



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**POLİMER KOMPOZİT ELEKTROLİTLERİN PROTON İLETKENLİK-SERBEST
HACİM İLİŞKİLERİNİN POZİTRON YOK OLMA ÖMÜR SPEKTROSKOPİSİ
TEKNİĞİ (PALS) İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMET LAHMUNİ

DANIŞMAN: Doç. Dr. MESUT YILMAZOĞLU

**YALOVA
TEMMUZ 2024**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

POLİMER KOMPOZİT ELEKTROLİTLERİN PROTON İLETKENLİK-SERBEST
HACİM İLİŞKİLERİNİN POZİTRON YOK OLMA ÖMÜR SPEKTROSKOPİSİ TEKNİĞİ
(PALS) İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHAMMET LAHMUNİ
218110013

DANIŞMAN: Doç. Dr. Mesut YILMAZOĞLU

YALOVA
TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Polimer Kompozit Elektrolitlerin Proton İletkenlik-Serbest Hacim İlişkilerinin Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi Tekniği (PALS) ile İncelenmesi” başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Muhammet LAHMUNİ



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Doç. Dr. Mesut Yılmazoğlu'na teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım kapsamında proton iletkenlik ve dielektrik ölçümlerini gerçekleştiren Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Ufuk Abacı ve PALS ölçümlerini gerçekleştiren Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Uğur Yahşi'ye destekleri ve emekleri için teşekkür ederim.

Her kararımda görüşlerini bildiren ve destekleyen eşim Esra'ya ve sevgili aileme teşekkür ederim.

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programında ve Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nin (BAP Proje No: 2023/YL/0023) desteği ile gerçekleştirilmiştir. Sağladığı araştırma desteğinden ötürü Yalova Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz – 2024

Muhammet LAHMUNİ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM.....	5
2.1. Katı Polimer Elektrolitler	5
2.1.1. Katı polimer elektrolit hazırlama yöntemleri	7
2.1.2. Katı polimer elektrolitlerde iyonik iletkenlik ve dielektrik özellikler.....	9
2.1.3. Polimer matris modifikasyonları	10
2.2. Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS).....	11
2.2.1. Polimerlerde pozitron uygulamaları	15
2.2.2. Polimerlerde pozitron modelleri.....	16
2.2.2.1. Ore Gap Modeli	18
2.2.2.2. Öbek (Spur) Modeli	19
2.2.3. Polimerlerde serbest hacim.....	19
2.2.4. Katı polimer elektrolitlerde iyonik iletkenlik-serbest hacim ilişkisi	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	23
3.1. Malzemeler.....	23
3.2. SPEEK elektrolitlerinin hazırlanması	23
3.3. Karakterizasyonlar	24
3.4. Proton iletkenliği ve dielektrik ölçümleri	25
3.5. PALS ölçümleri.....	25
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	27
4.1. SPEEK elektrolitlerinin karakterizasyonu	27
4.2. SPEEK elektrolitlerinin proton iletkenliği ve dielektrik ölçümleri.....	29
4.3. SPEEK elektrolitlerinin PALS sonuçları	36
5. TARTIŞMA	39

KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	53



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

σ	: Proton iletkenliği
ϵ'	: Dielektrik sabiti
ϵ''	: Dielektrik kayıp
f_v	: Serbest hacim fraksiyonu
o-Ps	: orto-pozitronyum
Ps	: Pozitronyum
p-Ps	: para-pozitronyum
$\tan\delta$	: Dielektrik kayıp faktörü

KISALTMALAR

FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
KPE	: Katı Polimer Elektrolit
PALS	: Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi
PEEK	: Polieter Eter Keton
SD	: Sülfonasyon Derecesi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SPEEK	: Sülfolanmış Polieter Eter Keton
TGA	: Termogravimetrik Analiz



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1 SPEEK elektrolitleri için sıcaklık açısından delik yarıçapı (R) ve serbest hacim fraksiyonu (f_v) ile ömür (τ_2 ve τ_3) ve yoğunluk (I_2 ve I_3) olarak PALS parametreleri.....	38
--	----



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Hidrojen atomu ile pozitronyumun karşılaştırılması.....	12
Şekil 2.2. Pozitronyum atomunun temel seviye halleri	13
Şekil 2.3. PALS sistemi işleyiş şeması.....	15
Şekil 2.4. Serbest hacimde (boşlukta) pozitronyumun (Ps) konaklaması ve pozitronyumun kapkaç (pick-off) ve doğrudan yok olması.....	17
Şekil 3.1 Şekil 3.1. SPEEK elektrolit filmlerinin eldesi.....	24
Şekil 4.1. PEEK, SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin FTIR spektrumları	27
Şekil 4.2 . PEEK, SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin TGA eğrileri.....	28
Şekil 4.3 . SPEEK-65 ve b) SPEEK-80 elektrolitlerinin SEM görüntüleri	29
Şekil 4.4 . a) SPEEK-65, b) SPEEK-80 elektrolitlerinin değişen sıcaklık ve frekanslardaki proton iletkenlikleri	31
Şekil 4.5 . a) SPEEK-65, b) SPEEK-80 elektrolitlerinin değişen sıcaklık ve frekanslardaki dielektrik sabitleri.....	33
Şekil 4.6 . a) SPEEK-65, b) SPEEK-80 elektrolitlerinin değişen sıcaklık ve frekanslarda dielektrik kaybı.....	35
Şekil 4.7 . PALS sistemi ve deney düzeneği (Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü, Pozitron/Pozitronyum Araştırma ve Hizmet Laboratuvarı, MARPOS)	36
Şekil 4.8 . o-Ps ömrü, o-Ps yoğunluğu ve serbest hacim fraksiyonu gibi PALS sonuçlarına göre sıcaklığa bağlı değişimler	37



POLİMER KOMPOZİT ELEKTROLİTLERİN PROTON İLETKENLİK-SERBEST HACİM İLİŞKİLERİNİN POZİTRON YOK OLMA ÖMÜR SPEKTROSKOPİSİ TEKNİĞİ (PALS) İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışması, SPEEK (sülfolanmış polietar eter keton) matrislerindeki farklı sülfonasyon derecelerinin (DS) proton iletkenliği ve dielektrik davranışları üzerindeki etkilerini, Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS) ile ölçülen serbest hacim fraksiyonları üzerinden değerlendirmeyi amaçlamaktadır. Elektrolitlerin yapısal, termal ve morfolojik özellikleri FTIR, TGA ve SEM analizleri ile karakterize edilmiş, serbest hacim fraksiyonları ise PALS ile belirlenmiştir.

SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin PALS sonuçları, iç yapılarındaki serbest hacim fraksiyonlarının farklılıklarını göstermektedir. SPEEK-65'in daha düşük serbest hacim fraksiyonu, daha düşük sülfonasyon derecesine ve dolayısıyla daha az boşluğa işaret ederken, SPEEK-80'in yüksek serbest hacim fraksiyonu, daha yüksek sülfonasyon derecesini ve daha fazla boşluğu göstermektedir. Proton iletkenliği ve dielektrik özellikler, geniş bir sıcaklık (300-370 K) ve frekans (20Hz-1MHz) aralığında ölçülmüş ve PALS sonuçları ile ilişkilendirilmiştir.

Sonuç olarak, PALS sonuçları, SPEEK elektrolitlerinin yapısal ve elektriksel özelliklerinin detaylı analizini sağlamaktadır. Bu veriler, elektrolitlerin enerji depolama ve yakıt hücresi teknolojileri gibi uygulamalarda optimize edilmesi için önemli bir rehberdir. Çalışma, PALS tekniğinin kompleks iletkenlik ve dielektrik davranışlarını anlamada güçlü bir araç olduğunu vurgulamakta ve ileriye dönük araştırmalar için temel oluşturmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Proton İletkenliği, Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS), Pozitronyum, Serbest Hacim, Polimer Elektrolit Membran



INVESTIGATION OF CONDUCTIVITY-FREE VOLUME RELATIONSHIPS OF POLYMER COMPOSITE ELECTROLYTES BY POSITRONIUM ANNIHILATION TECHNIQUE (PALS)

ABSTRACT

This thesis explores the impact of different sulfonation degrees (DS) in SPEEK (sulfonated polyether ether ketone) matrices on proton conductivity and dielectric behavior, using Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) to measure free volume fractions. Structural, thermal, and morphological properties of the electrolytes were analyzed with FTIR, TGA, and SEM, and free volume fractions were determined through PALS.

PALS results show that SPEEK-65 has a lower free volume fraction, indicating a lower DS and fewer voids, while SPEEK-80 has a higher free volume fraction, indicating a higher DS and more voids. Proton conductivity and dielectric properties, measured over temperature (300-370 K) and frequency (20Hz-1MHz) ranges, were correlated with PALS data. This revealed how higher free volume fractions influence proton conduction and electrical performance, due to structural changes from sulfonation.

In summary, PALS provides detailed insights into the structural and electrical properties of SPEEK electrolytes, guiding their optimization for energy storage, fuel cells, and other applications. This study underscores PALS as a vital tool for understanding complex conductivity and dielectric behaviors, forming a foundation for future research.

Keywords: Proton Conductivity, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS), Positronium, Free Volume, Polymer Electrolyte Membrane



1. GİRİŞ

Proton iletken polimerler, özellikle temiz enerji teknolojileri ve çeşitli endüstriyel uygulamalar için büyük öneme sahiptir [1, 2]. Bu polimerlerin geliştirilmesi, enerji verimliliğini artırmak ve çevresel etkileri azaltmak için kritik öneme sahiptir. Proton iletkenliği olan polimerler, protonlar (H^+) için yüksek hareketlilik sağlayarak elektriksel iletkenlik oluşturur [3]. Bu polimerler genellikle kimyasal olarak stabil ve dayanıklıdır, bu da onları zorlu koşullarda kullanıma uygun hale getirir. Yüksek sıcaklıklarda bile yapısal ve fonksiyonel bütünlüklerini korurlar. Proton iletkenliği genellikle su içeriği ile ilişkilidir, bu nedenle bu polimerler için iyi bir su tutma kapasitesi önemlidir [4]. Yüksek proton iletkenliği ve kimyasal stabilitesi ile bilinen Nafion[®], yakıt hücrelerinde yaygın olarak proton değişim membranı olarak kullanılır [5]. Poli aril eter sülfonatlar (PAES) ve polifenil sülfonatlar (PPSU) gibi polimer grupları, yüksek sıcaklık dayanıklılığı ve proton iletkenliği sunar [6, 7]. Ayrıca, polibenzimidazol (PBI) gibi polimerler yüksek sıcaklıkta proton iletkenliği sağlar ve genellikle fosforik asitle (PA) muamele edilir [8].

Sülfolanmış polieter eter keton (SPEEK), proton iletkenliği nedeniyle dikkat çeken ve çeşitli elektrokimyasal süreçler, özellikle polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt hücreleri gibi uygulamalar için değerli bir malzeme olarak öne çıkan önemli bir polimerdir [9, 10]. SPEEK'te proton iletkenliği esas olarak polimer omurgasına bağlı sülfonik asit gruplarının ($-SO_3H$) varlığından kaynaklanır. Bu sülfonik asit grupları, protonların (H^+) ayrışmasını kolaylaştırır ve bu protonlar, polimer matrisi boyunca iki ana mekanizma ile hareket edebilir: *Grotthuss mekanizması* (yapısal difüzyon) ve *Vehicle (araç) mekanizması* [11].

Grotthuss mekanizması, protonların bitişik sülfonik asit siteleri arasında transferini içerir. Protonlar, hidrojen bağları ve hidrojen bağı ağının yeniden düzenlenmesi ile bir sülfonik asit grubundan diğerine atlar [11, 12]. Vehicle (araç) mekanizmasında ise protonlar, polimer içinde bulunan su molekülleri tarafından taşınır. Su molekülleri, protonları taşır ve bu hidratlanmış protonların (hidronyum iyonları, H_3O^+) hareketi, toplam proton iletkenliğine katkıda bulunur [12].

Sülfonasyon derecesi (SD), SPEEK ve benzeri sülfolanmış polimerlerde proton iletkenliğini etkileyen önemli bir parametredir. SD arttıkça, genellikle polimerin proton iletkenliği, artan sülfonik asit grupları sayısı ile sağlanan iyileştirilmiş proton taşıma kapasitesi nedeniyle iyileşir [13]. Ancak, aşırı yüksek SD, polimerin mekanik stabilitesini olumsuz etkileyebilir ve pratik uygulamalarda dezavantajlar yaratabilir. Ayrıca, SPEEK elektrolitlerinin proton iletkenlik

davranışları, farklı SD değerleri ile tutarlı bir şekilde doğrusal bir korelasyon göstermeyebilir, bu durum sıcaklık ve diğer faktörlerden etkilenir. Bu fenomen, yerleşik proton taşıma mekanizmalarının ötesindeki proton iletimi faktörlerinin de devrede olduğunu vurgular.

Geleneksel proton iletkenliği mekanizmalarının deneysel gözlemleri tam olarak açıklayamadığı durumlarda, SPEEK elektrolitlerinde proton taşınımını anlamak için serbest hacim gibi fiziksel parametrelerin ve fiziksel kusurların (defect) dikkate alınması zorunlu hale gelir. Polimerin morfolojisi ve yapısal düzenlemesi, proton göçü için yolları belirler. Serbest hacmi optimize etmek, daha düzenli ve sürekli yolları teşvik ederek proton iletkenliğini artırabilir [14]. Ayrıca, serbest hacim, fazlar arası geçişleri ve proton iletkenliğini kolaylaştıran nanoskopik yapıların oluşumunda önemli bir rol oynar [15].

SPEEK yapılarına ait serbest hacim kusurlarını daha iyi anlamak için, nispeten daha az bilinen yöntemler kullanılabilir. Polimer yapılarındaki boşluk fraksiyonunun bir ölçüsü olarak serbest hacim, yer değiştiren polimerler ve artan sıcaklıklarla birlikte var olur ve değişir. Aslında, serbest hacim miktarı, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), viskozite [16-18], iyonik iletkenlik [19, 20], gevşeme [21] ve diğer mekanik ve termodinamik özellikler gibi bazı fiziksel fenomenlerle zaten ilişkilendirilmiştir. DSC, XRD, DMA, FTIR, elektron mikroskobu ve nötron saçılması gibi bazı yöntemler, serbest hacmi dolaylı olarak tahmin etmek için kullanılır [22].

Serbest hacim ve yoğunluğu da dahil olmak üzere, güçlü bir teknik olarak, pozitron yok olma ömür spektroskopisi (PALS), malzemelerin yapısı hakkında eşsiz bilgiler sağlar [23]. PALS, malzemelerdeki serbest hacmin boyutunu, yoğunluğunu ve boyut dağılımını ölçmek için benzersiz bir tekniktir [22-24].

Kobayashi ve arkadaşları, SPEEK ve benzeri, yapılarında $-SO_2-$ bulunan ve bulunmayan sülfolanmış aromatik membranlarda pozitronyum (Ps) oluşumu üzerinde çalıştılar. $-SO_2-$ içermeyen SPEEK gibi polimerlerin Ps oluşumunu engellediğini, ancak $-SO_2-$ içeren sülfolanmış polieter sülfon (SPES) gibi polimerlerin Ps oluşumunu engellemediğini gözlemlediler [25]. Liu ve arkadaşları, SPEEK membranlar üzerinde kalan çözücünün (RS) etkisini belirlemek için çalıştılar. RS içeriğinin artırılmasının serbest hacmi (o-Ps ömrü) artırdığını ancak yoğunluğunu azalttığını bildirdiler [26]. Wang ve arkadaşları, çapraz bağlı polimer karboksilik asit küreleri (PCAS) ile SPEEK'in proton iletimi ve metanol bariyer performansını artırmayı hedeflediler. PCAS yapıları, o-Ps ömrü (serbest hacim boyutu) ve yoğunluğu ile su alımını artırırken metanol geçirgenliğini azalttı [27].

Yılmazoğlu ve arkadaşları, çeşitli iletken katkı maddeleri ve iyonik sıvı ile modifiye edilmiş SPEEK polimer matrislerinin dielektrik özelliklerini ve proton iletkenliğini birçok çalışmada inceledi [28-31]. Son çalışmada, bir gözenek (por) oluşturuıcı olarak polietilen glikol (PEG) ve tetrametil ortosilikat (TMOS) varlığında PALS tekniğini kullanarak SPEEK matrisinin serbest hacim fraksiyonlarını değerlendirmeye odaklandı. Bu bahsedilen çalışmada kompozit yapıdaki PEG katkısının serbest hacim ve iletkenlik performansı üzerine etkileri detaylıca tartışıldı [31]. Bu tez çalışması, farklı DS değerlerindeki SPEEK matrislerinde fiziksel boşluklar, serbest hacimler ve geleneksel iletkenlik mekanizmalarıyla tam olarak açıklanamayan kusurlar gibi kompleks iletkenliği ve dielektrik davranışı etkileyen ek faktörleri aydınlatmıştır. Bu çalışmada, farklı DS değerlerinde hazırlanan SPEEK-65 ve SPEEK-80 membran elektrolitlerinin proton iletkenliği ve dielektrik davranışları, PALS ile belirlenen serbest hacim profilleriyle ilişkilendirilerek analiz edilmiştir. Elektrolitlerin yapısal, termal ve morfolojik karakterizasyonları sırasıyla FTIR, TGA ve SEM analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Proton iletkenliği ve dielektrik ölçümleri, geniş sıcaklık (300-370 K) ve frekans (20Hz-1MHz) aralıklarında gerçekleştirilmiş ve iletkenlik mekanizmaları, PALS sisteminden elde edilen o-Ps ömrü, yoğunluğu ve serbest hacim fraksiyonlarının hesaplanmasıyla değerlendirilmiştir.



2. TEORİK KISIM

2.1. Katı Polimer Elektrolitler (KPE)

Katı polimer elektrolit (KPE) yapıları, esas olarak bir polimer matrisi içinde çözünmüş iletken tuzdan oluşur ve yaklaşık 48 yıl önce İngiltere'nin Sheffield şehrinden üç polimer kimyacı olan Fenton, Parker ve Wright tarafından keşfedilmiştir [32]. Daha sonra, 1978'de Armand ve çalışma arkadaşları, katı hal pillerinde KPE yapılarının kullanım potansiyelini fark ettiler [33]. O zamandan bu yana, KPE üzerine yapılan araştırmalar önemli mesafe katetmiştir. KPE yapılarının elektrokimyasal cihazlarda etkili bir şekilde kullanılabilmesi için, yeterli iyonik iletkenliğe, iyi kimyasal, termal ve mekanik stabiliteye ve elektrotlarla mükemmel arayüz temasına sahip olması gerekmektedir.

KPE yapıları, uçucu ve yanıcı çözücülerin bulunmaması nedeniyle güvenli kabul edilir ve elektrokimyasal hücrelerin (özellikle lityum iyon pillerin) şarj/deşarj reaksiyonları sırasında elektrotlardaki hacim değişikliklerine uyum sağladığı için avantajlıdır. Ayrıca, KPE, elektrokimyasal cihazların ihtiyaçlarına uygun çeşitli şekillerde ve istenilen tasarımlarda üretilebilir. Ultra ince, hafif bir membran olarak üretilebilir, bu da yüksek enerji ve güç yoğunluğu vaat eder. Sıvı elektrolitlerden farklı olarak, KPE yapıların benzersizliği, polimer matrisinin iyonların çözünmesini sağlaması ve iyonların, polimer segmentleri içinde hareket edebilen esnek noktalarda bulunmasından kaynaklanır. Bu benzersiz özellik, KPE yapılarını elektrokimyasal cihazlarda oldukça işlevsel kılar. Tüm bu avantajlar ve öne çıkan hususlarla birlikte KPE yapılarının üstün elektrokimyasal hücre performansları için bazı gereklilikleri karşılaması gerekir [34]:

- KPE yapıları, geniş bir elektrokimyasal stabilite aralığına sahip olmalıdır.
- KPE yapıları, 10^{-4} ile 10^{-2} S/cm arasında iyi bir iyonik iletkenlik sergilemelidir.
- Kullanıldıkları elektrokimyasal cihazların ve hücrelerin çalışması için güvenli ve dayanıklı olması amacıyla mekanik olarak stabil olmalıdır.
- Elektrot bileşenleriyle temas halinde termal olarak stabil olmalıdır.
- Elektrotlarla kimyasal ve elektrokimyasal uyumluluk sergilemelidir.
- Kolay temin edilebilir ve düşük maliyetli olmalıdır.

