mixed with the materials capable of increasing the conductivity and used as cathode material and finally, coin-sized cells were constructed by using these polymers as cathodes and tested for their charging and discharging properties.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteğini gördüğüm, engin bilgi ve tecrübelerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Faruk YILMAZ'a

Bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Burak ESAT'a,

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Yusuf YERLİ ve Doç. Dr. Abdülhadi BAYKAL'a,

Laboratuvarlarındaki yoğun deneysel çalışmalar sürecinde, yardımlarını esirgemeyen proje arkadaşlarım Sümeyye Bahçeci ve Hilal Doğan'a,

GYTE Kimya bölümündeki laboratuvar arkadaşlarım Büşra Şengez, Zeynep M. Şahin, Mesut Görür ve Yusuf Özdemir'e,

Bu tez yazımı sırasında her konuda yardımcı olan saygı değer büyüğüm Dr. Hüseyin Kavas'a,

Tez çalışmalarım sırasında ölçüm ve analizlerde yardımcı olan Mehmet Şenel ve Tezcan Paralı'ya,

Ayrıca, ev arkadaşım ve sevgili dostum Cevdet Akal'a,

Tez çalışmalarım için sağlamış olduğu maddi destekten ötürü TÜBİTAK'a (Proje No: 108T596)

Ve çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman yanımda olan sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi ve Özellikleri	5
2.1.1. Politiyofen	12
2.2. Organik Radikal Polimerler ve π -Konjuge Polimerler	22
2.2.1. Redoks Polimerler	23
2.2.2. Organik Radikal Moleküller ve Polimerler	24
2.2.3. Redoks Katalizörü Olarak Radikal Polimerler	26
2.3. Piller	27
2.4. Organik Radikal Pil Mekanizması ve Performansı	30
2.5. Nanoteknoloji ve Nanoparçacıklar	37
3. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR	40
3.1. Kullanılan Maddeler	40
3.1.1. Monomerler	40
3.1.2. Radikaller	40
3.1.3. Katalizörler	40
3.1.4. Diğer	40
3.1.5. Çözücüler	41
3.1.6. Elektrolit Tuzları	41
3.2. Cihazlar	42
3.2.1. FTIR Spektrometresi	42
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	42
3.2.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	42

3.2.4. Elektron Spin Rezonans (ESR)	42
3.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	42
3.2.6. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)	42
3.2.7. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	43
3.2.8. UV-Visible Spektrofotometresi (UV-vis)	43
3.2.9. Elementel Analiz	43
3.2.10. Titreşimli Değirmen (Homojenizatör)	43
3.2.11. Bilgisayar Kontrollü Pil Şarj-Deşarj Analiz Cihazı	43
3.2.12. Dönüşümlü Voltametre (CV)	43
3.2.13. Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM)	44
3.2.14. İletkenlik Ölçümleri	44
3.3. Kompozit Elektrotların ve Pillerin Hazırlanması	44
4. DENEYSEL KISIM	48
4.1. Kararlı Radikal İçeren Yeni Tiyofen Monomerlerin Sentezi	48
4.1.1. 3-Tiyofen Asetik Asit 4-Hidroksi Tempo Ester Monomer Sentezi (1)	49
4.1.2. 3-Tiyofen Malonik Asit 4-Hidroksi Tempo Diester Monomer Sentezi (2)	50
4.1.3. 3-Tiyofen Etanol Tempo Karboksilat Ester Monomer Sentezi (3)	51
4.1.4. 3-Tiyofen Etanol 2.2.5.5-Tetra Metil-3-Pirolin-1-Oksi-3-Karboksilik Asit Ester Monomer Sentezi (4)	52
4.1.5. 2-Bromo-3-Tiyofen Metanol Tempo Karboksilat Ester Monomer Sentezi (5)	52
4.1.6. 2,5-Dibromo Tiyofen Asetik Asit 4-Hidroksi Tempo Ester Monomer Sentezi (6)	53
4.2. Polimerlerin Sentezlenmesi	54
4.2.1. (1, 2, 3, 4) Nolu Monomerlerin Polimerizasyonları (Polimer 1, 2, 3, 4)	54
4.2.2. 5 Nolu Monomerin Polimerizasyonu (Polimer 5)	56
4.2.3. 6 Nolu Monomerin Polimerizasyonu (Polimer 6)	57
4.3. Poli(3-Tiyofen Asetik Asit)/Fe ₃ O ₄ Nanokompozit Sentezi (P3TAA@Fe ₃ O ₄)	58
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	60

5.1. Monomerlerin Yapısal Karakterizasyonları	60
5.1.1. Monomerlerin FTIR Spektrumları	60
5.1.2. Monomerlerin Elementel Analiz Sonuçları	63
5.1.3. Monomerlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları	64
5.1.4. Monomerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	71
5.2. Polimerlerin Yapısal Karakterizasyonları	73
5.2.1. Polimerlerin FTIR Spektrumları	74
5.2.2. Polimerlerin Elementel Analiz Sonuçları	77
5.2.3. Polimerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	78
5.2.4. Polimer ve Polimer Kompozitlerinin Yüzey Morfolojisi	80
5.2.5. Polimerlerin Termal Analizleri	83
5.3. Pillerin Şarj-Deşarj Özellikleri	84
5.3.1. (1) Nolu Monomerin Polimeri (Polimer 1)	84
5.3.1.1. Polimer 1a	87
5.3.1.2. Polimer 1b	92
5.3.1.3. Polimer 1c	97
5.3.2. (2) Nolu Monomerin Polimeri (Polimer 2)	104
5.4. Poli(3-Tiyofen Asetik Asit)/ Fe_3O_4 Nanokompozit	107
Karakterizasyonu	
6. SONUÇLAR	119
KAYNAKLAR	121
ÖZGEÇMİŞ	128
EKLER	
Ek 1	
Ek 2	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ORP	Organik radikal pil
OPP	Organik plastik pil
PPy	Polipirol
PA	Poliasetilen
PTh	Politiyofen
PF	Polifuran
PANİ	Polianilin
S/m	Siemens/metre
eV	Elektron volt
Led	Işık yayan diyot
Oled	Organik ışık yayan diyot
FeCl ₃	Demir(III) klorür
3-PAT	Poli(3-alkiltiyofen)
3-AT	3-alkiltiyofen
rrP3AT	Regioregular poli(3-alkiltiyofen)
LDA	Lityum diizopropil amit
TTF	Tetratiyafulvalen
Fc	Ferrosen
PVFc	Poli(vinilferrosen)
Cz	Karbazol
TPA	Trifenilamin
TEMPO	2.2.6.6-tetrametil piperidinil-1-oksi
DPPH	1,1-difenil-2-pikril hidrazin
Ah	Amper-saat
mAh	Miliamper-saat
W-H/L	Watt-saat/litre
W-H/Kg	Watt-saat/kilogram
PTMA	Poli(2.2.6.6.-tetrametilpiperidiniloksi-metakrilat)
AIBN	2,2-azobisisobutironitril
mCPBA	3-kloroperoksibenzoik asit
PTFE	Poli(tetrafloroetilen)

ITO-PET	İndiyum tin oksit-polietilen tereftalat
Ni(dppp)Cl ₂	1,3-bis (difenilfosfin) propan dikloronikel (II)
Ma	Molekül ağırlığı
THF	Tetrahidrofuran
DMAP	4-dimetilaminopiridin
NBS	N-bromosuksinimid
3-TMA	3-tiyofen metil asetat
TLC	İnce tabaka kromotografisi
P3TMA	Poli(3-tiyofen metil asetat)
P3TAA	Poli(3- tiyofen asetik asit)
Tyf	Tiyofen
TBAP	Tetra-n-bütil amonyum perklorat
PVDF	Polivinilden florür
µm	Mikrometre
EC	Etilen karbonat
DEC	Dietil karbonat
mAh/g	Miliamper saat/gram
mWh/g	Miliwatt saat/gram
V	Volt
mA	Miliamper
C	Kulomb
LiClO ₄	Lityum perklorat
LiPF ₆	Lityum hekzaflorofosfat
Fe ₃ O ₄	Demir oksit (manyetit)
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım
M ₁	Birinci metod
M ₂	İkinci metod
NMR	Nükleer manyetik rezonans
IR	Infrared spektrometri
UV-vis	UV-visible spektrofotometresi
CV	Dönüşümlü voltametre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
ESR	Elektron spin rezonans
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
TGA	Termal gravimetrik analiz
VSM	Titreşimli numune manyetometresi
NMP	N-metil-2-pirolidon

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Organik radikal pil resimleri.	1
1.2. Organik plastik pil.	3
2.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.	6
2.2. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletkenlerin dolu ve boş bantları arasındaki farklar.	8
2.3. Kuvarstan bakıra kadar olan maddeler ile polimerlerin iletkenlik değerleri.	9
2.4. I ₂ ile doplanmış polimerlerin iletkenlik değerlerinin metaller ile karşılaştırılması.	11
2.5. Tiyofenin Yamamoto ve Lin metodu ile polimerizasyon şeması.	13
2.6. Tiyofenin FeCl ₃ ile oksidatif polimerizasyon mekanizması.	15
2.7. Tiyofenin metal katalizli grignard bağlanması ile gerçekleştirilen kondenzasyon polimerizasyon mekanizması.	16
2.8. 2 tane 3-alkiltiyofen monomerinin regioizomerik birleşmeleri.	17
2.9. 3 tane 3-alkiltiyofen monomerinin regioizomerik birleşmeleri.	18
2.10. Regiorandom Poli(3-alkiltiyofen) zincirleri.	19
2.11. Regioregular Poli(3-alkiltiyofen) zincirleri.	20
2.12. Regioregular PAT sentezinde kullanılan metodlar.	21
2.13. Redoks polimerlerinden bir seri.	23
2.14. Karbon, oksijen ve azot merkezli kararlı radikallerin kimyasal yapıları.	25
2.15. Yapısında tempo bulunduran poli(akrilik asit)/grafit elektrot varlığında bazı substratların elektro katalitik oksidasyonu.	27
2.16. Farklı pil sistemlerinin enerji yoğunluklarının karşılaştırılması.	29
2.17. Nitroksit radikalının redoks yapıları.	30
2.18. Katot radikal polimer tabanlı lityum iyon pil tasarımı.	32
2.19. 2.2.6.6-tetrametilpiperidin-metakrilat monomerinin polimerizasyon şeması.	32
2.20. PTMA polimerinden elde edilen organik radikal pil prototipi.	33
2.21. Tempo süstitüentli polinorbornin sentezi.	35

2.22.	TEMPO'dan farklı radikal grupları içeren poliradikaller.	36
2.23.	Tamamen organik tabanlı radikal pil şematik diyagramı.	37
3.1.	Düğme pillerin kodlanması.	45
3.2.	Düğme pil parçaları ve dizilim sırası.	46
3.3.	Düğme pil sıkıştırıcı.	47
3.4.	Bilgisayar kontrollü pil şarj-deşarj cihazı.	47
4.1.	Tiyofen-3-asetik asit 4- hidroksi tempo ester monomer sentezi.	50
4.2.	3-tiyofen malonik asit 4-hidroksi tempo diester monomer sentezi.	51
4.3.	3-tiyofen etanol tempo karboksilat ester monomer sentezi.	51
4.4.	3-tiyofen ethanol 2.2.5.5-tetra metil-3-pirolin-1-oksi-3-karboksilik asit ester monomer sentezi.	52
4.5.	2-bromo-3-tiyofen metanol tempo karboksilat ester monomer sentezi.	53
4.6.	2,5-dibromo tiyofen asetik asit 4-hidroksi tempo ester monomer sentezi.	54
4.7.	1 Nolu monomerin polimerizasyon reaksiyon şeması.	55
4.8.	a) Monomer 2, b) Monomer 3 ve c) Monomer 4'ün polimerizasyon reaksiyon şemaları.	56
4.9.	5 Nolu monomerin polimerizasyon reaksiyon şeması.	57
4.10.	6 Nolu monomerin polimerizasyon reaksiyon şeması.	57
4.11.	Poli(3-tiyofen asetik asit) polimer sentezi.	58
4.12.	P3TAA/Fe ₃ O ₄ nanokompozit (P3TAA@Fe ₃ O ₄).	59
5.1.	1, 2, 3 ve 4 Nolu monomerlere ait FTIR spektrumları.	60
5.2.	5 ve 6 Nolu monomerlere ait FTIR spektrumları.	61
5.3.	Monomerlerin d-askorbik asit ile indirgenme reaksiyon şeması.	64
5.4.	1 Nolu monomerin ¹ H-NMR spektrumunu.	64
5.5.	2 Nolu Momomere ait ¹ H-NMR ve ¹³ C NMR spektrumları.	66
5.6.	3 Nolu momomere ait ¹ H-NMR spektrumu.	67
5.7.	4 Nolu momomere ait ¹ H-NMR spektrumu.	68
5.8.	5 Nolu momomere ait ¹ H-NMR spektrumu.	69
5.9.	6 Nolu momomere ait ¹ H-NMR spektrumu.	70
5.10.	Monomerlerin 0,1 M'lık TBAP içeren asetonitril çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramları.	73

5.11.	Polimerlerin FTIR spektrumları.	74
5.12.	Polimerler ve kompozitlerin 0,1 M'lık TBAP içeren asetonitril çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramları.	79
5.13.	Pil testlerinde kullanılan grafitler, polimerler ve kompozitlerin SEM mikrografları (1).	81
5.14.	Pil testlerinde kullanılan grafitler, polimerler ve kompozitlerin SEM mikrografları (2).	82
5.15.	Polimerlerin TGA termogramları.	83
5.16.	Nitroksit radikalının redoks süreci.	84
5.17.	Polimer (1) şarj-deşarj süreci.	85
5.18.	Polimerlere ait ESR spektrumları.	86
5.19.	Poli. 1a ₁ kodlu pilin birinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj ve sabit akımdeşarj hızı 0.25 mA.	88
5.20.	Poli. 1a ₁ kodlu pilin birinci testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.	88
5.21.	Poli. 1a ₁ kodlu pilin ikinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.25 mA ve sabit akımdeşarj hızı 0.05 mA.	89
5.22.	Poli. 1a ₂ kodlu pilin şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.15 mA vedeşarj hızı 0.02 mA.	90
5.23.	Poli. 1b ₁ kodlu pilin birinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.05 mA vedeşarj hızı 0.02 mA.	93
5.24.	Poli. 1b ₁ kodlu pilin birinci testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri	93
5.25.	Poli. 1b ₁ kodlu pilin ikinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.25 mA vedeşarj hızı 0.05 mA.	95
5.26.	Poli. 1b ₁ kodlu pilin ikinci testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.	95
5.27.	Poli. 1b ₂ kodlu pilin şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.25 mA vedeşarj hızı 0.05 mA.	96
5.28.	Poli. 1c ₁ kodlu pilin birinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.25 mA vedeşarj hızı 0.05 mA.	98
5.29.	Poli. 1c ₁ kodlu pilin birinci testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.	98

5.30.	Poli. 1c ₁ kodlu pilin ikinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.5 mA vedeşarj hızı 0.5 mA.	99
5.31.	Poli. 1c ₁ kodlu pilin ikinci testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.	100
5.32.	Poli. 1c ₁ kodlu pilin üçüncü testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 1 mA vedeşarj hızı 1 mA.	101
5.33.	Poli. 1c ₁ kodlu pilin üçüncü testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.	101
5.34.	Poli. 1c ₁ kodlu pil için uygulanan üç testtekideşarj kapasiteleri.	102
5.35.	Polimer 2 şarj/deşarj süreci.	104
5.36.	Poli. 2 kodlu pilin şarj/deşarj kapasitesi. Sabit akım şarj hızı 0.1 mA vedeşarj hızı 0.1 mA.	105
5.37.	Poli. 2 kodlu pil için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.	105
5.38.	Politiyofen asetik asit (3-PTAA) ve politiyofen metil asetat (3-PTMA) UV-vis spektrumu.	107
5.39.	3TMA Monomeri (a), P3TMA Polimeri (b) ve P3TAA Polimeri (c)'e ait ¹ H NMR Spektrumları.	108
5.40.	a) P3TMA ve b) P3TAA'nın FTIR spektrumları	110
5.41.	a) Fe ₃ O ₄ nano parçacık; b) P3TAA/Fe ₃ O ₄ nanokompozit; c) P3TAA'nın FTIR spektrumları.	111
5.42.	P3TAA/Fe ₃ O ₄ nanokompozitin XRD kırınım deseni.	112
5.43.	Fe ₃ O ₄ , P3TAA/Fe ₃ O ₄ nanokompozit ve P3TAA'nın TGA ve DTG termogramları.	113
5.44.	(a) Farklı büyüklüklerdeki P3TAA/Fe ₃ O ₄ nanokompozitin TEM mikrografı, (b) log-normal fonksiyonu kullanılarak çizilmiş teorik eğri.	114
5.45.	P3TAA/Fe ₃ O ₄ nanokompozitin oda sıcaklığındaki M-H histeri eğrileri.	115
5.46.	Fe ₃ O ₄ açısasal frekansa bağımlı farklı sıcaklıklardaki AC iletkenlik eğrileri.	116
5.47.	P3TAA'a ait açısasal frekansa bağımlı farklı sıcaklıklardaki AC iletkenlik eğrileri.	117

- 5.48. P3TAA@Fe₃O₄ nanokompozite ait açısal frekansa bağımlı farklı sıcaklıklardaki AC iletkenlik eğrileri. 117
- 5.49. Fe₃O₄, P3TAA ve P3TAA/Fe₃O₄ nanokompozitin artan sıcaklık ile (n) değişim grafiği. 118
- 5.50. P3TAA, Fe₃O₄ ve P3TAA/Fe₃O₄ nanokompozitin DC iletkenlik eğrileri. 118

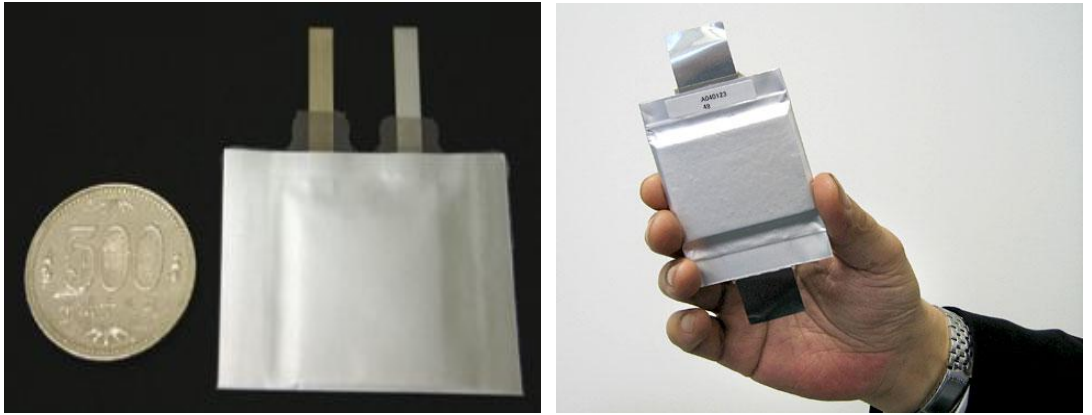
TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	İletken polimerlerin iletkenlik değeri.	10
3.1.	Düğme pillerin kodlamalarında kullanılan harflerin anlamları.	45
4.1.	Sentezlenen monomerlerin yapı ve özellikleri.	48
5.1.	Monomere ait belirlenmiş FT-IR spektrum pikleri.	62
5.2.	Sentezlenen tüm monomerlerin elementel analiz sonuçları.	63
5.3.	Polimerlere ait belirlenmiş FT-IR pikleri.	76
5.4.	Polimerlerin elementel analiz sonuçları.	77
5.5.	Polimer ESR dataları.	86

1.Giriş

Taşınabilir ve esnek elektronik cihazların tasarımı ve olağanüstü bir şekilde yaygınlaşması esnek pillerin ve elektrot-aktif malzemelerin geliştirilmesini bir yerde mecbur kıldı. Esnek anorganik birincil pillerin ilk örnekleri yakın geçmişte geliştirilmiştir. Ancak, bu piller yeniden şarj edilemez olduklarından taşınabilir cihazlarda sınırlı kullanım alanı bulabildiler. Esnek, hafif ve çevre dostu yeniden şarj edilebilen ikincil piller, taşınabilir elektronik cihazların enerji ihtiyacının karşılanmasında geniş kullanım alanı bulabilecekler ve anorganik benzerlerine göre daha tercih edilir olacaklardır. Son zamanlarda, kararlı serbest radikal gruplar taşıyan organik polimerlere dayalı elektrot-aktif malzemelerin ilk örnekleri sentezlenmiş ve bunlar yeniden şarj edilebilir ikincil pillerde kullanılma potansiyelleri açısından test edilmişlerdir.

Organik Radikal Piller (ORP) esnekliği, hafifliği, boyutsal olarak sunduğu avantajları ve çabuk şarj edilebilirliği ile tanınmaya başlanılan yeni tip pillere verilen addır. Organik radikal pillerin (ORP) bu şekilde adlandırılmalarının sebebi, geleneksel metal içeren pillerin aksine, enerji üretmek için organik radikal bileşikleri kullanmalarındandır.



Şekil 1.1. Organik radikal pil resimleri [Nakahara, 2006].

Organik plastik piller (OPP) üzerine yapılan çalışmaların tarihi uyarılmış poliasetilenin elektrik iletkenliğinin keşfinden başlayarak 1970’li yılların sonlarına kadar uzanmaktadır. Ancak poliasetilen kullanılarak OPP geliştirme çabalarının bu

ilk örnekleri, poliasetilenin uyarılmış ve normal haldeki kararsızlığından dolayı başarısız olmuştur [Heeger, 1981]. Politiyofen, polipirol, polianilin ve bu polimerlerin türevleri ile organik disülfid gibi iletkenlik özelliğine sahip polimerlerin tersinir elektrokimyasal uyarılma davranışları göstermeleri nedeniyle elektrot-aktif malzemeler olarak kullanılabileceği uzun süre araştırılmıştır. Ancak, bu malzemelerin redoks kapasitelerinin ve uyarılma seviyelerinin düşük olması, uyarılmış hallerinin kimyasal kararlılıkların az olması, bu malzemelerden yapılacak pillerin kendiliğinden boşalacak olması, voltajdaki dalgalanmalar, elektrokimyasal proseslerinin yavaş olması gibi problemlerden dolayı bu tip malzemelerden yeniden şarj edilebilir pil elde edilmesi konusunda beklenen başarıya ulaşılamamıştır.

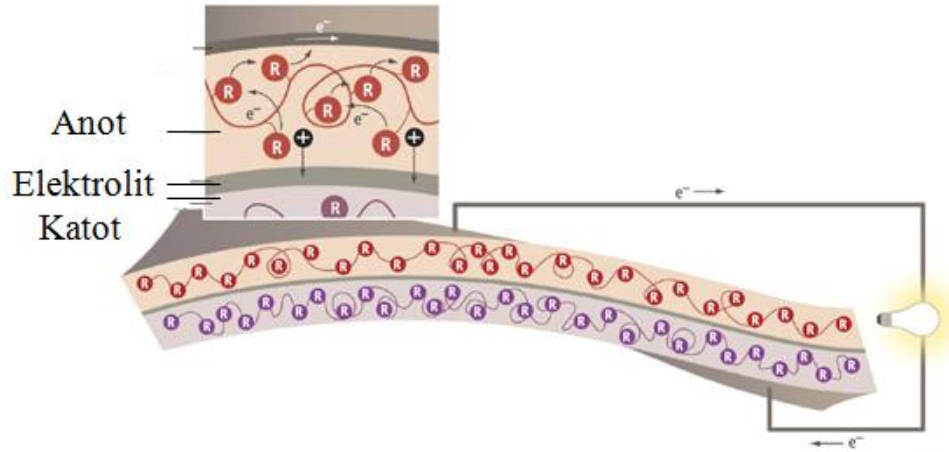
Uzun süredir zincir üzerinde eşlenmemiş kararlı serbest radikal grupları taşıyan polimerlerin (poliradikaller) tek boyutlu organik ferromanyetik malzemeler olarak kullanılması düşünülmekte ve bu amaç doğrultusunda poliradikallerin elektronik temel hallerinin spin kuantum sayılarının arttırılmasına yönelik yapılan çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir [Nishide, 1999]. Bu çalışmalara ilave olarak, birçok organik poliradikalin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ve indirgenmesinin mümkün olduğu ve bunların redoks proseslerinin tüm aşamalarında kararsız radikal anyon veya radikal katyonları oluşturmadığı da bilinmektedir.

Bu gelişmeler sonrasında, Japon NEC firması 2005 yılında bir masaüstü bilgisayarı çalıştırabilecek ve böylelikle güç kesintileri sırasında veri kaybını engelleyecek, yüksek güce sahip ORP geliştirme çalışmaları yaptığını açıklamıştı. Aynı yıl, her biri 35 Watt güç üretebilen 55 mm x 43 mm x 4 mm boyutlarındaki dört adet ORP nin seri bağlanmasıyla 140 Watt lık bir masaüstü bilgisayarı çalıştırdığını duyurmuştu [NEC Press, 2005; Nishide, 2005].

Arzu edilen plastik pil yapımını hedefleyen başka bir çalışma da ise, bir elektrolit katmanının kendileri düşük elektriksel iletkenliğe sahip, ancak üzerlerinde redoks-aktif özelliğe sahip gruplar bulunduran iki ince polimer katmanı arasında sıkıştırılmasından elde edilen bir yapı kullanılmaktadır [Nishide, 2008].

Burada kullanılan polimerler iletkenliği sağlamak yerine sadece destekleyici iskelet yapıyı oluşturmakta, üzerlerinde elektron sıçramasıyla iletkenliği sağlayacak çok sayıda redoks-aktif grubu bulunduran matrisi oluşturmaktadır. Ancak, kapalı-kuantum kabuğu elektron dizisine sahip moleküllerin redoks reaksiyonlarıyla eş zamanlı gerçekleşen kimyasal bağ kırılması ve oluşumu gibi kimyasal tepkimeler nedeniyle elektrokimyasal tersinmez tepkimeler oluşmaktadır [Berridge, 2006].

Organik pillerin geliştirilebilmesi ise organik elektrot tepkimelerinin tersinir olmasına bağlıdır.



Şekil 1.2. Organik plastik pil [Nishide, 2008].

Organik elektro-aktif malzeme eldesi için başvurulan başka bir yaklaşım da üzerinde çok sayıda redoks aktif radikal grubu taşıyan organik alifatik redoks polimerlerinin büyük redoks kapasitesine dayanmaktadır [Miller, 2004]. Bu tip radikal gruplar içeren organik polimerler üzerinde şimdiye kadar çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Nitroksitler ve galvinoksiller gibi çeşitli radikallerin kullanılmasıyla hızlı elektrot kinetiği, reaktif geri dönüşümü ve yüksek redoks kapasitesi özellikleri veren tam tersinir tek elektron redoks tepkimelerinin elde edilmesi sağlanmıştır. Bu radikal polimerler, redoks potansiyellerinin organik substitüentlerin değiştirilmesi suretiyle ayarlanılabilir olması nedeniyle hem katot hem de anot olarak işlev görebilme potansiyeli göstermektedirler [Nishide, 2005]. Bu tip polimerlerin 30 saniye içinde şarj edilebilir, çeşitli voltaj seviyelerinde ani güç sağlama yeteneklerine sahip olan ve esnek, katlanabilir ve yarı saydam pillere dönüştürülebildikleri kanıtlanmıştır [Suga, 2007].

Organik Radikal Pillerin (ORP) klasik metal tabanlı piller ile kıyaslandığında en büyük avantajları arasında yandığı zaman çok az miktardaki azot monoksit dışında tamamen karbondioksit dönuşmesi ve zehirli madde içermemesi gösterilebilir. Bu organik polimerik radikal bileşiklerin, pillerin içinde elektrolitlerle temas geçtiğinde jel halini aldıkları görülmüştür. Ana maddesi organik bir jel olan bu yeni tip organik radikal pillerin klasik metal pillere göre birçok avantajları vardır.

Bu avantajlar; oldukça ince olabilmeleri (300 mikrona kadar), jel halinde olduklarından elektriksel dirençlerinin çok düşük olması ve bundan dolayı 30 saniye gibi çok kısa sürelerde yeniden şarj edilebilmeleri, binlerce defa yeniden şarj-deşarj edilebilmeleri nedeniyle servis sürelerinin oldukça uzun olması ve sıradan Lityum-iyon pillerinden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarıdır.

Son zamanlarda, araştırmacılar tarafından yeni tip katot malzemeler üzerine yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Organik radikal pillerde kullanılan bu tip malzemelere olan bu büyük ilginin sebebi bunların anorganik benzerlerine göre daha ucuz, hafif, zehirsiz olmalarıdır. Organik tabanlı elektrot kullanılan plastik piller üzerine yapılan testler bu tip pillerin lityum-iyon pillere göre asıl üstünlüklerinin esnek bir polimer zincire sahip olmaları ve en önemlisi yeni nesil enerji gerektiren uygulamalara yüksek oranda uygulanabilir olmalarıdır. Bu tez çalışmasında yeniden şarj edilebilir organik radikal piller için katot malzemesi olarak kararlı radikal grupları içeren tiyofen monomerleri ve onların polimerleri sentezlendi ve karakterize edildi. Sentezlenen polimerler farklı boyutlardaki grafit gibi iletkenlik artırıcı malzemelerle karıştırılarak kompozit elektrot malzemesi yapıldı. Elde edilen elektrotlar düğme pillerde kullanıldı ve pillerin şarj-deşarj özellikleri incelendi.

2. GENEL BİLGİLER

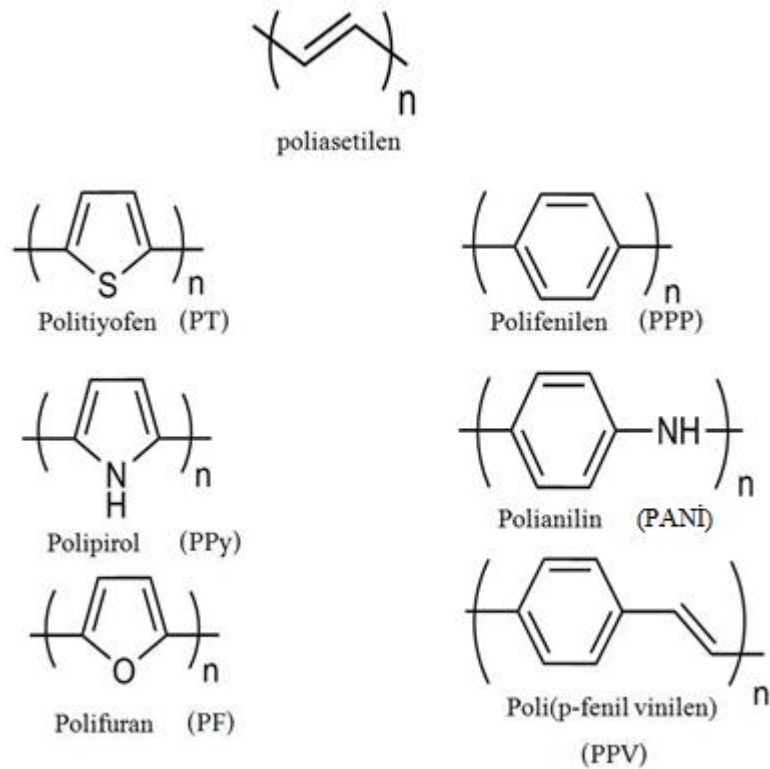
2.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi ve Özellikleri

Polimerler, ilk kullanıldıkları zamandan günümüze elektrik iletkenliği düşük ve yalıtkanlık özelliği iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı çoğunlukla yalıtkanlığın gerekli olduğu alanlarda kullanılmışlardır. Polimerin elektriği iletebileceği fikri, polimerlerin keşfinden otuz yıl sonrasına kadar pek inandırıcı gelmiyordu. Bu dar bakış açısı yeni keşfedilen ve kendine özgü iletkenliği olan elektroaktif polimerlerle birlikte hızla değişti. Polimerlerin kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görünüşleri, hafifliği ve kimyasal açıdan inert olmaları onlara duyulan ilgiyi ve kullanım alanlarını büyük oranda arttırmıştır.

Metaller elektrik iletkenliği yüksek olan üstün mekaniksel özelliklere sahip madde gurubunu oluşturur. Metaller polimerlere göre daha ağır, pahalı ve şekillendirilmeleri oldukça zor, aynı zamanda diğer bir dezavantajda metallerin korozyona uğramasıdır. Metallerin elektriksel iletkenliğini ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlarda iletken maddeler ile polimer kompozitler hazırlanmıştır. Bu kompozitlerde polimer yalıtkanlık özelliğini korur ve iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi görür. Bir polimerin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez poliasetilen üzerinde yapılan çalışmalar sırasında tesadüfen ortaya çıkmıştır.

Poliasetilen çok uzun yıllardır kullanılan, siyah renkli, iletken olmayan bir polimer olarak bilinirdi. İlk iletken polimerler 1977 yılında Shirakawa ve arkadaşları tarafından [Shirakawa, 1977], poliasetilenin iyot, klor ve brom buharı ile yükseltgenmiş hallerinin, orjinal hallerinden, 10^9 kat daha iletken olduğunu keşfetmeleri ile ortaya çıkmıştır. Bu buluşla polimerlerin hep yalıtkan olma imajı da değiştirilmiş olmaktadır. Polimerlerin halojenlerle muamelesi, “doplama” (katkılama) olarak isimlendirilmiştir. Poliasetilenin doplanmış halinin iletkenliği, 10^5 S/m gibi bir iletkenliğe sahiptir. Bu iletkenlik değeri gümüş, bakır gibi metallerin iletkenlik değerleri ile karşılaştırılacak olursa birbirlerine oldukça yakındır. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı KİMYA NOBEL ödülünü almışlardır.

Günümüzde, Şekil 2.1.'de gösterilen polipirol (PPy), poliasetilen (PA), politiyofen (PTh), polifuran (PF) ve polianilin (PANİ) gibi birçok polimerin iletken olduğu bilinmekte ve bazılarının toz, film ve levha gibi şekillerinin ticari üretimi yapılmaktadır.



Şekil 2.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.

Poliasetilen ticari olarak sunulan, ilk iletken polimer değildir. Bunun sebebi havadaki oksijen ile kolayca reaksiyon vermesidir. Politiyofen ve polipirol poliasetilen ile karşılaştırıldığında elektrik iletkenliği değerleri düşük olmasına rağmen doplanmış halleri oksijene karşı oldukça kararlıdır. Ayrıca, sahip oldukları iletken değerleride birçok uygulama için yeterlidir. İletken polimerler arasında polipirol ile polianilinin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılırlar.

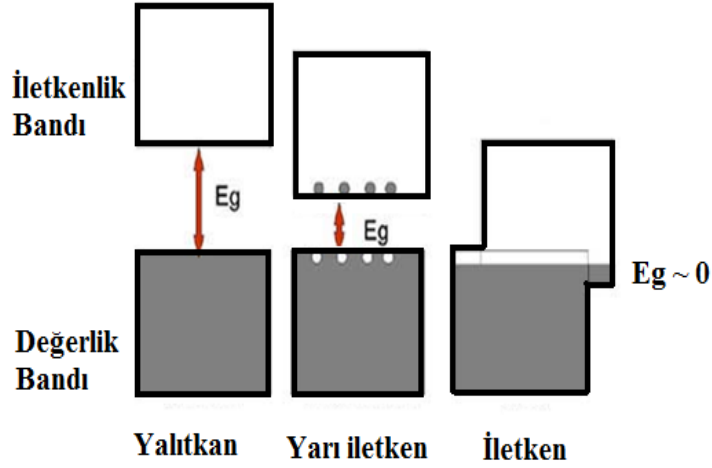
Polimerin yüksek iletkenlik göstermesi, polimerin her zaman için çok kullanışlı olduğu anlamına gelmez. Bu sebepten dolayı günümüzde elektronu polimer zincirinin bir ucundan diğer ucuna kontrollü bir şekilde taşıyabilen ışık ve sıcaklığa

karşı dayanıklı iletken polimerlerin sentezi üzerine çalışılmaktadır. İletken polimerlerin uygulamaları temelde üç sınıfta toplanabilir. Birinci kısımda polimerlerin nötral yani doplanmamış halleri kullanılır ve bu nötral polimerlerin genelde lüminesans ve yarı iletken hallerinden yararlanır (uygulamaları alan etkili tamsistörlerde ve yarı-iletken materyal olarak, organik fotovoltaiik sistemlerde) [Star, 2004]. İkinci kısımda bu polimerlerin doplanmış şekilleri kullanılmaktadır. Doplanmış iletken polimerler özellikle elektrot materyalleri olarak kullanılırlar. Üçüncü ve son kısım polimerler tersinir bir şekilde indirgenip yükseltgenebildiklerinden ve bu değişim sırasındaki renk değişiminden dolayı şarj edilebilir pil elektrotlarında, sensör teknolojisinde ve özellikle elektrokromik materyallerde kullanılırlar [Scott,1997; Miller,1993].

İletken polimer kavramı kendi zinciri içerisinde elektronlara yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayabilen polimerler için kullanılır. Polimerler, iletkenliği ana zincir üzerindeki konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağları sayesinde gerçekleştirir. Bir polimerin elektriği iletebilmesi için konjugasyon gerekli, fakat yeterli bir şart değildir.

Elektrik akımı elektronik ve iyonik olmak üzere iki yolla iletilir. Elektrik akımının elektronlarla iletilmesine elektronik (metalik) iletkenlik, iyonlar yardımıyla iletilmesine elektrolitik iletkenlik adı verilir. Metallerdeki iletkenlik elektronik iletkenliktir ve iletkenlik bant teorisi yardımıyla açıklanabilir. Bu teoride esas olan maddelerdeki dolu bant (değerlik elektronlarını bulduğu bant) ile boş bant (iletim bandı) arasındaki enerji farkıdır. Bantlar arasındaki enerji büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banda geçebilmektedir ve bu elektron hareketi iletkenliği meydana getirir.

Bir maddedeki elektronların dolu banttan boş banda geçebilme yeteneği onların iletkenlik karakterini belirler. Maddeler bu yeteneklerine göre yalıtkan, yarı iletken ve iletken özellik gösterir. Şekil 2.2. yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerin dolu ve boş bantları arasındaki farkı göstermektedir.



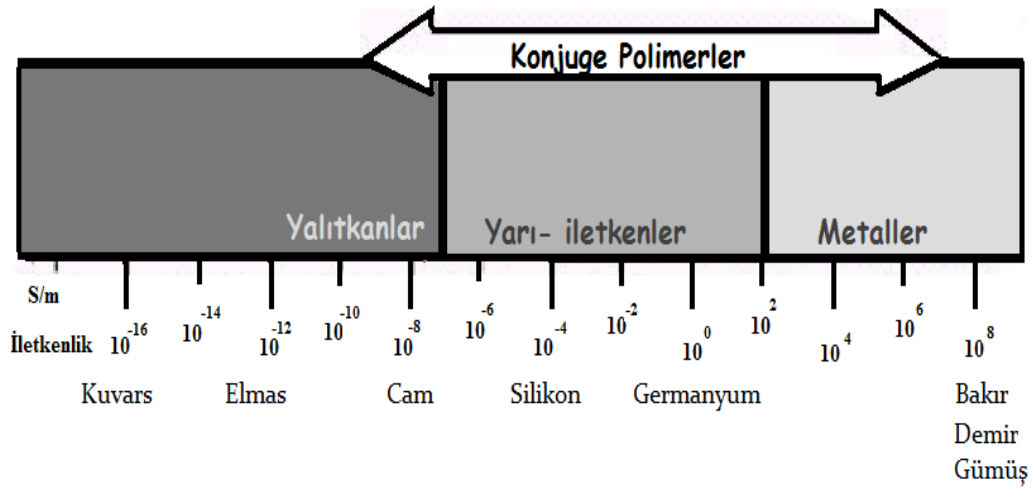
Şekil 2.2. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletkenlerin dolu ve boş bantları arasındaki farklar.

Bant teorisine göre en düşük enerjili banda iletkenlik bandı (boş bant), en yüksek enerjili banda değerlik bandı (dolu bant) denir. Bu bantlar arasındaki boşluk E_g adı verilen değeri verir [Irvin, 1998]. Buna göre bir materyalin iletkenliği bu iki bandın arasındaki boşluğun değerine bağlıdır.

İletkenlerde bu boşluk sıfır değerinde iken yalıtkanlarda bantlar arasındaki enerji farkı elektron geçişine izin vermeyecek kadar büyüktür. Yarı-iletkenlerde ise bantlar arasındaki enerji farkı elektronların geçişine izin verebilecek ölçüdedir (1-4 eV arasında) ve bu enerji görünür bölgedeki ışıma enerjisine karşılık gelir [Blassa, 1994], bu sebepten dolayı bu materyaller renklidir. Şekil 2.3.'de bazı maddelerin (Siemens/metre) olarak iletkenlik değerleri verilmiştir.

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde çift bağa sahip konjuge polimerler sağlar.

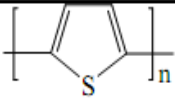
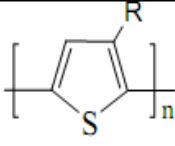
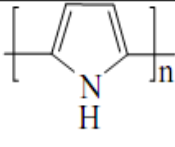
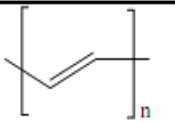
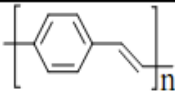
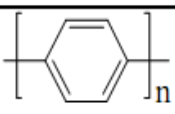
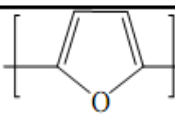
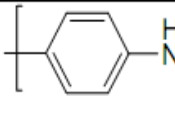
Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik sağlamak için gerekli fakat yeterli şart değildir. Konjugasyona ek olarak, elektronca zengin ya da fakir yük taşıyıcılarının polimere ilave edilmesi gerekmektedir. Bu işlem doplama (katkılama) olarak tanımlanmaktadır. Konjuge polimerlerde çift bağlardaki π orbitallerinin sayısının artması konjugasyonu artırır bu da bantlar arasındaki enerji farkını azaltacağından iletkenliği artırır.



Şekil 2.3. Kuvarstan bakıra kadar olan maddeler ile polimerlerin iletkenlik değerleri.

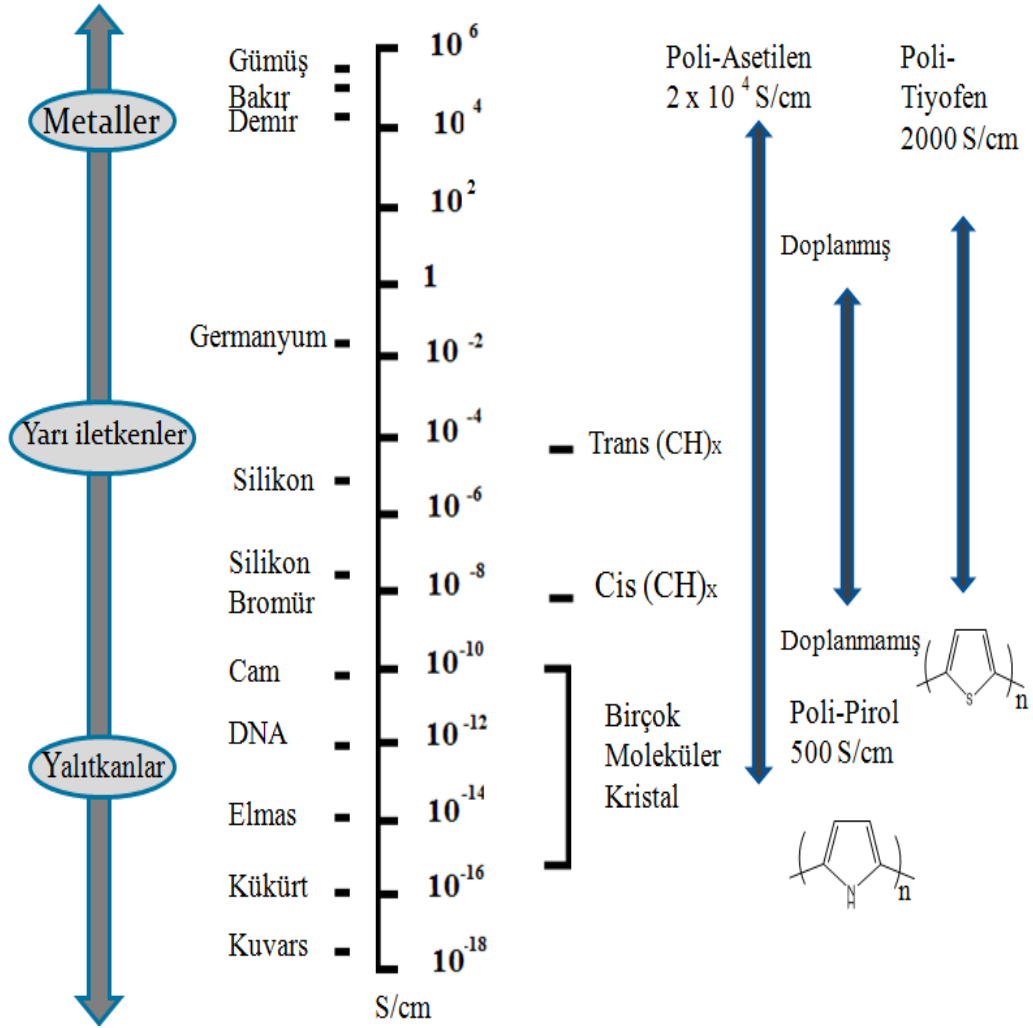
Polimerlerde doplama işlemi polimerlerin elektriksel özelliklerinin artırılması için dopant olarak da bilinen bir safsızlığın zincire katılması ile gerçekleşir. Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya bir yükseltgen reaktif ile koparılır ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir, ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına elektron verilebilir. Bu işlemler sırasında yükseltgenmeye karşılık p-tipi doping indirgenmeye karşılık n-tipi doping tanımları kullanılır. Doping işlemi, genellikle polimer zincirinin kimyasal yapısını değiştirmeyen tersinir bir işlemdir. Doping molekülleri yalnızca elektronların enerji bantlarından birbirlerine geçişleri kolaylaştırır. Dopantların yaptığı iş polimer zinciri üzerindeki elektron ve boşlukların sayısını arttırmaktır P-tipi dopant kullanılarak yapılan doplamada bir elektron eksikliğinin olduğu konuma hole (boşluk) denir. Böyle bir 'hole' komşu konumdan atlayan elektron ile doldurulduğunda yeni bir 'hole' oluşturulur ve bunun böyle devam ettirilmesi ile yükün uzun bir mesafede iletimi sağlanmış olur. Tablo 2.1. bazı iletken polimerler için dopant maddeleri ve doplanmış hallerinin iletkenlik değerlerini göstermektedir.

Tablo 2.1. İletken polimerlerin iletkenlik değerleri.

Polimer	Yapı	Dopant madde	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Politiyofen		BF_4^- , ClO_4^-	1000
Poli(3-alkiltiyofen)		BF_4^- , ClO_4^-	1000-10000
Poli(piyrol)		BF_4^- , ClO_4^-	500-7500
Poli(asetilen)		I_2 , Br_2 , Li , Na , AsF_5	10000
Poli(fenilenvinilen)		AsF_5	10000
Poli(fenilen)		AsF_5 , Li	1000
Poli(furan)		BF_4^- , ClO_4^-	100
Poli(anilin)		HCl	200

Bu işlem sayesinde konjuge polimerlerin elektriksel iletkenlik değerleri, yalıtkan ya da yarı-iletkenin değerlerinden, metalik iletkenlik değerine kadar yükseltilebilir [Kanatidis,1990; MacDiarmid, 1979]. İletken polimerlerin doplama işlemi ya kimyasal ya da elektrokimyasal yolla yapılır. Elektrokimyasal doplama, doping yönteminin kontrol edilmesi için en uygun yöntemdir. Doplama düzeyinin ayarlanması ile, polimerin doplanmamış (yalıtkan veya yarı-iletken) hali ile tamamen doplanmış (yüksek iletken) hali arasındaki ara haller de kolaylıkla gözlenebilir [Child ve Reynold, 1991]. Doplama ile meydana gelen değişmelerin miktarı, elektrokimyasal doplama işleminde kullanılan potansiyel ile kontrol edilebilir

[Nalwa, 1997]. Şekil 2.4. iyot ile doplanmış iletken polimerlerin iletkenlik değerlerini göstermektedir.



Şekil 2.4. I_2 ile doplanmış polimerlerin iletkenlik değerlerinin metaller ile karşılaştırılması.

2.1.1. Politiyofen

Politiyofen ilk olarak 1883'de Meyer tarafından sülfirik asit katalizörlüğünde kimyasal olarak sentezlenmiştir [Meyer, 1883]. Bu tarihlerde polimerlerin iletken özellik gösterdikleri tam olarak bilinmediği için üzerinde fazla durulmamıştır. Ancak 1977'de doplanmış poliasetilenin iletken özelliğe sahip olduğunun belirlenmesi [Shirakawa, 1977] ve özellikle 1979'da iletken polimer olan polipirrolün elektrokimyasal olarak sentezlenmesi [Diaz, 1979] ile birlikte tiyofen ve furan gibi heteroaromatik bileşiklerin elektropolimerleşmeleri önem kazanmıştır.

Tiyofen sahip olduğu özelliklerinden dolayı birçok uygulama için daima uygun bir monomer olmuştur. Politiyofen ve türevleri, termal dayanıklılıkları, yüksek elektrik iletkenliği, normal ve doplanmış hallerinin kararlılığından dolayı en çok çalışılan iletken polimerlerin başında gelmektedir [Sugimoto, 1986; Patil, 1988; Roncali, 1992; Kovacic, 1987; Baughman, 1982; Bredas, 1985; Sandman, 1994; Clery, 1994; Cheng, 2009]. Yüksek işlenebilirliğe sahip alkil substitüentli ve diğer substitüe gruplara sahip tiyofenler üzerine son 10 yıl içerisinde çok yoğun şekilde araştırma ve çalışma yapılmıştır. Politiyofenler bu üstün özelliklerinden dolayı elektrot materyali, elektrokromik cihaz, sensör, ışık yayan diyot (led) ve organik ışık yayan diyot (oled) gibi uygulamalarda kullanılmıştır [McCullough, 1998; Kawai, T, 1990; Bobacka, 1991; Kim, 1995; Chan, 1994; Chan, 1995].

Konjugasyona sahip iletken polimerlerin sentezinde dikkat edilecek en önemli nokta yapıdaki π -elektron konjugasyonunun artırılmasıdır. İletken polimerler kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla elde edilebilirler.

