

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANO-NiO KOMPOZİT POLİMER FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE İYONİK
İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DAMLA SÖNMEZ

HAZİRAN

2016

Kimya Anabilim Dalında Damla SÖNMEZ tarafından hazırlanan NANO-NiO KOMPOZİT POLİMER FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE İYONİK İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Adnan BULUT (Başkan) :

Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA (Danışman) :

Yrd. Doç. Dr. Hamdi ÖZKAN:

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

NANO-NiO KOMPOZİT POLİMER FİLMLEİNİN HAZIRLANMASI VE İYONİK İLETKENLİK ÖZELLİKLEİNİN İNCELENMESİ

SÖNMEZ, Damla

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof.Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Haziran, 2016, 93 sayfa

Kompozit polimer filmlerin morfolojik ve iyonik iletkenlik özelliklerini geliştirmek için en iyi yollardan biri polimere Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , NiO gibi anorganik dolgu maddelerinin eklenmesidir. Anorganik dolgu maddelerinin polimere eklenmesi, katı polimer elektrolitlerin iletkenliğini artırır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında, $NiCl_2$ ve $NaHCO_3$ anorganik başlangıç malzemeleri kullanılarak iki aşamalı kimyasal yöntem ile nano yapılı NiO malzemeleri sentezlendi. Kalsinasyon sıcaklığının elde edilen son nanopartiküllerin özelliklerine etkisini incelemek için, nanopartiküllerin sentezi $400\text{ }^\circ\text{C}$ ve $600\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında gerçekleştirildi. Nanopartiküllerin kristal doğası, mikroyapısı, morfolojisi ve spesifik yüzey alanını karakterize etmek için XRD, FTIR, Raman, SEM, TEM ve N_2 absorpsiyon-desorpsiyon izotermleri kullanıldı. Optik özellikleri UV-GB kullanılarak analiz edildi. XRD analizleri hazırlanan nanopartiküllerin kübik NiO'lerden oluştuğunu gösterdi.

Tez çalışmasının ikinci aşaması, ev sahibi polimer olarak kullanılabilen ROMP polimerlerin sentezi ile ilgilidir. Ekzo-N-fenil-7-oksano-bornen-5,6-dikarboksimid (ekzo-PhONDI) ve yeni ekzo-N-benzil-7-oksano-bornen-5,6-dikarboksimid (ekzo-PhCH₂ONDI) monomerleri Diels-Alder reaksiyonları ile sentezlendi. Polino-bornen türevleri 1. nesil rutenyum alkiliden başlatıcısı, $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$, kullanılarak halka açılımı metatez polimerizasyon yöntemi ile elde edildi. Polino-bornen türevlerinin yapısal özellikleri NMR, FTIR, DSC, TGA ve GPC ile analiz edildi.

Ekzo-PPhONDI ve ekzo-PPhCH₂ONDI polimerlerinin Tg değerleri sırasıyla 211.56 °C ve 168.34 °C olarak gözlemlendi.

Tezin son bölümünde PPhONDI-LiClO₄-NiO ve PPhCH₂ONDI-LiClO₄-NiO sistemlerine dayalı nanokompozit katı polimer filmleri hazırlandı ve farklı miktarlarda nano-NiO dolgu maddesinin film özellikleri üzerine etkisi incelendi. Kompozit polimer filmler çözelti döküm tekniği ile hazırlandı. NiO nanopartikül miktarı ağırlıkça %1 ile 15 arasında değiştirildi. PPhONDI polimerine dayalı katı nanokompozit polimer filmlerde en yüksek iletkenlik ağırlıkça %8 oranında NiO dolgu maddesi ve %10 LiClO₄ doplama malzemesi bileşimi ile elde edildi. Hazırlanan filmler XRD, FTIR, DSC ve TGA ile karakterize edildi. Kompozit polimer elektrolit filmlerin morfolojisi SEM ile incelendi. SEM sonuçları dolgu maddesinin polimer matriks içinde homojen olarak dağıldığını gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, ROMP, Polimer Elektrolit, İyonik İletkenlik, NiO Nanopartikül

ABSTRACT

PREPARATION AND INVESTIGATION OF IONIC CONDUCTIVITY PROPERTIES OF NANO-NiO COMPOSITE POLYMER FILMS

SÖNMEZ, Damla

Kirikkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M.Sc. Thesis

Supervisor: Prof.Dr. Sevil ÇETİNKAYA

June, 2016, 93 pages

One of the most promising ways to improve the morphological and ionic conductivity properties of composite polymer films is addition of inorganic fillers such as, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, NiO. The addition of inorganic fillers into polymers improves the conductivity of solid polymer electrolytes.

In the first part of the thesis, nanostructured NiO materials were synthesized by the two steps chemical method using NiCl₂ and NaHCO₃ as inorganic precursors. The synthesis of nanoparticles was carried out at 400 °C and 600 °C to examine the effect of the calcination temperature on the quality of the obtained final nanoparticles. XRD, FTIR, Raman, SEM, TEM and N₂ adsorption-desorption isotherms were used to characterize the crystalline nature, microstructure, morphology and specific surface area of the nanoparticles. The optical properties were analyzed using UV-Vis. The XRD analysis shows that the prepared nanoparticles has composed of cubic NiO.

The second part of the thesis is concerned with the synthesis of ROMP polymers for using as the host polymer. Exo-N-phenyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide (exo-PhONDI) and new exo-N-benzyl-7-oxanorbornene-5,6-dicarboximide (exo-PhCH₂ONDI) monomers were synthesized by the Diels–Alder reactions. Polynorbornene derivatives were obtained via ring opening metathesis polymerization using first-generation ruthenium alkylidene initiator, [(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh]. The structural properties of the polynorbornene derivatives

were analyzed by NMR, FTIR, DSC, TGA and GPC. Tgs for polymer exo-PPhONDI and exo-PPhCH₂ONDI were observed at 211.56 °C and 168.34 °C, respectively.

In the final part of the thesis, nanocomposite solid polymer films based on PPhONDI-LiClO₄-NiO and PPhCH₂ONDI-LiClO₄-NiO systems have been prepared and the effect of inorganic nano-NiO filler with different amounts on the film properties has been examined. Composite polymer films were prepared via the solution-casting technique. The amount of nanoparticle was varied from 1 to 15 wt.% of NiO. The solid nanocomposite polymer films based on PPhONDI polymer with highest conductivity was achieved for the composition with 8 wt.% of nano-NiO filler and 10 wt.% of LiClO₄ dopant. The prepared films were characterized using XRD, FTIR, DSC and TGA. Morphology of the composite polymer electrolyte films was examined by SEM. The SEM results showed that the filler was homogeneously distributed in the polymer matrix.

Keywords: Nanocomposite, ROMP, Polymer Electrolyte, Ionic Conductivity, NiO Nanoparticle

Oğlum ınar'a



TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımı esirgemeyen, Yüksek lisans öğrenimi boyunca başından sonuna kadar emeği geçen ve beni hep destekleyen saygı değer hocam ve danışmanım, Sayın Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA'ya tüm katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ve bana güç veren, daima her türlü desteğini hissettiğim, canım eşim İsmail SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, 2013/27 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Projenin yürütülmesi sırasında birlikte çalıştığım Taner ÖZKER'e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER	xi
ŞEKİLLER	xii
KISALTMALAR	xv
1.GİRİŞ	1
1.1. Olefin Metatez Tepkimeleri.....	1
1.2. Metatez Tepkimelerinin Uygulamaları.....	2
1.2.1. Çapraz Metatez (CM).....	2
1.2.2. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET).....	3
1.2.3. Halka Kapanma Metatezi (RCM).....	4
1.2.4. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP).....	5
1.3. Rutenyum Bazlı Katalizör Sistemleri.....	8
1.4. Nanopartikül Sentezi.....	10
1.4.1. Nikel Oksit Nanopartikülü ve Kullanım Alanları.....	10
1.4.2. Literatürde NiO Nanopartikül Sentezi ve Karakterizasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	11
1.5. Katı Polimer Elektrolit (SPE).....	15
1.5.1. Literatürde Katı Polimer Elektrolit Sentezi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	19
1.6. Lityum Tuzları ve Özellikleri.....	21
1.7. Nanokompozit Polimer Elektrolit (NCPE).....	25
1.7.1. Literatürde Kompozit Polimer Elektrolit Sentezi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	25
2. MATERYAL VE YÖNTEM	30
2.1. Malzemeler.....	30

2.2. Analizler.....	31
2.2.1. ¹ H NMR Analizi.....	31
2.2.2. ¹³ C NMR Analizi.....	31
2.2.3. DSC Analizi.....	31
2.2.4. TGA Analizi.....	31
2.2.5. GPC Analizi.....	31
2.2.6. Elementel Analiz.....	31
2.2.7. FTIR Analizi.....	32
2.2.8. Raman Analizi.....	32
2.2.9. UV Spektroskopi Analizi.....	32
2.2.10. XRD Analizi.....	32
2.2.11. SEM Analizleri.....	32
2.2.12. TEM Analizleri.....	32
2.2.13. BET (Yüzey Analizi).....	33
2.2.14. İletkenlik Ölçümleri.....	33
2.3. Yöntem.....	33
2.3.1. Nano-NiO Sentezi.....	33
2.3.2. Monomer Sentezleri.....	33
2.3.2.1. Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhONDI).....	33
2.3.2.2. Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhCH ₂ ONDI).....	34
2.3.3. Polimer Sentezleri.....	35
2.3.3.1. Poli(Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhONDI).....	35
2.3.3.2. Poli(Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhCH ₂ ONDI).....	35
2.3.4. Nanokompozit Polimer Elektrolit (NCPE) Filmlerin Hazırlanması...36	
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	37
3.1. NiO Nanopartikül Sentezi.....	37
3.1.1. XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	37
3.1.2. TEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	39
3.1.3. SEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	41

3.1.4. FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	42
3.1.5. Raman Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	43
3.1.6. UV Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	45
3.2. Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhONDI) Monomerinin Sentezi.....	46
3.3. Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhCH ₂ ONDI) Monomerinin Sentezi.....	49
3.4. Poli(Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhONDI) Sentezi.....	51
3.5. Poli(Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhCH ₂ ONDI) Sentezi.....	56
3.6. Nanokompozit Polimer Elektrolit Sentezine Ait Bulgular.....	60
3.6.1. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait Görüntüler.....	62
3.6.2. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait DSC Termogramları.....	63
3.6.3. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait FTIR Spektrumları.....	65
3.6.4. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait SEM Görüntüleri.....	64
3.6.5. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait TGA Termogramları.....	68
3.6.6. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait XRD Difraktogramları.....	69
4. SONUÇLAR.....	72
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Katı Elektrolit Pillerin Kronolojisi.....	18
1.2. Anot Malzemelerinin Özellikleri.....	22
1.3. Polimer Elektrolit Çalışmalarında Yaygın Olarak Kullanılan Lityum Tuzlarının Yapısı ve Özellikleri.....	23
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Temin Edildiği Firmalar.....	30
2.2. Ekzo-PhONDI Monomerinin Elementel Analiz Sonuçları.....	34
2.3. Ekzo-PhCH ₂ ONDI Monomerinin Elementel Analiz Sonuçları.....	34
2.4. Ekzo-PPhONDI Polimerinin Elementel Analiz Sonuçları.....	35
2.5. Ekzo-PPhCH ₂ ONDI Polimerinin Elementel Analiz Sonuçları.....	36
3.1. NiO Nanopartiküllerinin XRD Kırınım Desenlerinden Elde Edilen Veriler.....	39
3.2. Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	52
3.3. Ekzo-PPhCH ₂ ONDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları.....	57
3.4. Nanokompozit Polimer Elektrolitlerine Ait İletkenlik Değerleri.....	62
3.5. Nanokompozit Polimer Elektrolitlerine Ait XRD Difraktogram Pikleri.....	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Metatez Türleri.....	2
1.2. Çapraz Metatez Reaksiyonu.....	3
1.3. ADMET Reaksiyon Mekanizması.....	3
1.4. Halka Kapanması Metatez Mekanizması.....	4
1.5. Schrock (1) ve Grubbs (2,3) Katalizörleri.....	5
1.6. ROMP Mekanizması Genel Gösterimi (I).....	6
1.7. ROMP Mekanizması Genel Gösterimi (II).....	6
1.8. Norbornenin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu.....	7
1.9. İlk Sentezlenen Rutenyum Katalizörü.....	8
1.10. Rutenyum Katalizörü.....	9
1.11. Grubbs Katalizörü (I), 2. Nesil Grubbs Katalizörü (II), Grubbs- Hoveyda-Blechert 2. Nesil Katalizörü (III).....	9
1.12. Polimer Elektrolitlerde Kullanılan Bazı Polimerler.....	17
3.1. NiO Nanopartikülü Sentez Yöntemi.....	37
3.2. 400 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait XRD Spektrumu.....	38
3.3. 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait XRD Spektrumu.....	39
3.4. 400 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait TEM Fotoğrafi.....	40
3.5. 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait TEM Fotoğrafi.....	40
3.6. 400 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait SEM Fotoğrafi.....	41
3.7. 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait SEM Fotoğrafi.....	41
3.8. 400 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait FTIR Spektrumu.....	42

3.9. 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait FTIR Spektrumu.....	43
3.10. 400 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait Raman Spektrumu.....	44
3.11. 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait Raman Spektrumu.....	44
3.12. 400 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait UV Spektrumu.....	45
3.13. 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait UV Spektrumu.....	46
3.14. Ekzo-PhONDI Monomer Sentezi.....	47
3.15. Ekzo-PhONDI Monomerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	47
3.16. Ekzo-PhONDI Monomerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	48
3.17. Ekzo-PhONDI Monomerine Ait FTIR Spektrumu.....	48
3.18. Ekzo-PhCH ₂ ONDI Monomer Sentezi.....	49
3.19. Ekzo-PhCH ₂ ONDI Monomerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	50
3.20. Ekzo-PhCH ₂ ONDI Monomerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	50
3.21. Ekzo-PhCH ₂ ONDI Monomerine Ait FTIR Spektrumu.....	51
3.22. Ekzo-PPhONDI Polimer Sentezi.....	52
3.23. Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	53
3.24. Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	53
3.25. Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği.....	54
3.26. Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait FTIR Spektrumu.....	54
3.27. Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait DSC Termogramı.....	55
3.28. Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait TGA Termogramı.....	55
3.29. Ekzo-PPhCH ₂ ONDI Polimer Sentezi.....	56
3.30. Ekzo-PPhCH ₂ ONDI Polimerine Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	57
3.31. Ekzo-PPhCH ₂ ONDI Polimerine Ait ¹³ C NMR Spektrumu.....	58
3.32. Ekzo-PPhCH ₂ ONDI Polimerine Ait GPC Grafiği.....	58
3.33. Ekzo-PPhCH ₂ ONDI Polimerine Ait FTIR Spektrumu.....	59

3.34. Ekzo-PPhCH ₂ ONDI Polimerine Ait DSC Termogramı.....	59
3.35. Ekzo-PPhCH ₂ ONDI Polimerine Ait TGA Termogramı.....	60
3.36. Hazırlanan NiO-Nanokompozit Polimer Elektrolitin Şematik Gösterimi.....	61
3.37. Değişik Oranda NiO Dolgu Maddesi İçeren PPhONDI-LiClO ₄ Polimerine Ait Görüntüler.....	63
3.38. LiClO ₄ Tuzuna Ait DSC Termogramı.....	64
3.39. Polimerlere Ait DSC Termogramları.....	65
3.40. Değişik Oranda NiO Dolgu Maddesi İçeren PPhONDI-LiClO ₄ Polimerine Ait FTIR Spektrumları.....	66
3.41. Değişik Oranda NiO Dolgu Maddesi İçeren PPhONDI-LiClO ₄ Polimerine Ait SEM Fotoğrafları.....	68
3.42. Polimerlere Ait TGA Termogramları.....	69
3.43. Polimerlere Ait XRD Difraktogramları.....	70

KISALTMALAR DİZİNİ

TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işını Kırınımı
UV	Ultraviyole
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
PDI	Mol Kütlesi Dağılım İndeksi
PEO	Poli (etilen oksit)
Mn	Sayca Ortalama Mol Kütlesi
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
DMSO	Dimetil sülfoksit
Ph	Fenil
ml	Mililitre
nm	Nanometre

1. GİRİŞ

1.1. Olefin Metatez Tepkimeleri

Metatez olefin kimyasında iki molekül arasındaki atomların iç değişimi, yani olefinlerin çift bağı etrafındaki alkil gruplarının yer değiştirmesiyle yeni olefinlerin oluştuğu tepkimelerdir. Organometalik kimyada 50 yıldır araştırılmakta olan olefin metatezi, akademik ve endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılan reaksiyonlardır [1-2]. Bu reaksiyonlar molekül iskeletinde yeniden düzenlenmeyi sağlar ve bu durum sterik engelli olefinlerin seçici olarak elde edilmesinde oldukça önemlidir. Fazla sayıda süstitüent içeren olefinlerin etkili ve seçici bir şekilde sentezlenmesi oldukça zordur. Olefin metatez sayesinde elde edilmesi zor olefinler kolay ve pratik yöntemlerle üretilebilmektedir. Ayrıca olefin metatez reaksiyonları sonucunda oluşabilecek yan ürünler (etilen gibi) kolaylıkla uzaklaştırılabilmekte ve bu sayede açığa çıkan ana ürün yüksek verimle elde edilebilmektedir [3]. 1967 yılında Calderon, Chen ve Scott tarafından önerilen metatez ismi, Yunanca'da meta (değişim) ve tithemi (yer) kelimelerinden türetilmiştir [4]. 2005 yılında Y.Chauvin, R.H. Grubbs ve R.R. Schrock 'organik sentezde metatez yönteminin geliştirilmesi' alanında Nobel Kimya Ödülü almışlardır [5]. Şekil 1.1'de gösterildiği gibi metatez reaksiyonları 3 kategoriye ayrılabilir [6].

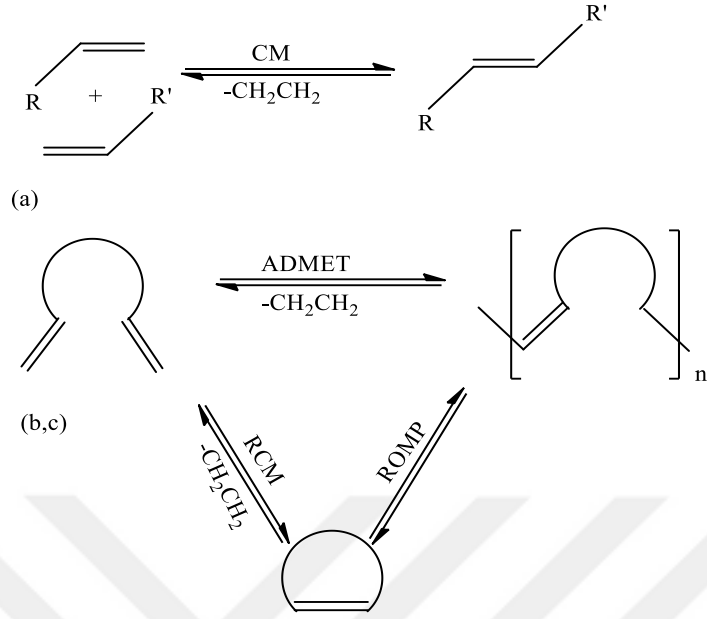
(a) Basit değişim reaksiyonları

- İki eşit olefin içeren metatez reaksiyonu
- İki farklı olefin içeren çapraz metatez (CM) reaksiyonu

(b) Metatez polimerizasyonu

- Halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMP)
- Asiklik dien metatez polimerizasyonu (ADMET)

(c) Halka kapanma metatezi (RCM)

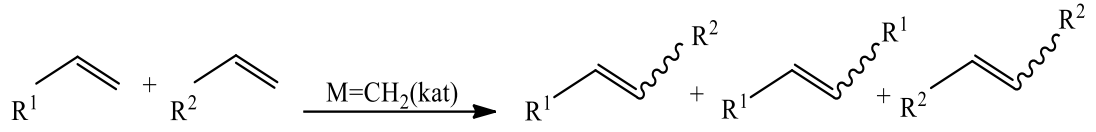


Şekil 1.1 Metatez türleri

1.2. Metatez Tepkimelerinin Uygulamaları

1.2.1. Çapraz Metatez (CM)

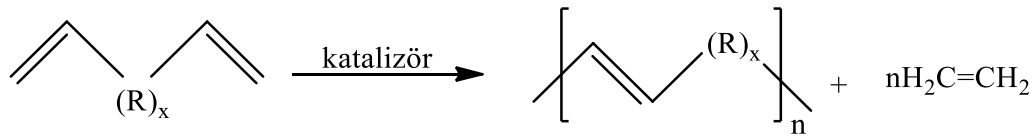
Yeni, iyi tanımlanmış metal alkilidenlerin geliştirilmesi ve bu metal alkilidenlerin doğası hakkındaki bilgiler, uç olefinlerin çapraz metatez reaksiyonları ile elde edilebilir [7]. Şekil 1.2’de gösterildiği gibi iki farklı olefin içeren metal karben katalizli moleküller arası birleşimde alkenler 3 yeni tür ürün verir [8].



Şekil 1.2 Çapraz Metatez Reaksiyonu

1.2.2. Asiklik Dien Metatez Polimerizasyonu (ADMET)

Olefin metatez ve organometalik kimya alanında yapılan buluş ve gelişmeler ışığında olefin metatezinde kullanılan asiklik dien metatez polimerizasyonunun fonksiyonlandırılmış ve fonksiyonlandırılmamış poliolefinlerin sentezi için uygun bir yöntem olduğu bilinmektedir [9]. ADMET birçok fonksiyonel gruplarda tolere edilebilen, sadece istenen doğrusal polimer ve etilenin açığa çıkması ile sonuçlanan kantitatif bir reaksiyondur [10]. Genellikle simetrik dienler tekrarlayan birim yapı içeren polimerlerin elde edilmesinde kullanılır. ADMET polimerizasyonunun mekanizması Şekil 1.3’ de verilmiştir [11-14].

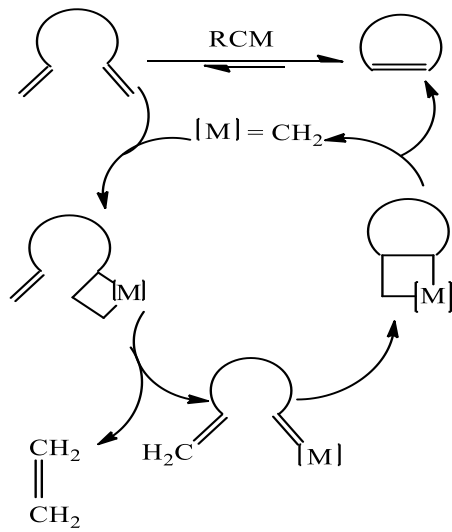


Şekil 1.3. ADMET Reaksiyon Mekanizması

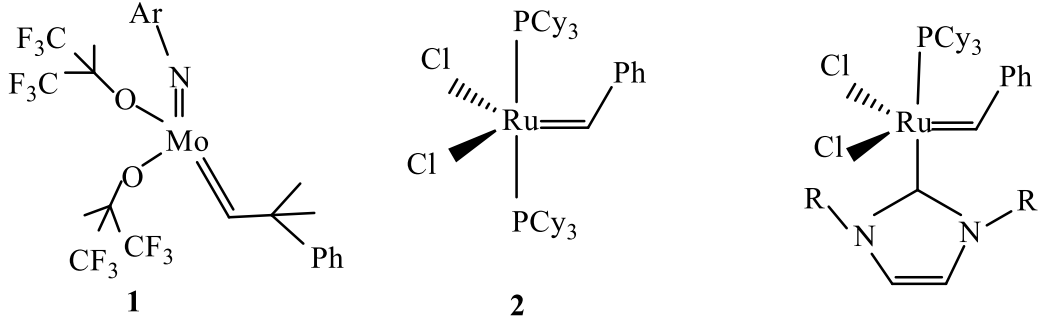
Reaksiyon küçük molekül ağırlıklı etilenin ortamdaki uzaklaştırılması ile yürür. Bu reaksiyon bir denge prosesidir ve dimer, trimer, tetramerden yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasına kadar basamakları içerir. Polimerizasyon sonunda monomerin %99'unun dönüşümü ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. ADMET basamaklı büyüyen ve termal olarak nötr olan bir kondenzasyon reaksiyon çeşitidir [15].

1.2.3. Halka Kapanma Metatezi (RCM)

Halka kapanma metatezi asiklik dienlerden doymamış halkalı sistemlerin oluşumunda kullanılan çok güçlü bir yöntemdir [16]. Genel olarak kabul edilen Şekil 1.4'deki mekanizmaya göre reaksiyon [17]; etilen veya uçucu yan ürünlerin serbest bırakılması ile elde edilen entropi tarafından ve [2+2] siklokatalımlar veya siklodönüşümleri aracılığıyla ilerler. Literatürde Shrock tarafından keşfedilen molibden alkiliden ve Grubbs tarafından keşfedilen rutenyum karben kompleks metatez katalizörleri (Şekil 1.5) bu alanın geliştirilmesinde çok büyük rol oynamaktadır. Halka kapanma metatezi farmasötik uygulamalarda da sıklıkla kullanılır [18].



Şekil 1.4 Halka Kapanması Metatez Mekanizması

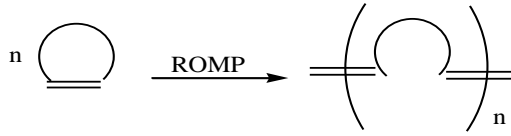


Şekil 1.5 Schrock (1) ve Grubbs (2,3) Katalizörleri

1.2.4. Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonu (ROMP)

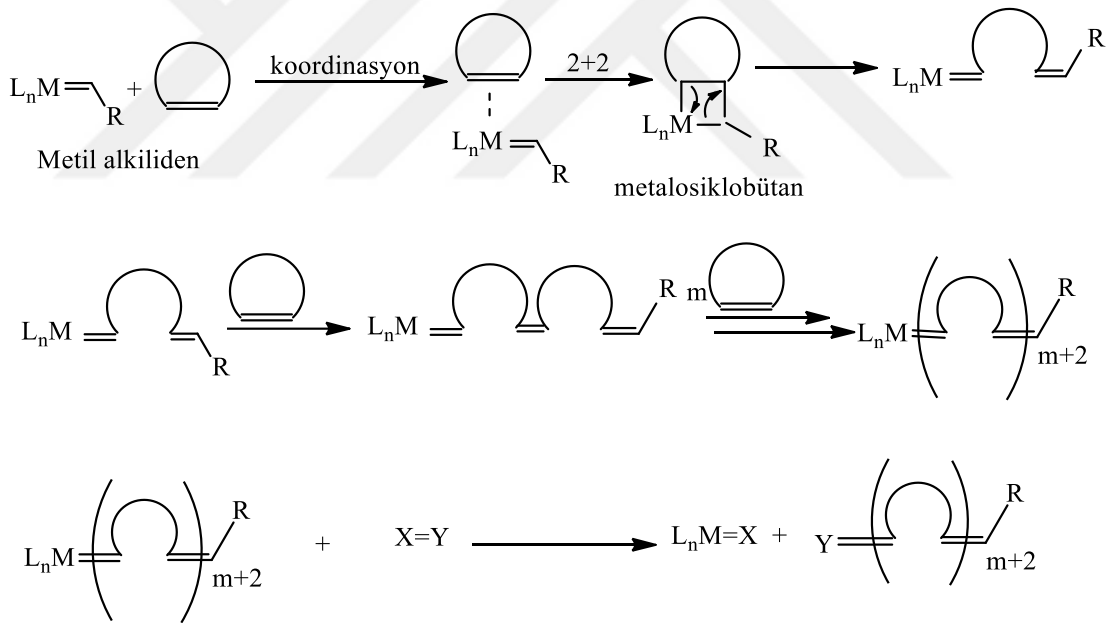
Polimer kimyası alanında önemli rol oynayan halka açılımı metatez polimerizasyonu (ROMP) makromoleküler malzemelerin sentezinde çok güçlü ve geniş bir uygulama alanına sahiptir [19]. Olefin reaksiyonlarını kapsayan ve yeni dönüşümlerin meydana geldiği ROMP, 1950'lerin ortalarında bulunmuştur [20]. Bununla beraber hızla yükselen popülaritesi ve polimerizasyon tekniklerine olan faydası, karmaşık olefin metatez reaksiyonlarının ayrılmasına ve geniş çalışma alanı belirlenmesine yol açmıştır [21].

ROMP, zincir büyüme polimerizasyon yöntemiyle halkalı olefin karışımlarını polimerik materyallere dönüştürür [22]. Halka açılımı metatez polimerizasyonu olefin metatezine dayalı, metal başlatıcılı karbon-karbon çift bağı değişim prosesi içeren bir polimerizasyon yöntemidir. Genel mekanizması Şekil 1.6'da gösterilmektedir. Reaksiyon sonucunda monomerin polimere dönüşümü esnasında doymamış bağı (etilen→propilen) korunur. ROMP bu en önemli özelliği ile diğer tipik olefin reaksiyonlarından ayrılır [23-24].



Şekil 1.6 ROMP Mekanizması Genel Gösterimi I

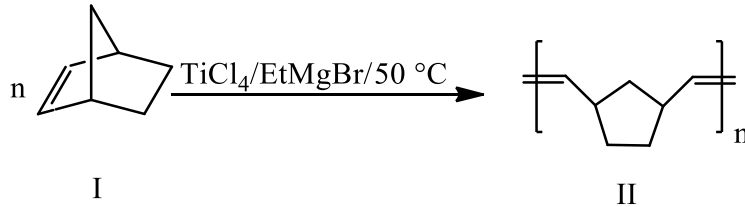
Chauvin'in temelini oluşturduğu ROMP'un genel mekanizması Şekil 1.7'de gösterilmektedir [25].



Şekil 1.7 ROMP Mekanizması Genel Gösterimi II

Metal alkiliden kompleksinin halkalı olefine koordinasyonu ile mekanizma başlar ve [2+2] siklo katılmasıyla, 4 üyeli metalosiklobütan ara ürünü oluşur. Bu evre polimer zincirinin başlangıcıdır. Böylece yeni metal alkiliden bileşiği meydana gelir. Oluşan kompleksin boyutunun artmasına rağmen, halkalı olefinlere karşı aktivitesi başlatıcı ile benzerdir. Bu nedenle ilerleme basamağında benzer adımlar polimerizasyon durana kadar tekrarlanır. Tüm monomerler tükendiğinde reaksiyon dengeye ulaşır ve reaksiyon sonlandırılır. Yaşayan ROMP reaksiyonları genellikle spesifik bir reaktif eklenerek sonlandırılır. Bu reaktifin fonksiyonu geçiş metalini büyüyen polimer zincirinden seçimli olarak uzaklaştırmak ve deaktive etmektir [26].