KPE yapıları, büyük kompozitlerin polielektrolitlerinden ve karışabilen polimerlerinden elde edilebilen, oldukça ilgi çekici malzemelerdir. Uyumlu bir polimer matrisinde lityum tuzlarının

özünmesi gereklidir [35]. Tuz bağlı matris hem iyonik iletkenlik hem de elektrolite mekanik destek sağlar. KPE hem batarya işlevi hem de kullanım parametreleri dikkate alındığında etkili bir katı faz elektrolit olmasına rağmen, sürekli ilerleme ve testlerle lityumun güvenlik için önemli bir önlem olarak kabul edildiği düşünölmektedir. Çözücünün ayarlanması, kimyasal difüzyon yolunu yeniden düzenleyerek lityum bazlı pillerde kaotik yanıcılığı indökler ve ardından lityum pillerin termodinamik ve kinetik stabilitesini sağlar [36].

Güvenlik açısından iyileştirilmiş özellikler, daha hızlı katı elektrolit arayüzleri ve enerji yoğunluğu sunarak, daha güvenli yaklaşımlar kullanma yeteneğini garanti eden KPE yapıları, lityum iyon pillerde geleneksel sıvı elektrolitlere mükemmel bir alternatif olmuştur. Ancak, işletim sırasında ortaya çıkan bazı sorunlar bu pillerin potansiyel işlevselliğini azaltmıştır. Pratik kullanımda, düşük iyonik iletkenlik ve düşük mekanik dayanıklılık nedeniyle işlevsellik engellenmiştir, bu da daha basit enerji yoğun ve dolayısıyla yasaklayıcı elektronik taşıma modellerinin kullanılmasına yol açmıştır. Enerji depolamayı sürdürmek için önlemlere duyulan belirgin ihtiyaç göz önüne alındığında, bu sorunları gidermek ve özgül enerji, termal stabilite, güvenlik ve dayanıklılığı artırmak için özgül KPE alternatiflerinin geliştirilmesini hedefleyen araştırmalar yoğun bir şekilde sürdürölmektedir [37].

Organik çözücülerin elektrolit olarak kullanıldığı *host-guest* (konak-misafir) sistemleri, lityum pillerinin gelişiminin en erken dönemlerinden itibaren kullanılmıştır. Bu piller, lityum metalinin düşük redoks potansiyeline dayanabilmektedir, ancak lityum anotunun yüzeyinin pasifleştiği ve oksijen, su veya florlu karbon esaslı malzemelerle temas ettiğinde elektriksel olarak yalıtkan bir tabakanın oluştuğu fark edilmiştir [38]. Bu pasifleşme, anodu negatif bir elektrokimyasal reaksiyona özellikle yatkın hale getirir ve bu da pilin kısa süreli aşırı şarjından sonra bile sistemin hızla kısa devre yapmasına yol açar. Bu problem, sodyum veya lityum alaşımları gibi elementler kullanılarak minimize edilebilir, ancak yıllar süren gelişmeler, çeşitli konak malzemelerine geri dönüşümlü lityum interkalasyonunun pratik olarak kullanılması için mükemmel perspektifler sunmuştur. İşlevsel potansiyelleri sadece inorganik lityum elektrotun termodinamik kararsızlığı ile sınırlıdır [38]. Elektronlar veya protonlar, lityum alımına yanıt olarak konak malzemedен serbestçe çıkarılamaz ve lityum, metalik lityumun indirgenmesinde kararsız bir alaşım oluşturur. Sadece contalar veya gaz muhafazası içinde stabilize edilebilir, bu da termodinamik nedenleri ara yüzey reaktivitesini ortadan kaldırma ihtiyacı ile uzlaştıır. Bu nedenle, katı polimer konak elektrotlar, lityum konak malzemelerinin tasarımındaki genel soruna uygulanabilir bir çözüm olarak görölebilir [39].

Son birkaç yılda, elektrik enerjisi depolama ve geri kazanım sistemlerinde kullanılmak üzere katı elektrolitlerin geliştirilmesine önemli çaba harcanmıştır. Ana kullanım alanları olan birincil veya ikincil pillerde ayırıcı olarak kullanılmalarının yanı sıra, cep telefonları gibi özel son kullanım alanlarında ve yakıt hücrelerinde sınırlayıcı akım bölgelerinde de uygulamaları vardır. Katı elektrolitlerin sıvı muadillerine göre avantajları, ayırıcı ve elektrot desteği olarak işlev görmelerinin yanı sıra, diğer elektrot veya elektrolit çözücüsü ile herhangi bir kimyasal reaksiyona karşı dayanıklı olmalarıdır. Başlıca dezavantajı ise nispeten daha düşük iyonik iletkenliğe sahip olmalarıdır [40].

2.1.1. KPE hazırlama yöntemleri

Bu polimer elektrolitlerin hazırlanmasında en yaygın kullanılan yöntem çözeltiden dökme (solution casting) yöntemidir, çünkü bu yöntem basittir ve ince, homojen, gözeneksiz ve kusursuz bir film sağlayabilir [41]. Çözeltiden dökme işleminde, polimer bir çözücü içinde çözülür ve tuz yavaşça çözeltiye eklenir. Homojenizasyon sağlandıktan sonra, istenilen gözenekli film, gözeneksiz bir teflon veya petri kabına dökülür ve çözücü, oda sıcaklığındaki havaya maruz bırakılarak yavaşça buharlaştırılır. Daha sonra, 70-80 °C'de vakum altında veya artan sıcaklıkta vakumlu bir fırına uygun sürelerde kurutulmak üzere transfer edilir. Düşük dereceli bir ısıtma da alternatif olarak kullanılabilir. Çözücü, polimer elektrolitlerde kritik bir rol oynar çünkü bileşenlerin uyumluluğunu ve polimerin çapraz bağlanma derecesini etkiler [41]. Çözücülerin uygun şekilde eklenmesi, amorf fazı artırır ve nanopartiküller ile uygun çapraz bağlanma sağlayan grupların ilavesi esneklik kazandırır. Çözücü dökme işleminde, organik çözücülerle çalışırken birkaç güvenlik önlemi alınmalıdır, çünkü bu çözücüler buharlaşıp patlayıcı peroksitler oluşturabilirler [42].

KPE yapıları, inorganik veya organik tuzları çözmek için polimerleri çerçeve olarak kullanan kompozit veya homojen sistemlerdir. Hazırlanan KPE bileşimlerinin performansını belirleyen bazı anahtar faktörler arasında polimer-tuz oranı, çapraz bağlanma derecesi ve bileşenler arasındaki uyumluluk yer alır. Polimer elektrolitlerin üretimi için çözeltiden dökme ve eriyik harmanlama gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir ve her birinin avantajları ve dezavantajları vardır [43].

2.1.1.1. Çözeltiden dökme (solution cast) yöntemi

Bu yöntem, çeşitli uygulamalar için iyi kalitede ince polimer filmleri sunan kolay ve kullanışlı bir yöntemdir [41]. Çözeltiden dökme yöntemiyle elde edilen filmlerin özellikleri, çözünme ve

yeniden dökme döngülerinin tekrarı ile iyileştirilir. Ön işlemler ve iyileştirilmiş prosesler ile kullanılan ek malzemeler iyi film elde edilmesi hususunda alternatifler sunar. Daha uzun dökme süresinin ve uygun kompleksleşme ajanlarının yüzey pürüzlülüğünü artırdığı ve çözücünün tamamen buharlaşması için daha fazla zaman sağladığı görülmüştür. Ek olarak kullanılan örneğin kompleksleşme ajanları, hazırlanan polimer matrislerin özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Kompleksleşme ajanları ile elde edilen filmler dayanıklı ve önemli ölçüde mukavemete sahiptir [44].

Özetle, çözüciden dökme yöntemi, polimerin uygun bir çözücü içinde çözülmesini ve çözücünün kaynama noktasının üzerinde veya altında ısıtılmasını içerir. Daha sonra çözelti, bir cam petri kabına dökülür ve kalan çözücü gidermek için oda sıcaklığında kurutulur. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra film soyulur ve kalan çözücü izlerini gidermek için deiyonize su ile yıkanır. Film daha sonra vakumlu bir fırında kurutulur [41].

2.1.1.2. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi

KPE yapılarının elektrokimyasal sistemler için hazırlanmasında, KPE-elektrot arayüzey teması ve KPE kalınlıklarının neden olduğu problemleri çözmek için yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi önerilmiştir [45]. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi, elektrolit ve elektrot arasında daha iyi arayüzey etkileşimi sağlar ve bu sayede üretilen KPE yapıları daha üstün performans sergiler [45]. Ayrıca, çözüciden dökme yönteminde uygulanan polimer çözünmesi, filmin kurutulması ve elektrolitin şişmesi gibi karmaşık işlemleri ortadan kaldırır. Bu metod, KPE ve pil düzeneğinin aynı anda dizaynını sağlar ve bu da maliyeti önemli ölçüde düşürür. Sun ve arkadaşları, lityum metal piller (LMP) için ϵ -kaprolaktonun halka açılması polimerizasyonuna dayanan yeni bir yerinde katılaştırma yöntemi geliştirdiler. Ultra ince polimer elektrolit filmler, yüksek performanslı LMP gibi potansiyel uygulamalarda yüksek arayüzey stabilitesi sergiledi [46].

Bir başka çalışmada, Pande ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüp-polimetil metakrilat (MWCNT-PMMA) bileşiminde KPE kompozitleri, yerinde polimerizasyon yöntemiyle hazırladı [47]. MWCNT içeriğinin ve bunların yüzey işlevselliğinin, elde edilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. Ağırlıkça % 1,8 işlevselleştirilmiş MWCNT kullanılması, bükülme modülünü yaklaşık % 43 ve bükülme mukavemetini ise yaklaşık % 60 oranında arttırdı. İşlevselleştirilmiş MWCNT kullanılarak yapılan yerinde polimerizasyon, MWCNT ile büyüyen PMMA arasındaki kimyasal etkileşim

nedeniyle arayüzey bağlanma gücünü geliştirdi ve bu da yük aktarım mekanizmasının iyileşmesine yol açtı [47].

2.1.1.3. Ergitme karıştırma yöntemi

Ergitme karıştırma yöntemi, sistemi kolayca homojenize edebilme yeteneğine sahip olup, nanokompozit elektrolitlerin hazırlanması için operasyoneldir [48]. Ancak, bu yöntem elektrolit özelliklerini tam olarak koruyamaz çünkü artık termal geçişi veya gözenekliliği önleyemez. Bazı araştırma grupları, nihai malzemede iyon difüzyonunu hızlandırmak için az miktarda sıvı plastikleştirici eklemeyi önermiştir, fakat bu da diğer KPE özelliklerini de etkilemiştir [49, 50]. Bu yöntem, tuzların yüksek sıcaklıkta erimiş polimerde çözünmesi, ardından karışımın soğutulması ve katılaşmasını içerir. Pratikte, polimerin bozunmasını önlemek için kontrollü bir sıcaklık ve dış kontaminasyonu önlemek için kapalı bir ortam, geleneksel ergitme yönteminin uygulanmasında tercih edilir [51].

2.1.1.4. Elektroegirme (electrospinning) yöntemi

Elektroegirme, katı polimer elektrolit membranların endüstriyel üretimi için yüksek potansiyel göstermiş çok basit bir yöntemdir [52, 53]. Bununla birlikte, elektroegirme yöntemiyle üretilen katı polimer elektrolit membranların ticarileştirilebilmesi için, nanopartikül çözeltisi için kullanılan organik çözücülerin yanıcı ve pahalı olanlar yerine su olması ve bu yöntemin ölçeklenebilirliğinin artırılması gerekmektedir [53]. Elektroegirme kaplamanın bu kadar popüler olmasının temel nedeni, nanopartikül süspansiyonlarının karmaşık reolojisini karşılamasıdır. Liflerin daha büyük yüzey alanı, daha iyi iyon taşınımı ve yüksek yakıt hücresi performansı sağlayan proton iletken (Brønsted) grupları için kullanılabilir [54]. Çözeltiden dökme yöntemiyle elde edilen düz tabaka membran, yüksek elektrik voltajı kullanılarak tek boyutlu bir lif haline getirilir. Toplama mesafesi ve daldırma sırasında çözelti konsantrasyonu, lif çapını ve çekme dayanımını belirlemede önemli bir faktördür [55].

2.1.2. KPE yapılarında iyonik iletkenlik ve dielektrik özellikler

KPE yapılarında elektrokimyasal sistemlerde gerekli iyonik iletkenliği artırmanın etkili bir stratejisi, ek bir tuz eklemektir. İyonik tuzlar katı polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğini artırmak için sıkça kullanılan malzemeler arasında yer alır. İyonik tuzların eklenmesi, polimer matris içerisinde hareket edebilen serbest iyonların sayısını artırarak iletkenliği artırır. İki veya daha fazla tuzu doğru oranlarda birleştirerek sinerjik etkiler elde edilebilir. Genellikle,

karışımdaki toplam tuz konsantrasyonu, sadece bir tür tuz içeren en yüksek iletken elektrolitin konsantrasyonuna eşittir. Bu, tuzların toplam ağırlığının sabit kaldığı, ancak bir tuzun bir kısmının başka bir tuz ile değiştirildiği anlamına gelir. Karışık tuz elektrolitlerindeki her bir tuzun konsantrasyonu, tek tuzlu elektrolit sistemlerindeki daha düşük olduğu için, iyon çiftleri oluşturmak üzere iyonların yeniden birleşme olasılığı azalır. Sonuç olarak, iletim için daha fazla serbest iyon bulunur, bu da genel iyonik iletkenliği artırır [56]. Çift tuzların eklenmesi her zaman tek tuzlardan daha yüksek iletkenlik garantisi vermez, ancak iletim tek etken olmadığı için elektrokimyasal cihazların performansında iyileşme sağlayabilir. Bu durum, Dissanayake ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada gösterilmiştir. PEO tabanlı katı polimer elektrolitlerini KI ve TPAI tuzları kullanarak çözelti döküm yöntemiyle hazırlamışlardır [57].

İyonik iletkenlik ve dielektrik karakter, KPE bileşimlerine eklenen organik-inorganik katkılarla da geliştirilir. Grafen oksit ve türevleri, yüksek yüzey alanı ve iyi elektriksel özelliklere sahip olduğu için polimer matrislerle birleştğinde iyonik iletkenliği artırır. Aynı zamanda, grafen türevleri dielektrik özellikleri de iyileştirebilir [58, 59]. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 gibi seramik nanopartiküller, polimer elektrolitlere eklendiğinde mekanik dayanıklılığı ve termal kararlılığı artırırken, aynı zamanda iyonik iletkenliği de artırabilir [60]. Karbon nanotüpler (CNT), karbon nanofiberler ve nanokompozitler gibi nano ölçekli malzemeler, polimer matrikslerin iletkenlik özelliklerini iyileştirmek için kullanılabilir [61]. Altın, gümüş gibi metal nanopartiküller, elektron taşıma kapasiteleri ile polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğini ve dielektrik sabitini artırabilir [62]. Düşük moleküler ağırlıklı plastikleştiriciler, polimer matrikslerin esnekliğini artırarak iyonların daha kolay hareket etmesini sağlayabilir [63]. Bir diğer popüler malzeme sınıfı olan iyonik sıvılar, yüksek iyonik iletkenlikleri ve geniş elektrokimyasal potansiyelleri sayesinde polimer elektrolitlerde iletkenliği artırabilir. Bu malzemeler aynı zamanda dielektrik özelliklerin iyileştirilmesine de katkıda bulunabilir [64, 65].

2.1.3. Polimer matris modifikasyonları

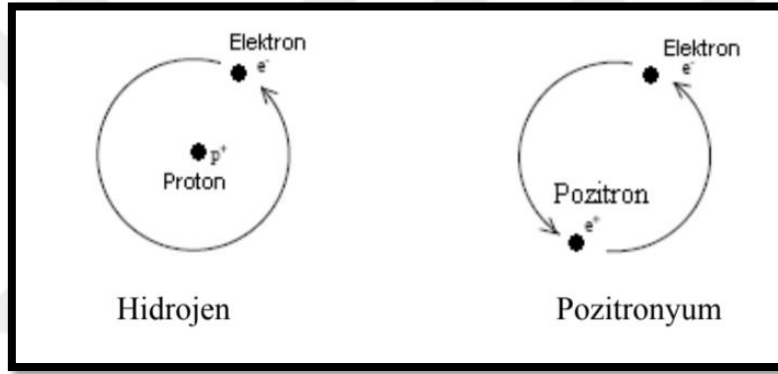
Proton iletkenliğini artırmak için yapılan modifikasyonlar, polimerlerin kimyasal yapısına çeşitli proton ileten grupların eklenmesiyle gerçekleştirilir [66]. Bu modifikasyonlar, polimerlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirerek, onları farklı elektrokimyasal uygulamalar için daha uygun hale getirir. Sülfonasyon, bu bağlamda en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir ve polimer zincirine sülfonik asit ($-SO_3H$) gruplarının eklenmesini içerir. Sülfonik asit grupları, yüksek proton iletkenliğine sahip olup, protonların serbestçe hareket

etmesini sağlar. Bu, özellikle Nafion gibi yüksek performanslı polimer elektrolitlerde yaygın olarak kullanılır [66, 67]. Fosfonasyon, polimerlere fosfonik asit ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) gruplarının eklenmesini içerir ve bu gruplar, yüksek asidik özellikleri sayesinde proton iletkenliğini iyileştirir. Fosfonik asit grupları, polimerlerin yakıt hücreleri gibi uygulamalarda kullanılmasını sağlar [68]. Nitrasyon işlemi ile polimer zincirine nitro grupları ($-\text{NO}_2$) eklenir. Nitro grupları, polimerin asidik özelliklerini artırarak proton iletkenliğine katkıda bulunur. Bu modifikasyon, aynı zamanda polimerlerin termal ve kimyasal direncini de artırabilir [69]. İmidleştirme ise polimer zincirlerine imid gruplarının eklenmesiyle gerçekleştirilir ve bu gruplar, termal kararlılık ve proton iletkenliği sağlar. İmid grupları içeren polimerler, yüksek sıcaklıklarda ve zorlu koşullarda proton iletkenliği sağlayarak özel endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir [70]. Polimerlere amin gruplarının ($-\text{NH}_2$) eklenmesi halinde bu gruplar proton kabul edici olarak davranarak proton iletkenliğini geliştirir. Amin grupları içeren polimerler, sensörler ve yakıt hücreleri gibi uygulamalarda proton iletkenliği sağlamak için kullanılır [71]. Son olarak, klorometilasyon polimer zincirine klorometil gruplarının ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) eklenmesini içerir. Bu modifikasyon, özellikle polistiren (PSt) ve polietilen (PE) gibi polimerlerde uygulanır ve klorometil grupları, sonrasında sülfonasyon gibi işlemlerle kolayca proton iletken gruplara dönüştürülebilir [72, 73]. Klorometil grupları, ayrıca polimerin çapraz bağlanma kapasitesini artırarak mekanik özelliklerini iyileştirir. Tüm bu modifikasyonlar, polimerlerin genel performansını iyileştirmek ve farklı elektrokimyasal uygulamalarda kullanımını sağlamak için kritik öneme sahiptir. Örneğin, bu modifikasyonlar sayesinde geliştirilmiş KPE bileşimleri, yakıt hücreleri, bataryalar, sensörler ve membran teknolojileri gibi alanlarda yaygın olarak kullanılır.