Politiyofenlerin sentezi için;

a) Elektrokimyasal polimerizasyon, [Sato, 1986; Lemaire, 1986]

b) Kimyasal polimerizasyon

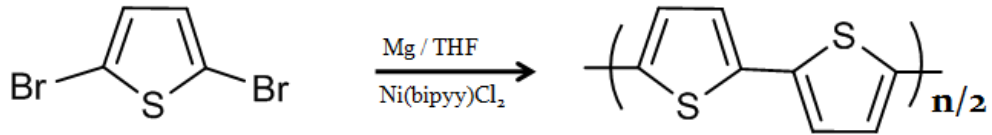
- FeCl_3 veya diğer geçiş metal klorürleri varlığında monomerin yükseltgenmesi ile oksidatif polimerizasyon, [Osterholm, 1989; Yoshino, 1989; Inoue, 1988; Toshima, 1995].

- 2,5-dihaloalkiltiyofenlerinlerin metal katalizli Grignard bağlanması ile gerçekleştirilen kondenzasyon polimerizasyonu [Jen, 1986; Elsenbaumer, 1986; Yamamoto, 1992].

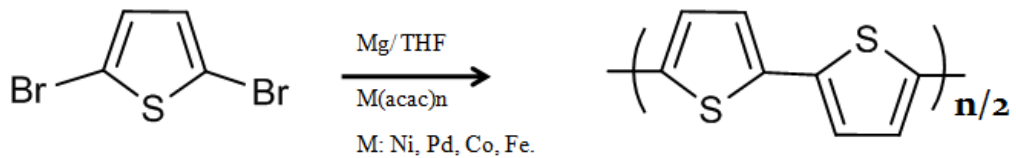
Kimyasal olarak, kondenzasyon polimerizasyonu veya katılma polimerizasyonu ile yalıtkan olarak elde edilen polimerler daha sonra kimyasal veya elektrokimyasal doplama işlemleri ile iletken hale getirilir.

Halka üzerinde substitüent bulunmayan politiyofenin kimyasal olarak hazırlanması ilk olarak 1980 yılında Yamamoto ve Lin tarafından duyuruldu [Yamamoto, 1980; Lin, 1980]. Politiyofen polimeri her iki çalışmada da 2,5-dibromotiyofen monomerinin metal katalizörlü polikondenzasyon tepkimesi ile elde edilmiştir (Şekil 2.5.). Yamamoto tiyofenlerin polimerizasyon reaksiyonlarında; solvent çeşitleri, solvent miktarları, kullanılan katalizör tipi, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon zamanının optimizasyonu üzerine oldukça yoğun bir şekilde çalışmıştır [Yamamoto, 1992; Yamamoto,1985; Hotz, 1983; Colon, 1990; Yamamoto, 1991; Kobayashi, 1984].

Yamamoto Metodu



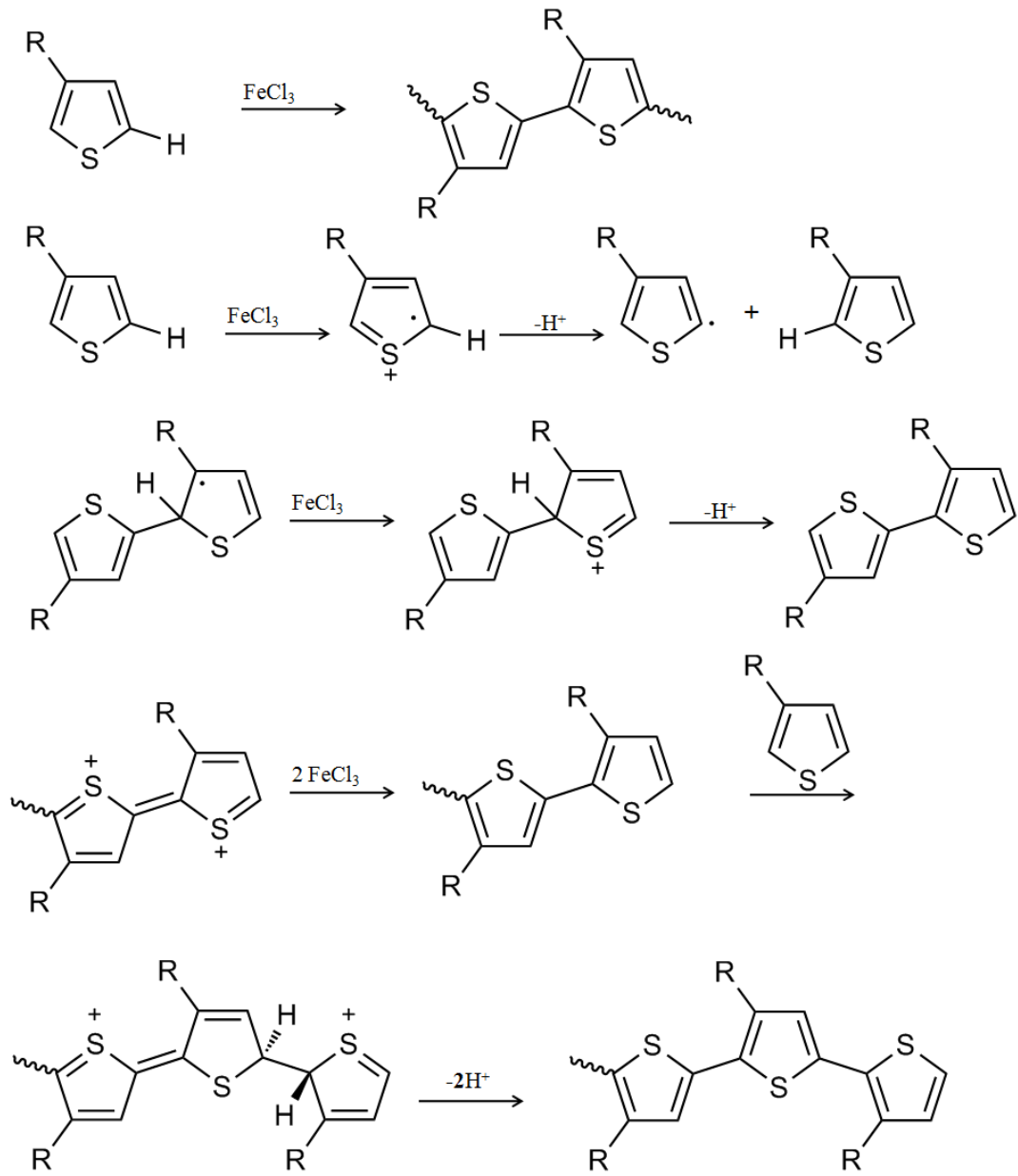
Lin Metodu



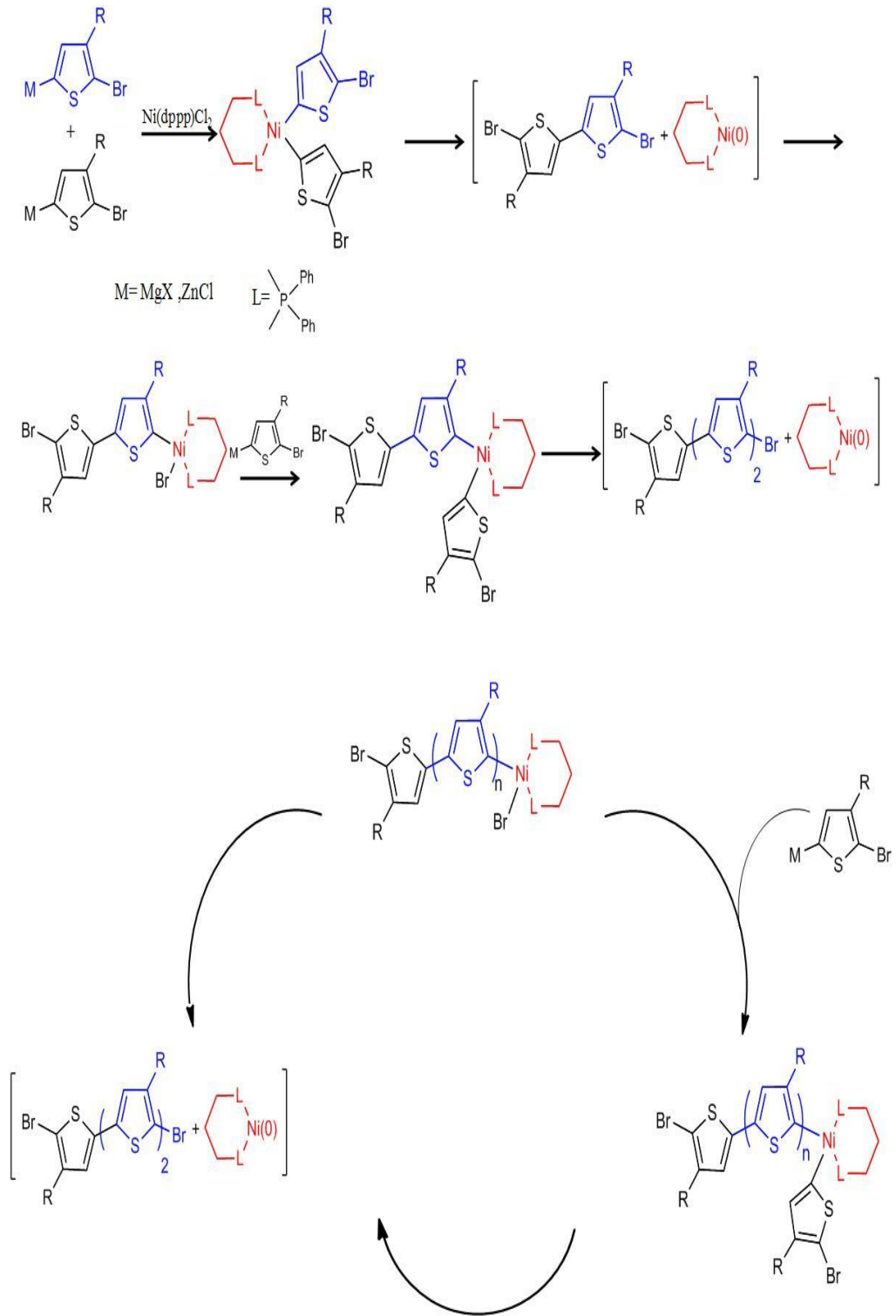
Şekil 2.5. Tiyofenin Yamamoto ve Lin metodu ile polimerizasyon şeması.

Tiyofen halkası üzerinde süstitüent bulunmayan polimerler ilk olarak sentezlendiğinde genellikle çözünmez ve erimez halde elde edilmekteydi. Polimerlerin bu durumu onların karakterizasyonunu, işlenebilirliğini ve teknolojik uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Yamamoto ve Lin metodu ile elde edilen polimerlerin çözünürlük problemi de bulunduğundan daha sonra yapılan çalışmalar çözünebilir politiyofen sentezi üzerine olmuştur. Politiyofenlerdeki çözünürlük problemini, tiyofen halkasının üç pozisyonuna esnek alkil yan grupları takılarak elde edilen 3-alkiltiyofen monomerlerinin kimyasal olarak polimerleştirilmesi ile çözülmüştür [Jen, 1986; Elsenbaumer, 1987; Jen, 1985].

Poli(3-alkiltiyofen) (3-PAT)'de zincir boyunca esnek yan grupların bulunması polimerin çözünürlüğünü ve iletkenliğini önemli ölçüde arttırmakta ayrıca alkil yan gruplarındaki karbon sayısının dörtten büyük olması, polimerin çözünmüş ve erimiş halinin işlenebilirliğini kolaylaştırmaktadır [McCullough, 1998]. Alkil süstitüentlere sahip tiyofen monomerlerinin; $FeCl_3$ gibi geçiş metal klorürü varlığında meydana gelen oksidatif polimerizasyon mekanizması Şekil 2.6.'da, 2,5-dihalo alkiltiyofenlerin metal katalizli grignard bağlanması ile gerçekleştirilen kondenzasyon polimerizasyon mekanizması Şekil 2.7.'de verilmiştir.

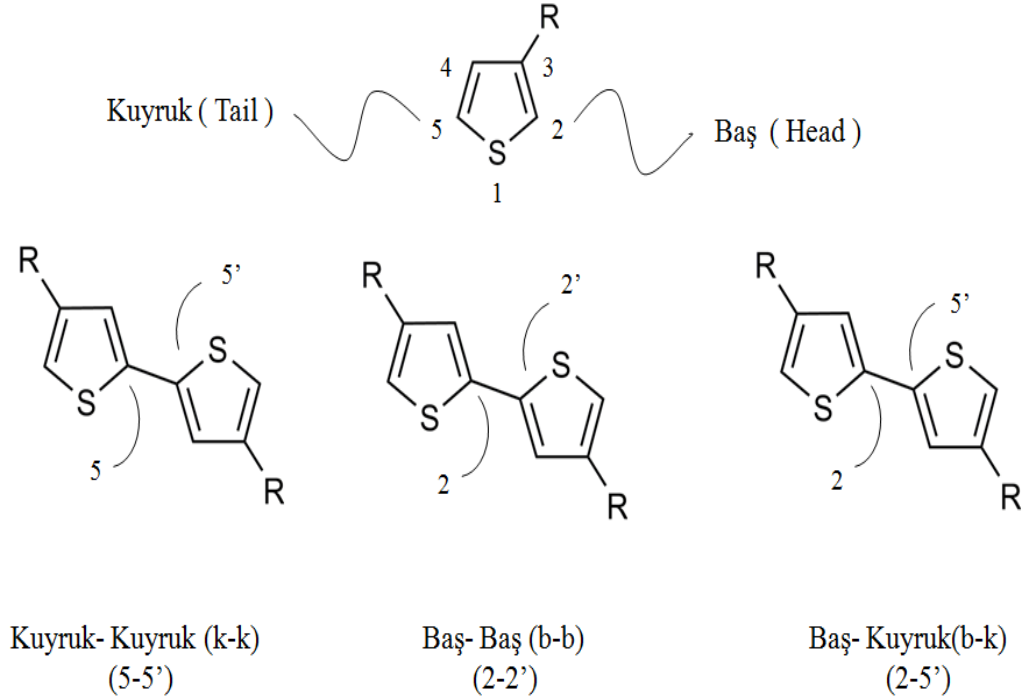


Şekil 2.6. Tiyofenin FeCl_3 ile oksidatif polimerizasyon mekanizması.

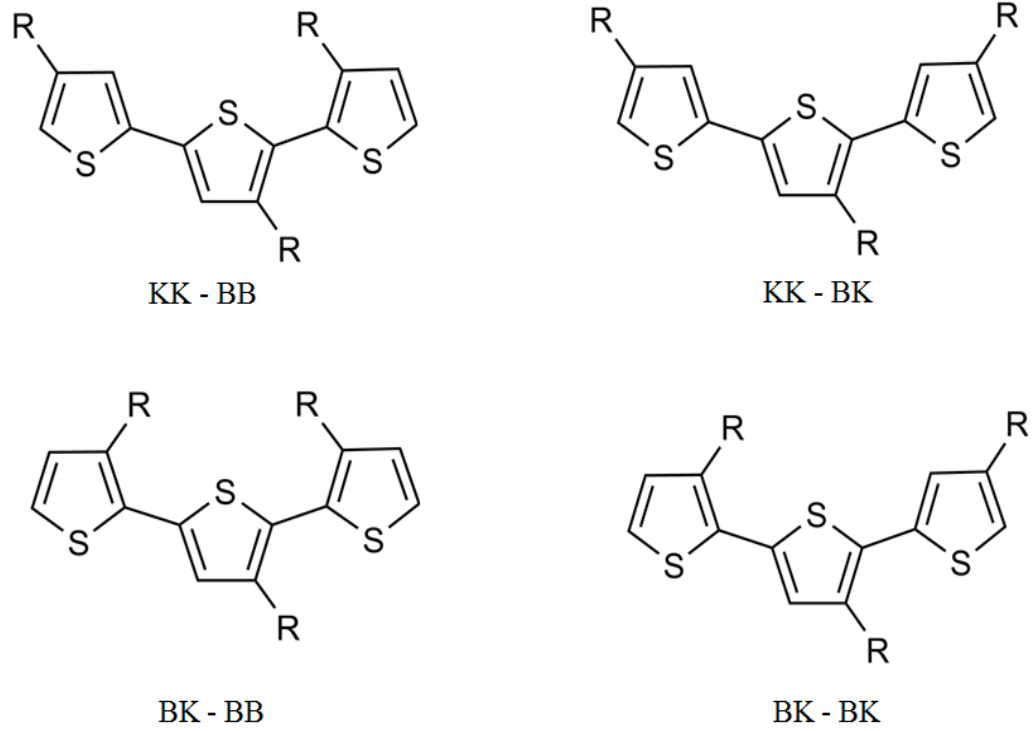


Şekil 2.7. Tiyofenin metal katalizli grignard bağlanması ile gerçekleştirilen kondenzasyon polimerizasyon mekanizması.

3-alkiltiyofen monomeri simetrik bir yapıya sahip olmadığı için tekrar eden iki tiyofen halkası arasındaki karşılıklı birleşmede bazı olasılıklar söz konusudur. Tiyofen halkasındaki atomlar kükürtten başlanarak numaralanırsa kükürtten sonraki ilk karbon atomu (iki numara) ‘baş’, son karbon atomu (beş numara) ‘kuyruk’ olarak adlandırılır. İki tane 3-AT monomeri arasındaki birleşmede üç olasılık söz konusudur, ilk birleşme 2 ve 5’ karbonları arasında baş-kuyruk (B-K) birleşmesi, ikinci birleşme 2 ve 2’ karbonları arasında baş-baş (B-B) birleşmesi ve son birleşmede 5 ve 5’ karbonları arasında kuyruk-kuyruk (K-K) birleşmesidir [McCullough, 1998; Osaka, 2008]. Üç adet 3-AT monomerinin halkalarının birbirleri arasındaki birleşmeleri dört adet kimyasal olarak farklı üçlü ürün ile sonuçlanır. (BK-BK, KK-BK, BK-BB, KK-BB) [Sato, 1991; Loewe, 2001]. Polimer zinciri içinde tekrar eden halkalar arasındaki birleşmeler Şekil 2.8. ve Şekil 2.9.’da gösterilmiştir.



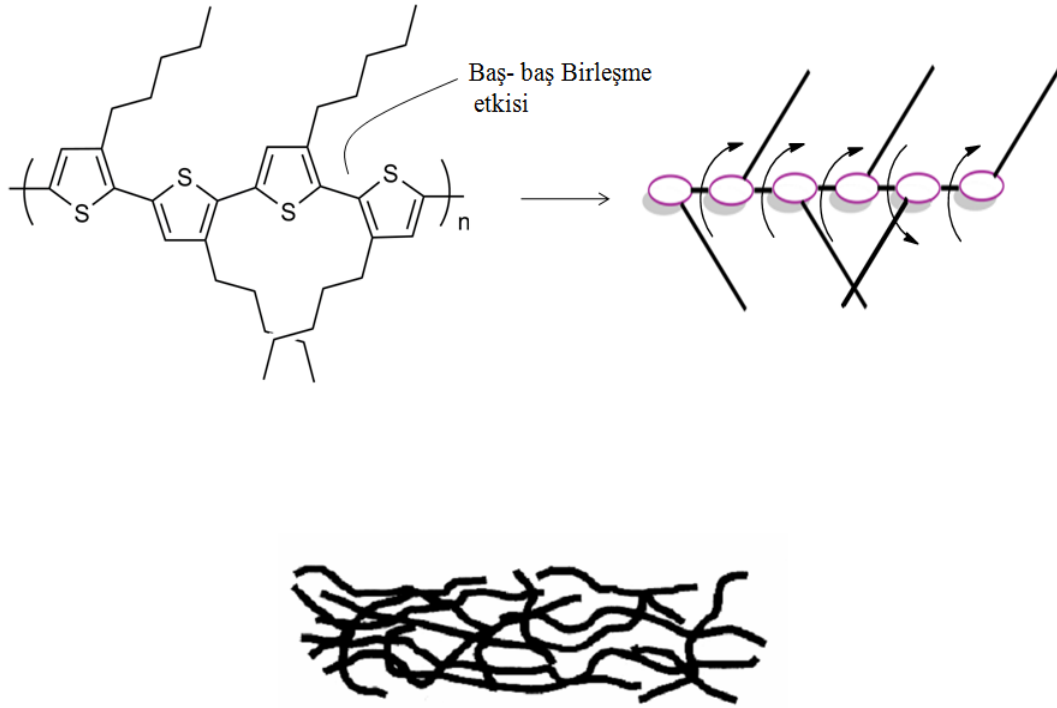
Şekil 2.8. 2 tane 3-alkiltiyofen monomerinin regioizomerik birleşmeleri.



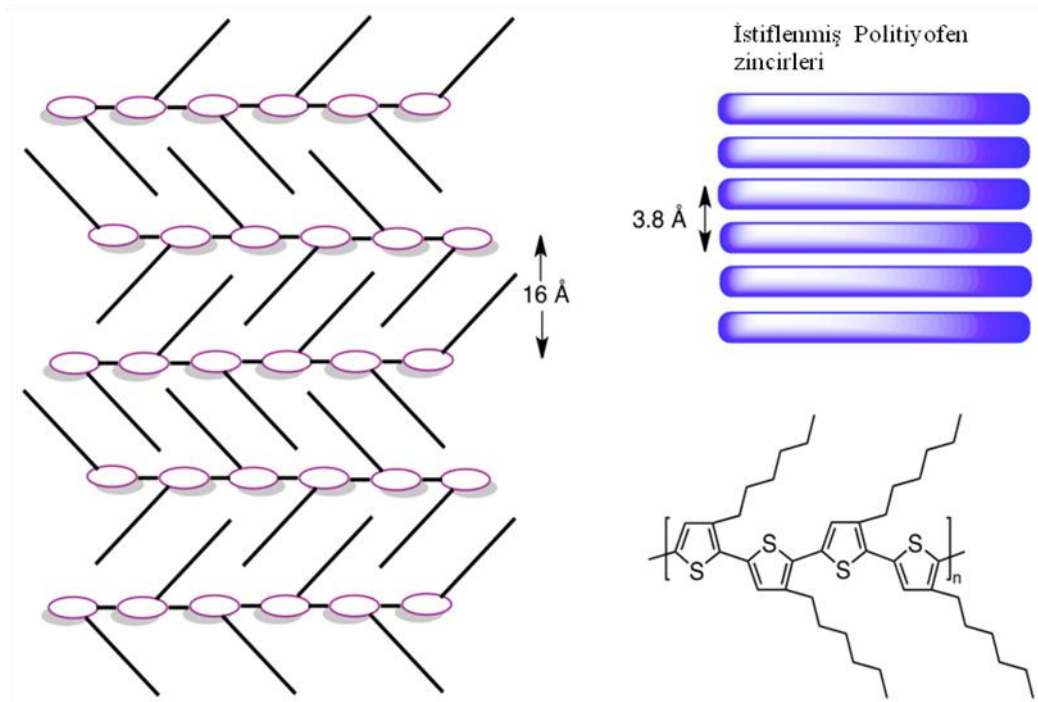
Şekil 2.9. 3 tane 3-alkiltiyofen monomerinin regioizomerik birleşmeleri.

P-3AT polimerinde halkalarının baş-kuyruk (B-K) birleşmesi düzenli bölge (regioregular) olarak tanımlanırken, baş-baş (B-B) ve kuyruk-kuyruk (K-K) birleşmeleri düzensiz bölge (regiorandom) olarak tanımlanır. P-3AT polimerinin ana zincirinde B-B ve K-K birleşmelerinin varlığı zincirde bazı yapısal bozukluklara neden olur. Bu durumun sebebi B-B ve K-K birleşmeleri tiyofen halkalarının sterik olarak eğilip bükülmesine sebep olmaktadır. Bu eğilip bükülme ile polimer ana zincirinde meydana gelen çarpıklık, konjugasyonun ve doğrusallığın bozulmasına, ana zincirde amorf bölgelerin oluşmasına neden olur. Ayrıca, polimer zincirlerin birbirleri arasındaki ideal paketlenmeyi zorlaştırmakta ve bir iletken polimerden arzulanan iletkenlik ve elektronik özelliklerinin azalmasına neden olmaktadır. Tiyofen halkasının üç pozisyonundaki alkil grupların çarpıklığı zincirin düzlemselliğini ve π -örtüşmelerini azaltmaktadır [McCullough, 2000]. Şekil 2.10. B-B birleşmesi sonucu düzlemselliği bozulan polimer zincirlerini göstermektedir.

Şekil 2.11. Regioregular poli(3-alkiltiofen) (rrP3AT) polimerleri baş-kuyruk şeklinde düzenlendiğinden düşük enerjili konformasyonda bulunurlar. Baş-kuyruk birleşmeleri polimerin konjugasyon değerini ve düzlemselliğini arttırırken, zincirlerin kendiliğinden istiflenmesini kolaylaştırır ve elektrik iletkenliği için zincir içi ve zincirler arası yolların etkinliğini arttırır.



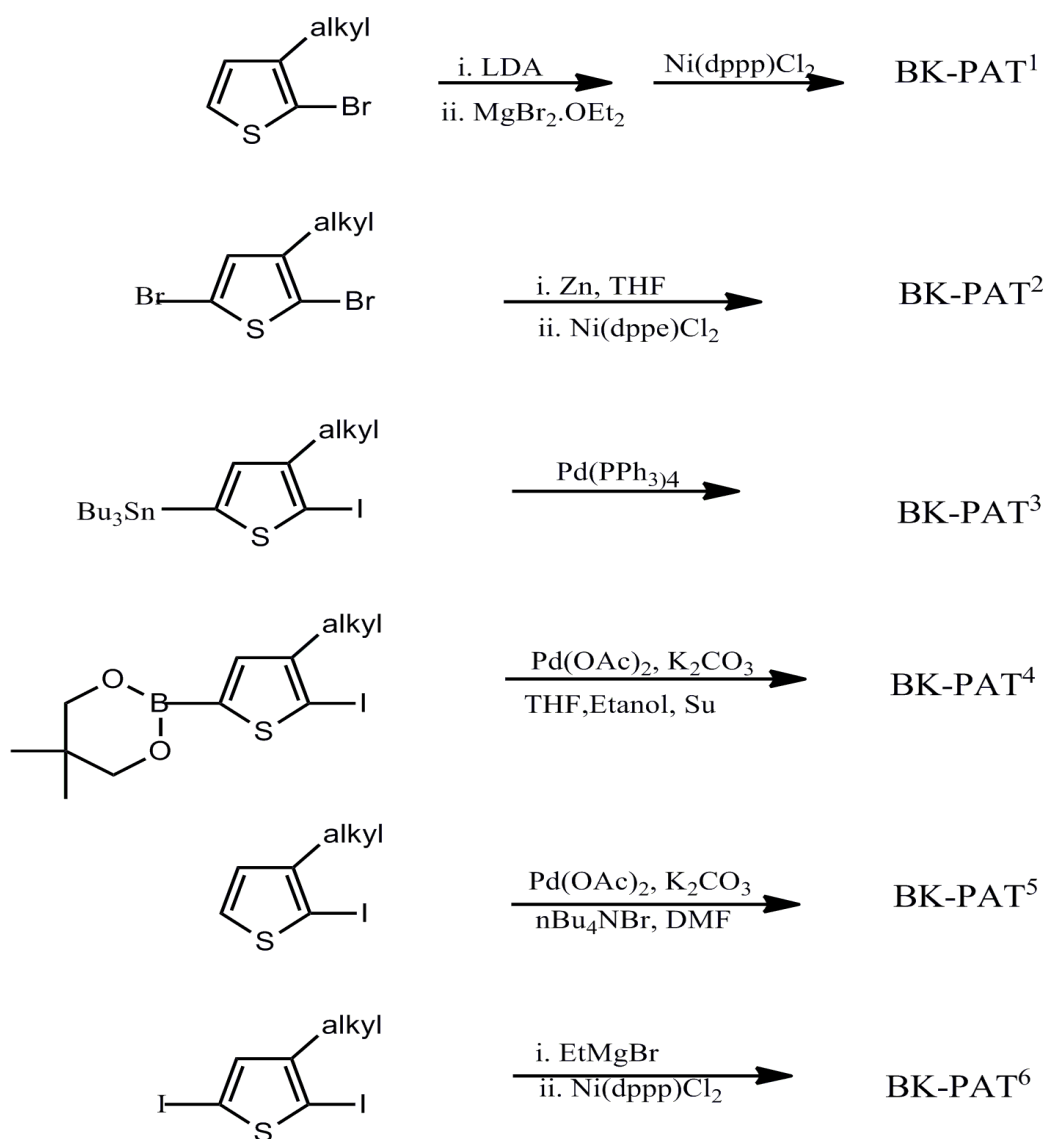
Şekil 2.10. Regiorandom poli(3-alkiltiyofen) zincirleri.



Şekil 2.11. Regioregular poli(3-alkitiyofen) zincirleri.

Polimerin baş-kuyruk şeklinde düzenlenmesi elektronik ve fotonik özelliklerini maksimum düzeye çıkarırken, zincirler arasındaki π -etkileşimlerinin artmasına neden olur ve bu zincirler arasındaki mesafeyi daha da azaltarak istiflenmeyi çok daha etkin kılmaktadır. Dahası, polimer zinciri içindeki (B-K) oranı arttıkça polimerin kristalin yapısı artmaktadır. Yüksek oranda regioregular (>98%) 3-PAT polimer sentezi ilk olarak Mc. Cullough tarafından 1992 yılında duyuruldu [McCullough, 1992, 1993]. Mc. Cullough, 2-bromo-3-alkitiyofen monomerini çok düşük sıcaklıklarda LDA(lityum diizopropil amit) ve $MgBr_2 \cdot Et_2O$ kullanarak 2-bromo-5-bromomagnezyo-3-alkitiyofen haline dönüştürdü ve daha sonra Ni katalizörü kullanarak Kumada metodu ile 98-100 % BK-BK içeren 3-PAT polimerini sentezledi. Yüksek oranda regioregular 3-PAT polimerinin elde edilmesinde Mc. Cullough metodundan çok kısa süre sonra Rieke [Rieke, 1977, 1992, 1995], Stille [Stille, 1986; Iraqi, 1998.], Suzuki [Guillerez, 1998; Suzuki, 1999], Heck [Sevignon, 1999] ve Grim [Loewe, 1999, 2001] metotları ile yeni yaklaşımlar getirildi. Grim metodu diğer metotlarla kıyaslandığında hem çok düşük sıcaklıklara hemde yüksek reaktif metallere gereksinim duymadığından çok daha hızlı, kolay ve ucuz şekilde gerçekleştirilebilir [Osaka, 2008].

Şekil 2.12. Regioregular PAT sentezinde kullanılan Mc.Cullough¹, Rieke², Stille³, Suzuki⁴ ve Heck⁵ metodlarını göstermektedir. PAT polimerindeki BK-BK şeklindeki birleşmeler polimerin NMR, IR ve UV karakterini de etkilemektedir. Basit bir örnek olarak polimerleşme sonrasında tiyofen halkasında ki dördüncü karbon atomuna bağlı proton NMR spektrumunda BK-BK 6.98 ppm; KK-BK 7.00 ppm; BK-BB 7.02 ppm; KK-BB 7.05 ppm de gözlenmektedirler.



Şekil 2.12. Regioregular PAT sentezinde kullanılan metodlar.

2.2 Organik Radikal Polimerler ve π -Konjuge Polimerler

Günümüzde yapılan çalışmalar sonrasında sentezlenen birçok kararlı organik radikaller ve yapısında bu radikalleri barındıran birçok redoks aktif polimerler bulunmaktadır. Redoks aktif organik polimerler yükseltgeyici ajan olarak yükseltgenme-indirgenme süreçlerini hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleştirebildiklerinden dolayı organik sentezlerde, antioksidan ve fotostabilizatör olarak çok yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [Novak, 1997; Baumgarten, 1994; Scrosati, 1993; Semmelhack, 1984;]. Organik moleküllerin temel bağlamda yük depolaması için gerekli olan etkin elektron transferi radikal iyonları ve radikallerin indirgenme yükseltgenme reaksiyonları sayesinde gerçekleştirilir. Redoks aktif organik polimerlerin gelecek vadeden en büyük özelliği polimerlerin zincirleri içerisinde yük depolayabilmesidir. Redoks aktif organik polimerlerin bu özelliği onların redoks aktif materyal olarak elektrokimyasal araçların birçok pratik uygulamalarında kullanılmasına ve yeni elektro-aktif materyallerin ortaya çıkmasına izin vermiştir. Bilinen uygulamalardan birkaç tane söylemek gerekirse; yeniden şarj edilebilir pillerde elektrot [Suga, 2004; Nishide, 2004; Nishide, 2005] ve organik radikal hafıza cihazlarında ara katman olarak kullanılmaktadırlar [Yonekuta, 2005]. Redoks aktif organik polimerlerin yük depolama özelliğini etkileyen iki önemli etken; şarj mekanizmasının özellikleri ve yük yoğunluğunun fazla olduğu bölgelerdeki kulomb itme etkisinin minimum seviyeye indirilmesidir. Redoks aktif yapı taşlarını içeren redoks aktif polimerler alt birimlerin bağlanmasına göre sınıflandırılır. Yapı taşlarının birleşmesi ya geniş bir π -konjugasyonu oluşturur ya da elektronik olarak bağımsız kısımlara sebep olur. Bu ayrım iyi bilinen iki elektro aktif polimer kategorisinden iletken polimer ve redoks polimer olarak adlandırılan yapılara karşılık gelir.

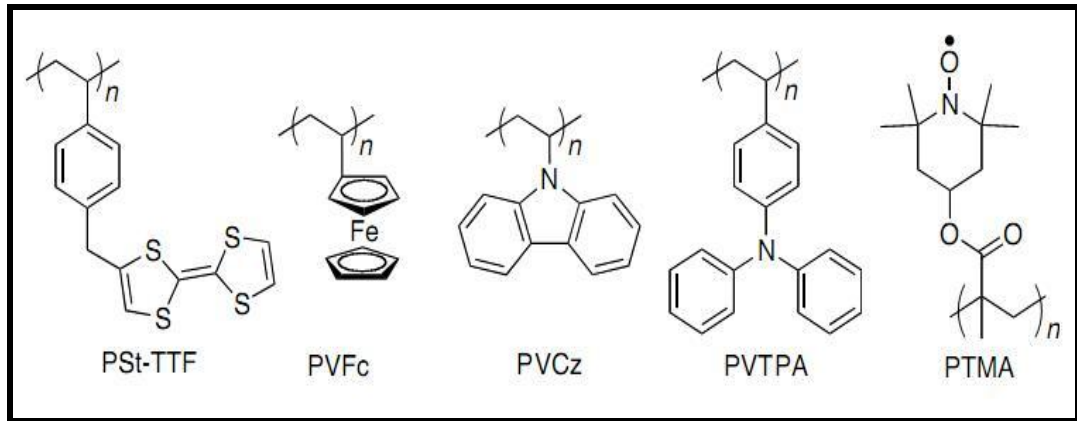
İletken polimerler poliasetilen, politiyofen ve polianilin gibi polikonjuge, poliaromatik ve poliheterosiklik moleküllerden oluşan ve doping edilmiş hallerinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Yük taşıma mekanizmasının farklı olmasıyla redoks polimerlerinden ayrılırlar. İletken polimer sistemlerinin durumunu ifade eden genel bir sistem henüz keşfedilmemiştir ve iletken polimerler hakkında bilgi bölüm 2.1.'de verilmiştir.

Redoks polimerler, uzaysal yönlenmiş halde indirgenebilir veya yükseltgenebilir redoks siteleri bulunan polimerlerdir. Kısmen yükseltgenmiş siteleri bulunanları yüksek elektronik iletkenliğe sahiptirler. Redoks siteleri polimer zincirine, kovalent bağla ya da elektrostatik olarak bağlı olabilirler.

2.2.1 Redoks Polimerler

Redoks polimerler konjuge iletken polimerlerin aksine ana zincirinde konjugasyona sahip olmayan iletken bir polimer çeşididir. Redoks polimerlerin ana zincirleri üzerinde indirgenebilir ve yükseltgenebilir redoks kısımlar bulunur. Bu kısımlar polimer ana iskelet zincirinin yapısında değil bu zincire bağlı ya da asılı halde bulunurlar. Redoks kısımları polimer zincirine ya kovalent bağ ile ya da elektrostatik olarak bağlı olabilirler. Polimerlerin kısmen yükseltgenmiş kısımları bulunanları yüksek elektronik iletkenliğe sahiptirler. Redoks polimerlerdeki elektron transferinin sıçrama ya da alıcı ve verici birimler arasındaki değişim ile gerçekleştiği biliniyor.

Redoks polimerler polivinil polimerler ile bu grupları (tetrathiafulvalene (TTF), Ferrosen (Fc), Karbazol (Cz) ve Trifenilamin (TPA) içeren polimerlerdir [Kaufman, 1990; Iwakura, 1987; Shirota, 1984; Kakuta, 1985; Compton, 1986, 1988].



Şekil 2.13. Redoks polimerlerinden bir seri.

Organik radikal polimerlerde redoks polimer kategorisi içindedir. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de

tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Elektro aktif elektrod eldesi için Tetrathiafulvalene (TTF) ile fonksiyonlandırılmış polistiren filmler Kaufman tarafından hazırlanmıştır. Bu amorf filmler boyunca akıcı elektronik iletkenliğin TTF grupları arasındaki yakın boşluklardaki elektron değişiminden kaynaklandığı rapor edilmiştir.

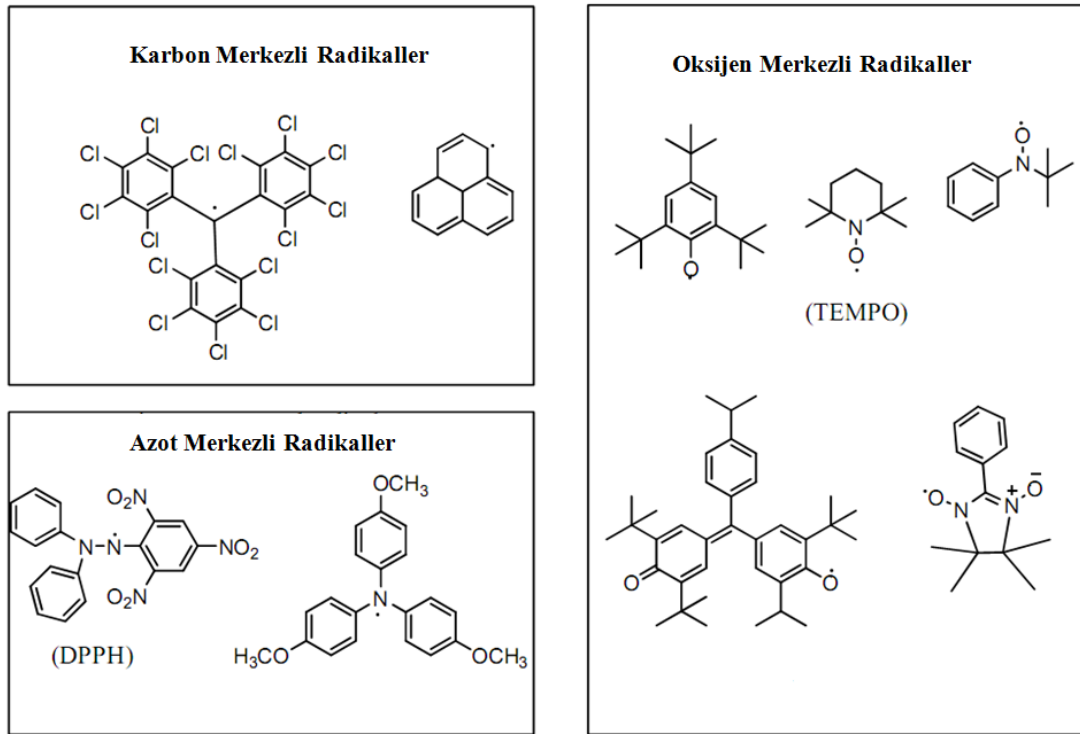
Redoks aktif bir bileşik olarak poli(vinilferrosen)(PVFc) polimerleri bulunduğu ortamda indirgenme yükseltgenme tepkimeleri vererek elektron transferlerinin gerçekleşmesini sağlarlar ve PVFc polimer filmlerin dönüşümlü voltametre (CV) cihazı ile yapılan testleri, iletken polimerlerin aksine yüksek bir enerji yeteneği sergilemişlerdir.

2.2.2 Organik Radikal Moleküller ve Polimerler

Organik radikal birimlerin redoks yetenekleri ve kararlılıkları; üzerlerinde bulundukları substituentlerin ve delokalizasyonun derecesi ile çok yakından ilgilidir ve bu durumdan yoğun bir şekilde etkilenmektedir. Bu yüzden ortam koşullarına uygun kararlı organik radikaller dizaynı ve sentezi son derece önemlidir. Polimer zinciri boyunca yinelenen her bir birimi üzerinde kararlı ve sağlam radikal substituent bulunduran organik radikal polimerler hızlı ve tersinir elektrokimyasal redoks reaksiyonlarından dolayı birçok pratik uygulama (ikincil piller için aktif materyal) için ilgi çekici olmuştur.

Genellikle organik radikaller (çoğu zaman serbest radikal olarak değinilir) bir veya daha fazla eşlenmemiş elektrona sahip, kısa ömürlü, kararsız, molekül ağırlığı düşük ve çok etkin eşleşmemiş elektronu olan atom, molekül veya iyonlardır. Kimyasal denklemleri yazarken serbest radikaller genelde atom sembolü veya molekül formülün sağ üstüne bir nokta koyarak belirtilir. ($\text{CH}_3\bullet$) Organik radikallerin birçoğu genellikle fotokimyasal ve termal reaksiyonlarda aracı olarak, ya da polimerleşme reaksiyonlarının başlama ve ilerleme adımlarında kullanılır. Bu eşleşmemiş elektronlar umulan birçok fonksiyonel özellikleri sergilerler; magnetik özellikler, elektrokimyasal redoks özellikleri ve dahası gibi. Eşlenmemiş elektronlar çevresindeki diğer moleküllerle tepkimeye girerek kimyasal yapılarını bozar, yeni molekül veya radikaller oluştururlar. Radikaller bu özelliklerinden dolayı tehlikeli ama kullanışlı maddelerdir. Organik radikaller son derece reaktiftirler ve kısa

ömürlüdürler; bu yüzden kolay bir şekilde etraftaki diğer moleküller, çözücü ya da moleküler oksijen ile redoks reaksiyonları veya doğrudan dimerleşme reaksiyonları ile kararlı moleküllere dönüşebilirler. Bu duruma örnek olarak metil radikalının dimerleşerek ($2\text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_3$) kolayca etan molekülüne dönüşebilmesi verilebilir. Bundan dolayı organik radikaller kararsız ve kolay kontrol edilemeyen materyaller olarak sınıflandırılırlar.



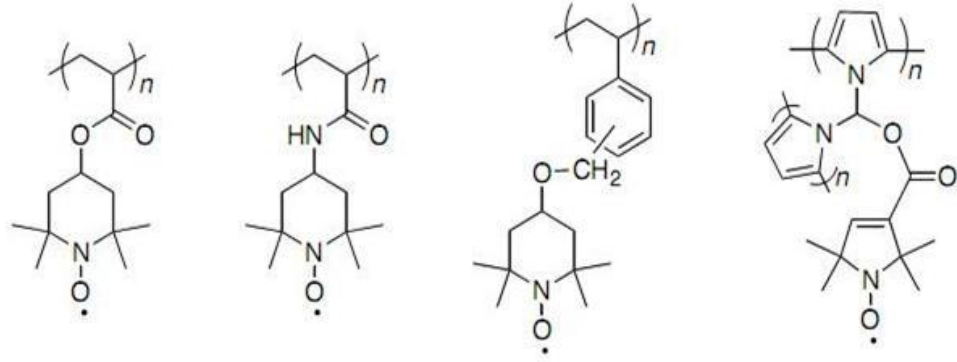
Şekil 2.14. Karbon, oksijen ve azot merkezli kararlı radikallerin kimyasal yapıları.

Kimyasal kararlılık radikalın bünyesindeki yapısal modifikasyonlar sayesinde yapıyı yeteri kadar reaksiyon karışımından uzaklaştırılabilmesi ile artırılabilir. Radikallerin kararlılıkları sahip olduğu radikal merkezi ya da eşleşmemiş elektronun çevresine diğer molekül türleri ile reaksiyona girmesini zorlaştıracak grupların takılması ile sağlanmaktadır. Tersiyer bütill yapıları, fenoksi ve nitroksi radikal merkezleri için iyi bir koruyucu gruptur. Bu yaklaşımdan yola çıkılarak yüzlerce binlerce kararlı radikal sentezlenmiş ve ticari olarak satılmaktadır, bu radikallerden (2,2,6,6-tetrametil piperidinil-1-oksi, TEMPO) bazıları atmosfer koşullarında da kararlı durumdadır. Şekil 2.14. azot merkezli 1,1 -difenil-2-pikril hidrazin (DPPH) ve trifenil amonyum katyonik radikalleri, oksijen merkezli 2,4,6-tri-t-bütill fenoksit ve

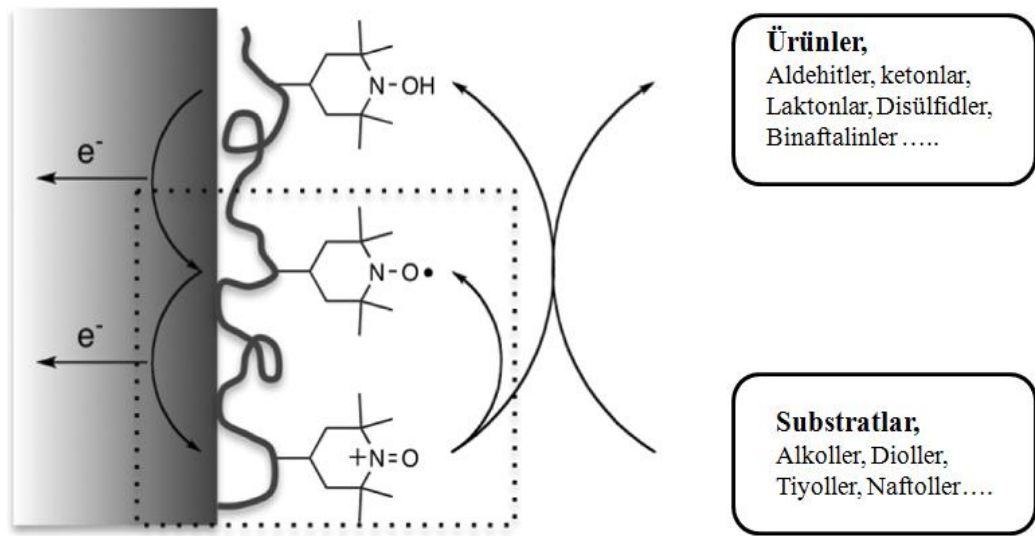
galvinoksil radikalleri, azot-oksijen merkezli nitronil nitroksit ve TEMPO radikalleri ve karbon merkezli birkaç kararlı radikalleri göstermektedir [Volodarsky, 1993; Iwamoto, 2003].

2.2.3 Redoks Katalizörü Olarak Radikal Polimerler

Radikal polimerler organik bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını katalizlemek amacı ile redoks ajanı ve redoks reçinesi olarak 1970’lerde çok yoğun bir şekilde kullanılmıştır [Semmelhack, 1983; Miyazawa, 1985; Osa, 1988; Merz, 1990, 1995]. Örnek olarak yapısında tempo radikalini bulunduran poli(akrilik asit)-tempo polimeri aldehit ve ketonların içindeki alkolün oksidasyonu için katalitik reaktif olarak sentezlenmiştir [MacCorquodale, 1990]. Yapılan elektrokimyasal çalışmalar nitroksit radikalinin bir elektron vererek okzo amonyum formuna geçmesi ve bir elektron alarak nitroksit radikale dönüşmesinin radikalın tersinir redoks davranış sergilediğini ortaya koymuştur [Dijksman, 2001; Sheldon, 2002, 2004].



Redoks radikali olarak nitroksit radikal polimerleri



Şekil 2.15. Yapısında tempo bulunduran poli(akrilik asit)/grafit elektrot varlığında bazı substratların elektro katalitik oksidasyonu.

2.3. Piller

Pil, kimyasal enerjinin depolanabilmesi ve elektriksel bir forma dönüştürülebilmesi için kullanılan bir aygıttır. Piller biriktirdikleri enerji yükünü kullanması gereken zamanda harcayan bir depo görevi üstlenmektedirler. Piller basit olarak bir anot (negatif elektrot), bir katot (pozitif elektrot), bir elektrolit, ayırıcı (separatör) ve dış kılıftan oluşmaktadır. Pillerdeki deşarj boyunca elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu, elektronların okside olan anottan indirgenen katoda doğru transferini içermektedir [Almeida, 2006]. Pil sistemleri arasındaki fark spesifik karakteristiklerini belirleyen elektrot ve elektrolit çeşitleridir. Pilleri ıslak hücreli ve kuru hücreli piller olmak üzere iki kısma ayırmak ve kuru hücreli pilleri

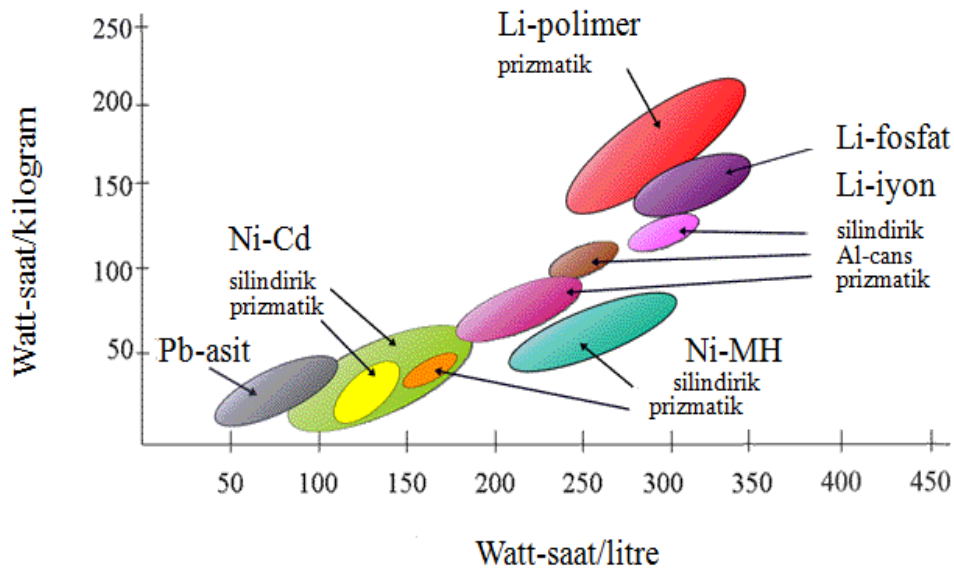
de şarj edilemeyen piller (primer) ve şarj edilebilir piller (sekonder) olarak alt gruplara ayırmak mümkündür.