Ziegler ve çalışma arkadaşlarının geçiş metal bileşikleri varlığında etilenin telomerizasyon ve polimerizasyonu ile ilgili gözlemleri, günümüzde yaygın olarak kullanılan alken polimerizasyonu teknolojisinin gelişmesinde anahtar rol oynamıştır. Ziegler'in açıklamasından kısa bir süre sonra [27] norbornen polimerizasyonu olarak adlandırılan bisiklo[2,2,1]hept-2-en halka açılma polimerizasyonu, 50 °C'de titanyum tetraklorür ve etilmagnezyum bromür varlığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.8) [28].



Şekil 1.8 Norbornenin Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu

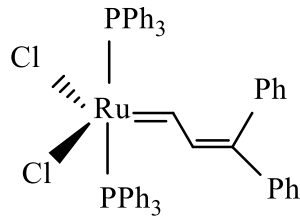
Polimerik malzemelerin olefin metatez ile sentezleneceği, Truett, Dupont ve Natta'nın aynı dönemde yayınladıkları bildirimleri ile desteklenmiştir [29]. Birbirinden bağımsız olarak Ti, W, Mo, Ru halojenürlerinin heterojen karışımlarını veya bunların Lewis asidi olan alüminyumunda yardımcı katalizörleri kullanılarak norbornenden bir polimer elde edilebileceğini bulmuşlardır. Hemen sonra norbornen ve diğer

halkalı olefinlerin doymamış polimerlere dönüşümü ile ilgili benzer çalışmalar yayınlanmıştır. Goodyear'daki Calderon ve arkadaşları; WCl_6 , $EtAlCl_2$ ve etanol karışımlarından oluşan yeni bir katalizör sistemini yayınlamışlardır [30]. Homojen katalizör sistemi içeren bu karışımın tekrar kullanılabilir olması, ticari alanda büyük fırsatlar sağlamıştır.

ROMP'u başlatma kapasitesine sahip olan iyi tanımlanmış katalizör sistemlerinin ilk raporlarından biri Katz tarafından 1976 yılında yayımlanmıştır. Casey ve Fischer tarafından hazırlanan bir seri tungsten komplekslerinin $[(CO)_5W=CPhR]$ ($R=Ph$ veya $OOCH_3$) yardımcı katalizöre ihtiyaç duymadan siklobüten, siklohepten, siklookten ve norbornen gibi sikloolefinlerin polimerizasyonunu katalizlediği rapor edilmiştir [31-33].

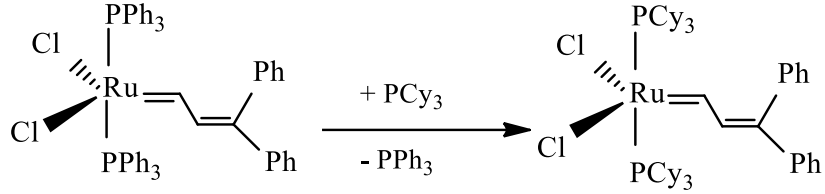
1.3. Rutenyum Bazlı Katalizör Sistemleri

$RuCl_3$ tuzlarının bazı norbornen türevlerinin polimerizasyonunu kolaylaştırmasıyla, rutenyuma dayalı ilk katalizör sistemi 1960'lı yıllarda keşfedilmiştir [34-35]. Bu metalin kullanılmasıyla ROMP yöntemi ile yeni polimerler hazırlanmıştır [36]. Halka açılma metatez polimerizasyonunda aktivite gösteren ilk iyi tanımlanmış tek bileşenli rutenyum katalizörünün genel yapısı $[(PPh_3)_2Cl_2Ru=CH-CH=CPh_2]$ Şekil 1.9'da gösterilmektedir [37].



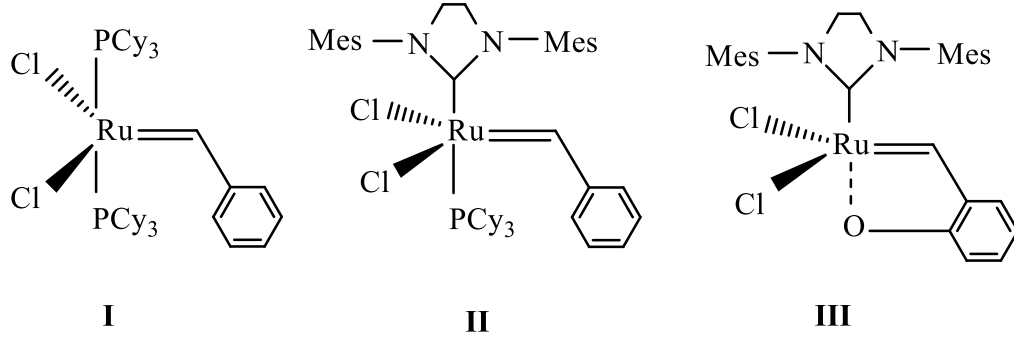
Şekil 1.9 İlk Sentezlenen Ru Katalizörü

Daha sonra bu bileşiğe PCy₃ eklenip PPh₃ ayrılmasıyla ilk elde edilen katalizöre göre daha fazla toleransa sahip ve daha dengeli olan Şekil 1.10'daki katalizör elde edilmiştir [38].



Şekil 1.10 Ru Katalizörü

Daha sonra Grubbs ve çalışma arkadaşları tarafından yüksek ölçüde aktif, daha kararlı ve organik işlevsel grupları olan katalizörler sentezlenmiştir [39-40] (Şekil 1.11).



Şekil 1.11 Grubbs katalizörü (I), 2. nesil Grubbs katalizörü (II), Grubbs-Hoveyda-Blechert 2. nesil katalizörü (III)

2008 yılında Fremont ve arkadaşları tarafından [41] iyi tanımlanmış rutenyum bazlı indeniliden katalizörü kullanılarak siklookta-1,5-dienin (COD) ROMP reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizör ile polimerizasyon kinetiği incelenmiş ve sonuçlar diğer 3. nesil Grubbs katalizörü ile karşılaştırılmıştır.

2013 yılında ilk kez 3-metoksipiridin içeren havada kararlı rutenyum alkiliden katalizörü, $[(PCy_3)(3-OMe-Py)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$, ticari olarak elde edilebilir $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$ katalizörü kullanılarak tek basamakta yüksek verimle sentezlenmiştir [42]. Bu bileşik diğer Grubbs 1 katalizörü $[(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh]$ ile karşılaştırıldığında elde edilen katalizörün ROMP reaksiyonlarında daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

1.4. Nanopartikül Sentezi

1 ile 100 nm arasında bir boyuta sahip olan nanoyapılı malzemelerin kendine özgü ve ilginç özelliklerinden dolayı uygulama alanları gittikçe artmaktadır [43]. Nanopartikül boyutundaki azalma, kuantum boyut etkisi, yüksek yüzey alanı ve düşük sinterleme sıcaklığı gibi özelliklerin değişimi ile sonuçlanır. Nanomalzemeler, diğer malzemelerle karşılaştırıldığında mekanik, elektronik, magnetik, optik, termal ve katalitik özelliklerinde üstünlük sergilemektedir [44-45].

1.4.1. Nikel Oksit Nanopartikülü ve Kullanım Alanları

Son 20 yıldır nanometre boyutlu malzemeler üzerine çalışmalar yapılmıştır [46]. Alternatif uygulamalar için uygun özellikler gösteren geçiş metallere metal oksitleri, ileri malzemelerin geliştirilmesinde büyük rol oynamaktadır [47].

Nikel oksit (NiO); düşük maliyetli, yüksek teorik kapasite (2573 Fg^{-1}) ve kaynağının fazla olmasından dolayı çok ilgi çeken metal oksittir [48]. Ayrıca NiO, p-tipi bir yarı iletken ve geniş bant aralığına (3.6-4.0 eV) sahiptir [49]. Nikel malzemeleri elektriksel, optik ve manyetik özelliklerinin yanı sıra yüksek sıcaklıklara dayanımı nedeniyle önemli bir araştırma konusu olmuştur [50].

Ultra ince NiO parçacıkları;

- Manyetik malzemeler
- Elektrokromik filmler
- P-tipi saydam iletken filmler
- Gaz sensörleri
- Katalizör
- Alkali pillerde katot
- Katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFCs) anot hazırlanmasında olduğu gibi birçok uygulama alanına sahiptir [51-53].

NiO parçacıklarının sentezi için sol-jel, mikroemülsiyon çöktürme, iki aşamalı kimyasal metot [54], kimyasal buhar püskürtme ve biriktirme [55], mikrodalga yöntemi [56] ve anodik ark plazma tekniği [57] gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Son zamanlarda ise tek tanecik nano boyutlu ve nano gözenekli malzemeleri sentezlemek için hidrotermal yöntem geliştirilmiştir [58]. Hidrotermal yöntemde tanecik boyutu, parçacık morfolojisi, kristal fazı ve yüzey özelliği, çözücü kompozisyonu, reaksiyon sıcaklığı, basıncı, farklı çözücüler, katkıları ve yaşlanma zamanı ile düzenlenebilir [59-60].

1.4.2. Literatürde NiO Nanopartikül Sentezi ve Karakterizasyonu Üzerine

Yapılan Çalışmalar

- 2003 yılında Carnes ve arkadaşları sol-jel yöntemiyle katalitik amaçla nanopartikül metal oksit hazırlamışlar ve bu oksitlerin, hidrojen ve karbondioksitten metanol üretimindeki katalitik etkilerini çalışmışlardır. Bu katalizörler ZnO, CuO, NiO ve CuO/ZnO ikili sistemidir. Elde edilen metal oksitlerin TEM ve BET görüntüleri ile geniş yüzey alanı ve küçük kristal boyutlarına sahip oldukları belirlenmiştir [61].
- Basit ve yüksek sıcaklıkta (400 °C) polivinilpirolidon (PVP) ve nikel asetat Ni(OAc)₂·4H₂O kullanılarak Tao ve arkadaşları tarafından 2004 yılında 30 nm boyutunda, homojen eş boyutlu NiO nanopartikülü sentezlenmiştir [62].

- Oda sıcaklığında tek faz çöktürme yöntemi ile $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanılarak 2004 yılında Deng ve arkadaşları nano-NiO sentezlemiştir. Sentez sonucunda yapılan XRD, XRF ve TEM analiz verilerine göre nano-NiO partiküllerinin kübik yapıda, %99,73 saflıkta ve ortalama çapının 9 nm boyutunda olduğunu bulmuşlardır [63].
- Su-yağ mikroemülsiyon yöntemi ile triton X-100/n-hekzanol/siklohekzan/su kullanılarak ve farklı sıcaklıklarda 1 saat kalsine edilerek 2004 yılında Han ve arkadaşları NiO nanopartikülleri hazırlamışlardır. TG-DTA ile analiz edildiğinde en uygun kalsinasyon sıcaklığının 450 °C olduğu belirlenmiştir. Ayrıca nanopartiküller XRD, TEM ve UV spektrofotometre ile karakterize edilmiştir. NiO nanopartiküllerinin kübik-kaya tuzu yapısına sahip olduğu, nanopartikül boyutunun su/süpfaktan ve kalsinasyon sıcaklığı ile çok büyük derecede etkilendiğini belirlenmiştir. Su/süpfaktan ve kalsinasyon sıcaklığının artması ile partikül boyutunun arttığı gözlenmiştir [64].
- Basit sıvı-faz yöntemi ile Zhang ve arkadaşları tarafından 2004 yılında NiO nanopartikülü sentezlenmiştir. Poliakrilamitin suda çözünerek $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenmesiyle elde edilen çözelti 80 °C'ye ısıtılıp yavaşça $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek pH=7 olması sağlanarak $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tozları elde edilmiştir. Elde edilen tozlar 200 °C, 300 °C ve 400 °C'de 3 saat kalsine edilerek NiO nanopartikülleri hazırlanmıştır. Yapılan XRD ve TEM analiz sonuçlarına göre NiO'nun 20 nm boyutunda kübik yapıda olduğu ve NiO elde etmek için en uygun kalsinasyon sıcaklığının 300 °C olduğu belirlenmiştir [65].
- Ters misel yolu ile süpfaktan olarak setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) kullanılarak Ahmad ve arkadaşları 2006 yılında yaklaşık 25 nm boyutunda homojen dağılımlı NiO nanopartikülleri sentezlemiştir. Yapılan FT-IR çalışmasında 405-415 cm^{-1} ve 82 cm^{-1} civarındaki zayıf adsorpsiyon pikleri, oksitin nanokristal özelliğinden kaynaklanan yüzey aktif bölgelere ait olduğu belirtilmiştir [66].

- Xin ve arkadaşları tarafından 2007 yılında $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve üre (%99.0) kullanılarak NiO nanopartikülü sentezlenmiştir. Üre/ Ni^{+2} mol oranı arttıkça, kristal boyutunun hafif bir şekilde önce artıp sonra azaldığı, ancak pH ve verimin belirgin bir şekilde arttığı yapılan TGA ve FT-IR çalışmaları sonucunda gözlenmiştir [67].
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve NaOH ötektik dönüşümü ile 15-20 nm parçacık boyutuna sahip kübik NiO nanokristali elde edilmiştir. Wang ve arkadaşlarının 2007 yılında sentezlediği NiO nanopartikülünün XRD ve TEM analiz sonuçlarına göre ötektik dönüşümün topaklaşmayı önlediği belirlenmiştir [68].
- Bazik nikel karbonat ve malik asit kullanarak NiO nanopartiküllerini 2007 yılında Zhou ve arkadaşları başarılı bir şekilde hazırlamıştır. TGA, XRD ve FT-IR çalışmaları ile NiO karakterizasyonu yapılmıştır [69].
- 2009 yılında Chakrabarty ve arkadaşları 40 nm boyutundaki metal oksit (NiO) nanopartikülleri hazırlamışlardır. Destile suda çözülen nikel klorürün (NiCl_2), sodyum bikarbonatın (NaHCO_3) sulu çözeltisine eklenmesi sonucu 2 aşamalı kimyasal metot ile sentezlenmiştir [70].
- 2011 yılında Farhadi ve Zaniyani 13 nm parçacık boyutlu, saf NiO nanopartiküllerini 250 °C'de $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$ kompleksinin termal ayrışmasından sentezlemişlerdir. Nano yapılı NiO'in optik soğurma band aralığı 3.35 eV olarak belirlenmiştir [71].
- $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ (tris(etilendiamin)nikel(II) nitrat) kompleksinin öncülüğünde düşük sıcaklıkta termal bozunma yöntemiyle Farhadi ve Zaniyani 2011 yılında ortalama 15 nm boyutunda NiO nanopartikülü sentezlemişlerdir. Yapılan analiz sonuçlarına göre NiO'in optik soğurma band aralığının 3.4 eV olduğu belirlenmiştir [72].
- 0.05 M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100 ml) çözeltisine 600 rpm'de damla damla 0.2 M NaOH (100 ml) eklenerek elde edilen nikel hidroksit kristallerine bir miktar

trimetilamonyum bromürün ilavesiyle 2012 yılında Sheela ve Nayaka tarafından NiO nanopartikülleri sentezlenmiştir. Yapılan XRD ve TEM sonuçlarına göre nano-NiO'in kübik yapıda ve ortalama boyutunun 28 nm olduğu belirlenmiştir [73].

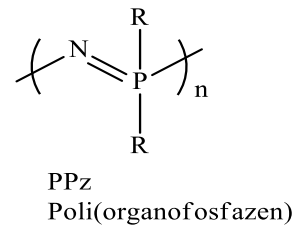
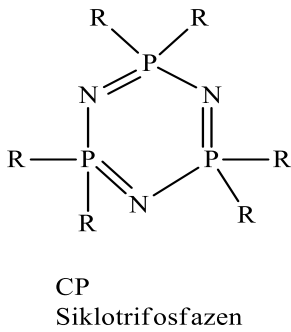
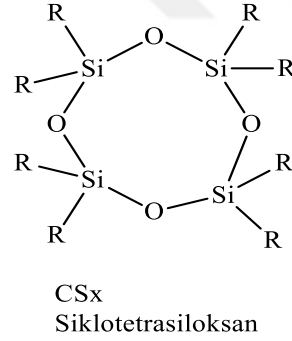
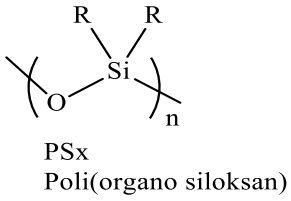
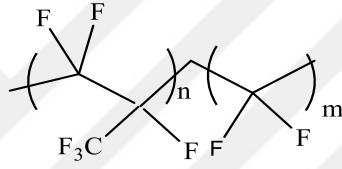
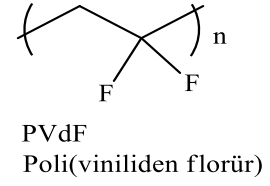
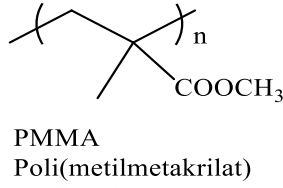
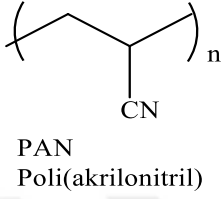
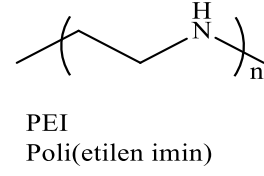
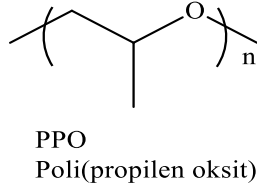
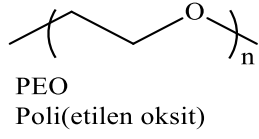
- Etanol/su içindeki 0.1 ve 0.2 M'lık $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, 0.1 M'lık (100 ml) konsantrasyonundaki NaOH çözeltisine ilave edilerek 2012 yılında Musevi ve ark. NiO nanopartikülleri sentezlemişlerdir. Yüzey aktif maddelerin nanopartiküllerin büyüklüğü ve morfolojisi üzerindeki rolünü arttırmak için, reaksiyona uygun şartlarda polietilen glikol (PEG) eklenmiştir. Elde edilen katı faz 500 °C'de (0.5-3 saat) kalsine edildiğinde 20-150 nm ortalama parçacık boyutuna sahip nanopartiküller elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının partikül büyüklüğünü etkilediği belirlenmiştir [74].
- Yakıt olarak glisin ve sitrik asit, oksitleyici olarak ise metal nitratın kullanıldığı ve bileşenlerin stokiyometrik oranları hesaplanarak 2013 yılında Christy ve Umadevi kimyasal yanma metodu ile NiO nanopartikülü sentezlemişlerdir. Yapılan SEM ve TEM sonuçlarına göre elde edilen nano partikülün oktahedral geometriye, XRD sonucuna göre ise yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip olduğu belirlenmiştir [75].
- Kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak 2013 yılında Behnajady ve Bimeghdar tarafından NiO nanopartikülü sentezlenmiştir. 1 saat boyunca sulu nikel nitrat çözeltisine NaOH ilave edilerek, nikel iyonlarının $\text{Ni}(\text{OH})_2$ olarak çökmesi sağlanmıştır.
$$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NaNO}_3$$
Reaksiyon tamamlandıktan sonra, 300 °C'de 2 saat kalsine edilip NiO nanopartikülü sentezlenmiştir.
Yapılan BET analizine göre NiO'in $71.09 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu, TEM ve XRD sonuçlarının uyumlu ve NiO nanopartiküllerinin 15 nm boyutunda olduğu gözlenmiştir [76].

- Nanoyapılı NiO Meng ve ark. tarafından 2014 yılında 180 °C, 160 °C, 140 °C ve 120 °C gibi farklı sıcaklıklar kullanarak hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Ni(NO₃)₂.6H₂O ve çöktürücü olarak (NH₄HCO₃) kullanılarak 120-180 °C sıcaklıklarda hazırlanan NiO nanopartiküllerinin yüzey alanlarının 62.20-118.09 m²/g olduğu BET analizi ile belirlenmiştir. En uygun hidrotermal sıcaklığın, en yüksek yüzey alanının elde edildiği sıcaklık (180 °C) olduğu belirtilmiştir [77].
- Amorf silika matris içinde dağılmış NiO nanopartikülleri sol-jel yakma sentez metodu ile 2015 yılında Tadic ve ark. tarafından sentezlenmiştir. Sistemin başlangıç noktası tetraetoksilan (TEOS), damıtılmış su, etanol, nikel nitrat ve sitrik asit monohidrat karıştırılması ile hazırlanan bir çözeltidir. Ortalama çapı 5 nm ve dar parçacık boyut dağılımı olan küresel biçimli nanopartiküller elde edilmiştir [78].
- Anandan ve Rajendran tarafından 2015 yılında NiO nanopartikülleri, daha ucuz olmasından dolayı NaOH varlığında kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. 0.1 M Ni(CH₃COO)₂.4H₂O 100 ml destile suda çözülmüştür. Çözeltiye 0.2 M NaOH eklenmesiyle pH = 8 civarında Ni(OH)₂ çökmeye başlamıştır ve çökme sonucunda elde edilen açık yeşil renkteki ara ürün 500 °C'de kalsine edildiğinde NiO nanopartikülleri sentezlenmiştir [79].

1.5. Katı Polimer Elektrolit (SPE)

Elektrolitler genel olarak katı, sıvı ve kompozit olmak üzere 3 sınıfa ayrılır [80]. Saf polimerler genellikle zayıf elektrik iletkenliği gösterirler. Ancak, onlara uygun iyonik tuzlarla eritilerek ya da kompleks oluşturularak saf polimerlerin iyonik iletkenliği artırılabilir [81]. İyonik iletken katı polimer elektrolitler istenilen şekil ve boyutlarda esnek, hafif, sızıntı olmayan özelliklere sahip tüm katı hal elektrokimyasal güç kaynaklarının geliştirilmesinde büyük teknolojik öneme sahiptir [82-83]. Son yıllarda yüksek enerji yoğunluğu ve gelişmiş güvenlik önlemlerine sahip şarj edilebilir lityum pillerine küçük, hafif, taşınabilir elektronik cihaz, elektrikli araçlar, enerji depolama

sistemlerindeki giderek artan ihtiyaçlar nedeni ile büyük talep olmuştur [84-86]. Lityum pillerinin çeşitli pazar alanlarında önemli bir rolü vardır. Gelecekte de elektrikli veya hibrit arabalarda kullanıma yer bulabilir. Bu piyasaların enerji ve g talepleri göz önüne alındığında yeni ve geliştirilmiş pil dizaynlarına ihtiyaç vardır. řu anda bu hedefe ulaşmak için takip edilen günümüz yaklaşımı, klasik sıvı elektrolit yapısından ileri polimer elektrolit konfigürasyonlarına geçiştir [87]. Bu gelişmenin anahtar bileşeni lityum iletkenliğine sahip olan bir polimer elektrolittir. Bu özelliklere sahip olan iyon iletken geliştirilmiş ve karakterize edilmiş pek çok membran arasında en ilgi çekeni polietilenoksite (PEO) dayalı olanlardır [88]. PEO ve bir lityum tuzu (LiX) kombinasyonu ile oluşturulan bu membranlar katı polimer elektrolit (SPE) olarak adlandırılır. Katı polimer elektrolitler plastikleştirici üzücü içermezler ve polimer zincirleri hem yapısal hem de üzücü ajanı olarak davranır [89]. Yüksek molekül ağırlıklı polietilenoksit, yüksek konsantrasyonlu tuzları zme ve kompleks oluşturma kabiliyeti nedeniyle ev sahibi polimer olarak kullanılmaktadır [90]. Ev sahibi polimerik materyallerdeki yüksek amorf derecesinin varlığı genellikle yüksek iyon hareketini destekler ve böylece katı polimer elektrolitlerde yüksek iletkenlik oluşur [91]. Sıvı elektrolitlerin kullanımı yüksek iletkenlik ve elektrotlar ile daha iyi uyum sağladıklarından dolayı avantajlıdır. Ancak cihazın veya termal pistonun kırılması durumunda yanmasına ve dökülmesine sebep olabilir [92]. Katı ve sıvı elektrolitlerin olumlu özellikleri birleştirildiğinde jel polimer elektrolit oluşur. Jel polimer elektrolitler katı polimer matriksin içine sıvı elektrolit immobilizasyonu ile hazırlanır. Böylece kaçak nlenebilir [93]. PEO'e dayalı katı polimer elektrolitlerin çalışma alanlarında fazla kullanılmasının sebebi; yüksek iletkenlik, düşük maliyet ve iyi kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olmasındandır [94]. Polimer içinde tuz elektrolit sistemlerinde PEO ve bunun kopolimerleri en fazla kullanılan birincil polimer olmuştur. PVdF [=poly(vinilidenflorid)], PAN [=poli(akrilonitril)] ve karbon iskeletine sahip diğer ticari polimerler (şekil 1.12) bu alanda daha az kullanılmaktadır [95].



Şekil 1.12 Polimer Elektrolitlerde Kullanılan Bazı Polimerler

Polimerlerde iyonik iletkenlik ilk olarak 1973 yılında alkali bir tuzla kompleks oluşturan PEO katı polimer elektrolit sisteminde rapor edilmiştir. 1979 yılında ise pratik olarak kullanılan ilk SPE filmi; PEO polimerinin lityum tuzu ile kompleks oluşturduğu filmidir. O zamandan beri pek çok katı polimer elektrolit farklı mobil iyonlarla (H, Ag, Cu, Li, Na, K, Mg) hazırlanmıştır [96-97].

Çizelge 1.1. Katı elektrolit pillerin kronolojisi [98]

Yıl	Elektrolit	İletkenlik log ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Tipik hücre sistemi
1950-1960	AgI	-5	Ag/V ₂ O ₅
1960-1965	Ag ₃ SI	-2	Ag/I ₂
1965-1972	RbAg ₄ I ₅	-0.5	Ag/Me ₄ NI ₅
1965-1975	Beta-alümina	-1.5	Na-Hg/I ₂ ,PC
1970-1975	LiI(Al ₂ O ₃)	-5	Li/PbI ₂
1970-1980	LiI	-7	Li/I ₂ (P ₂ VP)
1978-1985	LiX-PEO	-7	Li/V ₂ O ₅
1980-1986	Li _{0.36} I _{0.14} O _{0.007} P _{0.11} S _{0.36}	-3.3	Li/TiS ₂
1983-1987	MEEP	-4	Li/TiS ₂
1985-1992	Plastikleştirici SPE	-3	Li/V ₆ O ₁₃
1985-1992	Li _{0.35} I _{0.12} O _{0.31} P _{0.12} S _{0.098}	-4.7	Li/TiS ₂
1990-2000	LiPON	-5.6	Li/V ₂ O ₅
1992-2000	LiPON	-5.6	LiC ₆ /Li _x CoO ₂

PEO: polietilenoksit, MEEP: poli(bis(metoksietoksietoksit)), SPE: katı polimer elektrolit, LiPON: Li_{0.39}N_{0.02}O_{0.47}P_{0.12}.

Bugüne kadar rapor edilen SPE'lerin büyük çoğunluğu PEO polimerine dayalı elektrolitlerdir. Oda sıcaklığındaki iletkenliği 10^{-4} Scm^{-1} gösteren polimer elektrolitler cihazların pratik kullanımları için iyi bir aday olarak düşünülmektedir [99].

1.5.1. Literatürde Katı Polimer Elektrolit Sentezi Üzerine Yapılan Çalışmalar

- 2014 yılında Sun ve arkadaşları tarafından lityum iyon pillerine dayalı katı polimer elektrolit sentezi için yeni bir ana malzeme olarak yüksek molekül ağırlıklı PTMC (poli(trimetilen karbonat)) kullanılmıştır. TGA/DSC ve elektrokimyasal direnç spektroskopilerine bakıldığında, tuz oranlarının değişmesiyle termal özellik ve iyonik iletkenliğin değiştiği gözlenmiştir. Hazırlanan $\text{PTMC}_n / \text{LiTFSI}$ ($n= 2, 3, 5, 8, 13$) filminde $[\text{Li}]:[\text{karbonat}]$ oranının 1:13 ve 1:8 olduğunda iyi şartları sağladığı belirlenmiştir. Hazırlanan katı polimer elektrolit filminin elektrokimyasal kararlılığı 5.0 V ve 60°C 'deki iyonik iletkenliği ise 10^{-7} Scm^{-1} olarak bulunmuştur [100].
- Vignarooban ve arkadaşları tarafından 2014 yılında iyonik iletken poli(etilen oksit)-lityumtriflorometansülfonat (LiCF_3SO_3 veya LiTF)'e dayalı katı polimer elektrolit sentezlenmiştir. Dolgu malzemesi olarak ağırlıkça %10 TiO_2 kullanılmıştır. $\text{PEO}_9 / \text{LiTF}$ sistemi kullanıldığında Tg değeri -39°C ve iletkenliği $1.4 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ iken, $\text{PEO}_9 / \text{LiTF} + \%10 \text{ TiO}_2$ sistemi kullanıldığında Tg değeri -46°C ve iletkenliği $4.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Daha sonra elde edilen katı polimer elektrolitlere plastikleştirici olarak etil karbonat (EC) eklenmesiyle iletkenlik değerinin $1.6 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 'e ulaştığı gözlenmiştir [101].
- Poli(vinil) alkol ve 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat iyonik sıvısı kullanılarak 2015 yılında Pundir ve arkadaşları tarafından iyonik iletken katı polimer elektrolit sentezlenmiştir. Çözelti dökme yöntemi ile hazırlanan katı polimer elektrolitlerde iyonik sıvılar ağırlıkça %40, %60 ve %80 oranında kullanılmıştır. Elde edilen elektrolitler XRD, DSC ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda en yüksek iyonik

iletkenlik (oda sıcaklığında 10^{-3} Scm^{-1}) %80 oranında iyonik sıvı kullanıldığında ortaya çıkmıştır. Elde edilen PVA/1-bütül-3-metilimidazolyum filminin elektrokimyasal kararlılığı 3.4 V olarak bulunmuştur [102].