2.2. Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS)

1929'da Dirac, spinli elektronun rölativistik kuantum mekaniğini keşfeder ve ardından pozitif bir elektron olasılığını bulur. Pozitif yüklü elektronlar "anti-elektronlar" olarak adlandırılmalıdır, ancak genellikle "pozitronlar" olarak adlandırılırlar. Elektron ve nötrino ile birlikte, pozitron da daha küçük parçacıklardan oluşmadığı görünen temel parçacıklardan biridir [74, 75]. Doğada sadece elektronlar ve pozitronlar bulunur, bunlar genellikle yüklü leptonlar olarak adlandırılır. Ancak, hızlandırıcılarda çok sayıda diğer yüklü parçacık gözlemlenir. Bunlar aslında protonlardır, bu protonlar tespit cihazlarını delerek veya parçalanarak yeni parçacıklar üretirler.

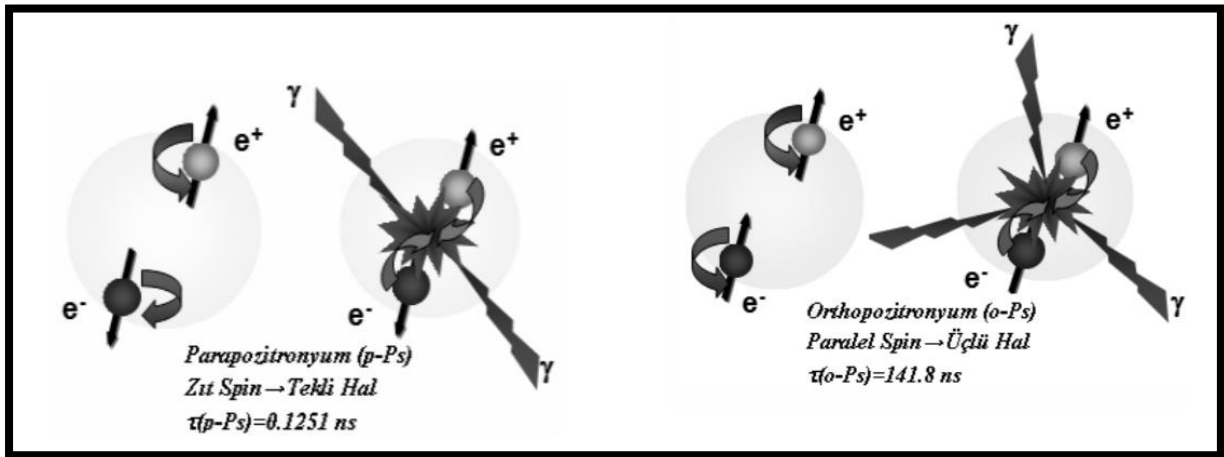
Antiparçacık, parçacığın aynı kütle ve spine sahip, ancak zıt yüklü olan türüdür. Antiparçacıkların fiziksel özellikleri, yük ve spin yönelimi haricinde parçacıklarla aynıdır. Bir parçacık ve antiparçacık karşılaştığında, birbirlerini yok ederek enerjilerini fotona dönüştürürler. Schrödinger denklemini genişleten Dirac, bu denklemin görelilik teorisiyle uyumlu olduğunu göstermeyi amaçlarken pozitronun varlığını öngördü [76]. İlk antiparçacık olan anti-elektron (pozitron), P.A.M. Dirac tarafından elektronun negatif enerji çözümünden teorik olarak tahmin edildi. Pozitron daha sonra, C.D. Anderson tarafından kozmik ışınların atmosferdeki etkileşimleri (çift oluşumu) sonucunda deneysel olarak da doğrulandı [77]. Pozitron, elektron gibi fermi istatistiğine uyan yani spini olan bir fermiyondur ve güçlü etkileşimlere girmeyen lepton grubunun bir üyesidir. Şekil 2.1’de hidrojen atomu ile pozitronyumun karşılaştırılması sunulmuştur.



Şekil 2.1. Hidrojen atomu ile pozitronyumun karşılaştırılması [78]

Bir malzeme içinde, pozitron-elektron çifti yok olmadan önce yalnızca birkaç nanosaniyenin onda biri kadar kısa bir süre hayatta kalabilir. Bir pozitron, bir elektronu yakalayabilir ve çift yok olmadan önce bağlı bir yapı oluşturabilir. Bu nötr yapı, pozitronyum (Ps) olarak adlandırılır. Ps genellikle atomik yapılarda bulunur. Pozitronyumun varlığı ve moleküllerle kimyasal reaksiyonları Deutsch tarafından keşfedilmiştir [79]. Pozitron, pozitif yüklü olması dışında elektronla aynıdır. Nükleer yük açısından, atomik elektronlar, aynı yüke sahip ağır protonlarla olduğu gibi pozitronlarla da saçılabilirler. Pozitron, atomik elektronların protonlarla olan saçılma kesiti olan Mott kesiti ile aynı saçılma kesitine tabidir. Pozitron kütle enerjisi 511 keV’dir ve bu değer düşük enerjili elektronların enerjisinden yaklaşık 1 milyon kat daha büyüktür. Bu basit özellikler, herhangi bir maddeyi (seyreltik gaz, kalın metal, canlı doku) ve herhangi bir dedektörü (gaz iyonizasyon dedektörü, elektron-pozitron yok olma özellikleri)

pozitronların ve onların yok oluşlarının tespiti ve karakterizasyonu için kullanmayı mümkün kılar [80]. Şekil 2.2 pozitronyum atomunun temel seviye hallerini şematize eder.



Şekil 2.2. Pozitronyum atomunun temel seviye halleri [78]

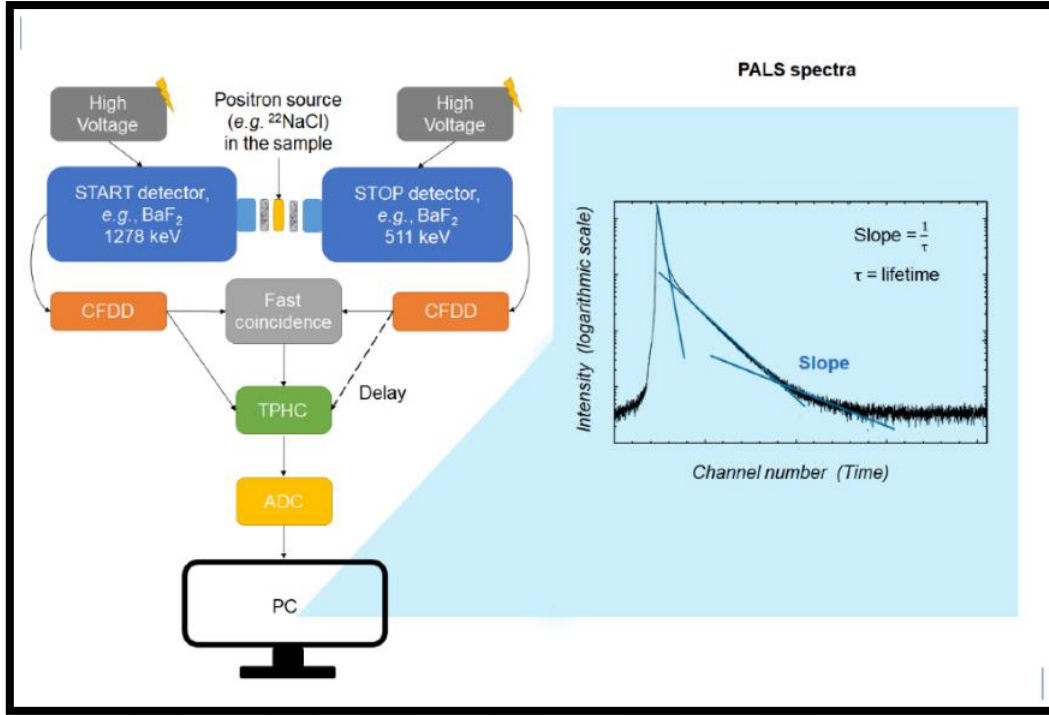
Carl Anderson tarafından pozitronun tespiti, pozitronun bir parçacık olarak gelişimini sağlamlaştırmış ve her parçacık için bir antiparçacık olan daha bilinen adıyla da antimadde kavramının varlığını ortaya çıkarmıştır. Pozitron veya müon, her temel parçacıkta olduğu gibi, kuantum sayıları kullanılarak antiparçacığına özdeştir.

İlk protonlar, 1946 yılında Princeton Siklotronu'nda pozitron üretmek için kullanıldı. Proton kaynaklarından pozitron elde etmenin fiziksel nedeni, hedefte küçük bir enerji birikimi ile çoklu Coulomb saçılma yeteneklerine dayanır [81]. 1957'de Donnelly çift üretim yönteminin icadından bu yana, bu amaçla birçok teknolojik modifikasyon kullanılmıştır. Belirli enerji bölgelerinde kullanılan titanyum yapı sayesinde saatte yaklaşık 1 gram pozitron elde edilebilir. Pozitron üretimi, iki ana yaklaşıma dayanan birkaç yöntemle gerçekleştirilebilir: *parçacık hızlandırıcıları ve pozitron jeneratör tesislerini kullanarak üretim* ve *radyoizotop üretimi*. İlk yöntemde, pozitronlar beta artı bozunma (pozitron emisyonu olarak da bilinir) yoluyla üretilir; burada uyarılmış bir çekirdek, bir pozitron ve nötrino yayarak temel durumuna bozulur [82]. o-Ps'nin (ortho-positronyum) bozunumu ve bazı bileşiklerdeki e^+e^- çiftinin momentum dağılımı, düşük momentumlardaki yok olma olaylarının sayısını değiştirebilir. Kristal yapılarında çok düşük momentum değerleri için kristal büyütmesi meydana gelir ve bu, kristal yapısıyla yakından ilişkilidir. Bu durum, metalik ve yarı iletken ortamlardaki serbest durumların elektron yoğunluğundaki değişimden kaynaklanır. Moleküler ortamlarda ise bazı tuzak merkezlerinin lokalizasyonu gibi fiziksel süreçler önemli olabilir. Bir pozitron

oluşturulduktan sonra serbest bir elektronla karşılaşabilir ve yok olabilir. Yok olma sürecinde, çarpışmanın geri kalan parçacıkları yüksek enerjili gama ışını fotonlarına dönüştürülür ve bu fotonlar iki yönde yayılır, gama ışını dedektörleri tarafından tespit edilir. Bu iki gama ışını genellikle 511 keV enerjiye sahiptir, bu enerji bir elektron-pozitron çiftinin dinlenme enerjisine eşittir ve yok olma sürecindeki açısal momentum korunumu nedeniyle açısal dağılım 180° etrafında simetrik, ancak düzgün değildir [83].

Pozitronlar bugün parçacık fiziğinde temel bir rol oynamaktadır. Aynı zamanda radyoterapide ve radyografi alanında kullanılmakta, yüzey çalışmalarında ve ince film çalışmalarında invaziv olmayan bir prob olarak, elektron-pozitron çarpışan hüzme hızlandırıcılarını incelemek ve elektron-pozitron plazmasının gözlemlenmesinde etiketleme probu olarak kullanılmaktadır [84]. Pozitronların yoğun madde fiziği alanındaki ilk uygulaması ise, 1954 yılında E. Fermi tarafından gerçekleştirilmiştir. Fermi, yoğun madde fiziği için kullanılan ilk pozitron moderatörünü tasarlayıp inşa etmiş ve metallerdeki boşlukların ve özelliklerin incelenmesi için pozitron ömrü tekniğini geliştirmiştir [85].

Pozitron Yok Olma Ömür Spektroskopisi (PALS), malzemelerin mikroyapısını incelemek için kullanılan bir teknik olup, özellikle boşlukların, kusurların ve nano ölçekli boşlukların tespiti ve analizi için kullanılır [86]. Pozitronlar, genellikle bir radyoaktif kaynak (örneğin, Na-22) kullanılarak üretilir. Bu kaynak, pozitronları ve gamma (γ) fotonlarını yayar. Üretilen pozitronlar incelenen malzemeye enjekte edilir. Pozitron, malzemede belirli bir süre (ömrü) boyunca serbestçe dolaşır. Bu süre zarfında, pozitron, elektronlarla karşılaşabilir ve yok olma (annihilation) süreci gerçekleşir. Yok olma sırasında, pozitron ve elektron birbirlerini yok eder ve iki veya daha fazla gamma fotonu yayılır. İlk gamma fotonunun yayılması ve pozitronun yok olma sürecinde yayılan gamma fotonlarının tespiti arasındaki zaman farkı ölçülür. Bu zaman farkı, pozitronun ömrünü belirler [86, 87]. Elde edilen pozitif yok olma ömrü spektrumu, malzemedeki boşlukların boyutu ve yoğunluğu hakkında bilgi sağlar [86-88]. Farklı boşluk türleri, farklı ömür sürelerine sahiptir. PALS, malzemelerin mikroyapısını derinlemesine analiz etmek için güçlü ve detaylı bilgi sağlayan bir yöntemdir. Bu teknik, özellikle boşluk ve kusur analizi gereken araştırma ve geliştirme projelerinde önemli bir rol oynar [31, 88]. Şekil 2.3'te PALS sistemine ait işleyiş şeması sunulmuştur.



Şekil 2.3. PALS sistemi işleyiş şeması

2.2.1. Polimerlerde pozitron uygulamaları

PALS, polimerlerin mikro yapılarını ve dinamik özelliklerini detaylı bir şekilde incelemek için etkili bir tekniktir [31, 88]. Bu teknik boşluklar, serbest hacim, faz geçişleri ve moleküler hareketlilik gibi kritik parametreler hakkında bilgi sağlayarak, polimer malzemelerin performansını ve uygulama potansiyelini optimize etmede önemli bir rol oynar [86, 88]. Özellikle polimerlerde, PALS yöntemi, boşluklu yapıların, serbest hacmin, faz geçişlerinin ve moleküler hareketliliğin anlaşılmasında önemli bilgiler sunar. Polimerler, moleküler yapıları gereği çeşitli boşluklar ve kusurlar içerebilir. Bu boşlukların boyutu ve dağılımı, polimerin mekanik ve termal özelliklerini doğrudan etkiler. PALS, polimer içindeki mikro boşlukların boyutunu ve yoğunluğunu belirleyerek, malzemenin genel performansını değerlendirmede önemli bir araçtır [31]. Diğer taraftan, polimerlerin faz geçişleri (örneğin, camsı geçiş veya kristalleşme) malzemenin kullanım sıcaklığını ve mekanik özelliklerini belirler [89]. PALS, bu geçişlerin dinamiklerini inceleyerek, polimerin farklı sıcaklıklardaki davranışını anlamada yardımcı olur. Örneğin, bir polimerin camsı geçiş sıcaklığını ve bu sıcaklıktaki moleküler hareketliliği PALS ile belirlemek mümkündür. Polimer zincirlerinin hareketliliği, malzemenin viskoelastik özelliklerini ve işleme sırasında gösterdiği davranışları etkiler. PALS, polimer

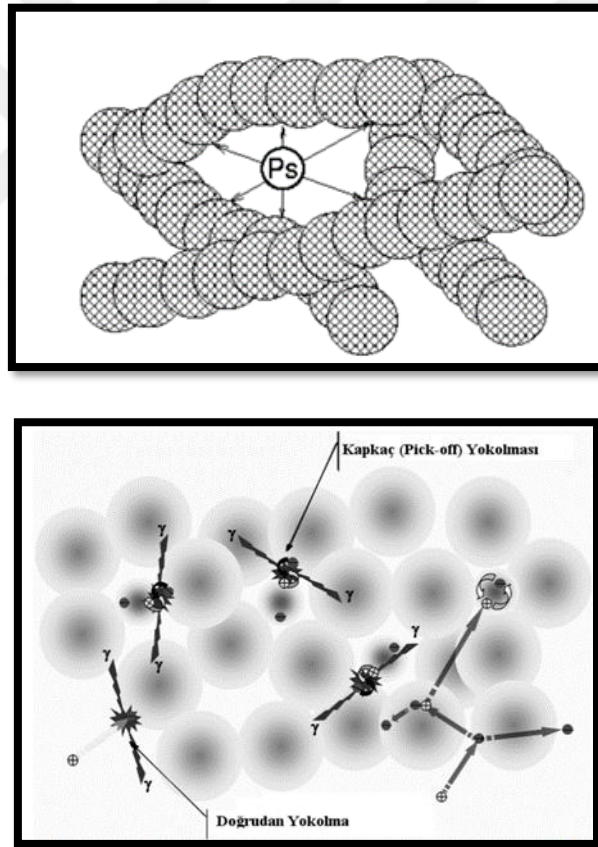
zincirlerinin dinamik özelliklerini inceleyerek, malzemenin işlenebilirliğini ve performansını optimize etmede kullanılabilir. Son uygulama alanı olarak polimerlerde serbest hacim, polimerlerin difüzyon özelliklerini ve geçirgenliklerini etkileyen önemli bir faktördür. PALS, polimerlerin serbest hacim miktarını ve bu hacmin sıcaklık veya çevresel faktörlere bağlı olarak nasıl değiştiğini inceler. Serbest hacim analizleri, polimerlerin gaz ve sıvı geçirgenliği gibi uygulamalarda kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte lityum bataryalar ve polimer yakıt hücrelerinde iyon-proton transferini de spesifik koşullarda polimerdeki yüzeysel kusurlar ve serbest hacim yoğunluğuyla açıklamak da mümkündür [31]. PALS ölçümlerinde, orto-pozitronyumun (o-Ps) ömürleri ve yoğunlukları, yok olma yerindeki elektron yoğunluğuna bağlıdır. Bu ölçümler, pozitronların yok olduğu çeşitli kafes konumları arasında ayrım yapar ve serbest hacim kusurları hakkında bilgi sağlar. o-Ps ömürleri ve yoğunlukları, serbest hacim sitelerinin büyüklüğüne ve bu tür sitelerin oluşma olasılığı veya miktarına bağlıdır [90].

Serbest hacim boşluk boyutu da o-Ps ömründen tahmin edilebilir. Bu amaçla boşluklar uygun bir geometri ile modellenmelidir. Bu gerekli adım, bir ölçümün ham sonuçlarını nicel bilgilere dönüştürmeyi sağlar. Bu amaçla, birçok deneysel, teknik geometriler kullanılır. PALS ölçümlerinde, polimerler için en popüler model küresel geometridir [91]. Ancak başka geometriler de uygulanmıştır; örneğin, elipsoidal boşluklar, çekme deformasyonuna maruz kalan yarı kristalli polimerlerde serbest hacim boşluklarını modellemek için kullanılmıştır [92]. Boşluklar için farklı geometriler kullanılarak, aynı o-Ps ömrü için boyutlarda (20-30 % mertebesinde) sapmalar elde edilir [91, 92]. En bilinen örneklerden birinde, Tao ve daha sonra Eldrup o-Ps ömrü ile Ps barındıran boşluğun boyutu arasında bir ilişki bulmuşlardır [93, 94]. Modelleri, etkin yarıçapı R olan küresel bir boşluk hacmini dikkate alır. Bu Ps tuzağı, sonlu derinlikte bir potansiyel kuyusuna sahiptir; ancak, hesaplamaların kolaylığı için sonsuz derinlik varsayılır [93, 94].

2.2.2. Polimerlerde pozitron modelleri

Pozitronyum (Ps), iyonlar ve pozitronlar arasındaki güçlü itici potansiyeller ve yüksek polarize edilebilir doğası nedeniyle vakumda polimer matrisine kıyasla daha karardır. Polimerler içinde, Ps tipik olarak açık bölgelerde veya boşluklarda bulunur. Brandt ve arkadaşları (1960) tarafından geliştirilen serbest hacim modeli, Ps oluşumunun yalnızca bu serbest hacim bölgelerinde gerçekleştiğini öne sürer [95].