Pillerin depoladığı enerji miktarı (kapasite) amper-saat (Ah) veya miliamper-saat (mAh) olarak belirlenir ve pil ömrü ile şarjları arasındaki derecelendirme faktörüdür. Genel olarak mAh birimi pillerin depoladıkları enerji kapasitesinin ölçüsü olarak kullanılır. Bu değer arttıkça pillerin depoladığı enerjide artacaktır. Pil kapasitesi, pilin deşarj kapasitesinin %5'ini kullanırken belirlenir ve bu değer seçilmesinin nedeni pilin bu durumda en etkin bir biçimde enerji deşarj sağlamasıdır. Enerji yoğunluğu ve sipesifik enerji yoğunluğu terimleri yeniden şarj edilebilen piller için en önemli parametrelerdendir. Pillerdeki enerji yoğunluğu birimleri; Watt-saat/litre (W-H/L) ve Watt-Saat/kilogram (W-H/Kg) olarak belirlenir. Spesifik enerji yoğunluğu ise ürünün sunduğu enerjinin ağırlığına oranıdır (Wh/kg) Günümüzde tüketicilerin talepleri doğrultusunda ticari olarak sunulan birçok pil bulunmaktadır. Pillerin sahip olduğu spesifik enerji yoğunluğunu arttırmak için araştırmacılar yoğun bir şekilde çalışmaktadırlar. İkincil piller arasında en güçlü piller lityum tabanlı pillerdir ve diğer ikincil pillere göre hem daha hafif hem de depoladıkları enerjiyi daha uzun süre saklayabilirler.

Araştırmacılar geçen yüzyıl boyunca çok çeşitli elektrolit ve elektrot maddelerini pil sistemleri üzerinde deneyerek çeşitli incelemeler yapmışlar ve bu arada lityum metali negatif elektrot olarak daima ilgi çekmiştir. Lityum metali, yüksek bir sipesifik enerji kapasitesine sahip çok hafif bir metaldir. Fakat bu şekilde üstün elektrokimyasal özelliklerdeki negatif lityum elektrotuyla eşleşecek bir pozitif elektrot bulunamaması lityumun kullanılmaya başlanmasından beri hep sorun yaratmıştır. Lityum metalinin havanın rutubetiyle reaksiyona girmesi ve suyla şiddetle birleşmesi nedeniyle kullanımı çok zordur. Bu sebeple lityum tabanlı pillerle birlikte yalnız sudan arındırılmış maddelerin kullanılması mümkündür ve ayrıca su içermeyen elektrolitlerin kullanılması da zorunludur. Li-iyon pillerinin NiCd veya NiMH pillerin kullanım koşulları ile şarj metotları çok farklıdır. Li-iyon pillerinin bünyesinde diğer tüm pil sistemlerinin aksine, aktif maddeler reaksiyona girmez. Bu pil sisteminde lityum iyonları şarj ve deşarj işlemleri esnasında pozitif ve negatif elektrotlar arasında sürekli yer değiştirir. Lityum piller anot olarak kullandıkları materyallere göre sınıflandırılır (Li-iyon ve Li-polimer). Lityum pillerinin enerji yoğunluğu büyük ölçüde katot maddesine bağlıdır. Günümüzde katot aktif malzeme

olarak genellikle kobalt oksit kullanılmaktadır ve LiCoO_2 katotlu piller enerji yoğunluğu bakımından tatmin edici sonuçlar vermektedir ($\sim 145 \text{ mAh/g}$) ayrıca çok fazla sayıda şarj-deşarj kapasitesine sahiptir (>1000 döngü). Lityum iyon pillerin düşükdeşarj oranı, geniş sıcaklık aralığında çalışabilmesi ve hafif olması gibi pek çok avantajı bulunmaktadır [Nishi, 2001; Ra ve Han, 2006; Ritchie ve Howard, 2006]. Şekil 2.16. Li-iyon pillerinin diğer pillere göre enerji yoğunluğu bakımından çok daha üstün olduğunu göstermektedir.

Li-iyon pillerin dezavantajları; elektrot materyallerinin pahalı olması, zehirli maddeler içermesi, tersinir iyon değişiminin yavaş olması uzun süreli şarj sırasında ısınması ve kapasite kayıpları olarak verilebilir.



Şekil 2.16. Farklı pil sistemlerinin enerji yoğunluklarının karşılaştırılması.

[Electropedia]

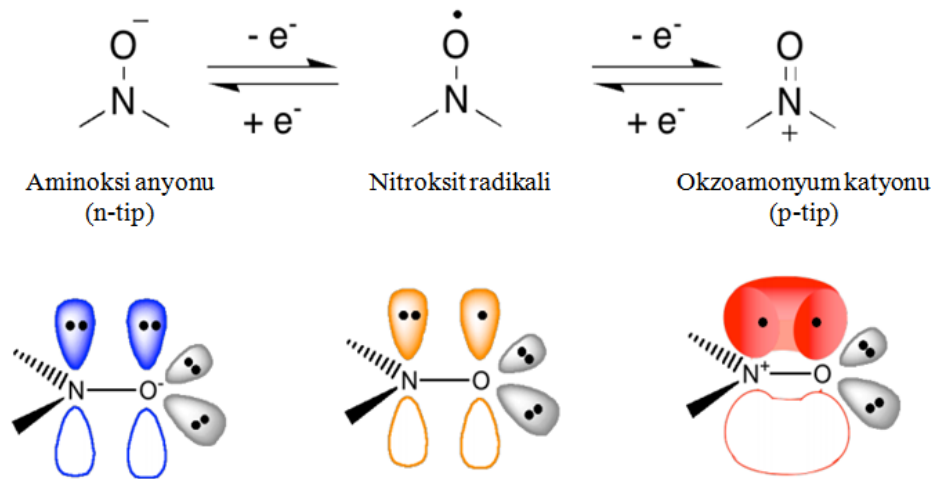
Li-iyon pillerde yaşanan bu sorunlar sonrasında farklı katot aktif malzemeler için yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir. Organik plastik pil yapımı için yeni nesil organik elektrotlar yapılmıştır. Organik elektrot kullanılan plastik piller üzerine yapılan testler bu tip pillerin Li-iyon pillerden daha üstün avantajlara sahip olduğunu gösterdi. Geliştirilen bu yeni katot materyaller organik tabanlı olup ucuz, zehirli olmayan, hafif, esnek ve kapasiteleri arttırılmaya müsait yapılardır. OPP'lerde katot aktif malzeme olarak sentezlenen polimerlerin teorik kapasiteleri (mAh/g) aşağıda

verilen eşitlik ile hesaplanmaktadır ve “n” değeri serbest elektron değerini göstermektedir.

$$\text{Teorik kapasite (mAh/g)} = \frac{(n) 96500}{3600 \frac{\text{Monomer(g/mol)}}{1000}}$$

2.4. Organik Radikal Pil Mekanizması ve Performansı

Nitroksit radikali oksijen merkezli ve yük yoğunluğunu oksijen atomu üzerinde bulunduran kararlı bir radikaldir. Nitroksi radikali küçük molekül ağırlığı (N-O = 30 g/mol) ve gram başına düşen radikal yoğunluğu ile önemli kararlı radikallerin başında gelmektedir. Nitroksit radikalleri kimyasal yükseltgeme ile elde edilebileceği gibi ticari olarak satılabilecek kararlılığa sahiptirler. Nitroksit radikali iki tane redoks yapı sergiler. Nitroksit radikaline ait redoks yapıları Şekil 2.17.’de gösterilmiştir.



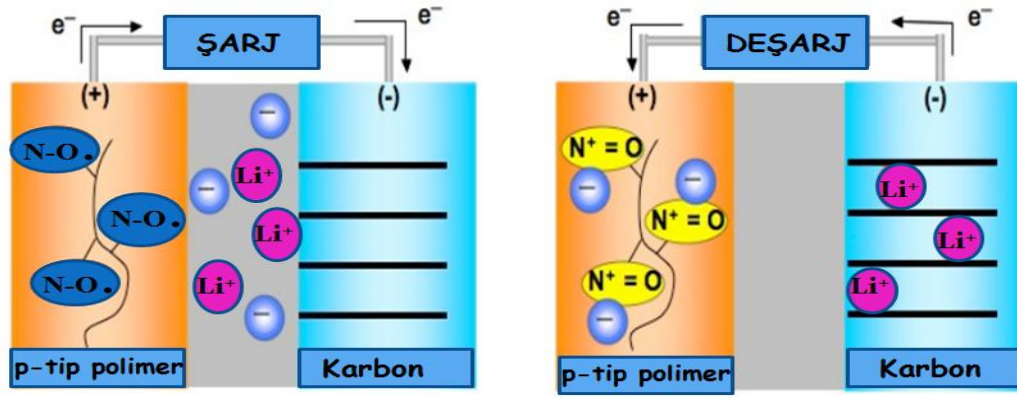
Şekil 2.17. Nitroksit radikalinin redoks yapıları [Nishide, 2008].

Nitroksit radikalinin anodik yükseltgenmesi sonrasında okzoamonyum katyonu oluşur ve bu katyon genelde karşıt iyon ile birlikte tuzu halinde bulunur. Örnek olarak; LiPF_6 varlığında kararlı bir tuz olan oksoamonyum fosfor hegzaförür tuz formu şeklinde bulunur. Bu yükseltgenme prosesi tersinirdir ve radikalın p-tipi doplanmasına neden olur. Diğer taraftan katodik tarafta nitroksit radikalinin indirgenmesi sonrasında aminoksi tuzu (n-tipi doplanma) oluşur. Nitroksit radikallerinin redoks reaksiyonlarının en önemli özelliği elektron transferini hızlı ve tersinir bir şekilde gerçekleştirmesidir. Nitroksit radikallerinin bu özelliklerinden

dolayı radikallerin katodik ve anodik redoks çiftleri ikincil (yeniden şarj edilebilir) pillerin anot ve katot reaksiyonlarına uygulanabilir.

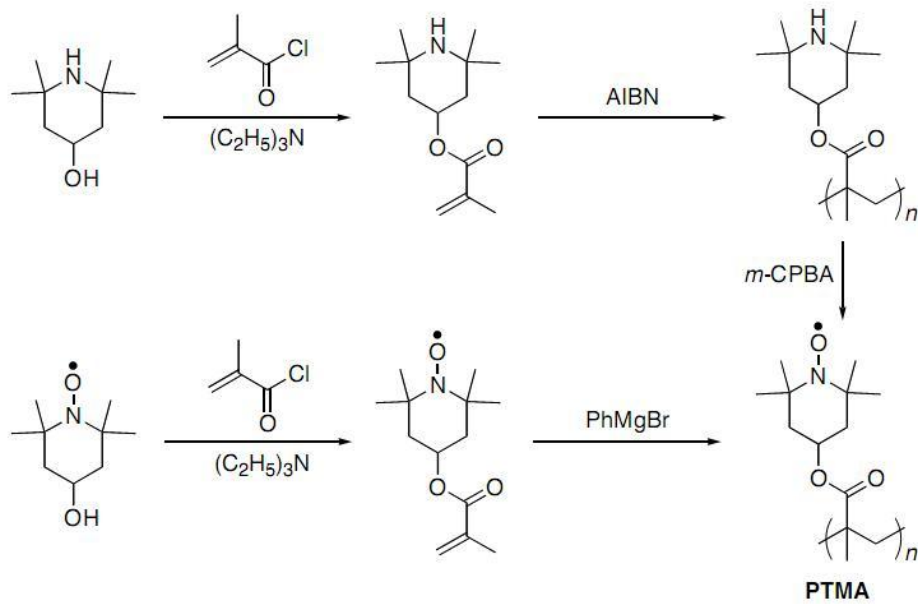
Yeniden şarj edilebilir piller günümüzde taşınabilir enerji gerektiren uygulamalar için en önemli enerji depolama aygıtlarıdır. Genel olarak yeniden şarj edilebilir bir pil sisteminde elektrotların her ikisinde de tersinir redoks reaksiyonları gerçekleştiğinden karşıt iyonların taşınması ile yük depolanabilir [Winter, 2004; Whittingham, 2004]. Yeniden şarj edilebilen piller yüksek enerji yoğunlukları, sunduğu sabit voltaj, kendiliğinden boşalma miktarları ve kapasitörlere ait değerler ile karşılaştırılarak karakterize edilirler. Geleneksel şarj edilebilir piller kapasitörlere göre daha düşük enerji performansı gösterirler. Yeniden şarj edilebilir piller için anorganik tabanlı elektrotlar günümüzde ticari olarak daha yaygın durumdadır. Organik ve polimer tabanlı elektrotlar bu uygulamalar için yeni materyallerdir ve anorganik benzerlerine göre üstünlükleri bulunmaktadır. Örneğin; anorganik tabanlı pillerin enerji yoğunluğu çok yüksek olmasına rağmen bu pillerde katot aktif malzeme olarak kullanılan geçiş metal oksitlerin (LiCoO_2 , LiMnO_2) pahalı, zehirli ve termal olarak kararsız olmaları bu pillerin en büyük dezavantajlarıdır. Organik kökenli materyaller geçiş metal oksitlere göre zehirsiz ve çevre dostudurlar.

Organik radikal polimerlerin lityum iyon pillerde elektrot aktif malzeme olarak kullanılması ile oluşan pillere organik radikal pil (ORP) denilmektedir. Şekil 2.18. katot radikal polimer tabanlı bir lityum iyon pilin şarj-deşarj mekanizmasını göstermektedir. Gösterilen bu prototip de katot olarak yapısında p-tipi nitroksit radikalini içeren organik radikal polimer ve anot olarakda karbon kullanılmıştır. Bu pilde şarj prosesi sırasında katot içerisinde bulunan p-tipi radikal polimer yükseltgenerek oksoamonyum formuna dönüşmekte,deşarj sırasında ise oksoamonyum formundaki radikal indirgenerek tekrardan nitroksit radikaline dönüşmektedir.



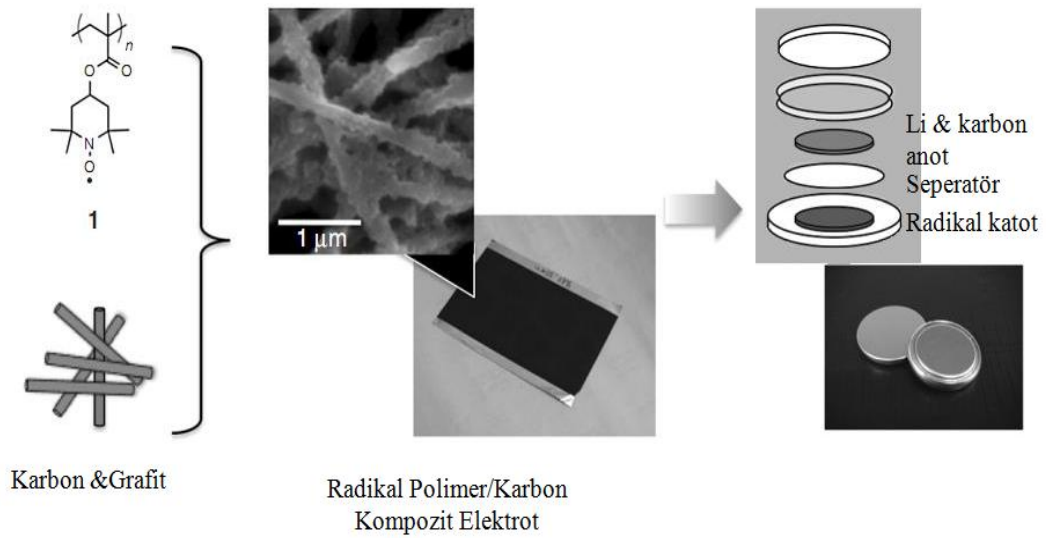
Şekil 2.18. Katot radikal polimer tabanlı lityum iyon pil tasarımı [Iwamoto, 2003].

Nitroksit radikal polimerlerine örnek olarak PTMA (Poli(2.2.6.6-tetrametilpiperidiniloksi-metakrilat)) polimeri verilebilir. PTMA bilinen geleneksel poli(metakrilat) polimerinden türetilmiştir ve tekrar eden her bir birimi üzerinde kararlı tempo radikalini içermektedir. Bu tip malzemelerin gösterdikleri redoks özelliklerinin aprotik, yeniden şarj edilebilen lityum pillerde katot aktif malzeme olarak kullanılabileceğini Nakahara 2002 yılında yayınlanan bir çalışmada ilk gösteren kişi olmuştur [Nakahara, 2002]. Bu çalışmada PTMA polimeri (2.2.6.6-tetrametilpiperidin-metakrilat) monomerinin 2,2-azobisisobutironitril (AIBN) ile polimerleştirilip 3-kloroperoksibenzoik asit (mCPBA) ile nitroksit poliradikaline yükseltgenmesiyle elde edilmiştir (Şekil 2.19.).



Şekil 2.19. 2.2.6.6-tetrametilpiperidin-metakrilat monomerinin polimerizasyon şeması.

Elde edilen bu poliradikal grafit ve bağlayıcı (binder) madde (PTFE Poli(tetrafloroetilen)) ile karıştırılıp bir elektrot haline getirilmiştir. Bu şekilde elde edilen katot ile lityum metalinden oluşan anottan meydana getirilen pilin 3,5 V voltaj ürettiği, 77 Ah/kg'lık bir kapasiteye sahip olduğu, bu kapasitenin 500 şarj-deşarj devrinden sonra da değişmediği ve 1,0 mA/cm²'lik yüksek bir akım yoğunluğuna sahip olduğu açıklanmıştır. Bu uygulamada PTMA elektrotun ağırlıkça sadece %10'nu oluşturmaktaydı.



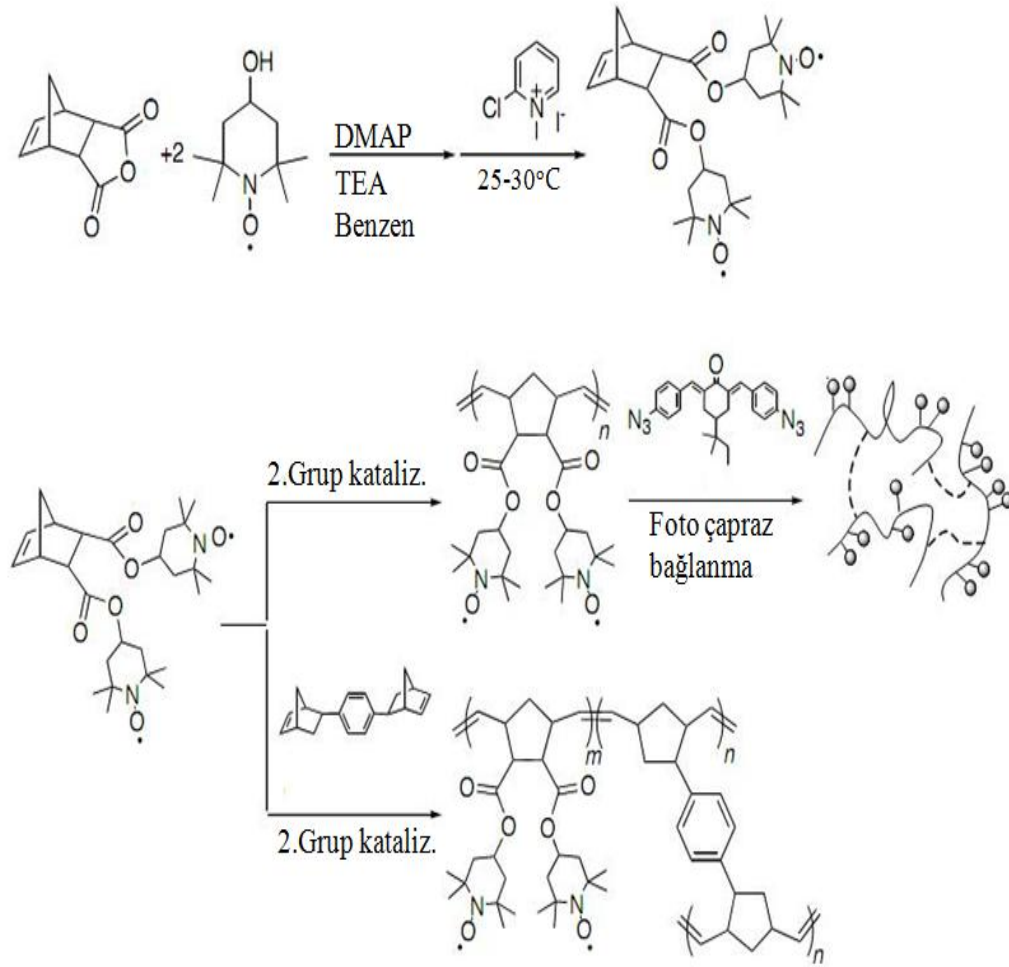
Şekil 2.20. PTMA polimerinden elde edilen organik radikal pil prototipi

[Takeo Suga and Hiroyuki Nishide].

Nakahara ve grubunun 2007 yılındaki bir başka çalışmasında PTMA polimeri ile oluşturulmuş kompozit için lityum anot yerine grafit anot içeren bir pil yapmış ve böylelikle pratik uygulamalarında ilk adımı atılmıştır [Nakahara, 2007]. Bu makalede, grubun ürettiği 100 mAh sınıfı bir pilin aktif malzeme ağırlığı temel alındığında enerji yoğunluğunun konvansiyonel lityum-iyon pillerinden az bir miktar düşük olduğu, aktif malzeme ağırlığı başına düşen spesifik güç kapasitesinin ise lityum-iyon pillerinden daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Böylelikle bu yeni tip pillerin yüksek güç sağlayan bir enerji kaynağı olarak elektrik motorlu binek araçlarında ve elektronik gereçlerde kullanılabilme potansiyelinden bahsedilmeye başlanmıştır. Bu uygulamada ise PTMA elektrotun ağırlıkça %50'sini oluşturmaktaydı. Aynı grubun 2007 yılındaki başka bir makalesinde ise, yeni bir kompozit katot malzeme içeren mükemmel güç kapasitesine sahip ve bir dakikadan

daha az sürede şarj-deşarj edilebilen Li/PTMA pili yapımından bahsedilmiştir [Nakahara, 2007]. Ayrıca, bu çalışmada anorganik malzemeler kullanıldığında mümkün olmayan bir metotla, gözenekli bir elektrot malzemesinin kullanılarak PTMA polimerinden oluşan pilin yapılması anlatılmıştır. Bu metot, aktif malzemenin önce tamamen çözülmesini ve iletken malzeme olan karbon fiberi üzerine kaplanmasını içermektedir. Böylelikle, iletken karbon katkı maddesi ile aktif organik malzeme arasında daha geniş bir etkileşim yüzeyi elde edilmiştir.

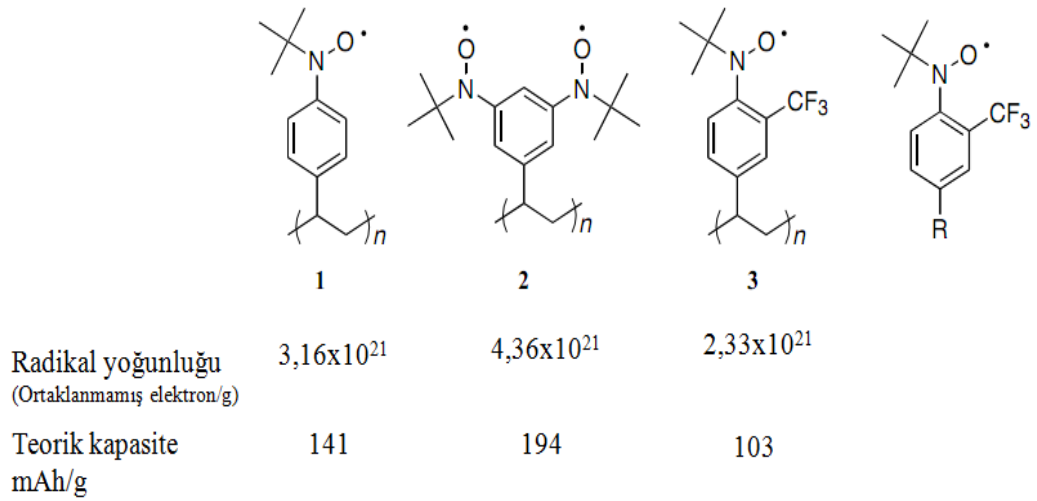
Organik radikal pil geliştirilmesi için bir başka grup tarafından yapılan çalışmada ise, organik poliradikallerin pillerde elektrot aktif malzemeler olarak kullanılmasında önemli bir husus olan ve pillerin kendiliğinden boşalmasına neden olan polimer çözünürlüğü problemini ortadan kaldırmak için çapraz bağlara sahip bir radikal polimeri sentezlemiştir [Nishide, 2007]. Bu poliradikalin de radikal birimi olarak, PTMA'da olduğu gibi, 2.2.6.6-tetrametilpiperidinil-N-oksi (TEMPO) olmasına rağmen polimer iskeletini oluşturmak için bir norbornin yapısına dayanan monomer [2,3-bis(2',2',6',6'-tetrametilpiperidinil-N-oksil-4-oksikarbonil)-5-norbornin] ve polimer zincirlerini çapraz bağlayıp çözünürlüğü azaltacak bir bis(azid) çapraz bağlayıcı kullanılmıştır. Şekil 2.21. Tempo süstitüentli polinorbornin sentezini göstermektedir.



Şekil 2.21. Tempo süstitüentli polinorbornin sentezi.

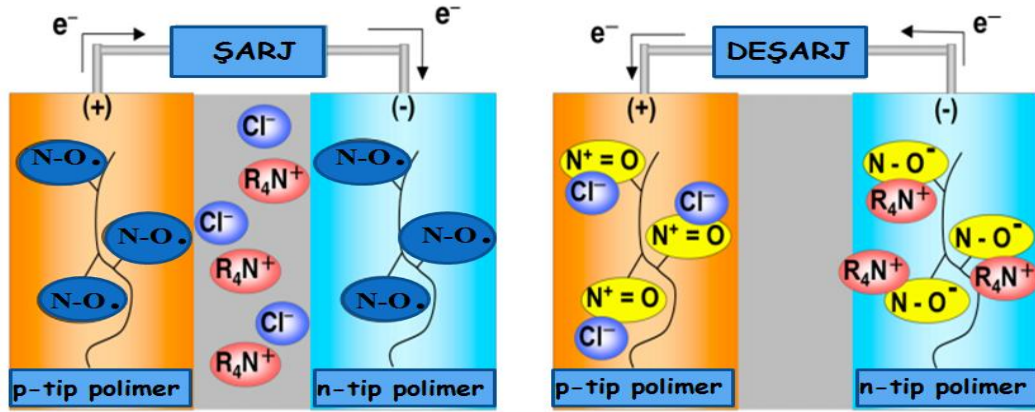
Bu çalışmada elde edilen poliradikaller daha önce olduğu gibi polimerleşmeden sonra yükseltgenme tepkimesiyle oluşturulmamış, organik radikal grup taşıyan monomerlerin, ikinci nesil grup katalizörü eşliğinde halka açılması metatez polimerizasyon metoduyla polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Ayrıca, yapılan bu çalışmada monomer başına daha önceki gibi bir değil, iki adet radikal grubu olması sağlanarak enerji yoğunluğunun da artırılması planlanmıştır. Bu tip iskelete sahip polimerlerin PTMA tipi polimerlere göre daha fazla kalıplanma ve film oluşturma özelliğinin olması, elde edilecek elektrot aktif malzeme ve pillerin şekillendirilebilmesi ve inceliği açısından önem taşımaktadır. Bu polimerin ITO-PET substrat üzerinde elde edilebilen 50nm-260nm kalınlığındaki oldukça ince filmlerin daha hızlı redoks proseslerine ($\Delta E_{pp} = 26\text{mV}$) ve daha yüksek güç kapasitesine sahip pillerin yapılabilmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Organik radikal pil geliştirilmesi için yapılan bir başka çalışmada Nishide grubunun 2007 yılındaki başka bir makalelerinde, TEMPO'dan farklı radikal gruplar içeren organik poliradikallerin elektrot aktif malzemelerin elde edilmesinde kullanılabileceğini gösteren ilk grup olmuşlardır. [Nishide, 2007]. Bu çalışmada geliştirilen iki farklı p-tip katot aktif malzemenin yanında, bir tanede n-tip anot aktif olabilecek organik poliradikal malzemenin sentezini ve karakterizasyonunu göstermişlerdir. Şekil 2.22. farklı radikal grupları içeren poliradikalleri ve n-tip anot aktif olabilecek organik poliradikalini göstermektedir.



Şekil 2.22. TEMPO'dan farklı radikal grupları içeren poliradikaller.

Bu çalışmada, önce N-*t*-bütil –N-*t*-bütil dimetilsililoksiamino stiren ve türevlerinden oluşan monomerler serbest radikal polimerleşmesi ile polimerleştirilmiş, sonucunda elde edilen polimerlerdeki *t*-bütil dimetilsilil gruplar çıkarılmış ve oluşan poli(N-*t*-bütil-N-hidroksilaminostiren)lerin yükseltgenmesiyle poli(nitroksilstiren) radikalleri elde edilmiştir. Bu polimerlerdeki nitroksile bağlı fenil grubu üzerine elektron çekici triflorometil ($-\text{CF}_3$) grubu yerleştirilmesiyle polimerin redoks davranışının katot aktiften anot aktife geçebileceğini kanıtlayan grup olmuşlardır. Elektron çekici grupların nitroksit radikalının yükseltgenmiş halini daha kararlı hale getirmesiyle radikalın redoks tipinin değişebileceği böylelikle kanıtlanmıştır. Ayrıca, bu makalede bahsedilen, iki adet nitroksit grubu içeren yeni poliradikaller diğerlerinden daha düşük moleküler ağırlığa ve bugüne kadar bildirilen en yüksek teorik kapasite olan 194 mAh/g'a sahiptirler [Nishide, 2004, 2005; Nakahara, 2002].



Şeki 2.23. Tamamen organik tabanlı radikal pil şematik diyagramı [Nishide, 2007].

Şekil 2.23. üzerinde nitroksit radikalini bulunduran p-tip ve n-tip aktif poliradikallerden oluşan tamamen organik tabanlı radikal pil şematik diyagramını göstermektedir. Bu pilde şarj prosesi süresinde katotta bulunan p-tip nitroksit radikal polimeri yükseltgenerek oksoamaonyum katyonuna dönüşürken, anotta bulunan n-tip polimeride indirgenerek aminoksi anyonu haline dönüşür. Deşarj sırasında ise sırasıyla anotta bulunan aminoksi anyonunun yükseltgenmesi ve katotta bulunan oksoamonyum katyonunun indirgenmesi ile her iki tarafta da nitroksit radikalleri yeniden oluşur.

2.5. Nanoteknoloji ve Nanoparçacıklar

Teknolojinin çok hızlı bir şekilde gelişim göstermesi değişik alanlarda kullanılan malzemelerin çok küçük boyutlarda kontrollü bir şekilde işlenmesini mümkün kılmış ve böylece çok daha hassas cihazların geliştirilebilmesi söz konusu olmuştur. Diğer taraftan yapılan araştırmalar ve fiziksel sonuçlar nano boyutlara inildikçe malzemelerin tüm fiziksel özelliklerinin değiştiğini ortaya koymuştur. Nano-materyaller boyutlarından dolayı, elektronik, fotonik, manyetik, yapısal ve mekanik niteliklerinde olumlu yönde makroskopik ölçekten farklılık gösterirler. Maddeler 100 nm altında aniden çok mukavemetli, çok daha iyi ısı iletkeni olmakta, makro buyutlarına göre farklı manyetik, elektrik ve optik özellikler göstermektedir.

Nano boyuttaki bu değişimin nedenlerinin başında kuantum boyut etkisi denilen bir temel kavram yer almaktadır. Malzemelerin birçok fiziksel özelliğini belirleyen elektronik yapılarında temel rolü oynayan elektronların dalga özelliği taşınması ve bu dalgaların dalga boylarının nano boyuttaki malzemelerin geometrik

boyutları ile kıyaslanabilir hale gelmesi nano parçacığın özelliğinin değişimine neden olmaktadır. Ayrıca parçacıkların boyutu küçüldükçe bağlanma enerjileri farklı olan yüzeydeki atom sayılarının içerideki parçacık sayısına oranının giderek artması herhangi bir fiziksel parametre açısından parçacığı oluşturan atomlar üzerinden yapılan ortalamaların da değişimine neden olmaktadır. Bu durum bize parçacığın boyutlarını istenen oranda değiştirerek parçacığın herhangi bir fiziksel özelliğini karakterize eden parametreyi kontrol etme ve kullanım açısından büyük esneklik kazanmamızı sağlamaktadır.

Nanoteknoloji temelde bir ölçeği ifade etmektedir. Nanoteknoloji (nm) boyutta maddenin özelliklerini, dinamiklerini inceleyen bilim ve teknolojidir. Nanoteknoloji ile ilgili çalışmalar 0.1-100 nanometre (nm) arasında yoğunlaşmıştır. Bir nanometre, aşağı yukarı orta-boyutta bir molekülün, örneğin 60 karbon atomu içeren bir molekülün boyutundadır. Nanoteknoloji denilince ilk akla gelen nano-ölçek seviyesinde nano-materyallerdir. Nano-materyalleri; karbon bazlı nano-materyaller (karbon nanotüp, fulleren), metal bazlı nano-materyaller (nano-gümüş, nano-altın, TiO₂, metal oksitler), dendrimer (nano-ölçekli polimerler) ve nano-kompozitler diye dörde ayırmak mümkündür.

Metal bazlı manyetik malzemenin fiziksel ölçüleri her üç boyutta da küçültüldüğünde nanoparçacık denilen küçük yapılara ulaşılır. Bu nano boyutlardaki yapıların manyetik özelliklerindeki değişim çok daha çarpıcı hale gelir. Örnek olarak makroskobik boyutlarda ferromanyetik olan bir malzeme belirli bir değerin altına kadar küçültüldüğünde paramanyetik gibi davranmaya başlar. Gerçekte atomların spinleri arasındaki etkileşmeler hala ferromanyetik olmasına ve bir parçacık içindeki tüm spinler birbirlerine paralel olmalarına rağmen, yani parçacıklar tek başlarına ferromanyetik olmalarına rağmen bu parçacıklardan oluşan tozun makroskobik mıknatıslanması paramanyetik bir malzemenin davranışına çok benzer. Bunun nedeni makroskobik boyutlardaki madde parçalanarak küçük parçacıklar haline getirildiğinde tozlar arasındaki etkileşme çok azalır. Böyle bir durumda komşu spinlerin desteğini kaybeden belli bir parçacığın toplam spini sıklığının bozucu etkisine karşı kendini koruyup manyetik alan yönünde yönelimini sürdürmez. Parçacıkların her birisinin toplam mıknatıslanmasını temsil eden bu spinlerin ortak davranışı süperparamanyetizma olarak adlandırılır. Makroskobik olarak

ferromanyetik olan bir malzeme nano toz haline getirilip sıkıştırılsa bile paramanyetik gibi davranır. Süperparamanyetik malzemelerde dış manyetik alana duyarlılık çok fazladır, bununla birlikte ferromanyetik malzemelerden farklı olarak dış manyetik alan ortadan kaybolduğunda malzemede oluşan manyetizasyon da ortadan kalkmaktadır. Süperparamanyetik malzemelerin kendilerine has birçok önemli kullanım alanları bulunmaktadır. Bu küçük boyuttaki tozlar ferromanyetik bir düzene giremediğinden bir araya getirilseler bile manyetik kuvvetlerinin kaçınılmaz bir sonucu gibi gözüken bir araya gelip topaklanma olgusundan kurtulurlar.

Nanoparçacıkların kaplanarak nanokompozitlerin elde edilmesinde alkanetioller, polimerler ve proteinler de olmak üzere, birçok kimyasal bileşik kullanılmaktadır. Nanokompozit eldesinde, etkisizleştirici gruplar ve parçacıklar kullanılarak tepkimelerin kontrol edilmesi temel meseledir, çünkü atomik yapıların kesin ve hassas kimyasal kontrolünü oluşturmak zordur. Metalik parçacıkların oksitlenme potansiyeli oldukça yüksektir ve bu nedenle de normalde bunların, uygun pasif yüzey katmanlarıyla istikrarlaştırılması gereklidir. Yüzey etkisizleştirme işlemi, nanoparçacıkları ortam havasına maruz bırakmadan önce gerçekleştirilmelidir. Manyetik nanoparçacıklardan elde edilen nanokompozitlerin; değişik ve zengin yeni fiziksel özelliklerinden dolayı, biyoloji ve biyotıp alanlarında protein ayrıştırma, vücutta ilaç taşıma, radar sinyali emen malzeme yapımı ve ısı tedavi işlemleri gibi günümüzde birçok başarılı uygulamaları bulmaktadır.

Manyetik nanoparçacıkların birkaç uygulamasına örnek verecek olursak en göze çarpanları; Kanser tedavisinde manyetik nanoparçacıklar gerekli ilaçlarla birlikte uygun bir polimer ile kaplanıp nano kapsül yapılarak vücuda verilir. İlacın manyetik özelliği ile dışarıdan manyetik kuvvet uygulanarak kapsüllenmiş ilacın vücudun gerekli yerine taşınması sağlanır ve sağlam bölgelerin gereksiz ilaç almalarının önüne geçilebilir. Isıl tedavide ise; manyetik nanoparçacıklar uygun şartlarda vücuda verilir. Manyetik kuvvetlerle vücudun hasta bölgesine taşınarak yoğunlaştırılırlar. Uygulanan elektromanyetik alan manyetik nanoparçacıkların titreşerek ısınmasını ve yalnızca hasta hücrelerin ısıtılarak öldürülmesini sağlar.

3. KULLANILAN MADDELER VE CİHAZLAR

3.1.Kullanılan Maddeler

Bu tez çalışması süresince kullanılan kimyasal maddelerin tamamı ek saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

3.1.1. Monomerler

- (1) 3-tiyofen asetik asit, Aldrich.
- (2) 3-tiyofen malonik asit, Aldrich.
- (3) (2-bromothayen-3-il) metanol, Maybridge.
- (4) 3-tiyofen etanol, Across.

3.1.2.Radikaller

- (1) 4-hidroksi-TEMPO serbest radikal, Merck.
- (2) 2.2.5.5-tetrametil-3-pirolidin-1-oksi-3-karboksilik asit, Across.
- (3) 4-Karboksi-2.2.6.6-tetrametilpiperidin 1-oksi, serbest radikal, TCI.

3.1.3. Katalizör

- (1) 1, 3-bis (difenilfosfin) propan dikloronikel (II) Ni(dppp)Cl₂, Aldrich.

3.1.4. Diğer

- (1) Demir (III) klorür, Merck.
- (2) N-Bromo süksinimit, Merck.
- (3) 1-(3-dimetilaminopropil-3-etilkarbodimit hidroklorit), EDCI, Merck.
- (4) 4-(dimetilamino) piridin, Merck.
- (5) Lityum diizopropil amit, 2M'lık THF/n-heptan/etilbenzen, Across.
- (6) Hidrokinon, Aldrich.

- (7) Grafit (Mtı-Xtl), Grafit (TİMCAL KS6L)
- (8) İzopropil magnezyum klorür lityum klorür kompleks solüsyonu, Aldrich.
- (9) Tetra-bütülamonyum hekzaflorofosfat, Fluka.
- (10) Benzofenon, Aldrich.
- (11) Tetra-n-bütil amonyum perklorat, Fluka.

3.1.5. Çözücüler

- (1) Tetrahidrofuran, (THF), J.T. Baker.
- (2) Dietilether, Merck.
- (3) N,N dimetil formamit, Merck.
- (4) Metanol, Merck.
- (5) Kloroform, Aldrich.
- (6) Etilen karbonat, Merck.
- (7) Dietil karbonat, Merck.
- (8) Karbontetraklorür, Aldrich.
- (9) N-Metil Pirolidon, Merck.
- (10) Nitrometan, Merck.
- (11) Asetonitril, Merck.
- (12) Sülfirik asit, Merck.

3.1.6. Elektrolit Tuzları

- (1) Lityum hekzaflorofosfat >99, 99%, Aldrich.
- (2) Lityum perklorat, 99.99% Aldrich.

3.2. Cihazlar

3.2.1. FTIR Spektrometresi

Sentezlenen model, monomer ve polimerlerin FTIR spektrumları için Perkin Elmer BX FTIR-ATR infrared spektrometresi kullanılarak $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ arasında ölçüm yapıldı.

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Polimerler ve kompozitlerin SEM görüntüleri için FEI XL40 Sirion FEG Digital Scanning Microscope cihazı kullanıldı.

3.2.3 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Numunelerin geçirimli elektron mikroskobu analizlerinde FEI Tecnai G2 Sphera mikroskop cihazı kullanıldı.

3.2.4. Elektron Spin Rezonans (ESR)

Sentezlenen monomer ve polimerlerin gram başına düşen spin sayıları Bruker EMX model EPR spektrometresi ile katı ve sıvı halde oda sıcaklığında belirlendi.

3.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımları, polistiren standartlarına göre kalibre edilmiş dört styrajel kolon (HR serileri 5, 4, 3, 2 dar çaplı) ve bir refraktif indeks dedektörü olan Agilent 1100 RI marka cihazı ile ölçüldü. Hareketli faz olarak $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de akış hızı $0,3\text{ mL/dk}$ olan THF kullanıldı.

3.2.6. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR)

^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları oda sıcaklığında, CDCl_3 çözücüsü kullanılarak 500 MHz NMR (varian) spektrometresinde alındı.

3.2.7. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik veriler, azot gazı akışı altında, 10 °C /dk ısıtma hızı ve 25 °C'den 700 °C sıcaklığa kadar 2-5 mg arasında örnekler kullanılarak Perkin Elmer Instruments model, STA 6000 cihazı ile elde edildi.

3.2.8. UV-Visible Spektrofotometresi (UV-Vis)

Sentezlenen renkli monomer ve polimerlerin UV ölçümleri kuvars küvetler (ışık yolu 1 cm'dir) kullanılarak Unicam Hexios α Spektrofotometre cihazı ile yapıldı.

3.2.9. Elementel Analiz

Monomer ve polimerlerin yapısındaki C, H, N, S elementlerinin % miktarlarının tayini Thermo Scientific Flash EA 2000 Serisi Organik Elementel Analiz Cihazı, 950-1000 °C deki yüksek sıcaklıkta yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı veya sıvı organik bileşiği yakma yoluyla elde edildi.

3.2.10. Titreşimli Değirmen (Homojenizatör)

Sentezlenen polimerlerden homojen kompozit hazırlanması için Retsch Mİll MM 400 bilyalı ve titreşimli değirmen (homojenizatör) kullanıldı.

3.2.11. Bilgisayar Kontrollü Pil Şarj-Deşarj Analiz Cihazı

Oksijensiz, argon atmosferinde kapatılan pillerin şarj-deşarj karakteristikleri ve özellikleri 25 °C de MTI marka (BTS-8MA/5V/0.1-10mA) bilgisayar kontrollü 8 kanallı pil analiz cihazı ile yapıldı.

3.2.12. Dönüşümlü Voltametre (CV)

Sentezlenen monomer ve polimerlerin redoks davranışları dönüşümlü voltomogramları alınarak incelendi. Çalışmada platin çalışan elektrot (3 mm çapında ve daireseldir), gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrodu ve platin karşıt elektrodu kullanılmıştır. Ölçümlerde “CHI instruments” firmasına ait CHI842AB kod numaralı “electrochemical analyzer” cihazı kullanıldı.

3.2.13. Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM)

Numunelerin titreşimli numune manyetometre (VSM) ölçümlerinde LDJ Electronics Inc. Model 9600 cihazı kullanıldı.

3.2.14. İletkenlik Ölçümleri

Pelet haline getirilen numunelerin iletkenlik ölçümleri iki paralel iletken disk arasında 1-3 MHz frekans aralığı ile 20-120 °C sıcaklık arasında “Novocontrol dielectric impedance analyzer” cihazı ile yapıldı.

3.3. Kompozit Elektrotların ve Pillerin Hazırlanması

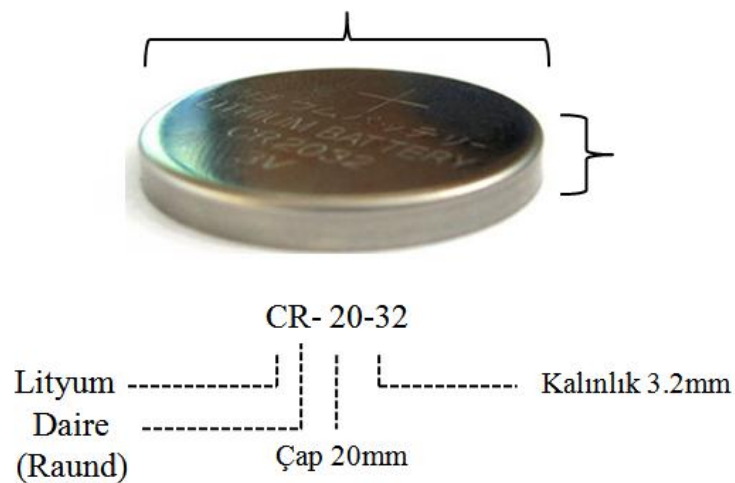
Sentezlenen polimerlerden 20-40 %, grafitden 50-70 % ve PVDF'den 10 % oranlarında malzemeler 1 ml N-metil-2-pirolidon (NMP) varlığında homojenizatör (bilyalı ve titreşimli değirmen) cihazında 30-60 dakika karıştırılarak pasta halinde kompozit malzemeler elde edildi. Elde edilen kompozit pasta, 40 °C vakum fırında 24 saat kurutulduktan sonra sıkıştırılıp pelet haline getirildi ve elektrot materyali olarak kullanıldı [Katsumata, 2006, 2007]. Hazırlanan pelet halindeki elektrotların kalınlığı 0.15 mm ve 0.35 mm arasında değişirken içerdikleri aktif polimer miktarları 2mg-10mg arasında değişmektedir. Pil yapımı için küçük kalınlığa sahip CR-2016 boyutlarında düğme piller kullanıldı.

Düğme piller üzerindeki harf ve rakamlardan oluşan bu kodlama sistemine uluslararası elektroteknik komisyonu (IEC) tarafından bir standart getirilmiştir. IEC standartlarında kodlama, harflerden ve rakamlardan oluşur ve rakamsal kısım genelde 4 hanelidir, bunlardan ilk iki rakam düğme pilin çapını belirtirken diğer iki rakam pilin kalınlığını göstermektedir. Kullanılan harfler ise pilin kimyasal kompozisyonunu belirtir. Pillerdeki kodlamalarda kullanılan harflerin ne anlama geldiği ve kimyasal bileşimleri Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Düğme pillerin kodlamalarında kullanılan harflerin anlamları.

Harf kodu	Yaygın Adlandırma	Pozitif elektrot	Elektrolit	Negatif elektrot
L	Alkalın	Manganez dioksit	Alkali	Çinko
S	Gümüş	Gümüş oksit	Alkali	Çinko
P	Çinko-hava	Oksijen	Alkali	Çinko
C	Lityum	Manganez dioksit	Organik	Lityum

Tabloda kodları verilen pillerden, “ L, S, C ” yani alkalın, gümüş oksit ve lityum piller piyasada en çok tercih edilenlerdir ve genelde saat, hesap makinaları, bilgisayar saatleri ve küçük cihazlarda kullanımı yaygındır. Minyatür boyutlardaki manganez oksit piller ise tıp sektöründe özellikle işitme cihazlarında kullanılır. Düğme pil yapımında kodlamanın nasıl yapıldığı şematik olarak Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Örnek olarak CR2032 pili gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Düğme pillerin kodlanması.



Şekil 3.2. Düğme pil parçaları ve dizilim sırası.

Düğme pil yapımında; katot olarak polimer-grafit-PVDF kompozit elektrotlar, seperatör olarak polipropilen membran (Celgrad #2400) anot olarak lityum metali ya da grafit kaplı bakır levha (MTI marka 15 mm çaplı ve 0.2 mm kalınlığında bakır folyo), paslanmaz çelik kollektör disk (ara pul) ve metal yay eldivenli kutu (glove box) içerisinde helyum atmosferinde Şekil.3.2.'de gösterilen sıra ile yerleştirilip elektrolit çözeltisi eklenerek Şekil 3.3.'deki düğme pil sıkıştırıcı yardımıyla kapatıldı. Hazırlanacak düğme pil için elektrolitler içerisinde 1 molarlık LiPF_6 ve LiClO_4 içeren etilen karbonat/dietil karbonat (30/70 %, 50/50 %) çözeltileri kullanıldı. Pillerin şarj-deşarj karakteristiği ölçümleri oda sıcaklığında Şekil 3.4.'de gösterilen bilgisayar kontrollü şarj/deşarj cihazı kullanılarak yapıldı.



Şekil 3.3. Düğme pil sıkıştırıcı.



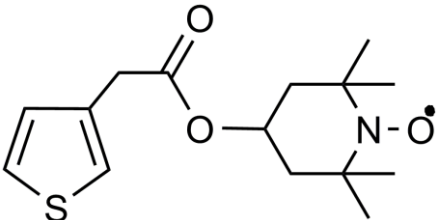
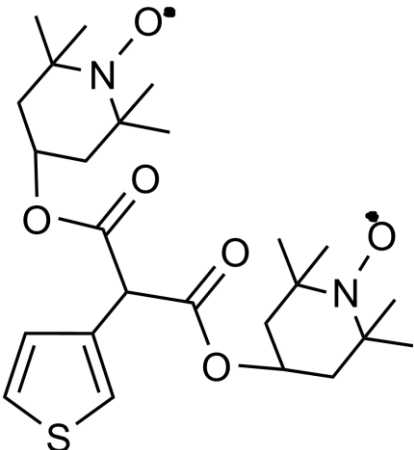
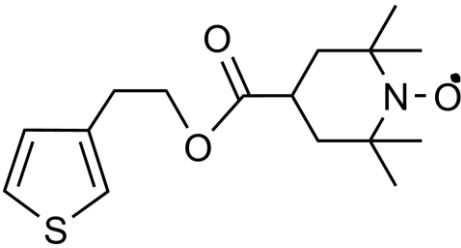
Şekil 3.4. Bilgisayar kontrollü pil şarj/deşarj cihazı.

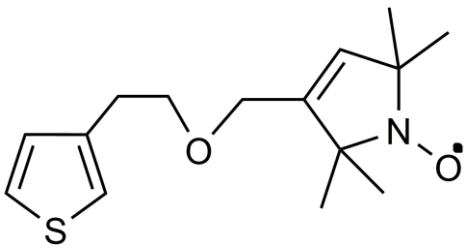
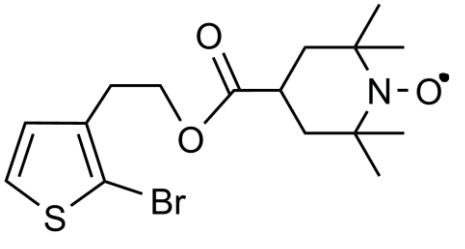
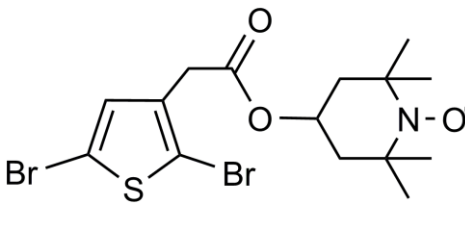
4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kararlı Radikal İçeren Yeni Tiyofen Monomerlerin Sentezi

Bu tez çalışmasında organik radikal pil yapımında katot aktif malzeme olarak kullanılacak polimerler için sentezlenen monomerler ve monomerlere ait bazı özellikler Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Sentezlenen monomerlerin yapı ve özellikleri.