- Poli(etilen oksit)/poli(4-vinilfenol-ko-2-hidroksietil metakrilat) (PVPh-HEM) karışımı ve LiClO_4 tuzuna dayalı katı polimer elektrolit 2015 yılında Rocco ve Pereira tarafından sentezlenmiştir. Yapılan filmler DSC, FTIR ve elektrokimyasal direnç spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki iletkenliği 10^{-5} Scm^{-1} ve elektrolit kararlılığı ise 3.5 V olarak bulunmuştur [103].
- LiClO_4 ve polikarbonat (PC)'in miktarları değiştirilerek 2015 yılında Ganesh ve arkadaşları tarafından PMMA'a dayalı katı polimer elektrolitler sentezlenmiştir. Düşük tuz konsantrasyonu ile hazırlanan katı polimer elektrolitler mükemmel şeffaflık göstermektedir, fakat %25 LiClO_4 yüklenmeye başlandığında şeffaflık kaybolmaya başlamıştır. %30 PC eklendiğinde ise, elektrolitler jel formunda kalmıştır. %10 LiClO_4 eklendiğinde iyonik iletkenlik $1.53 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ iken, %25 LiClO_4 eklendiğinde iyonik iletkenlik $3.1 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur [104].
- PEO ve poli(metil metakrilat) (PMMA) (ağırlıkça 50:50) karışımına lityumtriflat (LiCF_3SO_3) iyonik tuzunun eklenmesiyle 2015 yılında Sengwa ve arkadaşları tarafından yeni bir katı polimer elektrolit sentezlenmiştir. Elde edilen filmin $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki dielektrik kuvveti 2806.1 ve iyonik iletkenliği ise $1.01 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Daha sonra elde edilen SPE filmine ağırlıkça %10 plastikleştirici PEG poli(etilen glikol) eklenerek iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır [105].

- Poli(etilen glikol) monometil eter metakrilat (PEGMA)'nın atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile polistiren (PS) ve 4-vinilanzol (VA) karışımının aşılması ile 2015 yılında Daigle ve arkadaşları tarafından yeni bir katı polimer elektrolit sentezlenmiştir. Karışıma katkısı olan kopolimerler FTIR, NMR ve GPC ile karakterize edilirken, membranlar ise SEM ve AFM ile analiz edilmiştir. Hazırlanan PEGMA/PS-VA filmleri oda sıcaklığında en yüksek iyonik iletkenlik (10^{-3} Scm^{-1}) göstermiştir [106].
- Poli(metakrilamit) (PMCA) ve lityum bis(triflorometansülfolamit) (LiTFSA) kullanılarak 2016 yılında Nakano ve arkadaşları tarafından yeni bir katı polimer elektrolit filmi sentezlenmiştir. PMCA ve LiTFSA karışımlarının asetonda çözülüp teflon plakalara dökülerek hazırlanan filminin $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki iletkenliği $1.06 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ iken, $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki iletkenliği $0.12 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca hazırlanan $(\text{PMCA})_1(\text{LiTFSA})_x$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8$) filmlerin camı geçiş sıcaklığına bakıldığında en yüksek T_g değeri LiTFSA tuzu 0.8 oranında kullanıldığında ($T_g = 278 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ortaya çıkmıştır [107].

1.6. Lityum Tuzları ve Özellikleri

Kompozit polimer elektrolitler elektrikli araç uygulamalarında kullanılan lityum pilleri için iyi mekanik özelliklere sahip olması, kimyasal kararlılığa sahip ince film hazırlanmasındaki kolaylıklar nedenleri ile son zamanlarda büyük ilgi kazanmıştır [108]. Lityum iyon pillerinin 3-4 V yüksek deşarj gerilimi ve 150 Whkg^{-1} rakipsiz özel enerji gibi karakterize özelliklerinden dolayı zaten iyi bir pazar alanı vardır [109]. Lityum metalinin pillerde anot olarak kullanılmasının ana sebebi ise diğer metallerle göre daha yüksek enerji potansiyeline ve yoğunluğuna sahip olmasıdır [110]. Çizelge 1.2'de anot malzemelerinin özellikleri verilmiştir [111].

Çizelge 1.2. Anot malzemelerinin özellikleri

Malzeme	Atom ağırlığı (g/mol)	Standart potansiyel 25°C (V)	Yoğunluk (g/cm ³)	Erime noktası (°C)	Değerlik değişimi	Elektrokimyasal eşitlik		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³
Li	6.94	-3.05	0.534	180	1	3.86	0.259	2.08
Na	23.0	-2.7	0.97	97.8	1	1.16	0.858	1.12
Mg	24.3	-2.4	1.74	650	2	2.20	0.454	3.8
Al	26.9	-1.7	2.7	659	3	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	-2.87	1.54	851	2	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	-0.44	7.85	1528	2	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	-0.76	7.1	419	2	0.82	1.22	5.8
Cd	112	-0.40	8.65	321	2	0.48	2.10	4.1
Pb	207	-0.13	11.3	327	2	0.26	3.87	2.9

Lityum iyon pillerinin avantajları;

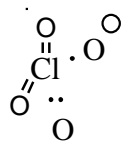
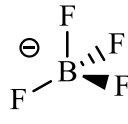
- Kapalı hücrelerdir, bakım gerektirmez.
- Uzun çevrim döngüsüne sahiptir.
- Geniş sıcaklık çalışma aralığı vardır.
- Uzun raf ömrü vardır.
- Hızlı şarj özelliğine sahiptir.
- Kendi kendine deşarj oranı düşüktür.
- Yüksek hız ve yüksek deşarj kapasitesine sahiptir.
- Enerji yoğunluğu ve verimliliği yüksektir.

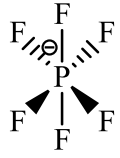
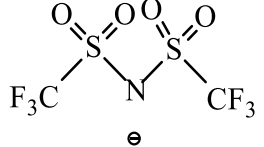
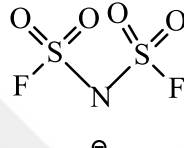
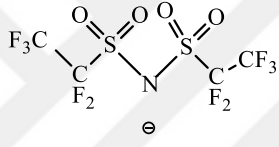
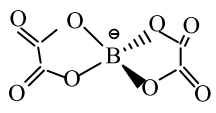
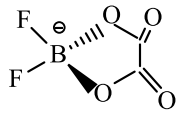
Lityum iyon pillerinin dezavantajları;

- Başlangıç maliyeti orta düzeydedir.
- Yüksek sıcaklıkta bozunur.
- Koruma devresi gerektirir.
- Şarj edilirken kapasite kaybı veya kaçak olabilir.
- Lityum katyonlarının transfer sayısının düşük bir değere (genellikle 0.2-0.4) sahip olmasıdır. Bu özellik PEO'e dayalı elektrolitlerin pillerdeki kullanımını etkileyebilir [112].

Polimer elektrolit sistemlerinde pek çok farklı lityum tuzu kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan lityum tuzlarının başlıca özellikleri Çizelge 1.3'de verilmektedir.

Çizelge 1.3. Polimer elektrolit çalışmalarında yaygın olarak kullanılan lityum tuzlarının yapısı ve özellikleri

Lityum tuzu	Anyon	Başlıca özellikleri	Ref.
LiClO ₄		<ul style="list-style-type: none">• Geniş elektrokimyasal kararlılık• Yaygın olarak kullanılan karbonat tipi çözücüler içinde düşük çözünürlük	[113]
LiBF ₄		<ul style="list-style-type: none">• Geniş elektrokimyasal kararlılık• Yaygın olarak kullanılan karbonat tipi çözücüler içinde düşük çözünürlük	[114]

LiPF ₆		<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek iyonik iletkenlik • Nem varlığında bozunur ve HF oluşumuyla sonuçlanan yüksek sıcaklıklarda elektrolit ile reaksiyona girer. 	[115]
LiTFSI		<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek çözünürlük ve yüksek iyonik iletkenlik • Yüksek elektrokimyasal kararlılık 	[116]
LiFSI		<ul style="list-style-type: none"> • LiTFSI tuzundan daha yüksek iletkenlik • Yüksek elektrokimyasal kararlılık 	[117]
LiBETI		<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek çözünürlük • Yüksek kararlılık ve yüksek iyonik iletkenlik 	[118]
LiBOB		<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek ve uzun süre elektrokimyasal kararlılık • Yüksek dayanıklı SEI-filmlerin hazırlanması 	[119]
LiDFOB		<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek elektrokimyasal kararlılık • Karbon tipli çözücülerde LiTFSI ve LiBF₆ ile karşılaştırıldığında düşük çözünürlük fakat LiBOB'dan daha yüksek çözünürlük 	[120]

1.7. Nanokompozit Polimer Elektrolit (NCPE)

Son zamanlarda nano-kompozit polimer elektrolitlerin katı polimer elektrolitlerden daha yüksek teknolojik öneme sahip olduğu gösterilmiştir. SPE'lerin geliştirilmesinde kullanılan günümüz yöntemi elektrolit sistemler içine Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 gibi nano boyutlu inorganik seramik dolgu parçacıklarının dispersiyonudur ve bunlar nanokompozit polimer elektrolit (NCPE) olarak tanımlanır [121-122]. Dolgu maddeleri ilave edilerek sağlanan iletkenlik artışı, polimerin yeniden kristalleşmesini engeller ve katı polimer elektrolitin camsı geçiş sıcaklığını düşürür [123]. Seramik yüzey ve Li tuzunun X anyonu ve polimer elektrolit segmentleri arasındaki Lewis asit-baz etkileşimlerinin oluşmasıyla lityum taşınımı artar [124].

Nanokompozit polimer elektrolitler geleneksel olarak çözelti kaplama/sol-jel metodu ile hazırlanır. Fakat tamamen kuru filmlerin elde edilmesi birkaç gün sürdüğü için zaman alıcı bir işlemdir. Çözelti kaplama metodunun yerini alan yeni bir yöntem olan sıcak pres tekniği, çözelti içermeyen kuru nano kompozit polimer elektrolit (NCPE) membranların hazırlanmasında daha kısa süreli ve az maliyetli bir yöntemdir [125-127].

1.7.1. Literatürde Kompozit Polimer Elektrolit Sentezi Üzerine Yapılan Çalışmalar

- Polietilen oksit (PEO) ve lityum tetrafloroborat ($LiBF_4$) ile mikrometre veya nanometre boyutunda alümina (Al_2O_3) kullanılarak 1995 yılında Krawiec ve ark. tarafından kompozit polimer elektrolit elde edilmiştir. Nanometre boyutunda alümina parçacıklarının iletkenliğe etkisi mikrometre boyut parçacıkları ile karşılaştırıldığında, iyonik iletkenliği arttırdığı gözlenmiştir [128].
- 2006 yılında Wang ve arkadaşları tarafından kimyasal çözünme yöntemiyle PEO, $LiClO_4$ ve $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ kullanılarak hazırlanan kompozit elektrolit filmleri XRD, IR, SEM ve DSC gibi analiz teknikleriyle karakterize

edilmiştir. Yapılan deneyler ve sentezler sonucunda EO/Li oranının iletkenliği değiştirdiği gözlenmiştir [129].

- a. EO/Li=16 olduğunda oda sıcaklığında maksimum iletkenlik $2.631 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ iken, 343 K'de iletkenlik $1.185 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir.
- b. EO/Li=8 olduğunda oda sıcaklığında maksimum iletkenlik $7.985 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ iken, 343 K'de iletkenlik $1.161 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir.

- Vickraman ve ark. tarafından 2007 yılında PVdF-HFP'ye dayalı nano kompozit polimer elektrolitler hazırlanmıştır. Kullanılan kopolimerin yanı sıra lityumfloroalkil fosfat ($\text{LiPF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3$) ve SiO_2 katkı maddesi kullanılmıştır. Ağırlıkça %2.5 SiO_2 maddesinin kullanıldığı filmlerin yapılan analizler sonucunda $1.16 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ iyonik iletkenlik gösterdiği bildirilmiştir [130].
- PVdF-HFP kopolimerine dayanan makro yapılı nanokompozit polimer membranlar $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ hidrolizi ile 2008 yılında Li ve ark. tarafından faz ayırma tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan NCPE'ler %74.4'lük bir uzama oranı ve 9.69 MPa çekme gerilmesi ile esnek bir yapıya sahiptir. Yapılan analiz sonuçlarına göre 20 °C'deki iyonik iletkenliği $0.98 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir [131].
- 2008 yılında Pandey ve ark. tarafından sıcak pres tekniği ile nano kompozit polimer elektrolit filmler hazırlanmıştır. Ağırlıkça değişen SiO_2 nano parçacığı ile NH_4HSO_4 ve PEO esaslı hazırlanan NCPE'ler, karşılaştırma yapılabilmesi açısından aynı zamanda geleneksel çözelti dökme yöntemi kullanılarak da sentezlenmiştir. Ağırlıkça %5 SiO_2 içeren nano kompozit filmler çözelti dökme yöntemi ile hazırlandığında iletkenliği $2.5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ iken, sıcak pres kullanıldığında $1.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. Ev sahibi PEO: NH_4HSO_4 oranının ağırlıkça 80:20 olduğu polimer elektrolite nanoboyutlu SiO_2 eklenmesiyle polimer filmin iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir [132].
- 2009 yılında Aravindan ve ark. PVdF-HFP kopolimerine dayanan lityum difloro(okzalat)borat (LiDFOB) ve TiO_2 katkı maddesi kullanarak nano

kompozit polimer elektrolit film sentezlemişlerdir. Elde edilen filmler Raman ve TG-DTA analizleri ile karakterize edilmiştir. Ağırlıkça %5 TiO₂ içeren membranların ortam sıcaklığındaki iletkenliği 0.56 mScm⁻¹'dir. Ayrıca membranların 130 °C'de termal kararlılık gösterdiği belirtilmiştir [133].

- Organik-inorganik hibrit poli(siklotrifosfazen-ko-4,4'-sülfonildifenol) (PSZ) mikrokürelerinin PEO ile birleşmesi ve LiClO₄ tuzu kullanılarak 2010 yılında Zhang ve arkadaşları tarafından kompozit polimer elektrolit film hazırlanmıştır. Polimer zincirinin esneklik ve kristal yapısının özellikleri DSC ile bulunmuştur. Ağırlıkça %10 oranında mikroküreler kullanıldığında ılımlı ortam sıcaklığında iletkenlik 3.36x10⁻⁵ Scm⁻¹ iken, 80 °C'de 1.35x10⁻³ Scm⁻¹ iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır [134].
- PEO ve farklı konsantrasyonlarda LiN(C₂F₅SO₂)₂ (LiBETI) ve kitin kullanılarak 2010 yılında Anglusak ve ark. tarafından tamamen kuru çözücüsüz sıcak pres tekniği ile nano kompozit polimer elektrolit film hazırlanmıştır. Elde edilen film kalınlıklarının yapılan analizler sonucunda 30-50 mikrometre boyutunda olduğu belirtilmiştir [135].
- Doğal bir kil olan hidrotalsit kullanılarak 2010 yılında Borgohain ve ark. tarafından yeni bir NCPE sentezlenmiştir. Yaklaşık 50 nm partikül boyutundaki hidrotalsit [Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)₂][(CO₃)_{0.17}.MH₂O] ile molekül ağırlığı 2000 g/mol olan PEG dolgu maddesi ve LiClO₄ kullanılarak hazırlanan filmler XRD, DSC gibi analizlerle karakterize edilmiştir. LiClO₄ kullanılmayan numune 7.3x10⁻⁷ Scm⁻¹ iletkenlik gösterirken, ağırlıkça %3.6 LiClO₄ kullanılan numunenin iyonik iletkenliği 1.1x10⁻⁵ Scm⁻¹'dir [136].
- PEO-LiClO₄-ZnAl₂O₄ kullanılarak 2010 yılında Wang ve ark. tarafından sıcak pres ve geleneksel çözelti dökme yöntemi ile NCPE filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmde ZnAl₂O₄ %8 oranında kullanıldığında maksimum iletkenliğe (2.23x10⁻⁶ Scm⁻¹) ulaşılmıştır. Sıcak pres yöntemi ile 120 °C'de ısıtılarak 10 MPa basınç altında iki teflon levha arasına preslenerek elde edilen film kalınlığı 100-200 mikrometre iken, geleneksel

yöntemle teflon levha üzerine dökülüp oda sıcaklığında kurutulan filmlerin kalınlığı 150-200 mikrometredir [137].

- Mg^{+2} iyon iletken NCPE filmi [80PEO:20Mg(CF₃SO₃)₂] + X (X=TiO₂, SiO₂, MgO) sıcak pres yöntemi ile 2013 yılında Agrawai ve ark. tarafından sentezlenmiştir. NCPE filmleri TiO₂ pasif ve MgO'nin aktif olarak kullanıldığı iki farklı dolgu maddesi ile hazırlanmıştır. Ağırlıkça %2 SiO₂, %4 TiO₂ ve %5 MgO'nin kullanıldığı filmlerin iletkenlikleri sırasıyla 5.86×10^{-6} , 1.53×10^{-5} ve $1.67 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir. Yapılan analizler sonucunda %5 oranında MgO kullanıldığında en yüksek iletkenliğe ulaşıldığı gözlenmiştir [138].
- Ag^{+} iyon iletken NCPE filmi [90PEO:10AgCF₃SO₃]+XAl₂O₃ (x= 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 % ağırlıkça) geleneksel çözelti dökme yöntemi yerine tamamen kuru sıcak pres yöntemi ile 2014 yılında Ashrafi ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. 2 aşamaya dayanan NCPE filminin hazırlanmasının 1. aşamasında SPE hazırlanmış, 2. aşamasında ise nanopartikül inorganik dolgu maddesi (Al₂O₃) ilave edilmiştir. Elde edilen malzeme XRD ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları NCPE filminin iletkenlik değerlerinin dolgu maddesinin konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir. Bu sonuca göre ağırlıkça %3 Al₂O₃ kullanıldığında optimum iletkenlik değerlerine ($\sigma_{IT} \sim 2.57 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$) ulaşıldığı kanıtlanmıştır [139].
- PVP:KIO₄ çözeltisinin 85:15 oranında, TiO₂'nin ise farklı konsantrasyonlarda hazırlanmasıyla çözelti dökme yöntemi ile 2014 yılında Ravi ve ark. tarafından nano kompozit polimer elektrolit filmler sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında hazırlanan filmlere %4 ile %12 arasında nano yapıli TiO₂ dolgu malzemesi eklenmiştir. En yüksek iletkenlik ($0.665 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) ise %10 oranında TiO₂'nin ilavesiyle elde edilmiştir [140].
- Pirinç nişastası (RS), lityum iyodür (LiI), iyonik sıvı olarak 1-metil-3-propilimidazolyum iyodürün (MPII) ve TiO₂'nin ise dolgu maddesi olarak kullanıldığı nano kompozit polimer elektrolit filmler 2014 yılında Ramesh ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır [141]. RS:LiI:MPII:TiO₂ (ağırlıkça

44.2:23.8:30:2) oranlarında kullanıldığında iyonik iletkenlik $3.63 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ dir.

- Sıcak pres yöntemi kullanılarak ev sahibi elektrolit içine 1-x (70PEO: 30 AgI) ($x=10 \leq x \leq 50$ % = aktif karbon) aktif karbon eklenmesiyle yeni bir katı polimer elektrolit filmi 2014 yılında Verma ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Aktif karbona dayalı Ag iyonu ile hazırlanan filmin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Aktif karbon oranı %30, %40 ve %50 olacak şekilde değiştirilmiş ve en iyi iletkenlik %30 aktif karbon oranı ile ($1.92 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$) elde edilmiştir [142].
- Poli(vinilidenflorür)-hekzafloropropilen (PVdF-HFP) polimerinin zirkonyum dioksit (ZrO_2) nano kristal dolgu malzemesi ve LiCF_3SO_3 tuzu ile birlikte geleneksel çözelti dökme yöntemi kullanılarak Pugno ve arkadaşları tarafından 2015 yılında kompozit polimer elektrolit sentezlenmiştir. ZrO_2 nano kristali ağırlıkça %13.04 konsantrasyonda kullanıldığında optimum iletkenlik $2.65 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olarak gözlenmiştir. Ağırlıkça %13.04 ZrO_2 içeren malzeme UV spektroskopisi ile karakterize edildiğinde ve 200-800 nm dalga boyunda tarandığında, 10 mm film kalınlığında maksimum optik geçirgenlik (%52.6) göstermiştir [143].
- NaClO_4 tuzu ve nano yapılı TiO_2 dolgu maddesi kullanılarak PEO'e dayalı kompozit polimer elektrolit filmleri 2015 yılında Ni'mah tarafından çözelti dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen NCPE filmleri XRD ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. EO/Na=20 ve ağırlıkça %5 TiO_2 kullanılarak elde edilen nano kompozit polimer elektrolit filminin 60°C 'deki iyonik iletkenliği $2.62 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olarak bulunmuştur [144].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar Çizelge 2.1’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildiği firmalar

No	Kimyasal Maddeler	Firma
1	Furan (\geq %99)	Sigma Aldrich
2	Etil vinil eter (%95)	Sigma Aldrich
3	Grubbs 1 katalizörü (%97)	Sigma Aldrich
4	Etil alkol, HPLC	Sigma Aldrich
5	N,N-Dimetil formamid (%99.9)	Sigma Aldrich
6	N-Benzilmaleimid (%99)	Sigma Aldrich
7	Toluen, HPLC	Sigma Aldrich
8	Hekzan, HPLC	Sigma Aldrich
9	Nikel Klorür (%98)	Sigma Aldrich
10	Sodyum Bikarbonat (%99.7)	Sigma Aldrich
11	N-Fenilmaleimid (%97)	Sigma Aldrich
12	Diklorometan, HPLC (Sigma Aldrich firmasından temin edilen diklorometan, fosforpentoksit üzerinden damıtılarak saflaştırıldı.)	Sigma Aldrich

2.2. Analizler

2.2.1. ¹H NMR Analizi

Sentezlenen monomerlerin ¹H NMR analizleri CDCl₃ çözücüsü kullanılarak, sentezlenen polimerlerin ¹H NMR analizleri DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak Bruker AVANCE 400 Ultrashield marka NMR cihazında yapılmıştır.

2.2.2. ¹³C NMR Analizi

Sentezlenen polimerlerin ¹³C NMR analizleri DMSO-d₆ çözücüsü kullanılarak Bruker AVANCE 500 NMR markalı cihazda yapılmıştır.

2.2.3. DSC Analizi

Sentezlenen polimerlerin DSC analizleri TA marka DSC Q2000 model cihaz kullanılarak, N₂ gazı ortamında, (10-350 °C) sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında yapılmıştır.

2.2.4. TGA Analizi

Sentezlenen maddelerin TGA analizleri, TA marka TGA Q500 model cihazda, (10-900 °C) sıcaklık aralığında, N₂ gazı varlığında yapılmıştır.

2.2.5. GPC Analizi

Sentezlenen polimerlerin GPC analizleri DMF çözücüsü kullanılarak Agilent 1100 markalı cihazda yapılmıştır.

2.2.6. Elementel Analiz

Monomerlerin ve polimerlerin element analizi, Elementer Varie Micro Cube marka cihazla yapılmıştır.

2.2.7. FTIR Analizi

Sentezlenen monomer, polimer ve nano partiküllerin FTIR analizleri Bruker marka Vertex 70V model cihazında MIR bölgede $400-4000\text{ cm}^{-1}$ spektrum aralığında yapılmıştır.

2.2.8. Raman Analizi

Hazırlanan nano partiküllerin Raman analizi, Bruker Senterra marka cihazla $400-2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yapılmıştır.

2.2.9. UV Spektroskopi Analizi

Sentezlenen nanopartikülün UV dalga boyları analizi, Perkin Elmer marka Lambda 35 UV/Vis Spectrometer model cihazla yapılmıştır. 1 mg NiO numunesi 4 ml etanol içerisinde 5 dk sonike edildi ve dalga boyu taraması yapılarak maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu belirlendi.

2.2.10. XRD Analizi

Sentezlenen nanopartikül ve nanokompozit polimer filmlerin XRD difraktogramları Rigaku Ultima-IV X Işını kırınım cihazıyla yapılmıştır.

2.2.11. SEM Analizleri

5 nm kalınlığında altın-palladyum ile kaplanan NiO nanopartiküller ve film haline getirilmiş polimer elektrolitlerin SEM analizleri QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile yapılmıştır.

2.2.12. TEM Analizleri

NiO nanopartiküllerin TEM analizleri JEOL 300kV marka cihazla yapılmıştır.

2.2.13. BET (Yüzey Analizi)

BET yüzey alanı tayini Quantachrome Corporation, Autosorb-6 yüzey alanı tayin cihazında yapılmıştır.

2.2.14. İletkenlik Ölçümleri

Polimerlerin iletkenlik ölçümleri 4-problu ENTEK marka iletkenlik ölçüm sistemleri ile gerçekleştirilmiştir.

2.3. Yöntem

2.3.1. Nano-NiO Sentezi

2.3 g NiCl₂, 10 ml destile suda çözüldü. Ayrı bir beherde ise 1.5 g NaHCO₃, 10 ml destile suda çözüldü. Hazırlanan her iki çözelti de manyetik karıştırıcıda sabit hızla olmak koşuluyla 15 dakika boyunca karıştırıldı. Hazırlanan NaHCO₃ çözeltisi NiCl₂ çözeltisi üzerine damla damla eklenerek 15 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşan ara ürün santrifüj edilerek çöktürüldü. Çöken kısım önce destile su, daha sonra etanol ile yıkandı. 100 °C’de vakum etüvde kurutulan ara ürün, 400 °C ve 600 °C’de olmak üzere fırında 2 saat kalsine edildi.

2.3.2. Monomer Sentezleri

2.3.2.1. Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhONDI)

Azot atmosferinde üç boyunlu balonda 20 mmol (3.46 g) N-fenilmaleimid ve 200 mmol furan (14.5 ml) 62.5 ml toluende çözüldü. Geri soğutucu altında 15 saat karıştırıldı ve evaporatörde çözücüsü uçuruldu, beyaz kristaller oluştu. Oluşan kristaller dietil eterden tekrar kristallendirildi. Oluşan kristallere bu saflaştırma işlemi üç kez daha uygulandı. Elde edilen ekzo-PhONDI monomeri behere alınıp oda

sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: %91. Elde edilen monomerin elementel analiz sonuçları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhONDI) Monomerinin Elementel Analiz Sonuçları

Ekzo- PhONDI	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
DeneySEL	69.79	4.59	5.85	19.77
Hesaplanan	69.70	4.60	5.81	19.89

2.3.2.2. Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhCH₂ONDI)

Azot geçişi sağlanan üç boyunlu balonda 20 mmol (3.70 g) N-benzilmaleimid ve 200 mmol furan (14.5 ml) 62.5 ml toluende çözüldü. Geri soğutucuda 15 saat karıştırıldı ve evaporatörde çözücüsü uçuruldu, beyaz kristaller oluştu. Oluşan kristaller dietil eterde yıkandı ve tekrar kristallendirildi. Oluşan kristallere bu saflaştırma işlemi üç kez daha uygulandı. Elde edilen Ekzo-PhCH₂ONDI monomeri behere alınıp oda sıcaklığında vakum etüvde kurutuldu. Verim: %35. Elde edilen monomerin elementel analiz sonuçları Çizelge 2.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhCH₂ONDI) Monomerinin Elementel Analiz Sonuçları

Ekzo-PhCH ₂ ONDI	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
DeneySEL	71.68	4.70	5.50	18.12
Hesaplanan	70.58	5.13	5.49	18.80

2.3.3. Polimer Sentezleri

2.3.3.1. Poli(Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhONDI)

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 0.019 g ekzo-N-fenil-7-oksano-
bornen-5,6-dikarboksimid saflaştırılmış diklorometanda özöldü. Azot geçişi sağlanan başka bir
kapta katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh]
katalizörü (0.0023g) 1 ml diklorometanda çözöldükten sonra reaksiyon kabına ilave
edildi ve 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda polimer kabına 2-3 damla etil vinil eter
damlatılarak 30 dk daha karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen
polimer 50 ml heksana mikropipetle damlatılarak öktüröldü. öktürme işleminden
sonra polimerler süzöldü. Süzölen polimerler tekrar diklorometanda özölüp
heksanla öktüröldü ve süzöldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu
işlemler sonucunda elde edilen ekzo-PPhONDI polimeri behere alınıp vakum etövide
kurutuldu. Verim: %74.2.

Çizelge 2.4. Poli(Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhONDI) Polimerinin Elementel Analiz Sonuçları

Ekzo-PPhONDI	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
Deneyssel	69.27	4.25	5.84	20.64
Hesaplanan	69.70	4.60	5.81	19.89

2.3.3.2. Poli(Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhCH₂ONDI)

Azot geçişi sağlanan reaksiyon kabında 0.75 g ekzo-N-benzil-7-oksano-
bornen-5,6-dikarboksimid saflaştırılmış diklorometanda özöldü. Azot geçişi sağlanan başka bir
kapta katalizör/monomer oranı 1/100 olacak şekilde [(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh]
katalizörü (0.026 g) 1 ml saf diklorometanda çözöldükten sonra reaksiyon kabına

ilave edildi ve 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda polimer kabına 2-3 damla etil vinil eter damlatılarak yarım saat karıştırıldı ve böylece reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen polimer heksanda çöktürüldü. Çöktürme işleminden sonra polimerler süzüldü. Süzülen polimerler tekrar diklorometanda çözülüp heksanla çöktürüldü ve süzüldü. Bu saflaştırma işlemi 4 kez daha tekrarlandı. Bu işlemler sonucunda elde edilen ekzo-PPhCH₂ONDI polimeri vakum etüvde kurutuldu. Verim: 56.2 %.

Çizelge 2.5. Poli(Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhCH₂ONDI) Polimerinin Elementel Analiz Sonuçları

Ekzo-PPhCH ₂ ONDI	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
Deneysel	71.11	4.78	5.57	18.54
Hesaplanan	70.58	5.13	5.49	18.80

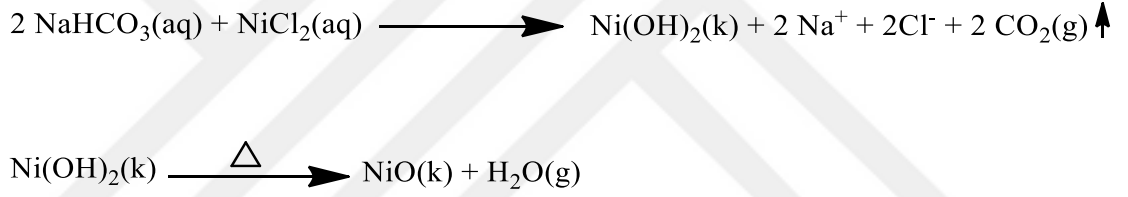
2.3.4. Nanokompozit Polimer Elektrolit (NCPE) Filmlerin Hazırlanması

Nanokompozit polimer elektrolitler çözelti döküm tekniği ile hazırlandı. Reaksiyon kabında 0.1 g alınan polimerler (ekzo-PPhONDI ve ekzo-PPhCH₂ONDI) N,N-DMF'de çözüldü ve her bir polimere ağırlıkça %0, %1, %2, %4, %8, %10 ve %15 oranında olacak şekilde NiO nanopartikül eklenerek 2 saat karıştırıldı. Sonra karışımın üzerine polimer ağırlığının %10'u kadar lityum perklorat (LiClO₄) tuzu eklendi. Magnetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldı ve teflon kalıplara döküldü. Çözücüsü vakum etüv altında yavaşça uçurularak film haline getirildi. Elde edilen nanokompozit polimer filmler XRD, SEM, FTIR, DSC ve TGA analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. NiO Nanopartiküllerinin Sentezi

İki aşamalı kimyasal sentez yöntemi kullanılarak NiCl₂ ve NaHCO₃ başlangıç malzemelerinden nano yapılı NiO nanopartikülü sentezlenmiştir. Nano-NiO sentez yöntemi Şekil 3.1’de gösterilmiştir. NiO nanopartikülünün sentezinde iki farklı sıcaklıkta (400 °C ve 600 °C) kalsinasyon yapılmış olup, sonuçları karşılaştırılmıştır. Nano yapılı NiO malzemelerinin karakterizasyonları XRD, FTIR, Raman, SEM, TEM, BET ve UV analizleri ile yapılmıştır. 400 °C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen NiO’in yüzey alanı 68.5 g/m² iken, 600 °C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen NiO’in yüzey alanı 23.4 g/m² olarak bulunmuştur.