Pozitron yok edilmesi, amorf ve yarı kristal polimerleri analiz etmek için serbest hacim ölçme yeteneği ile benzersiz bir yöntemdir. Deneysel kanıtlar, sıcaklık, basınç ve kristalleşme ile serbest hacim bölgelerinde Ps varlığını desteklemektedir. Pozitronlar polimer boşluklarında elektronları yakaladığında, doğrudan yok olma meydana gelir ve her biri 0,511 MeV enerjiye sahip iki γ -ışını yayılır. Doğrudan yok olmanın ortalama ömrü, yerel elektron yoğunluğuna bağlı olarak 0,1 ile 0,9 ns arasında değişir. Polimerlerde para-pozitronyumun (p-Ps) yok olma ömrü, vakumdaki değeri olan 125 ps olarak kalır [96]. Öte yandan, orto-pozitronyumun (o-Ps) üç foton yok olma ömrü vakumda 142 ns olup, çevrede değişkenlik gösterir ve Ps'nin çevresindeki elektronları yakalayıp yok olduğu kapma-yok olma mekanizmaları nedeniyle birkaç nanosaniyeye düşebilir [97]. Şekil 2.4'te serbest hacimde (boşlukta) pozitronyumun (Ps) konaklaması ve pozitronyumun kapkaç (pick-off) ve doğrudan yok olması şematize edilerek sunulmuştur.



Şekil 2.4. Serbest hacimde (boşlukta) pozitronyumun (Ps) konaklaması ve pozitronyumun kapkaç (pick-off) ve doğrudan yok olması

Enerjik pozitronlar polimer yapısına girdiğinde, enerjilerini iyonizasyon ve elektronik uyarılma gibi elastik olmayan çarpışmalarla moleküllere aktarır ve pikosaniyeler içinde termal enerji seviyelerine ulaşır. Başlangıçta yüksek enerjili olan pozitronlar genellikle bu enerjiyi molekülleri iyonize etmek için kullanır ve elektronları dışarı atar. Böylece, hareket yolu boyunca çok küçük hacimsel boyutlar içinde homojen olmayan iyonize bölgeler oluşturur. Bu iyonizasyon bölgelerine radyasyon sürüleri denir. Makromoleküler yapılarda pozitronyum oluşum mekanizması karmaşık olup tam olarak anlaşılamamıştır ve *Ore gap* ve *spur* modelleri ile açıklanmaktadır [98].

2.2.2.1. Ore gap modeli

Bu modelde, yoğun gazlara enjekte edilen bir pozitron, pozitronyum (Ps) ile gaz molekülleri arasındaki korelasyonu araştırmak için incelenir. Bu senaryoda Ps, bir pozitronun yavaşlaması sırasında oluşur. Ancak Ps'nin gazla yok edilmesi Ps'nin kinetik enerjisine bağlıdır. Nadir gazlarda Ps'nin yavaşlamasını araştırmak için Ps'nin kinetik enerjisi ölçülür.



Gaz fazında Ps oluşumu, enerjik bir pozitronun bir atomdan (A) bir elektron alarak Ps oluşturduğu *cevher mekanizması* ile açıklanır. Ps oluşumu için uygun pozitron enerjisi, Ps oluşumu eşik enerjisini aşmalıdır. $E_0 = E_I - E_{Ps}$ eşitliği ile ifade edilen eşik enerji denkliğinde E_I gaz atomunun iyonizasyon potansiyelidir ve $E_{Ps} = 6.8 \text{ eV}$, Ps'nin bağlanma enerjisidir. Eğer E_{ex} atom için en düşük önemli uyarılma enerjisi ise, o zaman enerjisi $E_0 < E < E_{ex}$ aralığında olan pozitronlar için mümkün olan tek esnek olmayan süreç Ps oluşumudur. Bu enerji aralığı *cevher açığı* olarak bilinir ve Ps'nin başlangıç kinetik enerjisi bu aralık içinde tahmin edilebilir [98, 99].

Nadir gazlar, *cevher mekanizması* tarafından oluşturulan Ps'nin kinetik enerjisini gözlemlemek için uygundur çünkü Ps, kinetik enerjisini yalnızca en düşük Ps uyarma enerjisi olan 5,1 eV'nin altındaki elastik çarpışmalar yoluyla çok yavaş kaybeder. Argon (Ar) gazı durumunda *cevher açığı* 9 eV (Ps oluşum eşiği) ile 11,7 eV (Ar'ın ilk elektronik uyarılma eşiği) arasında değişir. Bu nedenle *cevher mekanizması* tarafından oluşturulan Ps'nin kinetik enerjisinin 0 ile 2,7 eV arasında değişmesi beklenir [99].

2.2.2.2. Öbek (Spur) modeli

Ore modelinden farklı olarak, Ps dağılımını iki aşamalı bir yöntemle tanımlar. Bu modele göre, pozitron yavaşladıkça bir yayılma yolu oluşturur [98, 100]. Yüksek enerjili pozitron, molekülleri iyonize ederek elektronları dışarı atar ve hareket yolu boyunca küçük hacimlerde homojen olmayan iyonize bölgeler oluşturur. Bu iyonizasyon bölgelerine radyasyon spur denir ve yaklaşık 100 eV enerji salınımı ile karakterize edilir. Bu enerji, molekülleri iyonize ederek iyon çiftleri üretmek için kullanılır.

Pozitronun yolunun son bölümü, termizasyonun gerçekleştiği yerdir. Bu aşamada, yeterli enerjisi kalmamış olan pozitron, ana katyon ile yeniden birleşmeden önce bir ikincil elektronu yakalayabilirse, bir Ps (pozitronyum) atomu oluşur. Spur modeli, Ps oluşumunu pozitron kaynaklı radyasyon etkileri ve ilgili moleküllerin elektromanyetik ve kimyasal özellikleri ile ilişkilendirir. Ps oluşma olasılığı, son kümeye hapsolmuş olan yani kümeden kaçamayan pozitronların oranı olarak ifade edilir [100, 101].

2.2.3. Polimerlerde serbest hacim

Polimerlerdeki serbest hacim, bir polimer matrisi içindeki boş alanı ifade eder. Bu kavram, polimerlerin cam geçiş sıcaklığı (T_g), difüzyon ve mekanik davranışları gibi fiziksel özelliklerini anlamak için çok önemlidir. Serbest hacim esasen polimer zincirleri arasındaki, moleküler bölümlerin hareketine ve dönmesine izin veren boşluklardır [102]. Camı geçiş sıcaklığı, bir polimerin sert ve kırılğan bir durumdan yumuşak ve kauçuksu bir duruma geçtiği sıcaklıktır. Serbest hacim T_g 'yi önemli ölçüde etkiler. Serbest hacimdeki bir artış tipik olarak T_g 'yi düşürür çünkü polimer zincirleri hareket edecek daha fazla alana sahiptir ve esnek bir duruma ulaşmak için daha az termal enerji gerektirir [102, 103].

Gazlar veya çözücüler gibi küçük moleküllerin bir polimer içindeki difüzyonu, serbest hacimden büyük ölçüde etkilenir. Daha büyük serbest hacim, bu moleküllerin polimer matrisi içerisinde daha kolay hareket etmesini kolaylaştırarak geçirgenliği artırır. Polimerlerin elastikliği, tokluğu ve mukavemeti de dahil olmak üzere mekanik davranışı, serbest hacim yoğunluğundan etkilenir. Daha yüksek serbest hacme sahip polimerler daha esnek olma eğilimindedir ve polimer zincirleri enerjiyi emmek ve dağıtmak için daha serbestçe hareket edebildiğinden darbe direnci daha iyidir [103]. Polimer zincirlerinin boyutu ve şekli de dahil olmak üzere moleküler yapı, serbest hacmi belirler. Esnek zincirlere sahip doğrusal polimerler

tipik olarak sert, çapraz bağlı polimerlerden daha fazla serbest hacme sahiptir. Sıcaklık arttıkça polimer zincirleri kinetik enerji kazanır ve bu da serbest hacmin artmasına neden olur. Bu fenomen özellikle T_g yakınında fark edilir. Bir polimere plastikleştiricilerin eklenmesi serbest hacmi artırabilir. Plastikleştiriciler, kendilerini polimer zincirleri arasına yerleştiren, onları birbirinden ayıran ve hareket kabiliyetini artıran küçük moleküllerdir. PALS, atomik düzeyde serbest hacmi ölçmek için kullanılan hassas bir tekniktir. Serbest hacmin boyutu ve dağılımı hakkında bilgi sağlayan polimerdeki pozitronların yok edilmesinin tespitini içerir.

2.2.4. KPE yapılarında iyonik iletkenlik-serbest hacim ilişkisi

KPE bileşimleri, bataryalar ve yakıt hücreleri gibi enerji depolama cihazlarında potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. KPE performansını belirleyen kritik özelliklerden belki de en önemlisi iyonik iletkenliktir. İyonik iletkenliği etkileyen faktörlerin anlaşılması, daha verimli malzemeler tasarlamak için esastır. Bu faktörlerden biri de polimer matrisindeki serbest hacimdir [104].

Katı polimer elektrolitlerde iyonik iletkenlik, iyonların polimer matrisi boyunca hareket etmesinden kaynaklanır. Bu hareketin verimliliği, polimerin doğası, iyon türleri, sıcaklık ve en önemlisi polimerin mikro yapısı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Polimerin mikro yapısı, iyon taşınımı için gerekli yolların bulunabilirliğini belirler ve bu, serbest hacim kavramıyla yakından ilişkilidir [105]. Serbest hacim, polimer matrisi içinde polimer zincirleri tarafından işgal edilmeyen boşlukları ifade eder. Bu boşluklar, iyonların polimer boyunca hareket etmesi için gerekli yolları sağlar. Serbest hacim, polimerin kimyasal yapısı, plastikleştirici varlığı ve polimerin çapraz bağlanma derecesi gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Daha yüksek serbest hacim, genellikle iyon taşınımı için daha fazla kullanılabilir alan anlamına gelir ve bu da daha yüksek iyonik iletkenliğe yol açar [105, 106]. KPE yapılarında serbest hacim ve iyonik iletkenlik arasındaki ilişki genellikle doğrudan bir korelasyon ile karakterize edilir. Serbest hacim arttıkça, polimer matrisi daha az yoğun hale gelir ve iyonların hareket etmesi için daha fazla yol sağlar. Bu da malzemenin iyonik iletkenliğini artırır. Çeşitli çalışmalar, polimer yapısını serbest hacmi artıracak şekilde değiştirmenin iyonik iletkenlikte önemli iyileşmelere yol açabileceğini göstermiştir [31, 107].

Polimerin kimyasal yapısı, serbest hacmi belirlemede önemli bir rol oynar. Hacimli yan gruplara veya esnek omurgalara sahip polimerler, artan zincir hareketliliği ve daha az verimli paketlenme nedeniyle genellikle daha yüksek serbest hacimlere sahiptir. KPE yapısına

plastikleştirici eklenmesi, polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetleri azaltarak serbest hacmi artırabilir ve bu da daha esnek ve daha az yoğun paketlenmiş bir yapı oluşturur. Bu, iyon hareketi için daha fazla yol sağlayarak iyonik iletkenliği artırabilir [108, 109]. Çapraz bağlanma, polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayabilir, ancak aşırı çapraz bağlanma serbest hacmi azaltabilir ve iyonik iletkenliği engelleyebilir. Bu nedenle, mekanik stabilite ve iyonik iletkenlik arasındaki dengeyi sağlamak için optimal bir çapraz bağlanma seviyesi de gereklidir [110].

Özetle, KPE içindeki serbest hacim, katı polimer elektrolitlerin iyonik iletkenliğini etkileyen önemli bir faktördür. Serbest hacmi etkileyen faktörleri anlayarak ve manipüle ederek, araştırmacılar, iyonik iletkenliği artırılmış KPE alternatifleri tasarlayabilirler ve bu da daha verimli enerji depolama cihazlarının tasarlanmasına olanak sağlar. Gelecek araştırmalar, polimer yapılarının ve bileşimlerinin serbest hacmi maksimize edecek şekilde optimize edilmesine, aynı zamanda mekanik mukavemet ve termal stabilite gibi diğer önemli özelliklerin korunmasına odaklanmalıdır.



3. DENEYSEL KISIM

3.1. Malzemeler

Polieter eter keton (PEEK), Röchling Sustaplast SE & Co.Kg'den temin edilmiş ve kullanılmadan önce 24 saat boyunca 65 °C'de kurutulmuştur. Sülfürik asit (H₂SO₄, %95-97) Merck'ten alınmıştır. Çözücü olan N,N-dimetil pirolidon (NMP, susuz, %99.8) Aldrich'ten temin edilmiştir ve olduğu gibi kullanılmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH, ACS reaktifi, ≥%97.0, pelet) ve sodyum klorür (NaCl, BioXtra, ≥%99.5) Merck'ten satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

3.2. SPEEK Elektrolitlerinin Hazırlanması

Önceden tartılmış bir miktar kurutulmuş PEEK polimeri, belirli bir hacimdeki sülfürik aside daldırılmış ve 80 °C'de çeşitli süreler boyunca karıştırılmıştır. Yüksek sıcaklıktaki asidik sülfonasyon işleminin ardından, koyu kırmızı, viskoz bir çözelti elde edilmiştir. Reaksiyonu sonlandırmak ve ısıyı uzaklaştırmak için, viskoz çözelti yavaşça buzlu suya damlatılmıştır. Sonuç olarak farklı SPEEK polimer numunelerinden çökeltilecek boncuklar, fazla sülfürik asidi gidermek için iyice yıkanmış ve ardından 65 °C'de 48 saat boyunca kurutulmuştur [28-31].

Sülfonasyon derecelerini belirlemek için iki ayrı elektrolit numunesinin iyon değişim kapasiteleri (İDK) hesaplanmıştır. İDK tayini için, kurutulmuş SPEEK numuneleri, sülfonik asit gruplarındaki H⁺ ve Na⁺ iyonlarının yer değiştirmesine olanak tanıyan, 50 °C'de doygun NaCl çözeltisine daldırılmıştır. Çözelti daha sonra 0,1 N NaOH ile titre edilmiştir ve ürünlerin İDK değerleri Denklem 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{İDK} = (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) / W_p \quad (3.1)$$

Sülfonasyon dereceleri (SD), elde edilen İDK değerleri kullanılarak aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [28-31]:

$$\text{SD}(\%) = [(288 \times \text{İDK}) / (1000 - 103 \times \text{İDK})] \times 100 \quad (3.2)$$

(288 g/mol: PEEK'in molar kütlesi; 103 g/mol: SO₃Na'nın molar kütlesi)

Hazırlanan üç farklı örnekten sülfonasyon sonrası elektrolit morfolojisi uygun iki numunenin SD değerleri sırasıyla % 65 ve % 80 olarak belirlendi. Bu değerlere dayanarak, elektrolitler tez metninde ve karakterizasyonlarda SPEEK-65 ve SPEEK-80 olarak adlandırıldı. Elektrolitlerin

hazırlama, sülfonasyon, çöktürme, çözeltiden dökme ve elektrolit film eldelerine ait aşamalara ait görseller Şekil 3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.1. SPEEK elektrolit filmlerinin eldesi

3.3. Karakterizasyonlar

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri, sülfonasyon sürecini doğrulamak ve sentezlenen SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerini karakterize etmek için gerçekleştirildi. Bu ölçümler, $650-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığını kapsayan bir ATR birimi ile donatılmış Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılarak ortam sıcaklığında gerçekleştirildi. Elektrolitlerin morfolojik karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri ile Carl Zeiss 300VP cihazı kullanılarak yapıldı. SPEEK membranların termal özelliklerini değerlendirmek için termogravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirildi. TGA ölçümleri, azot atmosferi altında, $25-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ve $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$ ısıtma hızıyla SEIKO TG/DTA 6300 cihazı kullanılarak yapıldı.

3.4. Proton iletkenliği ve dielektrik ölçümler

Proton iletkenliği (σ) ve dielektrik ölçümleri, bir Agilent 4284A LCR iyonik iletkenlik test sistemi kullanılarak değ erlendirildi. Proton iletkenliği ve dielektrik değ erler (dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kaybı (ϵ'')) aşağıdaki denklemler kullanılarak tü retildi [31]:

$$\sigma \text{ (S/m)} = \omega C_p d (\tan \delta) / A \quad (3.3)$$

$$\epsilon' = C_p d / \epsilon_0 A \quad (3.4)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (3.5)$$

($\omega=2\pi f$: aç ısal frekans (f frekansı temsil eder); C_p : numunenin kapasitansı; d : elektrolitin kalınlığı; $\tan\delta$: dielektrik kayıp faktörü; A : elektrolitin eşektif yüzey alanı; ϵ_0 : vakumdaki dielektrik geçirgenlik, $8.85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$)

3.5. PALS ölçümleri

Tez çalışmaları kapsamında PALS analizleri, Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü bünyesinde yer alan Pozitron/Pozitronyum Araştırma ve Hizmet Laboratuvarı'nda (MARPOS) gerç ekleştirilmiştir. Sistemde pozitronun doğ umu ile pozitronun bir elektronla yok olmasından kaynaklanan her biri 511 keV'lik gamma ış ınlarının arasındaki zaman aralığı hassas bir şekilde ölç ülr. Doğ um, pozitron fırlatıldıktan birkaç ps sonra salınan 1274 keV'lik anlık bir gamma sinyalinin tespit edilmesidir. Her gamma, bir fotoçoğ altıcı tü pü (PMT) (Hamamatsu R2059) ile bağlantılı plastik bir sintilatör (BC422) kullanılarak ORTEC Base ile tespit edilir. Zamanlama sinyalleri, iki sabit fraksiyonel diferansiyel diskriminatör (ORTEC 583B) kullanılarak elde edilir. İki sinyal arasındaki zaman fark ını belirlemek için, önce bir zaman-genlik dönüştürücü (ORTEC 266) bağlanır, ardından bir ömür spektrumu elde etmek için bir MCA (ORTEC ASPEC 927) kullanılır. Spektrumdan gerekli ömürleri ve bunların yoğunluklarını belirlemek için ömür spektrumunu birkaç üstel bileşene ayıran LT-Polymer yazılım ı kullanılmıştır [111]. Genellikle, bir polimerin PALS spektrumunun üç ömür bileşeni vermesi beklenir. Biri, anti-paralel spinlerin tekil durumu olan para-pozitronyum (p-Ps) olarak adlandırılır ve yoğunluk (I_1) ve ömür (τ_1) ile tanımlanır; diğer i, yoğunluk (I_2) ile doğ rudan yok olma (τ_2) olarak bilinir ve sonuncusu, paralel spinlerin üçlü durumu olan orto-pozitronyum (o-Ps) olarak adlandırılır ve yoğunluk (I_3) ve ömür (τ_3) ile tanımlanır. Polimerin serbest hacmiyle ilgili veriler orto-pozitronyum (o-Ps) ile elde edilir.

o-Ps'nin ömür değeri, uygun bir geometrik varsayım altında serbest hacim miktarına dönüştürülmelidir. Bir model, R yarıçaplı küresel bir potansiyel kuyusu varsayımı altında Tao [93] ve Eldrup [94] tarafından geliştirilmiştir. Model, Ps dalga fonksiyonunun temel durumunda bir elektron bulutu tabakası ile kalınlık $\delta R = R_0 - R$ olacak şekilde örtüşme integrasyonunu kullanarak aşağıdaki Denklem 3.6'daki ilişkiyi türetmiştir:

$$\frac{1}{\tau_3} = 2 \left(1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R}{R_0} \right) \quad (3.6)$$

Burada, deneysel olarak belirlenmiş olan $\delta R = 0.1656$ nm değeri kullanılır [23, 112]. Denklem 3.6'dan R 'nin sayısal çözümü gerçekleştirilerek, serbest hacim boyutu (v_f) basitçe Denklem 3.7'de sunulan şekilde ifade edilebilir:

$$v_f(\tau_3) = 4\pi R^3 / 3 \quad (3.7)$$

Serbest hacim fraksiyonu ise, yoğunluk ve serbest hacimle ilişkili olarak varsayımsal olarak şu şekilde ifade edilir [23]:

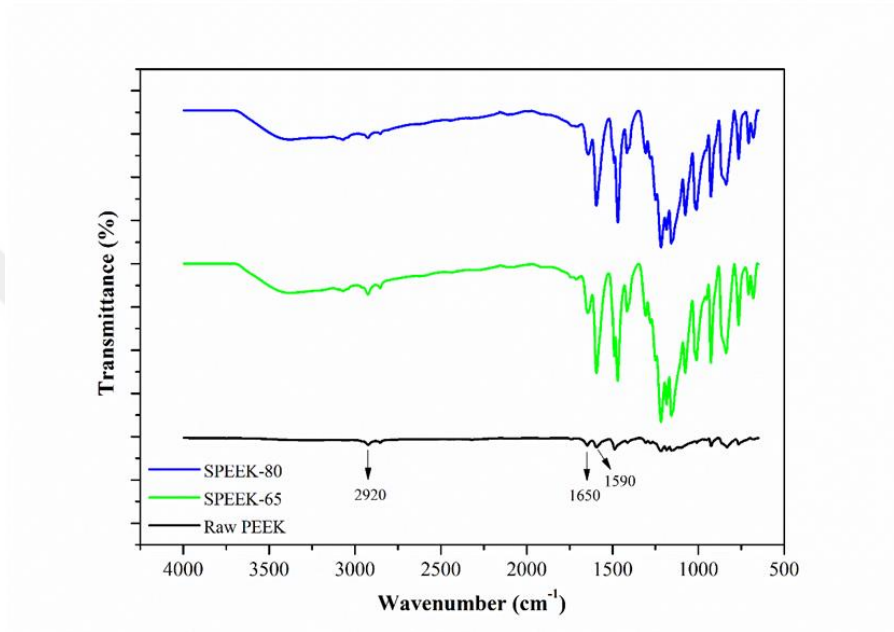
$$f_{vf} = A I_3 v_f(\tau_3) \quad (3.8)$$

$A = (4.30 \pm 0.15) \text{ \AA}^{-3}$ [131].