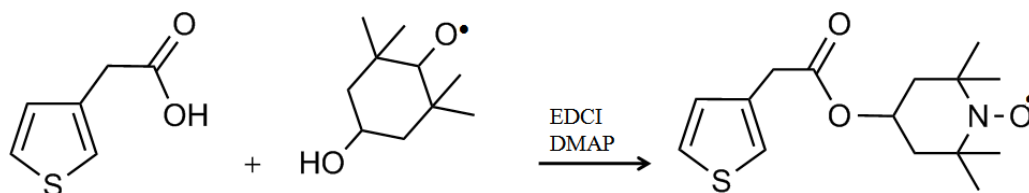
No	Monomer Kodu	Yapısı	Ma g/mol	E.N. °C
1	Monomer 1		296.41	65-66
2	Monomer 2		494.64	70-72
3	Monomer 3		310.43	73-74

4	Monomer 4		294.39	62-64
5	Monomer 5		375.3	70-71
6	Monomer 6		454.95	115- 117

4.1.1. 3-Tiyofen Asetik Asit 4-Hidroksi Tempo Ester Monomer Sentezi (1)

250 mL'lik balonda 2.875g (0.015 mol) 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilkarbodimid hidroklorit (EDCI. HCl) 70 mL kuru THF içerisinde ultrasonik banyoda titreştirilerek çözüldü. 1.42 g (0.01 mol) 3- tiyofen asetik asit, 1.72 g (0.01 mol) 4-hidroksi Tempo ve 0.68 g (0.005 mol) 4-dimetilaminopiridin (DMAP) eklendi ve 72 saat boyunca oda sıcaklığında argon gazı altında karıştırıldı. Reaksiyon ortamında belli süre sonra beyaz çökelek (DHU-disiklohegzil üre) oluşmaya başladı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra süzüldü ve ortamdaki THF farklı bir balona alındı ve çözücü uçuruldu. Kalan kırmızımsı renkli madde üzerine %5'lik 50 mL KOH eklendi ve bir süre karıştırıldı, üzerine 50 mL dietil eter eklendi ve ayırma hunisi kullanılarak organik faz su fazından ayrıldı. Dietil eter fazındaki madde daha sonra

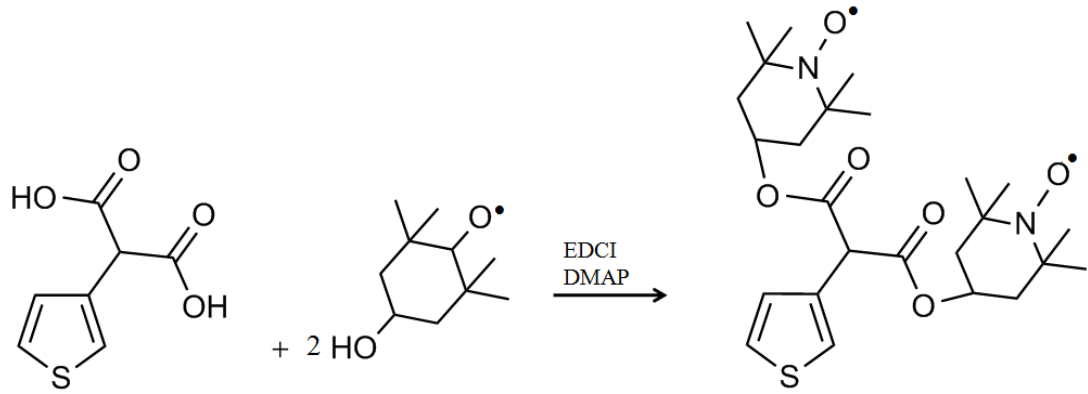
% 5'lik HCl, brine (doymuş NaCl çözeltisi) ve çok miktarda su ile ekstrakte edilerek organik fazda kalabilecek reaksiyona girmemiş maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Saflaştırma amaçlı olarak kolon kromatografi işlemi (4/1- Hegzan/Etil Asetat Rf: 0.33) uygulandı. Kolon sonrası madde vakum fırında kurutuldu (verim: 70 %), MS $m/z = 298.15$ [M+2], (Teorik $m/z = 296.41$). [Steglich, 1978; Opsteen, 2005]. (Şekil 4.1.)



Şekil 4.1. Tiyofen-3-asetik asit 4- hidroksi tempo ester monomer sentezi.

4.1.2. 3-Tiyofen Malonik Asit 4-Hidroksi Tempo Diester Monomer Sentezi (2)

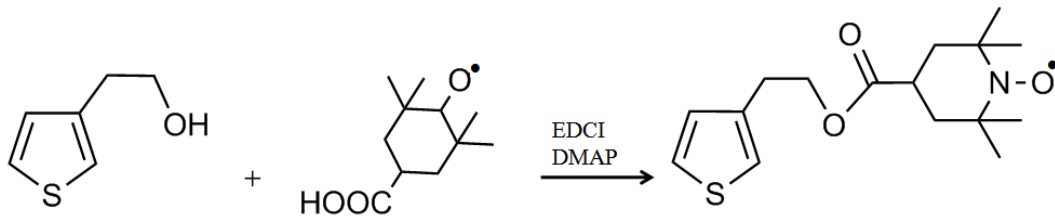
250 mL'lik balonda 7.67g (0.04 mol) 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilkarbodimid hidroklorit (EDCI. HCl) 140 mL kuru THF içerisinde ultrasonik banyoda titreştirilerek çözüldü. 1.86 g (0.01 mol) 3-tiyofen malonik asit, 3.44 g (0.02 mol) 4-hidroksi Tempo ve 1.36 g (0.01 mol) 4-dimetilaminopiridin (DMAP) eklendi ve 72 saat boyunca oda sıcaklığında argon gazı altında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra süzüldü ve ortamdaki THF farklı bir balona alındı ve çözücü uçuruldu. Kalan madde üzerine % 5'lik 50 mL KOH eklendi ve bir süre karıştırıldı, üzerine 50 mL dietil eter eklendi ve ayırma hunisi kullanılarak organik faz su fazından ayrıldı. Dietil eter fazındaki madde daha sonra % 5'lik HCl, brine (doymuş NaCl çözeltisi) ve çok miktarda su ile ekstrakte edilerek organik fazda kalabilecek reaksiyona girmemiş maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Organik faz $MgSO_4$ ile kurutuldu. Saflaştırma amaçlı olarak kolon kromatografi işlemi (4/1- Hegzan/Etil Asetat) uygulandı. Kolon sonrası madde vakum fırında kurutuldu (verim: 43 %), MS $m/z = 496.4$ [M+2], (Teorik $m/z = 494.25$), [Steglich, 1978; Opsteen, 2005]. (Şekil 4.2.



Şekil 4.2. 3-tiyofen malonik asit 4-hidroksi tempo diester monomer sentezi.

4.1.3. 3-Tiyofen Etanol Tempo Karboksilat Ester Monomer Sentezi (3)

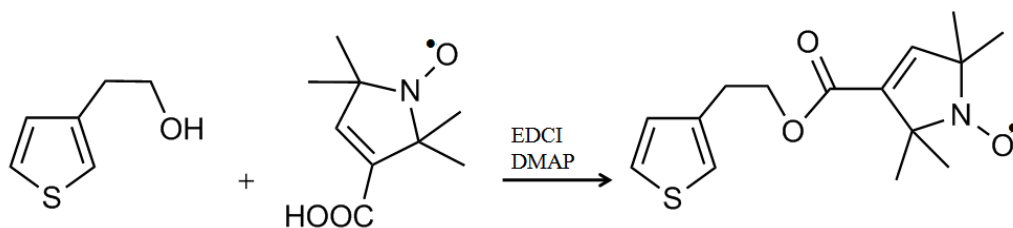
250 mL'lik balonda 4.792g (0.025 mol) 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilkarbodimid hidroklorit (EDCI. HCl) 70 mL kuru THF içerisinde ultrasonik banyoda titreştirilerek çözüldü. 1.28 g (0.01 mol) 3- Tiyofen etanol, 2 g (0.01 mol) 4-karboksi Tempo ve 0.68 g (0.005 mol) 4-dimetilaminopiridin (DMAP) eklendi ve 48 saat boyunca oda sıcaklığında argon gazı altında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra süzüldü ve ortamdaki THF farklı bir balona alındı ve çözücü uçuruldu. Kalan kırmızımsı madde üzerine % 5'lik 50 mL KOH eklendi ve bir süre karıştırıldı üzerine 50 mL dietil eter eklendi ve ayırma hunisi kullanılarak organik faz su fazından ayrıldı. Dietil eter fazındaki madde daha sonra % 5'lik HCl, brine (doymuş NaCl çözeltisi) ve çok miktarda su ile ekstrakte edilerek organik fazda kalabilecek reaksiyona girmemiş maddeler ortamdaki uzaklaştırıldı (verim: 65 %), MS m/z = 312.15 [M+2], (Teorik m/z = 310.43), [Steglich, 1978; Opsteen, 2005; Buzas, 1962]. (Şekil 4.3.)



Şekil 4.3. 3-tiyofen etanol tempo karboksilat ester monomer sentezi.

4.1.4. 3-Tiyofen Etanol 2.2.5.5-Tetra Metil-3-Pirolin-1-Oksi-3-Karboksilik Asit Ester Monomer Sentezi (4)

250 mL'lik balonda 4.792g (0.025 mol) 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilkarbodimid hidroklorit (EDCI.HCl) 70 mL kuru THF içerisinde ultrasonik banyoda titreştirilerek çözüldü. 1.28 g (0.01 mol) 3- Tiyofen etanol, 2 g (0.01 mol) 2.2.5.5-tetrametil-3-pirolidin-1-oksi-3-karboksilik asit ve 0,68 g (0.005 mol) 4-dimetilaminopiridin (DMAP) eklendi ve 72 saat boyunca oda sıcaklığında argon gazı altında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra süzülde ve ortamdaki THF farklı bir balona alındı ve çözücü uçuruldu. Kalan kırmızı madde üzerine % 5'lik 50 mL KOH eklendi ve bir süre karıştırıldı üzerine 50 mL dietil eter eklendi ve ayırma hunisi kullanılarak organik faz su fazından ayrıldı. Dietil eter fazındaki madde daha sonra % 5'lik HCl, brine (doymuş NaCl çözeltisi) ve çok miktarda su ile ekstrakte edilerek organik fazda kalabilecek reaksiyona girmemiş maddeler ortamdan uzaklaştırıldı (verim: 73 %), MS m/z = 296.15 [M+2], (Teorik m/z = 294.39), [Steglich, 1978; Opsteen, 2005; Buzas, 1962]. (Şekil 4.4.)

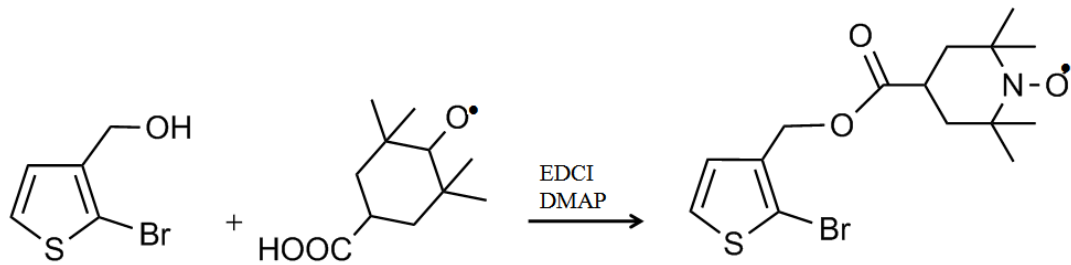


Şekil 4.4. 3-tiyofen ethanol 2.2.5.5-tetra metil-3-pirolin-1-oksi-3-karboksilik asit ester monomer sentezi.

4.1.5. 2-Bromo-3-Tiyofen Metanol Tempo Karboksilat Ester Monomer Sentezi (5)

250 mL'lik balonda 4.792g 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilkarbodimid hidroklorit (EDCI. HCl) 70 mL kuru THF içerisinde ultrasonik banyoda titreştirilerek çözüldü. 1.93 g 2-Bromo-3-Tiyofen metanol, 2 g 4-karboksi Tempo ve 0.68 g 4-dimetilaminopiridin (DMAP) eklendi ve 72 saat boyunca oda sıcaklığında argon gazı altında karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldı ve sonra süzülde. Ortamdaki THF farklı bir balona alındı ve çözücü uçuruldu. Kalan madde 50 mL dietil eter fazına alındı ve

reaksiyon sırasında oluşan disiklohegzil ürenin çökmesi sağlandı ve süzülerek çökelek dietil eter fazından ayrıldı. Dietil eter uçuruldu ve kalan katı üzerine % 5'lik NaHCO_3 eklendi ve bir süre karıştırıldı. Su fazına geçen reaksiyona girmeyen maddeleri ortamdan uzaklaştırmak için 50 mL dietil eter eklendi ve bir ayırma hunisi ile organik faz su fazından ayrıldı. Dietil eter içindeki madde daha sonra % 5'lik HCl, brine (doymuş NaCl çözeltisi) ve çok miktarda su ile ekstrakte edilerek organik fazda kalabilecek reaksiyona girmemiş maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Saflaştırma amaçlı olarak kolon kromatografi işlemi (2/1- Hegzan/Etil Asetat, Rf: 0,83) uygulandı. Kolon sonrası madde vakum fırında kurutuldu (verim: 75 %), MS m/z = 376.13, 378.13 [M+1, M+3], (Teorik m/z = 375.3), [Steglich, 1978; Opsteen, 2005; Buzas, 1962; Peter, 2004]. (Şekil 4.5.)

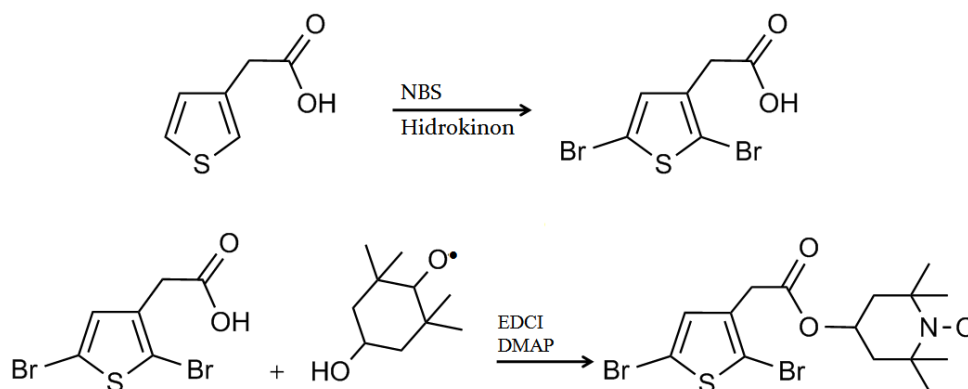


Şekil 4.5. 2-bromo-3-tiyofen metanol tempo karboksilat ester monomer sentezi.

4.1.6. 2,5-Dibromo Tiyofen Asetik Asit 4-Hidroksi Tempo Ester Monomer Sentezi (6)

500 mL'lik bir balonda 98 g N-bromosuksinimid (NBS) ve 10 mg hidrokinon 250 ml asetik asit içerisinde çözüldü. Reaksiyon balonu 0 °C'deki buz banyosuna konuldu ve bu sıcaklıkta reaksiyon balonuna 78.13 g 3- tiyofen asetik asit eklendi 1 saat sonra buz banyosu kaldırıldı ve oda sıcaklığında argon gazı altında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda reaksiyon çözeltisinin sarı rengi biraz açıldı. Reaksiyon sonlandırıldığında asetik asit üzerine 250 mL saf su ve 250 mL dietil eter eklendi ve ayırma hunisi ile organik faz su fazından ayrıldı. Dietil eter organik fazı su ile yoğun şekilde ekstrakte edilerek organik fazda kalabilecek reaksiyona girmemiş maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Organik faz MgSO_4 ile kurutuldu (verim: 70 %), MS m/z = 296.8, 298.8, 300.8 [M-1], (Teorik m/z =297.8).

Bir önceki reaksiyonda elde edilen 2.97 g 2,5-dibromotiyofen-3-asetik asit monomeri, 2.875 g 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilkarbodimid hidroklorit (EDCI. HCl), 0.68 g 4-dimetilaminopiridin (DMAP) ve 1.72 g 4- hidroksi Tempo 70 mL kuru THF içinde 250 mL' lik balonda çözüldü ve 72 saat boyunca oda sıcaklığında argon gazı altında karıştırıldı. Reaksiyon sonrasında saflaştırma işlemi 4.1.1 deki gibi yapılmıştır (verim: 40 %), [Wiersema ve Gronowitz, 1970; Steglich, 1978; Opsteen, 2005; Buzas, 1962], MS m/z = 452.8, 454.8, 456.8 [M+1], (Teorik m/z = 451.8) (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6. 2,5-dibromo tiyofen asetik asit 4-hidroksi tempo ester monomer sentezi.

4.2. Polimerlerin Sentezlenmesi

1- 4 numaralı monomerlerin oksidatif polimerizasyonlarında; monomer 1 için iki farklı metod (M_1 , M_2), diğer monomerlerin (2, 3, 4) polimerizasyonlarında ise tek metod (M_2) kullanılmıştır [Lanzi, 2002; Kim, 1999].

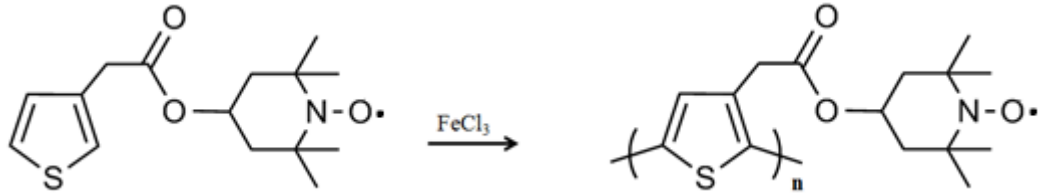
4.2.1. (1, 2, 3, 4) Nolu Monomerlerin Polimerizasyonları (Polimer 1, 2, 3, 4)

Monomer 1'e ait polimerler sıcaklık, reaksiyon süresi, çözücü miktarı değiştirilerek iki farklı metoda göre sentezlenmiştir.

(M_1) 100 mL lik balon içerisinde 592 mg (2 mmol) monomer 1.40 mL kuru kloroform içinde çözüldü ve 0 °C'deki buz banyosu içerisine yerleştirildi. N_2 atmosferi altında 1286.7 mg (8 mmol) $FeCl_3$ toplam 6 saatte yavaş yavaş katı halde reaksiyon balonuna ilave edildi ekleme bittikten sonra oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra polimer soğuk metanol içerisinde

çöktürüldü. Elde edilen polimerler 0.05 M EDTA ve su ile yıkandı ayrıca sokslet metodu kullanılarak sıcak metanol ile sürekli yıkanması sağlanarak polimer temizlendi ve vakumlu fırında 60 °C’de 24 saat kurutuldu.

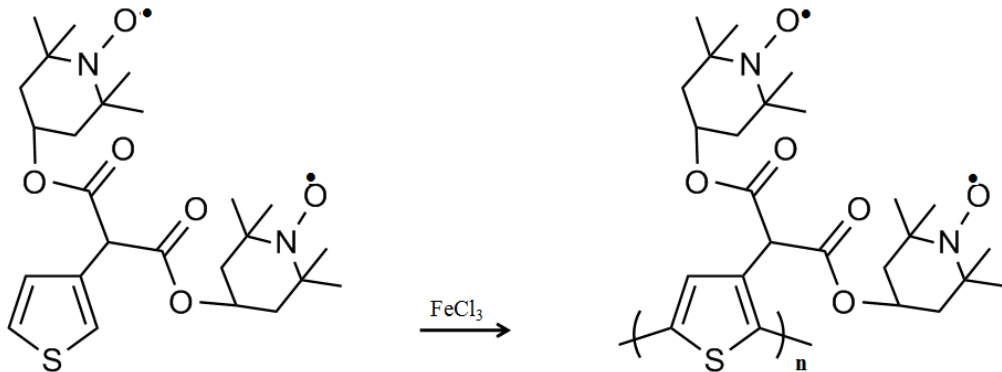
(M₂) 100 mL lik balon içerisinde 901 mg (3.04 mmol) monomer 1.35 mL CCl₄ içerisinde çözüldü ve argon gazı altındaki reaksiyon balonuna 11.5 mL CH₃NO₂ içerisinde çözülmüş haldeki 1.995 g (12.4 mmol) FeCl₃ 20 dakika içerisinde damla damla eklendi. Ekleme bittikten sonra 40 dakika karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra soğuk metanol çözücüsünde çöktürülmüştür. Elde edilen polimerler sokslet metodu kullanılarak sıcak metanol ile sürekli yıkanması sağlanarak temizlendi ve vakumlu fırında 60 °C’de 24 saat kurutuldu.



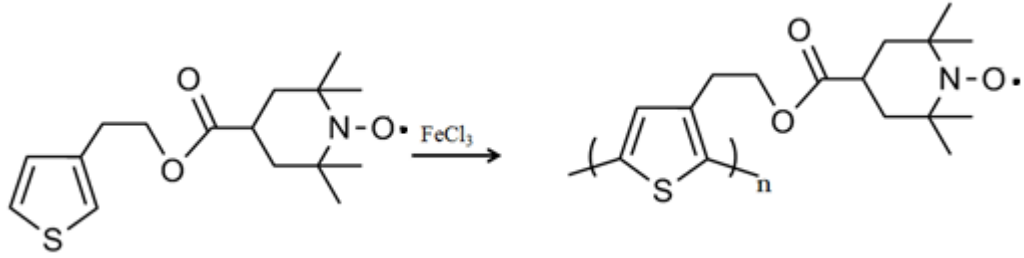
Şekil 4.7. 1 Nolu monomerin polimerizasyon reaksiyon şeması.

2, 3 ve 4 nolu monomerlerin polimerleri yukarıda anlatılan ikinci metoda (M₂)’ye göre sentezlenmiştir. Şekil 4.8. monomer 2, 3 ve 4’e ait polimerizasyon reaksiyonlarını göstermektedir.

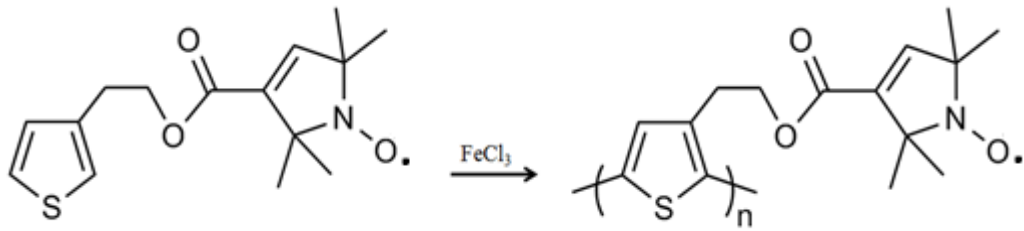
a) Monomer 2



b) Monomer 3



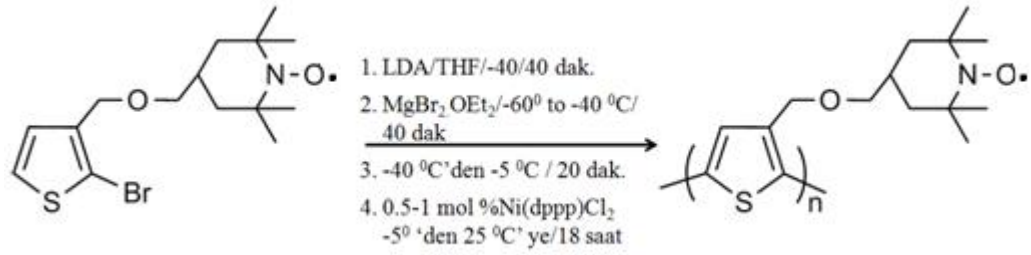
c) Monomer 4



Şekil 4.8. a) Monomer 2, b) Monomer 3 ve c) Monomer 4' ün polimerizasyon reaksiyon şemaları.

4.2.2. 5 Nolu Monomerin Polimerlerizasyonu (Polimer 5)

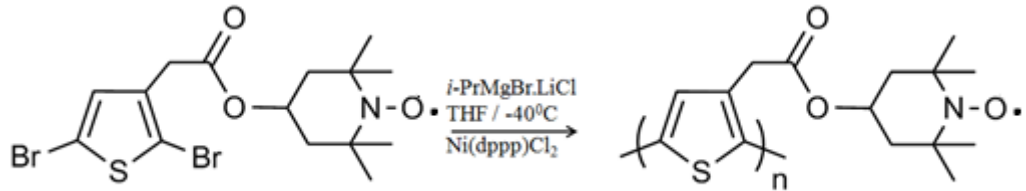
100 mL'lik 3 boyunlu balondaki 50 mL kuru THF içerisine 10 mmol n-Bütil lityum ve 10 mmol lityum diizopropil amit (LDA) eklendi ve reaksiyon ortamı -40°C 'ye kadar soğutuldu ve 40 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu süre sonrasında ortam -78°C 'ye soğutuldu ve reaksiyon balonuna 10 mmol monomer 5 ilave edildi 3-5 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra ortam tekrardan -40°C 'ye ısıtıldı ve 40 dakika karıştırıldı. Bu süre sonrasında ortam -60°C 'ye soğutuldu ve 10 mmol $\text{MgBr.Et}_2\text{O}$ eklendi ve 20 dakika karıştırıldı sonrasında ortam tekrarda -40°C 'ye ısıtıldı ve 15 dakika bu sıcaklıkta karıştırıldı sonrasında reaksiyon ortamı yavaş bir Şekil'de -5°C 'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 26 mg Ni(dppp)Cl_2 eklendi ve oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon aşamalarının tamamı boyunca ortamdan argon gazı geçirildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra soğuk metanolde çöktürüldü ve süzüldü ve vakumlu fırında 60°C de 24 saat kurutuldu [Osaka, 2008].(Şekil 4.9.)



Şekil 4.9. 5 Nolu monomerin polimerizasyon reaksiyon şeması.

4.2.3. 6 Nolu Monomerin Polimerlerizasyonu (Polimer 6)

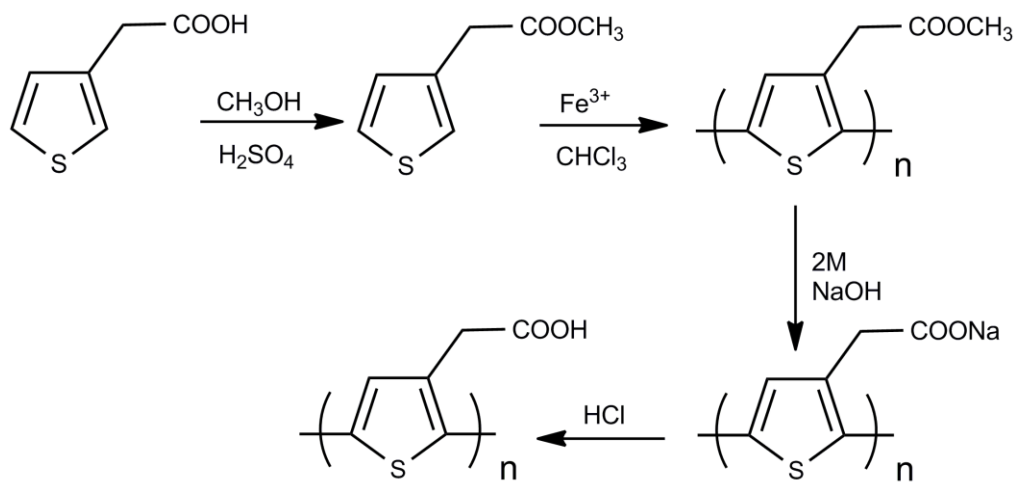
150 mL'lik iki boyunlu balon içerisinde 1,81 g (4 mmol) Monomer (6) 25 mL kuru THF içinde çözüldü ve reaksiyon balonu -40 °C'ye soğutuldu. Argon gazı altındaki reaksiyon ortamına 3.7 mL 4.8 mmol *i*-PrMgBr.LiCl (1,3M in THF) eklendi ve bu sıcaklıkta 2 saat karıştırıldı. Bu süre sonrasında reaksiyon ortamına monomer miktarının %1'i kadar 22 mg (0.04 mmol) Ni(dppp)Cl₂ eklendi ve 1 saat sonrasında soğutucu banyo kaldırıldı ve reaksiyon balonu oda sıcaklığında 6 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra soğuk metanolde çöktürüldü, süzülde ve vakumlu fırında 60 °C'de 24 saat kurutuldu [Loewe, 2000]. (Şekil 4.10.)



Şekil 4.10. 6 Nolu monomerin polimerizasyon reaksiyon şeması.

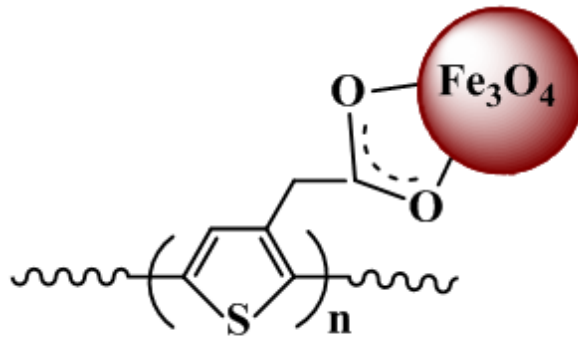
4.3. Poli(3-Tiyofen Asetik Asit)/Fe₃O₄ Nanokompozit Sentezi (P3TAA@Fe₃O₄)

3-Tiyofen metil asetat (3-TMA) monomeri; 10g 3-tiyofen asetik asit monomerinin 50 mL kuru metanol ve birkaç damla derişik H₂SO₄ içinde 24 saat bir geri soğutucu altında ısıtılarak (reflux), oksidatif polimerizasyon sırasında karboksilik asidin dekompoze olmaması için korunarak elde edilir. Reaksiyon ortamındaki metanol döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılarak dietil eter fazına alındı. Dietil eter fazındaki ürün fazla miktardaki saf su ile ekstrakte edildi, MgSO₄ ile kurutuldu ve süzöldü. Elde edilen monomerin temizliğı ince tabaka kromotografisi (TLC) ile kontrol edildi. Polimerizasyon 100 mL'lik üç boyunlu bir balonda 10 mmol 3-TMA monomeri 20 mL kuru kloroform içinde çözüldü, 40 mmol kuru FeCl₃ 30 mL kloroform içinde çözülp argon atmosferi altında ve 0 °C'deki reaksiyon balonuna toplam altı saatte azar azar eklendi, FeCl₃ eklemesi bittikten sonra reaksiyon oda sıcaklığında 24 saatte gerçekleştirildi. Elde edilen polimer soğuk metanolde çöktüröldü, aşırı miktarda saf su ve metanol ile yıkandı. Kahverengi polimer süzöldü ve kurutuldu. P3TMA polimeri 50 mL 2M NaOH çözeltisi içinde 100 °C'de 24 saat ısıtılarak P3TMA polimerindeki metil gruplarının kırılması sağlandı. Hidroliz reaksiyonu sonrasında polimer çözeltisine derişik HCl eklenerek polimer nötralize edilerek iki gün vakumlu fırında kurutuldu ve P3TAA polimeri elde edildi [Kim, 1999].



Şekil 4.11. Poli(3-tiyofen asetik asit) polimer sentezi.

Sitokiyometrik olarak 2/1 oranında Fe(III) ve Fe(II) tuzu ve ayrıca 50 mg P3TMA polimeri 100 mL saf su içerisine atılarak etkin bir şekilde hızlıca karıştırıldı, daha sonra bu karışıma pH~11 oluncaya kadar 2 M NaOH çözeltisinden yavaş yavaş eklendi ve siyah renkli bir süspansiyon çözeltisi elde edildi. Elde edilen bu çözelti 90 °C de 12 saat argon gazı altında karıştırılarak bir geri soğutucu altında ısıtılarak (reflux) yapıldı. Manyetik dekantasyon yöntemi ile parçacıklar sulu çözeltiden ayrıldı ve saf su ile defalarca yıkandı. Temizleme işlemi bittikten sonra 24 saat vakumlu fırında kurutuldu.



Şekil 4.12. P3TAA/Fe₃O₄ nanokompozit (P3TAA@Fe₃O₄).

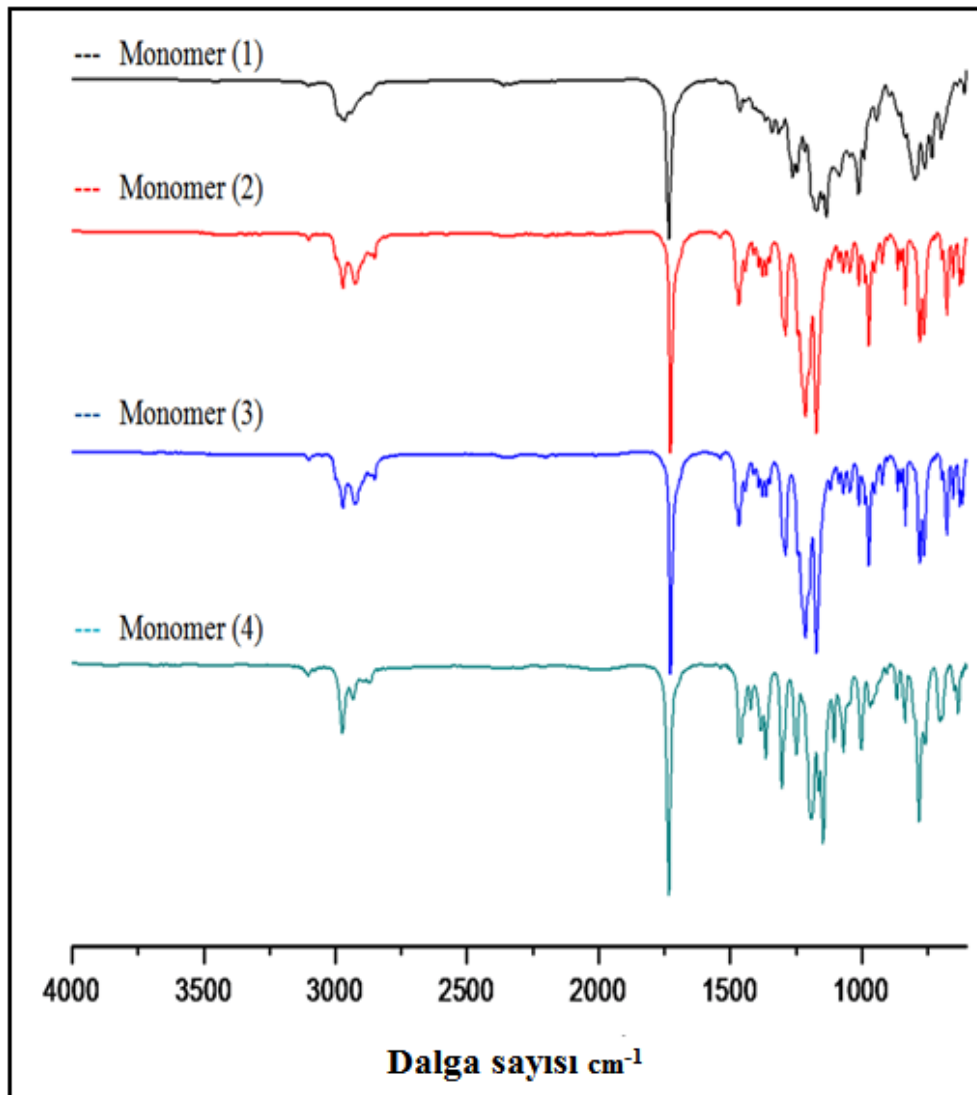
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Monomerlerin Yapısal Karakterizasyonları

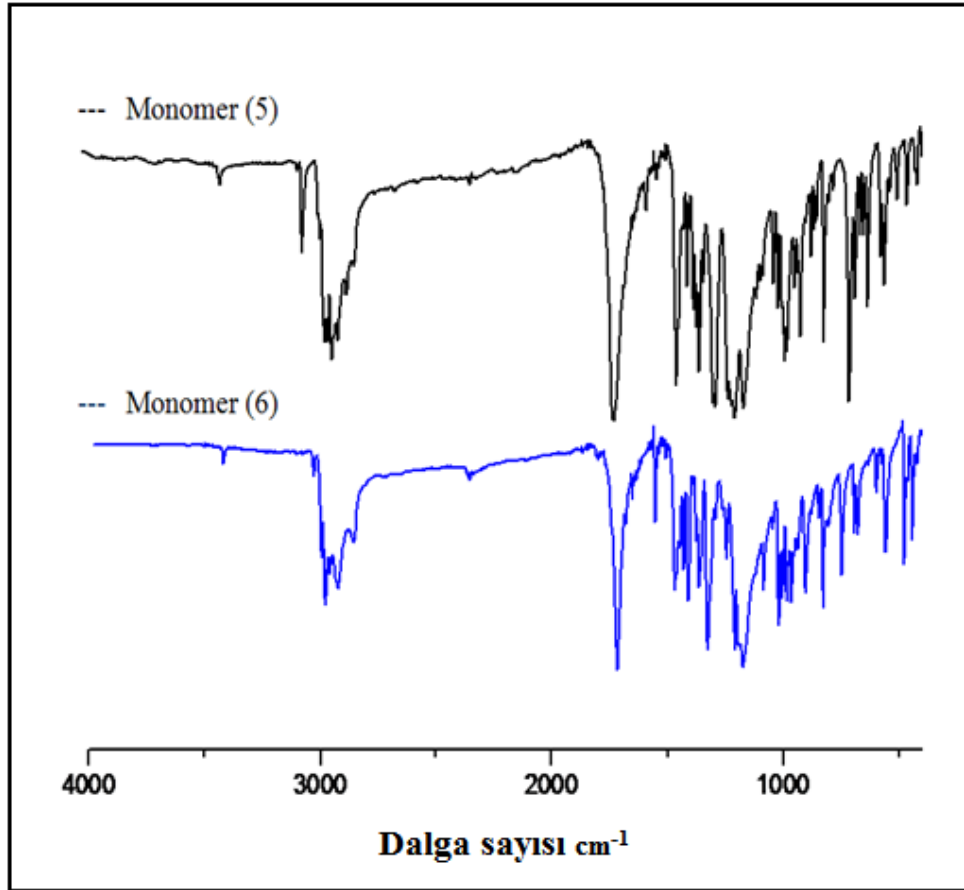
Sentezlenen monomerlerin yapısal karakterizasyonlarında FTIR, ^1H -NMR, ESR, Elementel analiz, Kütle spektroskopisi ve CV cihazları kullanılmıştır.

5.1.1. Monomerlerin FTIR spektrumları

Sentezlenen monomerlere ait FTIR spektrumları Şekil 5.1. ve 5.2.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. 1, 2, 3 ve 4 Nolu monomerlere ait FTIR spektrumları.



Şekil 5.2. 5 ve 6 Nolu monomerlere ait FTIR Spektrumları.

Monomerler yapı ve içerdikleri fonksiyonel gruplar bakımından benzer oldukları için FTIR spektrumunda benzer yerlerde aynı pikler bulunmaktadır. Monomerlerin (Şekil 5.1. Şekil 5.2.). Monomerlere ait FTIR spektrumları incelendiğinde tiyofen halkasındaki aromatik $\nu_{(C-H)}$ gerilme pikleri $3150-3050\text{ cm}^{-1}$ arasında, alifatik $\nu_{(C-H)}$ gerilme pikleri $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ arasında, monomerlerdeki ester karboniline $\nu_{(C=O)}$ ait gerilme pikleri $1735-1720\text{ cm}^{-1}$ arasında, aromatik $\nu_{(C=C)}$ gerilmelerini $1600-1450\text{ cm}^{-1}$, nitroksi radikaline ait $\nu_{(N-O)}$ pikler $1365-1355\text{ cm}^{-1}$ arasında, gözlemlenmiştir. Ayrıca $1170-1100\text{ cm}^{-1}$, $700-690\text{ cm}^{-1}$ ve $750-700\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler sırasıyla halkadaki C-S-C bağı, α -CH düzlem içi eğilmelerini ve β -CH düzlem içi eğilmelerini göstermektedir. Bromlu monomerler (5) ve (6)'daki C-Br bağına ait pikler $460-470\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenmiştir. Monomerlerin FTIR spektrumlarındaki piklerinin değerleri Tablo 5.1.'de verilmiştir. Görüldüğü gibi monomerlerin yapısı spektrumlar ile uyumludur.

Tablo 5.1. Monomerlere ait belirlenmiş FT-IR spektrum pikleri.

Spektral analiz	MONOMERLER					
	Monomer 1 (cm^{-1})	Monomer 2 (cm^{-1})	Monomer 3 (cm^{-1})	Monomer 4 (cm^{-1})	Monomer 5 (cm^{-1})	Monomer 6 (cm^{-1})
Aromatik C-H Gerilmesi	3100, 3130	3070, 3101, 3130	3070, 3100	3128, 3102, 3085	3100, 3077	3076, 3050
Alifatik C-H Gerilmesi	2992, 2978, 2860	2992, 2960, 2876	2990, 2970, 2850	2972, 2891, 2870	2945, 2891, 2857	2972, 2923, 2856
Ester Karbonili C=O	1732	1733	1726	1732	1723	1720
N-O Gerilmesi	1365	1364	1362	1364	1362	1361
Aromatik C=C	1540, 1460	1542, 1460	1536, 1465	1538, 1460	1542, 1458	1550, 1461
C-S Gerilmesi	1160	1166	1171	1146	1166	1166
α -CH Düzlem içi eğilme	732	732	778	780	712	746
β -CH Düzlem içi eğilme	698	698	675	690	635	683
C-Br	-	-	-	-	464	471

5.1.2. Monomerlerin Elementel Analiz Sonuçları

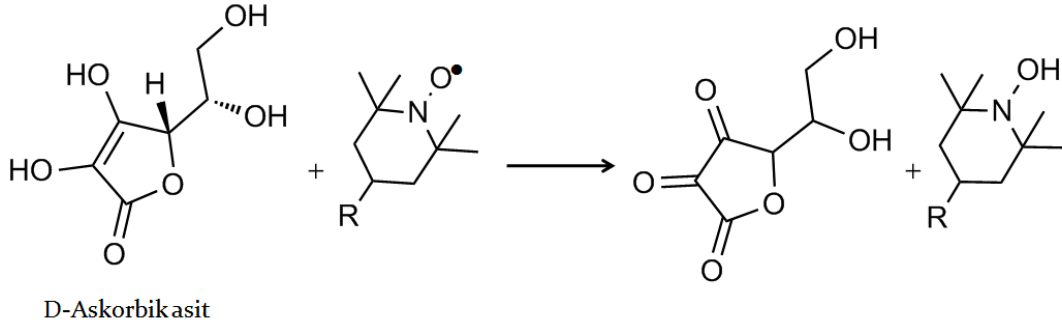
Tablo 5.2. Sentezlenen monomerlerin elementel analiz sonuçları.

	Karbon		Hidrojen		Azot		Kükürt	
	%		%		%		%	
Monomerler	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.
Monomer 1 $C_{15}H_{22}NO_3S\bullet$	60.5	60.78	7.3	7.48	3.48	4.73	10.65	10.82
Monomer 2 $C_{25}H_{38}N_2O_6S_2\bullet$	59.97	60.70	7.17	7.74	3.56	5.66	6.05	6.48
Monomer 3 $C_{16}H_{23}NO_3S\bullet$	61.89	61.9	7.44	7.79	3.48	4.51	10.65	10.33
Monomer 4 $C_{15}H_{20}NO_3S\bullet$	61.15	61.2	6.65	6.85	3.57	4.76	11.08	10.89
Monomer 5 $C_{15}H_{21}BrNO_3S\bullet$	49.11	48	5.77	5.64	3.74	3.73	9.27	8.54
Monomer 6 $C_{15}H_{20}Br_2NO_3S\bullet$	41.92	39.67	4.70	4.44	3.06	3.08	7.45	7.36

Tablo 5.2.'de monomerlerin tamamı için deneysel (Den.) ve teorik (Teo.) elementel analiz sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Monomerlere ait Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S) elementlerinin deneysel sonuçlarının teorik sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür.

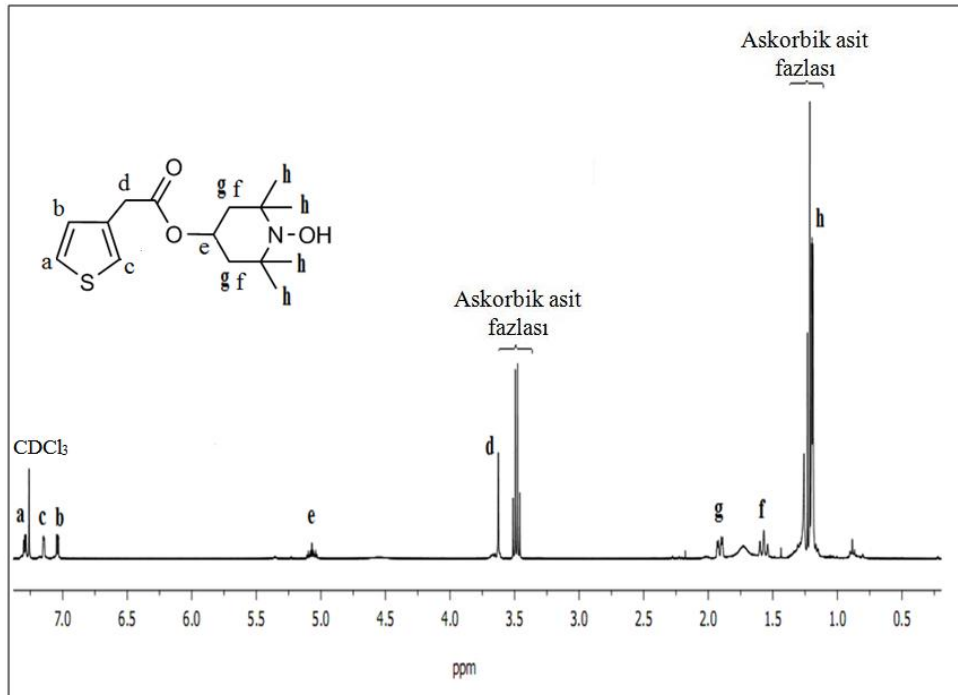
5.1.3. Monomerlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Spektrumları

Sentezlenen monomerlerin tamamı üzerinde nitroksi radikali bulunduğu için monomerlerin proton NMR'ları d-askorbik asit ile radikallerin indirgenmesi sonrasında çekilebilmiştir [Qu, 2007; Tanyeli, 2003; Qu, 2009].



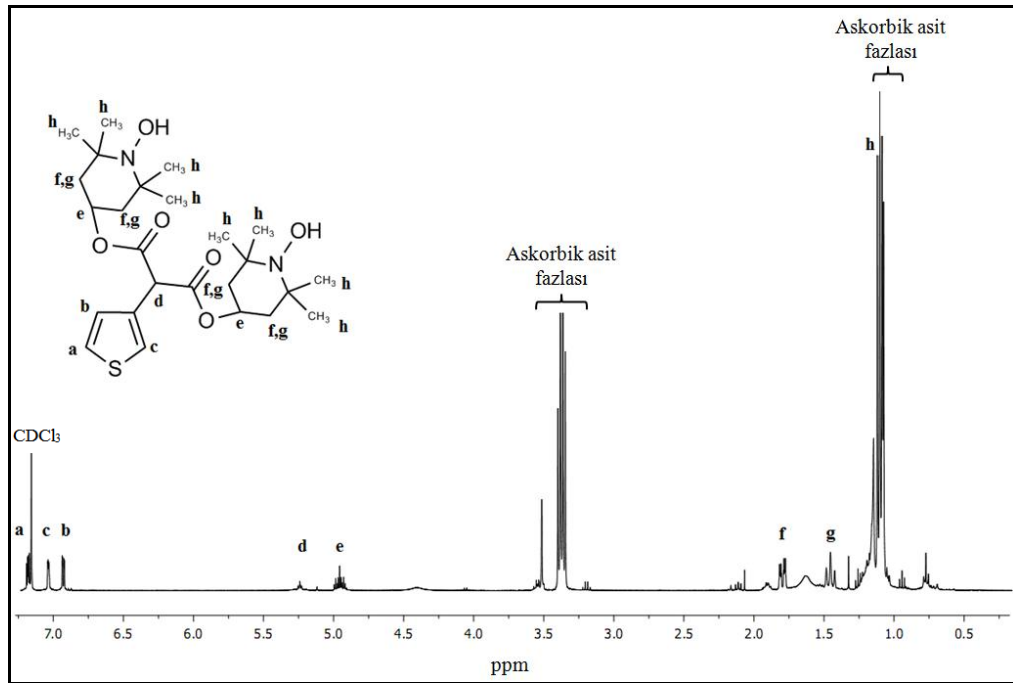
Şekil 5.3. Monomerlerin d-askorbik asit ile indirgenme reaksiyon şeması.

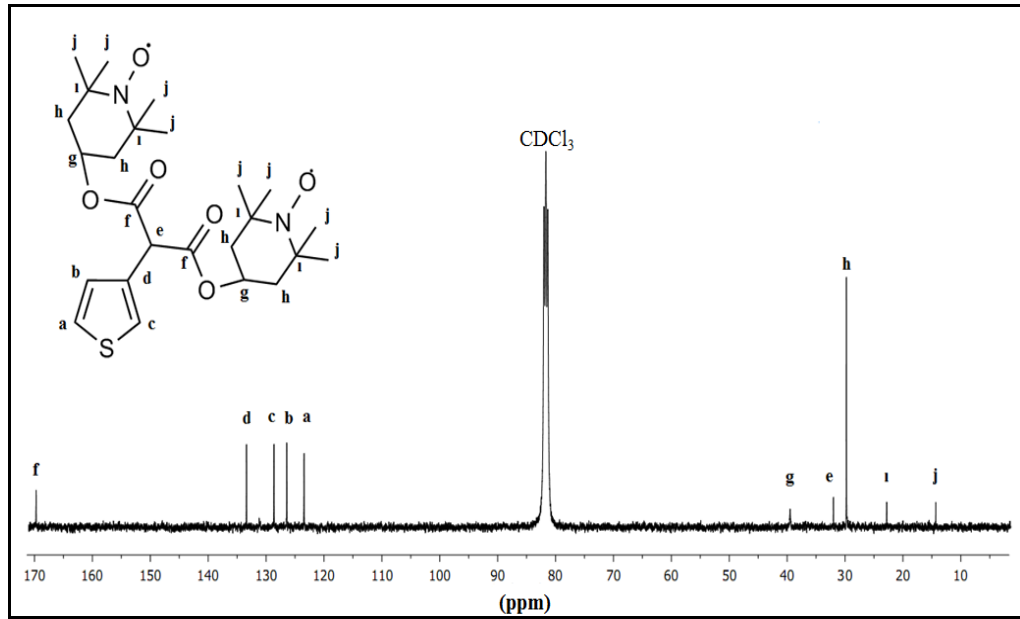
Monomerlerin d-askorbik asit ile indirgenme reaksiyonları sonrasında renklerinin açıldığı ve belli bir süre açık havaya maruz bırakıldığında ise tekrar eski renklerine geri döndüğü görüldü. Spektrumlarda d-askorbik asit piklerinin görülmesinin nedeni indirgenme reaksiyonu sonrasında asidin fazlasının saflaştırma işlemleri ile uzaklaştırılamamasındandır.