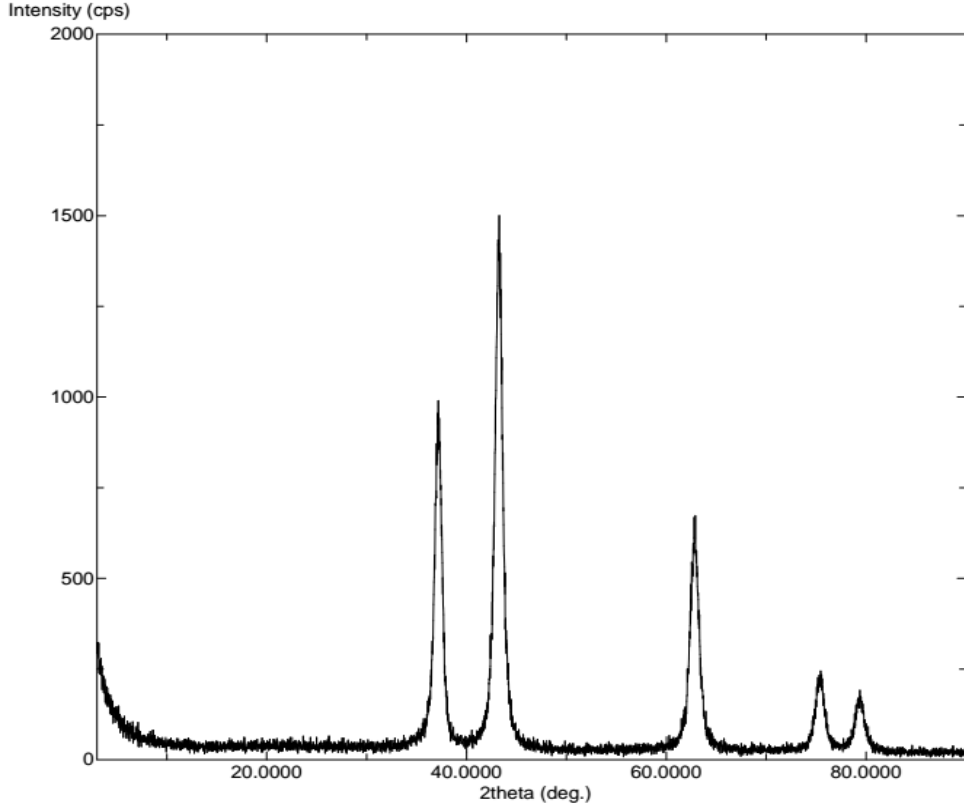


Şekil 3.1 NiO nanopartikülü sentez yöntemi

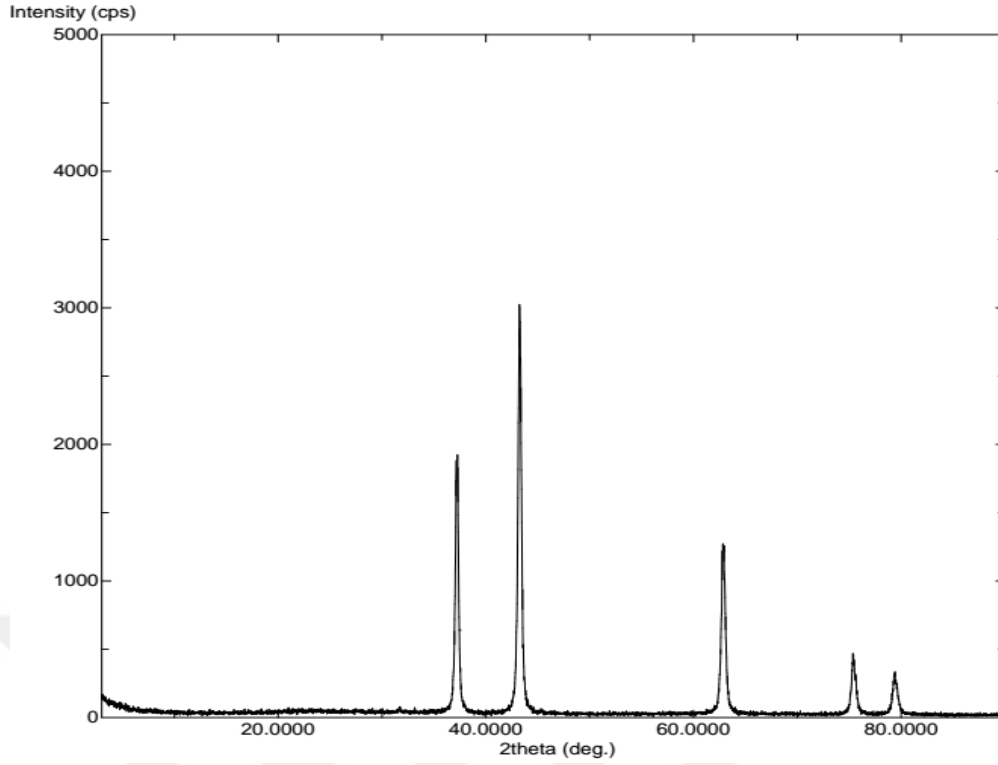
3.1.1. XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’de iki farklı sıcaklıkta (400 °C ve 600 °C) hazırlanan NiO nanopartiküllerinin XRD difraktogramları görülmektedir. XRD desenleri ile nanopartiküllerin saflığı ve kristalitesi incelenmiştir. Çizelge 3.1’de sentezlenen nanopartiküllerin XRD kırınım desenlerinden elde edilen veriler gösterilmiştir. 2θ değerlerinden yararlanılarak NiO nanopartikülünün yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğu belirlenmiştir [145] ve sonuçlar katalog numaralarıyla karşılaştırıldığında XRD ICDD kart numarası 10711179’dur. Sentezlenen nanopartiküllerinin ortalama kristal boyutu XRD difraktogramlarına göre en şiddetli

pik (220)'e ait değerler kullanılarak Debye-Scherrer formülünden ($D=0.9\lambda/\beta\cos\Theta$) hesaplanmıştır. Bu formüle göre D ortalama kristal boyutu, β kırınım pikinin yarı yüksekliğindeki tam genişliği, Θ kırınım (Bragg) açısını, λ ise kullanılan X ışınının dalga boyunu göstermektedir [146]. Bu veriler sonucunda yapılan hesaplamalara göre 400 °C'de hazırlanan NiO nanopartikülünün tanecik boyutu 10 nm iken, 600 °C'deki NiO'in tanecik boyutu 26 nm olarak belirlenmiştir.



şekil 3.2 400 °C'de Hazırlanan Nano-NiO' e Ait XRD Spektrumu



Şekil 3.3 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’ e Ait XRD Spektrumu

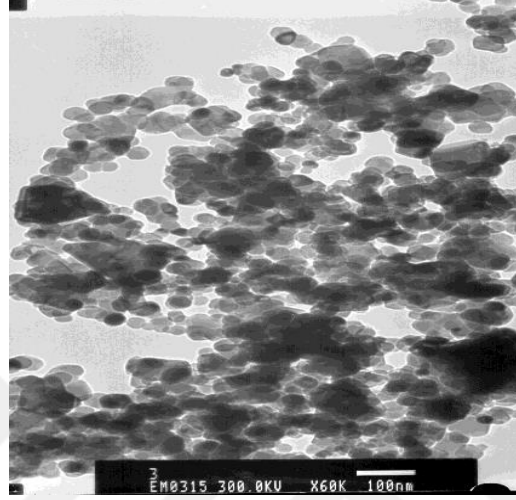
Çizelge 3.1. NiO nanopartiküllerinin XRD kırınım desenlerinden elde edilen veriler

Nano-NiO	(110)	(200)	(220)	(311)	(222)
400 °C (2 θ)	37.13°	43.21°	62.76°	75.35°	79.20°
600 °C (2 θ)	37.19°	43.24°	62.85°	75.37°	79.36°

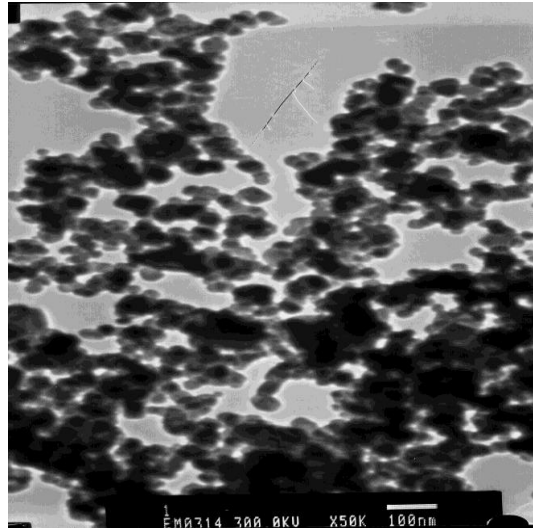
3.1.2. TEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi

TEM analizi partiküllerin yığılma durumlarına göre tanecik boyutu ve morfolojisi hakkında bilgi verir. TEM görüntülerine bakıldığında, (Şekil 3.4 ve Şekil 3.5) hazırlanan NiO malzemesinin nanoyapılı ve rastgele dağılmış olduğu gözlenmektedir. 400 °C kalsinasyon sıcaklığından elde edilen NiO nano malzemesinin TEM analiz sonucuna göre ortalama partikül boyutu 10 nm iken, 600

°C kalsinasyon sıcaklığından elde edilen malzemenin ortalama partikül boyutu 25 nm olarak hesaplanmıştır. NiO nanopartikülünün ortalama tanecik boyutunun literatür ile uyumlu olduğu gözlenmiştir [147]. 400 °C ve 600 °C’de hazırlanan NiO nanopartikülleri birbirleriyle karşılaştırıldığında kalsinasyon sıcaklığı arttıkça ortalama partikül boyutunda büyüme olduğu gözlenmiştir.



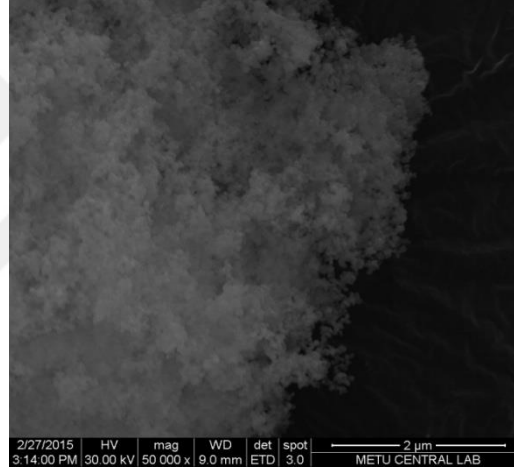
Şekil 3.4 400 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’ e Ait TEM Fotoğrafi



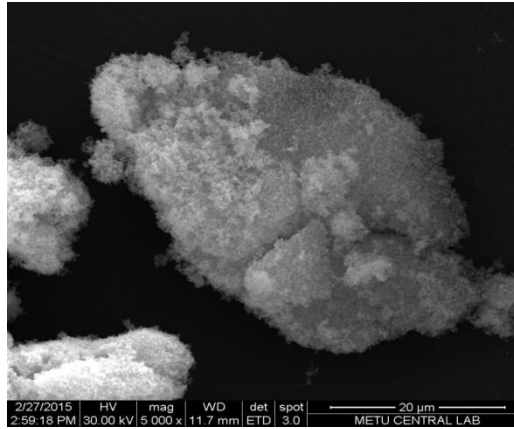
Şekil 3.5 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’ e Ait TEM Fotoğrafi

3.1.3. SEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen nanopartiküllerin yüzey morfolojisi değişimlerinin incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. Mikroyapı incelemeleri elektron görüntüsü yöntemiyle ve farklı büyütme oranlarında yapılmıştır. 400 °C ve 600 °C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen NiO nanopartiküllerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de verilmiştir. Toz örneklerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde küresel tanecikler ve bu taneciklerin topaklanmış halleri gözlenmiştir.



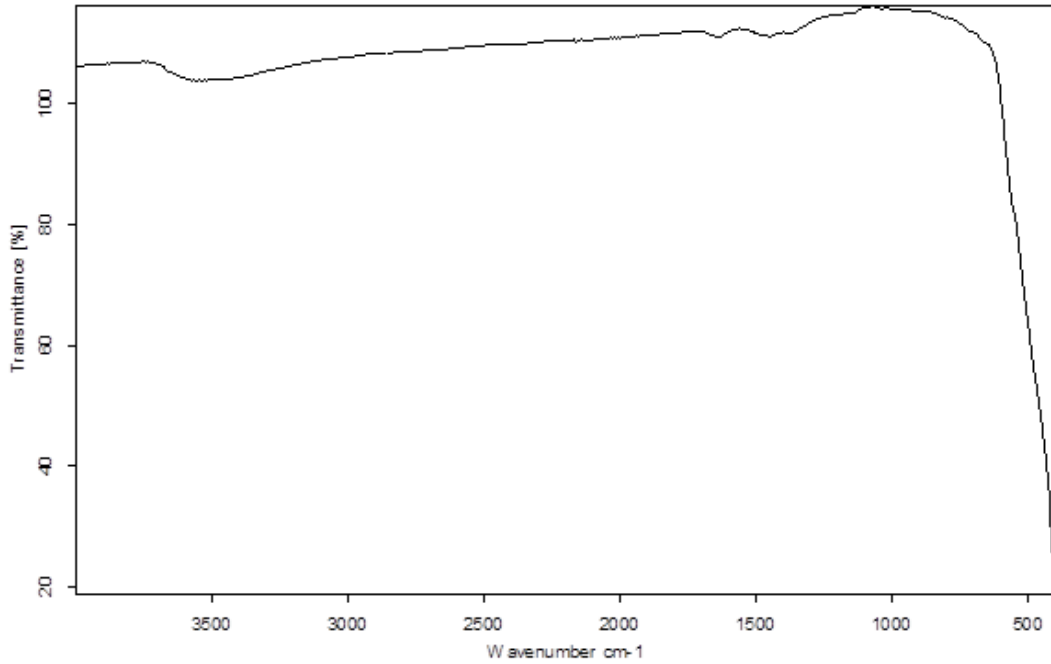
Şekil 3.6 400 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’ye Ait SEM Fotoğrafi



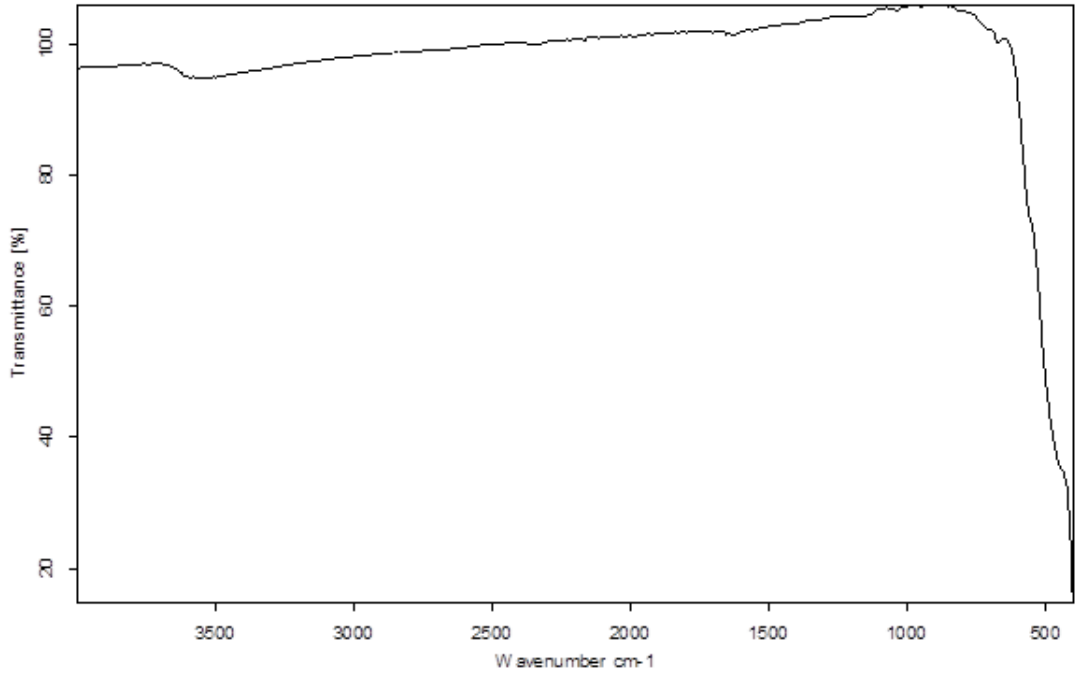
Şekil 3.7 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’ye Ait SEM Fotoğrafi

3.1.4. FTIR Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR), bileşiklerin fonksiyonel gruplarını araştırmak için kullanılan bir yöntemdir. Sentezlenen NiO nanopartiküllerinin 400-4000 cm^{-1} dalga aralığındaki FTIR spektrumları Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gösterilmektedir. 3300-3400 cm^{-1} aralığındaki pikler OH grubunun ve su molekülündeki O-H gerilme titreşimi ile ilgilidir. 1620 cm^{-1} de yer alan tepe noktası ise su moleküllerinin eğilme modu olarak ifade edilir. 1384 cm^{-1} 'deki bant karbonat iyonuna ait karakteristik bir piktir [148-150]. 400 ve 600 $^{\circ}\text{C}$ 'de kalsinasyon işlemi ile hazırlanan nano yapılı NiO, her iki sıcaklıkta da yukarıda sayılan değerler aralığındaki piklere sahiptir. NiO nanopartikülünde Ni-O bağına ait karakteristik pik 435 cm^{-1} 'de gözlenmektedir [151].



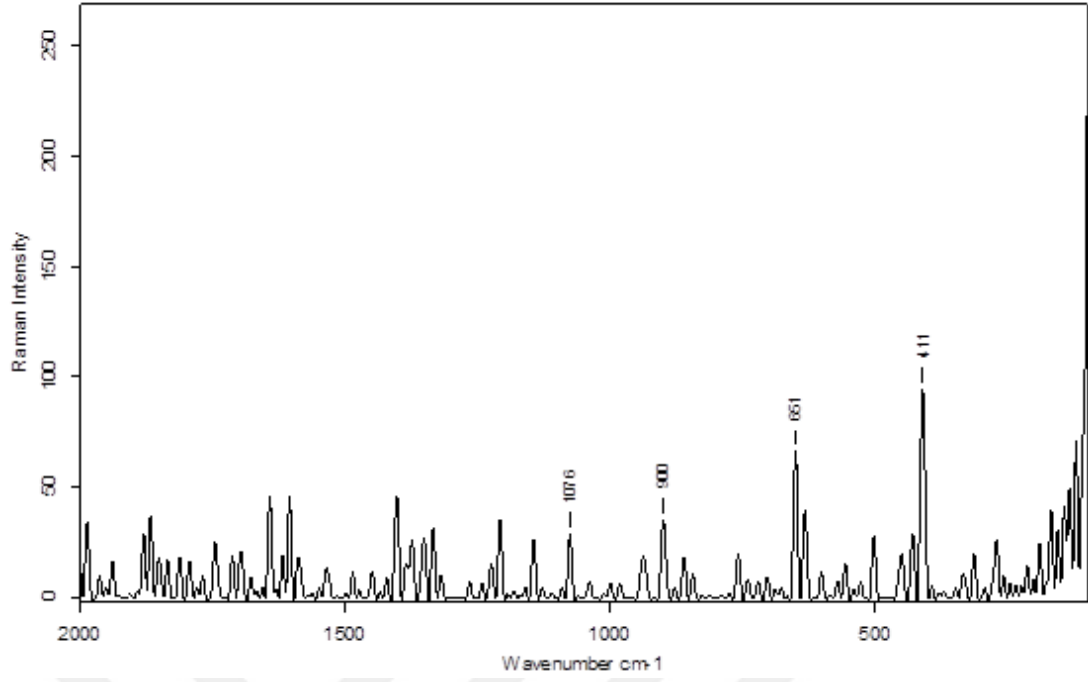
Şekil 3.8 400 $^{\circ}\text{C}$ 'de Hazırlanan Nano-NiO'e Ait FTIR Spektrumu



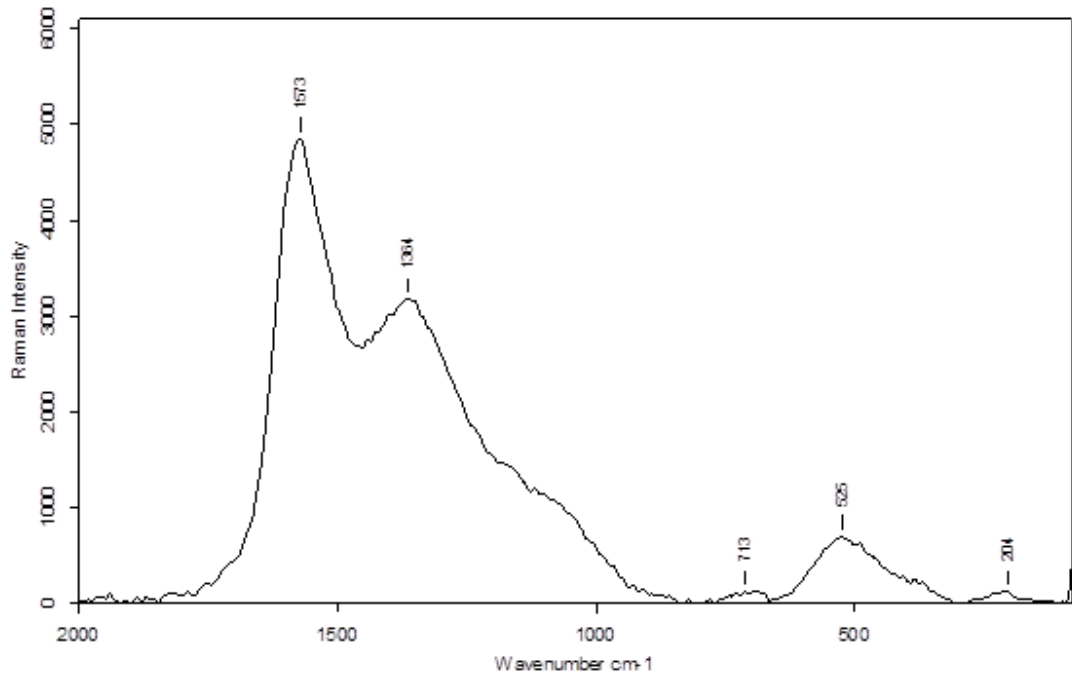
Şekil 3.9 600 °C'de Hazırlanan Nano-NiO'e Ait FTIR Spektrumu

3.1.5. Raman Sonuçlarının Değerlendirilmesi

400 °C ve 600 °C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen NiO nanopartiküllerinin Raman spektrumları sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde NiO'e ait karakteristik pik 500 cm^{-1} yakınlarında belirlenmiştir. Bu değer NiO yapısındaki Ni-O gerilme moduna karşılık gelir [152].



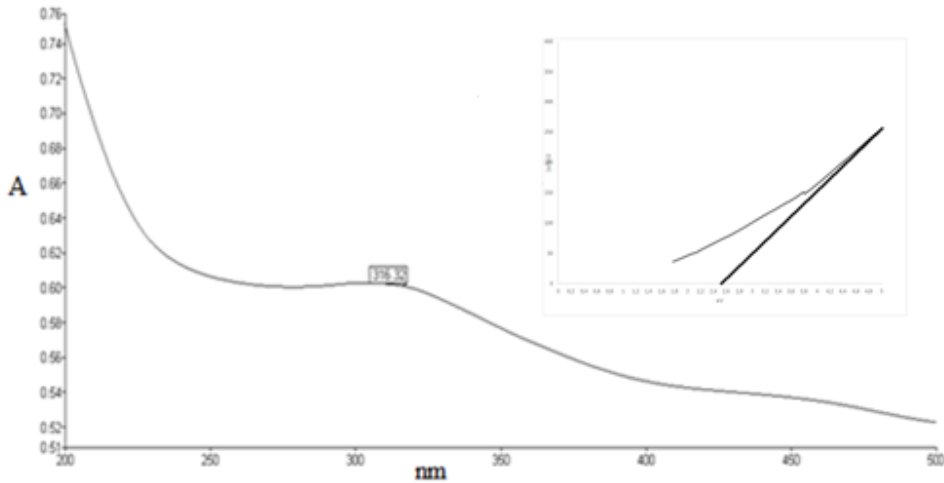
Şekil 3.10 400 °C'de Hazırlanan Nano-NiO'e Ait RAMAN Spektrumu



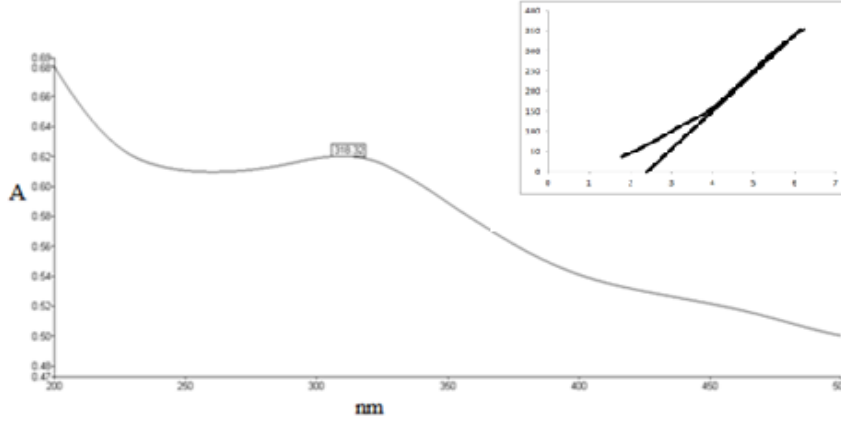
Şekil 3.11 600 °C'de Hazırlanan Nano-NiO'e Ait RAMAN Spektrumu

3.1.6. UV Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Farklı sıcaklıklarda hazırlanan nano yapılı NiO malzemesinin UV absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında (Şekil 3.12 ve Şekil 3.13), 400 °C’de hazırlanan NiO nanopartikülünün maksimum UV emisyon bandı 316 nm iken, 600 °C’de hazırlanan nano-NiO’in 318 nm dalga boyunda olduğu belirlenmiştir. Elde edilen nano malzemenin UV spektrumları literatür ile uyum içerisindedir [147]. NiO yarı iletken bant aralığına sahiptir ve bant aralığı hesaplanabilir. $\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^n / h\nu$. Buradan α denklemi kullanılarak absorpsiyon spektrumları çeşitli dalga uzunlukları için belirlenebilir. ($\alpha = A\rho / M.c.l$) Bu denklemlere göre A absorbansı, ρ yoğunluğu, M NiO’in molekül ağırlığını, c konsantrasyonu, l ışık boyunca numunenin izlediği yolu belirtir [153]. Elde edilen verilere göre 400 °C’de hazırlanan nanopartikülün bant enerji aralığı 2.5 eV iken, 600 °C’deki bant enerji aralığı 2.4 eV olarak hesaplanmıştır. NiO’in partikül büyüklüğü arttıkça, optik bant aralığı azalmıştır. 400 °C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen nanopartiküller yüzey alanının büyük, tanecik boyutunun küçük olması nedeni ile dolgu maddesi olarak seçilmiştir.



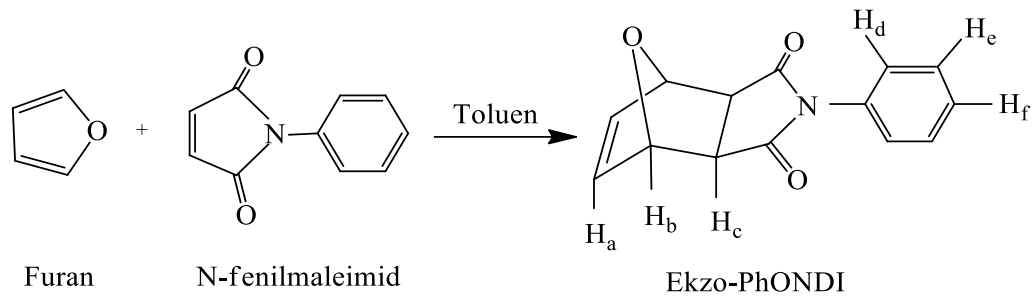
Şekil 3.12 400 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait UV Spektrumu



Şekil 3.13 600 °C’de Hazırlanan Nano-NiO’e Ait UV Spektrumu

3.2. Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhONDI) Monomerinin Sentezi

Eşit mol sayılarında N-fenilmaleimid ile furanın tepkimesi sonucu %91 verimle ekzo-N-fenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid (PhONDI) monomeri sentezlendi. Elde edilen ekzo-PhONDI monomerinin yapısı NMR ve FTIR analizleri ile karakterize edildi. Sentez mekanizması Şekil 3.14’de verildiği gibidir. Ekzo-PhONDI monomerine ait ^1H NMR spektrumu Şekil 3.15’de verildi. ^1H NMR spektrumları incelendiğinde fenil grubundaki hidrojen atomlarına ait pikler 7.51-7.23 ppm bölgesinde multipler olarak görülmektedir. Olefinik hidrojen atomları (Ha) 6.56 ppm’de görülürken, diğer Hb ve Hc hidrojen atomları 5.39 ppm ve 3.01 ppm’de belirlendi. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16), tüm karbon atomlarına ait pik değerlerinin monomerin yapısı ile uyum içinde olduğu görüldü [154]. Hazırlanan Ekzo-PhONDI monomerine ait FTIR spektrumu ise Şekil 3.17’de verilmiştir. Sentezlenen monomerin FTIR sonuçları literatür ile uyum içerisindedir [155].