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. SPEEK elektrolitlerinin karakterizasyonu

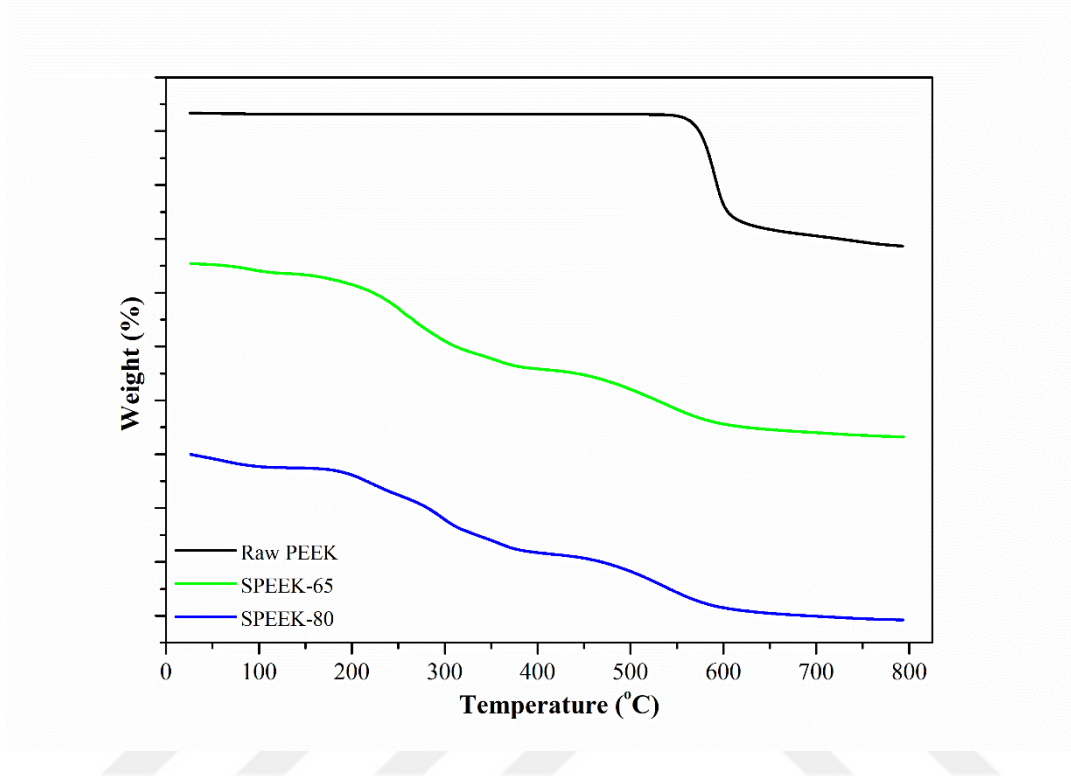
Hazırlanan polimer SPEEK elektrolitlerinin yapısal karakterizasyonu FTIR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 4.1, saf PEEK, SPEEK-65 ve SPEEK-80 örneklerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.1. PEEK, SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin FTIR spektrumları

Saf polieter eter keton (PEEK) spektrumunda, aromatik C–H bağlarının germe titreşimleri 2920 cm^{-1} 'de gözlemlenir [113]. Aromatik C=C bağlarının germe titreşimleri belirgin bir şekilde 1590 cm^{-1} 'de görülürken, $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki titreşimler aromatik C–H bağlarının eğilmesine atfedilir [114]. Ayrıca, PEEK için keton C=O grubunun karakteristik germe titreşimi yaklaşık olarak 1650 cm^{-1} 'de gözlemlenir ve oldukça belirgindir [115]. Eter C–O–C gruplarının simetrik germe titreşimleri $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında görünürken, $1200\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ 'de sıkça gözlenen titreşimler C–O–C gruplarının asimetrik germe titreşimlerine atfedilir [28-31]. Sülfonasyon dereceleri farklı olan polimer elektrolitlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, saf PEEK spektrumundaki karakteristik titreşimlere ek olarak birçok yeni titreşim bandı belirlenmiştir. Sülfonasyon süreci, $\text{--SO}_3\text{H}$ formundaki O–H germe titreşimlerinden kaynaklanan geniş bantların SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinde $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında görünmesine neden olmuştur [116]. Sülfonik asit gruplarının (S=O) asimetrik germe titreşimleri $1250\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenirken, simetrik germe

titreşimleri $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında görünür [31]. Ayrıca, sülfonik asit gruplarının ($\text{S}=\text{O}$) eğilme titreşimleri $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ aralığında tespit edilmiş, C-S germe titreşimleri ise $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmıştır [117].

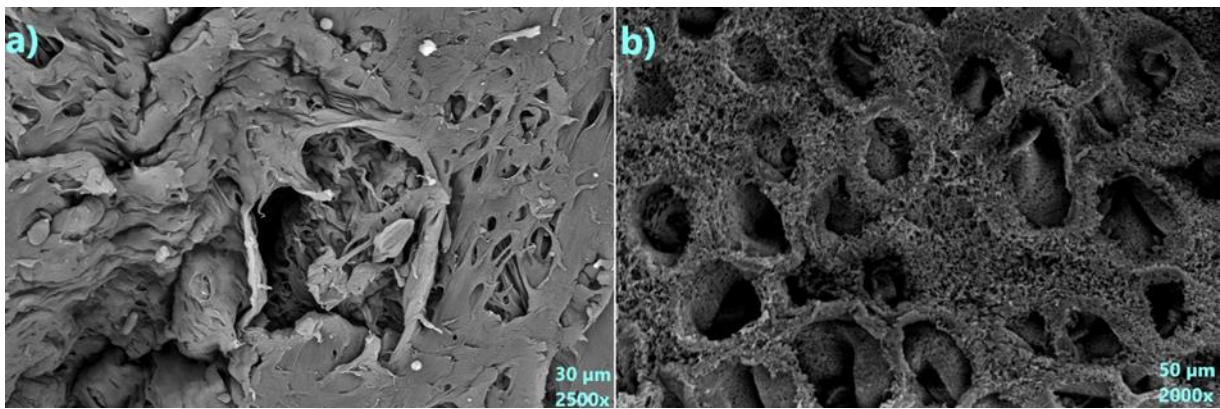


Şekil 4.2. PEEK, SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin TGA eğrileri

Termogravimetrik analiz (TGA), elektrolitlerin termal stabilitesini ve bozunma davranışını tespit etmek için kullanılmıştır. Şekil 4.2, polimer matrisinin ve sülfolanmış elektrolitlerin TGA eğrilerini göstermektedir. Termal stabilitesiyle bilinen PEEK polimeri, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar herhangi bir ağırlık kaybı veya bozunma göstermez [118]. PEEK'in başlıca termal bozunma bölgesi $550\text{-}620\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında gözlemlenir. Bu sıcaklık aralığında polimerin ana zincir yapısı bozunmaya başlar ve ağırlık kaybı hızlanır. Buna karşın, SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitleri sülfonik asit gruplarının varlığı nedeniyle çok daha düşük sıcaklıklarda ağırlık kaybına uğrar [28-31]. Saf PEEK'in ana bozunma bölgesi ($550\text{-}620\text{ }^{\circ}\text{C}$), bu yapısal değişiklikler nedeniyle SPEEK elektrolitlerinde biraz daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Ayrıca, SPEEK-65 ve SPEEK-80 çok adımlı bozunma süreçleri göstermiştir. Her bir sülfolanmış elektrolit için ilk ağırlık kaybı, saf polimere kıyasla daha düşük bir sıcaklık aralığında ($150\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$) gözlemlenmiştir. Bu ilk bozunma süreci, sülfonik asit gruplarının ($-\text{SO}_3\text{H}$) desülfonasyon sürecine karşılık gelir, burada sülfonik asit grupları ayrılarak sülfür dioksit (SO_2) ve su (H_2O) açığa çıkar [119]. SPEEK-80 elektrolitinin TGA eğrisinde, daha

yüksek SD değerinin genellikle daha düşük sıcaklıklarda polimerin ağırlık kaybının başlangıcına yol açtığı açıktır. Polimerdeki sülfonik asit gruplarının ($-\text{SO}_3\text{H}$) sayısının artması, daha düşük sıcaklıklarda erime ve bozunma eğilimine neden olur.

Polimer elektrolitlerin morfolojik karakterizasyonu SEM analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3, SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi, işlenmemiş PEEK filmin SEM görüntüleri pürüzsüz, düz, homojen ve yoğun bir yüzey sergiler [28,120]. Ancak sülfonasyon süreci, özellikle SD arttıkça SPEEK'in yüzey morfolojisinde ve yapısal özelliklerinde dikkate değer değişikliklere neden olur [28,120].



Şekil 4.3. a) SPEEK-65 ve b) SPEEK-80 elektrolitlerinin SEM görüntüleri

Yüksek SD içeren SPEEK-65 ve SPEEK-80 filmlerinde yüzey morfolojisi, mikroyapıların varlığını ve artmış pürüzlülüğü ortaya koymaktadır. SPEEK-65 elektrolitinde gözlemlenen katmanlı yapı ve çeşitli mikro gözenekler, SD artışıyla SPEEK-80'de daha belirgin ve yoğun hale gelmektedir. Daha yüksek sülfonasyon seviyelerinde ortaya çıkan belirgin gözenekler ve boşluklar, polimer matrisindeki sülfonik asit gruplarının dağılımının ve etkileşiminin artmasına bağlanabilir. Bu morfolojik değişiklikler, sülfonasyonun SPEEK'in yapısal özellikleri üzerindeki önemli etkisini vurgulamakta olup, bunlar çeşitli elektrokimyasal cihazlarda potansiyel uygulamalarını anlamak için kritik öneme sahiptir.

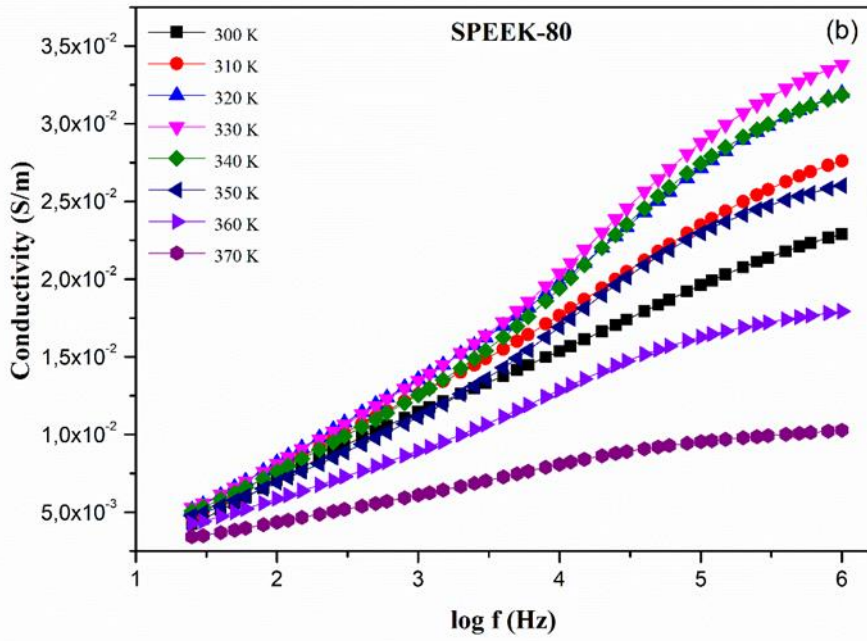
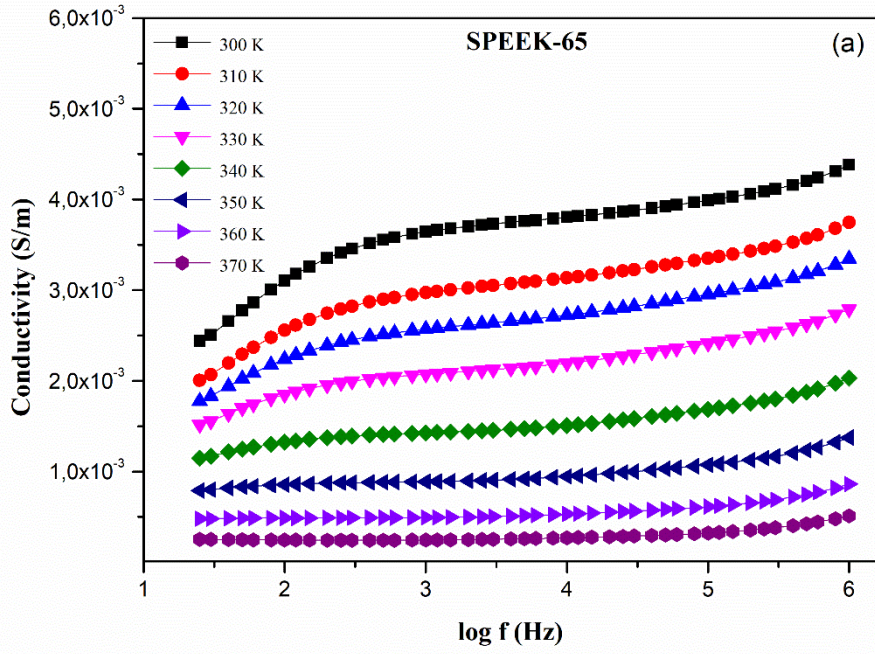
4.2. SPEEK elektrolitlerinin proton iletkenliği ve dielektrik ölçümleri

SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin 300-370 K sıcaklık aralığında proton iletkenlik davranışı Şekil 4.4 (a) ve (b) ile gösterilmektedir. Bu grafiklerin karşılaştırmalı analizi, SD ile proton iletkenlikleri arasında doğrudan bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. Genellikle, SD

arttıkça SPEEK'in proton iletkenliği de artar [121]. Sülfonik asit grupları proton (H^+) kaynağı olarak hareket eder; bu nedenle daha yüksek SD, daha fazla protonun salınmasını ve taşınmasını kolaylaştırır [121, 122]. SPEEK-65 elektrolitinin 300 K ve 1 MHz'de maksimum proton iletkenliği 4.38×10^{-3} S/m iken, SPEEK-80 elektrolitinde 300 K ve 1 MHz'de maksimum iletkenlik 3.4×10^{-2} S/m olarak belirlenmiştir.

SPEEK-65 elektrolitinde, proton iletkenlik değeri sıcaklık arttıkça lineer olarak azalır ve 370 K ve 1 MHz'de 5.26×10^{-4} S/m'ye ulaşır. Ancak SPEEK-80 elektrolitinde, proton iletkenliği ile sıcaklık arasında lineer bir ilişki gözlenmez. 310-350 K aralığında proton iletkenlik değeri 300 K'dekilerden daha yüksektir, ancak 360 ve 370 K'de proton iletkenlikleri en düşük seviyelerine ulaşır. Sıcaklık başlangıçta proton iletkenliğini artırırken, daha yüksek sıcaklıklar dramatik bir düşüşe yol açar. Yüksek SD, protonların sülfonik asit grupları arasında daha sık ve kısa mesafelerle hareket etmesine olanak tanır. Ayrıca, yüksek SD, polimer matrisine daha fazla su molekölü çeker, bu da protonların Grotthuss mekanizması aracılığıyla su molekülleri arasında hızla hareket etmesini sağlayarak proton iletkenliğini artırır [11, 12].

SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinde sülfonik asit grupları proton iletimi için gerekli protonları sağlar. Ancak yüksek sıcaklıklarda bu gruplar dehidrasyona uğrayabilir, bu da proton hareketliliğinin azalmasına ve dolayısıyla daha düşük iletkenliğe yol açabilir [123]. Bu nedenle, proton iletkenliği belirli bir sıcaklık aralığında artabilirken, su kaybı, polimer matrisinin bozulması, sülfonik asit gruplarının dehidrasyonu ve termal bozunma gibi faktörlerden dolayı daha yüksek sıcaklıklarda azalır [123, 124]. Bu tez çalışmasında, SPEEK-65 elektrolitinde gözlemlenen sıcaklık ile proton iletkenliği arasındaki lineer ilişki, SPEEK-80 elektrolitinde belirgin değildir. Bu durum, iletkenlik davranışının ve proton taşıma mekanizmasının sülfonik asit grupları ve dehidrasyon dışında ek faktörlerden etkilendiğini gösterir. Bu faktörler muhtemelen polimer matrisindeki fiziksel kusurlar, boşluklar ve serbest hacim gibi unsurları içerir.