Şekil 5.4. 1 Nolu monomerin ^1H NMR spektrumu.

Şekil 5.4.'de Monomer 1'in d-askorbik ile indirgenmesi sonrasında CDCl_3 içindeki ^1H -NMR spektrumunu göstermektedir. Spektrum incelendiğinde Tiyofen aromatik halkasındaki metin (-CH) protonları (a, b, c) 7.29 ppm, 7.15 ppm ve 7.04 ppm değerlerinde rezonansa gelmiştir. Halkadaki protonlar arasında en büyük kimyasal kaymaya (a) ($\delta=7.29$ ppm) protonu uğramıştır, halkaya bağlı metilen $-\text{CH}_2-$ protonları (d) 3.63 ppm'de rezonansa gelmiştir. Tiyofen halkasına ester bağı ile bağlı Tempo halkası içindeki $-\text{CH}-$ (e) 5.07 ppm'de, halka üzerindeki $-\text{CH}_2-$ metilen protonları (g, f) 1.90 ve 1.57 ppm'de, halka üzerindeki $-\text{N}-\text{OH}$ bağının çevresinde bulunan 12 tane $-\text{CH}_3$ metil protonları (h) ise 1.19 ppm'de rezonansa gelmiştir. Spektrum üzerindeki 3.45-3.50 ppm arasındaki ve 1.20-1.30 ppm arasındaki pikler N-O radikalinin indirgenmesi için kullanılan d-askorbik asidin fazlasından gelmektedir. Spektrumda bulunan yapıya ait tüm protonlar doğru integrasyona sahiptir, a(1H), b(1H), c(1H), d(2H), e(1H), f(2H), g(2H), h(12H).

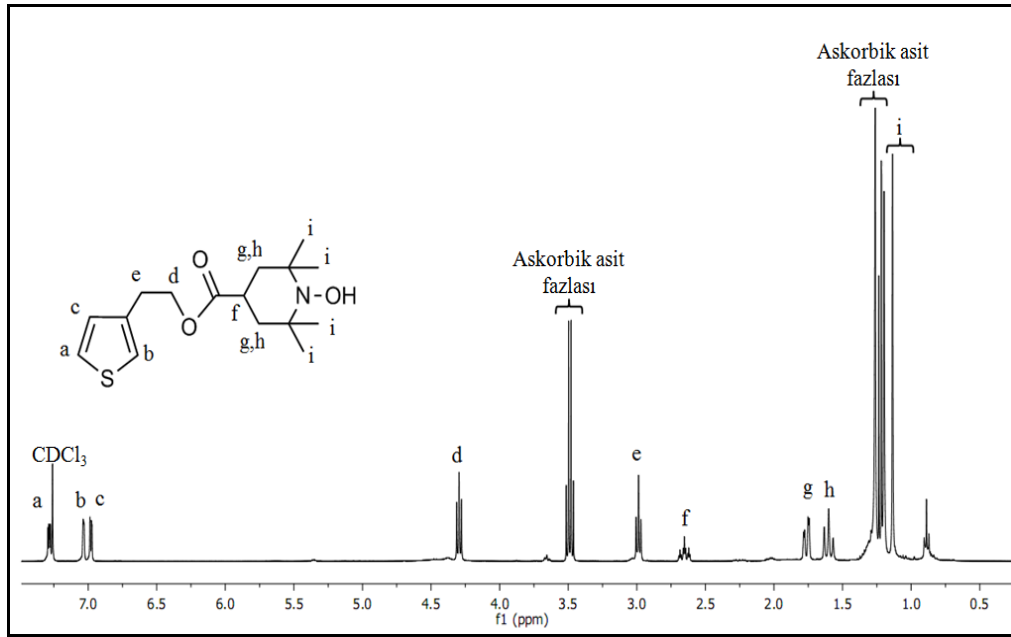




Şekil 5.5. 2 Nolu momomere ait ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları.

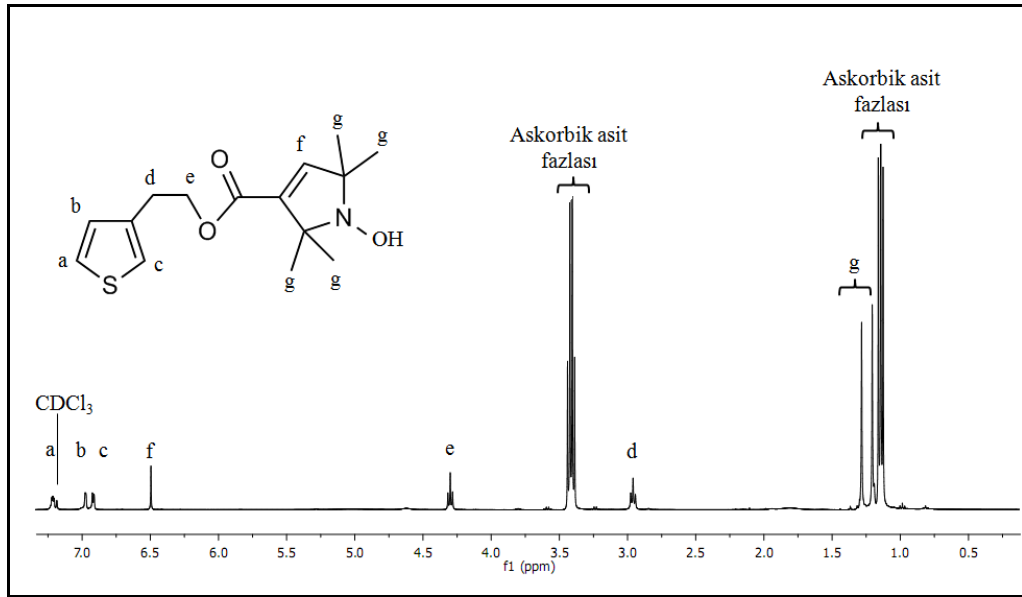
Şekil 5.5.'de Monomer 2'nin CDCl_3 içindeki ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarını gösterilmektedir. Monomer 2'nin ^1H NMR spektrumunu d-askorbik asit ile indirgenmesi sonrasında ^{13}C -NMR ise indirgenmeden CDCl_3 içinde çözülerek çekilmiştir. ^1H -NMR spektrumunda tiyofen halkasındaki metin (-CH) protonları (a, b, c) 7.30 ppm, 7.16 ppm ve 7.05 ppm değerlerinde rezonansa gelmiştir, halkaya bağlı metilen $-\text{CH}_2-$ protonları (d) 5.36 ppm'de rezonansa gelmiştir. Tiyofene bağlı Tempo halkaları içindeki $-\text{CH}-$ protonları (e) 5.08 ppm'de, Tempo halkaları üzerindeki $-\text{CH}_2-$ metilen protonları (g, f) 1.91 ve 1.57 ppm'de, halkalar üzerindeki -N-OH gruplarının çevresinde bulunan 24 tane $-\text{CH}_3$ metil protonları (h) 1.24 ppm'de rezonansa gelmiştir. Spektrum üzerindeki 3.45-3.50 ppm arasındaki ve 1.20-1.30 ppm arasındaki pikler N-O radikalının indirgenmesi için kullanılan askorbik asidin fazlasından gelmektedir. Spektrumda bulunan yapıya ait protonların tamamı doğru integrasyona sahiptir, a(1H), b(1H), c(1H), d(1H), e(2H), f(4H), g(4H), h(24H).

Monomer 2'ye ait ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; tiyofen aromatik halkasında bulunan karbonlar **a**, **b**, **c**, **d** sırasıyla 123.7, 126.7, 128.9, 133.6 ppm'lerde rezonans olmuştur. Tiyofen halkasına komşu metilen karbonu **e** (Tyf- CH_2-) 32 ppm'de, ester karbonillerine ait ($\text{C}=\text{O}$) karbonlar **f** 170 ppm'de, tempo halkalarında bulunan **g**, **h**, **i**, **j** karbonları sırasıyla 39.7, 30, 22.9, 14.6'da rezonans olmuştur. ^1H ve ^{13}C NMR verileri Monomer 2'nin sentezinin başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.



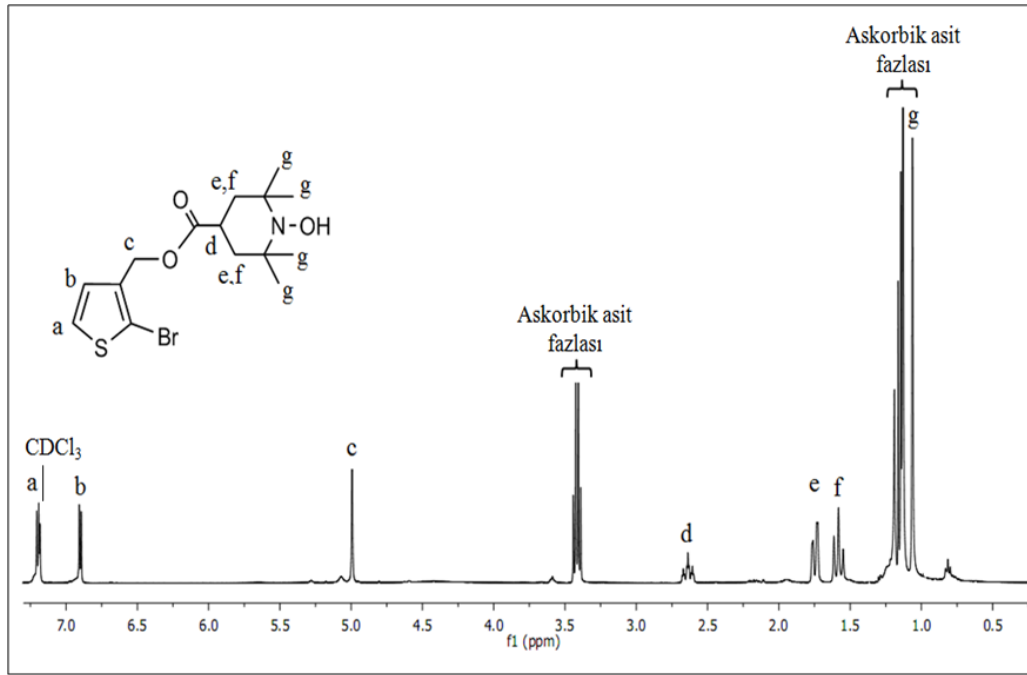
Şekil 5.6. 3 Nolu momomere ait ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 5.6.'da Momomer 3'ün d-askorbik ile indirgenmesi sonrasında CDCl_3 içindeki ^1H NMR spektrumunu göstermektedir. Tiyofen halkasındaki metin (-CH) protonları (a, b, c) 7.28 ppm, 7.03 ppm ve 6.98 ppm değerlerinde rezonansa gelmiştir. Halkaya bağlı metilen $-\text{CH}_2-$ protonları (d) 4.29 ppm ve (e) 2.98 ppm'de rezonansa gelmiştir. Tempo radikal halkası içindeki $-\text{CH}-$ protonu (f) 2.65 ppm'de, halka üzerindeki diğer protonlardan, $-\text{CH}_2-$ metilen protonları (g,h) 1.75 ve 1.60 ppm'de, halka üzerindeki $-\text{N}-\text{OH}$ bağının çevresinde bulunan 12 tane $-\text{CH}_3$ metil protonları (i) 1.16 ppm'de rezonansa gelmiştir. Spektrum üzerindeki 3.44-3.54 ppm arasındaki ve 0.85-1.30 ppm arasındaki pikler N-O radikalinin indirgenmesi için kullanılan askorbik asidin fazlasından gelmektedir. Spektrumda bulunan yapıya ait protonların tamamı doğru integrasyona sahiptir, a(1H), b(1H), c(1H), d(2H), e(2H), f(1H), g(2H), h(2H) ve i(12H).



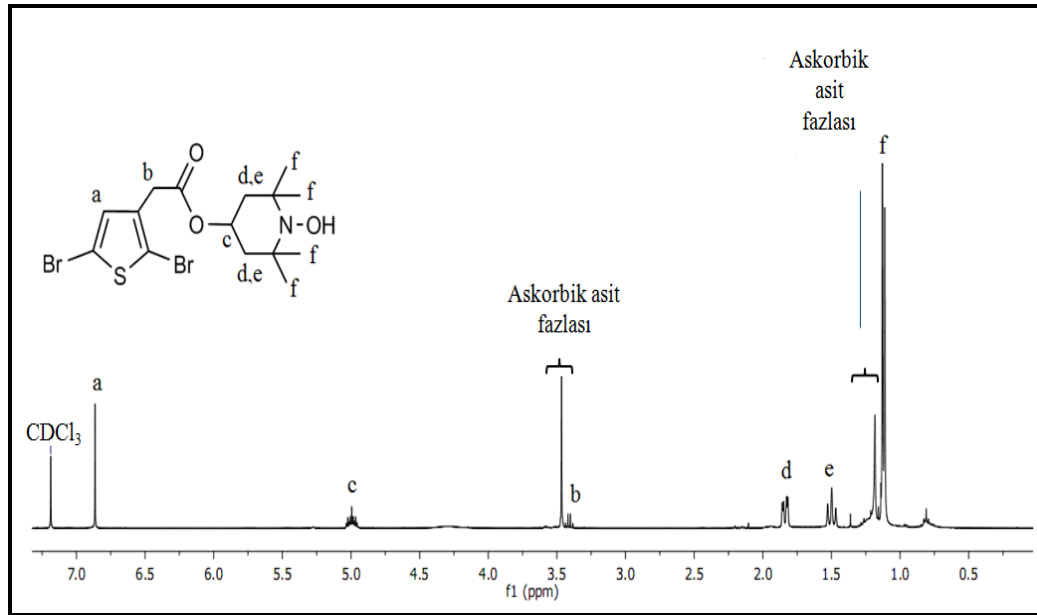
Şekil 5.7. 4 Nolu momomere ait ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 5.7.'de Monomer 4'ün CDCl_3 içindeki ^1H -NMR spektrumunu göstermektedir. Monomer 4'ün ^1H -NMR spektrumunu d-askorbik asit ile indirgenmesi sonrasında CDCl_3 içinde çözülerek çekilmiştir. Spektrum incelendiğinde tiyofen halkası üzerindeki metin (-CH) protonları (a, b, c) 7.28 ppm, 7.09 ppm ve 6.98 ppm değerlerinde rezonansa gelmiştir. Halkaya bağlı metilen Tyf- CH_2 - protonları (d) 3.03 ppm'de ve diğer metilen protonları - CH_2 - (e) 4.37 ppm'de rezonansa gelmiştir. Radikal halkası üzerindeki -CH- protonu (f) 6.57 ppm'de, halka üzerindeki -N-OH grubunun çevresinde bulunan ve radikalın kararlılığını sağlayan metil - CH_3 protonları (g) 1.33 ppm'de rezonansa gelmiştir. Spektrum üzerindeki 3.5-3.42 ppm arasında ve 1.30-1.15 ppm arasındaki pikler N-O radikalının indirgenmesi için kullanılan askorbik asidin fazlasından gelmektedir. Spektrumda bulunan yapıya ait protonların tamamı doğru integrasyona sahiptir, a(1H), b(1H), c(1H), d(2H), e(2H), f(1H), g(12H).



Şekil 5.8. 5 Nolu momomere ait ^1H -NMR spektrumu.

Şekil 5.8.'de Monomer 5'in CDCl_3 içindeki ^1H NMR spektrumunu göstermektedir. Monomer 5'in ^1H NMR spektrumunu d-askorbik asit ile indirgenmesi sonrasında CDCl_3 içinde çözülerek çekilmiştir. Tiyofen halkasındaki metin (-CH) protonları (a, b) 7.28 ppm ve 6.97 ppm değerlerinde rezonansa gelmiştir. Halkaya bağlı metilen $-\text{CH}_2-$ protonları (c) 5.07 ppm de rezonansa gelmiştir. Tiyofen halkasına ester bağı ile bağlı Tempo halkası içindeki $-\text{CH}-$ protonu (d) 2.71 ppm' de, Tempo halkası üzerindeki $-\text{CH}_2-$ metilen protonları (e,f) 1.80 ve 1.66 ppm'de, halka üzerindeki $-\text{N}-\text{OH}$ grubunun çevresinde bulunan 12 tane $-\text{CH}_3$ metil protonları (g) 1.14 ppm de rezonansa gelmiştir. Spektrum üzerindeki 3.41-3.55 ppm arasındaki ve 1.20-1.36 ppm arasındaki pikler N-O radikalinin indirgenmesi için kullanılan askorbik asidin fazlasından gelmektedir. Spektrumda bulunan yapıya ait tüm protonlar doğru integrasyona sahiptir, a(1H), b(1H), c(2H), d(1H), e(2H), f(2H), g(12H).

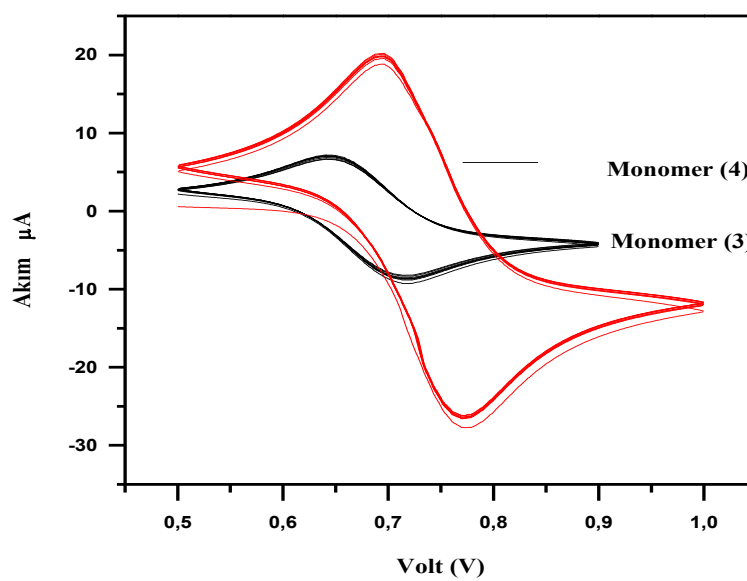
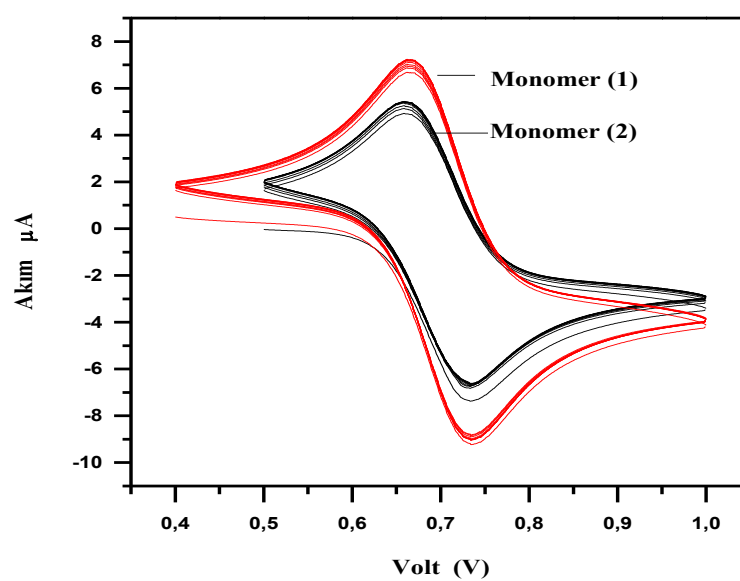
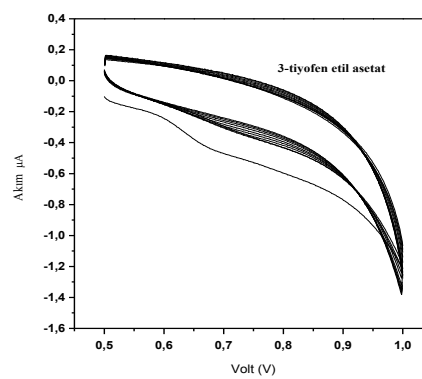
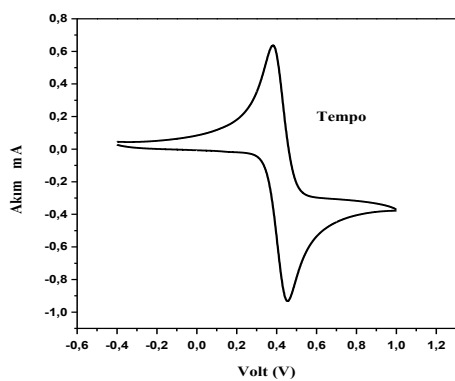


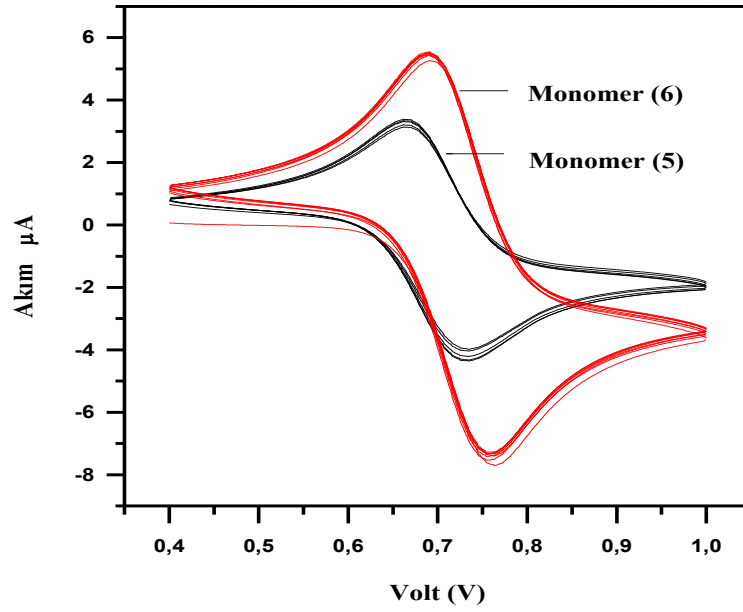
Şekil 5.9. 6 Nolu momomere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 5.9.'da Monomer 6'nın CDCl_3 içindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu göstermektedir. Monomer 6'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu d-askorbik asit ile indirgenmesi sonrasında CDCl_3 içinde çözülerek çekilmiştir. Monomer 6' da tiyofen halkasındaki tek metin ($-\text{CH}$) protonu (a) 6.93 ppm'de rezonansa gelmiştir. Tiyofen halkasına bağlı metilen $-\text{CH}_2-$ protonları (b) 3.48 ppm de rezonansa gelmiştir. Monomer üzerindeki Tempo halkası içindeki $-\text{CH}-$ protonu (c) 5.06 ppm' de, Tempo halkası üzerindeki $-\text{CH}_2-$ metilen protonları (d, e) 1.91 ve 1.57 ppm'de, halka üzerindeki $-\text{N-OH}$ gurubunun çevresinde bulunan 12 tane $-\text{CH}_3$ metil protonları (f) 1.19 ppm de rezonansa gelmiştir. Spektrum üzerindeki 3.41-3.55 ppm arasındaki ve 1.20-1.36 ppm arasındaki pikler N-O radikalinin indirgenmesi için kullanılan askorbik asidin fazlasından gelmektedir. Spektrumda bulunan yapıya ait tüm protonlar doğru integrasyona sahiptir, a(1H), b(2H), c(1H), d(2H), e(2H), f(12H).

5.1.4. Monomerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Monomerlerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametre (CV) cihazı ile yapıldı (Şekil 5.10.). Dönüşümlü voltametri yöntemi karşılaştırma elektroduna göre çalışma elektrodunun geriliminin belirli bir gerilim programına uyacak şekilde değiştirilmesiyle uygulanır. Gerilim programı bir başlangıç gerilimi (E_1) değerinden başlar. Zamanla doğrusal olarak değişen ileri yöndeki gerilim değerine (E_2) ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir. Yeniden E_1 başlangıç değerine ulaşıldığında gerilim programı tamamlanır. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında çalışma ve karşıt elektrotlar arasında geçen akım kaydedilirse pik şeklinde bir akım-gerilim eğrisi elde edilir. Bu pik çözeltideki elektroaktif maddenin yükseltgenmesine ya da indirgenmesine karşılık gelir. Gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde yükseltgenmiş elektroaktif türün yeniden indirgenmesine ya da yükseltgenmesine karşı gelen bir geri pik gözlenir. Monomerler için yapılan bu çalışmada elektrolit olarak içerisinde tetra-n-bütil amonyum perklorat (TBAP) içeren 0,1 M'lık asetonitril çözeltisi ve sistem olarakta üç elektrotlu sistem kullanıldı. Bu sistemde çalışma elektrodu olarak platin elektrot, referans $Ag^+/AgCl$ elektrot ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı. Sentezlenen monomerler için $Ag^+/AgCl$ 'e karşı 1 V ile 0.4 V aralığında tarama yapılarak 0.71 V ile 0.76 V aralığında anodik yükseltgenme, 0.65 V ile 0.69 V aralığında anodik indirgenme pikleri görülmüştür. Gözlemlenen bu indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin monomer üzerindeki radikallerden kaynaklandığını kanıtlamak için monomerler gibi ester bağına sahip 3-tiyofen etil asetat monomeri için aynı alanda tarama yapıldı fakat herhangi bir indirgenme ve yükseltgenme piki gözlemlenmedi. Saf tempo radikali için 1 V ile -0.4 V arasında tarama yapılarak 0.39 V'da yükseltgenme piki, 0.47 V'da indirgenme piki görülmüştür. Bu sonuçlara dayanarak, monomerler üzerinde bulunan kararlı radikaller elektrot aktif maddeler olarak büyük bir potansiyele sahip olduğundan, voltamogramlarda gözlemlenen geri dönüşümlü yükseltgenmelerin tamamen bu radikallerden kaynaklanmaktadır. Şekil 5.10.'da monomerlere ait voltamogramlar görülmektedir.





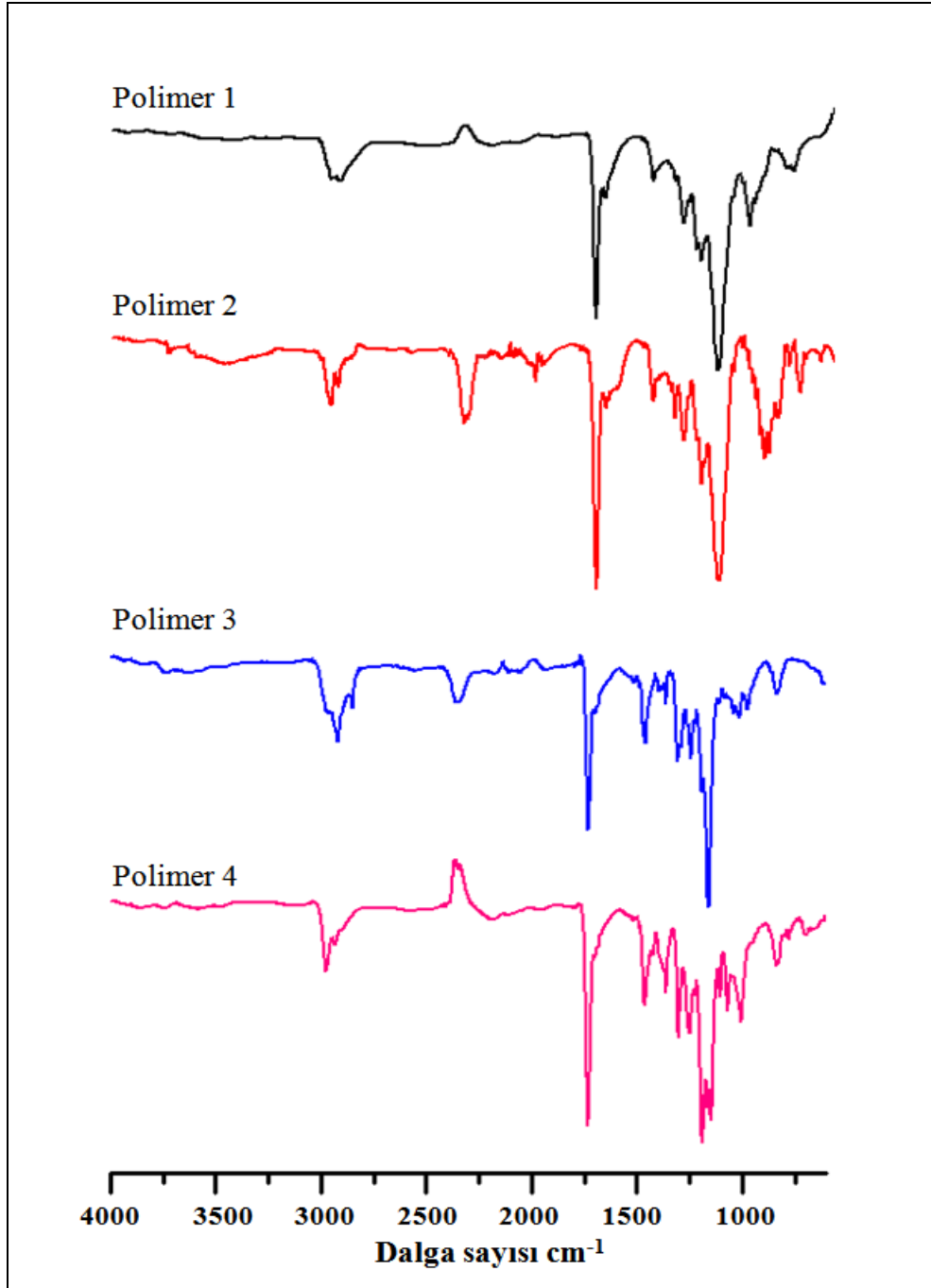
Şekil 5.10. Monomerlerin 0,1 M'lık TBAP içeren asetonitril çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramları.

5.2. Polimerlerin Yapısal Karakterizasyonları

1, 2, 3 ve 4 nolu monomerlerin oksidatif polimerizasyonu sonrasında THF ve organik solventlerin birçoğunda çözünmeyen polimerler elde edildiği için bu polimerlerin GPC ve bazı analizleri yapılamamıştır. 5 ve 6 nolu monomerlerin metal katalizli polimerizasyonu sonrasında THF çözücüsünde çözünebilen ürünler elde edilmiş, fakat elde edilen ürünler için yapılan GPC analizleri ile polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleşmediği elde edilen ürünlerin oligomer büyüklüğünde kaldığı görüldü. Bu yüzden sadece 1, 2, 3 ve 4 nolu polimerler için karakterizasyon yapılmıştır. Sentezlenen polimerlerin yapısal karakterizasyonlarında FTIR, ESR, Elementel analiz, CV ve TGA cihazları kullanılmıştır.

5.2.1. Polimerlerin FTIR Spektrumları

1, 2, 3 ve 4 nolu polimerlere ait FTIR spektrumları Şekil 5.11.'de verilmiştir.



Şekil 5.11. Polimerlerin FTIR spektrumları.

Polimerler yapı ve içerdikleri fonksiyonel gruplar bakımından benzer yapılar olduğu için polimerlerin FTIR spektrumlarında aynı bölgelerde benzer pikler bulunmaktadır. 1-4 arasındaki polimerlerin FTIR spektrumları Şekil 5.11.'de verilmiştir. Polimerlere ait FTIR spektrumları incelendiğinde tiyofen halkasındaki aromatik $\nu_{(C-H)}$ gerilme pikleri $3065-3040\text{ cm}^{-1}$ arasında, alifatik $\nu_{(C-H)}$ gerilme pikleri $2980-2840\text{ cm}^{-1}$ arasında, monomerlerdeki ester karboniline $\nu_{(C=O)}$ ait gerilme pikleri $1735-1730\text{ cm}^{-1}$ arasında, aromatik $\nu_{(C=C)}$ gerilmelerini $1600-1450\text{ cm}^{-1}$, nitroksi radikaline ait $\nu_{(N-O)}$ pikleri $1366-1360\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlemlenmiştir. Ayrıca $1170-1100\text{ cm}^{-1}$ arasında halkadaki C-S-C bağına ait gerilme pikleri gözlemlenmiştir. Bununla birlikte monomerlerde $750-690\text{ cm}^{-1}$ de görülen aromatik C-H gerilmelerinin polimerlerin FTIR spektrumlarında azalması polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir [Oscar, 2010]. Polimer (2) için aromatik bölgede -OH pikinin bulunması polimerizasyon sırasında yapı üzerindeki radikallerin bir kısmı kopmuş olabileceği durumundan kaynaklanmaktadır. Bu düşüncüyü polimerin elementel analizinde azot ve oksijen atomlarının miktarlarındaki % sapmalar desteklemektedir. Ayrıca polimere ait ESR analizinden yapı üzerinde teorik miktarın % 64'ü kadar spin bulunduğu ve bu sonuçta yapı üzerindeki radikallerin bir kısmının kopmuş olabileceği durumunu desteklemektedir. Polimerlerin spektrumlardaki piklerinin değerleri Tablo 5.3.'de verilmiştir.

Tablo 5.3. Polimerlere ait belirlenmiş FT-IR pikleri.

Spektral analiz	POLİMERLER			
	Polimer 1 cm ⁻¹	Polimer 2 cm ⁻¹	Polimer 3 cm ⁻¹	Polimer 4 cm ⁻¹
Aromatik C-H Gerilmesi	3064	3055	3045	3050
Alifatik C-H Gerilmesi	2934, 2912, 2862	2978, 2934, 2869	2938, 2920, 2848	2974, 2930, 2866
Ester Karbonili C=O	1730	1731	1730	1732
N-O Gerilmesi	1362	1364	1363	1366
Aromatik C=C	1560, 1460	1584, 1463	1566, 1458	1532, 1460
C-S Gerilmesi	1158	1149	1158	1190

5.2.2. Polimerlerin Elementel Analiz Sonuçları

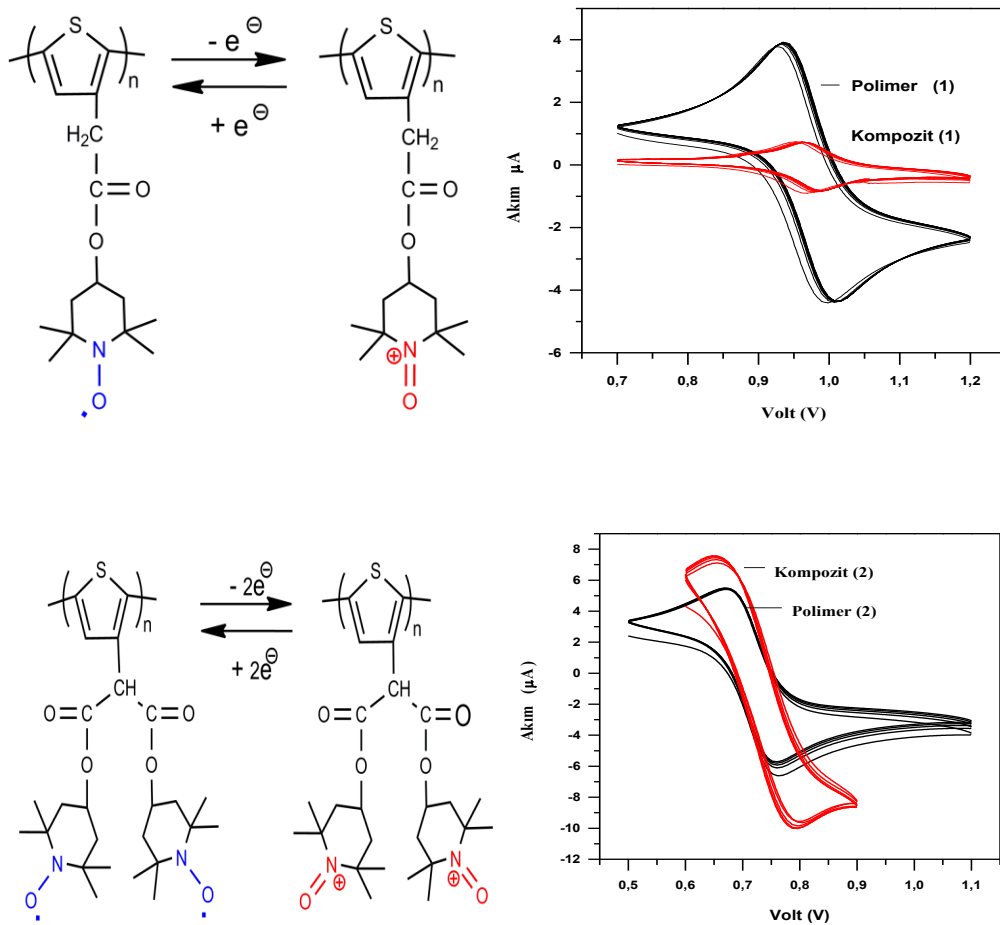
Tablo 5.4. Polimerlerin elementel analiz sonuçları.

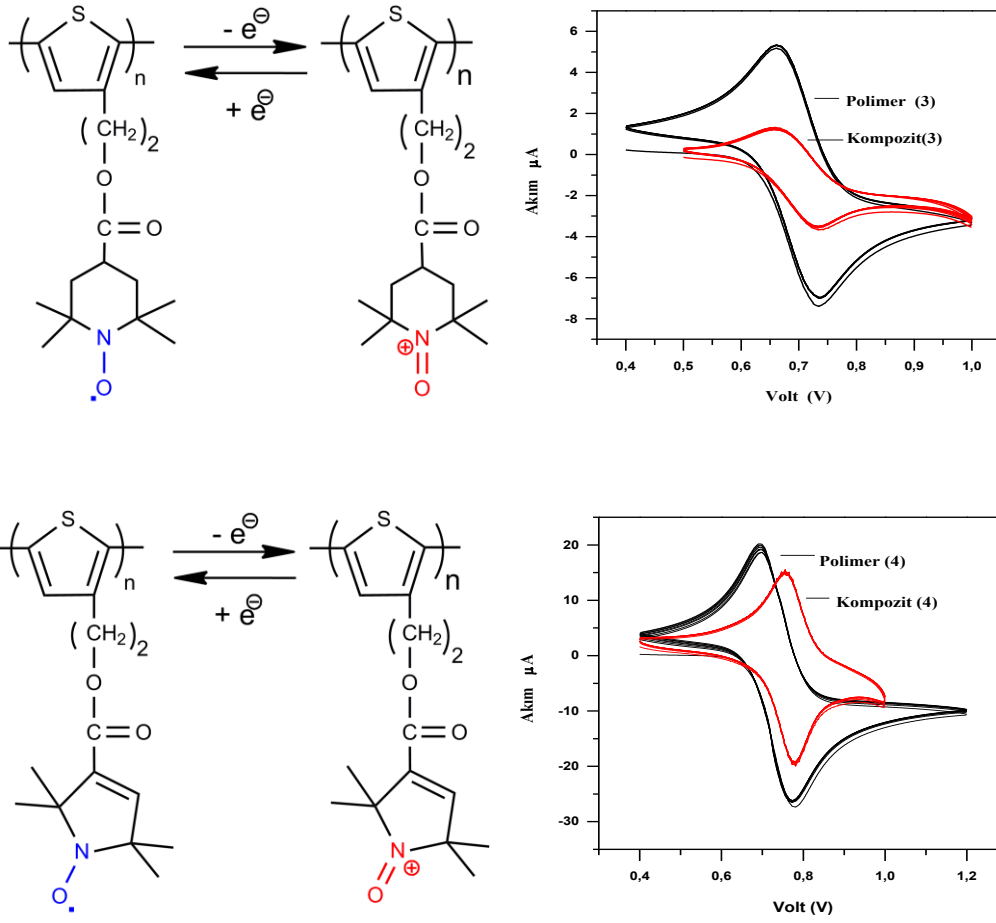
	Karbon		Hidrojen		Azot		Kükürt	
	%		%		%		%	
Polimerler	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.	Den.	Teo.
Polimer 1 (C ₁₅ H ₂₂ NO ₃ S•) _n	60.6	60.5	6.87	6.94	4.83	4.75	11.1	10.8
Polimer 2 (C ₂₅ H ₃₈ N ₂ O ₆ S ₂ •) _n	59.9	60.9	6.92	7.3	4.2	5.6	7.0	6.51
Polimer 3 (C ₁₆ H ₂₃ NO ₃ S•) _n	63.8	62.2	7.00	7.2	4.15	4.5	9.6	10.3
Polimer 4 (C ₁₅ H ₂₀ NO ₃ S•) _n	60.6	61.15	6.7	6.2	3.75	4.7	10.61	10.9

Tablo 5.4.'de polimerlerin tamamı için deneysel (Den.) ve teorik (Teo.) elementel analiz sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Polimerlere ait elementel analiz sonuçları incelendiğinde özellikle bazı elementler için % olarak en büyük sapma polimer 2'de görülmektedir. Polimer 2 için FTIR spektrumunda $\nu_{(-OH)}$ piklerinin bulunması polimerizasyon sırasında monomer üzerindeki bazı yapıların kopmuş olabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca polimer 2 için yapılan ESR ölçümü sonrasında polimer üzerinde bulunması gereken teorik spin sayısının yalnızca % 64'ünün bulunması polimer üzerindeki bazı radikal grupların kopmuş olabileceği düşüncesini güçlendirmektedir. Diğer polimerlerin elementel analiz sonuçlarında çok fazla sapma olmadığı ve yapılar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

5.2.3. Polimerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Elde edilen ve radikal içeren polimerlerin ve grafit-polimer-PVDF kompozitlerin elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametre (CV) cihazı ile 0.5V ile 1.2V arasında TBAP içeren 0.1 M'lık asetonitril çözeltisinde yapılmıştır. Elde edilen radikal polimerler yeterli bir elektrik iletkenliğe sahip olmadığı için grafit ve PVDF (polivinilden florür) ile karıştırılarak kompozitler hazırlanmıştır. Sentezlenen polimerler için voltamogramlarda 1.1V ile 0.70V aralığında anodik yükseltgenme, 0.94V ile 0.66V aralığında anodik indirgenme pikleri görülmüştür. Hazırlanan kompozitler için ise 0.97V ile 0.73V aralığında anodik yükseltgenme, 0.95V ile 0.64V aralığında anodik indirgenme pikleri görülmüştür. Bu değerler hazırlanan kompozitlerin hepsinin monomerler ve polimerler gibi tamamen geri dönüşümlü yükseltgenme-indirgenme özelliğine sahip olduklarını göstermektedir. Böylelikle kompozitlerin katot malzemesi olarak kullanıma elverişli olduğu görülmektedir. Polimerlerin ve kompozitlerin (CV) voltamogramları Şekil 5.12.'de görülmektedir.

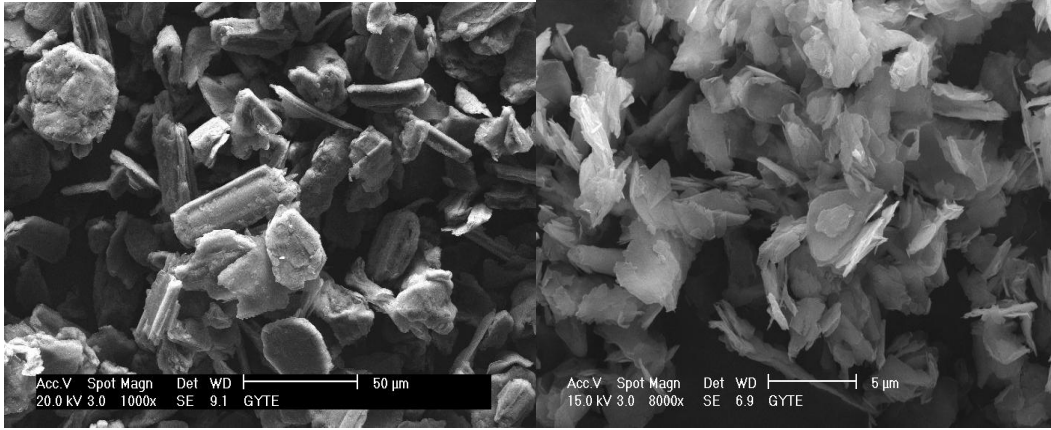




Şekil 5.12. Polimerler ve kompozitlerin 0.1 M'lık TBAP içeren asetonitril çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramları.

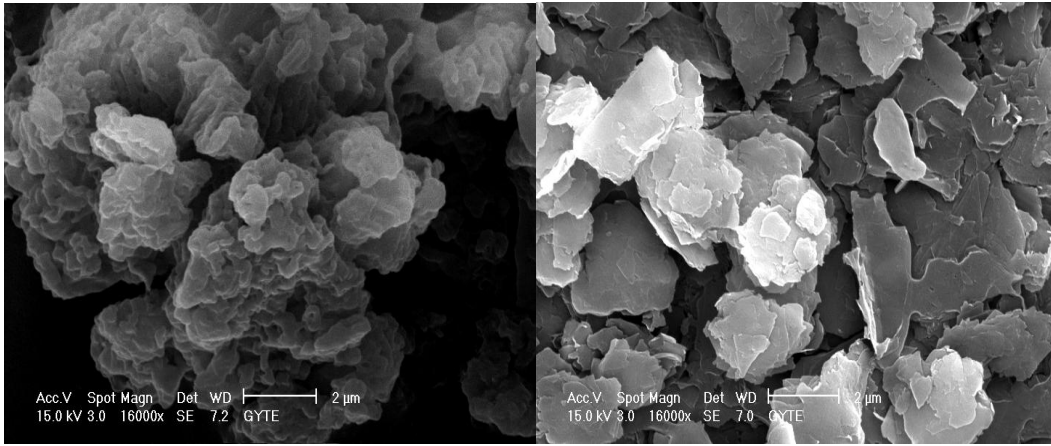
5.2.4 Polimer ve Polimer Kompozitlerinin Yüzey Morfolojisi

Şekil 5.13. ve 5.14. pil testlerinde kullanılan polimerler ve bu polimerlerin MTI ve Timcal (KS6L) marka grafitler ile oluşturulmuş polimer-grafit-PVDF kompozitlerinin taramalı elektron mikroskobu ile çekilmiş (SEM) mikrograflarını göstermektedir. Aşağıda resimleri bulunan polimerler ve kompozitlerden Polimer 1a, Polimer 1b ve Polimer 1c, monomer 1 kullanılarak, Polimer 2 ise monomer 2 kullanılarak sentezlenen polimerlerdendir. Aşağıda resimleri bulunan kompozitlerdeki polimer-grafit-PVDF oranı Polimer 1a (3:6:1), Polimer 1b (2:7:1), Polimer 1c (3:6:1) ve Polimer 2 (2:7:1) şeklindedir. Kompozit yapımında kullanılan grafitlerden Timcal (KS6L) (partikül büyüklüğü 1.5-6.0 μm) ve MTI grafitlerin (partikül büyüklüğü 20 μm) boyut farklılıkları mikrograflarda çok net bir şekilde gözükmemekte ve Timcal (KS6L) grafiti diğer grafitte göre yaklaşık dörtte bir büyüklüğündedir. Polimerlere ait SEM görüntülerinde tiyofenin karnıbaharı anımsatan granüllü ve düzensiz bir yapısı olduğu görülmektedir. Polimer-grafit-PVDF kompozitlerinin görüntülerinde ise grafit tabakalarının bazı yerlerde birbirinden bağımsız bazı yerlerde üst üste öbekleşmiş ve birbirine yapışık şekilde olduğu polimerlerin bu tabakaların yüzeyini kapladığı görülmektedir.



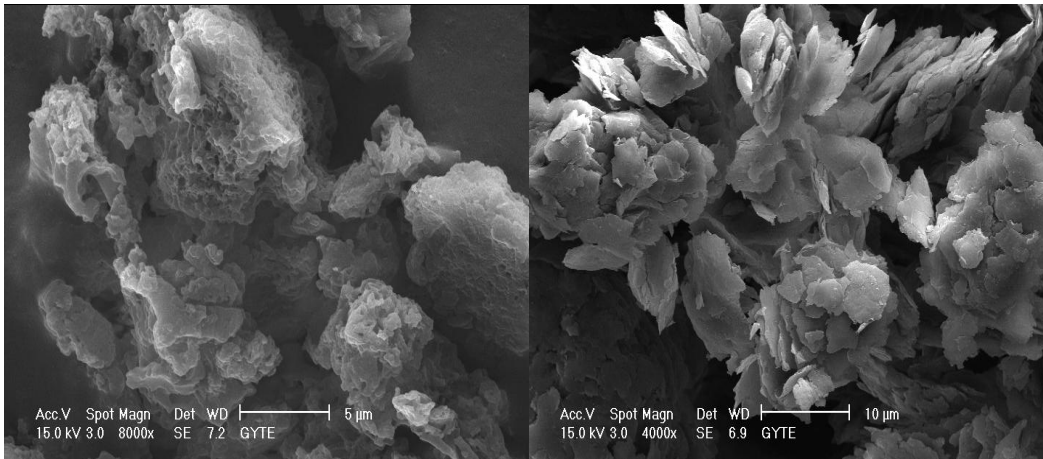
a) MTI Grafit

b) Timcal KS6L Grafit



c) Polimer 1a

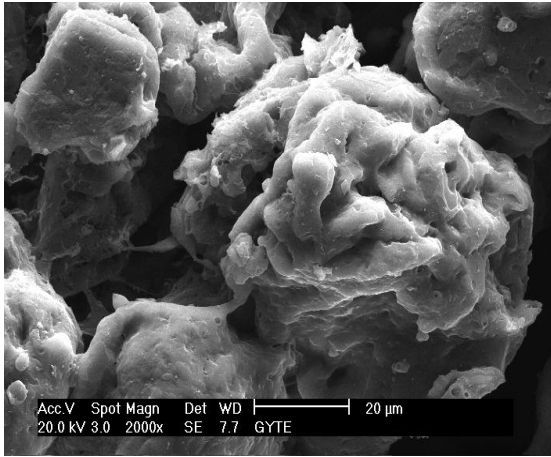
d) Polimer 1a Kompozit(MTI)



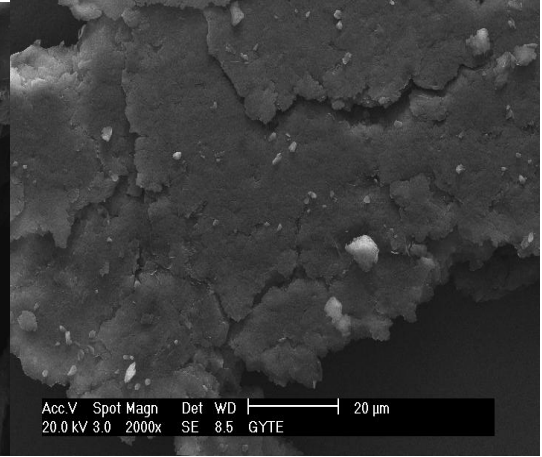
e) Polimer 1a

f) Polimer 1a Kompozit (Timcal KS6L)

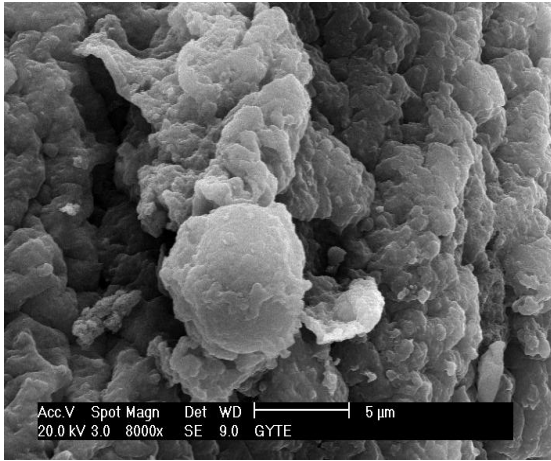
Şekil 5.13. Pil testlerinde kullanılan grafitler, polimerler ve kompozitlerin SEM mikrografları (1).