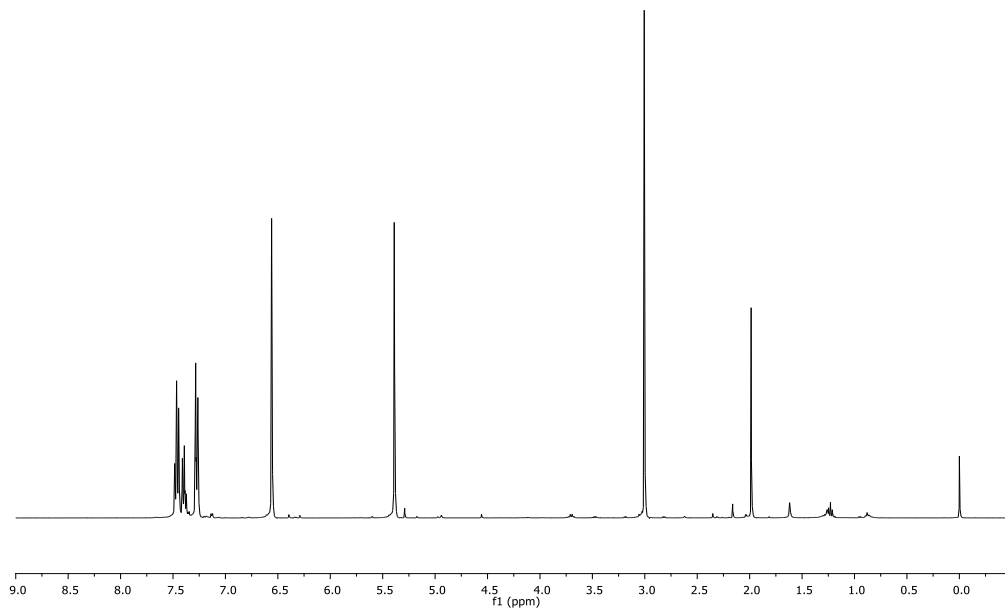


Şekil 3.14 Ekzo-PhONDI Monomer Sentezi

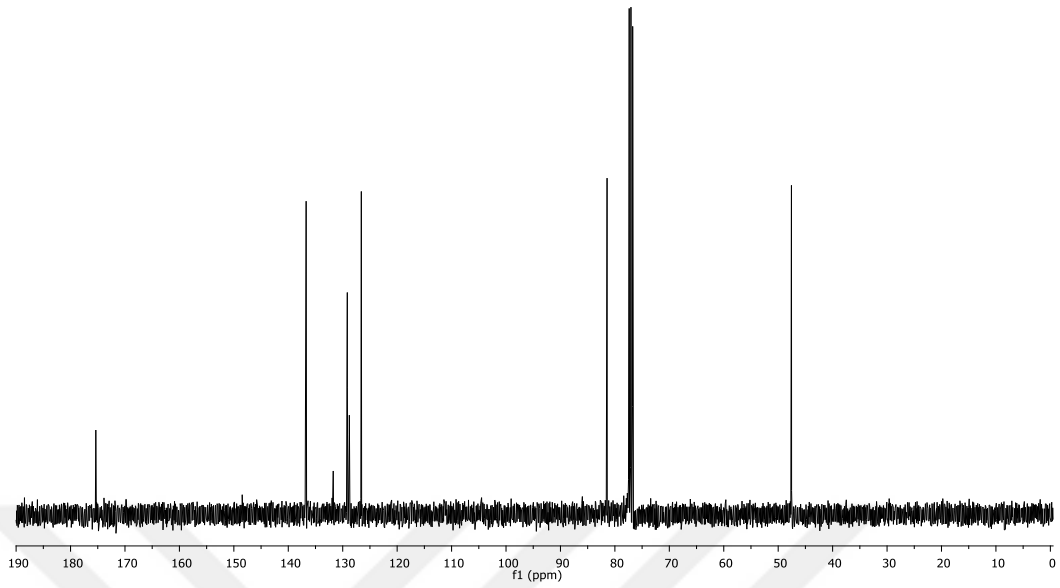
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm)= 7.51-7.23 (m, 5H, Hd, He, Hf), 6.56 (d, $J=0.8$ Hz, 2H, Ha), 5.39 (d, 2H, Hb), 3.01 (d, 2H, Hc).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm)= 175.36, 136.72, 131.74, 129.16, 128.78, 126.58, 81.44, 47.56.

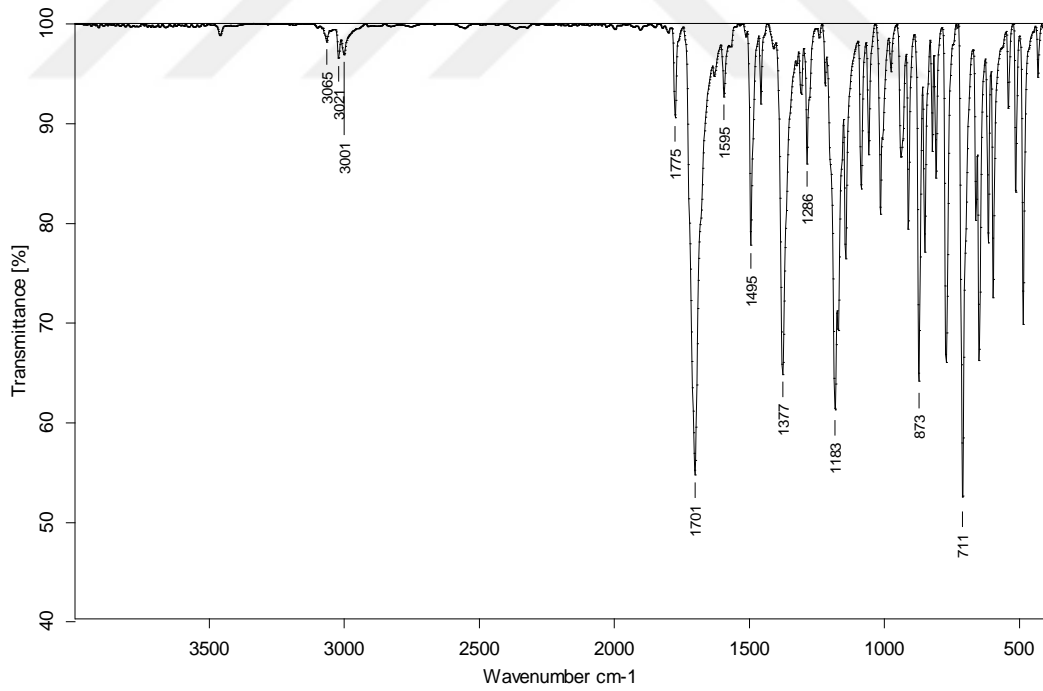
FTIR (cm^{-1}): 3065, 3021, 3001, 1775, 1701, 1595, 1495, 1377, 1286, 1183, 873, 711.



Şekil 3.15 Ekzo-PhONDI Monomerine Ait ^1H NMR Spektrumu



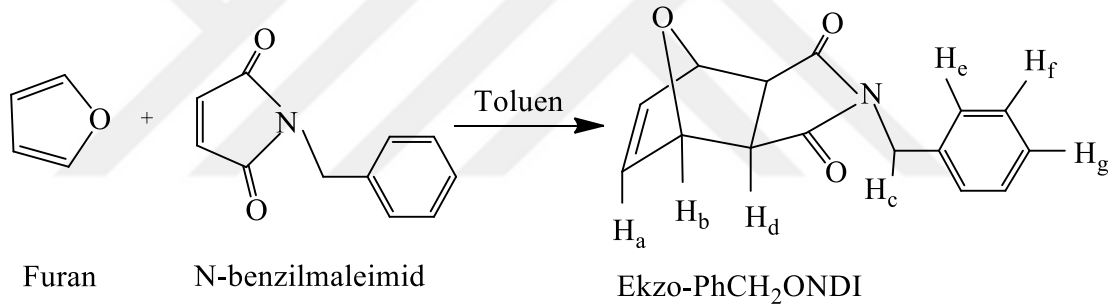
Şekil 3.16 Ekzo-PhONDI Monomerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 3.17 Ekzo-PhONDI Monomerine Ait FTIR Spektrumu

3.3. Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid (Ekzo-PhCH₂ONDI) Monomerinin Sentezi

N-Benzil maleimidin eşit mol sayılarında furanla tepkimesi sonucu ekzo-N-benzil-7-oksano-7-norbornen-5,6-dikarboksimid (Ekzo-PhCH₂ONDI) monomeri %35 verimle ilk kez sentezlendi. Ekzo-PhCH₂ONDI monomeri NMR ve FTIR analizi ile karakterize edildi. Sentez mekanizması Şekil 3.18’de verilmiştir. Ekzo-PhCH₂ONDI monomerine ait ¹H NMR spektrumu Şekil 3.19’da verildi. ¹H NMR spektrumları incelendiğinde benzil grubundaki hidrojen atomlarına ait pikler 7.34-7.22 ppm bölgesinde multipler olarak görülmektedir. Olefinik hidrojen atomları (H_a) 6.51 ppm’de, H_b ve H_d hidrojen atomları 5.28 ppm ve 2.85 ppm’de, H_c atomları ise 4.64 ppm’de belirlendi. ¹³C NMR spektrumu Şekil 3.20’de, sentezlenen monomerin FTIR spektrumu ise Şekil 3.21’de verilmiştir.

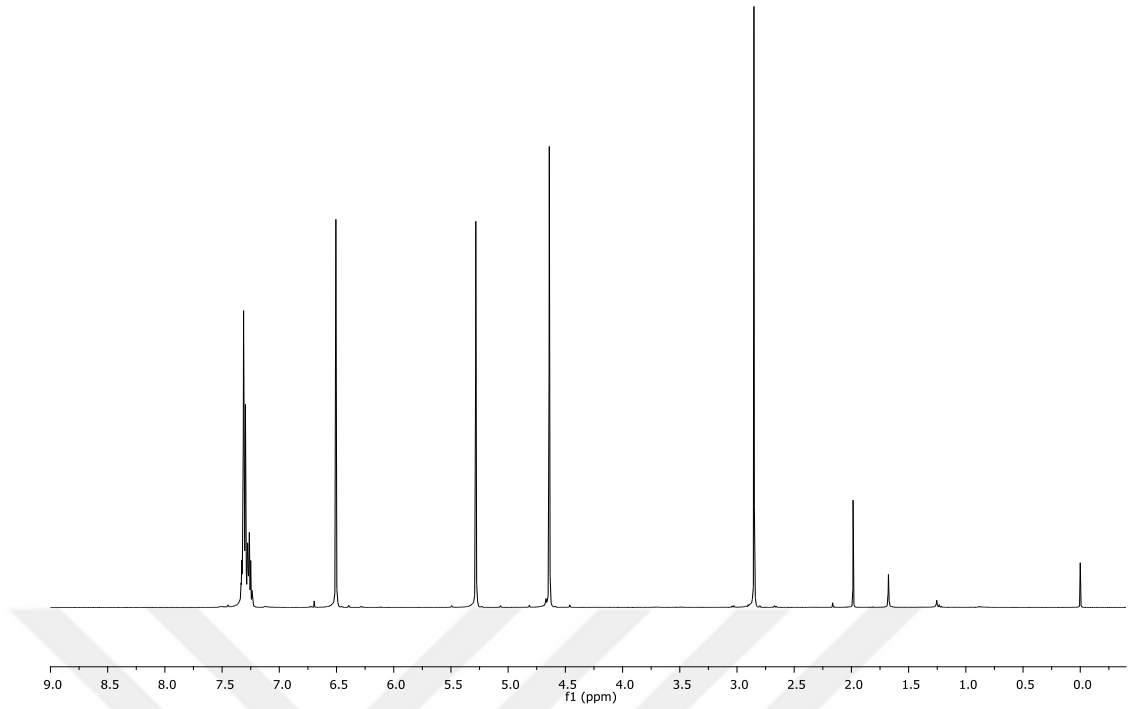


Şekil 3.18 Ekzo-PhCH₂ONDI Monomer Sentezi

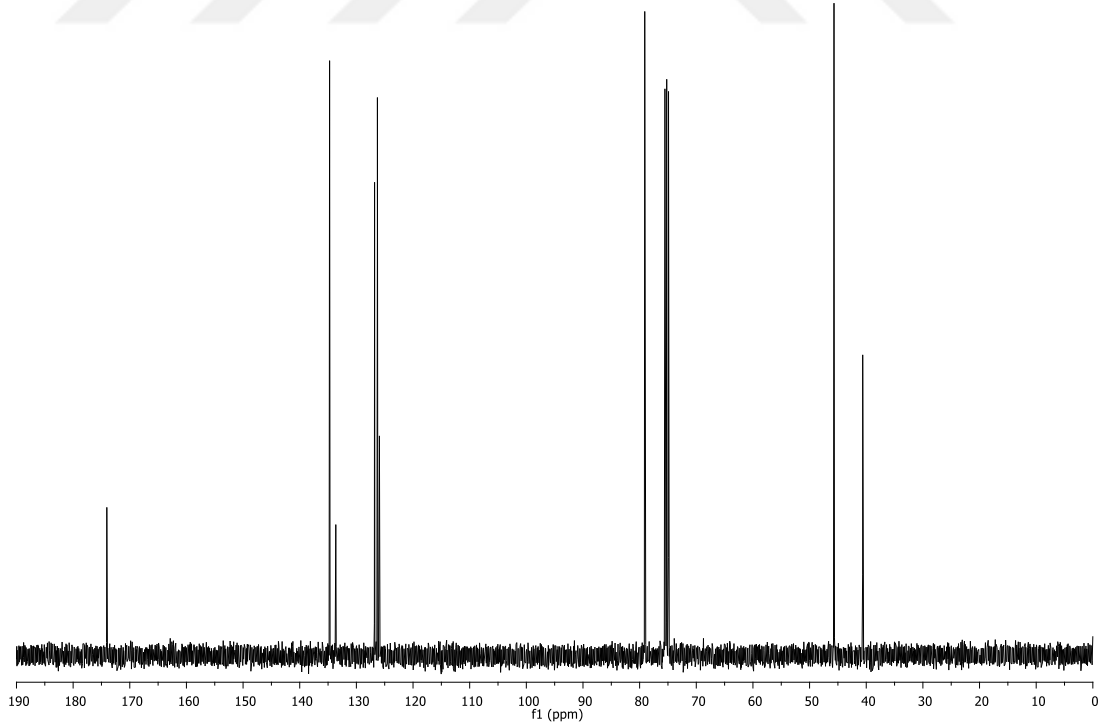
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 7.34-7.22 (m, 5H, H_e, H_f, H_g), 6.51 (d, 2H, H_a), 5.28 (d, 2H, H_b), 4.64 (s, 2H, H_c), 2.85 (s, 2H, H_d).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 174.05, 134.73, 133.63, 126.79, 126.29, 125.94, 79.10, 45.69, 40.6.

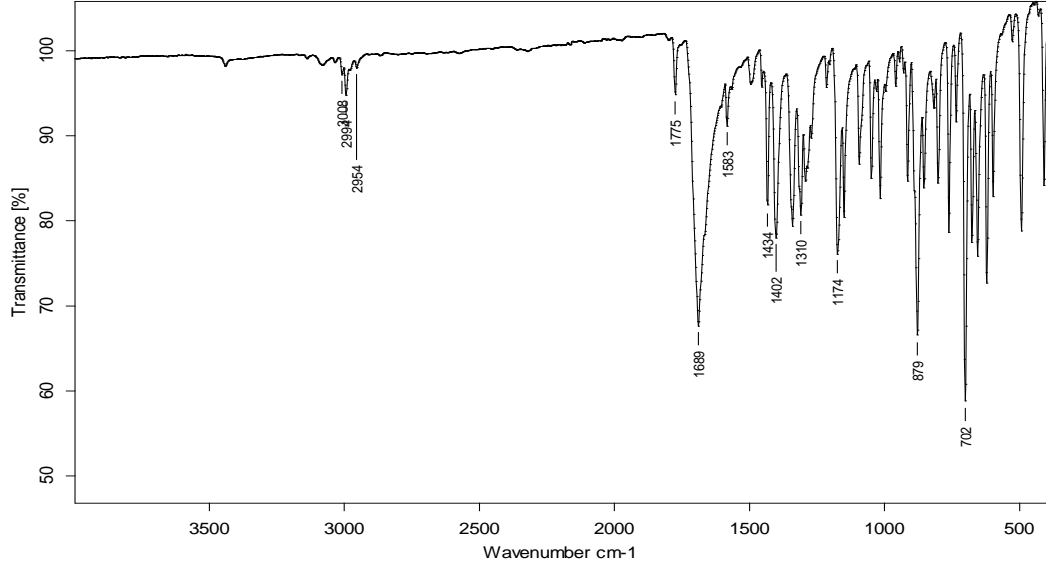
FTIR (cm⁻¹): 3441, 3008, 2994, 2954, 1775, 1689, 1583, 1434, 1402, 1340, 1310, 1293, 1174, 1150, 1094, 1049, 1017, 959, 915, 879, 854, 802, 762, 702, 676, 656, 622, 598, 494, 410.



Şekil 3.19 Ekzo-PhCH₂ONDI Monomerine Ait ¹H NMR Spektrumu



Şekil 3.20 Ekzo-PhCH₂ONDI Monomerine Ait ¹³C NMR Spektrumu

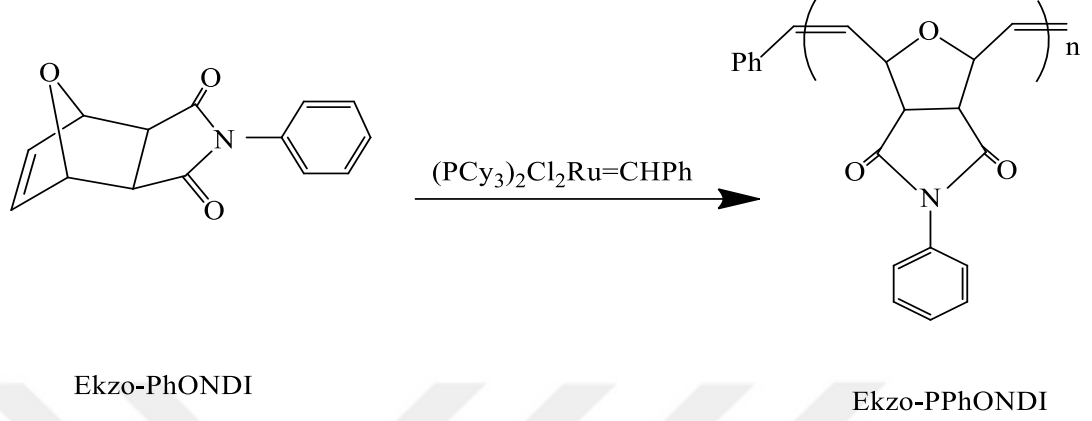


Şekil 3.21 Ekzo-PhCH₂ONDI Monomerine Ait FTIR Spektrumu

3.4. Poli(Ekzo-N-Fenil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhONDI) Sentezi

ROMP polimerizasyonu ile ekzo-N-fenil-7-oksanorbornen-5,6-dikarboksimid (ekzo-PhONDI) monomerinin [(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh] katalizörü kullanılarak hazırlanan ekzo-PPhONDI polimeri %74.2 verimle elde edildi (Şekil 3.22). Polimere ait karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.2’de verilmektedir. Polimere ait ¹H NMR spektrumunda (Şekil 3.23) 7.56-7.24 ppm’de multiplet olarak gözlenen sinyaller polimere süstitüe fenil grubundaki hidrojen atomlarına aittir. 6.05 ve 5.82 ppm’deki pikler, trans ve cis olefinik proton sinyalleridir. Bu sinyallerin alan oranları hesaplandığında elde edilen polimerin %70 trans karakterde olduğunu göstermektedir. Diğer -HC-O proton sinyalleri ise 5.11 (cis), 4.66 (trans) ppm’de belirlenmiştir. 3.53 ppm’deki ise -HC-C protonuna ait sinyallerdir. Polimere ait ¹³C NMR spektrumuna (Şekil 3.24) bakıldığında karakteristik karbonil grubuna ait karbon piki 175.05 ppm’de görülmektedir. GPC grafiği (Şekil 3.25), FTIR (Şekil 3.26), DSC ve TGA termogramları (Şekil 3.27 ve 3.28)’de verilmiştir. DSC-TGA

termogramlarına bakıldığında polimerin camsı geçiş sıcaklığının 221.56 °C olduğu ve 336 °C'ye ulaştığında % 3.1 oranında kütle kaybının olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.22 Ekzo-PPhONDI Polimer Sentezi

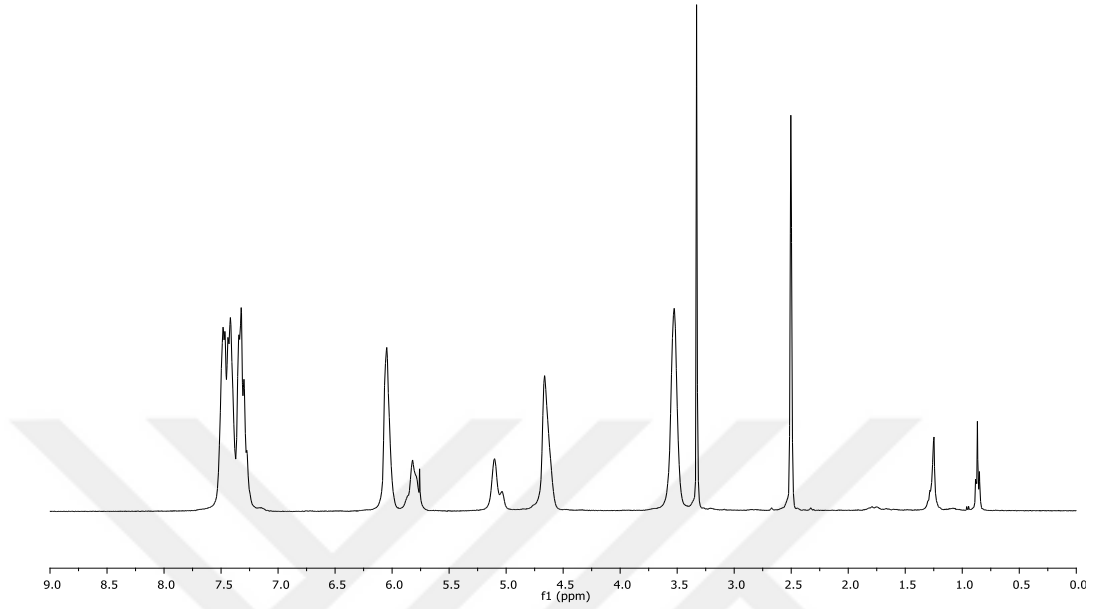
Çizelge 3.2. Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

Trans (%)	70
PDI (M_w / M_n)	1.56
Tg (°C)	221.56
M_n (g/mol)	7.5×10^4
Verim (%)	74.2

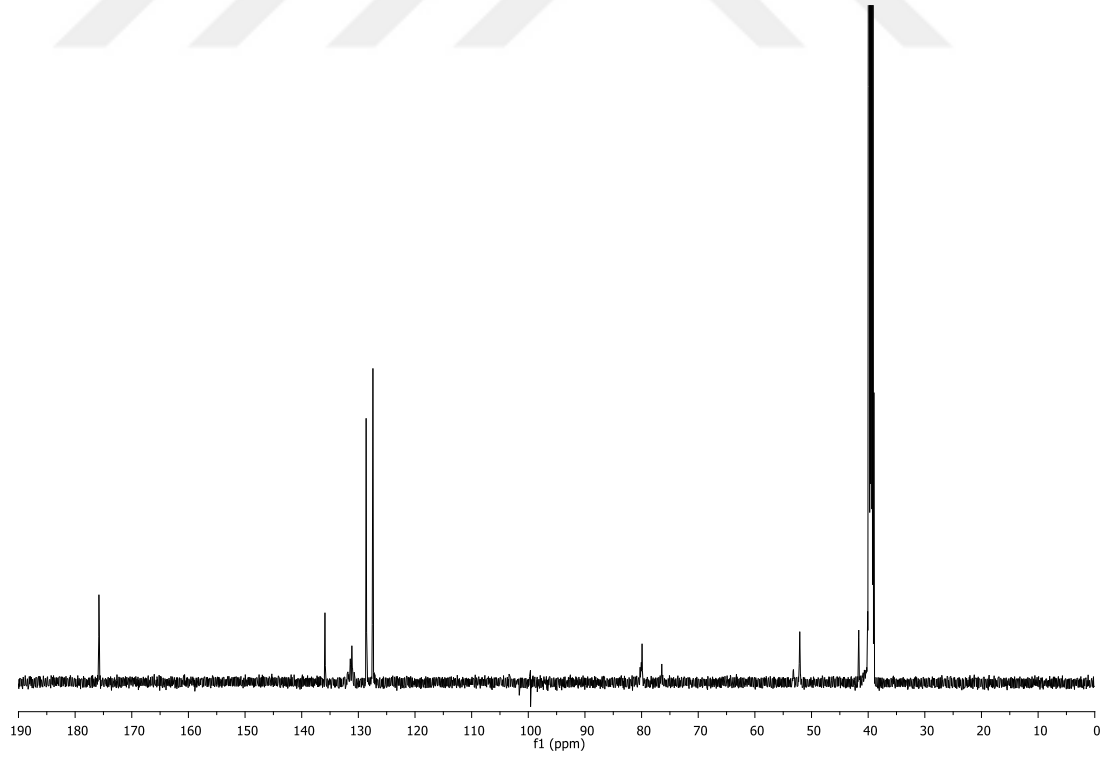
^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 7.56-7.24 (m, 5H, -N-Ph), 6.05 (s, 2H, -HC=C), 5.82 (s, 2H, -HC=C), 5.11 (s, 2H, -HC-O), 4.66 (s, 2H, -HC-O), 3.53 (-HC-C).

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm)= 175.05, 132.10, 131.5, 131.10, 128.90, 127.20, 79.9, 76.4, 52.4.

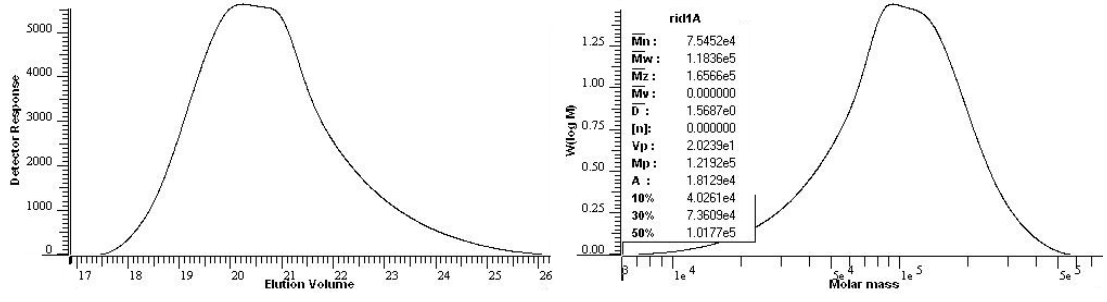
FTIR (cm^{-1}): 1782, 1711, 1598, 1497, 1375, 1178, 1017, 969, 910, 746, 691, 612, 507.