Şekil 4.4. a) SPEEK-65, b) SPEEK-80 elektrolitlerinin değişen sıcaklık ve frekanslardaki proton iletkenlikleri

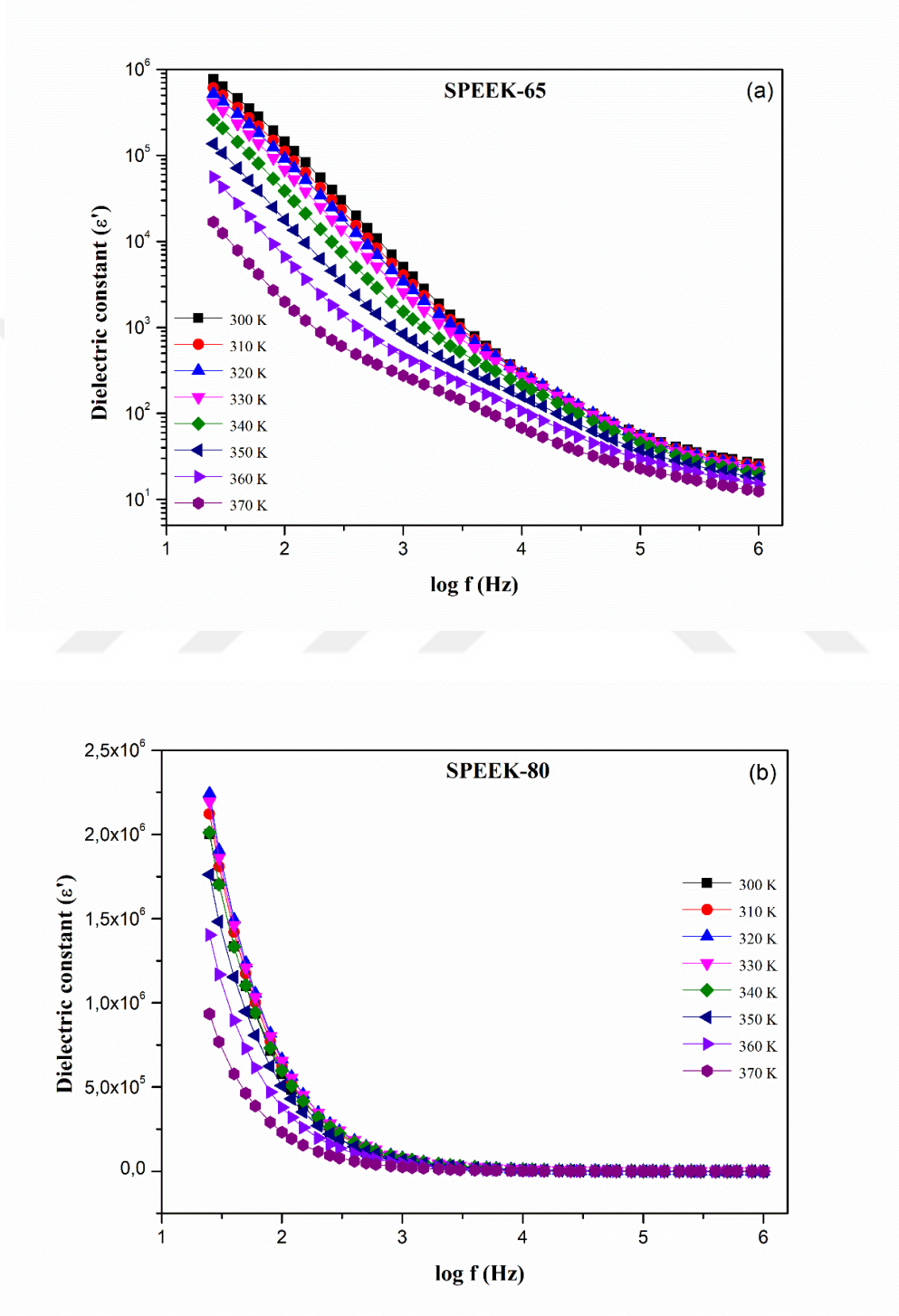
SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin dielektrik sabitleri sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 4.5'te sunulmuştur. SPEEK elektrolitleri, sıcaklık, frekans ve DS tarafından etkilenen dielektrik sabitlere sahiptir. Hem SPEEK-65 hem de SPEEK-80 elektrolitlerinin dielektrik sabitleri genellikle frekans arttıkça azalır. Düşük frekanslarda, dipoller alternatif elektrik alanıyla hizalanacak yeterli zaman bulur, bu da daha yüksek bir dielektrik sabitine yol açar [125]. Frekans arttıkça, dipoller yeterince hızlı şekilde yeniden hizalanamaz ve bu durum daha düşük bir dielektrik sabitine neden olur. Yüksek frekanslarda ise, dipollerin yeniden hizalanmalarındaki gecikme, polarizasyonun hızla değişen elektrik alanıyla uyum sağlamamasına ve bu nedenle dielektrik sabitinin azalmasına yol açar [125, 126].

SPEEK-65'in maksimum dielektrik sabit değeri 300 K'de ve 20 Hz'de 7.64×10^5 olarak belirlenmiştir. Buna karşılık, 1 MHz frekans değerinde, tüm sıcaklıklarda dielektrik sabiti değerleri daha düşük olup, 12 ile 26 arasında değişmektedir.

Genel olarak, SPEEK elektrolitlerinin dielektrik sabiti, sıcaklık değişiklikleriyle karmaşık bir davranış gösterebilir. Birçok malzemenin moleküler hareketlilik ve polarizasyon artışı nedeniyle dielektrik sabitinin sıcaklıkla artması yaygın olsa da belirli koşullar ve yüksek sıcaklıklar dielektrik sabitinin azalmasına neden olabilir [30]. Şekillerden görülebileceği gibi, SPEEK-65 elektrolitinin dielektrik sabiti, sıcaklık artışıyla lineer olarak azalma eğilimi gösterir. SPEEK-65 elektroliti, sülfonik asit grupları içerir ve bu gruplar su moleküllerini çeker ve bağlar, bu da artan dipol polarizasyonu ile yüksek dielektrik sabitine katkı sağlar. Sıcaklık arttıkça, bu bağlı su molekülleri dehidrasyon nedeniyle kaybolabilir. Su moleküllerinin kaybı, genel dipol yoğunluğunu ve hareketliliğini azaltarak dielektrik sabitini düşürebilir [127]. Ayrıca, yüksek sıcaklıklar, sülfonik asit grupları ile diğer polimer segmentler arasındaki hidrojen bağlanması gibi ara moleküler etkileşimleri zayıflatabilir. Bu zayıflama, daha az koordine ve etkili dipol hizalamasına yol açabilir. Öte yandan, daha yüksek sıcaklıklar, polimer matrisindeki serbest hacmi artırarak polimer zincirlerinin daha büyük segmentel hareketine izin verebilir. Bu artan hareketlilik başlangıçta polarizasyonu artırırken, çok yüksek sıcaklıklarda aşırı segmentel hareket dipol hizalamasını bozabilir [128].

SD etkisi incelendiğinde, SPEEK-80 elektrolitinin dielektrik sabiti değerlerinin, SPEEK-65 elektrolitine göre tüm koşullar altında daha yüksek olduğu bulunmuştur. SPEEK-65, 300 K'de maksimum dielektrik sabit değerini (7.64×10^5) gösterirken, aynı sıcaklık ve frekansta SPEEK-80 için dielektrik sabiti 2×10^6 olarak hesaplanmıştır. SPEEK-80 için maksimum dielektrik sabit

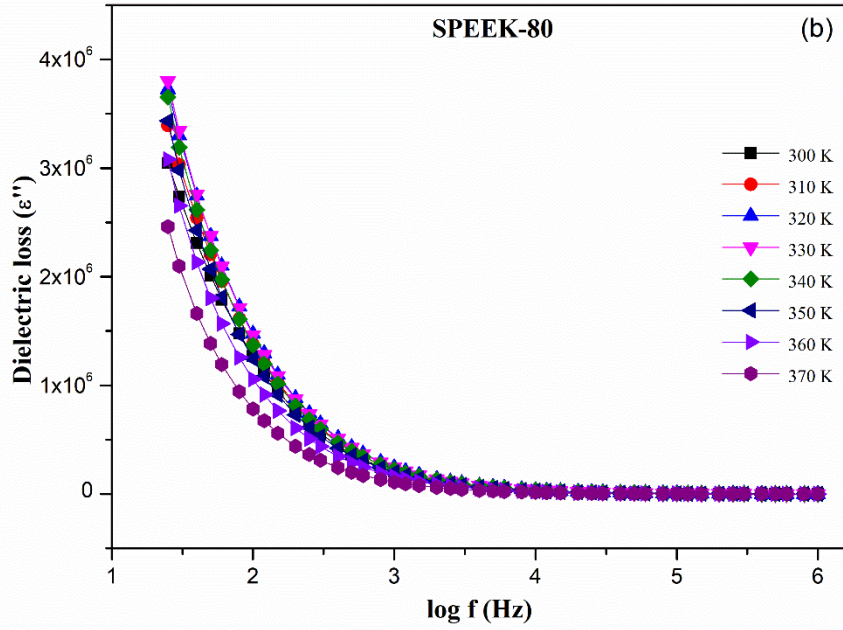
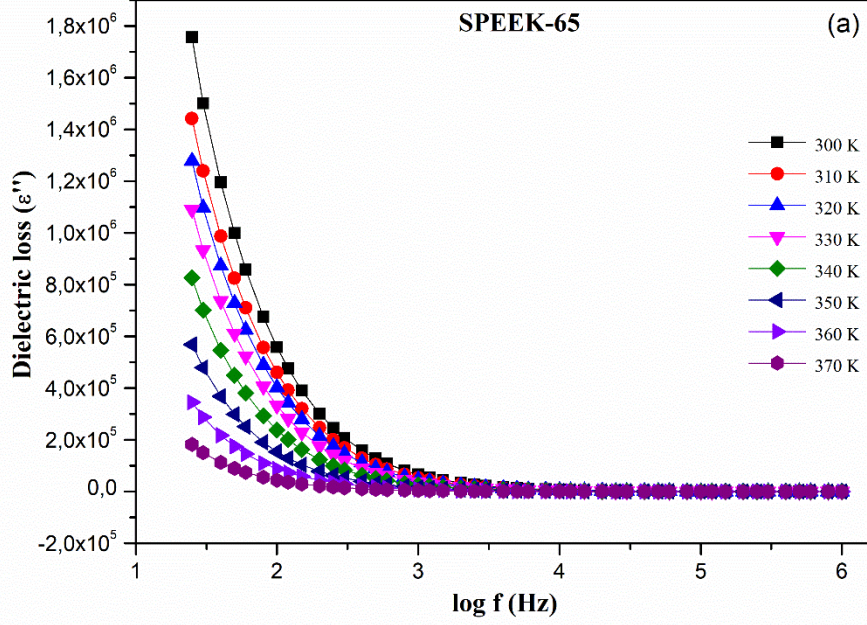
değeri 20 Hz'de ve 320 K'de 2.24×10^6 olarak belirlenmiştir. Sülfonik asit grupları oldukça polar olup, varlıkları malzemedeki genel dipol momentini artırır. Dolayısıyla, daha yüksek bir SD, elektrik alanı altında daha etkili polarizasyona yol açarak artan bir dielektrik sabitine neden olur [30].



Şekil 4.5. a) SPEEK-65, b) SPEEK-80 elektrolitlerinin değişen sıcaklık ve frekanslardaki dielektrik sabitleri

Şekil 4.6 (a) ve (b), SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklık ve frekans fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir. Daha düşük frekanslarda, etkili dipolar gevşeme ve yük taşıyıcı hareketi nedeniyle dielektrik kayıp değerleri daha yüksektir, bu da artan enerji dağılımına yol açar. Aksine, daha yüksek frekanslarda dipoller ve yük taşıyıcılarının hızla yeniden yönlenelememesi nedeniyle dielektrik kayıp değerleri daha düşüktür [129, 130].

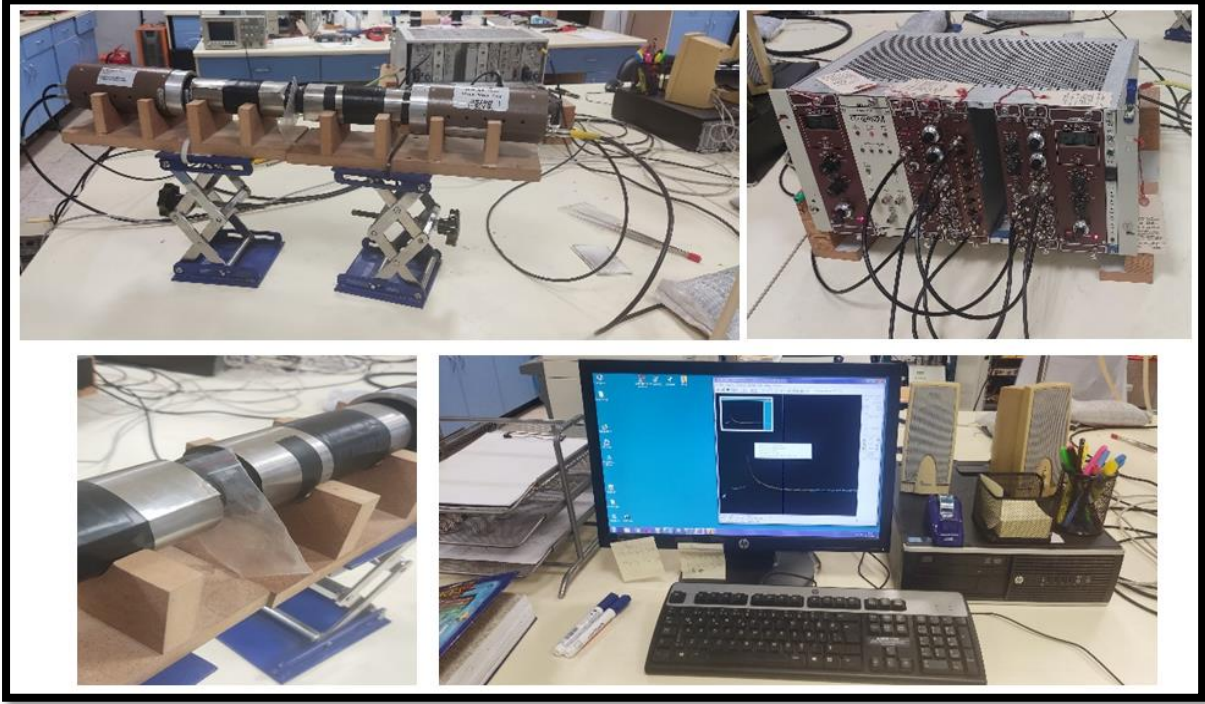
Sıcaklık da dielektrik kaybın değişiminde önemli bir rol oynar. Daha düşük sıcaklıklarda, azalan moleküler hareketlilik ve yük taşıyıcı iletkenliği, daha düşük dielektrik kayıplara katkıda bulunur. Sıcaklık arttıkça, artan moleküler hareketlilik ve daha yüksek iletkenlik, dielektrik kayıp değerlerinin artmasına neden olur. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, sülfonik asit gruplarının dehidrasyonu ve polimer matrisinin potansiyel termal bozulması nedeniyle karmaşık davranışlar ortaya çıkabilir. SPEEK-65 için dielektrik kayıp değerleri, iletkenlik ve dielektrik sabiti gözlemlerine benzer şekilde sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Buna karşılık, SPEEK-80 için sıcaklıkla net bir korelasyon gözlemlenmemektedir. SPEEK-80'de dielektrik kayıp değerleri başlangıçta sıcaklıkla birlikte belirli bir noktaya kadar artmakta, ardından yüksek sıcaklıklarda keskin bir düşüş göstermektedir. Bu davranış, iletkenlik mekanizmaları ve dipol yöneliminin ötesinde ek fiziksel faktörlerin etkisini önermekte olup, bu süreçlerde sıcaklığın ve su varlığının rollerini vurgulamaktadır [31, 128].



Şekil 4.6. a) SPEEK-65, b) SPEEK-80 elektrolitlerinin değişen sıcaklık ve frekanslarda dielektrik kaybı

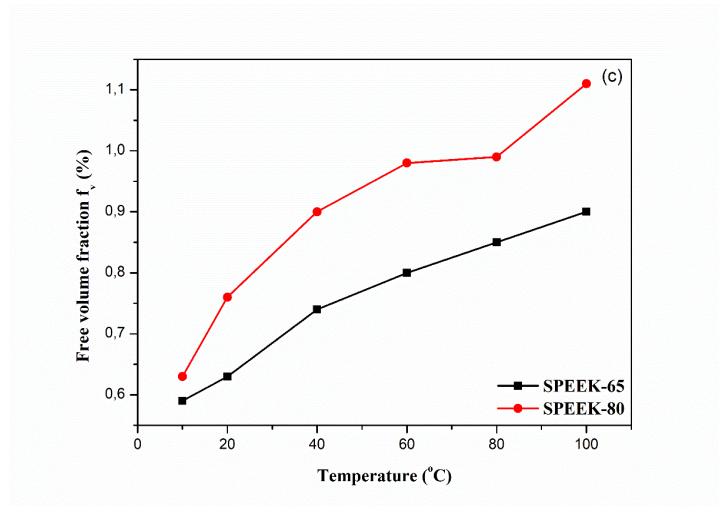
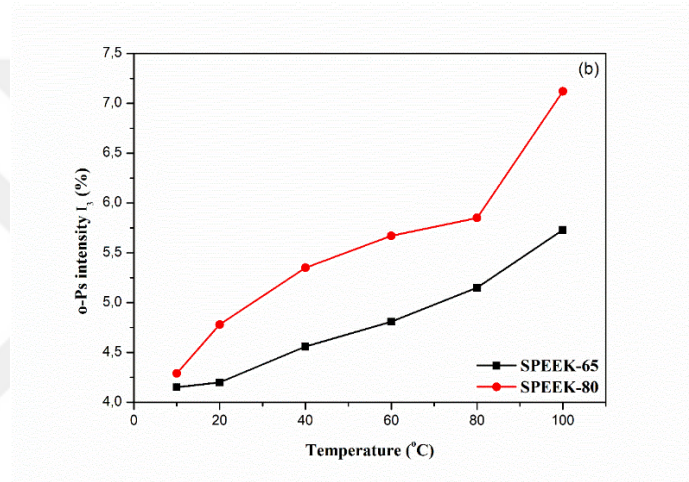
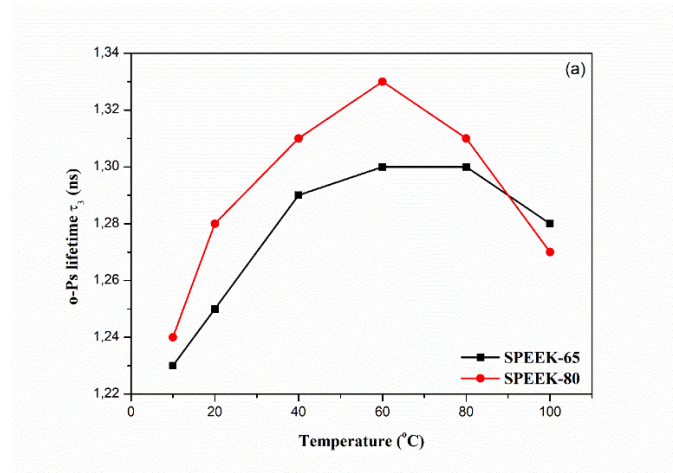
4.3. SPEEK elektrolitlerinin PALS sonuçları

Deney, yaklaşık $^{22}\text{NaCl}$ içeren bir pozitron kaynağı kullanılarak gerçekleştirildi. Bu kaynak, 5 μm kalınlığında ince bir alüminyum folyoya yerleştirildi ve her biri 2 mm'den kalın iki numunenin arasına yerleştirildi. PALS sistemi yaklaşık 350 ps bir çözünürlüğe sahiptir. Her numune ölçümü için yaklaşık bir milyon veri noktası toplandı. Pozitron deneylerini gerçekleştirdiğimiz PALS sistemi ve deney düzeneğine ait görseller Şekil 4.7'de sunulmuştur.