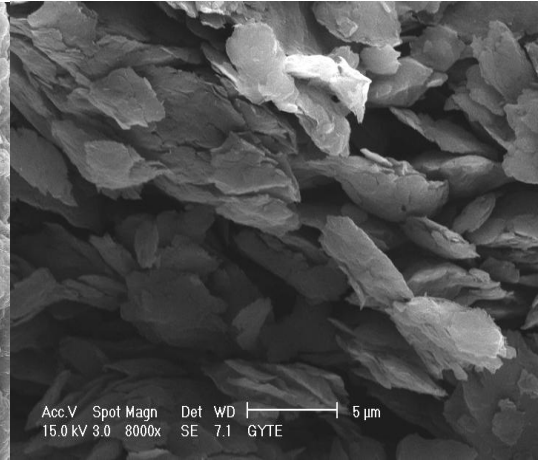
g) Polimer 1b



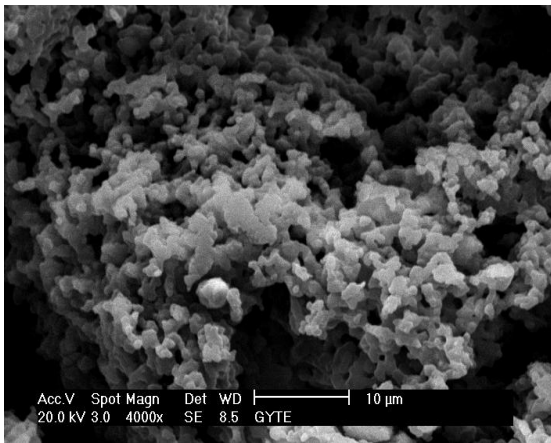
h) Polimer 1b Kompozit (MTI)



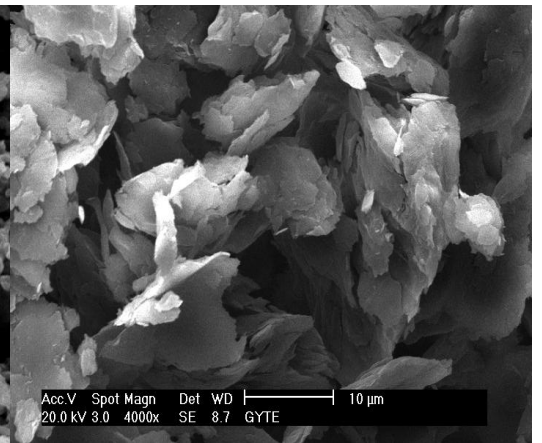
i) Polimer 1c



j) Polimer 1c Kompozit (Timcal KS6L)



k) Polimer 2

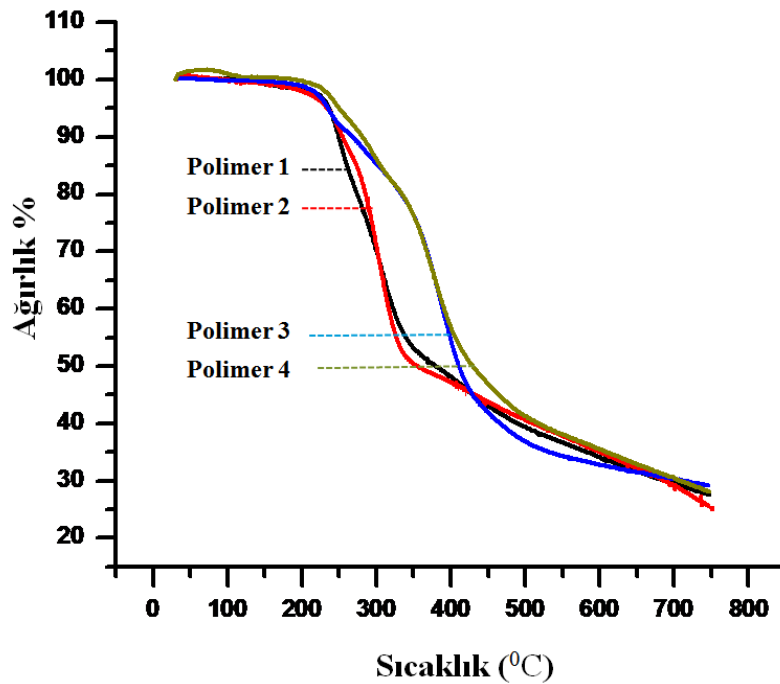


l) Polimer 2 Kompozit (MTI)

Şekil 5.14. Pil testlerinde kullanılan grafitler, polimerler ve kompozitlerin SEM mikrografları (2).

5.2.5. Polimerlerin Termal Analizleri

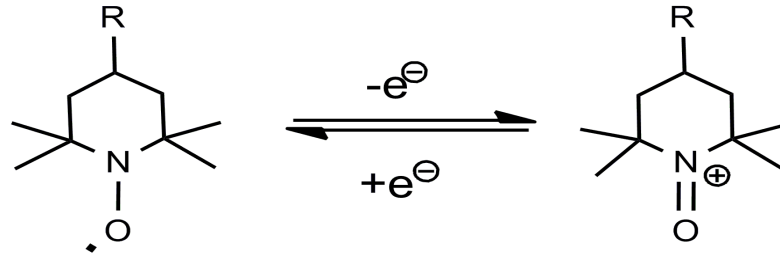
Polimer numunelerinin sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken fiziksel özelliklerinin (ağırlık, enerji, boyut, iletkenliği, manyetik) sıcaklıkla sürekli değişimi bize numunenin özellikleri hakkında bilgi kazandırır. Isı etkisi ile polimerin birçok özelliği değişmektedir. Termal analiz sayesinde değişen özelliklerin sıcaklık ve kütle ile ilişkisi açıklanabilir. Sentezlenen polimerlerin termal davranışları Termal Gravimetrik Analiz (TGA) cihazı kullanılarak belirlendi. Şekil 5.15’de polimerlerin termal kararlılığını incelemek amacıyla yapılan ölçüm sonucunda polimerlerin tamamı yaklaşık 230 °C’ye kadar termal olarak kararlı olup bozunmadığı, ancak bu sıcaklık üzerinde hızla bozundukları görülmüştür. Polimer 1 ve 2 kütlesinin yarısını 380°C de kaybederken 3 ve 4 nolu polimerler 450 °C de kütlelerinin % 60’ını kaybetmektedir.



Şekil 5.15. Polimerlerin TGA termogramları.

5.3. Pillerin Şarj-Deşarj Özellikleri

Yapısında nitroksit radikallerini bulunduran polimerlerin şarj sırasında yükseltgenerek okzoamanyum katyonuna dönüştüğü ve deşarj sırasında tekrardan radikal forma geri döndüğü tersinir reaksiyon Şekil 5.16.'da görülmektedir.



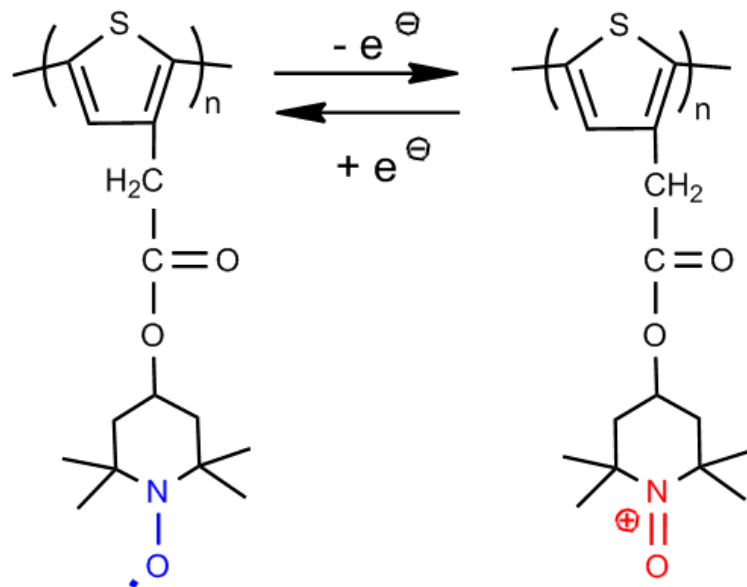
Şekil 5.16. Nitroksit radikalının redoks süreci.

Zincirleri üzerinde kararlı nitroksit radikallerini içeren polimerlerin (1 ve 2) iletkenliği arttırmak amacıyla farklı oranlarda ve farklı parçacık büyüklüğüne sahip grafitlerle (Timcal ve MTI) karıştırılıp yeni katot aktif maddeler elde edilmiştir. (Üç ve dört nolu polimerler, pil yapımında kullanılan karbonatlı elektrolitlerde çözündüğü için pil testlerinde kullanılamamıştır). Elde edilen kompozit katotlar, LiPF_6 ve LiClO_4 tuzları içeren etilen karbonat ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$)/dietil karbonat ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$) EC/DEC karışımından oluşan elektrolit çözeltisi ve anot olarak Li metali kullanılarak CR2016 tipi düğme piller nemsiz Helyum gazı ortamında kapatılmıştır. Bu tarz ince pil tercih edilmesinin sebebi diğer kalın düğme pillerde (CR2025 CR2032) pil içerisinde temas arttırmak için kullanılan yayın kullanım gerekliliği ortadan kaldırmak ve pil içinde ara yüzey dirençlerinden kaynaklanan voltaj düşüşlerini azalmaktır. Ayrıca pillerde anotta grafit yerine Lityum metali kullanılması ile yüksek potansiyel değerlerine ulaşılmıştır.

5.3.1. (1) Nolu Monomerin Polimeri (Polimer 1)

Polimer 1'in polimerizasyonu sırasında kullanılan solvent sistemi, monomer konsantrasyonu, sıcaklık, reaksiyon süresi, FeCl_3 ekleme süresi gibi parametreler değiştirilmiş ve bunların polimerizasyon verimine ve polimer üstündeki spin yoğunluğuna etkisi gözlemlenmiştir. Monomer konsantrasyonu arttıkça verimin

düştüğü ve genelde spin yoğunluğunda da bir azalma olduğu, genel olarak 0.05 M monomer konsantrasyonunun bu bağlamda iyi sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Polimerizasyon 0°C civarında gerçekleştirildiğinde optimum sonuçlar elde edildiği, oda sıcaklığında veya -10°C civarında gerçekleştirildiğinde ise verimin ve spin yoğunluğunun düştüğü görülmüştür. FeCl₃ daha yavaş eklendiğinde ise polimerizasyon veriminde bir atış görülse de, spin yoğunluğu büyük oranda azalmıştır. Reaksiyon süresi uzadıkça polimerizasyon veriminin arttığı, ancak spin yoğunluğunun daha büyük oranda düştüğü anlaşılmıştır. Solvent sistemi olarak birinci metotta olduğu gibi CHCl₃ kullanıldığında en optimum sonuç (%43 polimerizasyon verimi, 1.26×10^{21} spin/gram spin yoğunluğu) FeCl₃'ün birden eklenip, reaksiyon 0°C de 6 saat sürdürüldüğünde elde edilmiştir. Bunun dışında, ikinci metodla yapılan polimerizasyonda solvent sistemi olarak CCl₄/CH₃NO₂ karışımı denenmiştir. CCl₄/CH₃NO₂ solvent sisteminde (3:1 V:V) tepkime 0°C civarında gerçekleştirildiğinde, 4 ekivalent FeCl₃ 20 dakika içinde eklenip reaksiyon bu sıcaklıkta 1 saat sürdürüldüğünde 2.06×10^{21} spin/gram spin yoğunluğunda ve % 30 verimle polimer elde edilmiştir. Sentezlenen polimerlerden Polimer 1a kodlu polimer deneysel kısımda bahsedilen birinci metodla, Polimer 1b ve Polimer 1c kodlu polimerler ise ikinci metodla elde edilmiştir. Polimer 1'e ait şarj/deşarj süreci Şekil 5.17.'de verilmiştir.

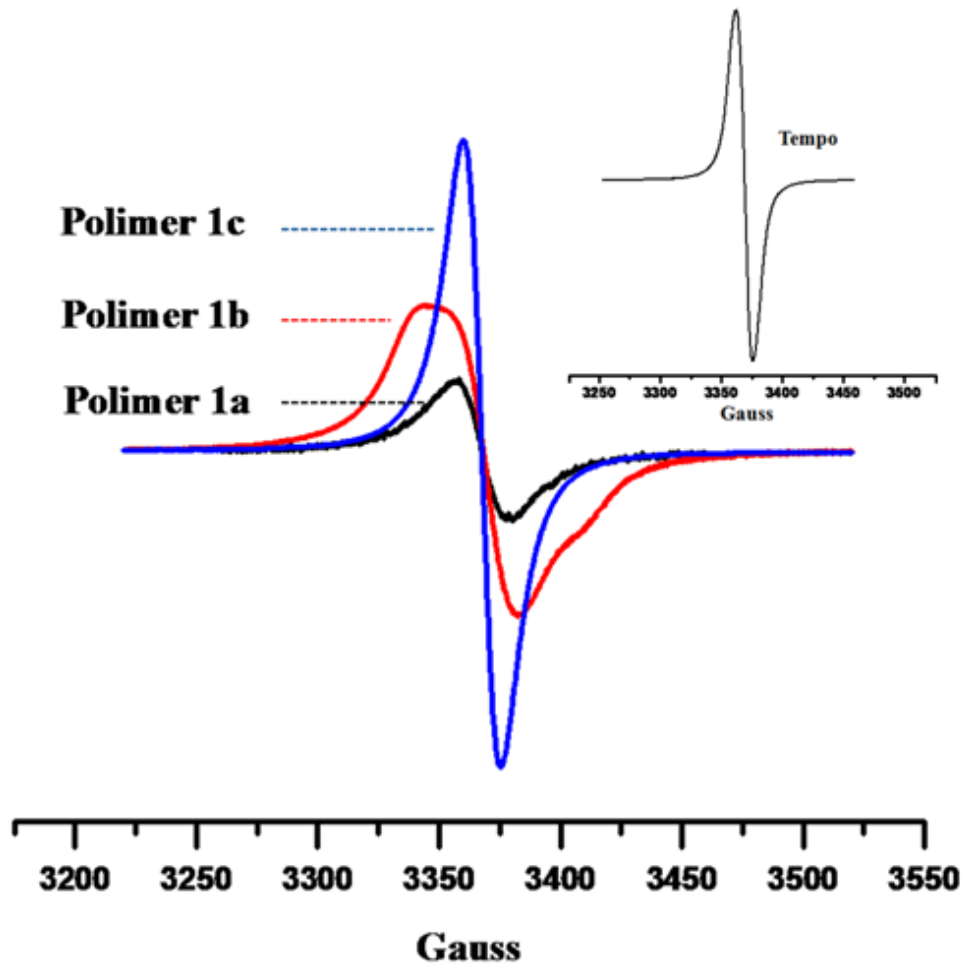


Şekil 5.17. Polimer 1 şarj-deşarj süreci.

Elde edilen polimerlerden düğme piller içinde kullanılan ve sarj-deşarj özellikleri incelenen polimerlerin üzerlerinde taşıdıkları spin konsantrasyonları Tablo 5.5.'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Polimer ESR dataları.

Polimer 1	Spin Konsantrasyonu	ESR g-faktör
Polimer 1a	$3,20 \times 10^{20}$ spin/g	2,0143
Polimer 1b	$4,50 \times 10^{20}$ spin/g	2,0092
Polimer 1c	$2,06 \times 10^{21}$ spin/g	2,0124



Şekil 5.18. Polimerlere ait ESR spektrumları.

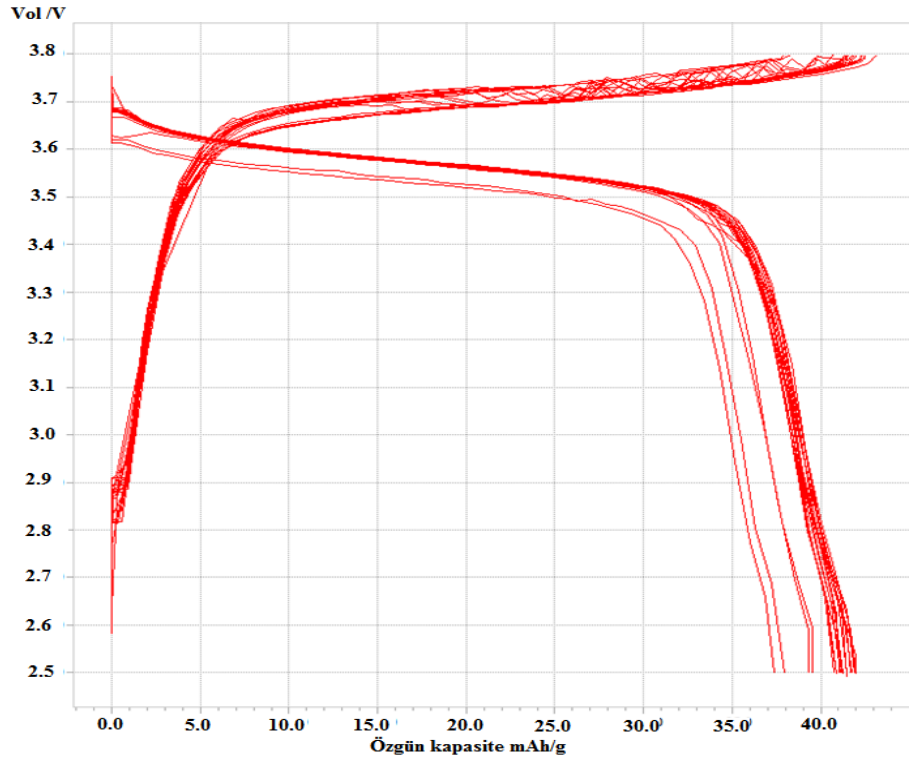
Şekil 5.18.'de katı haldeki polimerlerin ve Tempo kararlı radikalının ESR spektrumları görülmektedir. Polimerlerin ESR spektrumlarının tamamında tipik amorf katı nitroksitte olduğu gibi tek sinyal görülmektedir ve ayrıca polimerlerin yapılarındaki radikal yoğunluğuna bağlı olarak en keskin ve şiddetli pik polimer 1c polimerin spektrumundadır.

Polimer 1'in değişik oranlarda grafit ve PVDF ile karıştırılmasıyla farklı kompozisyonlarda elde edilen kompozitler, farklı elektrolitler içeren pillerde kullanıldı. Böylelikle katot kompozisyonunun ve elektrolitlerin, pil kapasitesini ve pil şarj/deşarj davranışını nasıl etkilediği görülmeye çalışıldı.

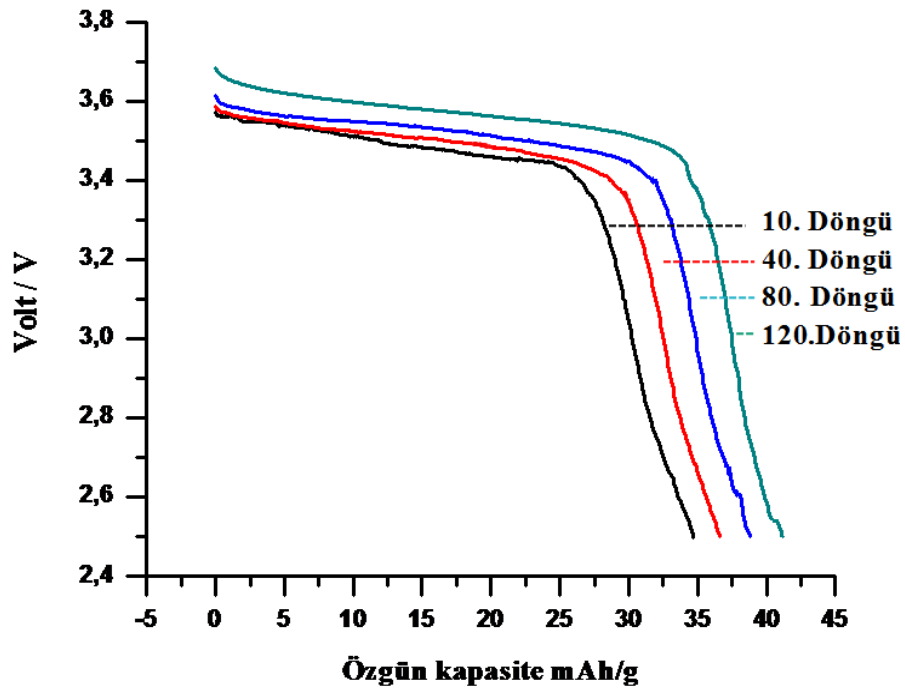
5.3.1.1. Polimer 1a

Monomer 1'in deneysel kısımda bahsedilen birinci metodla polimerleştirilmesi ile elde edilen polimer 1 yapısındaki 3.20×10^{20} spin/gram spin yoğunluğuna sahip polimer 1a kodlu polimerden %30 oranında, Timcal firmasından alınan KS6L grafitten %60 ve PVDF' den %10 oranında içeren 10 mm çap, 0.2-0.3 mm kalınlıkta pelet halinde kompozit katotlar hazırlanmıştır. Bu kompozite ait SEM görüntüleri bölüm 5.2.4. de verilmiştir (Bkz. Şekil 5.13.). Bu katotla birlikte Li metal anot ve 1:1 oranında EC:DEC içindeki 1M LiPF₆ çözeltisinden oluşan elektrolit ve polipropilen seperatör kullanılarak düğme pil yapılmıştır (Pil kodu: Poli. 1a₁). Bu pil için farklı şarj/deşarj hızlarında iki test uygulanarak pilin şarj/deşarj kapasitesi belirlenmiştir.

Poli. 1a₁ kodlu pil ilk testte 3.8V ile 2.5V arasında 0.25 mA sabit akımla şarj edilip 0.25 mA sabit akımladeşarj edildiğinde Şekil 5.19.'daki şarj/deşarj kapasite grafiği elde edilmiştir. Pilin ilk döngüde 38.5 mAh/g şarj, 33.8 mAh/gdeşarj kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. 130 döngü sonunda kapasitesi giderek artarak, 37.3 mAh/g şarj ve 37.2 mAh/gdeşarj kapasitelerine ulaşmıştır. Ayrıca bu test için pilin farklı döngülerdekideşarj kapsiteleri Şekil 5.20.'de verilmiştir. Pilin toplam kapasitesi de 0.34 mAh olarak belirlenmiştir. Bu pilden, bu şarj vedeşarj hızlarında 3.52 V ortalama potansiyelde 128 mWh/g özgün enerji kapasitesi % 93 enerji verimi elde edilmiştir.

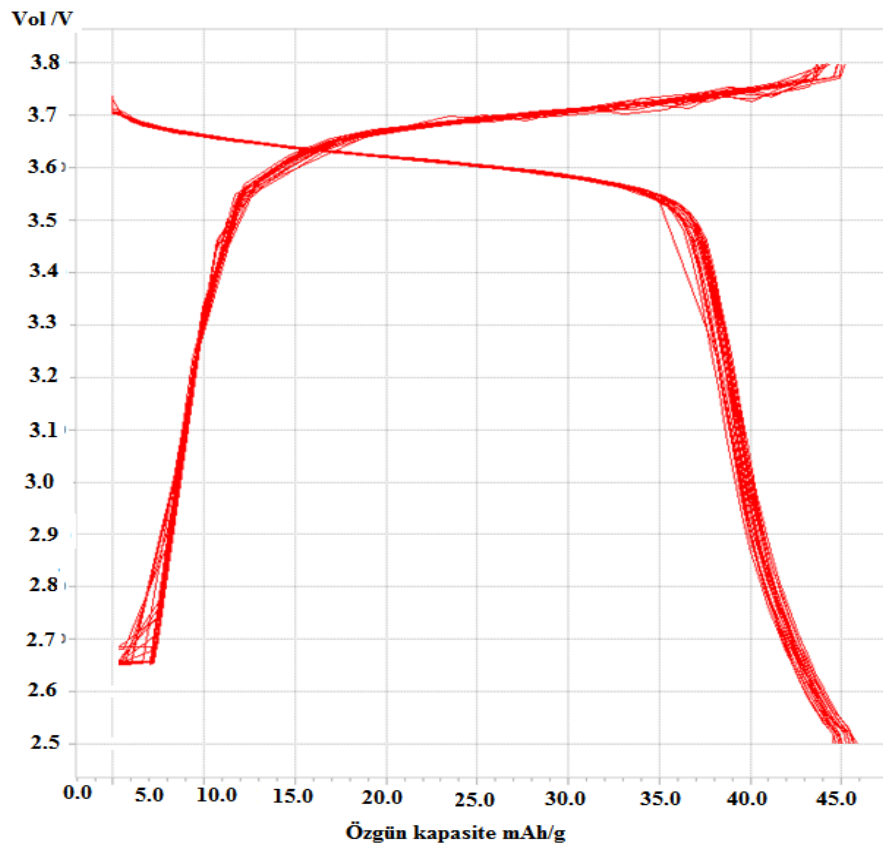


Şekil 5.19. Poli. 1a₁ kodlu pilin birinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj ve sabit akımdeşarj hızı 0.25 mA.



Şekil 5.20. Poli. 1a₁ kodlu pilin birinci testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.

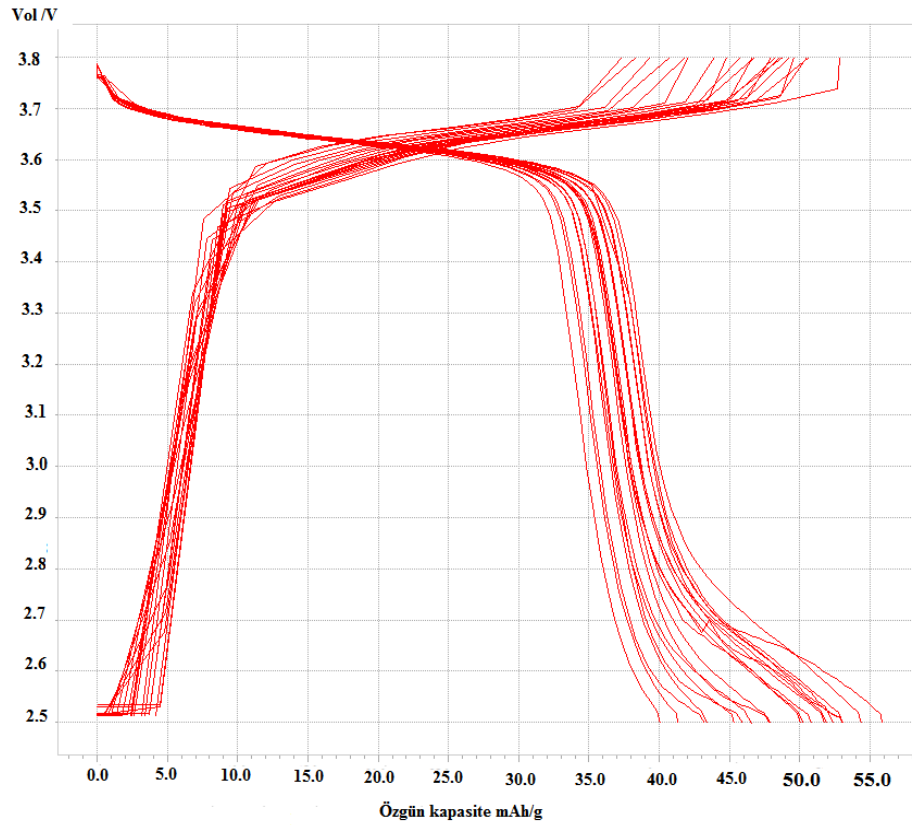
Poli. 1a₁ kodlu pil ikinci testte 3.8V ve 2.5V arasında aynı hız ile şarj edilip, deşarj hızı 0,05 mA'e düşürüldüğünde ise ilk döngüde 44.3 mAh/g şarj ve 44.4 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir (Şekil 5.21.). Bu şarj/deşarj hızlarında 45 döngü sonunda şarj kapasitesi 37.6 mAh/g' a ve deşarj kapasitesi ise 38.6 mAh/g' a gerilemiştir (deşarj kapasitesi 45 döngü sonra %15 azalmıştır). Bu şarj ve deşarj hızlarında pilden 3.6V potansiyelde 134.7 mWh/g enerji kapasitesi (%98 enerji verimi) elde edilmiştir. Toplam kapasite ise 0.36 mAh olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.21. Poli. 1a₁ kodlu pilin ikinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.25 mA ve sabit akım deşarj hızı 0.05 mA.

Aynı polimer için grafit değiştirilerek, %30 polimerden (Polimer 1a), %60 MTI'dan alınan grafit (parçacık büyüklüğü 20 µm) ve %10 PVDF içeren kompozitler hazırlanarak kullanılan grafitler arasındaki farklar belirlenmeye çalışılmış ve iki farklı pil yapılmıştır (Poli. 1a₂ ve Poli. 1a₃). Bu kompozite ait SEM görüntüleri bölüm 5.2.4.'de verilmiştir (Bkz. şekil 5.13.). Elektrolit olarak 1M LiClO₄ ın 7:3 oranında EC:DEC içindeki çözeltisi ve anot olarak Lityum kullanılan düğme pilin (Pil kodu: Poli. 1a₂) şarj/deşarj kapasitesi grafiği Şekil 5.22. de gösterilmiştir. Bu

pilin sabit 0.15 mA şarj ve 0.02 mA deşarj hızındaki ilk döngüsü sonundaki şarj kapasitesi 75.6 mAh/g, deşarj kapasitesi ise 58.9 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu kapasite değerleri ilerideki döngülerde giderek azalmış ve 35. döngü sonunda 43.6 ve 45.2 mAh/g olarak gerçekleşmiştir. Deşarj kapasitesinde ilk döngüye oranla %23'lük bir azalma gözlenmiştir. Poli. 1a₂ kodlu bu pile daha sonra 0.15 mA şarj ve 0.05 mA deşarj hızında şarj/deşarj döngüsü uygulandığında, 20 döngü sonunda 33.1 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir.



Şekil 5.22. Poli. 1a₂ kodlu pilin şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.15 mA ve deşarj hızı 0.02 mA.

Poli. 1a₂ kodlu pilden daha düşük LiClO₄ konsantrasyonu (0.75M) içeren elektrolite sahip (Pil kodu: Poli. 1a₃) başka bir pil daha yapılmıştır. Bu pilin 0.02 mA sabit şarj ve deşarj hızındaki ilk döngüsü sonunda 75.7 mAh/g şarj, 65.7 mAh/g deşarj kapasitesi ölçülmüştür. Yirmi sekiz döngü sonunda ise bu kapasiteler 41.0 ve 39.9 mAh/g olarak ölçülmüştür. Burada beklentiler doğrultusunda tuz konsantrasyonu düştüğü zaman kapasitenin de düşeceği görülmüştür.

Pillerde ilerleyen döngülerde görülen şarj/deşarj kapasitelerindeki farklılaşma elektrot malzemelerinde ve özellikle polimerik yapıda katotta oluşan morfolojik değişikliklere bağlanabilir.

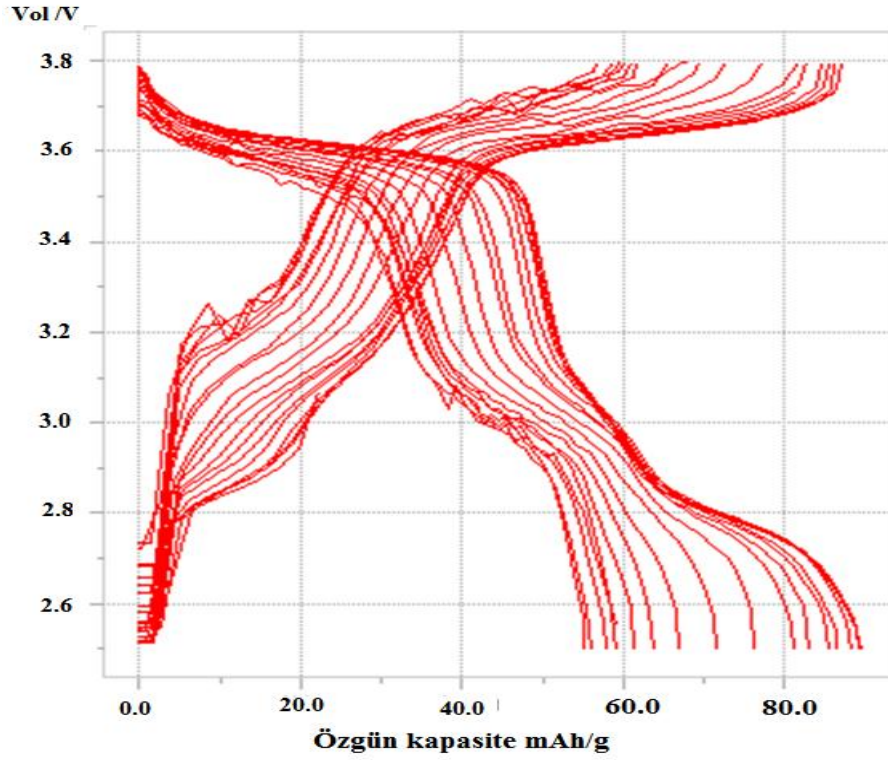
Kompozitteki polimer miktarı artırılarak hazırlanan (Pil kodu: Poli. 1a₄); %40 polimer 1a kodlu polimerden, %50 MTI firmasından alınan grafit ve %10 PVDF den oluşan kompozit katot (10 mm çap, 0.2-0.3 mm kalınlıkta pelet halinde), Li metal anot ve LiClO₄'ın 1:1 EC: DEC içindeki 1M'lık çözeltisinden oluşan elektrolit içeren düğme pili hazırlanmış ve şarj/deşarj kapasitesi test edilmiştir. Bu pil 3.8V ile 2.5V arasında 0.25 mA sabit akımla şarj edilip 0.05 mA sabit akımladeşarj edildiğinde, pil ilk döngüde 59 mAh/g ve 53.4 mAh/g lık şarj vedeşarj kapasite değerleri, 18. döngü sonunda 37.2 mAh/g ve 37.4 mAh/g lık şarj vedeşarj kapasiteleri gözlenmiştir.

%40 Polimer içeren aynı kompozitten iki tane daha pil yapılmış (Poli. 1a₅ ve Poli. 1a₆), fakat bu piller daha düşük polariteye sahip elektrolit çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Bunlardan Poli. 1a₅ kodlu pilde, polarlığı poli. 1a₄ kodlu pildekinden daha düşük olan 1M LiClO₄'ın 3:7 EC:DEC çözeltisi elektrolit olarak kullanılmış, yedinci döngüde şarj vedeşarj kapasitelerinin 35.2 ve 25.4 mAh/g olarak gerçekleştiği ve daha polar elektrolit içeren Poli. 1a₄'e göre daha düşük kapasite elde edildiği görülmüştür. Aynı pildeşarj hızı değiştirilmeden daha yavaş (0.1 mA hızla) şarj edilmeye devam edildiğinde şarj kapasitesinde bir iyileşme görülmüştür (9. döngü sonunda 50.8 mAh/g şarj, 48.7 mAh/gdeşarj kapasitesi). Poli. 1a₄ ile aynı derişimdeki çözücüye sahip (1:1 EC:DEC) ancak LiClO₄'ın yerine LiPF₆ ün kullanıldığı Poli. 1a₆ kodlu pilde ise yine yedinci döngüde 21.7 ve 26.5 mAh/g'lık şarj vedeşarj kapasiteleri görülmüştür.

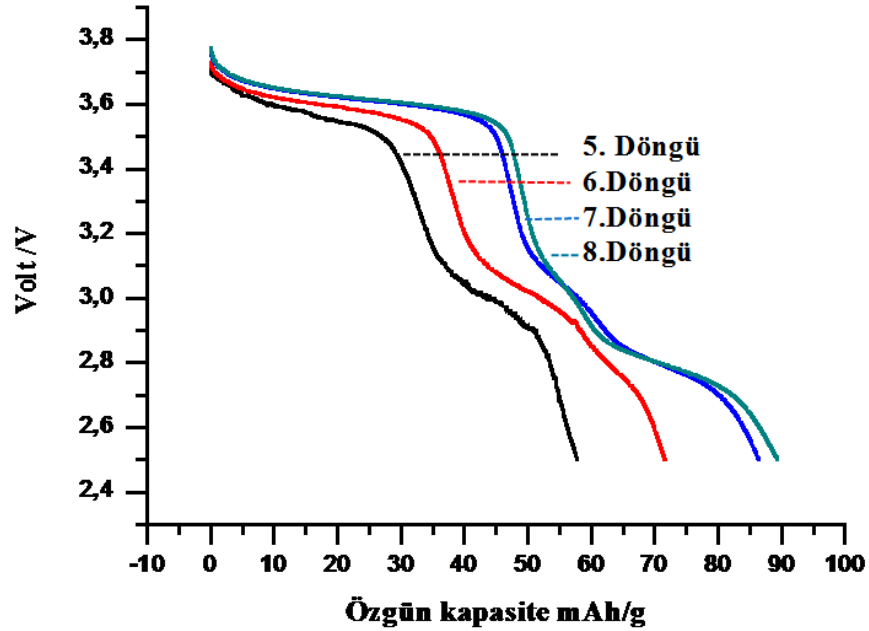
Test edilen pillerdeki özgün kapasiteyi arttırmak amacı ile kompozitlerdeki polimer miktarının artırılması ile beklenildiği gibi bir kapasite artışı gözlemlenememiştir. Bu durumun sebebinin artan polimer miktarının beraberinde getirdiği iletkenlik düşüşü olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca pillerdeki hızlı bir şekilde şarj/deşarj uygulanmasının ve tuz konsantrasyonunun düşürülmesinin kapasiteyi düşürdüğü gözlemlenmiştir.

5.3.1.2. Polimer 1b

Monomer 1'in deneysel kısımda bahsedilen ikinci metod ile polimerleştirilmesi ile elde edilen Polimer 1b kodlu ($4,50 \times 10^{20}$ spin/gram spin yoğunluğuna sahip) polimerden %20, MTI firmasından alınan grafitten %60 ve PVDF %10'dan oluşan kompozitler hazırlanmış ve bu kompozitlerden 10 mm çap, 0.2-0.3 mm kalınlıkta pelet halinde katot malzemeler yapılmıştır. Bu kompozite ait SEM görüntüleri bölüm 5.2.4.'de verilmiştir (Bkz. Şekil 5.14.). Pil kodu Poli. 1b₁, olan ve anot olarak Li metalinin kullanıldığı, 1M LiClO₄ ın 1:1 oranında EC:DEC içindeki çözeltisinden oluşan elektrolit içeren düğme pil hazırlandı ve şarj/deşarj kapasitesinin belirlenmesinde iki farklı test uygulandı. Uygulanan birinci testte pil 3.8V ile 2.5V arasında 0.05 mA sabit akımla şarj edilip 0.02 mA sabit akımladeşarj edildiğinde şekil 5.23.'deki şarj/deşarj kapasite grafiğı elde edilmiştir. Pilin ilk döngüde 130.3 mAh/g olan spesifik şarj kapasitesi ile 73.3 mAh/gdeşarj kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. 20 döngü sonunda kapasitesi, 86 mAh/g şarj ve 89.4 mAh/gdeşarj kapasitesine ulaşmıştır. Pilin döngü sayısı arttıkçadeşarj kapasitesinin arttığını gösteren grafik Şekil 5.24.'de verilmiştir. Pilden 3.55V ortalama potansiyelde 297.8 mWh/g enerji çekilebilmiştir.

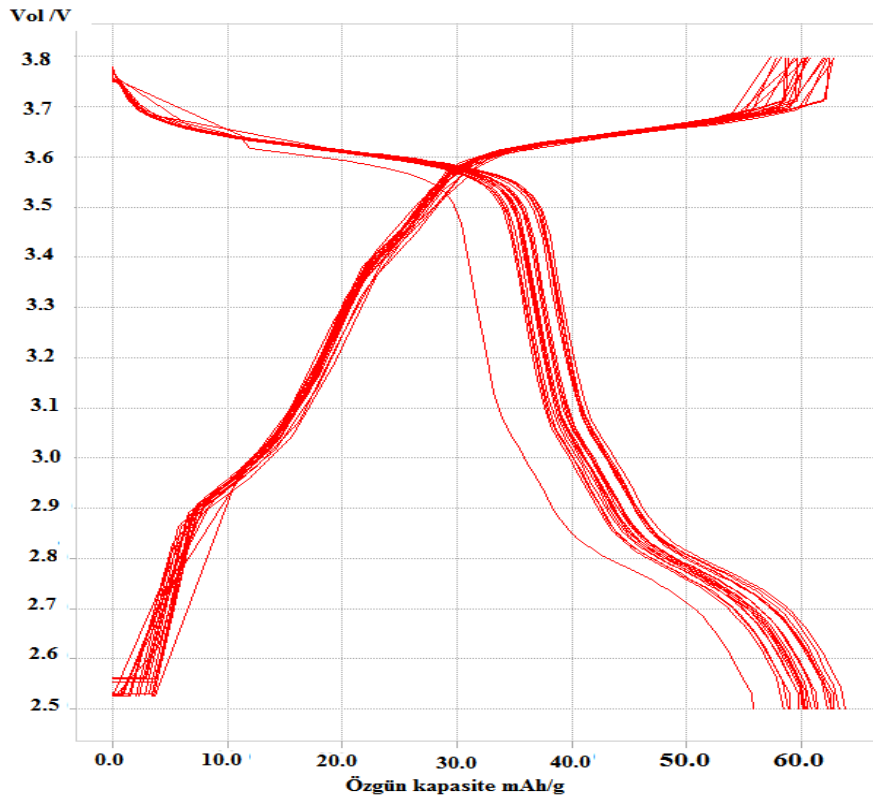


Şekil 5.23. Poli. 1b₁ kodlu pilin birinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.05 mA vedeşarj hızı 0.02 mA.

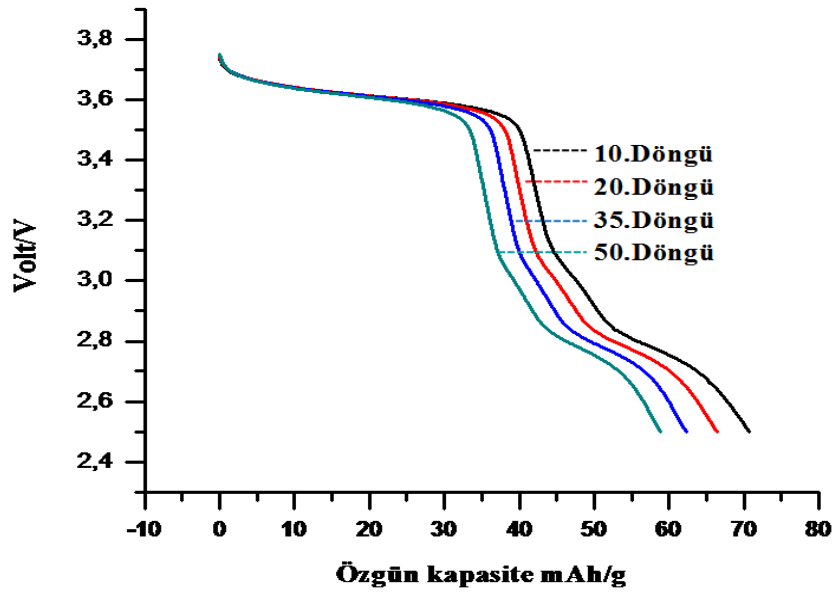


Şekil 5.24. Poli. 1b₁ kodlu pilin birinci testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.

Aynı pil için (Poli. 1b₁) uygulanan ikinci testte 3.8V ile 2.5V arasında 0.25 mA sabit akımla şarj edilip 0.05 mA sabit akımla deşarj edildiğinde (Şekil 5.25.), ilk döngüde 72.9 mAh/g ve 74.6 mAh/g lık şarj ve deşarj kapasiteleri elde edilmiştir. 19 döngü sonunda ise 65.7 ve 67.4 mAh/g lık şarj ve deşarj kapasiteleri gözlenmiştir. Bu pil yukarıda belirtilen hızlarda şarj ve deşarj edildiğinde 3.57V luk potansiyelde 234.5 mWh/g enerji sağlayabilmektedir. 35 döngü sonunda ise 62.7 ve 62.3 mAh/g lık şarj ve deşarj kapasiteleri gözlenmiştir. Bu pile ait farklı döngülerde deşarj kapasitesinin nasıl değiştiğini gösteren grafik Şekil 5.26.'da verilmiştir.

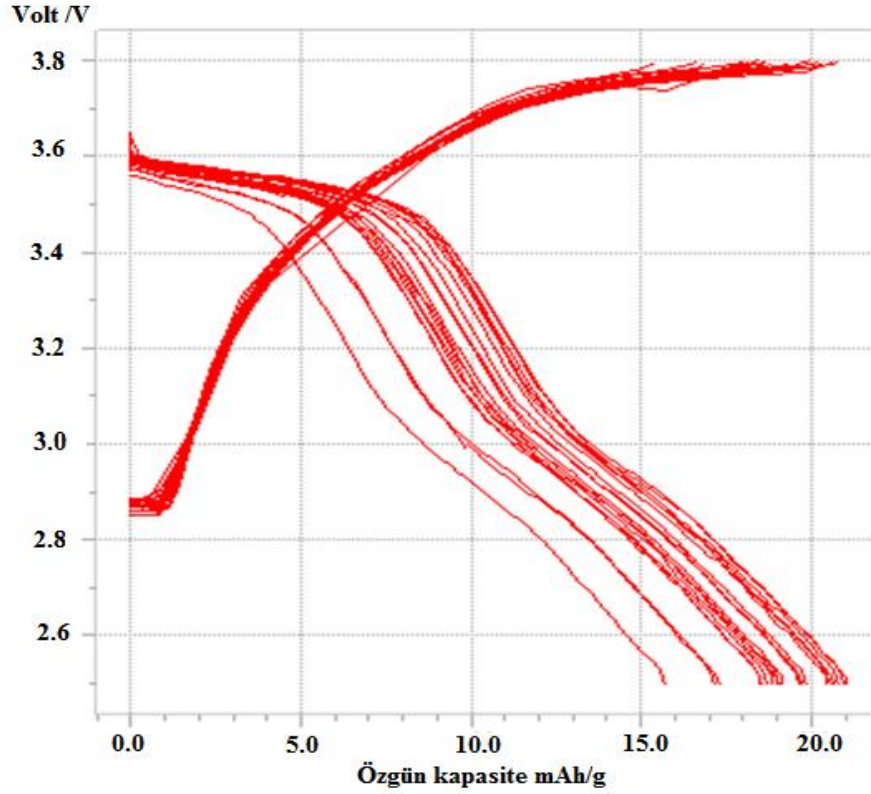


Şekil 5.25. Poli. 1b₁ kodlu pilin ikinci testi için pilin şarj/deşarj kapasite döngüleri.
Sabit akım şarj hızı 0.25 mA vedeşarj hızı 0.05 mA.



Şekil 5.26. Poli. 1b₁ kodlu pilin ikinci testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.

Aynı polimer kullanılarak yukarıdakine benzer şekilde hazırlanan, ancak 1M LiPF_6 'ın daha düşük polarlığa sahip 3:7 EC:DEC karışımında çözülmesiyle hazırlanan elektrolit kullanılan pilin (pil kodu: Poli. 1b₂) oldukça düşük şarj/deşarj kapasitesine sahip (15. döngüde 23.2 mAh/g şarj, 23.8 mAh/gdeşarj) olduğu görülmüştür (Şekil 5.27.). Elektrolit çözücüsünün polarlığının azalmasının bir pil sisteminde her zaman kapasite düşüşüne neden olduğu belirlenmiştir.

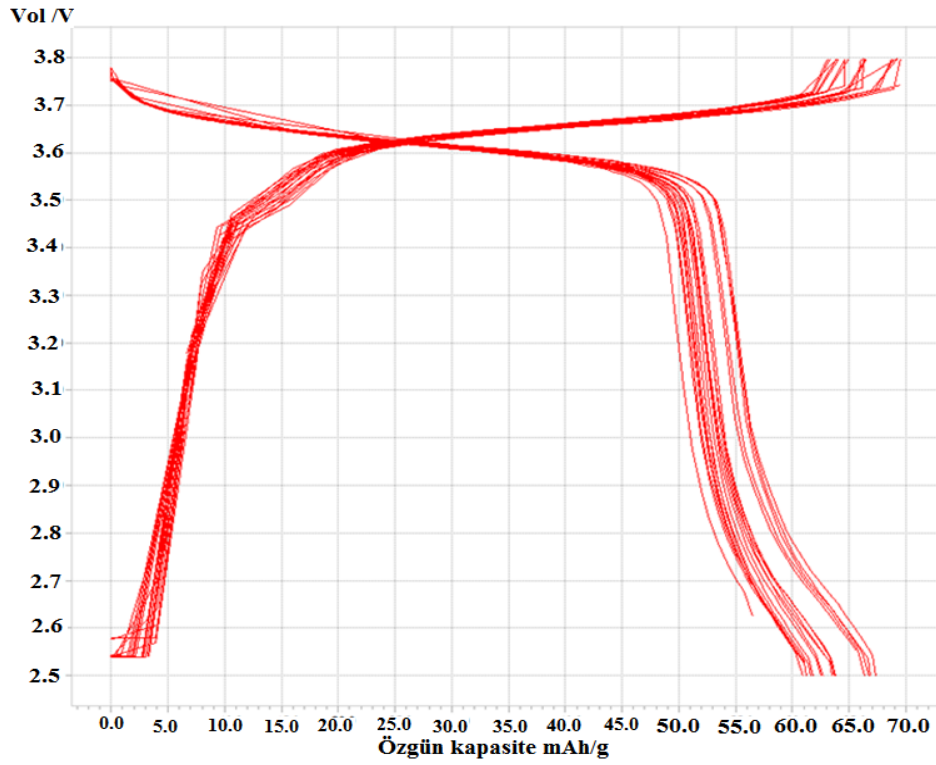


Şekil 5.27. Poli. 1b₂ kodlu pilin şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.25 mA vedeşarj hızı 0.05 mA.

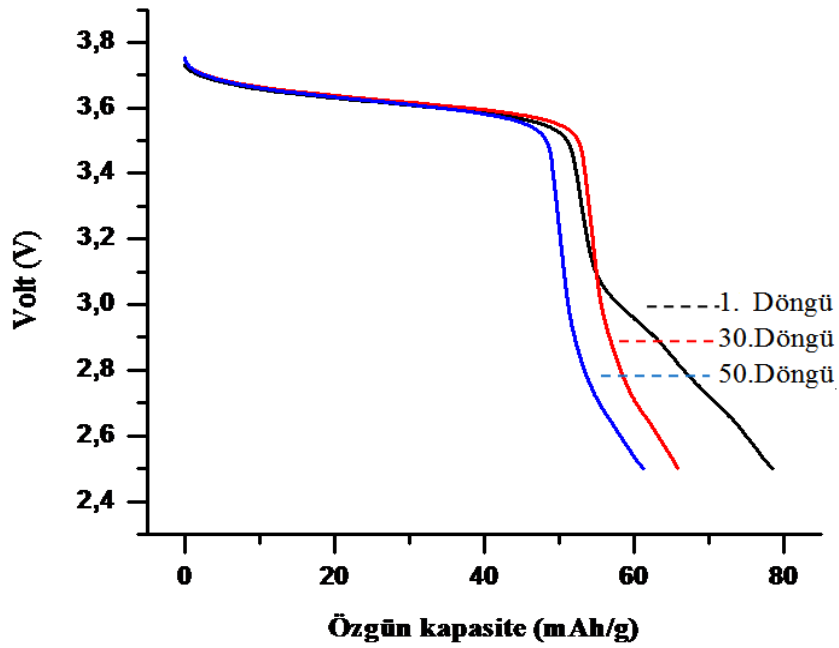
5.3.1.3. Polimer 1c

Monomer 1'in deneysel kısımda bahsedilen ikinci metod kullanılarak sentezlenen polimer 1 yapısındaki 2.06×10^{21} spin/gram yoğunluğuna sahip polimer 1c kodlu polimer kullanılarak katod aktif kompozitler yapılmıştır. İlk olarak, %30 oranında (Polimer 1c), %60 Timcal firmasından alınan grafit ve %10 PVDF içeren kompozitten 10 Mm çap, 0.2-0.3 mm kalınlıkta pelet halinde katot malzemeler yapılmıştır. Bu katot malzeme ile birlikte anot olarak Li metalinin, 1:1 oranında EC:DEC içindeki 1M LiPF_6 çözeltisinden oluşan elektrolit ve polipropilen seperatörün kullanıldığı (Pil kodu: Poli. 1c₁) düğme pili ve 1:1 EC:DEC çözücü karışımında 1M LiClO_4 çözeltisinden oluşan elektrolit ve aynı seperatör kullanıldığı (Pil kodu: Poli. 1c₂) iki ayrı düğme pil yapılmış ve bu pillerin şarj/deşarj kapasiteleri test edilmiştir.

Poli. 1c₁ kodlu pilde farklı, sabit akım şarj vedeşarj hızlarında (0.25mA-0.05mA, 0.5mA-0.5mA ve 1mA-1mA) üç test yapıldı. Birinci testte, pil 3.8V ile 2.5V arasında 0.25 mA sabit akımla şarj edilip 0.05 mA sabit akımladeşarj edildiğinde Şekil 5.28.'deki şarj/deşarj kapasite grafiğı elde edilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi; pil birinci şarj/deşarj döngüsünde 86.1 mAh/g ve 78.4 mAh/g'lık şarj vedeşarj kapasitelerine, onuncu döngüde ise 78.5 mAh/g şarj ve 74 mAh/gdeşarj kapasitelerine sahip olduğı görülmüştür. Ayrıca Şekil 5.29.'da poli. 1c₁ kodlu pilin ilk testi için farklı döngülerdekideşarj kapasitelerini gösteren grafik verilmiştir. Bu şarj vedeşarj hızlarında pilden 3.6V ortalama potansiyelde 214.8 mWh/g enerji kapasitesi ve % 92 enerji verimi elde edilmiştir. Toplam kapasite ise 0.62 mAh olarak ölçülmüştür.

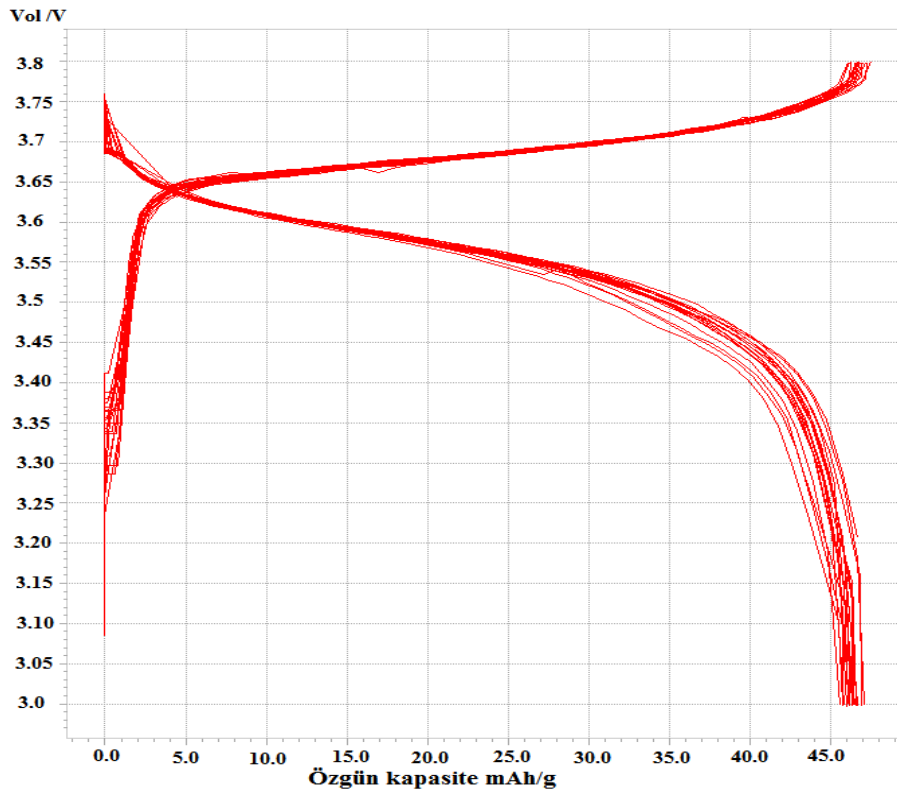


Şekil 5.28. Poli. 1c₁ kodlu pilin birinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.25 mA vedeşarj hızı 0.05 mA.

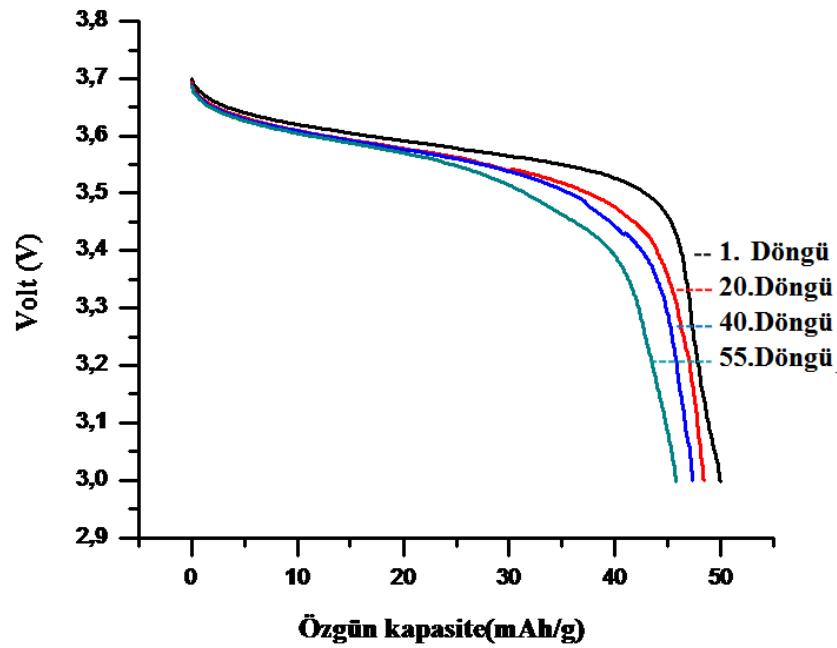


Şekil 5.29. Poli. 1c₁ kodlu pilin birinci test için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.

Poli. 1c₁ kodlu pil için yapılan ikinci testte 3.8V ile 3V arasında 0.5 mA sabit akımla şarj ve deşarj edildiğinde Şekil 5.30.'da görülen şarj/deşarj kapasite grafiği elde edilmiştir. Grafiğe göre pil birinci şarj/deşarj döngüsünde 50.45 mAh/g ve 49.93 mAh/g lık şarj ve deşarj kapasitelerine, onuncu döngüde 48.97 mAh/g ve 48.55 mAh/g lık şarj ve deşarj kapasitelerine ve ellinci döngüde 46.1 mAh/g ve 45.7 mAh/g lık şarj ve deşarj kapasitelerine sahiptir. Ayrıca poli. 1c₁kodlu pilin ikinci test için farklı döngülerdeki deşarj kapasiteleri Şekil 5.31.'de verilmiştir.

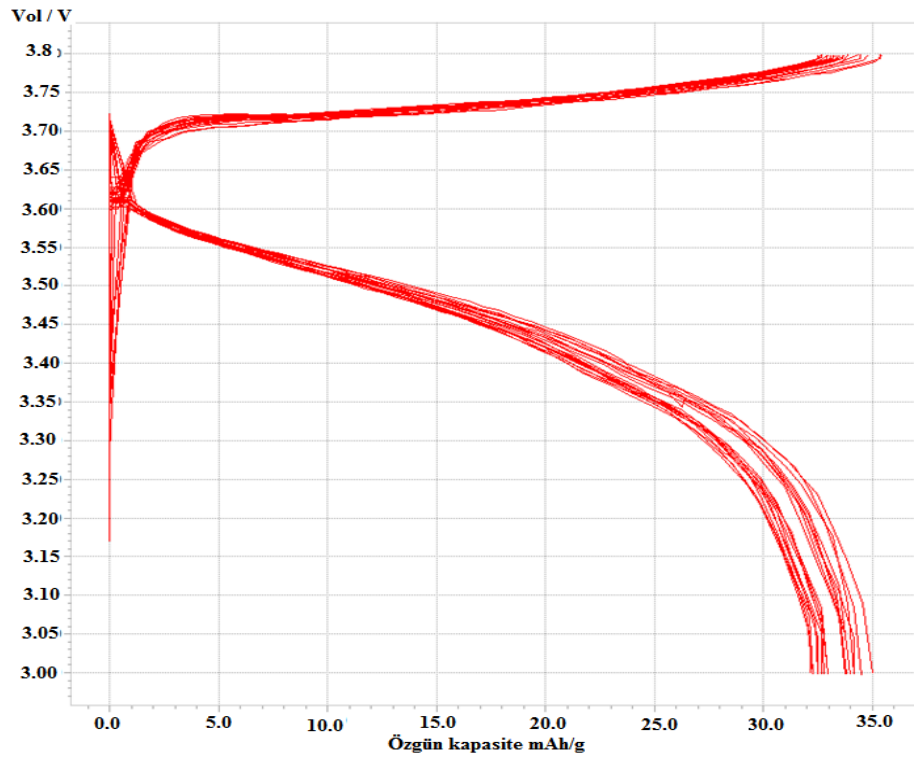


Şekil 5.30. Poli. 1c₁ kodlu pilin ikinci testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 0.5 mA ve deşarj hızı 0.5 mA.

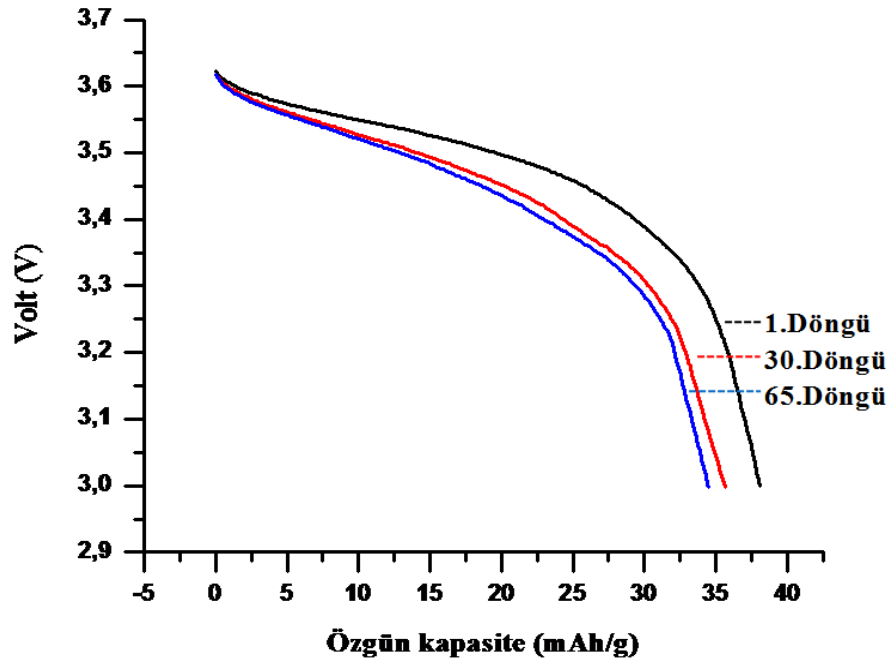


Şekil 5.31. Poli. 1c₁ kodlu pilin ikinci testi için farklı döngülerdeki deşarj kapasiteleri.

Poli. 1c₁ kodlu pil için yapılan son testte 3.8V ile 3V arasında 1 mA sabit akımla diğer ilk iki teste göre daha hızlı bir şekilde şarj ve deşarj edildiğinde Şekil 5.32.'de görülen şarj/deşarj kapasite grafiği elde edilmiştir. Pil hızlı bir şekilde şarj/deşarj edildiği için ikinci döngüde 38.0 mAh/g ve 38.1 mAh/g'lık şarj ve deşarj kapasiteleri, onuncu döngüde 36.5 mAh/g ve 36.1 mAh/g'lık şarj ve deşarj kapasiteleri ve ellinci döngüde 34.4 mAh/g ve 34.5 mAh/g'lık şarj ve deşarj kapasiteleri gözlenlenmiştir. Poli. 1c₁ kodlu pilin son testi için farklı döngülerdeki deşarj kapasiteleri Şekil 5.33.'de verilmiştir.

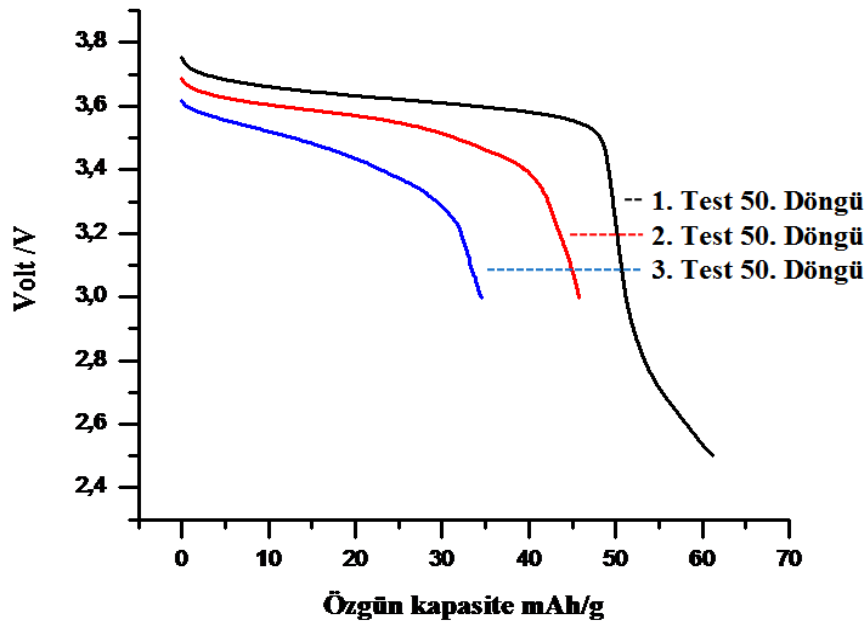


Şekil 5.32. Poli. 1c₁ kodlu pilin üçüncü testi için şarj/deşarj kapasite döngüleri. Sabit akım şarj hızı 1 mA vedeşarj hızı 1 mA.



Şekil 5.33. Poli. 1c₁ kodlu pilin üçüncü testi için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.

Poli. 1c₁ kodlu pil için uygulanan üç testin ellinci döngülerindeki deşarj kapasitelerinin karşılaştırılması Şekil 5.34.'de verilmiştir. Burada beklentiler doğrultusunda testler için şarj/deşarj sırasında uygulanan sabit akım hızının artırılması ile şarj/deşarj kapasitenin de düşeceği görülmüştür. Bu Şekil 5.34.'de bulunan grafikte net bir şekilde görünmektedir.



Şekil 5.34. Poli. 1c₁ kodlu pil için uygulanan üç testteki deşarj kapasiteleri.

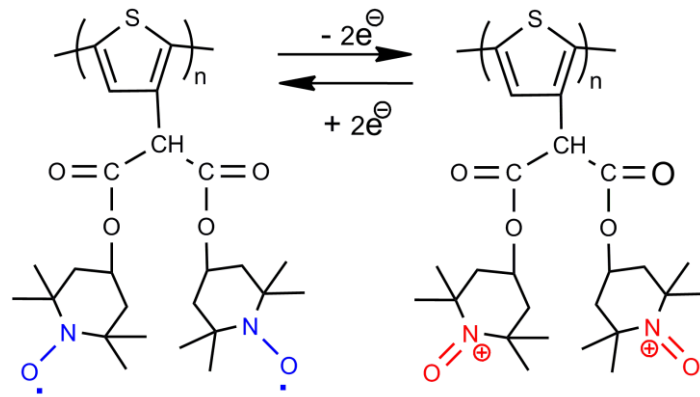
Aynı polimerden yapılmış Poli. 1c₂ kodlu pilde 3.8V ile 2.6V arasında sabit akım şarj hızı 0.25 mA ve deşarj hızı 0.05 mA olacak şekilde test yapıldığında Poli. 1c₂ kodlu pil için üçüncü şarj/deşarj döngüsünde 35.2 mAh/g ve 29.9 mAh/g lık, altıncı döngüde ise 65 ve 60.8 mAh/g şarj ve deşarj kapasiteleri ölçülmüştür.

Polimer 1c kodlu polimer kullanılarak yapılan iki düğme pil (Poli. 1c₁, Poli. 1c₂) arasındaki fark Poli. 1c₁ kodlu pilde LiPF₆ içeren elektrolit, Poli. 1c₂ kodlu pilde LiClO₄ içeren elektrolit kullanılmıştır. İki pilin kapasiteleri karşılaştırıldığında Poli. 1c₁ kodlu pilin kapasite değeri, Poli. 1c₂ pilinin kapasitesine göre daha yüksektir. Daha küçük parçacık boyutuna sahip KS6L marka grafitin kullanıldığı pillerde 1M LiPF₆ içeren elektrolit çözeltilerinin 1M LiClO₄ içeren elektrolit çözeltilerine göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Polimer 1c kodlu polimer kullanılarak yapılan bu

pillerde teorik kapasite olan 90.43 mAh/g'a oldukça yaklaşılmıştır (Poli. 1c₁ kodlu pilde deneysel kapasite teorik kapasitenin %78,1'i dir). Burada kullanılan polimerdeki spin yoğunluğunun daha önceki pillerde kullanılanlara oranla yüksek oluşunun etkili olduğu düşünülmektedir. Daha küçük parçacık boyutuna sahip KS6L marka grafitin kullanıldığı pillerde 1M LiPF₆ içeren elektrolit çözeltilerinin 1M LiClO₄ içeren elektrolit çözeltilerine göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Daha büyük parçacık boyutuna sahip olan MTI grafitinin kullanıldığı pillerde ise genelde LiClO₄ içeren elektrolitin LiPF₆ içeren elektrolite göre daha yüksek kapasite sağladığı görülmektedir.

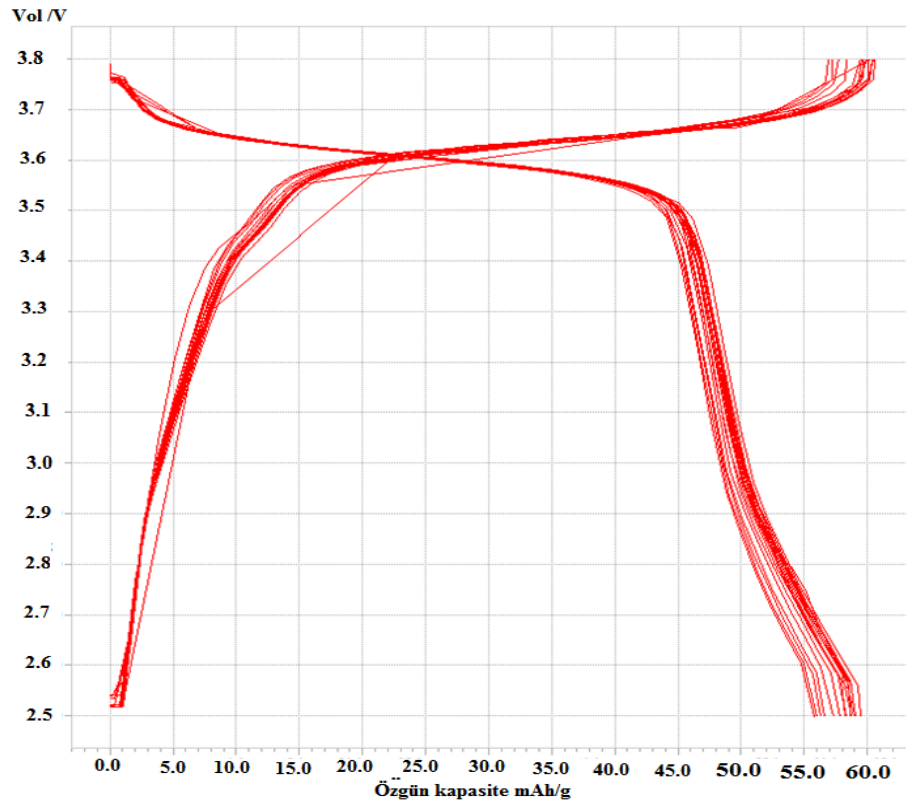
5.3.2. (2) Nolu Monomerin Polimeri (Polimer 2)

Polimerlerdeki nitroksit radikal sayısını arttırmak amacıyla monomer başına iki TEMPO grubu taşıyan polimer 2 kodlu yeni bir polimer sentezlenmiştir. Bu polimer $1,57 \times 10^{21}$ (spin/gram) spin yoğunluğuna sahiptir (Teorik olarak beklenen $2,44 \times 10^{21}$ (spin/gram) spin yoğunluğunun %64'ü).

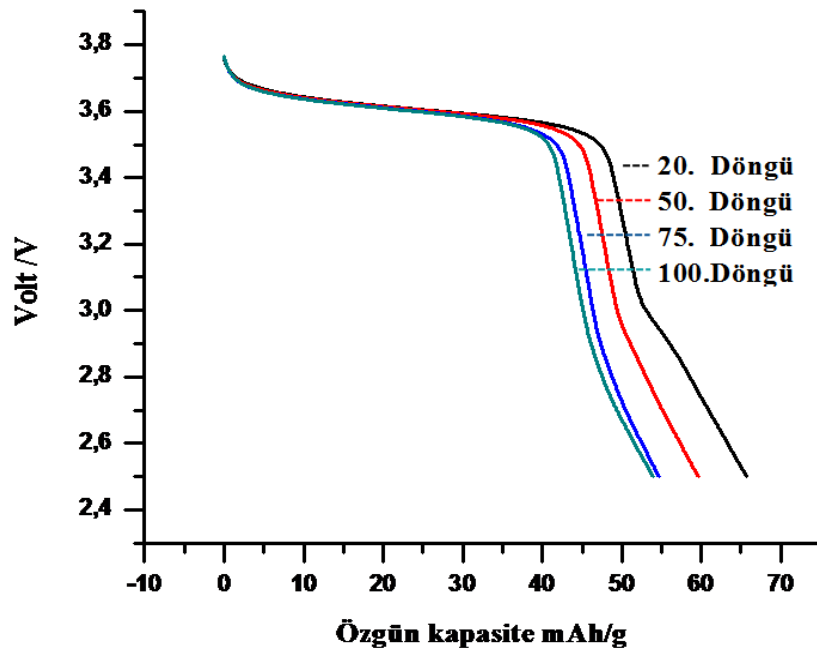


Şekil 5.35. Polimer 2 şarj/deşarj süreci.

Polimer 2 kodlu polimerden %20, MTI grafit %70 ve %10 PVDF oranlarında madde içeren bir kompozitten 10 mm çap, 0,26 mm kalınlıkta bir dairesel pelet hazırlanmıştır. Bu kompozitin iletkenliği dört prob metoduyla 7.1 S/cm olarak ölçülmüştür. 1M LiPF₆ (1:1 EC:DEC içinde) elektrolit ve Li anot kullanılarak yapılan pil (Pil Kodu:poli. 2) 0.05 mA şarj ve 0.02 mAdeşarj hızıyla 3.8-2.5V aralığında şarj/deşarj döngüsüne sokulduğunda ilk döngüde 131.8 ve 68.9 mAh/g şarj vedeşarj kapasitesi, ikinci döngüde ise 98.7 ve 83.9 mAh/g şarj vedeşarj kapasitesi gözlenmiştir. Bu pilin teorik kapasitesi 108.9 mAh/g olduğuna göre deneysel olarak teorik kapasitenin %77 sine varan bir kapasite elde edilmiştir. Ayrıca pilden bu şartlarda 3.58V potansiyelde 286.8 mWh/g enerji yoğunluğu çekilebilmiştir. Poli. 2 pilinden aynı voltaj aralığında ve 0.1 mA şarj ve 0.1 mAdeşarj hızlarıyla şekil 5.36. daki şarj/deşarj kapasite grafiği elde edilmiştir. Bu şarj/deşarj hızı ile ilk döngüde 78.3 ve 73 mAh/g şarj/deşarj kapasitesi, onuncu döngüde ise 68.9 ve 68.1 mAh/g, ellinci döngüde ise 61.3 ve 59.6 mAh/g ve yüzüncü döngüde ise 55.3 ve 53.9 mAh/g şarj vedeşarj kapasitesi gözlenmiştir. Ayrıca uygulanan bu test için pilin farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri Şekil 5.37.'de verilmiştir.



Şekil 5.36. Poli. 2 kodlu pilin şarj/deşarj kapasitesi. Sabit akım şarj hızı 0.1 mA vedeşarj hızı 0.1 mA.



Şekil 5.37. Poli. 2 kodlu pil için farklı döngülerdekideşarj kapasiteleri.

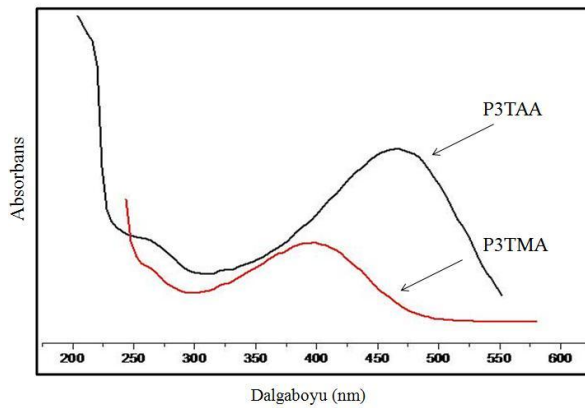
Genelde pillerin kapasitesindeki düşüşün polimerik malzemenin şarj-deşarj döngüleri sırasında elektrolit çözeltisinde çözünmesi olduğu sanılmaktadır. Bu düşücenin nedeni testlerde kullanılan bazı piller çok sayıda döngü uygulandıktan sonra açıldığında pildeki elektrolit çözeltisinin polimerin rengi olan turuncu bir renk aldığı görülmüştür.

5.4. Poli(tiyofen asetik asit)/Fe₃O₄ Nanokompozit

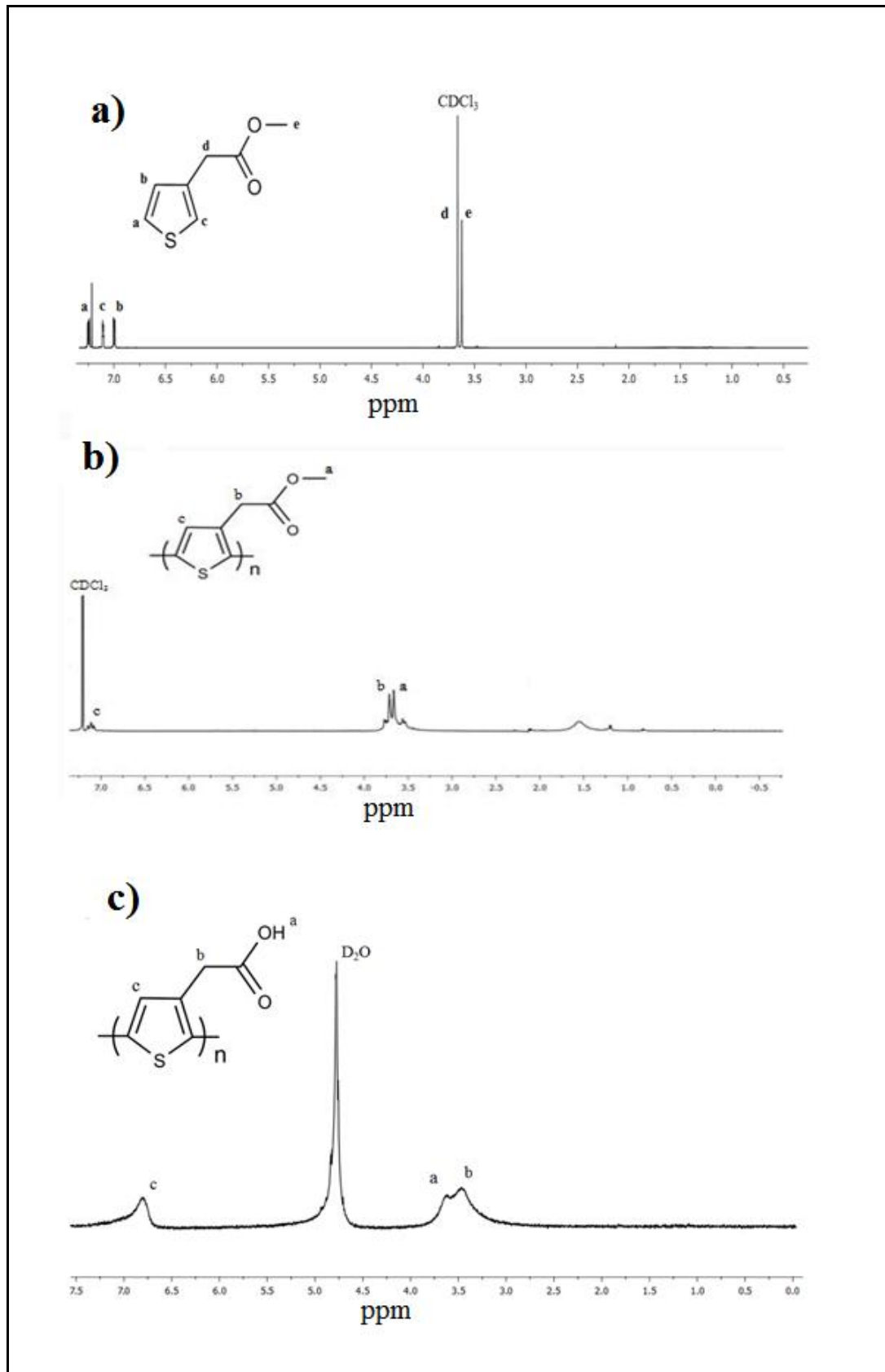
Karakterizasyonu

Geçiş metal oksit nanoparçacıklar büyük boyutlu benzerleri ile karşılaştırıldığında çok daha gelişmiş optik, manyetik ve elektriksel özellikler sergilerler. Özellikle demiroksit nanoparçacıklar (Fe₃O₄), en yaygın olarak kullanılanlardandır. Manyetik demiroksitler ile konjuge bağa sahip polimerler birleştirildiğinde iki malzemenin yüksek iletkenliği ve yüksek manyetik duyarlılığına sahip farklı uygulamalarda kullanılacak yeni malzemeler oluşacaktır. Bu amaca yönelik olarak poli(tiyofen asetik asit) ile Fe₃O₄ nanokompozitler sentezlenmiştir.

Sentezlenen polimerin karakterizasyonu için UV-vis, ¹H NMR, GPC ve FT-IR cihazları kullanılmıştır. 3- tiyofen metil asetat monomerinin polimerizasyonu ile elde edilen poli(3-tiyofen metil asetat) (P3TMA) polimerinin UV spektrumu $\lambda_{\max}$ 400 nm geniş bir absorpsiyon pikine sahiptir ve bu durum konjuge π -bağına sahip bir polimerin varlığını göstermektedir. Bu kuvvetli belirti 3-TMA monomerinin başarılı bir şekilde polimerleştiğini göstermektedir. Poli(3-tiyofen asetik asit) (P3TAA) polimeri için %5'lik NaOH çözeltisi içindeki UV spektrumunda $\lambda_{\max}$ 470 nm olan bir absorpsiyon piki gözlenmiştir. P3TMA polimerinin GPC analizi sonuçları ($M_n=4036$, $M_w=6575$ ve $Pd=1,63$) şeklindedir.



Şekil 5.38. Politiyofen asetik asit (P3TAA) ve politiyofen metil asetat (P3TMA) UV-vis spektrumu.



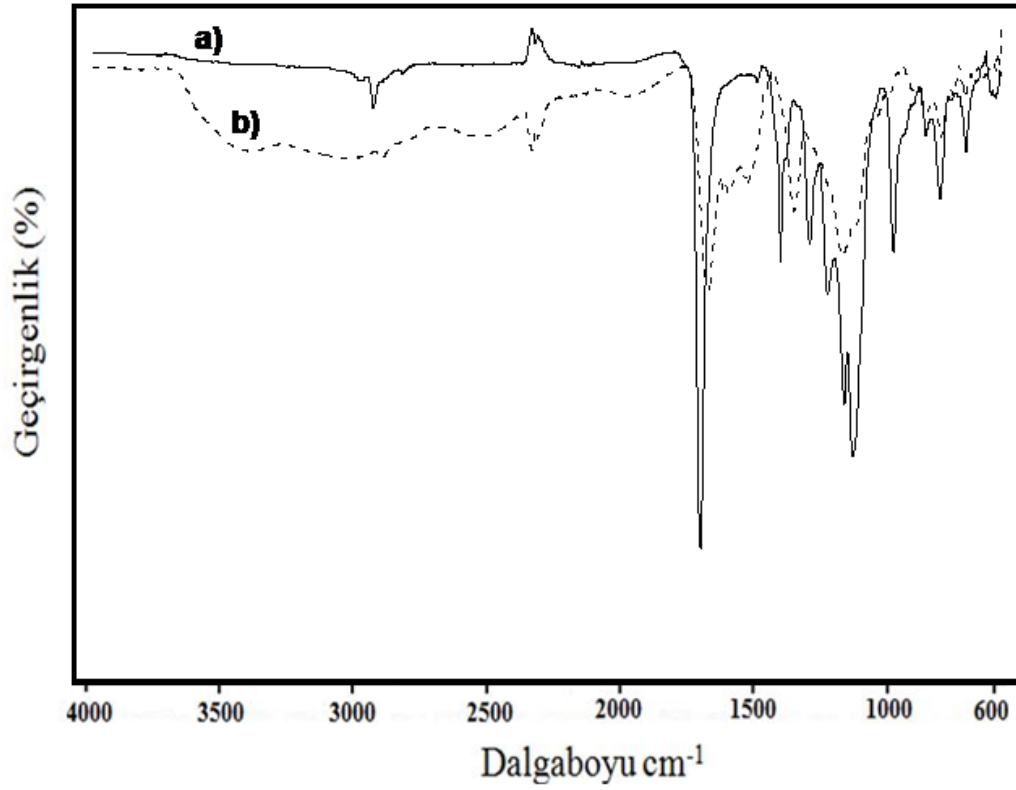
Şekil 5.39. 3TMA Monomeri (a), P3TMA Polimeri (b) ve P3TAA Polimeri (c)'e ait ^1H NMR Spektrumları.

3TMA monomerine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 5.39 (a)' da görülmektedir. Tiyofen aromatik halkasındaki metin (-CH) protonları (a, b, c) 7.29 ppm, 7.04 ppm ve 7.15 ppm değerlerinde rezonansa gelmiştir. Halkadaki protonlar arasında en büyük kimyasal kaymaya (a) ($\delta=7.29$ ppm) protonu uğramıştır. Tiyofen halkasına komşu metilen protonları (e) (Tyf-CH₂-) 3.67 ppm, -CH₃ protonları (d) 3.71 ppm' de rezonans olmuştur.

P3TMA polimerine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 5.39. (b)'de görülmektedir. Tiyofen aromatik halkasındaki polimerleşme sonrası kalan tek metin (-CH) protonu (c) 7.2 ppm ve 7.13 ppm arasında 3 tane singlet geniş pik vermiştir, bunun sebebi; FeCl₃ kullanılarak yapılan oksidatif polimerizasyon sonrasında elde edilen polimerler düzensiz bir ana zincire sahip (baş-kuyruk B-K, baş-baş B-B, kuyruk-kuyruk K-K) olduğundan halkadaki proton farklı kimyasal kaymalara uğramaktadır. Tiyofen halkasına bağlı metilen(-CH₂) ve metil (-CH₃) protonlarına ait pikler 3.76 ppm ve 3.71 ppm de rezonansa gelmiştir.

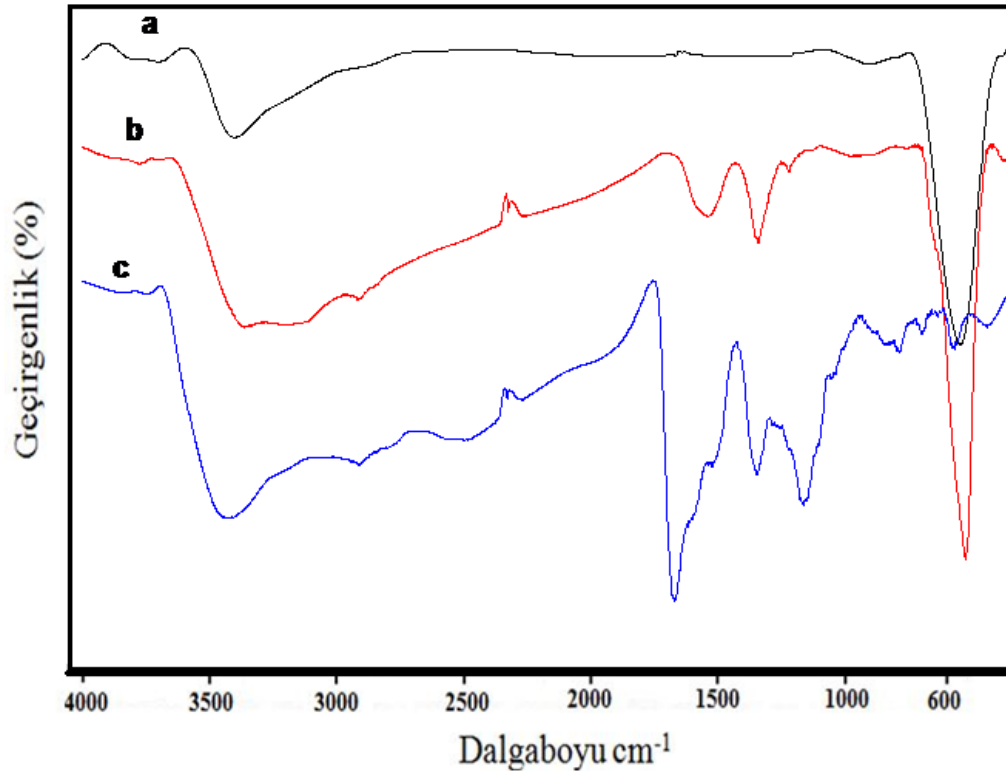
P3TAA polimerine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 5.39. (c)'de görülmektedir. Polimerin NMR spektrumu 10% NaOH çözeltisi içinde çözülerek alınmıştır. Tiyofen halkasındaki proton c, 6.8 - 7 ppm arasındaki bölgede geniş bir pik vermiştir. Tiyofen halkası üzerinde bulunan diğer metilen b ve metil a protonları 4.3 - 3.6 ppm arasında gözlemlenmiştir.

Polimer ve kompozit için FTIR spektrumları Şekil 5.40. ve Şekil 5.41.'de verilmiştir. P3TMA polimerine ait FTIR spektrumu (şekil 5.40.) 1732 cm⁻¹ civarında şiddetli pike sahip olup bu C=O ester bağlarının titreşiminden kaynaklanmaktadır. O-H bağlarından kaynaklanan 3000-3500 cm⁻¹ bölgesindeki şiddetli ve geniş soğurmanın olmaması polimerleşme esnasındaki metil ester monomerinin hidroksi gurubunun olmaması veya müteakip reaksiyonların devam ettiğini göstermektedir. P3TAA numunesine ait IR spektrumunda geniş O-H piki ile düşük frekansa kayan C=O piki P3TMA'nın metil ester grubunun karboksilik asit grubuna dönüştüğünü olumlu göstergesidir. Ayrıca bu sonuçlar NMR verileri ile de uyumludur.



Şekil 5.40. a) P3TMA ve b) P3TAA'nın FTIR spektrumları.

Saf Fe_3O_4 e ait FTIR spektrumu Şekil 5.41.'de görülmektedir. Burada 3500 cm^{-1} ile 3100 cm^{-1} arasındaki geniş pik $\nu_{\text{O-H}}$ titreşimleri olarak tayin edilir ve magnetik kafesteki tipik Fe-O bağ titreşim modlarına ait 590 ve 400 cm^{-1} 'de görülmektedir [Özkaya, 2009; Kavas, 2010; Unal, 2010]. İki bağlanma modu yüzeydeki karboksilat bağı olarak idislenmiştir [Tao, 1993; Ahn, 1994]. Burada vurgulanması gereken farklılık; karboksilat grubunun C=O titreşimleri P3TAA polimeri için 1690 cm^{-1} 'de gözlenmekte iken nanokompozite ait FTIR spektrumunda görülmemektedir.

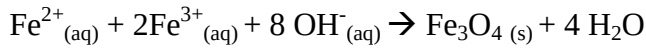


Şekil 5.41. **a)** Fe_3O_4 nanoparçacık; **b)** $\text{P3TAA}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozit; **c)** P3TAA 'nın FTIR spektrumları.

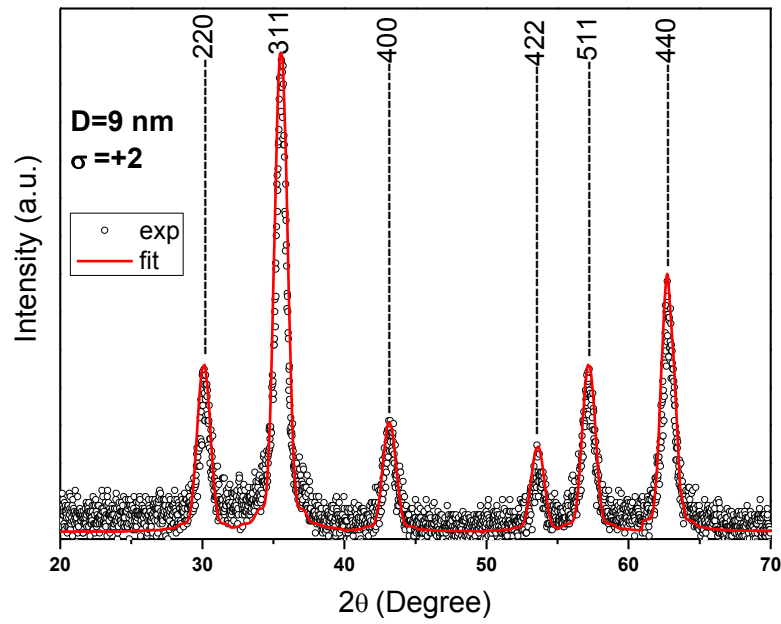
Kirwan ve çalışma grubuna göre [Kirvan, 2003] (i) $\text{C}=\text{O}$ piki görünmekteyse ve $\Delta\nu_{\text{soğrulan}}$, $\Delta\nu_{\text{tuz}}$ dan büyükse soğurma tek dişli yapıda: (ii) $\text{C}=\text{O}$ piki görünmemekteyse ve $\Delta\nu_{\text{soğrulan}}$, $\Delta\nu_{\text{tuz}}$ dan küçükse soğurma çift dişli şelat yapıdadır, (iii) $\text{C}=\text{O}$ piki görünmemekteyse ve $\Delta\nu_{\text{soğrulan}}$, $\Delta\nu_{\text{tuz}}$ ile aynı büyüklükteyse soğurma çift dişli köprü yapıdadır [Kirvan, 2003; Durmuş, 2009].

Bu durumda, $\Delta\nu_{\text{soğrulan}} (190 \text{ cm}^{-1}) < \Delta\nu_{\text{tuz}} (314 \text{ cm}^{-1})$, burada çift dişli bağ yapısı çıkarılmaktadır. Bütün bu değişiklikler Fe_3O_4 yüzeyindeki P3TAA polimerinin kimyasal soğrulmasına doğrudan bir kanıt olarak söylenebilir.

Ürünün kristal yapısının analizi için x-ray kırının deneyi yapılmış olup Şekil 5.42.'de gösterilmektedir. XRD deseninden Fe_3O_4 kristal yapısının oluştuğu gözlemlenmiş ve çok küçük kristal boyutlarda olduğu gibi geniş kırınım pikleri tespit edilmiştir. Gözlemlenen bütün kırınım pikleri Fe_3O_4 kübik yapısı ile uyumlu indisleşmiştir ve başka bir kristal faza rastlanmamıştır. Magnetit oluşumunda aşağıdaki denklem öngörülmektedir:



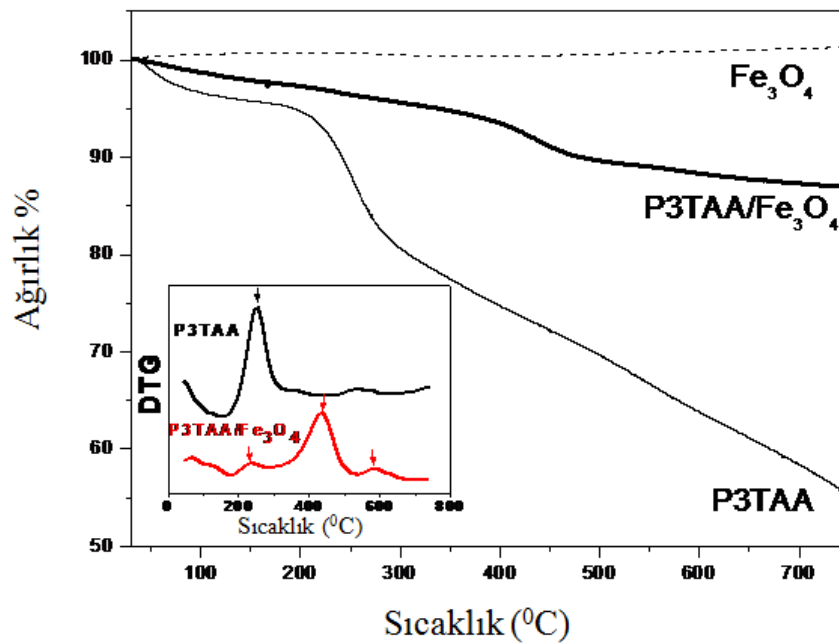
Referans [Wejrzanowski, 2006; Pielaszek, 2003] daki 1 nolu denklem kullanılarak kırınım deseninin çizgi profili uydurma metodu ile ortalama kristal büyüklükleri hesaplanmıştır. Çizgi profilleri Şekil 5.42.'de gösterilmiştir ve gözlemlenen altı pikin miller indisleri (220), (311), (400), (422), (511), (440). Ortalama kristal büyüklükleri D ve standart sapması σ 9 ± 2 nm olarak çizgi profil uydurmada elde edilmiştir.



Şekil 5.42. P3TAA/Fe₃O₄ nanokompozitinin XRD kırınım deseni.

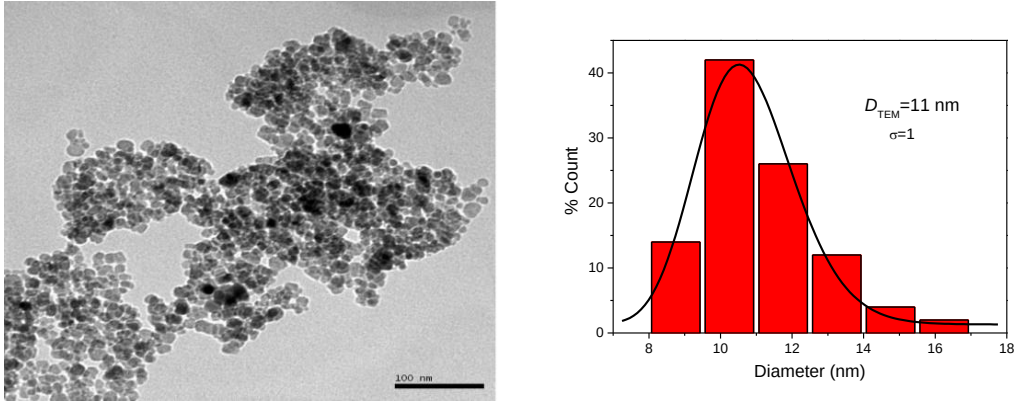
P3TAA, Fe₃O₄ ve nanokompozite ait TGA, DTG analiz dataları Şekil 5.43.'de gösterilmektedir. P3TAA polimerindeki 200 °C'ye kadar olan % 5 civarında başlangıç ağırlık kaybının sebebi muhtemelen nem çekici polimer üzerindeki absorblanan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Artan sıcaklıkla polimerin DC iletkenliğindeki küçük artışın (20-70 °C) ve sonrasındaki düşüşün (80-120 °C) bu absorblanan sudan kaynaklandığı kısmen söylenebilir. P3TAA 200 °C'ye kadar kararlı görünmekte, bu sıcaklığın üzerinde devamlı ağırlık kaybı gözlemlenmektedir. Bu kayıp başlangıç ağırlığının % 45'ine kadar düştüğü 700 °C'ye kadar devam etmektedir. P3TAA'nın DTG analizi polimerin bozunmasının 200 °C'nin hemen üzerinde başladığını göstermektedir.