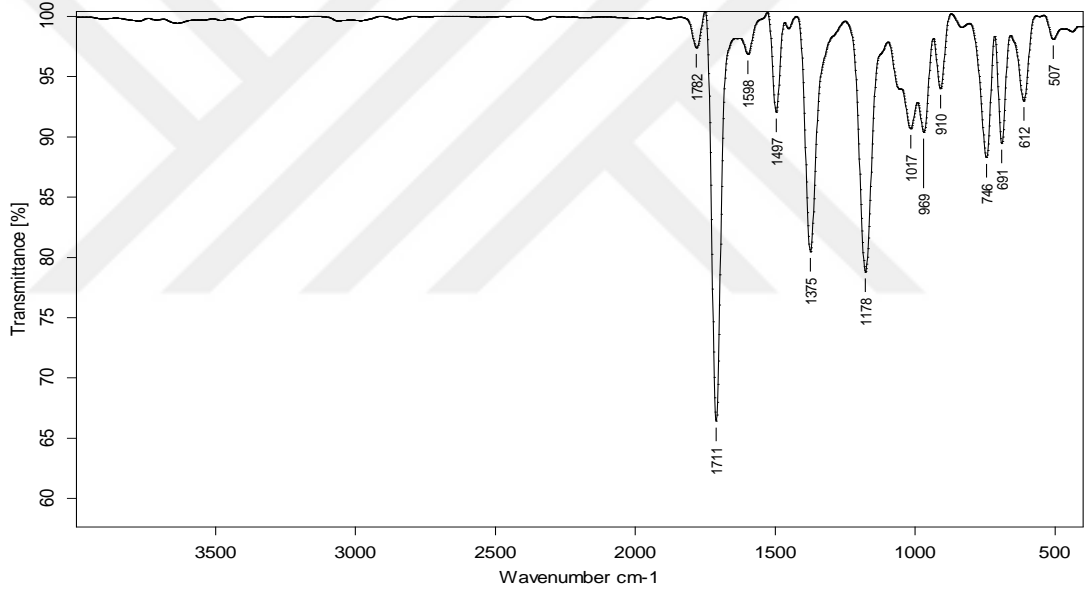
Şekil 3.23 Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait ^1H NMR Spektrumu



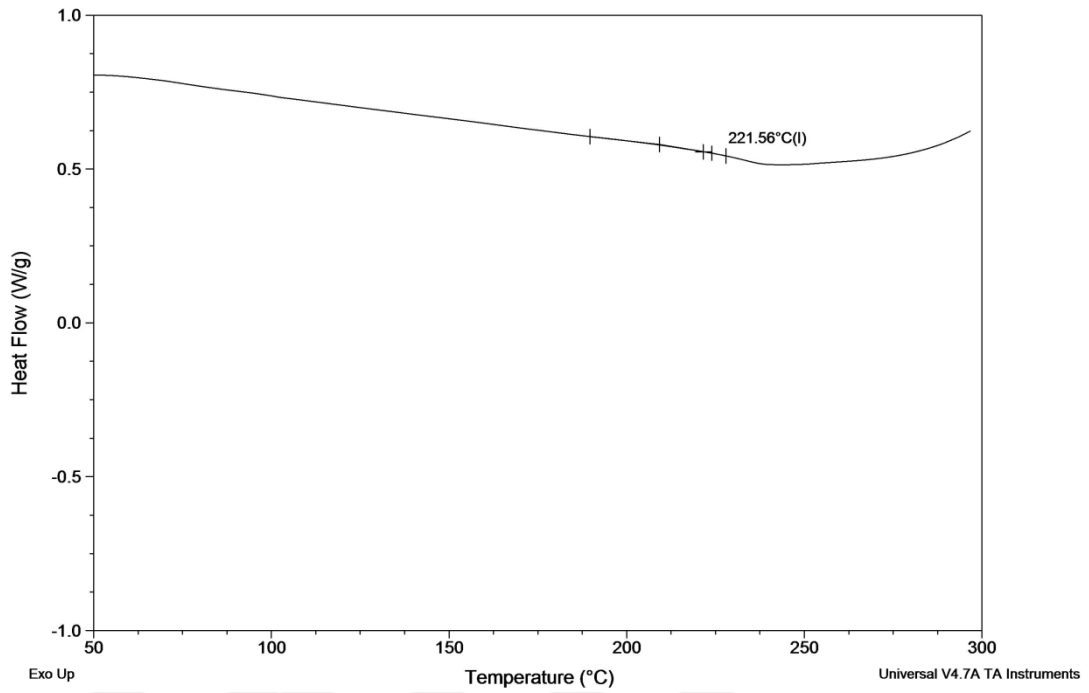
Şekil 3.24 Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait ^{13}C NMR Spektrumu



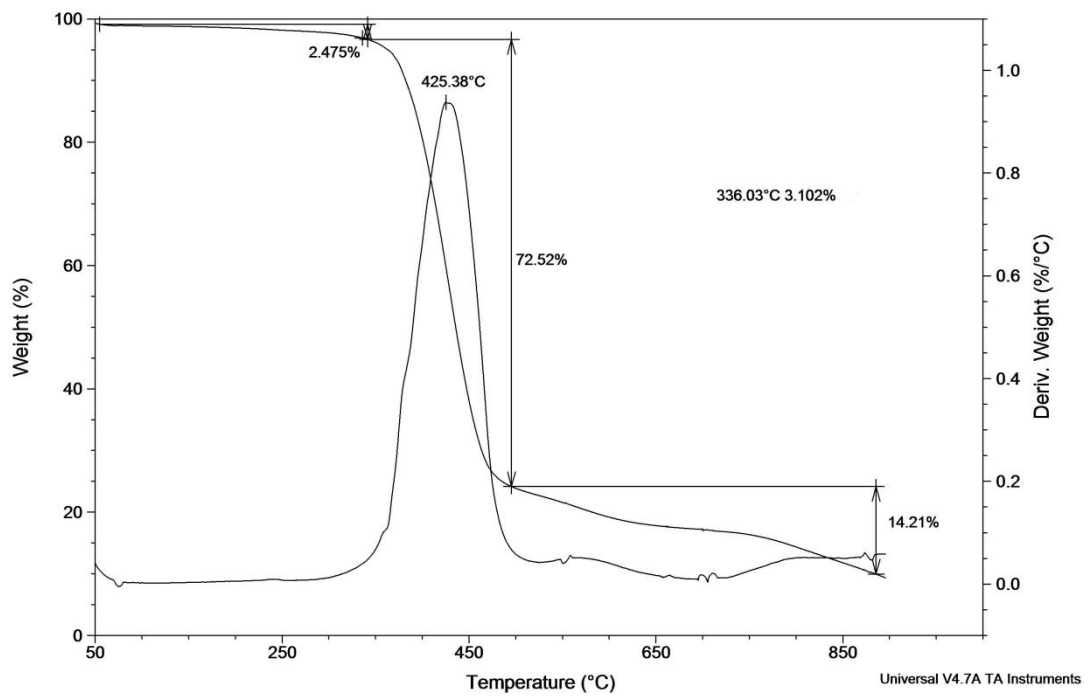
Şekil 3.25 Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait GPC Grafiği



Şekil 3.26 Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait FTIR Spektrumu



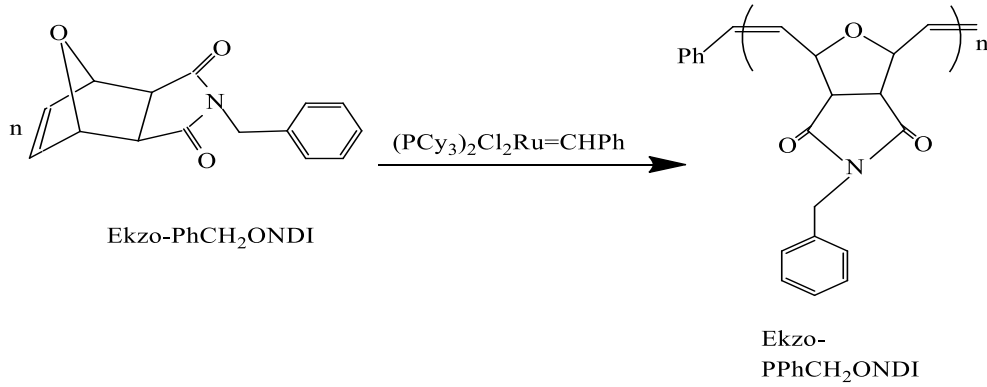
Şekil 3.27 Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait DSC Termogramı



Şekil 3.28 Ekzo-PPhONDI Polimerine Ait TGA Termogramı

3.5. Poli(Ekzo-N-Benzil-7-Oksanorbornen-5,6-Dikarboksimid) (Ekzo-PPhCH₂ONDI) Sentezi

ROMP polimerizasyonundan faydalanılarak ekzo-N-benzil-7-oksano-5,6-dikarboksimid (ekzo-PhCH₂ONDI) monomerinin [(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh] katalizörü varlığında hazırlanan ekzo-PPhCH₂ONDI polimeri %56.2 verimle elde edildi. Polimere ait sentez mekanizması Şekil 3.29’de verilmiştir. Polimere ait ¹H NMR spektrumu Şekil 3.30’da gösterilmektedir. Monomerde bulunan olefinik H atomlarına ait sinyallerin polimere dönüştüğünde kaybolduğu (6.51 ppm) gözlenmektedir. Bunun yerine 5.99 ppm (trans) ve 5.71 ppm (cis) olefinik H atomları oluşmaktadır. Benzil grubunda bulunan CH₂’deki H atomlarına 4.37 ppm’de, karbon atomlarına ait sinyaller ¹³C NMR spektrumunda (Şekil 3.31) ise 41.7 ppm’de belirlendi. Polimere ait GPC grafiği (Şekil 3.32), FTIR (Şekil 3.33), DSC ve TGA termogramları (Şekil 3.34-3.35) verilmiştir. DSC-TGA termogramlarına bakıldığında polimerin camsı geçiş sıcaklığının 168.34 °C olduğu ve 583.17 °C’ye ulaştığında %92.50 oranında kütle kaybının olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.29 Ekzo-PPhCH₂ONDI Polimer Sentezi

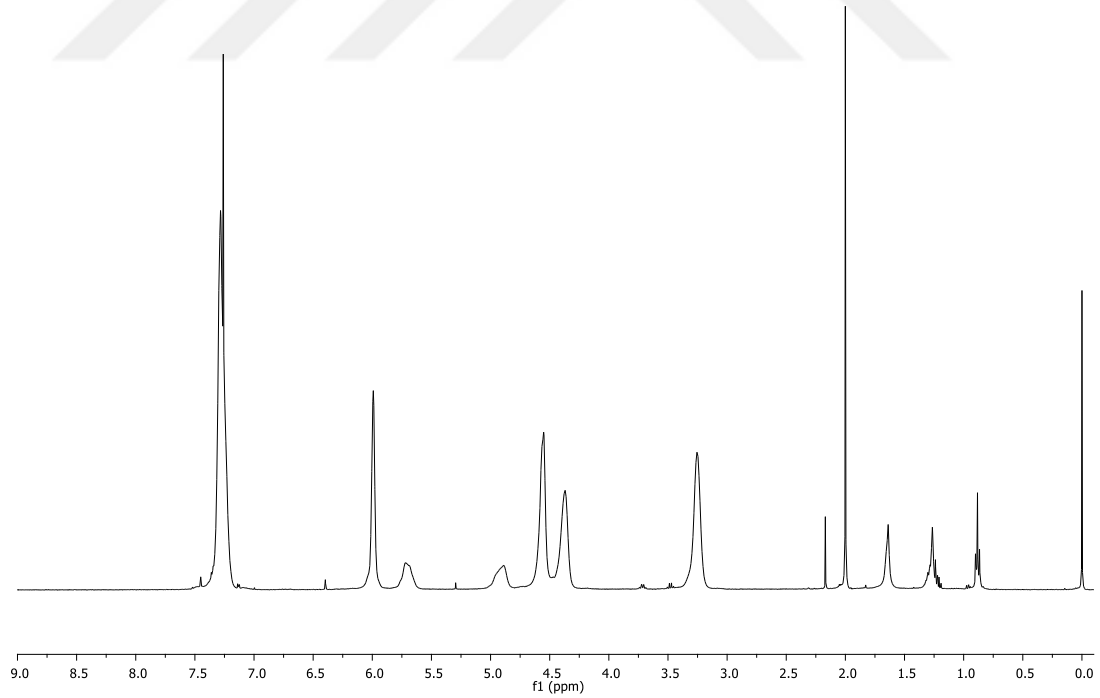
Çizelge 3.3. Ekzo-PPhCH₂ONDI Polimerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

Trans (%)	72
PDI	1.67
T _g (°C)	168.34
M _n (g/mol)	5.41x10 ⁴
Verim (%)	56.2

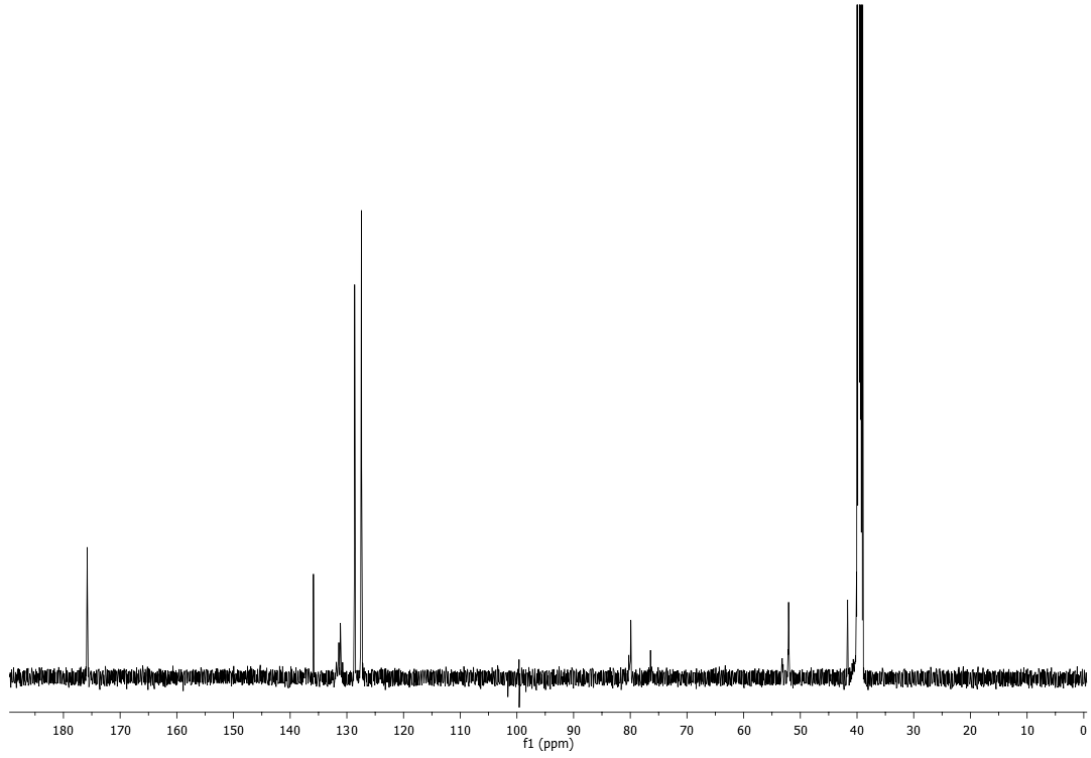
¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= 7.36-7.17 (-N-Ph), 5.99 (-HC=C), 5.71 (-HC=C), 4.89(-HC-O), 4.55 (-HC-O), 4.37 (-N-CH₂), 3.26 (-C=O).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm)= 175.8, 135.9, 131.4, 131.2, 128.6, 127.4, 79.9, 76.4, 52.0, 41.7.

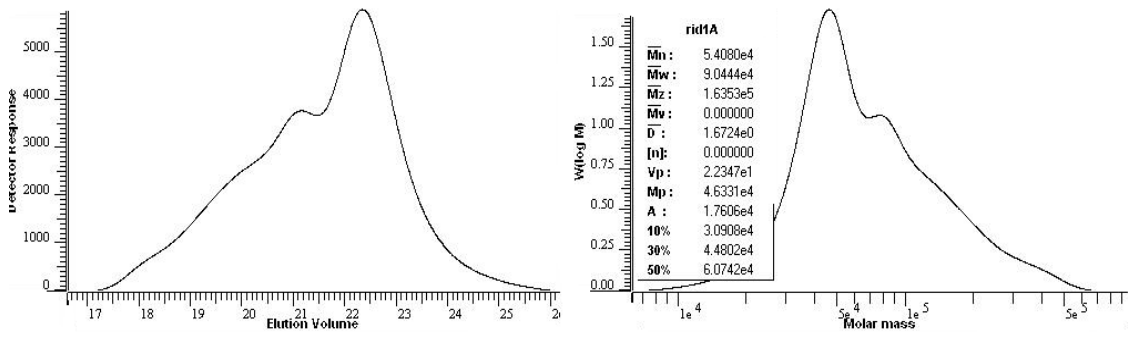
FTIR (cm⁻¹): 1778, 1703, 1495, 1432, 1391, 1342, 1167, 1020, 989, 923, 826, 740, 618, 560, 465.



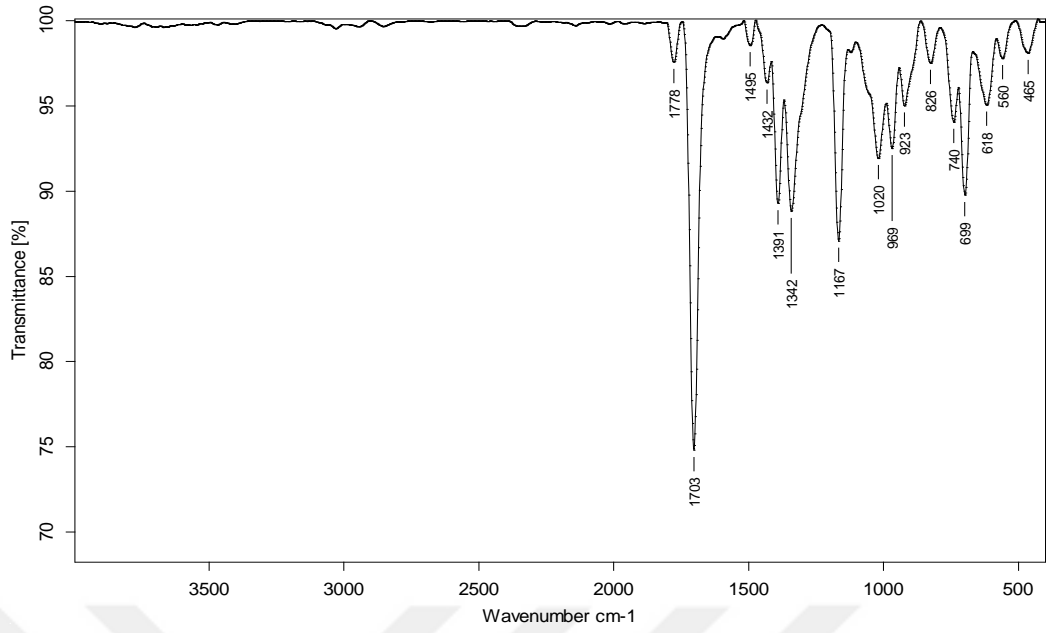
Şekil 3.30 Ekzo-PPhCH₂ONDI Polimerine Ait ¹H NMR Spektrumu



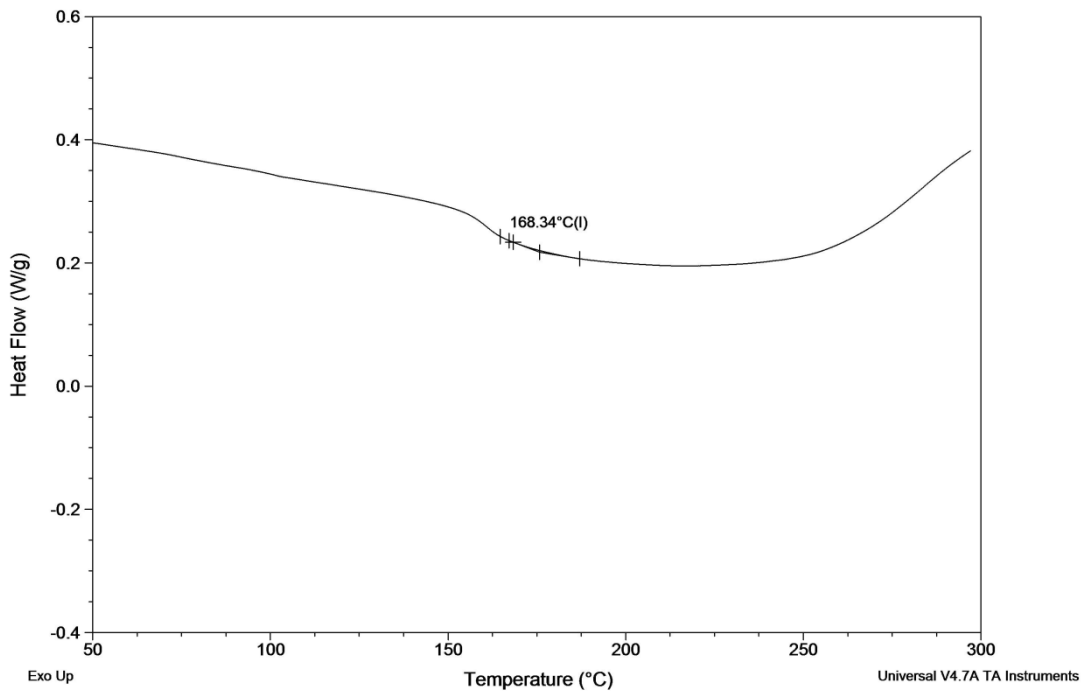
Şekil 3.31 Ekzo-PPhCH₂ONDI Polimerine Ait ¹³C NMR Spektrumu



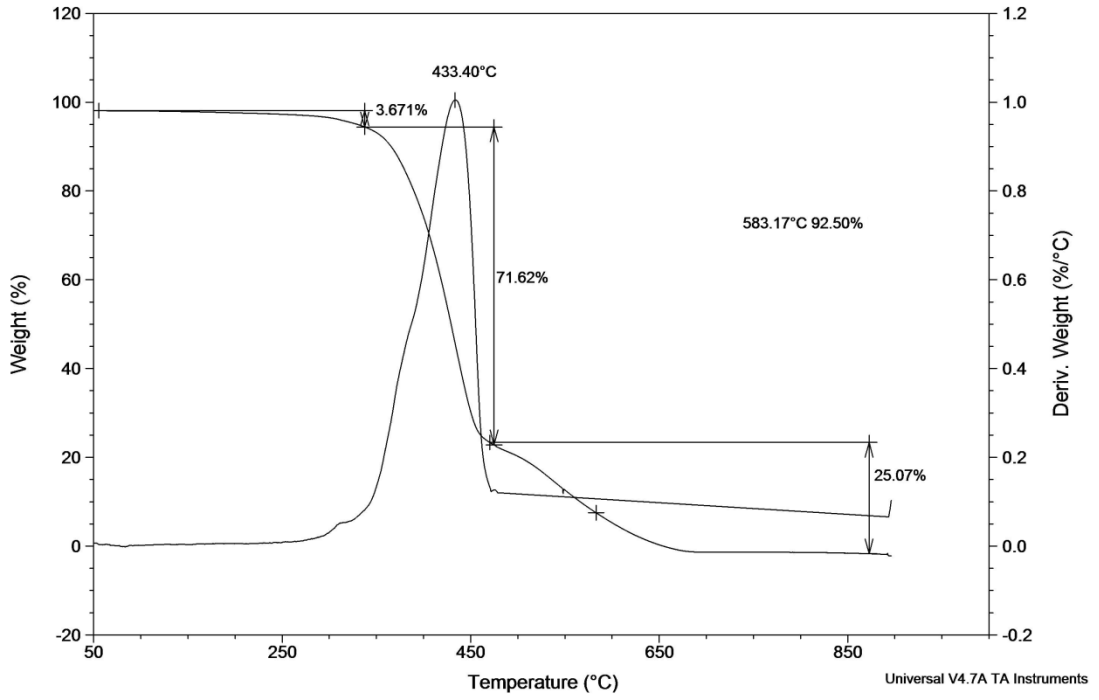
Şekil 3.32 Ekzo-PPhCH₂ONDI Polimerine Ait GPC Grafiği



Şekil 3.33 Ekzo-PPhCH₂ONDI Polimerine Ait FTIR Spektrumu



Şekil 3.34 Ekzo-PPhCH₂ONDI Polimerine Ait DSC Termogramı

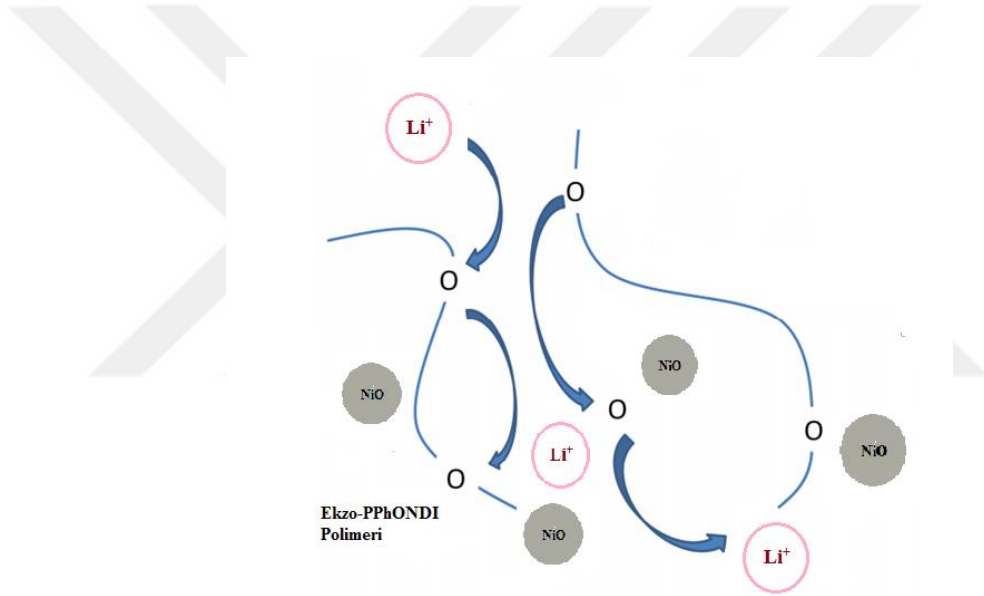


Şekil 3.35 Ekzo-PPhCH₂ONDI Polimerine Ait TGA Termogramı

3.6. Nanokompozit Polimer Elektrolit Sentezine Ait Bulgular

Nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özelliklerinde üstünlükler sergilemektedirler [156]. Metal tuzları ile kompleks oluşturan poli(etilen oksit) (PEO) gibi iyonik iletken polimerlerin iyon taşıma mekanizmasında önemli faktörler rol oynamaktadır. En önemli faktörlerden biri polimer ile katyon etkileşimidir. Polimer iskeletindeki eter oksijeni tarafından katyonların koordine edilmesi tuzun çözünmesine ve polimer-tuz kompleksi oluşumuna neden olur [157-160]. Bu tez kapsamında ev sahibi polimer olarak, PPhONDI ve ilk kez tarafımızdan sentezlenen PPhCH₂ONDI polimerleri kullanıldı. Kompozit polimer elektrolitler, ev sahibi olan bir polimer, tuz ve dolgu maddesi kullanılarak hazırlandı. Hazırlanan nanokompozit polimer elektrolitler Şekil 3.36'da şematik olarak gösterilmiştir. Polimer elektrolitlerdeki iletkenlik ölçümleri için ince polimer filmleri hazırlandı ve ölçümler 4-problu iletkenlik ölçüm sistemi ile oda sıcaklığında yapıldı. Tuz oranı sabit tutularak, dolgu maddesi oranının kompozit polimer elektrolitlerdeki iletkenlik değerine etkisini incelemek için ağırlıkça %1, %2,

%4, %8, %10 ve %15 NiO nanopartikül oranları değiştirilerek kompozit polimer elektrolitleri hazırlandı. Ölçülen iletkenlik değerleri Çizelge 3.4’de verilmektedir. PPhCH₂ONDI polimeri kullanıldığında, NiO dolgu maddesi oranının ağırlıkça %10 olduğunda en yüksek iletkenliğe ulaşılmıştır. Ev sahibi olarak PPhONDI polimeri kullanıldığında ise NiO dolgu maddesinin oranının artmasıyla iletkenliğin önce arttığı, sonra azaldığı gözlenmektedir. İletkenliğin NiO oranının ağırlıkça %8 olduğunda maksimum değere ulaştığı saptanmıştır. Ağırlıkça % 8’den daha yüksek NiO nanopartikül içeren nanokompozitlerdeki iletkenliğin düşme nedeni, filmde transparan görüntünün kaybolması ve kompozit polimer elektrolitlerde yüzeyde dolgu madde birikiminin artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.36. Hazırlanan NiO-Nanokompozit Polimer Elektrolitin Şematik Gösterimi

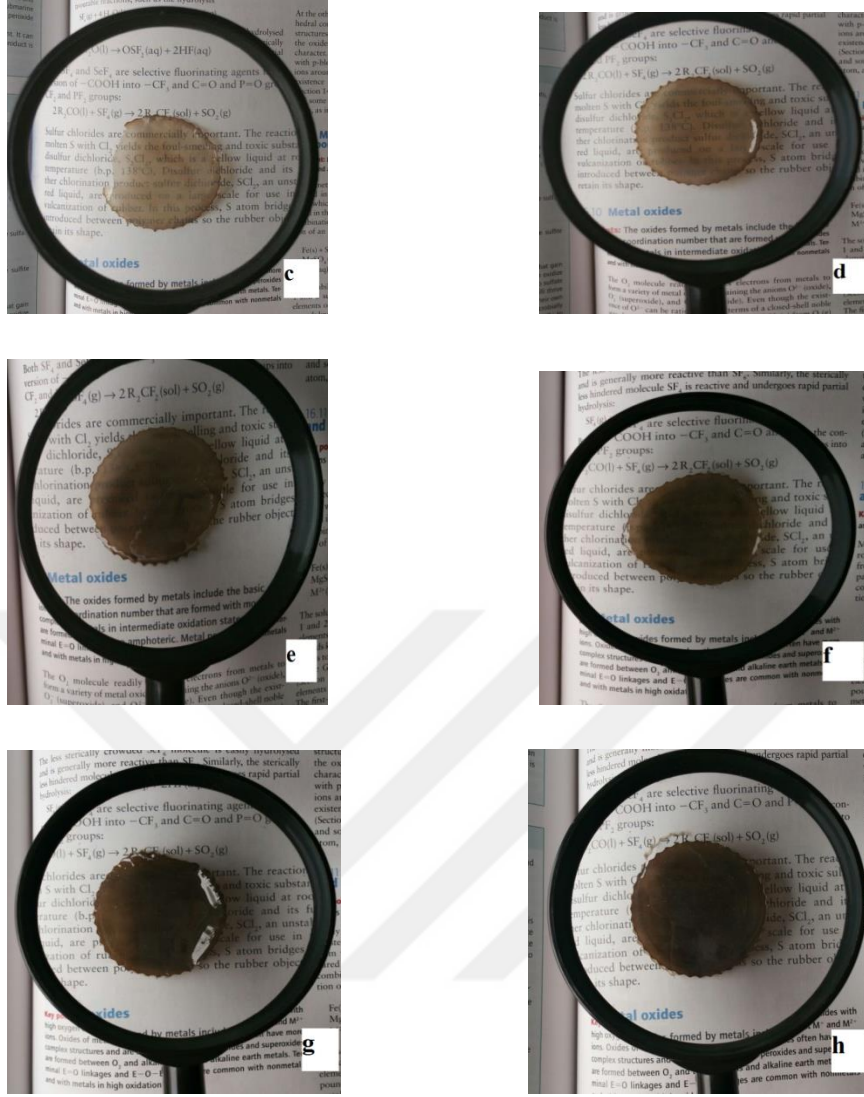
Çizelge 3.4. Nanokompozit Polimer Elektrolitlerine Ait İletkenlik Değerleri

NCPE	İletkenlik ($\text{Scm}^{-1} \times 10^{-6}$)						
	%0	%1	%2	%4	%8	%10	%15
Polimer-Tuz	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO
PPhONDI-LiClO ₄	6.42	9.09	9.19	11.2	11.4	8.13	7.04
Polimer- Tuz	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO
PPhCH ₂ ONDI-LiClO ₄	0.29	1.22	1.50	3.63	1.63	5.68	5.60

3.6.1. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait Görüntüler

Tuz oranı sabit tutulup, anorganik dolgu maddesinin (NiO) ağırlıkça oranları %1, %2, %4, %8, %10, %15 olacak şekilde değiştirilerek hazırlanan nanokompozit polimer elektrolitler teflon bir yüzeye dökülüp, vakum altında kurutulmasıyla filmler elde edilmiştir. Şekil 3.37’de %0-%15 NiO katkılı PPhONDI-LiClO₄ polimer elektrolit filmlerine ait fotoğraflar verilmiştir. Polimer elektrolit filmlerine ait fotoğraflar incelendiğinde NiO dolgu maddesinin ağırlıkça oranı arttıkça saydamlığın azaldığı gözlenmektedir.