Şekil 4.7. PALS sistemi ve deney düzeneği (Marmara Üniversitesi Fizik Bölümü, Pozitron/Pozitronyum Araştırma ve Hizmet Laboratuvarı, MARPOS)

PALS spektrumunu değerlendirmek için, p-Ps ömrünün sabit olduğu ve vakum değeri olan $\tau_1 = 125$ ps'ye eşit olduğu varsayıldı. PALS ölçümlerinde ömür ve yoğunluklar ile serbest hacim çapı ve fraksiyonları daha önce sunulan eşitlikler kullanılarak, 10 ile 100 °C sıcaklık aralığında SPEEK örnekleri için Tablo 1'de listelenmiştir. Görüldüğü gibi, serbest hacimlerin sayısının bir ölçüsü olarak yoğunluk ve serbest hacim fraksiyonu sıcaklıkla doğrusal olarak artmaktadır. Kobayashi ve arkadaşlarının çalışmalarında [25], SPEEK yapısındaki $-\text{SO}_3\text{H}$ grubunun bir elektron avcısı olarak hareket etmesi veya yapıdaki elektronları yakalayarak yapıyı elektron eksik hale getirmesi nedeniyle Ps oluşumunu inhibe ettiği gözlemlenmiştir. SPEEK elektrolitlerine ait o-Ps ömrü, o-Ps yoğunluğu ve serbest hacim fraksiyonu gibi PALS sonuçlarına göre sıcaklığa bağlı değişimler Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8. o-Ps ömrü, o-Ps yoğunluğu ve serbest hacim fraksiyonu gibi PALS sonuçlarına göre sıcaklığa bağlı değişimler

SPEEK elektrolitlerindeki daha SD ile serbest hacmin artışı, birbirine bağlı birkaç mekanizmaya atfedilir. Öncelikle, polimer omurgasına daha fazla sülfürik asit grubu ($-\text{SO}_3\text{H}$) eklenmesi, bu grupların hacimli ve hidrofilik doğası nedeniyle polimer zincirlerinin düzenini bozar. Bu bozulma, sıkı paketlemeyi engeller ve ek serbest hacim boşlukları oluşturur. Ayrıca, sülfürik asit gruplarının su moleküllerine olan güçlü ilgisi, su alımını artırır ve polimer matrisinin şişmesine neden olur. Bu hidrasyon süreci, su moleküllerinin polimer zincirleri arasındaki boşlukları doldurmasıyla serbest hacmi daha da genişletir ve toplam hacmi etkili bir şekilde artırır. Dahası, sülfürik asit grupları ile su molekülleri arasındaki hidrojen bağları gibi daha güçlü moleküller arası etkileşimler, mikrofaz ayrışmasını ve polimer yapısında heterojenliği teşvik eder. Bu etkileşimler, daha kararlı yapılar oluştururken, lokal bozulmalara yol açar ve sonuç olarak serbest hacmin artmasına neden olur.

Tablo 4.1 SPEEK elektrolitleri için sıcaklık açısından delik yarıçapı (R) ve serbest hacim fraksiyonu (f_v) ile ömür (τ_2 ve τ_3) ve yoğunluk (I_2 ve I_3) olarak PALS parametreleri

Elektrolit	T(°C)	τ_2 (ns) (± 0.003)	I_2 (%) (± 0.8)	τ_3 (ns) (± 0.04)	I_3 (%) (± 0.25)	R (nm) (± 0.05)	f_v (%) (± 0.06)
SPEEK-65	10	0.356	93.8	1.23	4.15	2.00	0.59
	20	0.360	95.8	1.25	4.20	2.03	0.63
	40	0.362	95.4	1.29	4.56	2.08	0.74
	60	0.367	90.8	1.30	4.81	2.10	0.80
	80	0.375	94.8	1.30	5.15	2.09	0.85
	100	0.369	94.3	1.28	5.73	2.06	0.90
SPEEK-80	10	0.356	95.7	1.24	4.29	2.01	0.63
	20	0.362	94.4	1.28	4.78	2.06	0.76
	40	0.366	93.2	1.31	5.35	2.11	0.90
	60	0.376	86.3	1.33	5.67	2.13	0.98
	80	0.375	92.7	1.31	5.85	2.11	0.99
	100	0.371	92.9	1.27	7.12	2.06	1.11

5. TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının özgün kısmı olan PALS sonuçları, SPEEK elektrolitlerinin serbest hacim fraksiyonu (f_v) üzerinde değerli bilgiler sunmaktadır. Bu sonuçlar, polimerin iç yapısındaki boşlukların ve serbest hacmin karakterizasyonunda kritik bir rol oynamaktadır. Tez çalışmasında elde edilen PALS verileri, SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinin pozitron ömür spektrumları üzerinde yeterli bir inceleme yapmayı mümkün kılmıştır. SPEEK-65 ve SPEEK-80 elektrolitlerinde ölçülen pozitron ömür spektrumları, her bir elektrolitin iç yapısında farklı serbest hacim fraksiyonlarına işaret etmektedir. Özellikle, SPEEK-65'in serbest hacim fraksiyonu SPEEK-80'e kıyasla daha düşüktür, bu da daha düşük SD değerine sahip olan örneğin daha az boşluk içerdiğini SPEEK-80'in iç yapısında daha fazla boşluğun bulunduğunu gösterir. Bunların yanı sıra, SPEEK elektrolitlerinin proton iletkenliği ve dielektrik özellikleri üzerindeki etkilerini anlamak için PALS verileri de önemli ipuçları sunar. Örneğin, daha yüksek serbest hacim fraksiyonu, proton iletim mekanizmasını etkileyebilir ve dolayısıyla elektrolitin elektriksel performansını değiştirebilir. Serbest hacmin varlığı ve yoğunluğu polimer matrisinde protonların (H^+ iyonları) daha kolay hareket etmesine olanak tanıyarak iletkenliği artırır. Bu ilişki doğrudan PALS deneylerinde ölçülmez, ancak sülfonasyonun neden olduğu yapısal değişikliklere dayanarak temellendirilebilir. Dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kayıp (ϵ'') ölçümleri, sırasıyla, malzemenin elektrik yükünü depolama ve dağıtma yeteneğini yansıtır. Dielektrik özellikler sıcaklık, frekans ve sülfonasyon işleminden etkilenir. Daha yüksek SD, sülfürik asit gruplarının neden olduğu artan polarizasyon etkileri nedeniyle genellikle daha yüksek dielektrik sabitlerine yol açar. Sonuç olarak, PALS sonuçları, SPEEK elektrolitlerinin yapısal ve elektriksel özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde analiz edilmesini sağlar. Bu veriler, elektrolitlerin potansiyel uygulamaları için tasarım ve optimizasyon süreçlerinde önemli bir yol gösterici olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Rikukawa, M., & Sanui, K. (2000). Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in Polymer Science*, 25(10), 1463-1502. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00032-0)
- [2] Nagao, Y. (2024). Proton-Conducting Polymers: Key to Next-Generation Fuel Cells, Electrolyzers, Batteries, Actuators, and Sensors. *ChemElectroChem*, e202300846. <https://doi.org/10.1002/celec.202300846>
- [3] Ngo, H. T. B., Jo, Y. J., Kim, W., An, H., Park, H. B., & Kim, H. W. (2024). Detailed characterizations of proton permeability properties through commercial Nafion® films under various acidic electrolytes. *Polymer*, 305, 127180. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127180>
- [4] Peckham, T. J., Schmeisser, J., Rodgers, M., & Holdcroft, S. (2007). Main-chain, statistically sulfonated proton exchange membranes: the relationships of acid concentration and proton mobility to water content and their effect upon proton conductivity. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3255-3268. <https://doi.org/10.1039/B702339A>
- [5] Prykhodko, Y., Fatyeyeva, K., Hespel, L., & Marais, S. (2021). Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application. *Chemical Engineering Journal*, 409, 127329. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127329>
- [6] Wang, C., Shin, D. W., Lee, S. Y., Kang, N. R., Lee, Y. M., & Guiver, M. D. (2012). Poly (arylene ether sulfone) proton exchange membranes with flexible acid side chains. *Journal of membrane science*, 405, 68-78. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.045>
- [7] Nor, N. A. M., Mohamed, M. A., & Jaafar, J. (2022). Modified sulfonated polyphenylsulfone proton exchange membrane with enhanced fuel cell performance: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 116, 32-59. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.09.006>
- [8] Li, X., Ma, H., Shen, Y., Hu, W., Jiang, Z., Liu, B., & Guiver, M. D. (2016). Dimensionally-stable phosphoric acid-doped polybenzimidazoles for high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 336, 391-400. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.013>
- [9] Harun, N. A. M., Shaari, N., & Nik Zaiman, N. F. H. (2021). A review of alternative polymer electrolyte membrane for fuel cell application based on sulfonated poly (ether ether ketone). *International Journal of Energy Research*, 45(14), 19671-19708. <https://doi.org/10.1002/er.7048>
- [10] Mahimai, B. M., Sivasubramanian, G., Sekar, K., Kannaiyan, D., & Deivanayagam, P. (2022). Sulfonated poly (ether ether ketone): efficient ion-exchange polymer electrolytes for fuel cell applications—a versatile review. *Materials Advances*, 3(15), 6085-6095. <https://doi.org/10.1039/D2MA00562J>

- [11] Feng, S., & Voth, G. A. (2011). Proton solvation and transport in hydrated nafion. The Journal of Physical Chemistry B, 115(19), 5903-5912. <https://doi.org/10.1021/jp2002194>
- [12] Luduena, G. A., Kühne, T. D., & Sebastiani, D. (2011). Mixed Grotthuss and vehicle transport mechanism in proton conducting polymers from ab initio molecular dynamics simulations. Chemistry of Materials, 23(6), 1424-1429. <https://doi.org/10.1021/cm102674u>
- [13] Zhang, Y., Zhang, A., Wang, S., & Li, S. (2023). Investigation of sulfonation degree and temperature on structure, thermal and membrane's properties of sulfonated poly (ether ether ketone). International Journal of Hydrogen Energy, 48(37), 13791-13803. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.332>
- [14] Sun, H., Wang, S., Cui, Y., Yong, Z., Liang, D., Wang, X., ... & Wang, Z. (2023). Branched polybenzimidazole/polymeric ionic liquid cross-linked membranes with high proton conductivity and mechanical properties for HT-PEM applications. International Journal of Hydrogen Energy, 48(14), 5618-5629. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.222>
- [15] Mor, J., Nelliyl, R. B., & Sharma, S. K. (2024). Interfacial-interaction induced modifications in segmental dynamics and free volume of the poly (ethyleneimine) canopy in nanoparticle–organic hybrid materials: an investigation by temperature dependent broadband dielectric and positron annihilation spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics, 26(12), 9608-9616. <https://doi.org/10.1039/D3CP05902B>
- [16] Akdeniz, G., Yahsi, U., & Tav, C. (2010). Viscous behavior of PS, PP, and ABS in terms of temperature and pressure-dependent hole fraction. Journal of applied polymer science, 117(1), 110-113. <https://doi.org/10.1002/app.31565>
- [17] Sahin-Dinc, F., Sorrentino, A., Tav, C., & Yahsi, U. (2015). The effect of hole fraction on viscosity in atactic and syndiotactic polystyrenes. International Journal of Thermophysics, 36, 3239-3254. <https://doi.org/10.1007/s10765-015-1990-4>
- [18] Sahin-Dinc, F., Yahsi, U., & Sedlacek, T. (2019). Interrelationships of pressure-dependent hole fraction and elongational viscosity in polymer melts. Advances in Polymer Technology, 2019(1), 9493769. <https://doi.org/10.1155/2019/9493769>
- [19] Yahsi, U., Deligöz, H., Tav, C., Ulutaş, K., Değer, D., Yılmaztürk, S., ... & Yakut, Ş. (2018). Ionic conductivity of PVdF-co-HFP/LiClO4 in terms of free volume defects probed by positron annihilation lifetime spectroscopy. Radiation Effects and Defects in Solids. <https://doi.org/10.1080/10420150.2018.1552959>
- [20] Yahsi, U., Ulutas, K., Tav, C., & Deger, D. (2008). On the ionic conductivity of polymer electrolytes in terms of hole fraction. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 46(20), 2249-2254. <https://doi.org/10.1002/polb.21556>
- [21] Yahsi, U., Coskun, B., Yumak, A., Boubaker, K., & Tav, C. (2015). Relaxation time of polypropylene glycol and polypropylene glycol dimethylether-like polymers in terms of fluid-phase temperature and pressure dependent hole fraction. European Polymer Journal, 68, 226-232. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.038>

- [22] Sharma, S. K., Prakash, J., Sudarshan, K., Sen, D., Mazumder, S., & Pujari, P. K. (2015). Structure at interphase of poly (vinyl alcohol)–SiC nanofiber composite and its impact on mechanical properties: positron annihilation and small-angle X-ray scattering studies. *Macromolecules*, 48(16), 5706-5713. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01095>
- [23] Jean, Y. C., Mallon, P. E., & Schrader, D. M. (Eds.). (2003). Principles and applications of positron and positronium chemistry. World Scientific.
- [24] Dryzek, E., Wróbel, M., & Juszynska-Gałazka, E. (2017). Free-volume and tensile properties of glass fibre reinforced polyamide 6 composites. *Acta Physica Polonica A*, 132(5), 1501-1505. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.1501>
- [25] Kobayashi, Y., Mohamed, H. F., & Ohira, A. (2009). Positronium formation in aromatic polymer electrolytes for fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(17), 5698-5701. <https://doi.org/10.1021/jp901471m>
- [26] Liu, X., He, S., Shi, Z., Zhang, L., & Lin, J. (2015). Effect of residual casting solvent content on the structure and properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes. *Journal of Membrane Science*, 492, 48-57. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.05.038>
- [27] Wang, J., Jiang, S., Zhang, H., Lv, W., Yang, X., & Jiang, Z. (2010). Enhancing proton conduction and methanol barrier performance of sulfonated poly (ether ether ketone) membrane by incorporated polymer carboxylic acid spheres. *Journal of Membrane Science*, 364(1-2), 253-262. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.026>
- [28] Yılmazoğlu, M., Bayıroğlu, F., Erdemi, H., Abaci, U., & Guney, H. Y. (2023). Ionic liquid incorporated SPEEK/Chitosan solid polymer electrolytes: ionic conductivity and dielectric study. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 27(5), 1143-1154. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05431-y>
- [29] Yılmazoğlu, M., Bayıroğlu, F., Erdemi, H., Abaci, U., & Guney, H. Y. (2021). Dielectric properties of sulfonated poly (ether ether ketone)(SPEEK) electrolytes with 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate salt: Ionic liquid-based conduction pathways. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611, 125825. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125825>
- [30] Yılmazoğlu, M. (2021). Development of proton conductive polymer electrolytes composed of sulfonated poly (ether ether ketone) and Brønsted acidic ionic liquid (1-methylimidazolium tetrafluoroborate). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(11), 15393-15411. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06089-w>
- [31] Yılmazoğlu, M., Abaci, U., Okay, H., Yahsi, A. Y., Tav, C., & Yahsi, U. (2024). Proton pathways via free volumes: A positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) investigation of proton conductivity in SPEEK-PEG-TMOS composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 687, 133558. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133558>
- [32] Fenton, D. E., Parker, J. M., & Wright, P.V. (1973). Complexes of alkali metal ions with poly (ethylene oxide). *Polymer*, 14, 589. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8)

- [33] Armand, M. B., Gabano, J. M., & Duclot, M. Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrews, Scotland, UK, 20–22 September (1978); Extended Abstract No. 6.5 in Fast Ion Transport in Solids; Vashista, P., Mundy, J. N., Shenoy, G. K., Eds.; Elsevier: Amsterdam, North Holland, The Netherlands (1979), p. 131.
- [34] Voropaeva, D. Y., Novikova, S. A., & Yaroslavtsev, A. B. (2020). Polymer electrolytes for metal-ion batteries. *Russian Chemical Reviews*, 89(10), 1132. <https://doi.org/10.1070/RCR4956>
- [35] Li, H., Du, Y., Wu, X., Xie, J., & Lian, F. (2021). Developing “polymer-in-salt” high voltage electrolyte based on composite lithium salts for solid-state li metal batteries. *Advanced Functional Materials*, 31(41), 2103049. <https://doi.org/10.1002/adfm.202103049>
- [36] Li, J., Zhang, H., Cui, Y., Da, H., Cai, Y., & Zhang, S. (2022). Constructing interfacial gradient layers and enhancing lithium salt dissolution kinetics for high-rate solid-state batteries. *Nano Energy*, 102, 107716. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107716>
- [37] Yu, L., Zhang, Y., Wang, J., Gan, H., Li, S., Xie, X., & Xue, Z. (2021). Lithium salt-induced in situ living radical polymerizations enable polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Macromolecules*, 54(2), 874-887. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02032>
- [38] Vallana, N., Carena, E., Ceribelli, N., Mezzomo, L., Di Liberto, G., Mauri, M., ... & Mustarelli, P. (2024). Host–Guest Interactions and Transport Mechanism in Poly (vinylidene fluoride)-Based Quasi-Solid Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 7(4), 1606-1617. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c03046>
- [39] Liu, Q., Yang, L., Mei, Z., An, Q., Zeng, K., Huang, W., ... & Guo, H. (2024). Constructing host–guest recognition electrolytes promotes the Li⁺ kinetics in solid-state batteries. *Energy & Environmental Science*, 17(2), 780-790. <https://doi.org/10.1039/D3EE03283C>
- [40] Chen, J., Wu, J., Wang, X., & Yang, Z. (2021). Research progress and application prospect of solid-state electrolytes in commercial lithium-ion power batteries. *Energy Storage Materials*, 35, 70-87. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.11.017>
- [41] Nasrollahi, N., Ghalamchi, L., Vatanpour, V., Khataee, A., & Yousefpour, M. (2022). Novel polymeric additives in the preparation and modification of polymeric membranes: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 109, 100-124. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.036>
- [42] Oxley, J. C. (1998). The chemistry of explosives. In *Explosive effects and applications* (pp. 137-172). New York, NY: Springer New York.
- [43] Yazie, N., Worku, D., Gabbiye, N., Alemayehu, A., Getahun, Z., & Dagnew, M. (2023). Development of polymer blend electrolytes for battery systems: recent progress, challenges, and future outlook. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 12(2), 73-94. <https://doi.org/10.1007/s40243-023-00231-w>
- [44] Granados, P. A., Pinho, L. A., Sa-Barreto, L. L., Gratieri, T., Gelfuso, G. M., & Cunha-Filho, M. (2022). Application of hot-melt extrusion in the complexation of naringenin

- with cyclodextrin using hydrophilic polymers. *Advanced Powder Technology*, 33(1), 103380. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.11.032>
- [45] Liu, Q., Wang, L., & He, X. (2023). Toward practical solid-state polymer lithium batteries by in situ polymerization process: a review. *Advanced Energy Materials*, 13(30), 2300798. <https://doi.org/10.1002/aenm.202300798>
- [46] Sun, M., Zeng, Z., Peng, L., Han, Z., Yu, C., Cheng, S., & Xie, J. (2021). Ultrathin polymer electrolyte film prepared by in situ polymerization for lithium metal batteries. *Materials Today Energy*, 21, 100785. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100785>
- [47] Pande, S., Mathur, R. B., Singh, B. P., & Dhami, T. L. (2009). Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes-polymethyl methacrylate composites prepared by in situ polymerization method. *Polymer composites*, 30(9), 1312-1317. <https://doi.org/10.1002/pc.20696>
- [48] Verdier, N., Foran, G., Lepage, D., Pr  b  , A., Aym  -Perrot, D., & Doll  , M. (2021). Challenges in solvent-free methods for manufacturing electrodes and electrolytes for lithium-based batteries. *Polymers*, 13(3), 323. <https://doi.org/10.3390/polym13030323>
- [49] Sengwa, R. J., Dhatarwal, P., & Choudhary, S. (2015). Effects of plasticizer and nanofiller on the dielectric dispersion and relaxation behaviour of polymer blend based solid polymer electrolytes. *Current Applied Physics*, 15(2), 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.12.003>
- [50] Sengwa, R. J., Dhatarwal, P., & Choudhary, S. (2014). Role of preparation methods on the structural and dielectric properties of plasticized polymer blend electrolytes: correlation between ionic conductivity and dielectric parameters. *Electrochimica Acta*, 142, 359-370. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.120>
- [51] Chen, M., Yue, Z., Wu, Y., Wang, Y., Li, Y., & Chen, Z. (2023). Thermal stable polymer-based solid electrolytes: Design strategies and corresponding stable mechanisms for solid-state Li metal batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 36, e00587. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00587>
- [52] Chang, C. W., & Lai, W. C. (2020). A strategy for preparing solid polymer electrolytes via the electrospinning process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 116, 279-285. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.11.012>
- [53] Lei, W., Li, H., Tang, Y., & Shao, H. (2022). Progress and perspectives on electrospinning techniques for solid-state lithium batteries. *Carbon Energy*, 4(4), 539-575. <https://doi.org/10.1002/cey2.180>
- [54] Shang, Z., Wycisk, R., & Pintauro, P. (2021). Electrospun composite proton-exchange and anion-exchange membranes for fuel cells. *Energies*, 14(20), 6709. <https://doi.org/10.3390/en14206709>
- [55] Sood, R., Cavaliere, S., Jones, D. J., & Rozi  re, J. (2016). Electrospun nanofibre composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes. *Nano Energy*, 26, 729-745. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.06.027>

- [56] Kamcev, J., Sujanani, R., Jang, E. S., Yan, N., Moe, N., Paul, D. R., & Freeman, B. D. (2018). Salt concentration dependence of ionic conductivity in ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 547, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.024>
- [57] Dissanayake, M. A. K. L., Umair, K., Senadeera, G. K. R., & Kumari, J. M. K. W. (2021). Effect of electrolyte conductivity, co-additives and mixed cation iodide salts on efficiency enhancement in dye sensitized solar cells with acetonitrile-free electrolyte. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 415, 113308. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113308>
- [58] Azli, A. A., Manan, N. S. A., & Kadir, M. F. Z. (2015). Conductivity and Dielectric Studies of Lithium Trifluoromethanesulfonate Doped Polyethylene Oxide-Graphene Oxide Blend Based Electrolytes. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015(1), 145735. <https://doi.org/10.1155/2015/145735>
- [59] Koduru, H. K., Bruno, L., Marinov, Y. G., Hadjichristov, G. B., & Scaramuzza, N. (2019). Mechanical and sodium ion conductivity properties of graphene oxide–incorporated nanocomposite polymer electrolyte membranes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23, 2707-2722. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04359-6>
- [60] Abraham, K. M., Koch, V. R., & Blakley, T. J. (2000). Inorganic-Organic Composite Solid Polymer Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(4), 1251. <https://doi.org/10.1149/1.1393345>
- [61] Khan, Z. U., Kausar, A., & Ullah, H. (2016). A review on composite papers of graphene oxide, carbon nanotube, polymer/GO, and polymer/CNT: Processing strategies, properties, and relevance. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(6), 559-581. <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098693>
- [62] Cyriac, V., Molakalu Padre, S., Ismayil, Sangam Chandrashekar, G., Chavan, C., Fakeerappa Bhajantri, R., & Murari, M. S. (2022). Tuning the ionic conductivity of flexible polyvinyl alcohol/sodium bromide polymer electrolyte films by incorporating silver nanoparticles for energy storage device applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(28), e52525. <https://doi.org/10.1002/app.52525>
- [63] Bodaghi, A. (2020). An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(3), 355-367. <https://doi.org/10.1002/pat.4790>
- [64] Polu, A. R., & Rhee, H. W. (2017). Ionic liquid doped PEO-based solid polymer electrolytes for lithium-ion polymer batteries. *International journal of hydrogen energy*, 42(10), 7212-7219. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.160>
- [65] An, Y., Cheng, X., Zuo, P., Liao, L., & Yin, G. (2011). The effects of functional ionic liquid on properties of solid polymer electrolyte. *Materials Chemistry and Physics*, 128(1-2), 250-255. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.007>
- [66] Bae, J. M., Honma, I., Murata, M., Yamamoto, T., Rikukawa, M., & Ogata, N. (2002). Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer

- electrolyte fuel cells. *Solid State Ionics*, 147(1-2), 189-194.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00011-5)
- [67] Miyatake, K., Chikashige, Y., & Watanabe, M. (2003). Novel sulfonated poly (arylene ether): a proton conductive polymer electrolyte designed for fuel cells. *Macromolecules*, 36(26), 9691-9693. <https://doi.org/10.1021/ma035452l>
- [68] Lafitte, B., & Jannasch, P. (2007). On the prospects for phosphonated polymers as proton-exchange fuel cell membranes. In *Advances in fuel cells* (Vol. 1, pp. 119-185). Elsevier Science. [https://doi.org/10.1016/S1752-301X\(07\)80008-1](https://doi.org/10.1016/S1752-301X(07)80008-1)
- [69] Conceição, T. F., Bertolino, J. R., Barra, G. M. O., & Pires, A. T. N. (2009). Poly (ether ether ketone) derivatives: Synthetic route and characterization of nitrated and sulfonated polymers. *Materials Science and Engineering: C*, 29(2), 575-582. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.005>
- [70] Kim, S. G., Ahn, H. R., Min, D. Y., Nam, S. E., & Lee, K. H. (2007, April). Synchronous Crosslinking Imidized Polymer Electrolytes Having Fully Interpenetrating Polymer Networks (Full-IPNs) Structure for Application in Membrane Fuel Cell. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 249, No. 1, pp. 190-195). Weinheim: WILEY-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/masy.200750331>
- [71] Kumar, A., Kumar, V., Sain, P. K., Kumar, M., & Awasthi, K. (2018). Synthesis and characterization of polyaniline membranes with–secondary amine additive containing N, N'-dimethyl propylene urea for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(47), 21715-21723. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.083>
- [72] Celik, A., & Hasar, H. (2021). Effect of same chloromethylation and sulfonation process on the ion exchange membranes in terms of polymer types and ionic properties. *Ionics*, 27, 1243-1254. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03858-1>
- [73] Golubenko, D. V., Van der Bruggen, B., & Yaroslavl'tsev, A. B. (2020). Novel anion exchange membrane with low ionic resistance based on chloromethylated/quaternized-grafted polystyrene for energy efficient electromembrane processes. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(19), 48656. <https://doi.org/10.1002/app.48656>
- [74] Sizov, R. A. (2018). Nuclear Physics with Magnetic Charges. *Journal of Modern Physics*, 9(2), 145-171. <https://doi.org/10.4236/jmp.2018.92010>
- [75] Dirac, P. A. M. (1930). A theory of electrons and protons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character*, 126(801), 360-365. <https://doi.org/10.1098/rspa.1930.0013>
- [76] Schrödinger, E. (2020). Republication of: Dirac electron in the gravitational field I. *General Relativity and Gravitation*, 52, 1-25. <https://doi.org/10.1007/s10714-019-2626-y>
- [77] Anderson, C. D. (1933). The positive electron. *Physical review*, 43(6), 491. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.43.491>
- [78] U Yahsi, *Polymers and Polymer Composites* 29 (2), TÜBİTAK, 107-116, 2021

- [79] Deutsch, M. (1990). The discovery of Positronium. In *The Superworld II* (pp. 517-524). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7467-1_17
- [80] Jean, A. C. (1990). Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: a novel probe for microstructural analysis of polymers. *Microchemical Journal*, 42(1), 72-102. [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(90\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0026-265X(90)90027-3)
- [81] Mills Jr, A. P. (1995). Positron and positronium sources. In *Methods in Experimental Physics* (Vol. 29, pp. 39-68). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0076-695X\(08\)60653-5](https://doi.org/10.1016/S0076-695X(08)60653-5)
- [82] Charlton, M., Choi, J. J., Chung, M., Cladé, P., Comini, P., Crépin, P. P., ... & Yoo, K. H. (2021). Positron production using a 9 MeV electron linac for the GBAR experiment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 985, 164657. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164657>
- [83] Maqbool, M. (2017). Interaction of gamma rays and X-rays with matter. An Introduction to Medical Physics, 43-61. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61540-0_3
- [84] Demarteau, M., Lipton, R., Nicholson, H., & Shipsey, I. (2016). Particle and nuclear physics instrumentation and its broad connections. *Reviews of Modern Physics*, 88(4), 045007. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.045007>
- [85] Grafutin, V. I., Prokop'ev, E. P., Myasishcheva, G. G., & Funtikov, Y. V. (1999). Properties of positron annihilation in metals. *Physics of the Solid State*, 41, 843-847. <https://doi.org/10.1134/1.1130888>
- [86] Dlubek, G. (2002). Positron annihilation spectroscopy. *Encyclopedia of polymer science and technology*. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst556>
- [87] Bigg, D. M. (1996). A review of positron annihilation lifetime spectroscopy as applied to the physical aging of polymers. *Polymer Engineering & Science*, 36(6), 737-743. <https://doi.org/10.1002/pen.10461>
- [88] Günther-Schade, K., Castricum, H. L., Ziegler, H. J., Bakker, H., & Faupel, F. (2004). Free volume changes in mechanically milled PS and PC studied by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). *Polymer Engineering & Science*, 44(7), 1351-1359. <https://doi.org/10.1002/pen.20130>
- [89] Mandal, A., Pan, S., Mukherjee, S., Saha, A. K., Ranganathaiah, C., & Sengupta, A. (2013). High energy electron irradiated polystyrene: free volume and thermal properties studied by PALS and DSC. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 1(1), 26-30. <https://doi.org/10.12691/jpbpc-1-1-5>
- [90] Dlubek, G. (2006). Fluctuation approach for the estimation of the dynamic heterogeneity in glass-forming liquids from the dispersion in o-Ps lifetimes: Free volume fluctuations in polymers. *Journal of non-crystalline solids*, 352(26-27), 2869-2879. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.092>
- [91] Hofmann, D., Heuchel, M., Yampolskii, Y., Khotimskii, V., & Shantarovich, V. (2002). Free volume distributions in ultrahigh and lower free volume polymers: comparison

- between molecular modeling and positron lifetime studies. *Macromolecules*, 35(6), 2129-2140. <https://doi.org/10.1021/ma011360p>
- [92] Jean, Y. C., & Shi, H. (1994). Positronium lifetime in an ellipsoidal free-volume hole of polymers. *Journal of non-crystalline solids*, 172, 806-814. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90582-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90582-7)
- [93] Tao, S. J. (1972). Positronium annihilation in molecular substances. *The Journal of Chemical Physics*, 56(11), 5499-5510. <https://doi.org/10.1063/1.1677067>
- [94] Eldrup, M., Lightbody, D., & Sherwood, J. N. (1981). The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. *Chemical Physics*, 63(1-2), 51-58. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80307-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80307-2)
- [95] Brandt, W., Berko, S., & Walker, W. W. (1960). Positronium decay in molecular substances. *physical review*, 120(4), 1289. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.1289>
- [96] Kavetsky, T., Stebeletska, N., Borc, J., Kravtsiv, M., Graz, K., Šauša, O., ... & Stepanov, A. L. (2022). Long-range effect in ion-implanted polymers. *Vacuum*, 200, 111038. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111038>
- [97] Zhang, R. (2002). Studies of coating degradation and polymer chemical environment using positron annihilation spectroscopy. University of Missouri-Kansas City.
- [98] Lazzarini, E. (1986). A comprehensive model for positronium formation and related phenomena of its inhibition and enhancement. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 28(1), 49-54. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(86\)90035-4](https://doi.org/10.1016/1359-0197(86)90035-4)
- [99] Sano, Y., Kino, Y., Oka, T., & Sekine, T. (2015, May). Kinetic energy of Ps formed by Ore mechanism in Ar gas. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 618, No. 1, p. 012010). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/618/1/012010>
- [100] Talamoni, J., Abbé, J. C., Duplâtre, G., & Haessler, A. (1982). Temperature effects on positronium formation and inhibition: A contribution to the elucidation of early spur processes—III: Aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry* (1977), 20(4), 275-280. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(82\)90037-1](https://doi.org/10.1016/0146-5724(82)90037-1)
- [101] Zhang, Z., & Ito, Y. (1990). A new model of positronium formation: Resonant positronium formation. *The Journal of chemical physics*, 93(2), 1021-1029. <https://doi.org/10.1063/1.459166>
- [102] Lipatov, Y. U. S., & Privalko, V. P. (1973). Dependence of the free volume fraction at the glass transition temperature on the molecular parameters of linear polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 7(3), 431-444. <https://doi.org/10.1080/00222347308207877>
- [103] Forsyth, M., Macfarlane, D. R., & Hill, A. J. (2000). Glass transition and free volume behaviour of poly (acrylonitrile)/LiCF₃SO₃ polymer-in-salt electrolytes compared to poly (ether urethane)/LiClO₄ solid polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 45(8-9), 1243-1247. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00387-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00387-4)

- [104] Bamford, D., Reiche, A., Dlubek, G., Alloin, F., Sanchez, J. Y., & Alam, M. A. (2003). Ionic conductivity, glass transition, and local free volume in poly (ethylene oxide) electrolytes: Single and mixed ion conductors. *The Journal of chemical physics*, 118(20), 9420-9432. <https://doi.org/10.1063/1.1567717>
- [105] Ratner, M. A., & Shriver, D. F. (1988). Ion transport in solvent-free polymers. *Chemical reviews*, 88(1), 109-124. <https://doi.org/10.1021/cr00083a006>
- [106] Yang, H., & Wu, N. (2022). Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review. *Energy Science & Engineering*, 10(5), 1643-1671. <https://doi.org/10.1002/ese3.1163>
- [107] Ramesh, N., & Duda, J. L. (2001). A modified free-volume model: correlation of ion-conduction in strongly associating polymeric materials. *Journal of Membrane Science*, 191(1-2), 13-30. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00439-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00439-2)
- [108] Forsyth, M., Meakin, P., MacFarlane, D. R., & Hill, A. J. (1995). Free volume and conductivity of plasticized polyether-urethane solid polymer electrolytes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7(39), 7601. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/39/003>
- [109] Cha, E. H., Macfarlane, D. R., Forsyth, M., & Lee, C. W. (2004). Ionic conductivity studies of polymeric electrolytes containing lithium salt with plasticizer. *Electrochimica acta*, 50(2-3), 335-338. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.101>
- [110] Tsai, Y. C., & Chiu, C. C. (2022). Solute diffusivity and local free volume in cross-linked polymer network: implication of optimizing the conductivity of polymer electrolyte. *Polymers*, 14(10), 2061. <https://doi.org/10.3390/polym14102061>
- [111] Kansy, J. (1996). Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 374(2), 235-244. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(96\)00075-7](https://doi.org/10.1016/0168-9002(96)00075-7)
- [112] Yu, Z., Yahsi, U., McGervey, J., Jamieson, A. M., & Simha, R. (1994). Molecular weight-dependence of free volume in polystyrene studied by positron annihilation measurements. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(16), 2637-2644. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090321609>
- [113] Cao, Z., Qiu, L., Yang, Y., Chen, Y., & Liu, X. (2015). The surface modifications of multi-walled carbon nanotubes for multi-walled carbon nanotube/poly (ether ether ketone) composites. *Applied Surface Science*, 353, 873-881. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.025>
- [114] Liu, B., Kim, D. S., Murphy, J., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S., ... & Lai, J. Y. (2006). Fluorenyl-containing sulfonated poly (aryl ether ether ketone) s (SPFEEKK) for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2), 54-64. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.01.004>
- [115] Puhan, D., & Wong, J. S. (2019). Properties of Polyetheretherketone (PEEK) transferred materials in a PEEK-steel contact. *Tribology International*, 135, 189-199. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.02.028>

- [116] Ramarajan, D., Tamilarasan, K., Milanović, Ž., Milenković, D., Marković, Z., Sudha, S., & Kavitha, E. (2020). Vibrational spectroscopic studies (FTIR and FT-Raman) and molecular dynamics analysis of industry inspired 3-amino-4-hydroxybenzene sulfonic acid. *Journal of Molecular Structure*, 1205, 127579. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127579>
- [117] Muslim, A., Abdryim, T., & Zhi, S. (2011). Interfacial synthesis and characterization of camphor sulfonic acid doped poly (aniline-co-2, 5-dimethoxyaniline). *Polymer Science Series A*, 53, 480-487. <https://doi.org/10.1134/S0965545X11060010>
- [118] Ramani, R., & Alam, S. (2010). Composition optimization of PEEK/PEI blend using model-free kinetics analysis. *Thermochimica Acta*, 511(1-2), 179-188. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.08.012>
- [119] Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., & Kaliaguine, S. (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly (ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 229(1-2), 95-106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019>
- [120] Wan, T., Jiao, Z., Guo, M., Wang, Z., Wan, Y., Lin, K., ... & Zhang, P. (2020). Gaseous sulfur trioxide induced controllable sulfonation promoting biomineralization and osseointegration of polyetheretherketone implants. *Bioactive Materials*, 5(4), 1004-1017. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.06.011>
- [121] Zhao, C., Li, X., Wang, Z., Dou, Z., Zhong, S., & Na, H. (2006). Synthesis of the block sulfonated poly (ether ether ketone)s (S-PEEKs) materials for proton exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 280(1-2), 643-650. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.028>
- [122] Zhao, L., Li, Y., Zhang, H., Wu, W., Liu, J., & Wang, J. (2015). Constructing proton-conductive highways within an ionomer membrane by embedding sulfonated polymer brush modified graphene oxide. *Journal of Power Sources*, 286, 445-457. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.005>
- [123] Park, C. H., Lee, C. H., Guiver, M. D., & Lee, Y. M. (2011). Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Progress in Polymer Science*, 36(11), 1443-1498. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.001>
- [124] Wong, C. Y., Wong, W. Y., Ramya, K., Khalid, M., Loh, K. S., Daud, W. R. W., ... & Kadhum, A. A. H. (2019). Additives in proton exchange membranes for low-and high-temperature fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 6116-6135. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.084>
- [125] Chen, J., Pei, Z., Chai, B., Jiang, P., Ma, L., Zhu, L., & Huang, X. (2023). Engineering the dielectric constants of polymers: from molecular to mesoscopic scales. *Advanced Materials*, 2308670. <https://doi.org/10.1002/adma.202308670>
- [126] Wu, F., Xie, A., Jiang, L., Mukherjee, S., Gao, H., Shi, J., ... & Zeng, H. (2023). Inorganic-organic hybrid dielectrics for energy conversion: mechanism, strategy, and

- applications. *Advanced Functional Materials*, 33(28), 2212861. <https://doi.org/10.1002/adfm.202212861>
- [127] Aziz, S. B., & Mamand, S. M. (2018). The Study of dielectric properties and conductivity relaxation of ion conducting chitosan: NaTf based solid electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(11), 10274-10288. <https://doi.org/10.20964/2018.11.05>
- [128] Pas, S. J., Ingram, M. D., Funke, K., & Hill, A. J. (2005). Free volume and conductivity in polymer electrolytes. *Electrochimica acta*, 50(19), 3955-3962. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.058>
- [129] Li, H., Zhou, Y., Liu, Y., Li, L., Liu, Y., & Wang, Q. (2021). Dielectric polymers for high-temperature capacitive energy storage. *Chemical Society Reviews*, 50(11), 6369-6400. <https://doi.org/10.1039/D0CS00765J>
- [130] Woo, H. J., Majid, S. R., & Arof, A. K. (2012). Dielectric properties and morphology of polymer electrolyte based on poly (ϵ -caprolactone) and ammonium thiocyanate. *Materials Chemistry and Physics*, 134(2-3), 755-761. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.064>



ÖZGEÇMİŞ

Lisans eğitimini İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü'nde 2020 yılında tamamladı. 2021 yılında Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği programında tezli yüksek lisans öğrenimine başladı.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

[1] Lahmuni, M. & Yılmazoğlu, M. (2024). Evaluation of Proton Conductivity and Free Volume Relationships in Sulfonated Polyether Ether Ketone (SPEEK) Electrolytes Using Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS), *20th International Scientific Research Congress*, Özet bildiri, 128, p. 112-113.

[2] Lahmuni, M., Yılmazoğlu, M., Abaci, U., Coban, O., Yahsi, A.Y., Tav, C., Yahsi, U. (2024). Free-volume Design Based on the Sulfonation Degree in SPEEK Electrolytes: Influence on Proton Transport and Dielectric Characteristics. *Journal of Energy Storage*, submitted.