Fe_3O_4 'ün 750 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar termal analizinden herhangi bir bozunma olmadığı gözlemlenmektedir. P3TAA/ Fe_3O_4 nanokompozitinin sıcaklığı 750 $^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaştığında toplam ağırlığının sadece %13'ünü kaybetmekte, 200 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar olan % 3'lük ağırlık absorblanan suyun buharlaşması ile açıklanmaktadır, 200 $^{\circ}\text{C}$ den sonra %10 luk diğer kütle kaybı nanokompozit içerisindeki var olan P3TAA'nın bozunmasından kaynaklanıyor olabilir. Nanokompozitin DTG analizi 200 $^{\circ}\text{C}$ civarında başlayan ve 350 ile 500 $^{\circ}\text{C}$ arasında büyük bozunma pikine sahip olan sürekli bir bozunmayı göstermektedir. Bu ayrıca TGA'da gözlemlenen 350 $^{\circ}\text{C}$ civarında başlayan lineer olmayan kütle kayıp bölgesine tekabül etmektedir.



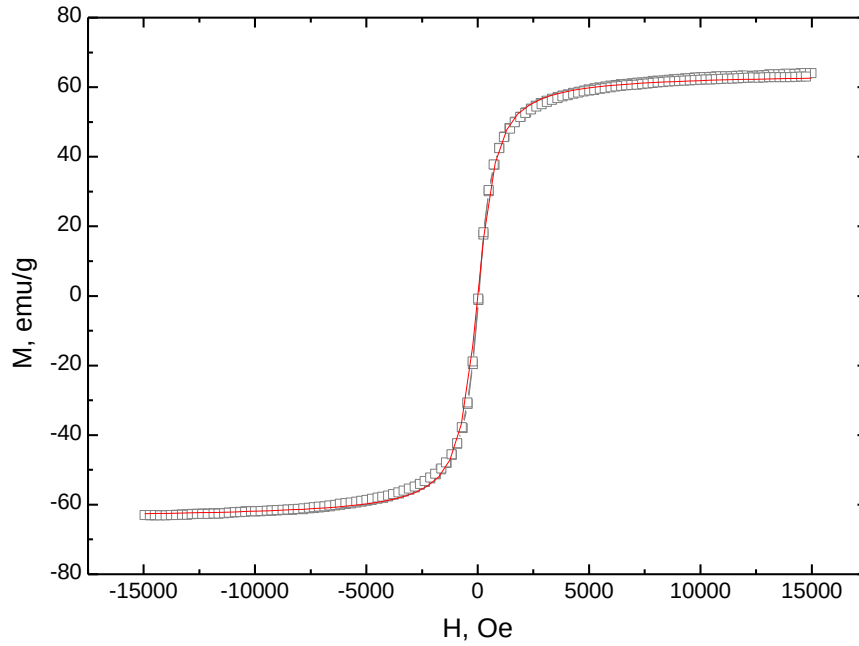
Şekil 5.43. Fe_3O_4 , P3TAA/ Fe_3O_4 nanokompozit ve P3TAA'nın TGA ve DTG termogramları.

P3TAA/ Fe_3O_4 nanokompozitine ait TEM mikro grafikleri ve parçacık büyüklük dağılımı Şekil 5.44.'de görülmektedir. Parçacık büyüklük dağılım histogramı en az 150 parçacık sayılarak elde edilmiş olup ve referans [Ahmad, 1996] da detaylı olarak anlatılan log-normal fonksiyonu kullanılarak teorik eğrisi çizilmiştir. Fe_3O_4 nanoparçacıklarının ortalama büyüklüğü $D_{\text{TEM/log-normal}}$ 10.7 nm olarak bulunmuştur. XRD profil uydurma yönteminden elde edilen kristal büyüklüğü TEM mikrofilmlerinden elde edilen kristal büyüklüğünden küçük olup bu elde edilen nanoparçacıklarının çoklu kristal yapısının varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 5.44. (a) Farklı büyüklüklerdeki P3TAA/Fe₃O₄ nanokompozitin TEM mikrografları, (b) log-normal fonksiyonu kullanılarak çizilen teorik eğri, .

P3TAA kaplanmış Fe₃O₄'ün oda sıcaklığındaki ve ± 15 kOe dış manyetik alan altındaki M-H histeri eğrileri Şekil 5.45.'de görülmektedir. Burada maksimum uygulanan alanda mıknatıslanmanın doyuma ulaşmadığı anlaşılmaktadır. Bu durumlarda (M_s) doyum mıknatıslanması M in 1/H eğrisi kullanılarak (65 emu/g) olarak elde edilir. Bu değer büyük boyutlardaki Fe₃O₄'ün doyum mıknatıslanmasından (92 emu/g) oldukça küçüktür. Mıknatıslanmadaki bu azalma 20 nm'den daha küçük tanecik büyüklüklerine sahip tek domenli Fe₃O₄ parçacıklarında genellikle gözlemlenmektedir [Mürbe, 2008]. Burada ya yüzey spinlerinin mıknatıslanmayı azaltıcı etkisinden kaynaklanan manyetik ölü katmanın varlığı [Berkowitz, 1968] ya da yüzeydeki düzensiz spin yapısının varlığı çıkarılmaktadır [Kodama, 1996]. Parçacık büyüklüğü azalırken yüzeydeki spin sayısının tüm spin sayısına olan oranı artmakta ki bu yüzey spinlerinin toplam mıknatıslanmaya olan etkisini önemli ölçüde arttırmaktadır eğer yüzey spinlerinin düzeni bozulur veya yönelimleri bozulursa Fe-O-Fe iyonları arasındaki süper değiş-tokuş etkileşmesi zayıflar ve parçacıkların toplam mıknatıslanması azalır. Mıknatıslanmadaki azalma dışında kalıcı mıknatıslanma ve koersif alanın olmaması 20 nm den küçük tanecik büyüklüğüne sahip süper para manyetik Fe₃O₄ parçacıklarının karakteristik özellikleridir. Süper para manyetik parçacıkların mıknatıslanması Langevin fonksiyonu ile tanımlanır ve bu fonksiyon deneysel M-H histeri eğrilerinin teorik eğri çizimi için kullanılır. Sonuç olarak ortalama parçacık büyüklüğü ortalama manyetik moment (13538 μ_B -65 emu/g) kullanılarak bulunur. Nanoparçacıkların ortalama çaplarının hesabı [Garlyyeva, 2010; Uzun, 2010] da bulunabilir. Buradan parçacık büyüklüğü 9.1 nm olarak bulunmuştur.

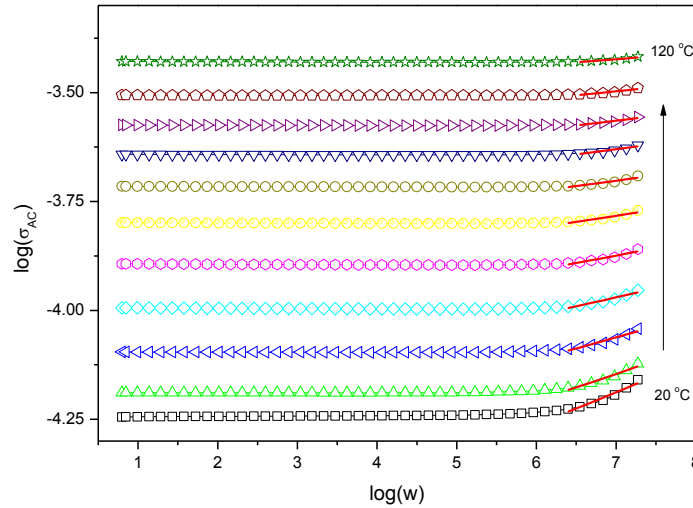


Şekil 5.45. P3TAA/Fe₃O₄ nanokompozitin oda sıcaklığındaki M-H histeri eğrileri.

Örneklere ait toplam iletkenlik iki paralel iletken disk arasında 1-3 MHz frekans aralığı ile 20-120 °C sıcaklık arasında ölçülmüştür. Ferritlerin ve iletken polimerlerin yarı iletken özelliğinden dolayı toplam iletkenlik iki terimli ifadesi ile; $\sigma_T = \sigma_{DC}(T) + \sigma(\omega)$ [Ghosh, 1990] analiz etmeye imkan sağlamaktadır. Burada ilk terim σ_{DC} DC iletken elektriksel iletkenliği ifade etmekte olup bant iletkenlik mekanizması yolu ile elektrik yük taşıyıcılarının sürüklenmesi ile ilgilidir ve Arrhenius bağıntısı ($\sigma_{DC} = \sigma_0 + e^{(-E_a / kT)}$) ile sıcaklıklığa bağımlılığı ifade edilir. İkinci terim $\sigma(\omega)$ frekansa bağımlı olup bölgesel elektrik yük taşıyıcılarından kaynaklanan dielektrik relaksasyonları ile ilgilidir ve frekansa bağımlı ampirik eşitliğine uymalıdır. Bu formül AC güç yasası;

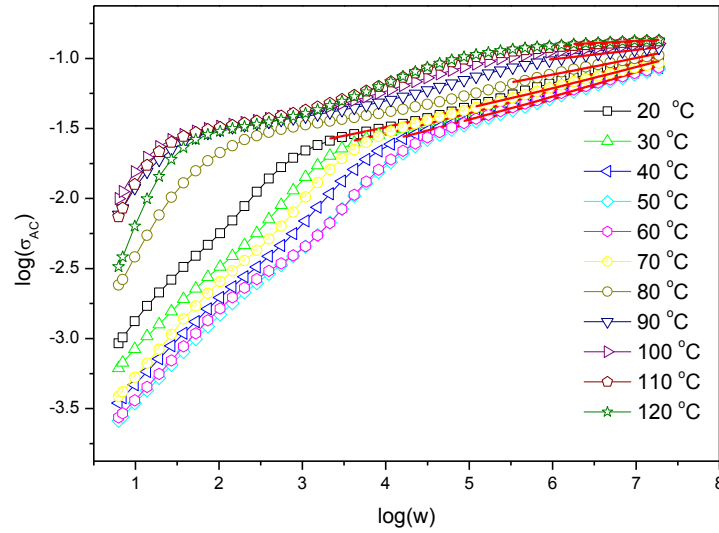
$$\sigma = B(T)w^{n(T)}$$

ile gösterilir burada $B(T)$ ve $n(T) \leq 1$ belirli sıcaklıklarda sabittir. (n)'nin sıcaklığa bağımlılığı iletkenlik mekanizmasının tipini belirlemektedir.

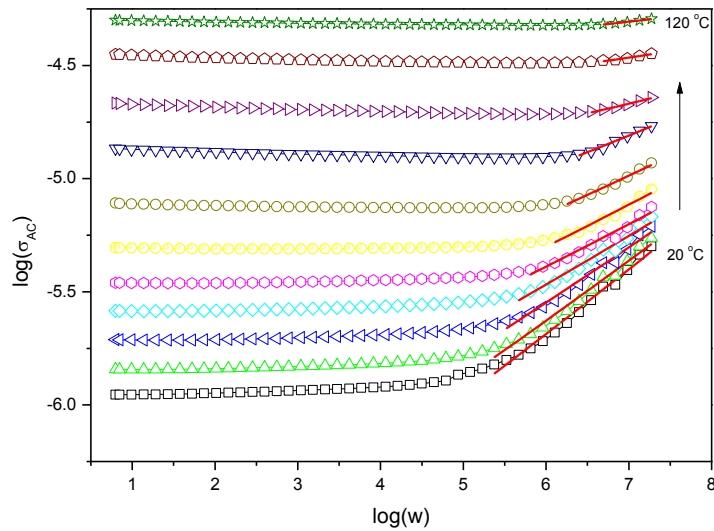


Şekil 5.46. Fe_3O_4 açısal frekansa bağımlı farklı sıcaklıklardaki AC iletkenlik eğrileri.

Fe_3O_4 , P3TAA ve P3TAA@ Fe_3O_4 nanokompozitlerine ait açısal frekansa bağımlı farklı sıcaklıklardaki AC iletkenlik eğrileri sırasıyla Şekil 5.46, 5.47. ve 5.48.'de görülmektedir. Fe_3O_4 'ün iletkenliği artan frekans ile artmakta olup bütün sıcaklıklarda ve düşük frekanslarda frekanstan bağımsızdır. Ayrıca şiddeti sıcaklığa bağlı olup AC iletkenliği $10^{-4.25}$ - $10^{-3.25}$ mertebesinde. Yüksek frekans bölgesinde $\log(\sigma_{ac})$ 'nin $\log(\omega)$ ya göre eğrisinin lineer eğri çizimleri düz çizgi olarak gösterilmektedir. P3TAA daha karmaşık frekans ve sıcaklığa bağlı iletkenliğe sahiptir ve genellikle artan frekansla artan, iletkenliğe ($10^{-3.5}$ - 10^{-1} mertebesine) sahiptir. Artan sıcaklıkla (60 °C kadar) iletkenlik azalmaktadır. Bu sıcaklığın üzerinde ise artan sıcaklık ile iletkenlik artmaktadır. Bu artış TGA analizinde bahis edilen sıcaklıkla polimerin emdiği suyun kaybı ile açıklanabilir. Nanokompozit 10^{-6} - $10^{-4.25}$ mertebesinde AC iletkenliğe sahiptir. Bu kompozit hem Fe_3O_4 hem de P3TAA'dan daha düşük iletkenliğe sahiptir. Fe_3O_4 ve P3TAA' nın arasında ki yüzey bağları ortamdaki serbest yüzey yüklerin azalmasına sebep olabilir ve buda düşük iletkenliği düşürür. İletkenlik eğrileri düşük frekanslarda frekanstan bağımsız ve yüksek frekanslarda frekansa bağımlı karakterdedir, artan sıcaklıkla artmaktadır.

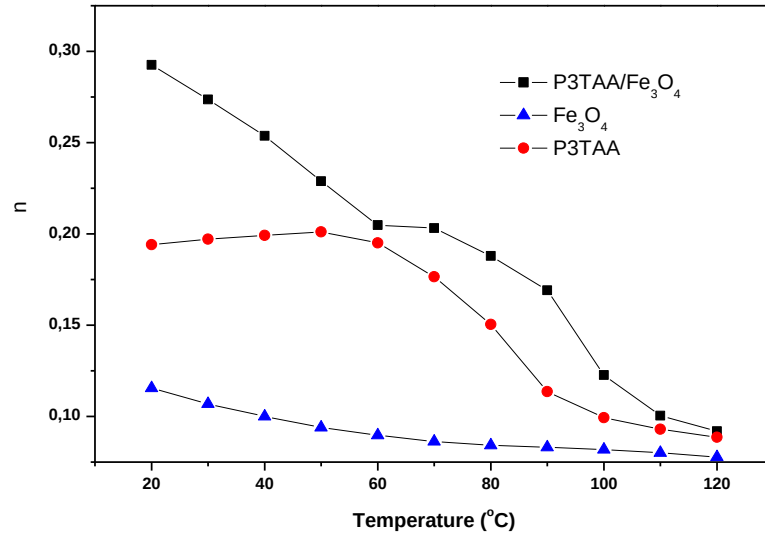


Şekil 5.47. P3TAA'a ait açısal frekansa bağımlı farklı sıcaklıklardaki AC iletkenlik eğrileri.



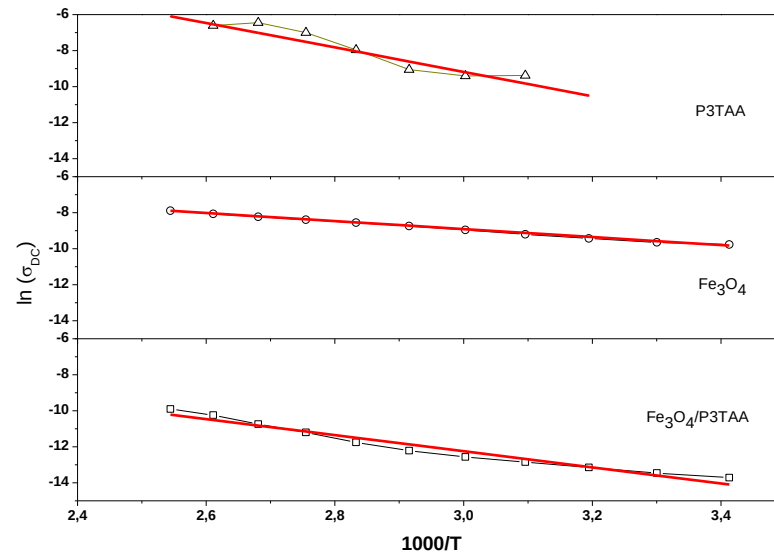
Şekil 5.48. P3TAA@Fe₃O₄ nanokompozite ait açısal frekansa bağımlı farklı sıcaklıklardaki AC iletkenlik eğrileri.

Denklem 2'ye göre yüksek frekanslarda iletkenlik eğrileri teorik olarak çizilmiş ve bu çizgiler Şekil 5.46., 5.47. ve 5.48.'de düz çizgi ile gösterilmiştir. Bu teorik çizimlerden elde edilen (n) değerleri Şekil 5.49.'da sıcaklığa bağlı olarak çizilmiştir. Bütün Fe₃O₄, P3TAA ve P3TAA@Fe₃O₄ örnekleri artan sıcaklık ile azalan (n) değerlerine sahiptir. Bu uyumlu bariyer zıplamasından (correlated barrier hopping-CBH) kaynaklanan tipik iletkenliğin özelliğidir.



Şekil 5.49. Fe₃O₄, P3TAA ve P3TAA/Fe₃O₄ nanokompozitin artan sıcaklık ile (n) değişim grafiği.

DC iletkenlikler iletkenlik eğrilerinin frekansdan bağımsız bölümlerinin (düşük frekans bölgesi) sıfır frekansa doğru ekstrapolasyondan elde edilmiştir. Şekil 5.50. sıcaklığa bağlı DC iletkenlik değişimini göstermektedir. Fe₃O₄, P3TAA ve P3TAA@Fe₃O₄ nanokompozitinin DC iletkenlik eğrileri Arrhenius yasasına göre teorik olarak lineer çizilmiştir. ΔE değerleri sırasıyla 0.193 eV, 0.584 eV 0.386 eV, bulunmuştur.



Şekil 5.50. P3TAA, Fe₃O₄ ve P3TAA/Fe₃O₄ nanokompozitin DC iletkenlik eğrileri.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında yeniden şarj edilebilir piller için katot aktif malzeme olarak kullanılmak üzere, yapısında nitroksit kararlı radikal grupları taşıyan altı farklı tiyofen monomeri sentezlendi. Monomerler farklı spektroskopik cihazlar yardımı ile karakterize edildi. Sentezlenen monomerlerden yalnızca dört tanesi (monomer 1-4) oksidatif polimerizasyon tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde polimerleştirildi. Elde edilen polimerlerin üzerlerinde taşıdıkları spin miktarları ve polimerlerin gram başına düşen spin miktarları ESR cihazı yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen polimerlerin pil testlerinde elektrolit olarak kullanılan karbonatlı çözücülerde (etilen karbonat, dietilen karbonat) çözünürlükleri test edildi. Polimerlerden iki tanesi (polimer 3 ve 4) elektrolit karışımlarında çözündüğü için pil testlerinde yalnızca polimer 1 ve 2 kullanılabildi. Elde edilen yarı iletken polimerlerin iletkenlik değerlerini arttırmak için farklı boyutlardaki grafitlerle değişik oranlarda karıştırılarak kompozitler hazırlandı. Hazırlanan kompozitlerinde polimerler gibi tersinir redoks davranışına sahip olduğu dönüşümlü voltametre (CV) yardımıyla belirlendi.

Elde edilen kompozit katotlar, LiPF_6 ve LiClO_4 tuzları içeren etilen karbonat/dietil karbonat (EC/DEC) karışımından oluşan elektrolit çözeltisi ve anot olarak Li metalinin kullanıldığı CR2016 tipi düğme pillerde nemsiz Helyum gazı ortamında kapatıldı. Hazırlanan düğme pillerde katot aktif malzeme olarak kullanılan polimer 1'den yapılan pilde sabit akımda şarj ve deşarj edildiğinde polimerin teorik olarak sahip olabileceği kapasitenin (90.43 mAh/g) % 80'ine varan bir kapasite değerine ulaşıldı. Polimer 1 ile yapılan pillerde 2.5 V ve 3.8 V arasında farklı sabit akım şarj ve deşarj hızlarında, ortalama 3,6 V potansiyelde 214.8-250 mWh/g enerji kapasitesine, % 90-95 enerji verimi ile ulaşıldı. Toplam kapasite ise 0,62-0.40 mAh olarak ölçüldü. Ayrıca kullanılan sabit akım deşarj hızı arttırıldığında özgül kapasitenin düştüğü görüldü. Katot aktif malzeme olarak kullanılan diğer polimerin (Polimer 2) ESR analizinde, polimer 2'nin teorik olarak sahip olması gereken spin yoğunluğunun % 64'üne sahip olduğu belirlendi. Bu polimerden yapılan pil, düşük sabit akımda şarj ve deşarj edildiğinde teorik kapasitesinin (108,9 mAh/g) % 77'sine varan bir kapasite değerine ve ortalama 3,58 V potansiyelde 286,8 mWh/g enerji kapasitesine ulaşılabilir. Ayrıca ortalama % 94 enerji verimi elde edildi. Polimer 2

için elde edilen bu değer teorik olarak elde edilmesi gereken değerlerle karşılaştırıldığında tutarlı sonuçlar verdiği görüldü. Sentezlenen bu konjuge bağa sahip tiyofen polimerlerinin hem iletken olması hemde radikal içermesi bakımından literatürdeki benzerlerinden daha iyi sonuçlar verdiği ve geliştirilebileceği düşünülmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen bilgilerle hafif, esnek, istenilen şekillerde kolaylıkla üretilebilen, küçük, ve daha uzun süre kullanım ömrüne sahip bu pillerin, çok kısa sürelerde şarj edilebildikleri, yüksek enerji ve güç kapasitesine sahip oldukları belirlendi. Ayrıca zehirli madde içermeyen bu pillerin, çevre dostu pillerin geliştirilmesine katkıda bulunacağı ve bunların kullanılabilmesi ile insan hayatını kolaylaştıran yeni cihazların geliştirilmesinin mümkün hale gelecek olması, elde edilecek kazançlar arasında bulunmaktadır.

Nanokompozit deneyleri için P3TAA/Fe₃O₄ nanoparçacıklı nanokompozit başarılı bir şekilde sentezlendi ve kompozisyon, manyetizma, mikroyapı ve AC-DC iletkenlik performansı gibi çeşitli fizikokimyasal özellikleri ayrıntılı olarak karakterize edildi. Elde edilen kompozitte P3TAA'nın karboksilat grubu üzerinden iki dişli oksijen köprüleri ile Fe₃O₄ ün yüzeyine kovalent bağlarla bağlandığı belirlendi. Yapılan M-H histeri ölçümleri P3TAA ile kaplanmış magnetit parçacıklarının süperparamanyetik özellik sergilediğini ortaya koydu. P3TAA ile kaplanmış magnetit parçacıklarının ortalama boyutları XRD, TEM ve VSM ölçümleri ile belirlenerek birbirleri ile karşılaştırıldı ve üç ölçüm içinde tutarlı sonuçlar elde edildi. Başarılı bir şekilde küçük nonometre boyutlarında sentezlenen bu iletken ve manyetik özelliklere sahip kompozit materyalinin birçok uygulamada (sensorler, manyetik veri depolama, elektro-manyetik rezonans dalga emiliminde, fotonik kristallerde, mikroelektronik araçlarda) kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- 1 D.McInnes, M.A. Druy, P.J. Nigrey, D.P.Nairs, A.G. MacDiarmid, and A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 317 (1981).
- 2 Y. Miura in: P.M. Lahti (Ed.), Magnetic Properties Organic Materials, Marcel Dekker, p. 267 (1999) ;
- 3 H. Nishide, T. Kaneko, in: P.M. Lahti (Ed.), Magnetic Properties Organic Materials, Marcel Dekker, p. 285 (1999)
- 4 NEC Press, Yayın (7. 5. 2005), <http://www.nec.co.jp/press/en /0508/0502.html>
- 5 H. Nishide, T. Suga, Electrochem. Soc. Interface 14, 32 (2005).
- 6 H. Nishide, K. Oyaizu, Science, 319, 737 (2008).
- 7 R. Berridge et al, J. Phys. Chem. B110, 3140 (2006); H. -K. Song et al., Adv. Mater. 18, 1764 (2006).
- 8 S. A. Miller et al., J. Am. Chem. Soc. 126, 6226 (2004).
- 9 H. Nishide, T. Suga, The Electrochemical Society Interface Winter 2005, pp 32-36.
- 10 T. Suga, H. Konishi, and H. Nishide, Chem. Commun. 17, 1730 (2007).
- 11 Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. Ve Heeger A. J., Journal of Chem. Soc.- Chem. Com., (16): 578-580 (1977).
- 12 Star A., Lu Y., Bradley K. ve Gruner G., Nanotube optoelectronic memory devices. Nano Lett. 4: 1587-1591(2004).
- 13 Scott C.J.,. Conducting Polymers: From Novel Science to New Technology. Science, 278: 2071-2072 (1997).
- 14 Miller J. S., Conducting Polymers - Materials of Commerce., Adv. Mater., 5:587-589 (2004).
- 15 Irvin J. A. ve Reynolds J. R., Low-oxidation-potential conducting polymers: alternating substituted para-phenylene and 3,4 ethylenedioxythiophene repeat units. Polymer, 39: 2339-2347 (1998).
- 16 Blasse G. ve Grabmaier B.C., Luminescent Materials, Springer-Verlag, 580p. (1994).
- 17 Kanatzidis M. G., Conductive Polymers. Chem. Eng. News, 68: 36-37 (1990).

- 18 MacDiarmid A.G. ve Heeger A.J., Organic Metals And Semiconductors - The Chemistry of Polyacetylene, (CH)_x, and Its Derivatives. Synthetic Metals, 1:101-118 (1979).
- 19 Child A.D. ve Reynolds J.R., Separation of Neutral-to-Polaron and Polaron-to-Bipolaron Redox Events in Alkoxy Substituted Di-2- Thienylphenylene Polymers. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 24: (1991,1779).
- 20 Nalwa H.S., Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Wiley, New York, 815 p. (1997).
- 21 Meyer, V., Chem. Ber., 16,1465 (1883).
- 22 Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gardini, G.P., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 635 (1979).
- 23 M. Sugimoto, S. Tanaka, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1, 873, (1986).
- 24 A. O. Patil, A. J. Heeger and F. Wudl, Chem. Rev., 88, 183 (1988).
- 25 Roncali, Chem. Rev., 92, 711, (1992).
- 26 P. Kovacic and M. B. Jones, Chem. Rev., 87, 357, (1987).
- 27 R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer and L. W. Shacklette, Chem. Rev., 82 209 (1982).
- 28 J. L. Bredas and G. B. Street, Acc. Chem. Res., 18, 309, (1985).
- 29 D. J. Sandman, Trends Polym. Sci., 2, 44, (1994).
- 30 D. Clery, Science, 263, 1700, (1994).
- 31 Cheng, Y. J., Yang, S.H, Hsu, C.S. Chemical Reviews (2009), ASAP
- 32 R. D. McCullough, Adv. Mater., 10, 93, (1998).
- 33 Kawai, T., Kuwabara, T., Wang, S. and Yoshino, K., Jpn. J. Appl. Phys., 29, 602 (1990).
- 34 Bobacka, J., Ivaska, A. and Grzeszczuk, M., Synth. Met., 44, 9, (1991).
- 35 Kim, S. R., Choi, S. A., Kim, J. D., Kim, K. J., Lee, C. and Rhee, S. B., Synth. Met., 71,2027, (1995).
- 36 Chan, H. S. O., Ng, S. C. and Seow, S. H., Synth. Met., 66, 177 (1994).
- 37 Chan, H. S. O., Toh, C. S. and Gan, L. M., J. Mater. Chem., 5, 631 (1995).
- 38 Sato, M., Tanaka, S. and Kaeriyama, K., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 873, (1986).
- 39 Lemaire, M., Roncali, J., Garnier, F., Garreau, R. and Hannecart, E., French Patent No.86.04744, (4 April, 1986).

- 40 Osterholm, J. E., Laakso, J., Nyholm, P., Isotalo, H., Stubb, H., Inganas, O. and Salaneck, W. R., *Synth. Met.*, 28, C435,(1989).
- 41 Yoshino, K., Nakajima, S., Onoda, M. and Sugimoto, R., *Synth. Met.*, 28, C349, (1989).
- 42 Inoue, N. B., Velazquez, B. F. and Inoue, M., *Synth. Met.* 24, 223, (1988).
- 43 Toshima, N. and Hara, S., *Prog. Polym. Sci.*, 20, 155, (1995).
- 44 Jen, K. Y., Miller, G. G. and Elsenbaumer, R. L., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 17, 1346-1347,(1986).
- 45 Elsenbaumer, R. L., Jen, K.-Y. and Oboodi, R., *Synth. Met.* 15, 169, (1986).
- 46 Yamamoto, T., Morita, A., Miyazaki, Y., Maruyama, T., Wakayama, H., Zhou, Z.-H., Nakamura, Y., Kanbara, T., Sasaki, S. and Kubota, K., *Macromolecules*, 25, 1214, (1992).
- 47 T. Yamamoto, K. Sanechika and A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, Ed., 18, 9, (1980).
- 48 J. W. P. Lin and L. P. Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 2869, (1980).
- 49 Yamamoto, T., Osakada, T., Wakabayashi, T., Yamamoto, A. *Makromolekulare Chemie Rapid Communications* 6, 671,(1985).
- 50 Hotz, C. Z., Kovacic, P., Khoury, A. *Journal of Polymer Science–Polymer Chemistry Edition* 21, 2617, (1983).
- 51 Colon, I., Kwiatkowski, G.T. *Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry Edition* 28, 367, (1990).
- 52 Yamamoto, T., Maruyama, T., Zhou, Z.H., Miyazaki, Y., Kanbara, T., Sanechika, K. *Synthetic Metals* 41, 345, (1991).
- 53 Kobayashi, M., Chen, J., Chung, T.C., Moraes, F., Heeger, A.J., Wudl, F. *Synthetic Metals* (1984).
- 54 Elsenbaumer, R. L. J., K.Y.; Miller, G. G.; Eckhardt, H.; Shacklette, L. W.; Jow, R. In *Electronic Properties of Conjugated Polymers*; Kuzmany, H. M., M.; Roth, S., Ed.; Springer: Berlin, (1987).
- 55 Jen, K. Y., Miller, G.G., Elsenbaumer, R.L. *Journal of the Chemical Society Chemical Communication* 17, 1346-1347, (1985).
- 56 Osaka, I., McCullough, R.D. *Accounts of Chemical Research* 41, 1202-1214,(2008).
- 57 M. Sato and H. Morii, *Macromolecules*, 24, 1196, (1991).

- 58 R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai and R. D. McCullough, *Macromolecules*, 34, 4324, (2001).
- 59 R. D. McCullough, United States Patent 6 166 172 (2000).
- 60 R. D. McCullough and R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 70, (1992).
- 61 R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman and D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 58, 904, (1993).
- 62 Chen, T. A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10,087, (1992).
- 63 Chen, T. A., Wu, X., Rieke, R.D. *Journal of the American Chemical Society* 117, 223 (1995)
- 64 Rieke, R. D. *Accounts of Chemical Research* 10, 301-306, (1977).
- 65 Stille, J. *Angewandte Chemie, International Edition English* 25, 508-524, (1986).
- 66 Iraqi, A., Barker, G. *Journal of Materials Chemistry* 8, 25-29,(1998).
- 67 Guillerez, S., Bidan, G. *Synthetic Metals* 93, 123-126, (1998).
- 68 Suzuki, A. *Journal of Organometallic Chemistry* 576, 147-168, (1999).
- 69 Sevignon, M.; Papillon, J.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Tetrahedron Lett.* 40, 5873, (1999).
- 70 Loewe, R. S., Khersonsky, S.M., McCullough, R.D. *Advanced Materials* 11, 250-253, (1999).
- 71 Loewe, R. S., Ewbank, P.C., Liu, J., Zhai, L., McCullough, R.D. *Macromolecules* 34, 4324, (2001).
- 72 Novak, P.; Muller, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O. *Chem. Rev.*, 97, 207, (1997).
- 73 Baumgarten, M.; Mullen, K. *Topics in Curr. Chem.* 169, 1, Springer-Verlag, Berlin, (1994).
- 74 Scrosati, B. Ed. "Applications of Electroactive Polymers", Chapman & Hall, London, (1993).
- 75 Semmelhack, M. F.; Schmid, C. R.; Cortés, D. A.; Chou, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 3374, (1984).
- 76 Y. Yonekuta, T. Kurata, H. Nishide *Journal of photopolymer science and technology* vol. 18, 1, 39-40, 2005.
- 77 Kaufman, F. B.; Schroeder, A. H.; Engler, A. H.; Kramer, E. M.; Chambers, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* 102, 483 (1990).

- 78 Iwakura, C.; Kawai, T.; Nojima, M.; Yoneyama, H. *J. Electrochem. Soc.* 134, 791, (1987).
- 79 Shirota, Y.; Kakuta, T.; Mikawa, H. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 5, 337, (1984).
- 80 Shirota, Y.; Noma, N.; Kanega, H. Mikawa, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 470, (1984).
- 81 Kakuta, T.; Shirota, Y.; Mikawa, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 553, (1985).
- 82 Compton, R. G.; Day, M. J.; Ledwith, A.; Abu-Abdoun, I. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 328, (1986).
- 83 Compton, R. G.; Laing, M. E.; Ledwith, A.; Abu-Abdoun, I. I. *J. Applied Electrochem.* 18, 431, (1988).
- 84 Volodarsky, L. B.; and Reznikov, V. A., *Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides*, CRC Press, Boca Raton, FL (1993).
- 85 Iwamoto, T.; Masuda, H.; Ishida, S.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 9300-9301, (2003).
- 86 Semmelhack, M. F.; Schmid, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 4492, (1983).
- 87 Miyazawa, T.; Endo, T.; Shiihashi, S.; Okawara, M.; *J. Org. Chem.* 50, 1332, (1985).
- 88 Osa, T.; Akiba, U.; Segawa, I.; Bobbitt, J. M. *Chem. Lett.* 1423, (1988).
- 89 Merz, A.; Reitmeier, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1054, (1990).
- 90 Merz, A.; Bachmann, H. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 901, (1995).
- 91 MacCorquodale, F.; Crayton, J. A.; Walton, J. C.; Worsfold, D. J. *Tetrahedron Lett.* 31, 771, (1990).
- 92 Dijkman, A., Marino-González, A., Payeras, A. M. I., Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 6826-6833, (2001).
- 93 Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; ten Brink, G.-J.; Dijkman, A. *Acc. Chem. Res.* 35, 774, (2002).
- 94 Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E. *Adv. Synth. Catal.* 346, 1051, (2004).
- 95 Almeida, M.F., Xara, S.M., Delgado, J., Carlos, A.C., *Characterization of spent AA household alkaline batteries. Waste Management*, 26, 466-476, (2006).
- 96 Nishi, Y., *Journal of Power Sources*, 100, 101-106, (2001).
- 97 Ra, D.I., Han, K.S., *Journal of Power Sources*, 163, 284-288 (2006).
- 98 Ritchie, A., Howard, W., *Journal of Power Sources*, 162, 809-812 (2006).

- 99 Y. Yonekuta, K. Oyaizu, and H. Nishide, *Chem. Lett.*, 36, 866–867 (2007).
- 100 Takeo Suga and Hiroyuki Nishide, *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds Chapter 14*. ISBN: 978-0-470-77083-2.
- 101 M. Winter, and R. J. Brodd, *Chem. Rev.* 104, 4245–4269 (2004).
- 102 M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* 104, 4271–4301, (2004).
- 103 K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, *Chemical Physics Letters* 359 351–354, (2002).
- 104 K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, J. Iriyama, M. Suguro, E.J.Cairns, *Journal of Power Sources*, 163, 1110-1113, (2007).
- 105 H. Nishide, T.Suga, H. Konishi, *Chem. Commun.* 1730-1732 (2007).
- 106 Katsumata, T.; Satoh, M.; Wada, J.; Masuda, *Macromolecules*, 40, 3136-3144, (2007) .
- 107 Katsumata, T.; Qu, J.; Shiotsuki, M.; Satoh, M.; Wada, J.; Igarashi, J.; Mizoguchi, K.; and Masuda, T., *Macromolecules*, 41, 1175-1183, (2008).
- 108 B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, 17, 522-524.
- 109 Opsteen, J. A.; Van Hest, J. C. M., *Chem. Commun.*, (2005) 57–59.
- 110 Buzas, A. , Egnell, C. and Freon, P. (1962) *C. R. Acad. Sci.* , 255, 945 – 947.
- 111 Lanzi, M. , Paganin, L., Costa-Bizzarri, P., Della-Casa, C., Fraleoni, A., *Macromol. Rapid Commun.* 2002, 23, 630–633.
- 112 Kim, B., Chen, L., Gong, j., Oseda, y., *macromolecules* 1999, 32, 3964-3969.
- 113 Robert S. Loewe, Paul C. Ewbank, Jinsong Liu, Lei Zhai, and Richard D. McCullough *Macromolecules* 2001, 34, 4324 4333.
- 114 Qu, J.; Katsumata, T.; Satoh, M.; Wada, J.; Masuda, *Macromolecules* 2007, 40, 3136-3144.
- 115 Tanyeli C. and Gumus A. *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 1639–1642.
- 116 Qu, J.; Katsumata, T.; Satoh, M.; Wada, J.; Masuda, T., *Polymer* 50 (2009) 391–396.
- 117 Itaru Osaka and Richard D. McCullough, *Accounts of Chemical Research* Vol. 41, No. 9- 2008 1202-1214.
- 118 J. Kirwan, P.D. Fawell, W. Bronswijk *In Situ FTIR-ATR Examination of Poly(acrylic acid) Adsorbed onto Hematite at Low pH*. *Langmuir* 19 (2003) 5802-5807.

- 119 Z. Durmus, H. Kavas, M.S. Toprak, A. Baykal, T.G. Altınçekiç, A. Aslan, A. Bozkurt, S. Coşgun. *J Alloys Compd.* 484 (2009) 371-376.
- 120 T. Wejrzanowski, R. Pielaszek, A. Opalińska, H. Matysiak, W. Lojkowski, K.J. Kurzydłowski, Quantitative methods for nanopowders characterization. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 204.
- 121 R. Pielaszek *Appl. Crystallography Proceedings of the XIX Conference*, Krakow, Poland, 43, 2003.
- 122 N. Ahmad, A.G. MacDiarmid Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers. *Synth. Met*, 78 (1996) 103.
- 123 Mürbe J, Rechtenbach A, Töpfer T (2008) Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Mat. Chem. Phys.* 110: 426.
- 124 Kodama RH, Berkowitz AE, McNiff EJ, Foner Jr, Foner S (1996). *Phys. Rev. Lett.* 77: (2) 394.
- 125 Garlyyeva B, Durmus Z, Kemikli N, Sozeri H, Baykal A, Ozturk R, (2010) Synthesis and magnetic properties of porphine-based photosynthesizer with magnetic nano-carriers, submitted to *Journal of Nanoparticle Research*.
- 126 Uzun K, Çevik E, Şenel M, Sözeri H, Baykal A, Abasıyanık MF, Toprak MS (2010) *Journal of Nanoparticle Research*, DOI: 10.1007/s11051-010-9902-9.
- 127 Ghosh A (1990) Ac conduction in iron bismuthate glassy semiconductors. *Physical review B*, V42, N 2, 1388.
- 128 T. Özkaya, M.S. Toprak, A. Baykal, H. Kavas, Y. Köseoğlu, B. Aktaş, *J Alloys Compd.* 472 (2009) 18-23.
- 129 H. Kavas, Z. Durmus, A. Baykal, A. Aslan, A. Bozkurt, M.S. Toprak, *J. Noncrystalline Solids* 356 (2010) 484-489.
- 130 B. Unal, Z. Durmus, H. Kavas, A. Baykal, M.S. Toprak, *Materials Chemistry and Physics* 123 (2010) 184-190.
- 131 Y.T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 4350-4358.
- 132 S.J. Ahn, D.H. Son, K. Kim, *J. Mol Struct* 324 (1994) 223-231.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Sakarya’da doğan Muhammet AYDIN, ilk ve ortaöğrenimi Namık Kemal İlköğretim Okulu’nda, lise öğrenimini Adapazarı Atatürk Lisesi’nde tamamladı. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü’nde üniversite eğitime başladı. 2008 yılında bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Aynı yıl içerisinde, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitime başladı. Yüksek lisans öğrenimi boyunca polimer ve organik kimya alanlarında ihtisasını yaptı.

EKLER

Ek 1

Bu tez çalışması süresinde 3.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi’inde “Tiyofen Grubu İçeren Tempo Kararlı Radikal Bileşimin Sentezi ve Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP) Yönteminde Başlatıcı Olarak Kullanılması” isimli poster sunumu yapılmıştır.



TIYOFEN GRUBU İÇEREN TEMPO KARARLI RADİKAL BİLEŞİĞİN SENTEZİ VE KARARLI SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU (SFRP) YÖNTEMİNDE KULLANILMASI

Muhammet AYDIN^{1,2}, Büşra ŞENGİZ¹, Mesut GÖRÜR¹, Yusuf ÖZDEMİR¹,
Faruk YILMAZ¹, Burak ESAT², Yusuf YERLİ³

¹Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 41400 Gebze/Kocaeli

²Fatih Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Büyükçekmece 34500 İstanbul

³Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Çayirova, 41400 Gebze/Kocaeli

maydin@gyte.edu.tr



ÖZET

Bu çalışmada, NMP başlatıcısı olarak kullanılan 4-Hidroksi Tempo kararlı radikal bileşiminden yararlanılarak tiyofen grubu içeren yeni bir bileşik, sentezlendi (TTM). TTM bileşiği, stiren (S) ve klorometil stiren (KMS) monomerlerinin SFRP yöntemi ile kopolimerizasyonunda kullanıldı. Sentezlenen bileşik ve polimerler ¹H NMR, ESR, FT-IR ve GPC yöntemleri ile karakterize edildi.

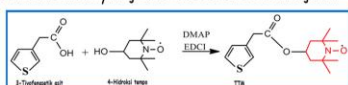
GİRİŞ

Nitroksi kararlı radikalleri, kararlı serbest radikal polimerizasyonunda (SFRP) en çok kullanılan radikallerin başında gelir ve bu yüzden polimerizasyon NMP (Nitroxyl mediated polymerization) olarak adlandırılır. NMP polimerizasyonunda Tempo kararlı radikali büyüyen zincirin sonunda ısısal olarak kopabilen kararlı bir uç gruptur ve polimerizasyonun kontrollü bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Stiren ve türevlerinin NMP tekniği kullanılarak heterojenlik indisi (HI) değeri düşük polimerler sentezlenir.

DENEYSEL

TTM bileşiğinin sentezi

TTM bileşiği Steglich¹ esterifikasyon metodu ile kuru THF içinde oda sıcaklığında sentezlendi. Reaksiyonda % 65 verimle kırmızımsı renkli katı elde edilmiştir. MS (ESI⁺): m/z = 297.206 [M+1], (MW_{TEORİK}: 296.41). TTM bileşiğine ait ESR ve FT-IR spektrumları sırasıyla şekil 4 ve 5 de verilmiştir.

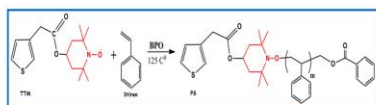


Şekil 1: TTM bileşiğinin reaksiyon şeması.

Polimerizasyonlarda TTM ve Benzoil peroksit (BPO) miktarları sabit tutularak 4 farklı kompozisyonda stiren homopolimerleri ve stiren-klorometil stiren kopolimerleri sentezlendi.

Polistiren (PS) sentezi

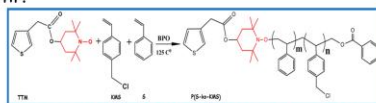
Polimerizasyonda² TTM bileşiği, BPO başlatıcısı ve stiren çözücüsüz ortamda 2.5 saat 95 °C de, 16 saat 125 °C de karıştırıldı ve polimer metanolde çöktürüldü. Sarımsı renkte polimerler elde edildi. (PS)-1 homopolimerin ¹H-NMR spektrumu şekil 6 da verilmiştir.



Şekil 2: PS homopolimerin reaksiyon şeması.

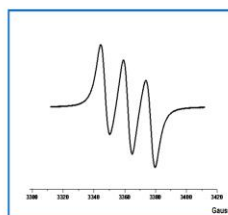
Stiren-klorometil stiren kopolimer sentezi (P(S-ko-KMS))

Polimerizasyonda³ TTM bileşiği, BPO, S ve KMS 125 °C de çözücüsüz ortamda 20 saat karıştırıldı ve metanolde çöktürüldü. Beyazımsı renkte polimerler elde edildi. P(S-ko-KMS)-1 kopolimerin ¹H-NMR spektrumu şekil 7 de verilmiştir.

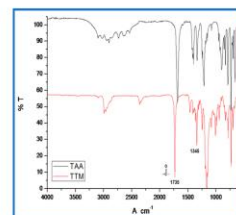


Şekil 3: P(S-ko-KMS) kopolimerin reaksiyon şeması.

Tablo 1 ve 2 de artan stiren miktarına göre oluşan polimerlerin Mn (sayıca ortalama molekül ağırlığı) ve HI değerleri verilmiştir.

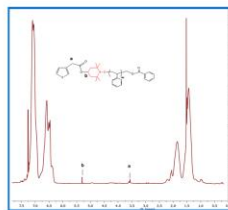


Şekil 4 : TTM bileşiğinin Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumu.

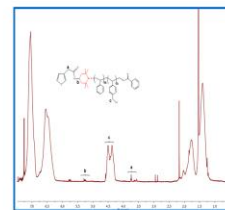


Şekil 5: 3-Tiyofenasetik asit ve TTM bileşiğinin FT-IR spektrumları.

TTM bileşiğinin ESR analizi CHCl₃ içinde çözülerek yapılmıştır. ESR spektrumunda 3 pik görülmesi tempo radikalının varlığının göstergesidir. TTM bileşiğinin FT-IR spektrumunda CO pikinin 1730⁺ a kayması -OH pikinin yok olması ve 1345 deki nitroksi piki esterleşmeyi göstermektedir.



Şekil 6: (PS)-1 homopolimerin ¹H-NMR spektrumu.



Şekil 7: P(S-ko-KMS)-1 kopolimerin ¹H-NMR spektrumu.

(PS)-1 Homopolimerinin CDCl₃ içindeki spektrumunda a-3.56 ppm tiyofen halkasının, b-5.29 ppm temponun varlığının kanıtıdır. P(S-ko-KMS)-1 kopolimerinin CDCl₃ içindeki spektrumunda a-3.74 ppm tiyofen, b-5.26 ppm tempo ve c-4.5 ppm KMS' nin varlığını gösterir.

Polimer	Monomer/Başlatıcı	Mn, GPC (g/mol)	PDI Mw/Mn
1 (PS)-1	200:1	8970	1.51
2 (PS)-2	300:1	18100	1.65
3 (PS)-3	375:1	23600	1.62
4 (PS)-4	500:1	27200	1.6

Polimerizasyonda, BPO (1.6x10⁻³ mol) ve TTM (3.2x10⁻⁴ mol) miktarları sabit tutularak stiren monomerinin miktarı değişmiştir.

Tablo:1

Polimer	Monomer/Başlatıcı	Mn, GPC (g/mol)	PDI Mw/Mn
P(S-ko-KMS)-1	200:1	12700	1.46
P(S-ko-KMS)-2	200:1	15700	1.61
P(S-ko-KMS)-3	175:1	21000	1.78
P(S-ko-KMS)-4	500:1	24000	1.75

Polimerizasyonda, BPO (1.6x10⁻³ mol), TTM (3.2x10⁻⁴ mol) ve KMS (1.6x10⁻⁴ mol) miktarları sabit tutularak stiren monomerinin miktarı değişmiştir.

Tablo:2

Homopolimerler ve kopolimerlerin artan monomer miktarı ile orantılı olarak sayıca ortalama molekül ağırlık (Mn) değerleri artmaktadır. Polimerlerin HI değerleri (1.4-1.7) arasında değişmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 17, 522-524 (1978)
- [2] Craig J. Hawker, Anton W. Bosman, and Eva Harth, *Chem. Rev.*, 101, 3661-3688 (2001)
- [3] J. Lokaj, L. Pola'kova', P. Holler, L. Starovoytova, P. S. te'pa'nek, O. Diat, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 1616-1622 (2007)

Ek 2

Tez çalışması kapsamında “POLYHEDRON” dergisine gönderilen “Synthesis and Characterization of Poly (3-thiophene acetic acid)/ Fe₃O₄ nanocomposite” isimli yayının özet metni. (doi:10.1016/j.poly.2011.01.009)

Synthesis and Characterization of Poly (3-thiophene acetic acid)/ Fe₃O₄ nanocomposite

M. Aydın¹, Z. Durmus², H.Kavas³, B.Esat^{2*}, H.Sözeri⁴, A. Baykal², F. Yılmaz¹,
M.S. Toprak⁵

¹Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology,
41400, Gebze-Kocaeli, Turkey

²Department of Chemistry, ³Department of Physics, Fatih University,
B.Çekmece, 34500 Istanbul, Turkey

⁴TUBITAK-UME, National Metrology Institute, PO Box 54,
41470, Gebze-Kocaeli, Turkey

⁵Functional Materials Division, Royal Institute of Technology – KTH,
SE16440 Stockholm, Sweden

Abstract

Poly (3-thiophene acetic acid)/Fe₃O₄ nanocomposite is synthesized by the precipitation of Fe₃O₄ in the presence of poly (3-thiophene acetic acid) (P3TAA). Structural, surface, morphological, thermal properties and conductivity characterization/evaluation of the nanocomposite were performed by XRD, FT-IR, TEM, TGA, and conductivity measurements respectively. The capping of P3TAA around Fe₃O₄ nanoparticles was confirmed by FTIR spectroscopy, the interaction being via bridging oxygens of the carboxylate and the nanoparticle surface through bidentate binding. The crystallite and particle size were obtained as 9±2 nm and 11±1 nm from XRD line profile fitting and TEM image analysis respectively, which reveal nearly single crystalline nature of Fe₃O₄ nanoparticles. Magnetization measurements reveal that P3TAA coated magnetite particles do not saturate at higher fields. There is no coercivity and remanence revealing superparamagnetic character. Magnetic particle size calculated from the theoretical fitting as 9.1 nm which coincides the values determined from TEM micrographs and XRD line profile

fitting. The comparison to the TEM particle size reveals slightly modified magnetically dead nanoparticle surface.

Keywords: Nanocomposite, Magnetite, Ionic conductivity, Magnetization, Polythiophene.