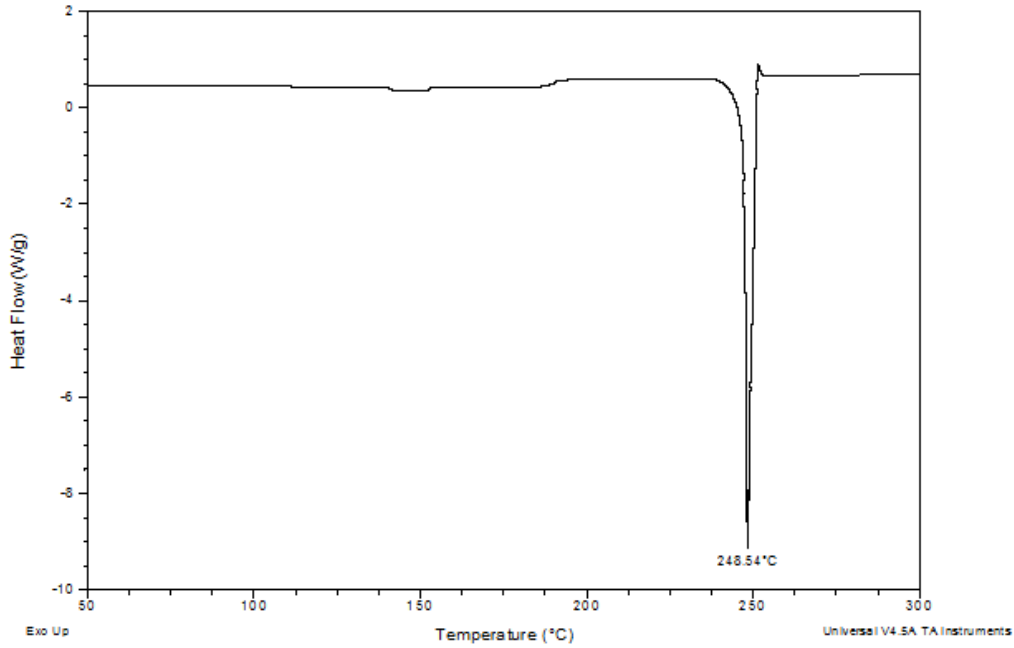


Şekil 3.37. Değişik Oranda NiO Dolgu Maddesi İçeren PPhONDI-LiClO₄-NiO Polimerine Ait Görüntüler. **a)** Saf PPhONDI polimeri, **b)** PPhONDI LiClO₄, **c)** PPhONDI-LiClO₄-%1 NiO, **d)** PPhONDI-LiClO₄-%2 NiO, **e)** PPhONDI-LiClO₄-%4 NiO, **f)** PPhONDI-LiClO₄-%8 NiO, **g)** PPhONDI-LiClO₄-%10 NiO, **h)** PPhONDI-LiClO₄-%15 NiO

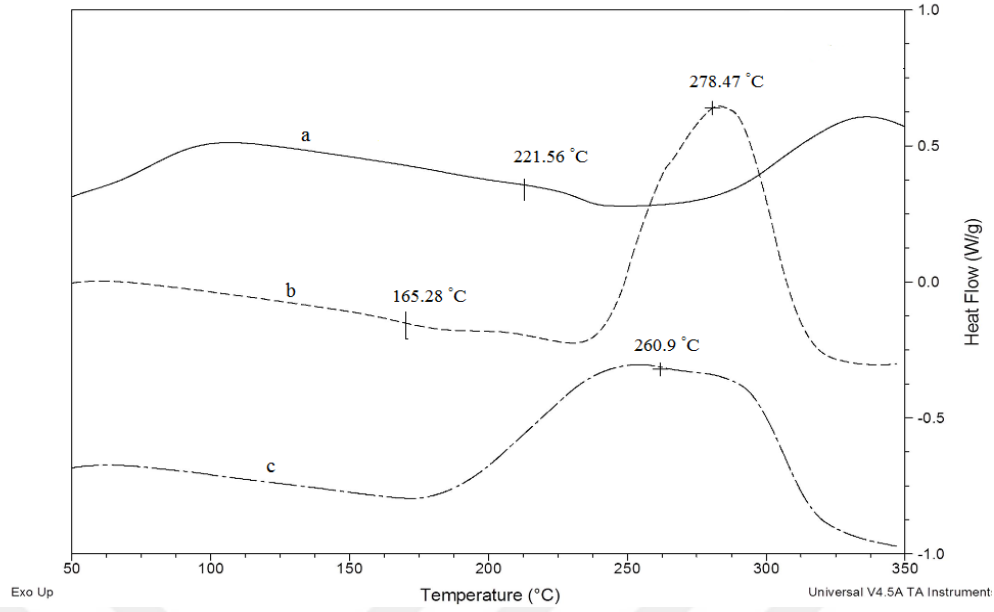
3.6.2. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait DSC Termogramları

DSC analizleri, hazırlanan PPhONDI-LiClO₄-NiO filmlerin termal davranışlarını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Polimere katkı maddesi olarak kullanılan

LiClO₄ tuzunun DSC termogramı Şekil 3.38’de verilmiştir. Termograma bakıldığında LiClO₄ tuzunun kristal bir yapıya sahip olmasından dolayı camsı geçiş sıcaklığı gözlenmezken, tuza ait erime noktası 249 °C’de belirlenmiştir. Ağırlıkça %10 oranında LiClO₄ tuzu ve nano yapıları NiO içeren nanokompozitlere ait DSC termogramları Şekil 3.39’ da gösterilmiştir. Elde edilen termogramlar incelendiğinde, saf polimere tuzun eklenmesiyle Tg değerinde ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Nitekim saf polimerin Tg değeri tuz ilavesiye 221 °C’den 165.28 °C’ye azalmıştır. Ayrıca polimere tuzun eklenmesiyle 278.47 °C de ekzotermik bir bozunma piki elde edilmiştir. Bu pikin de kristalizasyon sıcaklığına ait olduğu termogramda gösterilmiştir. Ev sahibi polimer ve tuza, ağırlıkça %1-%15 dolgu maddesi ilavesiyle elde edilen filmler tek tek DSC analizi ile karakterize edilmiştir. Fakat en yüksek iletkenlik %8 oranında NiO eklendiğinde elde edildiği için yalnızca bu filme ait DSC termogramı gösterilmiştir. Yapılan analizler sonucunda hazırlanan PPhONDI-LiClO₄-NiO filminin DSC termogramına bakıldığında, filmin kristalizasyon sıcaklığı 260.9 °C’ de gözlenmiştir. Buradaki pikin yayvan olması nedeniyle, filme ait belirgin bir camsı geçiş sıcaklığı belirlenememiştir.



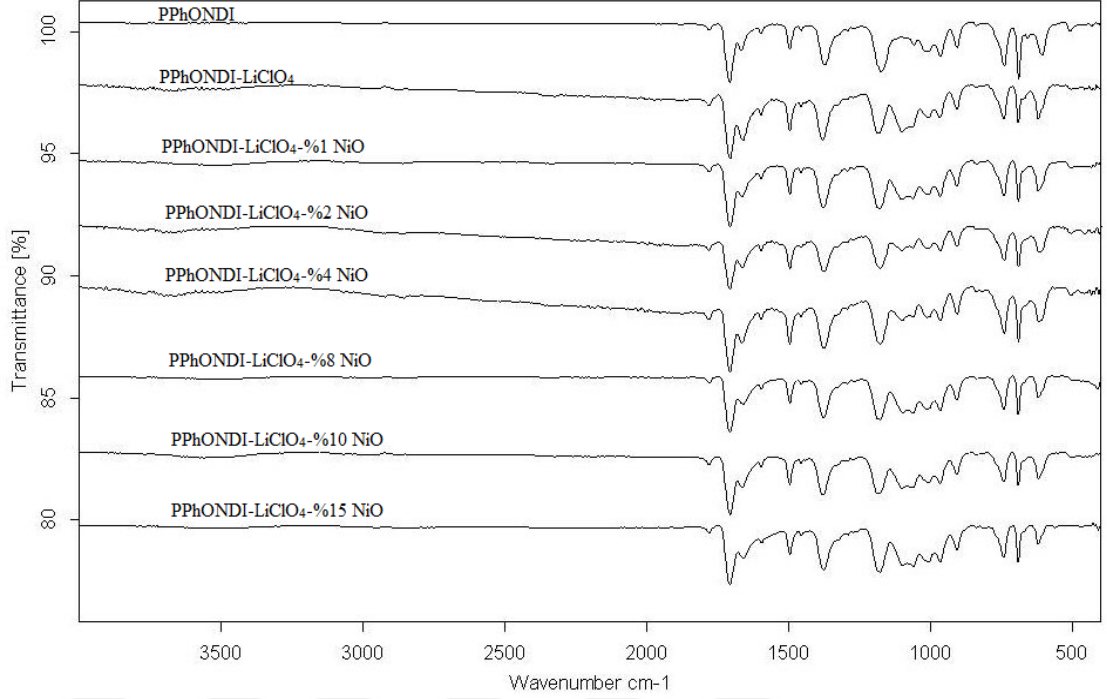
Şekil 3.38. LiClO₄ Tuzuna Ait DSC Termogramı



Şekil 3.39. Polimerlere ait DSC termogramları. **a)** PPhONDI polimeri, **b)** PPhONDI-LiClO₄, **c)** PPhONDI-LiClO₄-%8 NiO

3.6.3. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait FTIR Spektrumları

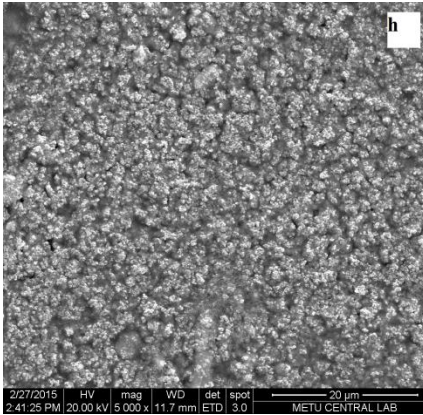
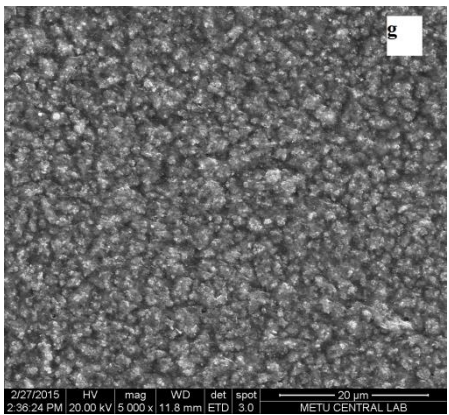
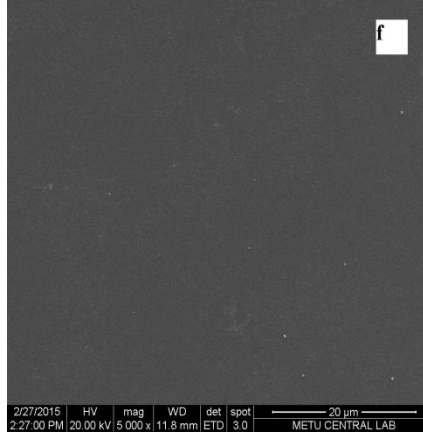
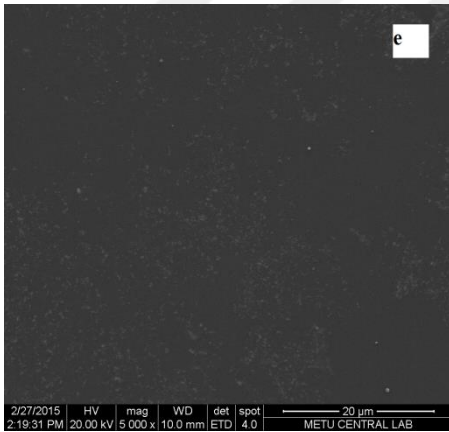
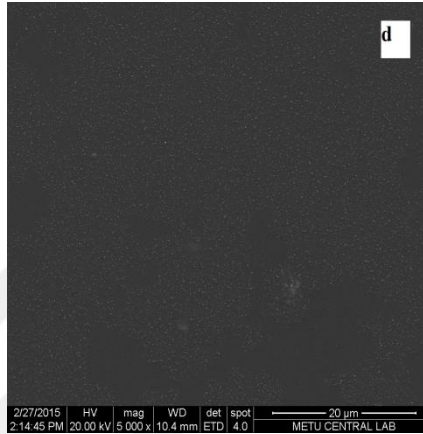
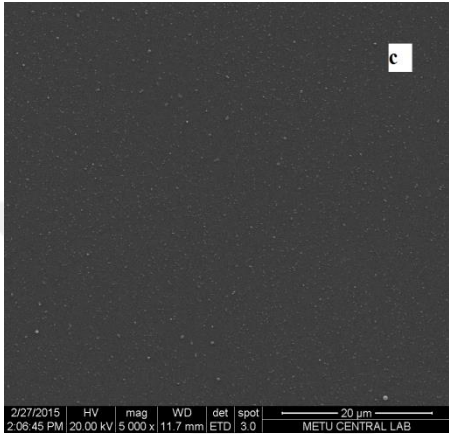
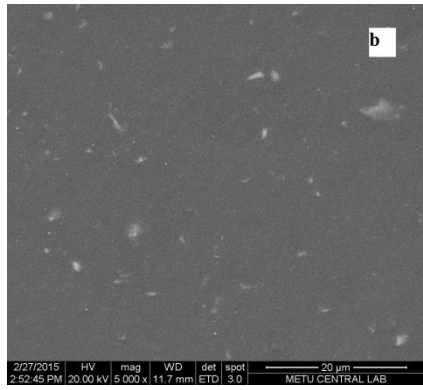
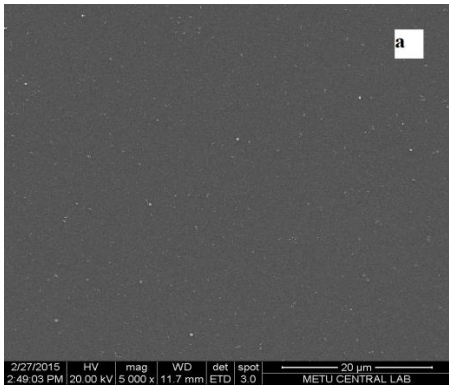
Şekil 3.40'da ev sahibi olarak kullanılan PPhONDI polimerine ait ve bu polimere tuz ve değişik oranlarda nano yapıları NiO ilavesiyle hazırlanan filmlerin FTIR spektrumları görülmektedir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde 1700 cm⁻¹'de gözlenen bant C=O gerilme ve 1380 civarında gözlenen bantlar ise C-H eğilme ve C-N eğilme bant titreşimlerine aittir. SPE ve NCPE elektrolitlerine ait FTIR spektrumlarında 1075 cm⁻¹ bölgesinde gözlenen bantların varlığı ClO₄⁻ iyon varlığını, dolayısıyla PPhONDI ve LiClO₄ arasındaki kompleksleşmenin olduğunu göstermektedir. Bu pik saf polimer filmine ait FTIR spektrumunda belirlenememiştir. Ayrıca NCPE elektrolitlerinde 430 cm⁻¹ civarında gözlenen sinyaller NiO'e ait karakteristik piktir.



Şekil 3.40 Değişik Oranda NiO Dolgu Maddesi İçeren PPhONDI-LiClO₄ Polimerine Ait FTIR Spektrumları

3.6.4. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait SEM Görüntüleri

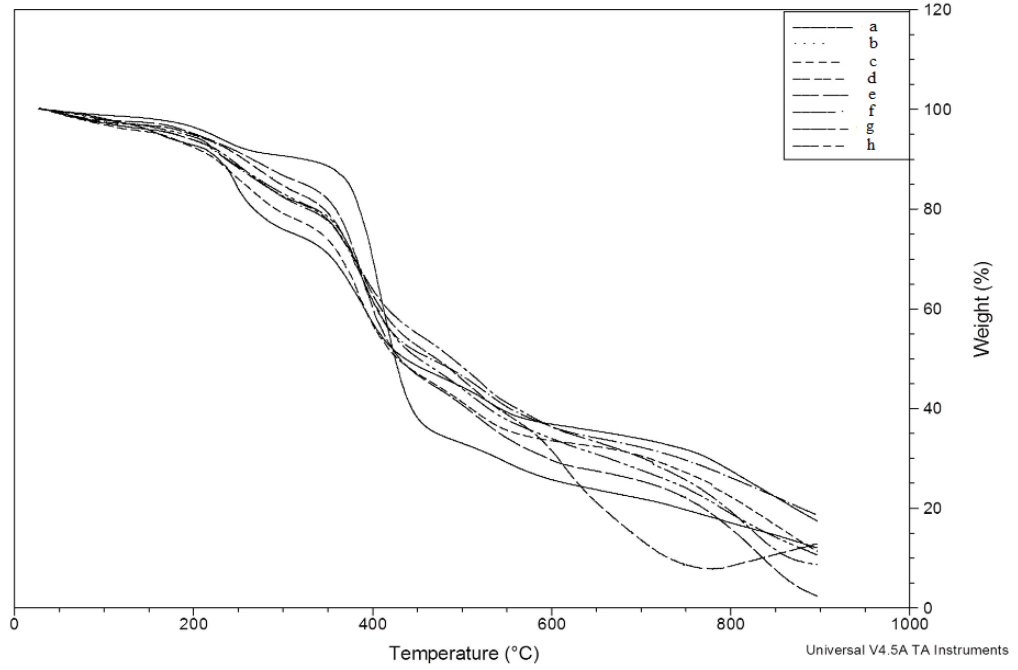
Elde edilen polimer elektrolite değişik oranlarda nano NiO eklenmesiyle hazırlanan kompozit polimer elektrolitlerin elektron mikroskop görüntüsü Şekil 3.41’de (a–h) yüzey morfoloji değişimlerinin incelenmesi amacıyla farklı büyütmelerde çekilerek sunulmuştur. Ağırlıkça %8’den daha yüksek oranda NiO içeren filmlerin yüzeyinde pürüzlülüğün arttığı ve dolgu maddesinin biriktiği gözlenmektedir. Bu resimlere bakıldığında herhangi bir bölgesel yığılmanın söz konusu olmadığı ve polimer elektrolitlerin homojen bir şekilde hazırlandığı görülmektedir. Bu sayede homojen ve saydam polimer filmler elde edilmiştir.



Şekil 3.41 Değişik Oranda NiO Dolgu Maddesi İçeren PPhONDI-LiClO₄-NiO Polimerine Ait SEM Fotoğrafları. **a**) Saf PPhONDI polimeri, **b**) PPhONDI-LiClO₄, **c**) PPhONDI-LiClO₄-%1 NiO, **d**) PPhONDI-LiClO₄-%2 NiO, **e**) PPhONDI-LiClO₄-%4 NiO, **f**) PPhONDI-LiClO₄-%8 NiO, **g**) PPhONDI-LiClO₄-%10 NiO, **h**) PPhONDI-LiClO₄-%15 NiO

3.6.5. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait TGA Termogramları

Şekil 3.42’de hazırlanan tüm ekzo-PPhONDI-LiClO₄-NiO filmlerinin TGA termogramları verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde ekzo-PPhONDI polimerine LiClO₄ tuzu eklendiğinde 3 aşamalı termal bozunmaya uğradığı gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklık 869 °C’ye ulaştığında %79 oranında kütle kaybının olduğu belirlenmiştir. Hazırlanan kompozit polimer filmlerde ise NiO oranının ağırlıkça %1 oranında ilave edildiğinde sıcaklık 741 °C’ye ulaştığında %72, NiO oranının ağırlıkça %2 oranında ilave edildiğinde sıcaklık 704 °C’ye ulaştığında %86, NiO oranının ağırlıkça %4 oranında ilave edildiğinde sıcaklık 837 °C’ye ulaştığında %90, NiO oranının ağırlıkça %8 oranında ilave edildiğinde sıcaklık 858 °C’ye ulaştığında %78, NiO oranının ağırlıkça %10 oranında ilave edildiğinde sıcaklık 889 °C’ye ulaştığında %87, NiO oranının ağırlıkça %15 oranında ilave edildiğinde sıcaklık 874 °C’ye ulaştığında %87 oranında kütle kaybının olduğu belirlenmiştir.

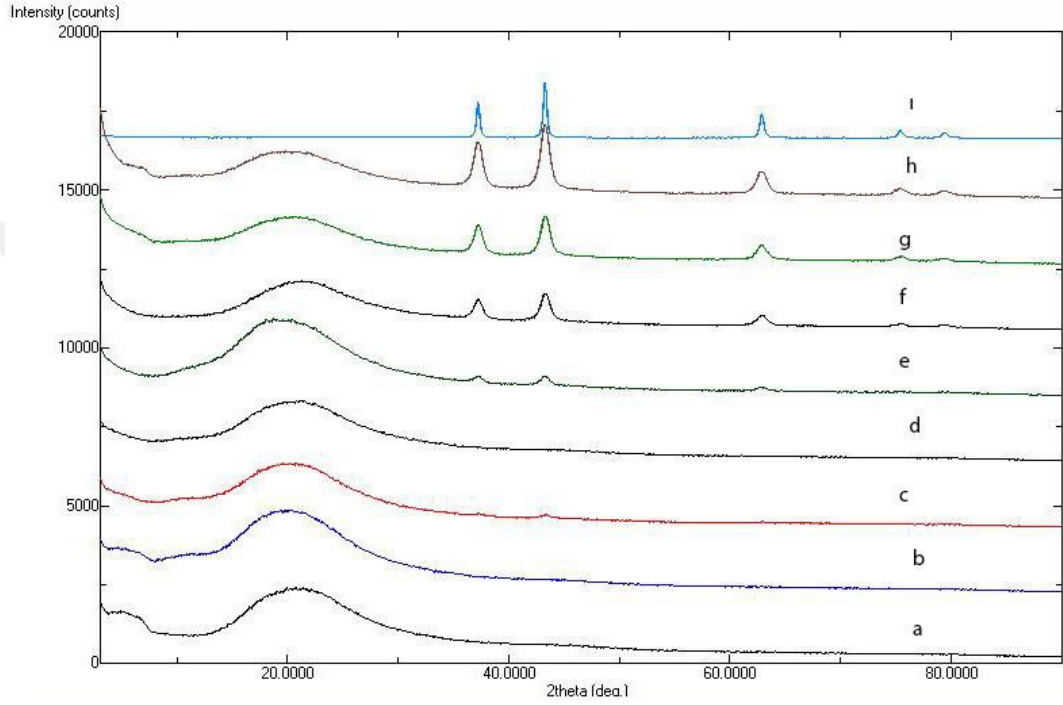


Şekil 3.42 Polimerlere Ait TGA Termogramları. **a)** PPhONDI polimeri, **b)** PPhONDI-LiClO₄, **c)** PPhONDI-LiClO₄-% 1 NiO, **d)** PPhONDI-LiClO₄-% 2 NiO, **e)** PPhONDI-LiClO₄-% 4 NiO, **f)** PPhONDI-LiClO₄-% 8 NiO, **g)** PPhONDI-LiClO₄-% 10 NiO, **h)** PPhONDI-LiClO₄-% 15 NiO

3.6.6. Nanokompozit Polimer Elektrolit Filmine Ait XRD Difraktogramları

XRD difraktogramında (Şekil 3.43-1) $2\theta = 37.13^\circ, 43.21^\circ, 62.76^\circ, 75.35^\circ$ ve 79.20° değerlerinde gözlenen ana pikler NiO'nin (111), (200), (222), (311) ve (222) düzlemlerine aittir. Saf polimer PPhONDI'ye ait XRD difraktogramında yaklaşık $2\theta = 20.64^\circ$ değerlerinde gözlenen geniş yayvan pik polimerin amorf yapılı olduğunu göstermektedir. PPhONDI polimerine LiClO₄ tuzu katılarak hazırlanan katı polimer elektrolite ait XRD difraktogramında (Şekil 3.43-b) LiClO₄'e ait karakteristik XRD piklerinin gözükmemesi tuzun polimer içinde tamamen çözündüğünü göstermektedir. Katı polimer elektrolitlere NiO ilave edilmesi ile hazırlanan nanokompozit polimer elektrolitlere ait XRD difraktogramlarında, NiO'e ait karakteristik pikler belirlenmiştir. NiO ilavesinde NiO'in ağırlıkça oranı arttıkça bu

bölgedeki karakteristik piklerin şiddetinin arttığı, polimerin amorf yapısı ile ilgili $2\theta = 20^\circ$ civarındaki pik şiddetlerinin ise azaldığı gözlenmiştir. Bu nanokompozitin amorf yapısının artışı ve polimer-tuz kompleksinin oluştuğunu (Li^+ ve polimerdeki oksijen gruplarının etkileşimi ile) göstermektedir. Ayrıca Çizelge 3.5’de nanokompozit polimer elektrolitlerine ait XRD difraktogramlarında gözlenen 2θ değerleri verilmiştir.



Şekil 3.43 Polimere ait XRD Difraktogramları. **a)** PPhONDI polimeri, **b)** PPhONDI-LiClO₄, **c)** PPhONDI-LiClO₄-%1 NiO, **d)** PPhONDI-LiClO₄-%2 NiO, **e)** PPhONDI-LiClO₄-%4 NiO, **f)** PPhONDI-LiClO₄-%8 NiO, **g)** PPhONDI-LiClO₄-%10 NiO, **h)** PPhONDI-LiClO₄-%15 NiO, **i)** 400 °C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen NiO

Çizelge 3.5. Nanokompozit Polimer Elektrolitlerine Ait XRD Difraktogram Pikleri

NCPE	Amorf 2 θ (°)	(110) 2 θ (°)	(200) 2 θ (°)	(220) 2 θ (°)	(311) 2 θ (°)	(222) 2 θ (°)
PPhONDI	20.64	-	-	-	-	-
PPhONDI-LiClO ₄	20.14	-	-	-	-	-
NiO	-	37.13	43.21	62.76	75.35	79.20
PPhONDI-LiClO ₄ -%1 NiO	20.18	37.26	43.32	63.04	75.38	79.48
PPhONDI-LiClO ₄ -%2 NiO	20.88	37.32	43.44	63.10	75.52	79.64
PPhONDI-LiClO ₄ -%4 NiO	20.52	37.38	43.38	62.92	75.24	79.82
PPhONDI-LiClO ₄ -%8 NiO	20.60	37.24	43.28	62.90	75.52	79.36
PPhONDI-LiClO ₄ -%10 NiO	20.18	37.20	43.32	62.90	75.52	79.40
PPhONDI-LiClO ₄ -%15 NiO	20.50	37.20	43.16	62.84	75.22	79.34

4. SONUÇLAR

- 1) İki aşamalı kimyasal sentez yöntemi kullanılarak nano yapılı NiO nanopartikülü sentezlendi. NiO nanopartikülünün sentezinde iki farklı sıcaklıkta (400 °C ve 600 °C) kalsinasyon gerçekleştirildi ve sonuçlar karşılaştırıldı. Sentezlenen nanopartiküller XRD, FTIR, Raman, SEM, TEM, XRD, BET ve UV analizleri ile karakterize edildi. 400 °C kalsinasyon sıcaklığında elde edilen nanopartiküller yüzey alanının büyük, tanecik boyutunun küçük olması nedeni ile dolgu maddesi olarak seçilmiştir.
- 2) Norbornen türevleri olan ekzo-PhONDI ve literatürde yer almayan ekzo-PhCH₂ONDI monomeri sırasıyla %91 ve %35'lik verimlerle sentezlendi. Sentezlenen norbornen dikarboksimid türevleri ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR ve elementel analiz ile karakterize edildi.
- 3) Sentezi gerçekleştirilen tüm monomerlerin [(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh] katalizörü kullanılarak halka açılımı metatez polimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen polimerlere ait ¹H NMR ve ¹³C NMR analiz sonuçları polimerin yapısını doğruladı. Polimerler ayrıca DSC, TGA, FTIR ve GPC ile karakterize edildi.
- 4) Sentezlenen polimerlere (ekzo-PPhONDI ve ekzo-PPhCH₂ONDI) ağırlıkça %10 LiClO₄ tuzu olacak şekilde tuz oranı sabit tutularak, her bir polimere sırasıyla ağırlıkça %1, %2, %4, %8, %10, %15 NiO nanopartikülü eklenerek kompozit polimer elektrolit filmler çözelti döküm tekniği ile hazırlandı. Hazırlanan filmlerin iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. Hazırlanan tüm filmler (PPhONDI-LiClO₄-NiO) DSC, TGA, SEM, FTIR ve XRD analizleri ile karakterize edildi.
- 5) PPhCH₂ONDI-LiClO₄-NiO ve PPhONDI-LiClO₄-NiO nanokompozit polimer sistemlerinde en yüksek iyonik iletkenlik sırası ile ağırlıkça %10 ve %8 NiO dolgu maddesi ilave edildiğinde elde edilmiştir. PPhONDI-LiClO₄-%8 NiO nanokompozit polimer elektrolit sisteminde maksimum iletkenlik 1.14x10⁻⁵ Scm⁻¹ olarak ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Ivin, K.J, Mol, J.C., Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, 2nd ed., Academic Press Inc., San Diego, 1997.
- [2] Buchmeiser, M.R., Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and group VIII transition-metal alkylidenes: fundamentals and applications in the preparation of advanced, Materials. Chem. Rev. 100 (4), 1565-1604, 2000.
- [3] Trost, B.M., The atom economy a search for synthetic efficiency, (254), 1471-1478, 1991.
- [4] Calderon, N., Chem. Eng. News, 45, 51, 1967.
- [5] Anonim, , [http:// nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/press.html](http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/press.html).
- [6] (Erişim Tarihi: 14.10.2015)
- [7] Matloka, P.P., Wagener, K.B., The acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization approach to silicon containing materials, J. Mol. Catal. A Chem., 257 (1-2), 89-98, 2006.
- [8] Miller, S.J., Kim, S.H., Chen, Z.R., Grubbs, R., Catalytic ring-closing metathesis of dienes: application to the synthesis of eight-membered rings, J. Am. Chem. Soc., 117 (7), 2108-2109, 1995.
- [9] Crowe, W.E., Zhang, Z. J.J., For early report of selective cross metathesis with styrenes, Am. Chem. Soc., 115, 10998-10999, 1993.

- [10] Grubbs, R.H., Handbook of Metathesis, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 89-98, 2003.
- [11] Wagener, K.B., Boncella, J.M., Nel, J.G., Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization, *Macromolecules*, 24 (10), 2649-2657, 1991.
- [12] Lindmark-Hamberg, M., Wagener, K.B., Acyclic metathesis polymerization: the olefin metathesis reaction of 1,5-hexadiene and 1,9-decadiene, *Macromolecules*, 20 (11), 2949-2951, 1987.
- [13] Wagener, K.B., Nel, J.G., Konzelman, J., Boncella, J.M., Acyclic diene metathesis copolymerization of 1,5-hexadiene and 1,9-decadiene, *Macromolecules*, 23 (24), 5155-5157, 1990.
- [14] Smith, J.A., Brzezinska, K.R., Valenti, D.J., Wagener, K.B., Precisely controlled methyl branching in polyethylene via acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization, *Macromolecules*, 33 (10), 3781-3794, 2000.
- [15] Sworen, J.C., Smith, J.A., Wagener, K.B., Baugh, L.S., Rucker, S.P., Modeling random methyl branching in ethylene/propylene copolymers using metathesis chemistry: synthesis and thermal behavior, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (8), 2228-2240, 2003.
- [16] Odian, G.G., Principles of Polymerization, 3rd ed., Wiley, New York, 1991.
- [17] Ackerman, L., Tom, D.E., Fürstner, A., Ruthenium carbene complexes with imidazol-2-ylidene ligands: syntheses of conduritol derivatives reveals superior RCM activity, *Tetrahedron*, 56 (15), 2195-2202, 2000.
- [18] Coperet, C., Stereoselectivity of supported alkene metathesis catalysts: a goal and a tool to characterize active sites, *Beilstein J. Org. Chem.*, 7, 13-21, 2011.

- [19] Calderon, N., Ring-opening polymerization of cycloolefins. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 7, 105-159, 1972.
- [20] Chauvin, Y., Olefin Metathesis: The early days (Nobel lecture), *Angew. Chem. Int. Edit.*, 45 (23), 3740-3747, 2006.
- [21] Schrock, R.R., Multiple metal-carbon bonds for catalytic metathesis reaction (Nobel lecture), *Angew. Chem. Int. Edit.*, 45 (23), 3748-3759, 2006.
- [22] Lehman, S.E., Wagener, K.B., ADMET polymerization. In: R.H. Grubbs, editor. *Handbook of metathesis*. New York: Wiley-VCH: 283-353, 2003.
- [23] Calderon, N., The Olefin metathesis reaction, *Acc. Chem. Res.*, 5 (4), 127-32, 1972.
- [24] Calderon, N., Ofstead, E.A., Judy, W.A., Mechanistic aspects of olefin metathesis, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 15 (7), 401-409, 1976.
- [25] Herisson, J.L., Chauvin, Y., Catalyse de transformation des olefines par les complexes du tungstene. II. Telomerisation des olefines cycliques en presence d'olefines acycliques, *Makromol. Chem.*, 141 (1), 161-176, 1971.
- [26] Bielawski, C.W., Grubbs, R.H., Living ring-opening metathesis polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 32 (1), 1-29, 2007.
- [27] Anderson, A.W., Merklings, N.G., *Chem. Abstr.*, 50, 3008, 1955.
- [28] Eleuterio, H.S., US Patent 3 074 918, January 1963; *Chem. Abstr.*, 55, 16005, 1961.
- [29] Truett, W.L., Johnson, D.R., Robinson, I.M., Montague, B.A., Polynorbornene by coordination polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (9), 2337-2340, 1960.

- [30] Calderon, N., Chen, H.Y., Scott, K.W., Olefin metathesis a novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons, *Tetrahedron Lett.*, 8 (34), 3327-3329, 1967.
- [31] Fischer, E.O., Maasböl, A., Zur frage eines wolfram carbonyl carbenkomplexes, *Angew. Chem.*, 76 (14), 645, 1964.
- [32] Casey, C.P., Burkhardt, T.J., (Diphenylcarbene) pentacarbonyltungsten (0), *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (17), 5833-5834, 1973.
- [33] Casey, C.P., Tuinstra, H.E., Sacman, M.C., Reactions of $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{Tol})_2$ with alkenes. A model for structural selectivity in the olefin metathesis reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (2), 608-609, 1976.
- [34] Porri, L., Rossi, R., Diversi, P., Lucherini, A., Ring opening polymerization of cycloolefins with catalysts derived from ruthenium and iridium, *Makromol. Chem.*, 175 (11), 3097-3115, 1974.
- [35] Porri, L., Rossi, R., Diversi, P., Lucherini, A., Catalysts derived from ruthenium and iridium for ring opening polymerization of cycloolefins, *Makromol. Chem.*, 176 (10), 3121-3125, 1975.
- [36] Novak, B.M., Grubbs, R.H., The ring opening metathesis polymerization of 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene derivatives: a new acyclic polymeric ionophore, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (3), 960-961, 1988.
- [37] Nguyen, S.T., Johnson, L.K., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., Ring opening metathesis polymerization of norbornene by a group VIII carben complex in pratic media. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (10), 3974-3975, 1992.

- [38] Nguyen, S.T., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (21), 9858-9859, 1993.
- [39] Schwab, P., France, M., Ziller, J.W., Grubbs, R.H., A series of well-defined metathesis catalysts-synthesis of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2]$ and its reactions, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 34 (18), 2039-2041, 1995.
- [40] Garber, S.B., Kingbury, J.S., Gray, B.L., Hoveyda, A.H., Efficient and recyclable monomeric and dendritic Ru-based metathesis catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (34), 8168-8179, 2000.
- [41] Fremont, P., Clavier, H., Montembault, V., Fontaine, L., Nolan, S.P., Ruthenium-indenylidene complexes in ring opening metathesis polymerization (ROMP) reactions, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 283 (1-2), 108-113, 2008.
- [42] Cetinkaya, S., Yasar, E., Synthesis and catalytic evaluation of a ruthenium alkylidene complex bearing methoxy-pyridine ligand, *Appl. Catal. A: Gen.*, (464-465), 136-141, 2013.
- [43] Xia, Y.N., Yang, P.D., Sun, Y.G., Wu, Y.Y., Mayers, B., Gates, B., Yin, Y.D., Kim, F., Yan, H.Q., One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications, *Adv. Mater.*, 15 (5), 353-389, 2003.
- [44] Sato, T., Dosaka, K., Ishitsuka, M., Haga, E.M., Okuwaki, A., Sintering behaviour of ceria-doped tetragonal zirconia powders crystallized and dried using supercritical alcohols, *J. Alloy. Compd.*, 193 (1-2), 274-276, 1993.
- [45] He, T.M., He, Q., Wang, N., Synthesis of nano-sized YSZ powders from glycine-nitrate process and optimization of their properties, *J. Alloy. Compd.*, 396 (1-2), 309-315, 2005.

- [46] Gleiter, H., 'Nanostructured materials: Basic concepts, microstructured and properties', Nano science and technology: Novel structures and phenomena, Ping Sheng, Zikang Tang (Eds), CRC Press, 24-36, London, 2003.
- [47] Mazaheri, M., Zahedi, A.M., Hejazi, M.M., Processing of nanocrystalline %8 mol yttria-stabilized zirconia by conventional microwave-assisted and two-step sintering, *Mat. Sci. and Eng. A.*, 492, 1227-1235, 2008.
- [48] Wang, B., Chen, J.S., Wu, H.B., Wang, Z., Lou, X.W., Quasiemulsion-templated formation of α -Fe₂O₃ hollow spheres with enhanced lithium storage properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (43), 17146-17148, 2011.
- [49] Bahadur, J., Sen, D., Mazumder, S., Ramanathan, S., Effect of heat treatment on pore structure in nano-crystalline NiO: a small angle neutron scattering study, *J. Solid State Chem.*, 181, 1227-1235, 2008.
- [50] Du, N., Fan, X., Yu, J., Zhang, H., Yang, D., Ni₃Si₂-Si nanowires on Ni foam as a high-performance anode of Li-ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 13 1443-1446, 2011.
- [51] Yoshio, M., Todorov, Y., Yamato, K., Noguchi, H., Itoh, J.I., Okado, M., Mouri, T., Preparation of Li_yMn_xNi_{1-x}O₂ as a cathode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 74 (1), 46-53, 1998.
- [52] Pejova, B., Kocareva, T., Najdoski, M., Grozdanov, I., A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films, *Appl. Surf. Sci.*, 165 (4), 271-278, 2000.
- [53] Chen, F.L., Liu, M., Preparation of mesoporous yttria-stabilized zirconia (YSZ) and YSZ-NiO using a triblock copolymer as surfactant, *J. Mater. Chem.*, (10), 2603-2605, 2000.

- [54] Yang, Q., Sha, J., Ma, X., Yang, D., Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process, *Mater. Lett.*, (59), 1967-1970, 2005.
- [55] Zhi, X.L., Qiang, H.Z., Yang, S.X., Preparation and characterization of superfine NiO powders by homogeneous precipitation method, *J. Jishou Univ.*, 30, 81-85, 2009.
- [56] Mohammadyani, D., Hosseini, S.A., Sadrnezhad, S.K. Characterization oxide nanoparticles synthesized via rapid microwave-assisted route, in; *Proceeding of second international conference on ultrafine grained and nanostructured materials center of excellence for high performance, materials school of metallurgy and materials engineering university, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran, 2009.*
- [57] Qiao, H., Wei, Z., Yang, H., Zhu, L., Yan, X., Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method, *J. Nanomater.*, (1), 1-5, 2009.
- [58] Zhao, B., Song, J., Fang, T., Liu, P., Jiao, Z., Zhang, H., Jiang, Y., Hydrothermal method to prepare porous NiO nanosheet, *Mater. Lett.*, (67), 24-27, 2012.
- [59] Kwak, B., Choi, B.H., Ji, M.J., Park, S.M., Kang, M., Synthesis of spherical NiO nanoparticles using a solvothermal treatment with acetone solvent, *J. Ind.Eng. Chem.*, (18), 11-15, 2012.
- [60] Mai, Y.J., Shi, S.J., Zhang, D., Lu, Y., Gu, C.D., Tu, J.P., NiO-graphene hybrid as an anode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, (204), 155-161, 2012.
- [61] Carnes, C.L., Klabunde, K.J., The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 194 (1-2), 227-236, 2003.

- [62] Tao, D., Wei, F., New procedure towards size-homogeneous and well-dispersed nickel oxide nanoparticles of 30 nm, *Mater. Lett.*, 58 (25), 3226-3228, 2004.
- [63] Deng, X., Chen, Z., Preparation of nano-NiO by ammonia precipitation and reaction in solution and competitive balance, *Mater. Lett.*, 58 (3-4), 276-280, 2004.
- [64] Han, D.Y., Yang, H.Y., Shen, C.B., Zhou, X., Wang, F.H., Synthesis and size control of NiO nanoparticles by water-in-oil microemulsion. *Powder Technol.* 147 (1-3), 113-116, 2004.
- [65] Zhang, F., Zhou, Y., Li, H., Nanocrystalline NiO as an electrode material for electrochemical capacitor, *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2-3), 260-264, 2004.
- [66] Ahmad, T., Ramanujachary, K.V., Lofland, S.E., Ganguli, A.K., Magnetic and electrochemical properties of nickel oxide nanoparticles obtained by the reverse-micellar route, *Solid State Sci.*, 8 (5), 425-430, 2006.
- [67] Xin, X., Lü, Z., Zhou, B., Huang, X., Zhu, R., Sha, X., Zhang, Y., Su, W., Effect of synthesis conditions on the performance of weakly agglomerated nanocrystalline NiO, *J. Alloys Compd.*, 427 (1-2), 251-255, 2007.
- [68] Wang, S.F., Shi, L.Y., Feng, X., Ma, S.R., Eutectic assisted synthesis of nanocrystalline NiO through chemical precipitation, *Mat. Lett.*, 61 (7), 1549-1551, 2007.
- [69] Zhou, L., Zhang, L., Li, Q., Wang, L.S., Hu, B.Y., Yang, C., Preparation and characterization of NiO nanoparticles through calcination of malate gel, *Mat. Lett.*, 61 (8-9), 1615-1618, 2007.
- [70] Chakrabarty, S., Chatterjee, K., Synthesis and characterization of nano-dimensional nickelous oxide semiconductor, *J. Phys. Sci.*, 13, 245-250, 2009.

- [71] Farhadi, S., Zaniyani, Z.R., Simple and low-temperature synthesis of NiO nanoparticles through solid-state thermal decomposition of the hexa(ammine)Ni(II) nitrate, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, complex, *Polyhedron*, 30 (7), 1244-1249, 2011.
- [72] Farhadi, S., Zaniyani, Z.R., Preparation and characterization of NiO nanoparticles from thermal decomposition of the $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ complex: A facile and low-temperature route, *Polyhedron*, 30 (6), 971-975, 2011.
- [73] Sheela, T., Nayaka, Y.A., Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, 191, 123-131, 2012.
- [74] Musevi, S.J., Aslani, A., Motahari, H., Salimi, H., Offer a novel method for size appraise of NiO nanoparticles by PL analysis: Synthesis by sonochemical method, *Journal of Saudi Chemical Society*, 20 (3), 245-252, 2016.
- [75] Christy, A.J., Umadevi, M., Novel combustion method to prepare octahedral NiO nanoparticles and its photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.*, 48 (10), 4248-4254, 2013.
- [76] Behnajady, M.A., Bimeghdar, S., Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr(VI), *Chem. Eng. J.*, 239, 105-113, 2014.
- [77] Meng, T., Ma, P.P., Chang, J.L., Wang, Z.H., Ren, T.Z., The electrochemical capacitive behaviors of NiO nanoparticles, *Electrochim. Acta.*, 125, 586-592, 2014.
- [78] Tadic, M., Nikolic, D., Patjan, M., Blake, G., Magnetic properties of NiO (nickel oxide) nanoparticles: Blocking temperature and neel temperature, *J. Alloy. Compd.*, 647, 1061-1068, 2015.

- [79] Anandan, K., Rajendran, V., Effects of Mn on the magnetic and optical properties and photocatalytic activities of NiO nanoparticles synthesized via the simple precipitation process, *Mater. Sci. Eng. B.*, 199, 48-56, 2015.
- [80] Xu, K., Non-aqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, 104 (10), 4303-4418, 2014.
- [81] Fenton, D.E., Parker, J.M., Wright, P.V., Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer*, 14 (11), 589-592, 1973.
- [82] Hashmi, S.A., Chandra, S., Experimental investigations on a sodium-ion-conducting polymer electrolyte based on poly(ethylene oxide) complexed with NaPF₆, *Mater. Sci. Eng. B.*, 34 (1), 18-26, 1995.
- [83] Chandrasekaran, R., Mangani, I.R., Vasanthi, R.V., Selladurai, S. Ionic conductivity and battery characteristic studies PEO+NaClO₃ polymer electrolyte, *Ionics*, 7 (1) 88-93, 2001.
- [84] Dunn, B., Kamath, H., Tarascon, J.M., Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science*, 334 (6058), 928-935, 2011.
- [85] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.*, 4, 3243-3262, 2011.
- [86] Choi, N.S., Chen, Z., Freunberger, S.A., Ji, X., Sun, Y.K., Amine, K., Yushin, G., Nazar, L.F., Cho, J., Bruce, P.G., Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 51 (40), 9994-10024, 2012.
- [87] Scrosati, B., Power sources for portable electronics and hybrid cars: lithium batteries and fuel cells, *Chem. Rec.*, 5 (5), 286-297, 2005.

- [88] Vincent, C.A., Scrosati, B., *Bull. Mater. Res. Soc.*, (25), 28, 2000.
- [89] Gray, F., Armand, M., in: J.O. Besenhard (Ed.), *Handbook of Battery Materials*, Wiley/VCH, Weinheim, p. 499, 1999.
- [90] Bhide, A., Kariharan, K., A new polymer electrolyte system (PEO) n :NaPO₃, *J. Power Sour.*, 159 (2), 1450-1457, 2006.
- [91] Kumar, B., Rodrigues, S.J., Koka, S., The crystalline to amorphous transition in PEO-based composite electrolytes: role of lithium salts, *Electrochim. Acta.*, 47 (25), 4125-4131, 2002.
- [92] Nagasubramanian, G., Brosntein, L., Carini, J., Improved performance of Li hybrid solid polymer electrolyte cells, *J. Power Sour.*, 162 (2), 847-850, 2006.
- [93] Song, Y.J., Wang, Y.Y., Wan, C.C., Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sour.*, 77 (2), 183-197, 1999.
- [94] Croce, F., Appetecchi, G.B., Persi, L., Scrosati, B., Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature*, 394, 456-458, 1998.
- [95] Blonsky, P.M., Polyphosphazene solid electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (22), 6854-6855, 1984.
- [96] Agrawai, R.C., Sahu, D.K., Mahipal, Y.K., Ashrafi, R., Investigations on ion transport properties of hot-press cast magnesium ion conducting nanocomposite polymer electrolyte (NCPE) films: Effect of filler particle dispersal on room temperature conductivity, *Mater. Chem. Phys.*, 139 (2-3), 410-415, 2013.

- [97] Quartarone, E., Mustarelli, P., Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2525-2540, 2011.
- [98] Owens, B.B. and Skarstad, P.M., Ambient temperature solid state batteries, *Solid State Ionics*, 43, 665 , 1992.
- [99] Agrawai, R.C., Hashmi, S.A., Pandey, G.P., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 41 (5), 2008.
- [100] Sun, B., Mindemark, J., Edström, K., Brandell, D., Polycarbonate-based solid polymer electrolytes for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 262, 738-742, 2014.
- [101] Vignarooban, K., Dissanayake, M.A.K.L., Albinsson, I., Mellander, B.E., Effect of TiO₂ nano-filler and EC plasticizer on electrical and thermal properties of poly(ethylene oxide) (PEO) based solid polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, 266, 25-28, 2014.
- [102] Pundir, S.S., Mishra, K., Rai, D.K., Poly(vinyl)alcohol/1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate solid polymer electrolyte: Structural and electrical studies, *Solid State Ionics*, 275, 86- 91, 2015.
- [103] Rocco, A.M., Pereira, R.P., Solid electrolytes based on poly(ethylene oxide)/poly(4-vinyl phenol-co-2-hydroxyethyl methacrylate) blends and LiClO₄, *Solid State Ionics*, 279, 78-89, 2015.
- [104] Ganesh, G.P.T., Ravi, R., Deb, B., A pragmatic approach to methyl methacrylate based solid polymer electrolyte processing: A case study for electrochromism, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 140, 17-24, 2015.

- [105] Sengwa, R.J., Dhatarwal, P., Choudhary, S., Effects of plasticizer and nanofiller on the dielectric dispersion and relaxation behaviour of polymer blend based solid polymer electrolytes, *Curr. Appl. Phys.*, 15 (2), 135-143, 2015.
- [106] Daigle, J.C., Vijn, A., Hovington, P., Gagnon, C., Paquet, J.H., Verreault, S., Turcotte, N., Clement, D., Guerfi, A., Zaghbi, K., Lithium battery with solid polymer electrolyte based on comb-like copolymers, *J. Power Sources*, 279, 372-383, 2015.
- [107] Nakano, Y., Shinke, K., Ueno, K., Tsutsumi, H., Solid polymer electrolytes prepared from poly(methacrylamide) derivative having tris(cyanoethoxymethyl) group as its side chain, *Solid State Ionics*, 286, 1-6, 2016.
- [108] Appetecchi, G.B., Carewska, M., Alessandrini, F., Prosini, P.P., Passerini, S., Characterization of PEO-based composite cathodes. I. Morphological, thermal, mechanical, and electrical properties, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2), 451-459, 2000.
- [109] Scosati, B., Hassoun, J., Sun, Y.K., Lithium-ion batteries. A look into the future, *Energy Environ. Sci.*, 4, 3287-3295, 2011.
- [110] Linden, D., Reddy, B.T., *Handbook of Batteries*, 332, 1995.
- [111] Grady, H.R., Lithium Metal for the Battery Industry, *J. Power Sources*, 5 (1), 127-135, 1980.
- [112] Linden, D., Reddy, B.T., *Handbook of Batteries*, 1075, 1995.
- [113] Dukhanin, G.P., Solid polymeric electrolyte based on poly(ethylene carbonate)- lithium perchlorate system, *Russ. J. Appl. Chem.*, 82 (2), 243-246, 2009.

- [114] Allen, J.L., et al. Solvent-LiBF₄ phase diagrams, ionic association and solubility-cyclic carbonates and carboxylic esters, Meeting Abstracts, 2 (17), 1393, 2011.
- [115] Plakhotnyk, A.V., Ernst, L., Schmutzler, R., Hydrolysis in the system LiPF₆ - propylene carbonate- dimethyl carbonate- H₂O, J. Fluor. Chem., 126 (1), 27-31, 2005.
- [116] Abouimrane, A., Ding, J., Davidson, I., Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations, J. Power. Sources, 189(1), 693-696, 2009.
- [117] Alloin, F., Sanchez, J.Y., Armand, M.B., Conductivity measurements of LiTFSI tri-block copolymers with a central POE sequence, Electrochim. Acta., 37(9), 1729-1731, 1992.
- [118] Krause, L.J., Lamanna, W., Summerfield, J., Engle, M., Korba, G., Loch, R., Atanasoski, R., Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells, J Power Sources, 68(2), 320-325, 1997.
- [119] Xu, K., Zhang, S., Jow, T.R., Xu, W., Angell, C.A., LiBOB as salt for lithium-ion batteries: a possible solution for high temperature operation, Electrochem. Solid State Lett., 5 (1), A26-A29, 2002.
- [120] Böttcher, T., Duda, B., Kalinovich, N., Kazakova, O., Ponomarenka, M., Vlasov, K., Winter, M., Röschenthaler, G.V., Syntheses of novel delocalized cations and fluorinated an-ions, new fluorinated solvents and additives for lithium ion batteries, Prog. Solid State Chem., 42 (4), 202-217, 2014.
- [121] Lee, J.H., Lee, J., Kuila, T., Kim, N.H., Jung, D., Effects of hybrid carbon fillers of polymer composite bipolar plates on the performance of direct methanol fuel cells, Compos. Part B. Eng., 51, 98-105, 2013.

- [122] Campos, C.H., Urbano, B.F., Rivas, B.L., Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid composites from poly(acrylic acid)-[3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate]-Al₂O₃, *Compos. Part B. Eng.* 57, 1-7, 2014.
- [123] Stephan, A.M., Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Eur. Polym. J.*, 42 (1), 21-26, 2006.
- [124] Arico, A.S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.M., Schalkwijk, W., Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nat. Mater.*, 4, 366-377, 2005.
- [125] Chandra, A., Chandra, A., Thakur, S.S., Hot-pressed nano-composite polymer electrolytes: (1-x) [70PEO:30KBrO₃]:xSiO₂, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 49 (10), 698-702, 2011.
- [126] Chandra, A., Chandra, A., Bhatt, A., Thakur, K., *Int J Chem.*, 1 (2), 209, 2012.
- [127] Chandra, A., Chandra, A., Thakur, K., *Chin J Poly Sci*, (31), 302, 2013.
- [128] Krawiec, W., Scanlon, L.G., Jr., Felleiner, J.P., Vaia, R.A., Vasudevan, S., Giannelis, E.P., Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 54 (2), 310-315, 1995.
- [129] Wang, Y.J., Pan, Y., Kim, D., Conductivity studies on ceramic Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃-filled PEO-based solid composite polymer electrolytes, *J. Power Sources*, 159 (1), 690-701, 2006.

- [130] Aravindan, V., Vickraman, P., Polyvinylidene fluoride–hexafluoropropylene based nanocomposite polymer electrolytes (NCPE) complexed with $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3$, *Eur. Polym. J.*, 43 (12), 5121-5127, 2007.
- [131] Li, Z.H., Zhang, H.P., Zhang, P., Wu, Y.P., Zhou, X.D., Macroporous nanocomposite polymer electrolyte for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 184 (2), 562-565, 2008.
- [132] Pandey, G.P., Hashmi, S.A., Agrawal, R.C., Hot-press synthesized polyethylene oxide based proton conducting nanocomposite polymer electrolyte dispersed with SiO_2 nanoparticles. *Solid State Ionics*, 179 (15-16), 543-549, 2008.
- [133] Aravindan, V., Vickraman, P., Krishnaraj, K., Li^+ ion conduction in TiO_2 filled polyvinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylene based novel nanocomposite polymer electrolyte membranes with LiDFOB, *Curr. Appl. Phys.*, 9 (6), 1474-1479, 2009.
- [134] Zhang, J., Huang, X., Fu, J., Huang, Y., Liu, W., Tang, X., Novel PEO-based composite solid polymer electrolytes incorporated with active inorganic–organic hybrid polyphosphazene microspheres, *Mater. Chem. Phys.*, 121 (3), 511-518, 2010.
- [135] Angulakshmi, N., Kumar, T.P., Thomas, S., Stephan, A.M., Ionic conductivity and interfacial properties of nanochitin-incorporated polyethylene oxide– $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ polymer electrolytes, *Electrochim. Acta.*, 55 (4), 1401-1406, 2010.
- [136] Borgohain, M.M., Joykumar, T., Bhat, S.V., Studies on a nanocomposite solid polymer electrolyte with hydrotalcite as a filler, *Solid State Ionics*, 181 (21-22), 964-970, 2010.

- [137] Wang, L., Li, X., Yang, W., Enhancement of electrochemical properties of hot-pressed poly(ethylene oxide)-based nanocomposite polymer electrolyte films for all-solid-state lithium polymer batteries, *Electrochim. Acta.*, 55 (6), 1895-1899, 2010.
- [138] Agrawal, R.C., Sahu, D.K., Mahipal, Y.K., Ashrafi, R., Investigations on ion transport properties of hot-press cast magnesium ion conducting nano-composite polymer electrolyte (NCPE) films: effect of filler particle dispersal on room temperature conductivity. *Mater. Chem. Phys.* 139 (2-3), 410-415, 2013.
- [139] Ashrafi, R., Sahu, D.K., Keshewani, P., Ganjir, M., Agrawal, R.C., Ag⁺-ion conducting nano-composite polymer electrolytes (NCPEs): synthesis, characterization and all-solid-battery studies, *J. Non-Cryst. Solids*, 391, 91-95, 2014.
- [140] Ravi, M., Kumar, K.K., Mohan, V.M., Rao, V.V.R., Effect of nano TiO₂ filler on the structural and electrical properties of PVP based polymer electrolyte films, *Polym. Test.* 33, 152-160, 2014.
- [141] Khanmirzaei, M.H., Ramesh, S., Nanocomposite polymer electrolyte based on rice starch/ionic liquid/TiO₂ nanoparticles for solar cell application, *Measurement*, 58, 68-72, 2014.
- [142] Verma, M.L., Minakshi, M., Singh, N.K., Synthesis and characterization of solid polymer electrolyte based on activated carbon for solid state capacitor, *Electrochim. Acta.*, 137, 497-503, 2014.
- [143] Puguan, J.M.C., Chinnappan, A., Kostjuk, S.V., Kim, H., Zirconium dioxide nanofilled poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) complexed with lithium trifluoromethanesulfonate as composite polymer electrolyte for electrochromic devices, *Mater. Res. Bull.*, 69, 104-111, 2015.

- [144] Ni'mah, Y.L., Cheng, M.Y., Cheng, J.H., Rick, J., Hwang, B.J., Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO₂/PEO/NaClO₄ for sodium ion batteries, *J. Power Sources*, 278, 375-381, 2015.
- [145] Dharmaraj, N., Prabhu, P., Kim, C.H., Park, J.H., Kim, H.Y., Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor, *Mater. Sci. Eng. B.*, 128 (1-3), 111-114, 2006.
- [146] Shibli, S.M.A., Harikrishnan, G.J., Anupama, V.R., Chinchu, K.S., Meena, B.N., Development of nano NiO incorporated nickel–phosphorus coatings for electrocatalytic applications, *Surf. Coat. Tech.*, 262, 48-55, 2015.
- [147] Meybodi, S.M., Hosseini, S.A., Rezaee, M., Sadrnezhad, S.K., Mohammadyani, D., Synthesis of wide band gap nanocrystalline NiO powder via a sonochemical method, *Ultrason. Sonochem.*, 19 (4), 841-845, 2012.
- [148] Zhu, Z., Wei, N., Liu, H., He, Z., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Ni(OH)₂ architectures and their in situ thermal conversion to NiO, *Adv. Powder Technol.*, 22 (3), 422-426, 2011.
- [149] Meher, S.K., Justin, P., Rao, G.R., Pine-cone morphology and pseudocapacitive behavior of nanoporous nickel oxide, *Electrochim. Acta.*, 55 (28), 8388-8396, 2010.
- [150] Salavati-Niasari, M., Entesari, M., Controlled synthesis of spherical α -Ni(OH)₂ hierarchical nanostructures via a simple hydrothermal process and their conversion to NiO, *Polyhedron*, 33 (1), 302-309, 2012.
- [151] Wang, Y., Zhu, J., Yang, X., Lu, L., Wang, X., Preparation of NiO nanoparticles and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Thermochim. Acta*, 437 (1-2), 106-109, 2005.

- [152] Cordoba, S.J., Hugot-Le Goff, A., Joiret, S., Electrochromic behavior of nickel oxide electrodes: II . Identification of the bleached state by raman spectroscopy and nuclear reactions, *Electrochem. Soc.*, 138 (6), 1554-1559, 1991.
- [153] Pankove, J. I., *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [154] Cetinkaya, S., Development and characterization of lithium salts doped nanoconductive ROMP polymers, *Synthetic. Met.*, 160 (9-10), 978-983, 2010.
- [155] Vargas, J., Colin, E.S., Tlenkopatchev, M.A., Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of *N*-cycloalkyl-7-oxanorbornene dicarboximides by well-defined ruthenium initiators, *Eur. Polym. J.*, 40 (7), 1325-1335, 2004.
- [156] Yılmazbayhan, A., Maleik anhidritle graflanmış oligomerlerin ve *i*-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstrüzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2006.
- [157] Shriver, D.F., Papke, B.L., Ratner, M.A., Dupon, R., Wong, T., Brodwin, M., Structure and ion transport in polymer-salt complexes, *Solid State Ionics*, 5, 83-88, 1981.
- [158] Kilis, A., LeNest, J-F., Cheradame, H., Gandini, A., Ionic conductivity of polyether-polyurethane networks containing NaBPh₄: A free volume analysis, *Makromol. Chem.*, 183 (11), 2835-2845, 1982.
- [159] Tadokoro, H., Chatani, Y., Yoshihara, T., Tahara, S., Murahashi, S., Structural studies on polyethers, [-(CH₂)_m-O-]_n. II. Molecular structure of polyethylene oxide, *Makromol. Chem.*, 73 (1), 109-127, 1964.

[160] Chatani, Y., Okamura, S., Crystal structure of poly(ethylene oxide)-sodium iodide complex, *Polym.*, 28 (11), 1815-1820, 1987.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Damla SÖNMEZ

Doğum Tarihi : 11.02.1989

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lisans : Kırıkkale Üniversitesi/Kimya/2011

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl/Yıllar:

Kırıkkale Üniversitesi/ KÜBTAL/Proje Destek Uzmanı / 2014-2016

Sunulmuş Bildiriler:

- İleri Teknolojik Uygulamalar için Nano-NiO Sentezi
IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi 2013/ P-106, 154.
Damla BAL, Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
- Yeni Polimer-İnorganik Nanokompozit Polimer Filmerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu
V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi 2015/ P-026, 107.
Damla SÖNMEZ, Taner ÖZKER, Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA
- Effect of NiO Nanofiller Concentration on the Structure and Conductive Properties of CSPEs
Nanoscience and Nanotechnology Conferences (NanoTR-11) 2015/PS2/P-7, 52.
Taner ÖZKER, Damla SÖNMEZ, Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA