İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYONİK TUZ İÇEREN POLİMER ELEKTROLİTLERDE İYONİK İLETKENLİK DAVRANIŞI

Yavuz ŞAHİN
Fizik Anabilim Dalı
Genel Fizik Programı

Danışman
Yrd Doç. Dr. Hulusi Kemal ULUTAŞ

Ocak, 2011

İSTANBUL

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYONİK TUZ İÇEREN POLİMER ELEKTROLİTLERDE İYONİK İLETKENLİK DAVRANIŞI

Yavuz ŞAHİN
Fizik Anabilim Dalı
Genel Fizik Programı

Danışman
Yrd Doç. Dr. Hulusi Kemal ULUTAŞ

Ocak, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 14/01/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Genel Fizik programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Yrd. Doç. Dr. H. Kemal ULUTAŞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof. Dr. Nurten ÖNCAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Doç. Dr. Nevin KALKAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Yrd. Doç. Dr. Saffettin YILDIRIM
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 6586 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocalarım; danışmanım Yrd. Doç. Dr. H. Kemal ULUTAŞ'a, Prof. Dr. Emine Rızaoğlu'na, Yrd. Doç. Dr. Safettin YILDIRIM'a, Doç. Dr. Deniz ULUTAŞ'a, Doç. Dr. Nevin KALKAN'a, Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ 'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Bu çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma, çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Desteklerini, güvenlerini ve sevgilerini bana sürekli hissettiren, her konuda beni destekleyen, yaşadığım başarılarda ve benim bugünlere gelmemde büyük emekleri olan çok sevdiğim aileme; babam Vahit ŞAHİN'e, annem Münire ŞAHİN'e ve kardeşim İbrahim ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Desteklerinden dolayı Hava Harp Okulu Komutanlığı'na ve görevli tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Son olarak, tez çalışmam boyunca bana yardımcı olan ve ismini sayamadığım herkese teşekkür ederim.

Ocak, 2011 **Yavuz ŞAHİN**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ I

ŞEKİL LİSTESİ III

TABLO LİSTESİ VII

SEMBOL LİSTESİ VIII

ÖZET IX

SUMMARY X

1. GİRİŞ 1

2. GENEL KISIMLAR 6

2.1. KONDANSATÖRLER 6

2.1.1. Sabit Elektrik Alanda Kondansatör 6

2.1.2. Değişken Elektrik Alanda Kondansatör 17

2.2. POLARİZASYON MEKANİZMALARI 21

2.2.1. Dielektrik Rölaksasyon 22

2.2.2. İndüklenme ile Polarizasyon 22

2.2.3. Dipolar Polarizasyon 24

2.2.4. Yüzeyler Arası Polarizasyon 25

2.3. A.C. YÜK İLETİM MEKANİZMALARI 32

2.4. DEĞİŞKEN ALAN İLETKENLİĞİ 33

3. MALZEME VE YÖNTEM 34

3.1. KİMYASAL MALZEMELER 34

3.2. POLİ(AMİK ASİT) ARA ÜRÜNLERİN HAZIRLANMASI 34

3.2.1. BTDA/DDS Esaslı PAA Çözeltilerinin Hazırlanması 35

3.3. İYONİK SIVILAR (IL) 35

3.4. POLİİMİD/İYONİK SIVI ESASLI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI 36

3.4.1. Asit ile Katkılama (Doplama) 36

3.5. İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ İÇİN ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI 36

3.5.1. Film Kalınlığının Belirlenmesi 37

3.5.2. İletkenlik Ölçümleri 37

4. BULGULAR 40

4.1. PAA, n = 1 VE n = 2 İÇİN IL1, IL2, IL3 KAPASİTÖRLERİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA κ′, κ′′'NÜN VE σ_{AC}'NİN FREKANSA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ...40

4.2. 20 °C VE 180 °C'DE, PAA KAPASİTÖRÜ İLE n = 1 VE n = 2 IL1, IL2 VE IL3 KAPASİTÖRLERİNİN κ′, κ′′'NÜN VE σ_{AC}'NİN PAA İLE n = 1 VE n = 2 ORANINA GÖRE FREKANSA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ.....44

4.3. H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 VE n = 2 İÇİN IL1, IL2 VE IL3 KAPASİTÖRLERİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA κ′, κ′′'NÜN VE σ_{AC}'NİN FREKANSA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ 54

4.4. 180 °C'DE PAA PAA KAPASİTÖRÜ İLE H_2SO_4'LE KATKILANMIŞ n = 1 VE n = 2 IL1, IL2 VE IL3 KAPASİTÖRLERİNİN PAA İLE n = 1 VE n = 2 ORANINA GÖRE κ′, κ′′'NÜN VE σ_{AC}'NİN FREKANSA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ.....59

4.5. FARKLI KALINLIKLARDA HAZIRLANAN H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 IL3 KAPASİTÖRLERİNİN κ′, κ′′'NÜN VE σ_{AC}'NİN 180 °C'DE FREKANSLA DEĞİŞİMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI 63

4.6. H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 IL3 KAPASİTÖRÜNÜN FARKLI SICAKLIKLARDA κ′, κ′′'NÜN VE σ_{AC}'NİN 1 MHz'DE KALINLIKLA DEĞİŞİMLERİ.....65

4.7. H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 IL3 KAPASİTÖRÜNÜN FARKLI FREKANSLARDA VE FARKLI SABİT SICAKLIKLARDA DİELEKTRİK SABİTİNİN REEL KISMININ KALINLIKLA DEĞİŞİMİ.....67

4.8. H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 IL3 KAPASİTÖRÜNÜN FARKLI FREKANSLARDA VE FARKLI SABİT SICAKLIKLARDA İLETKENLİĞİN KALINLIKLA DEĞİŞİMİ 69

5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... 71

KAYNAKLAR 76

ÖZGEÇMİŞ..... 80

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : Birbirinden yalıtılmış her a ve b iletkeni bir kapasitör oluşturur……....6
Şekil 2.2 : Bir pil aracılığıyla, iletkenlerden biri +Q, diğeri ise -Q yükü ile yüklenir…….....7
Şekil 2.3 : Değişik kondansatörler şekilde gösterilmiştir……..……...7
Şekil 2.4 : Yüklü bir paralel plakalı boşluk kapasitör……..……8
Şekil 2.5 : Genellikle kullanılan saç türünde iletkenler arasında dielektrik katmanlar bulunur……..……9
Şekil 2.6 : Paralel plakalı bir kapasitörün plakaları arasına konan dielektriğin etkileri……..10
Şekil 2.7 : Plakalar arasında (a) boşluk, (b) dielektrik olduğu durumlarda elektrik alan çizgileri……..……..12
Şekil 2.8 : Elektrik dipolü…….…….……13
Şekil 2.9 : Dış elektrik alan içinde bulunan ve bulunmayan, polar ve polar olamayan moleküllerin, moleküllerin p dipol momentleri ve yük dağılımları……..……..14
Şekil 2.10 : (a) Bir dielektrik, kondansatöre yerleştirildiğinde indüklenen yükler yüzeyde toplanır, (b) İndüklenen bu yükler, kondansatör plakalarındaki serbest yüklerin oluşturduğu elektrik alan, E_0'a zıt yönde indüklenmiş bir E_i elektrik alan meydana getirirler…….……..14
Şekil 2.11 : İki yüklü plaka arasında bir dielektrik yerleştirilmeden önce ve sonra elektrik alan……..……16
Şekil 2.12 : Üç elektrik vektör……..……17
Şekil 2.13 : Değişken elektrik alanda kondansatörün plakaları arasındaki dielektrik maddede ortaya çıkan yükleyici ve kayıp akımlarının fazör diyagramıyla gösterimi……...……18
Şekil 2.14 : Elektronik polarizasyonun oluşumu……..…24
Şekil 2.15 : İyonik polarizasyonun oluşumu……..……..24
Şekil 2.16 : Dipolar polarizasyonun oluşumu……..…….25
Şekil 2.17 : Yüzeyler arası polarizasyonun oluşumu……....26
Şekil 2.18 : Dielektrikte meydana gelen iç alanı sembolize eden bir model…….....26
Şekil 2.19 : $\vec{E}_2$'nin hesaplanması için kullanılan kürenin geometrisi……..….28
Şekil 2.20 : Debye rölaksasyon grafiği……..……...32
Şekil 3.1 : Poliimid eldesi (Poliamik asitten tek kademeli termal imidizasyon)…34
Şekil 3.2 : PI/IL kompozit poliimid membranların hazırlanmasına ait şematik gösterimi……...36
Şekil 3.3 : Hazırlanan örneğin kesiti…….……..……37
Şekil 3.4 : Örneklerin elektriksel ölçüm sistemi……..……...38
Şekil 3.5 : Vakum fanusun içindeki düzenek……..……...39
Şekil 4.1 : PAA kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ'-dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansla değişimi……...……..41
Şekil 4.2 : n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ''nün frekansla değişimi….41
Şekil 4.3 : PAA kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ''-dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansla değişimi……...……..42
Şekil 4.4 : n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ''-dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansla değişimi…….……42
Şekil 4.5 : PAA kapasitörün farklı sıcaklıklarda σ_{AC} -iletkenliğinin frekansla değişimi……43

Şekil 4.6 : n=2 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda σ_{AC} -iletkenliğinin frekansla değişimi……..…….44
Şekil 4.7 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ''nün frekansla değişimi.45
Şekil 4.8 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ''nün frekansla değişimi……...45
Şekil 4.9 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ''nün frekansla değişimi.46
Şekil 4.10 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ''nün frekansla değişimi……...46
Şekil 4.11 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ''nün frekansla değişimi.47
Şekil 4.12 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 180 °C κ''nün frekansla değişimi…47
Şekil 4.13 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ'''nün frekansla değişimi.48
Şekil 4.14 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ'''nün frekansla değişimi……...48
Şekil 4.15 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ'''nün frekansla değişimi.49
Şekil 4.16 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ'''nün frekansla değişimi……...49
Şekil 4.17 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ'''nün frekansla değişimi.50
Şekil 4.18 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ'''nün frekansla değişimi……...50
Şekil 4.19 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 20° C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi……...51
Şekil 4.20 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi……...51
Şekil 4.21 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 20°C'de σ_{AC}'nın frekansla değişimi……...52
Şekil 4.22 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nın frekansla değişimi……...53
Şekil 4.23 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 20 °C'de σ_{AC}'nın frekansla değişimi……...54
Şekil 4.24 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nın frekansla değişimi……....54
Şekil 4.25 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=2 IL2 kapasitörünün farklı sıcaklıklardaki κ''nün frekansla değişimi……..……..55
Şekil 4.26 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL2 kapasitörünün farklı sıcaklıklardaki κ''nün frekansla değişimi……..……..55
Şekil 4.27 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL1 kapasitörü için farklı sıcaklıklarda κ'''nün frekansla değişimi……..……..56
Şekil 4.28 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=2 IL1 kapasitörü için farklı sıcaklıklardaki κ'''nün frekansla değişimi……..……..57
Şekil 4.29 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörünün farklı sıcaklıklardaki σ_{AC}'nin frekansla değişimi……..……..58
Şekil 4.30 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=2 IL3 kapasitörünün farklı sıcaklıklardaki σ_{AC}'nin frekansla değişimi……..……..58
Şekil 4.31 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL1 kapasitörlerin 180 °C'de κ''nün frekansla değişimi……..…….59
Şekil 4.32 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL2 kapasitörlerin 180 °C'de κ''nün frekansla değişimi……..……60

Şekil 4.33 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL3 kapasitörlerin 180 °C'de κ''nün frekansla değişimi……...…….60
Şekil 4.34 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL1 kapasitörlerin 180 °C'de κ'''nün frekansla değişimi……...…….61
Şekil 4.35 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL2 kapasitörlerin 180 °C'de κ'''nün frekansla değişimi……...…….61
Şekil 4.36 : PAA ve katkılanmış IL3 kapasitörlerin 180 °C'de κ'''nün frekansla değişimi……...…….62
Şekil 4.37 : PAA ve katkılanmış IL1 kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi……...…….62
Şekil 4.38 : PAA ve katkılanmış IL2 kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi……...…….63
Şekil 4.39 : PAA ve katkılanmış IL3 kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi……...…….63
Şekil 4.40 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı kalınlıklarda κ''nün frekansla değişimi……...……..……...64
Şekil 4.41 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı kalınlıklarda κ'''nün frekansla değişimi…….....……..64
Şekil 4.42 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı kalınlıklarda σ_{AC}'nin frekansla değişimi…..……...…….65
Şekil 4.43 : 1 MHz'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ''nün kalınlıkla değişimi…….……..65
Şekil 4.44 : 1 MHz'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ'''nün kalınlıkla değişimi…….…..…….…66
Şekil 4.45 : 1 MHz'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda σ_{AC}'nin kalınlıkla değişimi……....……67
Şekil 4.46 : 20 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda lnκ''nün kalınlıkla değişimi……..……...67
Şekil 4.47 : 80 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda lnκ''nün kalınlıkla değişimi……...…..68
Şekil 4.48 : 120 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda lnκ''nün kalınlıkla değişimi……..……...68
Şekil 4.49 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda lnκ''nün kalınlıkla değişimi…….……...69
Şekil 4.50 : 20 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda σ_{AC}'nın kalınlıkla değişimi……..……69
Şekil 4.51 : 80 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda σ_{AC}'nin kalınlıkla değişimi…….……70
Şekil 4.52 : 120 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda σ_{AC}'nin kalınlıkla değişimi…….……70
Şekil 4.53 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda σ_{AC}'nin kalınlıkla değişimi…….……70

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 : Bazı malzemelerin 20 °C'de κ -dielektrik sabitleri……...11
Tablo 4.1 : 180 ºC ve 2 MHz de PAA için κ'= 5,63561 iken, n=1 ve n=2 değerlerinde IL1, IL2 ve IL3'ün dielektrik sabitinin gerçek kısmının değerleri……...41
Tablo 4.2 : 180 ºC ve 2 MHz de PAA için κ''= 0,35561 iken, n=1 ve n=2 değerlerinde IL1, IL2 ve IL3'ün dielektrik sabitinin sanal kısmının değerleri……...43
Tablo 4.3 : 180 ºC ve 2 MHz de PAA için $\sigma_{AC} = 3{,}956.10^{-7}$ S.cm^{-1} iken, n=1 ve n=2 değerlerinde IL1, IL2 ve IL3'ün iletkenlik değerleri……...44
Tablo 4.4 : 180 ºC ve 2 MHz'de PAA için κ'= 5,63561 iken, n=1 ve n=2 değerlerinde H_2SO_4 ile katkılanmış IL1,IL2 ve IL3'ün için κ''nün aldığı değerler……....56
Tablo 4.5 : 180 ºC ve 2 MHz'de PAA için κ'' = 0,35561 iken, n=1 ve n=2 değerlerinde H_2SO_4 ile katkılanmış IL1, IL2 ve IL3'ün için κ'''nün aldığı değerler……57
Tablo 4.6 : 180 ºC ve 2 MHz de PAA için σ_{AC} = $3{,}95667.10^{-7}$ S.cm^{-1} iken, n=1 ve n=2 değerlerinde H_2SO_4 ile katkılanmış IL1, IL2 ve IL3'ün iletkenliğinin aldığı değerler……..58

SEMBOL LİSTESİ

ε_0 : Boşluğun elektrik permitivitesi
ε : Dielektrik maddenin elektrik permitivitesi
κ : Dielektriğin dielektrik sabiti (rölatif permitivite)
G : Kondüktans
tanδ : Dielektriğe ait kayıp faktörü (disipasyon)
ω : Açısal hız ($2\pi f$)
ε^* : Kompleks permitivite
ε' : Kompleks permitivitenin gerçek kısmı
ε'' : Kompleks permitivitenin sanal kısmı
κ^* : Kompleks dielektrik sabiti
κ' : Kompleks dielektrik sabitinin gerçek kısmı
κ'' : Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı
J : Akım yoğunluğu
σ_{AC} : Değişken alan iletkenliği
p : Elektrik dipol momenti
ω_0'' : Rezonans frekansı
P : Polarizasyon
N : Birim hacimdeki dipol sayısı
α : Polarizlenebilme katsayısı
E' : Yerel elektrik alan
P_∞ : Yüksek frekanslarda polarizasyon
P_s : Düşük frekanslarda polarizasyon
τ : Dipollerin iki denge durumu arasındaki rölaksasyon zamanı

ÖZET

İYONİK TUZ İÇEREN POLİMER ELEKTROLİTLERDE İYONİK İLETKENLİK DAVRANIŞI

Yaygın olarak kullanılan perflorosülfonik asit (Nafion) membranlara alternatif olarak, poliimid esaslı polimer matrislerine imidazolyum esaslı farklı iyonik sıvılar iki farklı mol oranlarında ilave edilerek membranlar oluşturulmuştur. Literatürde yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılan polimer elektrolitlerde, yüksek proton iletkenlik değerlerine sülfürik asit-H_2SO_4 katkılama işlemi sonucunda ulaşıldığı görülmektedir. Bundan dolayı örneklerimizin iyonik iletkenlik değerlerinin geliştirilmesinde, ayrıca asitle katkılama işlemine tabii tutulmuşlardır. Asitle katkılı ve katkısız olmak üzere iki tür membran elde edilmiştir. Tüm örneklerin AC iletkenliğinin ve dielektrik sabitinin, frekansa, kalınlığa ve sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir.

SUMMARY

THE BEHAVIOR OF IONIC CONDUCTIVITY IN POLYMER ELECTROLYTES CONTAINING IONIC SALT

Polyimide membranes, forming by adding ionic liquids in two different mole ratios to the polyimide-based polymer matrices, are produced as an alternative for commonly used perflorosülfonik acid (Nafion) membranes. High proton conductivity has been achieved as a result of sulfuric acid-H_2SO_4 doping process on polymer electrolytes used high temperature fuel cells in the literature. Therefore, the increment of the ionic conductivity of our samples has been obtained by doping acid. Acid-doped and undoped two types of membrane have been obtained. The frequency, thickness and temperature dependence of ac conductivity and dielectric constant for all the samples were investigated.

1. GİRİŞ

Elektrostatikte yüklü iletken cisim, elektrik potansiyel ile tanımlanır. Yüklü iki iletken arasındaki potansiyel farkı sistemde enerji depolandığını gösterir. Elektriksel potansiyel enerji ve elektrik yükünü depolayan aygıtlara sığaç denir. Kapasitördeki yükün, iletkenler arasındaki potansiyel farka oranına kapasitans (sığa) denir. Kapasitör için kapasitans sabit bir değer olup iletkenlerin büyüklüklerine, şekillerine ve iletkenler arasında malzemenin özelliklerine bağlıdır. Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma (polarizasyon) oluşur. Bir elektrik alanda bulunan her polimer, belirli derecede polarize olmaktadır. Bir malzemede, polarizasyon olayının derecesini, κ-dielektrik sabiti göstermektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlenen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır [1, 2].

Dielektrikteki elektron ve atomik polarizasyonlar hızlı polarizasyonlardır. Bu polarizasyonlar 10^{10} Hz 'den düşük frekans bandında yapılan bütün ölçümlerde vardır. Elektron polarizasyonu yalıtkan malzemelerin tümünde görülmektedir ve oluşması için $10^{-13} - 10^{-15}$ sn yeterlidir. Dipol polarizasyonunun tamamen oluşması için dipol momentlerin büyüklüğüne göre $10^{-4} - 10^{-7}$ sn yeterlidir. İyonik polarizasyonunun tamamen oluşması için $10^{-12} - 10^{-14}$ sn yeterlidir.

Dielektrik kayıplar, polarizasyon türlerine bağlıdır. Yüzey yük polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{4} Hz civarında, dipol polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{8} Hz civarında, atomik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{12} Hz civarında ve elektronik polarizasyonundan kaynaklanan dielektrik kayıplar 10^{16} Hz civarında meydana gelir.

Membranlar polimerik, cam, metal ve sıvı materyallerden hazırlanabilirler ve gözenekli veya gözeneksiz, simetrik veya asimetrik, ya da kompozit olabilirler. Membran

prosesleriyle polimerlerden günümüzde birçok alanda yararlanılmaktadır. Birkaç örnek verirsek; meyve suyunun berraklaştırılması ve derişiklendirilmesi [3], deniz suyundan içme suyu elde edilmesi [4], endüstriyel atık suların arıtılması [5], protein çözeltilerinin derişiklendirilmesi [6, 7], organik çözücülerin dehidrasyonu ve organik çözücülerin ayrılması [8, 9, 10, 11], yakıt hücresi uygulamaları [12, 13] gibi çok sayıda endüstriyel uygulama gerçekleştirilebilir. Bu yüzden polimerler günümüz ve geleceğimiz açısından çok büyük önem taşımaktadır. Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerler yakıt hücresi uygulamalarında da kullanılmaktadır. Nitekim polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücrelerinin temel bileşeni anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içermektedir. Bunlar birbirlerinden polimer membran elektrot ile ayrılmışlardır. Bu şekliyle bir dielektirk kapasitördür. Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren ve hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücreleri, enerji dönüşüm teknolojilerinden biridir. Yakıt hücreleri, yakıt olarak kullanılan hidrojen ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda doğrudan enerji üretirler. Yakıt hücreleri elektrokimyasal dönüştürücülerdir. Yakıt hücrelerinde kimyasal enerji, ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüşümü olmadan, doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür. Hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt hücrelerinin veriminin yüksek, çevre dostu ve güvenli olması yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Hücrenin çalışma sıcaklığı, basıncı, reaktanların cinsi ve safsızlıkların niteliğine göre hücrede kullanılacak elektrolit tipi belirlenmektedir. Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde (PEMYH), enerji üretim performansını etkileyen en önemli unsur iyon (proton) iletimini sağlayan polimer elektrolit membranlardır. Günümüzde PEM yakıt hücrelerinde, sahip olduğu yüksek mekanik ve kimyasal dayanım, termal kararlılık ve yüksek iyonik iletkenlik özelliği sebebiyle perflorine Nafion membranlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Nafion ticari membranın proton iletken olarak kullanıldığı PEM yakıt hücreleri, membranın tamamen suya doygun olduğu koşullarda 80°C işletim sıcaklığında çalışmaktadırlar. Bununla birlikte açığa çıkan karbon monoksitin yol açtığı katalizör (platin) zehirlenmesi ve yakıt olarak saf hidrojen kullanılması durumunda karşılaşılacak yüksek maliyet yakıt hücresi performansını olumsuz etkilemektedir [14]. Bu sınırlayıcı etkilerin, PEM yakıt hücrelerinin daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılmasıyla giderilebileceği düşünülmektedir. Nafionun yüksek iyonik iletkenlik özelliğinin nemliliğe bağlı olması, yüksek sıcaklıklarda ve susuz şartlarda iletkenlik

değerlerini önemli ölçüde yitirmesi, yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında alternatif membran yapılarının oluşturulmasını gerekli kılmaktadır [15]. Bu açıdan iyonik sıvılar, özellikle elektrokimya uygulamalarında dikkat çeken iyonik tuzlardır. Üstün iyonik iletkenlikleri ve iyi ısıl kararlılık özelliği elektrokimyasal uygulamalarda iyonik sıvılara olan ilgiyi artırmaktadır. İyonik sıvılar genellikle asimetrik organik katyonlar ve inorganik anyonlardan meydana gelen yapılardır. Bu sayede uygulama sahasına göre fizikokimyasal ve elektrokimyasal nitelikleri farklı tür anyon-katyon çiftleri kullanılarak, farklı özelliklerde iyonik sıvılar hazırlanabilmektedir [16].

Pu ve arkadaşları, 3,3,4,4-tetrakarboksilik difenileter dianhidrit, 3,3,4,4-benzofenon, tetrakarboksilik dianhidrit, 4,4-diamino difenilsülfon ve 4,4-metilen dianilin başlangıç maddelerinden poliimid (PI) sentezlemişlerdir. Çalışmada hazırlanan membranların proton iletkenlik değerlerinin PBI/H_3PO_4 polimer harmanlara oranla daha düşük olduğunu saptamışlardır. PI/H_3PO_4 yapısına imidazolyum ilavesiyle membranların saf poliimid membranlara oranla, proton iletkenliğinin artan imidazolyum oranına bağlı olarak yükseldiğini tespit etmişlerdir. BTDA-MDA(PI)/H_3PO_4/n.Im (n: 0.3;0,5;1) şeklinde hazırlanan üç farklı imidazolyum oranında membranların proton iletkenlik değerleri test edilmiş, imidazolyum oranının n: 1.0 olduğu örnekte 10^{-5} $S.cm^{-1}$ iyonik iletkenlik değerine ulaşıldığı bildirilmiştir [17].

Ho ve arkadaşları, tek basamaklı yüksek sıcaklık polimerizasyonu ile 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilikdianhidrit (NTDA),4,4-diaminostilben disülfonik asit (DSDSA), 4,4-oksidianilin (ODA), 4,4-metilendianilin (MDA) ve 4,4-floreniliden dianilin (FDA) başlangıç maddelerinden çeşitli tipte poliimid yapıları sentezlemişlerdir. Hazırladıkları sülfone poliimid (SPI) membranların sülfonasyon derecesini farklı tip diamin/DSDSA molar oranlarına göre ayarlamışlardır. Sülfone poliimid membranların proton iletkenlik ölçümleri 70, 120, 140, 160 ^oC'de relatif neme bağlı olarak test edilerek 70 ^oC'de yüksek IEC (iyon değişim kapasitesi) değeri gösteren SPI membranların, Nafion®115 ticari membranla mukayese edilebilir ölçüde yüksek proton iletkenlik değerleri (0.006 $S.cm^{-1}$) gösterdiği tespit edilmiştir. 140 ^oC ve üzerinde poliimid esaslı membranların sahip oldukları yüksek aktivasyon enerjileri sebebiyle Nafion®115 ticari membrandan daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu, bu sonuçların yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında umut verici olduğu bildirilmiştir [18].

Fang ve arkadaşları, 4,4′-bis(4-aminofenoksi)benzofenon-3,3′-disülfonikasit (BAPBPDS) 4,4′-bis(4-aminofeniltio)benzofenon-3,3′-disülfonik asit (BAPTBPDS) ve farklı tip diamin bileşikleri kullanarak farklı tipte poliimid esaslı polimer elektrolit membranlar sentezlemişlerdir. BAPBPDS and BAPTBPDS bileşiklerinin sülfone diamin bileşikleriyle reaksiyonundan hazırlanan sPI membranların yüksek ısıl ve mekanik dayanıma sahip oldukları belirtilmiştir. Aynı membranların Nafion®112 ticari membran ile kıyaslanabilir derecede yüksek iyonik iletkenlik değerlerine (0.14 - 0.16 $S.cm^{-1}$) sahip olduğu da çalışmada belirtilmiştir [19].

Zhang ve arkadaşları, 4,4′-binaftil-1,1′,8,8′-tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA), aromatik diamin 2,2′-bis(3-sulfobenzoil) benzidin(2,2′-BSBB) esaslı polimerlerden hazırlanan sülfone poliimid membranların yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamalarında kullanılabileceğini öngörmüşlerdir. Hazırladıkları sPI membranların proton iletkenliklerinin oda sıcaklığı ve 80 ^{o}C'de ölçülmesiyle oda sıcaklığında sırasıyla 0.014 $S.cm^{-1}$ ve 0.112 $S.cm^{-1}$ iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Yüksek IEC değerlerine (1.90 mequiv g^{-1}) sahip SPI membranların 80 ^{o}C'de Nafion®117 ticari membrandan (0.09 $S.cm^{-1}$) daha yüksek iyonik iletkenlik değerine (0.184$S.cm^{-1}$) sahip olduğu ifade edilmiştir [20].

Bozkurt ve arkadaşları, poly(2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonikasit) (PAMPSA) ve imidazol (Im) esaslı susuz koşullarda, yüksek sıcaklık yakıt hücresi operasyon şartlarına uygun polimer elektrolit membranlar hazırlayarak, proton iletkenlik değerinin artan imidazol oranına bağlı olarak arttığı ve imidazol miktarının iki katı kadar alınarak hazırlanan üründe (x=2 olduğunda) en yüksek iyonik iletkenlik değerinin 100 ^{o}C'de $1{,}45x10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ olduğu bildirmişlerdir [21].

Deligöz ve arkadaşları, sülfolanmış poliimid yapısının (sPI) kopolimerde, diamin bileşiği bir çeşit alifatik hekzametilen diamin bileşiği ile değiştirilmiş ve 10^{-3} $S.cm^{-1}$ iletkenlik değerlerine sahip sPI kopolimerler hazırlamışlardır [22].

Sekhon ve arkadaşları, PVdF-co-HFP esaslı iyonik sıvı (2,3-dimetil-1-oktilimidazolyum triflorometan sülfonilimid) katkılı yüksek sıcaklık polimer elektrolit membranları

geliştirmişlerdir. 130^{o}C'de membranların 2,74x10^{-3} S.cm^{-1} iletkenlik değerine ulaştığı, mekanik dayanımlarını yüksek sıcaklık operasyonlarında dahi koruyabildikleri bildirmişlerdir [23].

Choudhury ve arkadaşları, multifonksiyonel polihedral silseskiyoksan (POSS) ile desteklenmiş iyonik sıvı içeren polimer elektrolit membran hazırlamışlardır. POSS, direkt sülfolasyon yöntemiyle sülfolanarak fonksiyonel hale getirilmiş, sülfone POSS (s-POSS) infiltrasyon metoduyla Nafion®117 membrana ilave edilmiştir. Susuz ortamda, yüksek sıcaklık PEM yakıt hücrelerinde iletkenlik gösterebilmesi düşüncesiyle yapıya iyonik sıvı [1-butil 3-metil imidazolyum bis(trifloremetilsulfonil)imid] ilave edilmiştir. Hazırlanan membranların Nafion®117 ve Nafion®117/iyonik sıvı kompozit membranlara oranla yüksek sıcaklık dayanımlarının olduğu, dolayısıyla susuz ortam ve yüksek sıcaklık PEM yakıt hücresi uygulamaları için uygun olduğu görülmüştür. 150^{o}C ve %20 iyonik sıvı kullanıldığında hazırlanan kompozit membranın proton iletkenlik değeri 5x10^{-3} S.cm^{-1} olarak tespit edilmiştir [24].

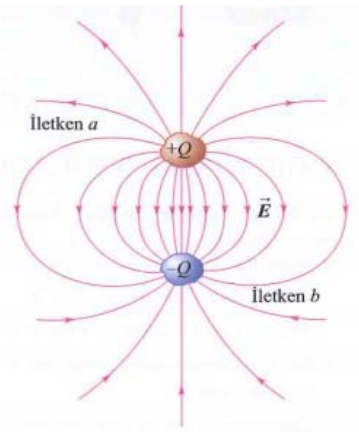
Yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulamaları için Poliimid (PI) esaslı membranlar başlıca kullanılan polimerdendir. Tez çalışması kapsamında yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, ticari membranlara ve yaygın olarak kullanılan perflorosülfonik asit (Nafion) membranlara alternatif oluşturabilecek, asit katkılı iyonik sıvı içeren poliimid (PI) esaslı kompozit membranlar İ.Ü. Kimya Mühendisliği bölümünde geliştirilmiştir. Elektriksel iletkenlik poliimid membranlarda, iyonik sıvı içeren poliimid membranlarda, asit katkılı iyonik sıvı içeren poliimid membranlarda ve kalınlıkları değişen asit katkılı iyonik sıvı içeren poliimid membranlarda 20-180 ℃ sıcaklık ve 10 Hz-12 MHz frekans aralığında yapılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KONDANSATÖRLER

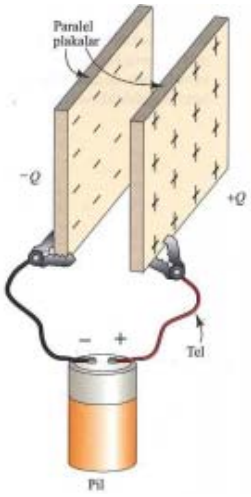
2.1.1. Sabit Elektrik Alanda Kondansatör

Boşluk ya da yalıtkan bir malzeme ile birbirinden ayrılmış yüklü iki iletkenden meydana gelen sisteme kapasitör (kondansatör) denir (Şekil 2.1). Bir kapasitörde Q yükü olduğunu ya da Q yükünün kapasitörde biriktiğini söylediğimizde, bunun anlamı (Q'nun pozitif olduğu varsayımı ile) potansiyeli yüksek olan iletkende +Q, potansiyeli düşük olan diğer iletkende -Q yükü vardır demektir [1, 25, 26].



Şekil 2.1 : Birbirinden yalıtılmış her a ve b iletkeni bir kapasitör oluşturur

Kapasitörleri yüklemenin çok kullanılan bir yöntemi, bunları bir bataryanın artı ve eksi uçlarına bağlamaktır (Şekil 2.2). İletkenlerde Q ve -Q yükleri oluştuktan sonra batarya devreden çıkarılır. Bu durumda iletkenler arasında bir sabit potansiyel farkı V_{ab} oluşur (yani, pozitif yüklenmiş iletken a ve negatif yüklenmiş iletken b), bu da bataryanın gerilimine eşittir [1].

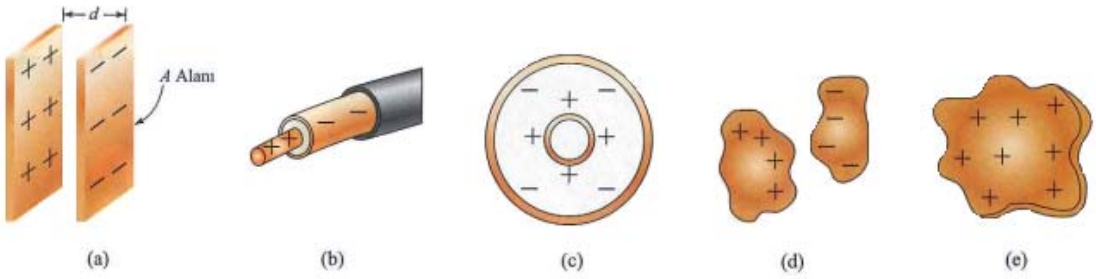


Şekil 2.2 : Bir pil aracılığıyla, iletkenlerden biri +Q, diğeri ise -Q yükü ile yüklenir

Kondansatörü oluşturan iletken levhalara V_{ab} =ΔV potansiyel farkının uygulanmasıyla iletkenler eşit ve zıt miktarlarda yüklenirler. Kondansatörü karakterize eden büyüklük

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \qquad (2.1)$$

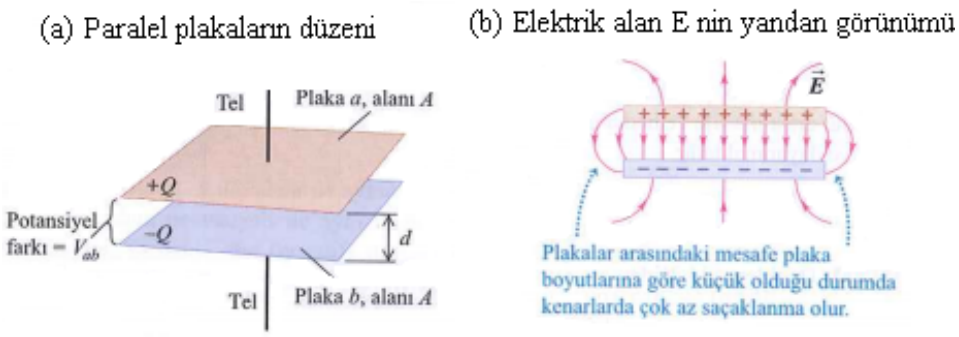
şeklinde tanımlanan kapasitansıdır. Kapasitans (sığa), bir kapasitörün enerji depolama kabiliyetinin ölçüsüdür. Kondansatör görevi yapan çeşitli konfigürasyonlar Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Değişik kondansatörler şekilde gösterilmiştir

Bir kondansatörün sığası, geometrisi basit olduğunda kolayca hesaplanır. En basit kondansatör, aralarında d kadar uzaklık bulunan ve yüzey alanı A olan paralel iki iletken plakadan meydana gelir. +Q ve -Q yükleri plakalara düzgün olarak dağılmıştır, (Şekil

2.4a). Plaka boyutları d'ye göre çok büyük ise plakalar arasındaki elektrik alan sabit kabul edilir.



Şekil 2.4 : Yüklü bir paralel plakalı boşluk kapasitör

Kenar etkileri ihmal edildiğinde elektrik alan şiddeti $E = \sigma/\varepsilon_0$ ile verilir. Burada $\sigma = Q/A$ yük yoğunluğunu, her plaka üzerindeki toplam yük büyüklüğü Q'nun, plaka alanı A'ya bölünmesine eşittir. ε_0 boşluk permitivitesini göstermektedir ve değeri $8{,}85.10^{-12}$ F/m'dir.

Plakalar arasındaki potansiyel farkı V=E.d'dir. Elektrik alan bu ifadede yerine konulduğunda,

$$V_{ab} = E.d = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}.d = \frac{Q}{A}.\frac{d}{\varepsilon_0} = Q.\frac{d}{A.\varepsilon_0}$$

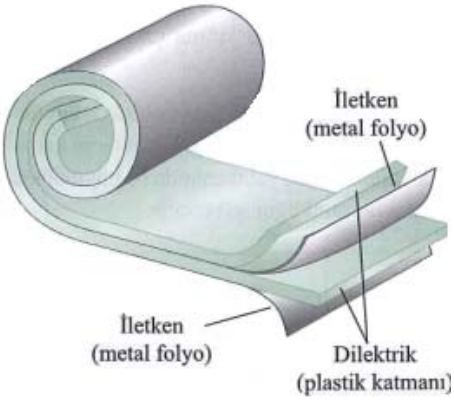
Böylece, bir paralel kondansatörünün $Q/V=\varepsilon_0.A/d$ oranı yani sığası $C=Q/V_{ab}$

$$C = \frac{Q}{V_{ab}} = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \qquad (2.2)$$

Sığa sadece kapasitörün geometrisine bağlıdır; her plakanın alanı A ile doğru orantılı, plakalar arasındaki mesafe d'ye ters oranlıdır. Verilen bir kapasitör için A ve d değerleri sabittir ve ε_0 da evrensel bir sabittir. Görüldüğü gibi boşluktaki bir kapasitörün sığası C sığaçtaki yük veya plakalar arasındaki potansiyel farkından bağımsız bir sabittir. Denklem (2.2)'de A metre kare ve d metre cinsinden ise, C farad cinsindendir. ε_0'ın birimi $C^2/N.m^2$'dir. O halde $1F=1\ C^2/N.m=1\ C^2/J$ 'dir [1, 25, 26, 27].

Dielektrikli Kapasitör

Çoğu kapasitör iletken plakalar arasında dielektrik bir yalıtkan bulunur. Bir kapasitör türünde plaka olarak ince metal folyo şeritler kullanılır, aralarında ise Mylar gibi bir plastikten yapılma şeritler vardır. Kapasitör bu malzemeden sandviç şeklinde hazırlandıktan sonra rulo yapılarak küçük bir cihazda birkaç mikro faradlık sığa oluşturulur (Şekil 2.5) [1].



Şekil 2.5 : Genellikle kullanılan saç türünde iletkenler arasında dielektrik katmanlar bulunur

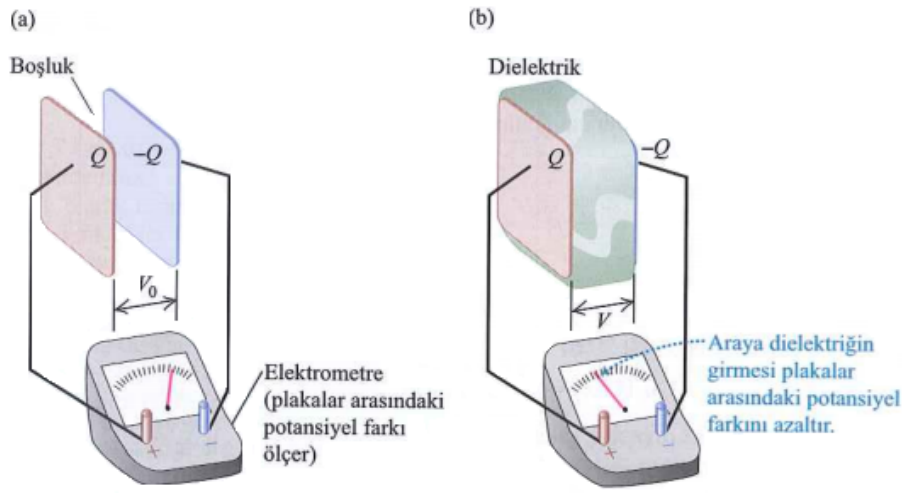
Kapasitörün plakaları arasına katı bir dielektrik yerleştirmenin üç yararı vardır:

1. İki geniş yüzeyi birbirlerine değdirmeden çok yakın mesafede yerleştirmek kapasitörün mekanik kararlılığını ve gücünü de artırır.

2. Dielektrik kullanımı sayesinde kapasitörün plakaları arasında dayanabileceği maksimum potansiyel fark artar. Yeterince şiddetli bir elektrik alan içinde kalan her yalıtkan kısmen iyonlaşır ve yük iletimine olanak verir. Bu olaya dielektriğin yıkılması denir. Birçok dielektrik, havanın dayanabileceğinden daha şiddetli elektrik alanlara dayanabilir. Bu nedenle dielektrik kullanımı sayesinde sığacın daha yüksek potansiyel farklarda kullanılması, daha fazla yük ve enerji depolaması mümkün olur.

3. Belli boyutlarda, içinde dielektrik olan bir kapasitörün kapasitansı, aynı boyutlarda ve plakaları arasında vakum bulunan bir kapasitörden daha fazladır. Bu etkiyi hassas bir elektrometre ile görebiliriz; iki iletken arasındaki potansiyel farkını birinden diğerine hissedilir bir akım geçirmeden ölçen cihazlara elektrometre denir. Şekil 2.6a'da yüklü

bir kapasitörün plakaları arasına bağlı bir elektrometre görülüyor. Kapasitörün plakaları arasında V_0 potansiyel farkı vardır ve plakalarındaki yükün büyüklüğü de Q 'dur. Plakalar arasına cam, plastik ya da parafin gibi bir dielektrik katman yüksüz olarak sokulduğunda, plakalar arasındaki potansiyel farkı azalarak V olmaktadır (Şekil 2.6b). Dielektrik aradan çıkarıldığında potansiyel fark da ilk değeri V_0'a dönmektedir. Bu olay bize araya dielektrik sokulması ile plakalardaki yük değerinin değişmediğini gösterir [1, 28].



Şekil 2.6 : Paralel plakalı bir kapasitörün plakaları arasına konan dielektriğin etkileri

İlk kapasitör C_0, $C_0 = Q/V_0$ olarak verilmiştir ve plakalar arasına dielektrik girdikten sonraki kapasitans C=Q/V'dır. Her iki durumda Q aynıdır ve V, V_0'dan azdır; bu durumda dielektrik olduğunda kapasitans C'nin sığa C_0'dan büyük olduğu sonucuna varırız. Plakalar arasındaki hacim tamamen dielektrik ile dolu ise, C/C_0 ya da eşdeğer olarak V_0/V oranına malzemenin dielektrik katsayısı (dielektrik sabiti veya rölatif permitivite) denir ve κ ile gösterilir.

$$\kappa = \frac{C}{C_0} \tag{2.3}$$

Yük sabit ise $Q = C_0V_0 = CV$ ve $C/C_0 = Vo/V$ dir. Bu durumda Denklem (2.3),

$$V = \frac{V_0}{\kappa} \tag{2.4}$$

olarak yazılabilir. Dielektriğin varlığı belli bir Q yükü için oluşan potansiyel farkını, κ oranında azaltır.

Dielektrik sabiti κ sadece bir sayıdır, boyutu yoktur. C her zaman C_0'dan büyük olduğundan κ her zaman birden büyüktür. Bazı örnek malzemelerin κ sabitleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Boşlukta tanım gereği $\kappa = 1$'dir. Normal basınç ve sıcaklıklarda havanın κ'sı yaklaşık 1.0006'dır; bu değer bire çok yakın olduğundan birçok durumda içinde hava olan bir kapasitör vakum varmış gibi ele alınabilir. Hiçbir dielektrik mükemmel yalıtkan değildir. Sığacın plakaları arasında her zaman bir kaçak akım oluşur [1].

Tablo 2.1 : Bazı malzemelerin 20 °C'de κ-dielektrik sabitleri

Malzeme	κ	Malzeme	κ
Boşluk	1	Polivinil klorür	3.18
Hava (1 atm)	1.00059	Pleksiglas	3.40
Hava (100 atm)	1.0548	Cam	5-10
Teflon	2.1	Neopren	6.70
Polietilen	2.25	Germanyum	16
Benzen	2.28	Gliserin	42.5
Mika	3-6	Su	80.4
Mylar	3.1	Strontiyum titanat	310

Dielektrik Maddenin Mikroskobik Boyutta İncelenmesi ve Sabit Elektrik Alanda Dipollerin Davranışı

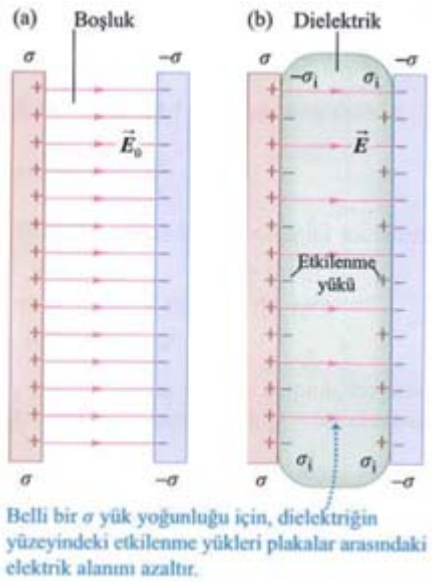
Polarizasyon ve Etkilenme Yükleri

Bir kapasitörün yükü sabit iken plakaları arasına bir dielektrik malzeme sokulduğunda plakalar arasındaki potansiyel farkın κ oranında azalması bize elektrik alanının da aynı oranda azalması gerektiğini gösterir. Alanın boşluktaki değeri E_0 ve dielektrik ortamdaki E değeri arasında (sabit Q için),

$$\vec{E} = \frac{\vec{E_0}}{\kappa} \tag{2.5}$$

ilişkisi vardır. Dielektriğin varlığı elektrik alanın büyüklüğünü azalttığına göre yüzeysel yük yoğunluğunu da azaltmış olmalıdır. İletken levhalardaki yüzey yükü değişmez ancak dielektriğin yüzeylerinde ters işaretli etkilenme yükleri oluşur (Şekil 2.7). Dielektrik başlangıçta elektriksel olarak nötrdür ve nötr olarak kalacaktır; etkilenme yüzey yükleri, dielektrik malzeme içindeki pozitif ve negatif yüklerin yeniden dağılmasıyla ortaya çıkar. Bu olaya kutuplanma (polarizasyon) denir. Etkilenme yüzey yüklerinin dielektrik içindeki elektrik alan büyüklüğü E ile doğru orantılı olduğunu varsayacağız. Bu durumda κ her bir malzeme için bir sabittir [1, 29].

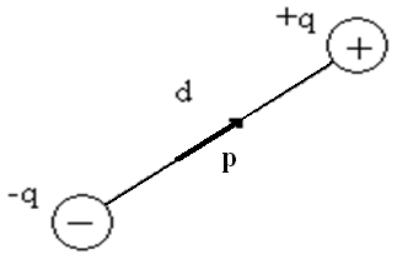
Etkilenme yüzey yükü ile plakalar üzerindeki yük arasında bir ilişki türetebiliriz. Bu ilişkiyi daha iyi anlamak için önce etkilenme yükünün moleküler modelini inceleyelim.



Şekil 2.7 : Plakalar arasında (a) boşluk, (b) dielektrik olduğu durumlarda elektrik alan çizgileri

Etkilenme Yükünün Moleküler Modeli

Polarizasyon kavramının temelinde elektrik dipol olarak adlandırılan yapıların davranışları ya da elektrik alana verdikleri tepki vardır. Aralarında dışarıdaki herhangi bir noktaya oranla çok küçük bir d mesafesi bulunan eşit ve zıt büyüklükteki (+q) ve (–q) yüklerinin meydana getirdiği yapı elektrik dipol olarak adlandırılır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Elektrik dipolü

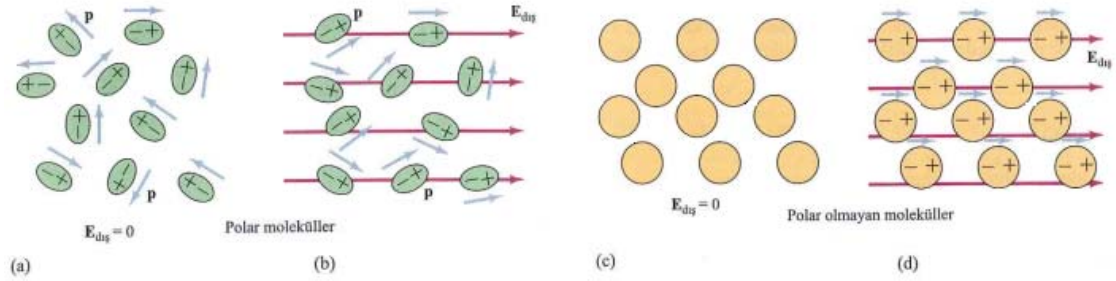
Elektrik dipoller, dipol momentleriyle temsil edilirler. q yüküne sahip yüklerden meydana gelen elektrik dipolün dipol momenti ($\vec{p}$), $\vec{d}$, boyu d, doğrultusu yükleri birleştiren doğru ve yönü de (–) yükten (+) yüke doğru olan vektör olmak üzere,

$$\vec{p} = q.\vec{d} \tag{2.6}$$

şeklinde gösterilir [29, 30].

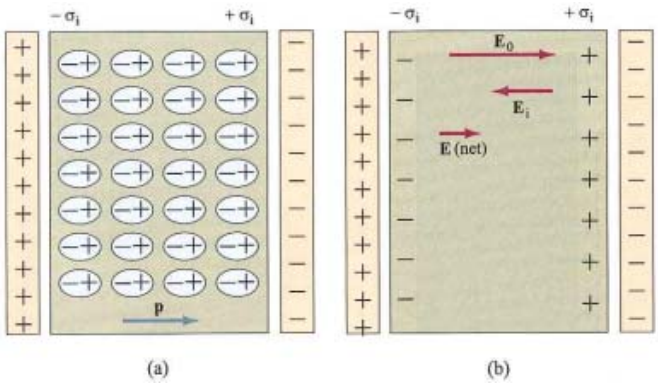
H_20 gibi kalıcı elektrik dipol momente sahip olan moleküllere polar moleküller denir. Madde içindeki polar moleküllerin dipol momentleri, dış elektrik alan olmadığında, belirli bir yönü göstermezler, Şekil (2.9a). Ancak madde dış elektrik alan içindeyken, Şekil (2.9b)'de gösterildiği gibi, dipoller tork etkisi altında alan ile aynı yöne gelirler. Termal çalkantı bu yönelimi küçük miktarlarda bozsa bile ortama diziliş alan yönünde olur. Daha şiddetli elektrik alanlarla düşük sıcaklıklarda dış elektrik alan yönünden dipol yönlerinin sapması ihmal edilebilir boyutlara düşer. Dipollerin elektrik alan yönüne göre hizalanma miktarları, alan şiddeti ile lineer olarak artar.

Polar olmayan moleküllerde kalıcı dipol momenti bulunmaz. Dış elektrik alan olmadığı zaman yük dağılımları simetriktir, yani belli bir yönde değildir, Şekil (2.9c). Bu moleküllerde dış elektrik alan içindeyken, alan ile aynı doğrultuda bulunan bir dipol momenti indüklenir, Şekil (2.9d). Alan şiddeti arttıkça dipol momentinin büyüklüğü de artar ve dipol momentinin alana göre lineer olarak arttığı dış alan değerleri belli bir aralıkta değişir.



Şekil 2.9 : Dış elektrik alan içinde bulunan ve bulunmayan, polar ve polar olamayan moleküllerin, moleküllerin p dipol momentleri ve yük dağılımları

Polar veya polar olmayan moleküllerden oluşan kalın bir yalıtkan tabaka, yüklü kondansatöre yerleştirildiğinde, Şekil (2.10a)'da gösterildiği gibi bir etki meydana gelir. Yalıtkan içinde, uzak mesafelere gidebilen serbest yükler bulunmaz. Ancak, kalıcı veya indüklenmiş dipol momentleri elektrik alan ile aynı yönde hizalanırlar. Dielektrik maddenin içi elektriksel olarak nötr kalır, fakat indüklenen yük kalın tabakanın dış yüzeylerinde toplanır, yük dağılımı kutuplanır. İndüklenen yüzey yük yoğunluğu σ_i ile gösterilir. Dielektriğin iki yüzeyinde oluşan yük yoğunlukları eşit fakat zıt işaretlidir. İndüklenen yüzey yük yoğunluğu, polar moleküllerin kalıcı dipol momentlerinin yönelme derecesi ile ya da polar olmayan moleküllerin indüklenmiş dipol momentlerinin büyüklüğü ile orantılıdır.



Şekil 2.10 : (a) Bir dielektrik, kondansatöre yerleştirildiğinde indüklenen yükler yüzeyde toplanır, (b) İndüklenen bu yükler, kondansatör plakalarındaki serbest yüklerin oluşturduğu elektrik alan, E_0'a zıt yönde indüklenmiş bir E_i elektrik alan meydana getirirler

Şimdi, dielektrik maddede ortaya çıkan elektrik alanlar incelenecektir. Bu alanlar üç tanedir. Dielektrik madde bulunsun ya da bulunmasın bir $\vec{E}_0$ dış elektrik alan mevcuttur.

Dış elektrik alanın indüklediği yüzey yükleri bir $\vec{E}_i$ indüklenmiş elektrik alan meydana getirir. İndüklenen yüklerin oluşumu nedeniyle $\vec{E}_i$ ile $\vec{E}_0$ zıt yönlerdedir. Son olarak, dielektrik içinde bu alanların oluşturduğu net bir $\vec{E}$ elektrik alanı bulunur ve bu alan,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_i \tag{2.7}$$

$\vec{E}$'nin yönü Şekil (2.10b)'de gösterilmiştir. Eş. (2.5)'den, yalnızca $\vec{E}_i$'in (ki bu alanın σ_i ile orantılı olduğu bilinmektedir) $\vec{E}_0$ ile orantılı olması halinde bileşke alan $\vec{E}$'nin $\vec{E}_0$ ile orantılı olduğu görülür. Bu oran κ sabiti ile ifade edilir. Buradaki κ sabiti dielektrik sabitidir. Bağıntıyı yük yoğunluğu cinsinden ifade edelim. Asıl elektrik alan $\vec{E}_0$, kondansatör plakalarındaki σ yüzeysel yük yoğunluğu tarafından meydana getirilmiş olsun, σ'yı serbest yük yoğunluğu olarak tanımlayalım. $\vec{E}_0$'ın şiddeti $E_0 = {}^{\sigma}/_{\varepsilon_0}$ ile verilir. $\vec{E}_i$'in büyüklüğü ise $E_i = {}^{\sigma_i}/_{\varepsilon_0}$ ile ifade edilir ve $\vec{E}_0$'ın yönü sağa doğru olduğunda $\vec{E}_i$'nin yönü sola doğrudur. Eş. (2.5)'den $E = {}^{\sigma}/_{\kappa\varepsilon_0}$ bulunur ve böylece Eş. (2.7),

$$\frac{\sigma}{\kappa\varepsilon_0} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} - \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0} \tag{2.8}$$

sadeleştirmelerden sonra etkilenme yüzey yük yoğunluğu,

$$\sigma_i = \sigma\left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) \tag{2.9}$$

elde edilir. Bu ifadeden görüldüğü gibi κ çok büyük olduğunda σ_i neredeyse σ kadar büyüktür. Bu durumda σ_i, σ'yi neredeyse tamamen götürür, alan ve potansiyel farkı kapasitör boşlukta olduğundan çok daha küçük değerler alır. Bütün dielektriklerde $\kappa > 1$ olduğundan, indüklenen yük her zaman serbest yükten daha azdır. Mikroskobik modelde de bu açıkça görülür; $E_i > E_0$ olduğunda madde içindeki alanın yönü ters döner.

$\kappa\varepsilon_0$ çarpımına dielektriğin permitivitesi denir ve ε ile gösterilir.

$$\varepsilon = \kappa\varepsilon_0 \tag{2.10}$$

Dielektriğin içindeki elektrik alan, ε cinsinden ifade edildiğinde,

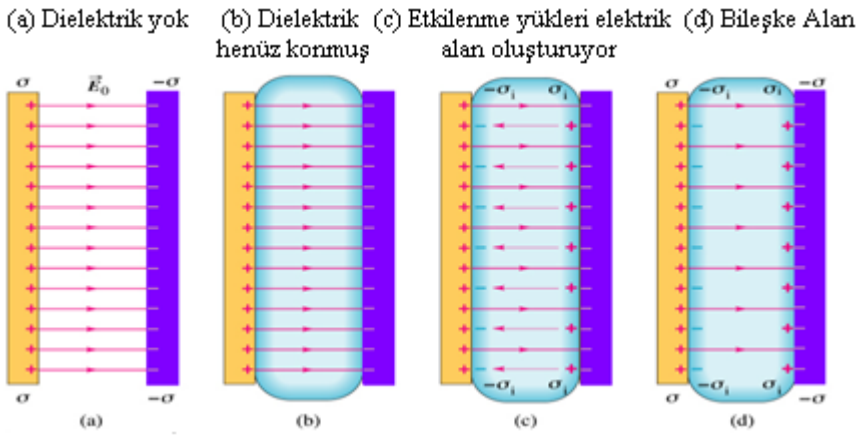
$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \tag{2.11}$$

ve dielektrik içeren sığacın sığası,

$$C = \kappa C_0 = \kappa \varepsilon_0 \frac{A}{d} = \varepsilon \frac{A}{d} \qquad (2.12)$$

Boşlukta $\kappa = 1$ olduğundan, boşluktaki paralel plakalı kapasitör için $\varepsilon = \varepsilon_0$'dir. Denklem (2.12)'den görüldüğü gibi çok büyük bir kapasitans elde etmek için, geniş A yüzey alanlı plakalar ve plakalar arasında kısa d mesafesinin yüksek κ sayılı bir dielektrikle doldurulması gerekir.

Şekil 2.11'te (a) İki yüklü plaka arasındaki elektrik alan E_0, (b) Dielektrik sabiti κ olan bir dielektrik yerleştirildikten hemen sonra, (c) Etkilenme yüzey yükleri ve kendi elektrik alanları, (d) Büyüklüğü E_0/κ olan bileşke elektrik alan gösterilmiştir.

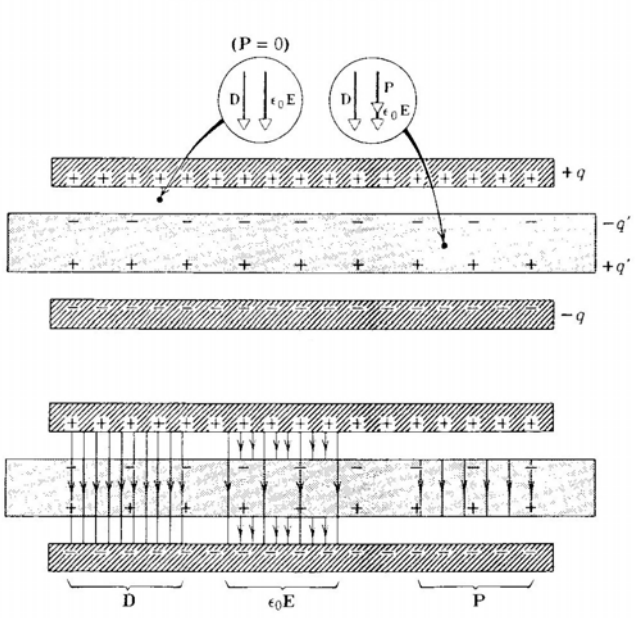


Şekil 2.11 : İki yüklü plaka arasında bir dielektrik yerleştirilmeden önce ve sonra elektrik alan

Bir elektrik alan içinde yer alan bir dielektrik maddenin polarize olacağını biliyoruz. Polarize olan ortamdaki dipoller kendi elektrik alanlarını oluştururlar. Birim hacimdeki toplam dipol momenti maddenin polarizasyon vektörü olarak tanımlanır. Oluşan elektrik alan polarizasyon vektörü ile temsil edilir. Bunun sonucunda plakalar arasındaki toplam elektrik alan,

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \qquad (2.13)$$

şeklinde tanımlanan $\vec{D}$ elektrik deplasman vektörü ile gösterilir. (2.8) formülündeki birinci terim deplasman alanına, ikinci terim plakalar arasına uygulanan alana ve son terim de polarizasyon nedeniyle oluşan alana karşılık gelir.



Şekil 2.12 : Üç elektrik vektör

$\vec{D}$ yalnızca serbest yüklerle bağlantılı,

$\vec{P}$ yalnızca polarlanmış yüklerle bağlantılı,

$\vec{E}$ ise tüm yüklerle bağlantılı, serbest ve polarlanmış yükler [29].

2.1.2. Değişken Elektrik Alanda Kondansatör

İki elektrot arasında hava ortamı bulunan kondansatörün plakaları arasına w açısal frekanslı bir sinyal verilirse, kondansatörünün plakaları arasında,

$$V = V_0 e^{i\omega t} \tag{2.14}$$

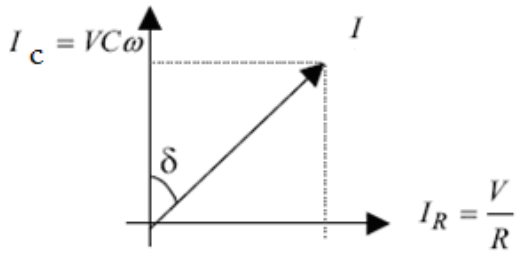
şeklinde değişken bir voltaj uygulandığında, kondansatör

$$Q = C_0 V = C_0 V_0 e^{i\omega t} \tag{2.15}$$

yükü ile yüklenir. Bu yüklenmeye neden olan yükleme akımı (charging current)

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_0 V = I_0 e^{i\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)} \quad (2.16)$$

şeklindedir. Yükleme akımı ile uygulanan voltaj arasında 90° faz farkı vardır. Yani akım kondansatörün uçları arasındaki voltajdan 90° ilerdedir. Eğer plakalar arasında bir dielektrik madde varsa, akım ile uygulanan voltaj arasında faz farkı 90°'den farklı olacaktır. Yani faz farkı 90 değil 90-δ kadar olur Bu durum Şekil 2.13'deki fazör diyagramıyla gösterilebilir.



Şekil 2.13 : Değişken elektrik alanda kondansatörün plakaları arasındaki dielektrik maddede ortaya çıkan yükleyici ve kayıp akımlarının fazör diyagramıyla gösterimi

Yükleme akımı ile eş zamanlı olarak dielektrik maddede bir kayıp akımından söz edilebilir. Kayıp akımı uygulanan voltajla aynı fazdadır ve G=1/R (G:kondüktans) iletkenlik olmak üzere,

$$I_R = G.V \quad (2.17)$$

ile gösterilir.

Kondansatördeki toplam akım,

$$I = I_C + I_R = (i\omega C + G)V \quad (2.18)$$

şeklindedir. Dielektrikteki enerji kaybından dolayı, yükleme akımı ile toplam akım arasında faz farkı meydana gelir. Kayıp faktörü yükleme akımı ile toplam akım arasındaki faz açısının tanjantı alınarak hesaplanır:

$$\tan\delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{1}{\omega RC} \quad (2.19)$$

Toplam akım bu ifadeden faydalanılarak,

$$I = (i\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'')\frac{C_0}{\varepsilon_0}V = i\omega C_0\frac{\varepsilon' - i\varepsilon''}{\varepsilon_0}V \tag{2.20}$$

şeklinde ifade edilebilir.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \tag{2.21}$$

kısaltması kullanılır. Bu durumda κ^*

$$\kappa^* \equiv \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} \tag{2.22}$$

şeklinde tanımlanır ve $\kappa^* = \kappa' - i\kappa''$ şeklinde yazılır. Öte yandan (2.19) ve Şekil 2.13 göz önüne alınırsa,

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\kappa''}{\kappa'} \tag{2.23}$$

bulunur. Buradan, kayıp faktörünün dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımlarının oranı olduğu görülür.

Dielektrikte gözlenen akımlar, mikroskobik boyutta, akım yoğunluğu ile ifade edilebilir. Buradan değişken alan etkisi altında dielektrikte gözlenen kompleks akım yoğunluğu

$$\vec{J} = (i\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'')\vec{E} = \varepsilon^*\frac{d\vec{E}}{dt} \tag{2.24}$$

şeklindedir.

Dielektrikte meydana gelen değişken alan iletkenliği dielektrikte gözlenen kayıpla ilişkili olduğundan, (2.24) eşitliğindeki $(\omega\varepsilon'')\vec{E}$ terimi dielektriğin direncini, dolayısıyla dielektrik ortamın iletkenliğini temsil eder.

$$\left|\vec{E}\right| = \frac{V}{d} \quad \text{ve} \quad \mathrm{Re}(J) = \frac{I}{A} \tag{2.25}$$

olmak üzere, iletkenliğe ait akım yoğunluğu

$$\frac{I}{A} = \omega\varepsilon''\frac{V}{d} \tag{2.26}$$

şeklinde gösterilebilir. Öte yandan I=V.G olması nedeniyle

$$G = \omega\varepsilon'' \frac{A}{d} \tag{2.27}$$

elde edilir.

$G = \sigma \frac{A}{d}$ eşitliği gereğince de dielektrik ortamın değişken alan iletkenliği

$$\sigma_{AC} = \omega\varepsilon'' \tag{2.28}$$

şeklindedir [31, 29].

Değişken Elektrik Alanda Dipollerin Davranışı

Bir z ekseni doğrultusunda denge konumu etrafında z_0 genliğine sahip olarak harmonik hareket yapan m kütleli bir cismin hareket denkleminin

$$m\frac{d^2\vec{z}}{dt^2} + \vec{F}_S + k\vec{z} = 0 \tag{2.29}$$

olduğunu biliyoruz. Burada $\vec{F}_S$, dipollerin uygulanan elektrik alana uyum sağlamak için yaptıkları hareketleri sırasında birbirlerine etkileşmelerinden kaynaklanan "sürtünme terimi" olarak isimlendirilebilen kuvvettir.

$$\frac{F_S}{m} = 2\gamma \tag{2.30}$$

olmak üzere 2γ sürtünme faktörüdür. Sürtünme faktörü hareket denkleminde yerine konursa elektrik dipolün hareket denklemi,

$$\frac{d^2\vec{z}}{dt^2} + 2\gamma\frac{d\vec{z}}{dt} + \omega_0^2\vec{z} = 0 \tag{2.31}$$

olarak elde edilir. ω_0 sistemin karakteristik frekansı olup $\omega_0 = \sqrt{k/m}$'dir. Burada

$$\omega_o' = \sqrt{\omega_o^2 - \gamma^2} \tag{2.32}$$

olmak üzere denklemin çözümü,

$$\vec{z} = \vec{z}_0 e^{-\gamma t} \cos\omega_o' t \tag{2.33}$$

olarak elde edilir. ω_o', sönümlü salınım hareketinde rezonans frekansının azalmasını temsil eder. Salınım yapan dipolün enerjisi zamanla üstel bir değişim gösterir:

$$\omega = \omega_0 e^{-2\gamma t} = \omega_0 e^{-t/\tau} \tag{2.34}$$

τ dipolün rölaksasyon zamanıdır. Relaksasyon ile sürtünme faktörü arasında,

$$\tau \equiv \frac{1}{2\gamma} \tag{2.35}$$

bağıntısı vardır. Dipol yerel $\overrightarrow{E'}$ alanına maruz bırakıldığında hareket denklemi,

$$\frac{d^2\vec{z}}{dt^2} + 2\gamma\frac{d\vec{z}}{dt} + \omega_0^2\vec{z} = \frac{e}{m}\overrightarrow{E'} \tag{2.36}$$

şeklini alır.

Polarizasyon, dipollerin elektrik alan etkisine verdikleri tepkiden meydana gelir ve tanım itibariyle birim hacimdeki toplam dipol momenti değerine karşılık gelir. N birim hacimdeki dipol sayısı, $\tilde{\vec{p}}$ ise elemanter parçacığın ortalama dipol momenti olmak üzere,

$$\vec{P} = N\,\tilde{\vec{p}} \tag{2.37}$$

dır. $\vec{p} = e\vec{z}$ olduğundan,

$$\vec{P} = \sum \vec{p} = Ne\vec{z} \tag{2.38}$$

elde edilir. Bu dielektrik madde içinde oluşan polarizasyonun bir ifadesidir [29].

2.2. POLARİZASYON MEKANİZMALARI

Dielektrik malzemeler, elektrik alana polarize olarak cevap verir. Polarizasyon vektörü kondansatörün plakalarının yüzeylerindeki nötrleşmiş yüklerle ilgilidir. Elemanter partikülün ortalama dipol momenti,

$$\vec{p} = \alpha\overrightarrow{E'} \tag{2.39}$$

şeklinde ilişkilendirilebilir. Burada α polarizlenebilme katsayısı ve $\overrightarrow{E'}$ yerel elektrik alan olarak adlandırılır. Polarizasyonun uygulanan elektrik alan ve dielektrik sabiti ile ilişkisi,

$$\vec{P} = (\kappa - 1)\varepsilon_0 \vec{E} = N\alpha\overrightarrow{E'} \tag{2.40}$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu ifade dielektrik maddenin makroskopik boyuttaki parametresi olan κ dielektrik sabitini, moleküler parametreler olan N, α ve $\overrightarrow{E'}$ arasında ilişkilendirir. Moleküler parametreler kullanılarak, polarizasyonun frekansa, sıcaklığa ve uygulanan alana bağlılığı daha iyi anlaşılabilir [29, 30].

2.2.1. Dielektrik Rölaksasyon

Moleküllerin içyapılarına ve dielektriğin moleküllerinin yapısına veya moleküler düzenine bağlı olarak yönelme polarizasyonu ile ilişkilidir. Rölaksasyon zamanı, dielektrikte bulunan moleküllerin hareketinin ölçüsüdür. Rölaksasyon zamanı, elektrik alanın bir periyot içinde değişim yapması sonucunda, o periyot içinde dipolün yönelme yapması için geçen süre olarak da tanımlanabilir. Rölaksasyon frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşılık gelir. Elektrik alanın frekansı, rölaksasyon frekansından küçük olduğu zaman kutuplanma kolaylıkla oluşur ve elektrik alanı izler. Bu durumda dielektrik kayıplar, ihmal edilecek kadar azdır. Frekans artarak rölaksasyon bölgesine ulaşınca, kutuplanma alana uymakta zorlanır ve faz farkı artar. Bu durumda kayıplar da maksimum olur. Frekans artmaya devam ederse, kutuplanma oluşmaz ve dielektrik sabiti hızla azalır. Kutuplanma oluşmadığında ise, dielektrik kayıp olmayacaktır [29, 31].

2.2.2. İndüklenme ile Polarizasyon

Elektronik ve Atomik Polarizasyon

Nötr atomda pozitif yükler çekirdekte, negatif yüklü elektronlar ise, çekirdeğin çevresine dağılmış durumdadır. Yani madde elektriksel olarak düşünüldüğünde, negatif elektron bulutu ile çevrelenmiş pozitif bir atomik çekirdekten meydana gelir. Dış elektrik alandan farklı şekilde etkilenirler. Bir dış elektrik alan bu maddeye etkidiğinde elektron bulutunun kütle merkezi çekirdeğe oranla az miktarda yer değiştirmeye uğrar.

Böylece dipol momentleri meydana gelmiş olur. Bu durum maddenin elektronik polarizasyonu olarak adlandırılır. Bu tip polarizasyon, elektromagnetik spektrumda, görünebilir dalga ya da ultra-violet frekanstadır. Elektronik polarizasyonda çok kısa bir dielektrik kaybı vardır. Dielektrik kaybındaki bu miktar toplam ısınmaya çok az katkı sağlar.

Farklı cinsten atomlardan meydana gelen bir molekülde atomlar elektronları simetrik bir şekilde paylaşmazlar. Elektronlar kuvvetli bağlara sahip atom etrafında yoğunlaşırlar. Bu tür moleküllerde atomlar arasında zıt yüklenme söz konusudur. Bir dış elektrik alan etkisi altında atomların denge konumları aralarındaki bağların esnemesi şeklinde değişir. Bu durum da etki ile meydana gelen dipol momentlere neden olur. Meydana gelen polarizasyon atomik polarizasyon olarak adlandırılır ve spektrumda infrared bölgesindedir. Elektronik polarizasyona benzer. Atomik polarizasyonun dielektrik kaybı az dolayısıyla toplam ısınmaya katılımı da azdır.

Elektrik alan uygulandığında molekülün polarize hale gelmesi ile meydana gelen dipol momenti $\overrightarrow{p_i}$'nin molekül üzerine yerel olarak etki eden $\overrightarrow{E'}$ alanıyla oluşacağını düşünecek olursak, meydana gelen polarizasyon,

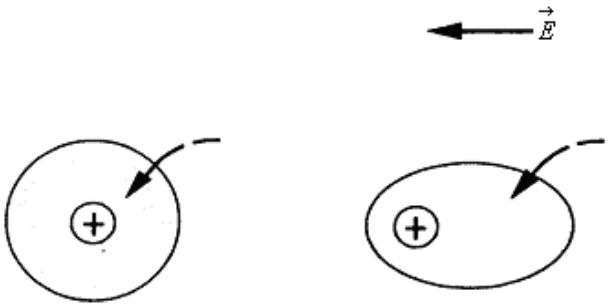
$$\overrightarrow{p_i}\alpha_m = \overrightarrow{E'} \tag{2.41}$$

ifadesi ile gösterilebilir. Burada α_m molekülün polarizlenebilme katsayısıdır. İki ara terimin birleşiminden meydana gelir:

$$\alpha_m = \alpha_e + \alpha_a \tag{2.42}$$

α_e elektron bulutunun elektrik alan etkisi altında bozulma, yer değiştirme kabiliyetini; diğer deyişle polarizlenebilirliğini temsil eder. α_a çekirdeğin polarizlenebilirliğidir. Atomik polarizlenebilme katsayısı olarak da daha önce belirtilmişti. Elektrik alanın etkisi altında çekirdeğin hareket etme kabiliyetini temsil eder. Bütün atomlar bu tip polarizasyona kısa zaman aralıklarında uğrarlar. Rölaksasyon zamanı, yapının uygulanan elektrik alandaki değişimlere cevap verebilme süresidir. Kısa rölaksasyon zamanları da yüksek frekanslarda gözlenen bir durumdur. Çekirdek polarizasyonu

elektrik alanın frekansının $\approx 10^{12}$ Hz, elektron polarizasyonu da elektrik alanın frekansının $\approx 10^{15}$ Hz olduğu durumlarda gözlenebilir [29, 31, 32, 33, 34].



Şekil 2.14 : Elektronik polarizasyonun oluşumu

İyonik Polarizasyon

Elektronik polarizasyonun bir benzeri olarak kristal bir örgüyü oluşturan iyonların hareket etmeleri sonucunda dipollerin oluşması da iyonik polarizasyon olarak adlandırılır. İyonik kristallerde gözlenir. İyonik polarizasyon katsayısı α_i ile temsil edilir. Zıt yüklerin zıt yönlü hareketlerinden meydana gelir. Elektronik polarizasyondakine oranla daha uzun bir zaman aralığı gerektirir. Dolayısıyla daha düşük frekanslarda gözlenir. İyonik rölaksasyon, iyonik iletkenlik ara yüzey ve uzay yük rölaksasyonundun oluşur, iyonik iletkenlik düşük frekanslardan etkilenir. Ara yüzey rölaksasyonu heterojen sistemlerde ara yüzey yük taşıyıcıları tuzaklandığı zaman meydana gelir [31, 32, 35].

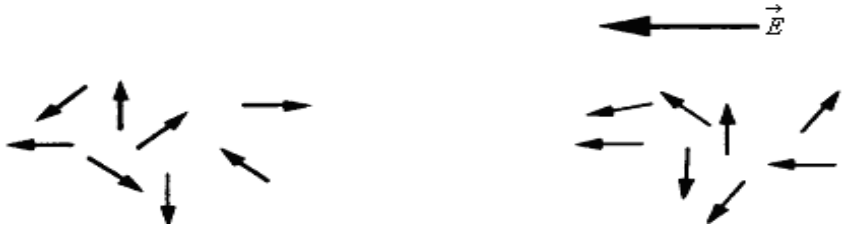


Şekil 2.15 : İyonik polarizasyonun oluşumu

2.2.3. Dipolar Polarizasyon

Moleküllerin asimetrik dağılıma sahip farklı cins atomları, elektrik alan varlığı söz konusu olmadığında dahi, varlık gösteren kalıcı dipol momentlerinin oluşumuna neden

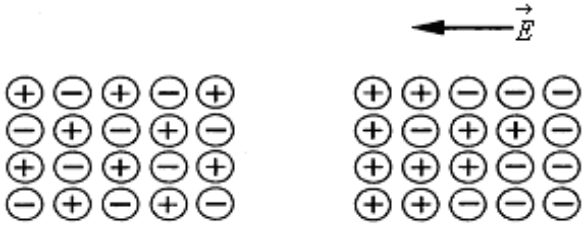
olur. Bir dış elektrik alan uygulandığında bu dipol momentlerinin üzerine tork uygulanır ve uygulanan elektrik alanın gerektirdiği yönde yönelmeleri gerçekleşir. Bu şekilde meydana gelen polarizasyon dipolar polarizasyon olarak adlandırılır. Dipolar polarizasyon, tipik olarak, 1kHz ile 1MHz arası frekans değerlerinde gözlenir. Dipol rölaksasyonu sıcaklık ve çevredeki kimyasallara bağlı olarak değişir [31, 32].



Şekil 2.16 : Dipolar polarizasyonun oluşumu

2.2.4. Yüzeyler Arası Polarizasyon

Elektronik, atomik ve dipolar polarizasyon mekanizmaları, bağlı yük taşıyıcılarının yer değiştirmesi ya da dönmesinden kaynaklanırken, yüzeyler arası polarizasyon hareket edebilen yük taşıyıcılardan kaynaklanır. Diğer polarizasyon mekanizmalarında moleküller, uygulanan alandan kaynaklanan ve çevre etmenlerin polarize olması sonucu değişime uğrayan, bir yerel alanın etkisi altındadır. Yüzeyler arası polarizasyonda ise dielektrik maddeyi oluşturan örgü ve tabaka yüzeyleri arasındaki boşluklara yüzey yüklerinin birikmesi sonucunda meydana gelen dielektrik bozukluklar başrolü oynar. Yüzeyler arası polarizasyon, iyonların düzensiz dizilimi sonucu örgü duvarları arasında boşluklar oluşan heterojen dielektriklerde, uygulanan elektrik alanın artık yükler üzerinde gösterdikleri etki sonucunda ortaya çıkar. α_s ile temsil edilir. Dielektrikler iyi iletkenler olmadıklarından yük taşıyıcıları yavaş hareket ederler. Dolayısıyla polarizasyonun meydana gelmesi de yavaş bir süreçtir. Bundan dolayı yüzeyler arası polarizasyon 10^{-2} Hz civarındaki frekanslarda gözlenir.



Şekil 2.17 : Yüzeyler arası polarizasyonun oluşumu

Bir dielektrik maddede, yukarıda sözü edilen polarizasyon mekanizması çeşitlerinin hepsinin görünmesi mümkündür. Bu durumda dielektriğe ait toplam polarizlenebilme katsayısı

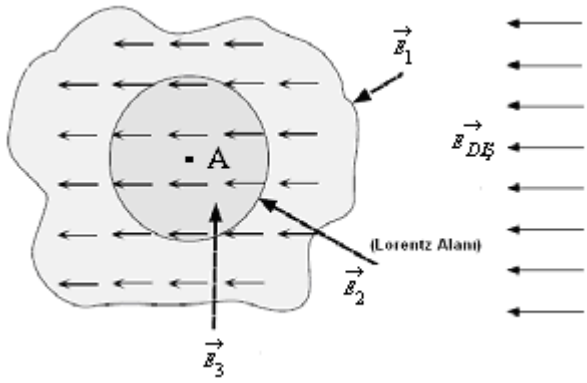
$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \qquad (2.43)$$

dır [29, 31, 32].

Clausius-Mosotti denklemi

Dış elektrik alanın etkisinde dipollerin oluşumunun bir modelini polar olmayan moleküllerden oluşan bir dielektrik madde için inceleyelim.

Yoğun fazdaki katılarda ve sıvılarda, bir A referans molekülüne etkiyen dış elektrik alan, çevrede bulunan diğer moleküllerin polarizasyona uğraması dolayısıyla bozulur. Bu etkiyi hesaba katmak için Şekil 2.18'deki model göz önüne alınabilir.



Şekil 2.18 : Dielektrikte meydana gelen iç alanı sembolize eden bir model

Madde içinde göz önüne alınan A referans molekülünün etrafının sanal bir küreyle çevrelendiğini varsayalım. Kürenin yarıçapı referans molekülünün küre dışında kalan molekülleri teker teker algılayamayacağı şekilde olsun. Küre içindeki moleküller küre dışındaki polarizasyonun değişmediği kabul edilerek bir an için yok varsayılırsa, A molekülü üzerine etkiyen elektrik alanı iki alandan kaynaklanır:

$\vec{E}_1$: Elektrot plakalarının yüzeyindeki serbest yüklerden kaynaklanan elektrik alan,

$\vec{E}_2$: Sanal kürenin sınırlarını belirleyen, dipol zincirlerinin serbest uçlarından kaynaklanan elektrik alan (Lorentz Yerel Alanı)

Aslında sanal küre içerisinde A molekülü civarında başka moleküller de vardır. Bu moleküller A molekülüne oldukça yakın konumda bulunurlar ve bundan dolayı her birinin konumları ve şekilleri de göz önüne alınmalıdır. Bu moleküllerin oluşturduğu bir $\vec{E}_3$ alanı vardır. Bu alan da hesaba katıldığında,

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \tag{2.44}$$

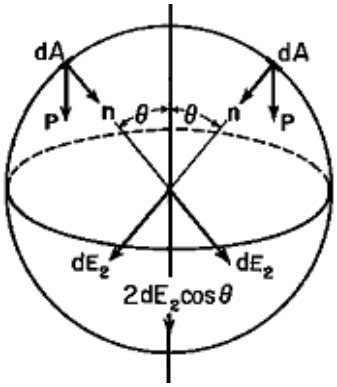
olur. Serbest yüklerden kaynaklanan elektrik alan katkısı uygulanan elektrik alana eşit kabul edildiğinden, $\vec{E}_1 = \vec{E}$'dir. $\vec{E}_2$'yi hesaplamak için sanal kürenin yüzeyindeki yük yoğunluğunun polarizasyon vektörü cinsinden

$$\vec{P}.\,d\vec{A} = \vec{P}.\vec{n}dA = P\cos\theta\,dA \tag{2.45}$$

olarak verildiğini biliyoruz. Buna göre

$$d\vec{E}_2 = \frac{P\cos\theta}{\varepsilon_0 4\pi r^2}\,d\vec{A} \tag{2.46}$$

olur.



Şekil 2.19 : $\vec{E}_2$'nin hesaplanması için kullanılan kürenin geometrisi

$$E_2 = \oint \frac{P\cos^2\theta}{\varepsilon_0 4\pi r^2} dA \tag{2.47}$$

$$dA=2\pi \sin\theta\, r^2 d\theta \tag{2.48}$$

θ üzerinden integre edildiğinde, simetriden dolayı yatay bileşenler birbirlerini yok ederler ve geriye yalnızca düşey bileşen kalır.

$$E_2 = \int_0^{\pi} \frac{P\cos^2\theta}{\varepsilon_0 4\pi r^2} 2\pi \sin\theta r^2 d\theta = \frac{1}{3}\frac{P}{\varepsilon_0} = \frac{E}{3}(\kappa - 1) \tag{2.49}$$

bulunur. Buradan

$$\vec{E}_2 = \frac{1}{3}\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} = \frac{\vec{E}}{3}(\kappa - 1) \tag{2.50}$$

olur.

Sanal küre içerisindeki moleküllerin her birinin hareketlerinden kaynaklanan alanı bilmek için moleküllerin geometrik dağılımı ve polarizlenebilirlikleri hakkında bilgi sahibi olunması gerekir. Bu bilgiler elde edilebilir olsa da, matematiksel bir yaklaşımla moleküllerin katkısını belirlemek zordur. 1850'de Mosotti $\vec{E}_3 = 0$ kabulünü yaptı. Bu kabul neticesinde $\overrightarrow{E'}$ alanı,

$$\overrightarrow{E'} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} = \frac{\vec{E}}{3}(\kappa + 2) \tag{2.51}$$

şeklinde makroskobik parametreler cinsinden ifade edilmiş olur. Dielektrik polarizasyona ait mikroskobik büyüklerle makroskopik büyüklükler arasında ilişki kuran Mosotti ifadesi,

$$\frac{N\alpha_i}{3\varepsilon_0} = \frac{\kappa-1}{\kappa+2} \tag{2.52}$$

elde edilir. Böylece polarizasyonun temelini oluşturan dipole ait polarizlenme katsayısı α_i ile dielektrik sabiti κ arasındaki ilişki kurulmuş olur. Eğer

$$N = \frac{N_A}{V} = N_A \frac{\rho}{M_a} \tag{2.53}$$

olarak alınırsa,

$$\frac{N\alpha_i}{3\varepsilon_0} = \frac{M_a}{\rho}\frac{\kappa-1}{\kappa+2} = P_M \tag{2.54}$$

ile indüklenmiş molar polarizlenme bulunabilir. Burada N_A Avogadro sayısı, α_i ise indüklenmiş polarizlenebilme katsayısıdır. Eğer elektrik alan maruz kalan madde kalıcı $\tilde{\vec{p}}$ dipol momentine sahip molekülerden oluşuyorsa, kalıcı dipollerin polarizasyon katsayısı α_{or} da hesaba katılarak (2.54) eşitliği

$$P_M = \frac{M_a}{\rho}\frac{\kappa-1}{\kappa+2} = \frac{N}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_i + \frac{p_p^2}{3kT}\right) = \frac{N}{3\varepsilon_0}(\alpha_i + \alpha_{or}) \tag{2.55}$$

şeklini alır. α_{or} termal titreşimlerden etkilenen bir büyüklüktür ve

$$\alpha_{or} = \frac{p_p^2}{3kT} \tag{2.56}$$

eşitliği ile bu ilişki görülmektedir. p_p kalıcı dipol momenttir [31, 32, 36, 37].

Debye Denklemleri

Eğer dielektrik üzerine değişken alan uygulanırsa, alanın uygulandığı anda daha önce de bahsedildiği gibi negatif ve pozitif yük merkezleri arasında küçük bir mesafe oluşur. Bu durumda meydana gelen polarizasyonu indüklenme ile polarizasyon olarak adlandırmıştık. Uygulanan alan değişken olduğundan indüklenme durumu anlık olacaktır. Bu tanımlama doğrultusunda anlık polarizasyonu

$$\vec{P}_\infty = \vec{P}_E + \vec{P}_A \tag{2.57}$$

ile gösterilebilir. Başlangıçta anlık olarak (2.57) daki durum gözlenirken, zaman ilerledikçe uygulanan alanın yön değiştirmesinden dolayı dipoller salınım hareketi yaparlar ve birbirlerine sürtünürler. Bu sürtünmeler sonucunda dielektrik kayıplar meydana gelir. Değişken alan etkisi altında dipollerin hareketi sonucu oluşan polarizasyon da değişkendir. Herhangi bir anda ve herhangi bir frekans değerinde kararlı polarizasyon değeri de $\vec{P}_S$ ile gösterilecek olursa, toplam polarizasyon

$$\vec{P}_T = \vec{P}_\infty + \vec{P}_{S(dipol)} \tag{2.58}$$

olur. (2.13) deki genel polarizasyon eşitliği gereğince

$$\vec{P}_\infty = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)\vec{E} \quad \text{ve} \quad \vec{P}_T = (\varepsilon_S - \varepsilon_0)\vec{E} \tag{2.59}$$

şeklindedir. (2.59) eşitlikleri (2.58) de yerine yazılacak olursa

$$\vec{P}_{S(dipol)} = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\vec{E} \tag{2.60}$$

elde edilir.

Zaman ilerledikçe dipoller dönerler ve herhangi bir t anında

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_\infty + \vec{P}_{(dipol)} = (\varepsilon^* - \varepsilon_0)\vec{E}(t) \tag{2.61}$$

ifadesinde olduğu gibi, zamana bağlı bir polarizasyon elde edilir. Burada;

$$\vec{P}_{(dipol)} = (\varepsilon^* - \varepsilon_\infty)\vec{E}(t) \tag{2.62}$$

dipolar polarizasyonun değişiminin dipollerin denge konumundan farklarıyla oranlanabileceği düşünülerek, dipolar polarizasyonun zamanla değişeceği kabul edilmiş olur ve bu durum;

$$\frac{d\vec{P}_{(dipol)}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left(\vec{P}_{S(dipol)} - \vec{P}_{(dipol)}\right) \tag{2.63}$$

şeklinde yazılır. Burada τ dipollerin iki denge durumu arasındaki rölaksasyon zamanıdır. $\vec{P}_S$ (2.60)'daki gibi alınacak olursa, polarizasyonun zamanla değişim denklemi

$$\frac{d\vec{P}_{(dipol)}}{dt} = \frac{1}{\tau}\left((\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\vec{E} - \vec{P}_{(dipol)}\right) \quad (2.64)$$

şeklini alır. Denklem uygulanan elektrik alanının değişken olması halinde

$$\tau\frac{d\vec{P}_{(dipol)}}{dt} + \vec{P}_{(dipol)} = (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.65)$$

şeklinde elde edilir. İntegral alındığında

$$\vec{P}_{(dipol)} = C\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.66)$$

elde edilir. $C\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ terimi diferansiyel denkleme dönüştürülerek;

$$\vec{P}_{(dipol)} = Ke^{\frac{t}{\tau}} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\vec{E}_0}{1+i\omega\tau} e^{i\omega t} \quad (2.67)$$

denklemi elde edilir. Eşitliğin sağındaki birinci terim değişken davranışı temsil eder ve $t \to \infty$ iken sıfıra gider. İkinci terim kalıcı davranışı temsil eder. Değişken alan söz konusu olduğunda uygulanan alan ile polarizasyon vektörü arasında faz farkı olacağından

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.68)$$

permitivite kompleks şekilde gösterilir. Rölaksasyon kavramı da ele alınmak istendiğinde kompleks permitivite

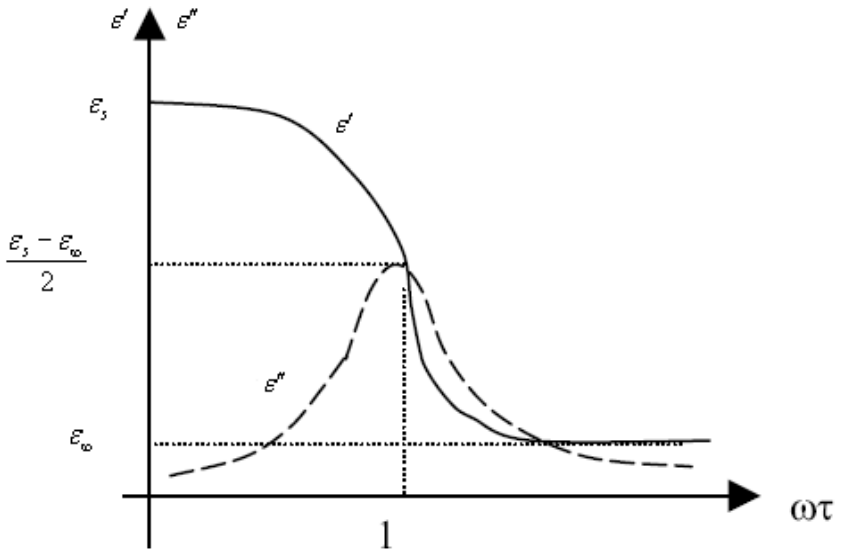
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1+i\omega\tau} = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)(1-i\omega t)}{1+\omega^2\tau^2} \quad (2.69)$$

olarak gösterilir. (2.69) eşitliğinin ayrı ayrı hesaplanması ile Debye Denklemleri olarak bilinen denklemler

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} \quad \text{ve} \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (2.70)$$

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_S + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (2.71)$$

şeklinde elde edilir [29, 31].



Şekil 2.20 : Debye rölaksasyon grafiği

2.3. A.C. YÜK İLETİM MEKANİZMALARI

Empedans spektroskopisi (ES), dielektrik spektroskopisi olarak da adlandırılır. Malzemenin yük iletim mekanizması hakkında daha ayrıntılı bilgi edinmek için kullanılan yöntemlerden birisi de empedans spektroskopisidir. Empedans spektroskopisi olarak bilinen AC ölçümler malzemenin elektriksel karakterizasyonunda en etkili tekniklerden birisidir. Empedans spektroskopisi, geniş bir frekans aralığında empedansı ölçüldükten sonra, iletkenlik, kapasite, empedansın gerçel ve sanal kısımları v.b. gibi parametrelerin ölçülen empedanstan hesaplanması esasına dayanır. Bu yöntemle, yük iletim mekanizması, kimyasal reaksiyon mekanizması, dipol davranışları ve dielektrik sabiti hakkında bilgi edinmek mümkündür. AC iletkenlik mekanizmasını açıklayabilmek için öne sürülmüş Kuantum Mekaniksel Tünelleme (QMT), Küçük Polaron Tünelleme (SPT), Büyük Polaron Tünelleme (LPT) ve İlişkilendirilmiş Engel Hoplama (CBH) ve polarizasyon mekanizmaları gibi birçok model vardır. Malzemelerin elektriksel cevabının frekansın fonksiyonu olarak ölçülmesi esasına dayanan AC metodunda, mümkün olduğu kadar küçük genlikli bir AC sinyal uygulanır ve sonuçta alan ölçülür.

2.4. DEĞİŞKEN ALAN İLETKENLİĞİ

AC iletkenliği, değişken alanda dielektrik ortamda meydana gelen polarizasyona harcanan enerji ile orantılı olup, polarizasyon mekanizmalarına bağlı olarak açıklanabilir. Polarizasyon mekanizmaları yaygın durumlara ve yerel durumlara ait olmak üzere başlıca iki gruba ayrılabilmektedir. Yaygın durumlara ait polarizasyon ancak yüksek frekanslarda ölçülebilen bir iletkenliğe neden olabilir ve meydana gelen AC iletkenliğinin frekansın karesi ile orantılı olduğu gözlenmektedir. ω^2 bağlılığı klasik Drude Teorisine göre,

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(o)}{1+\omega^2\tau^2} \tag{2.72}$$

olarak gösterilebilir. $\sigma(0)$, DC iletkenliğine özdeştir. Yaygın durum polarizasyonuna ait rölaksasyon zamanı çok küçük olup 10^{-15} sn mertebesindedir. Serbest taşıyıcı davranışına ait olan ω^2 bağlılığının küçük frekanslarda AC iletkenliği $\sigma(\omega)$ ya katkısı yoktur. Küçük frekans iletkenliğinin yerel durumlardaki davranışlara ait olup frekansa $\sigma(\omega) \propto \omega$ şeklinde doğru orantılı bir şekilde bağlı olduğu bilinmektedir. N, denel sonuçlara göre, < 1 olarak elde edilmektedir. Dielektrik ortamda birden çok farklı denge konumuna sahip dipoller bulunduğu göz önüne alınır ve dipollerin farklı denge konumları arasında ΔE kadar bir enerji farkı ile bulunabildiği kabul edilirse, dipoler yönelime ait τ rölaksasyon zamanının dağılımı oldukça geniş bir zaman aralığında olur.

$\sigma(\omega) \propto \omega^n$ bağlılığı teorik olarak ilk defa 1961 de Polak ve Geballe tarafından tayin edilmiştir. Austin ve Mott AC iletkenliği için

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3}[D(E_F)]^2 kTe^2\alpha^{-5}\omega\left[\ln\left(\frac{f_{ph}}{\omega}\right)\right]^4 \tag{2.73}$$

ifadesini elde etmişlerdir. İfadelerdeki $\left[\ln\left(\frac{f_{ph}}{\omega}\right)\right]^4$ terimine göre $\sigma(\omega)$'nın frekansa ω^n şeklinde bağlı olduğu görülmektedir. f_{ph} fonon frekansı, $D(E_F)$ birim hacimdeki Fermi enerji seviyesindeki durum yoğunluğudur [29].

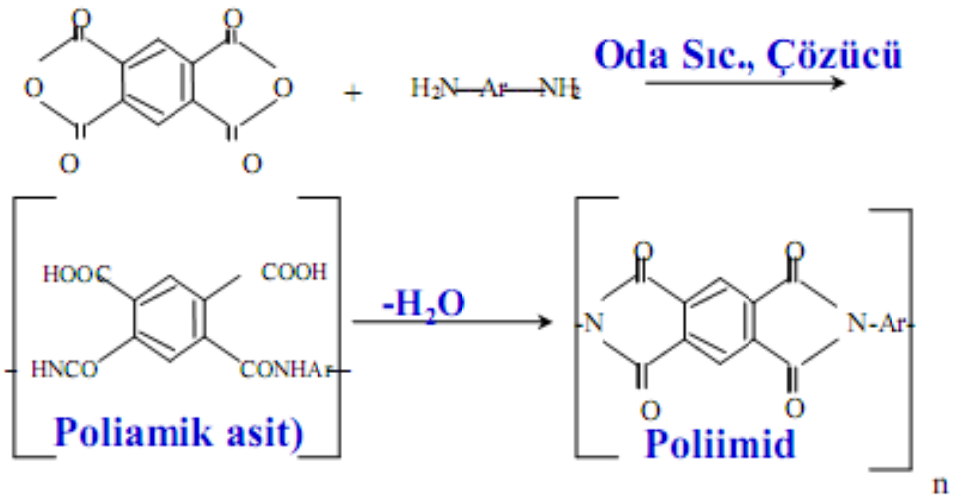
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MALZEMELER

Benzofenon-tetrakarboksilik-dianhidrit(BTDA)	(Merck)
4,4′-diaminodifenilsülfit (DDS) (Fluka)	(Fluka)
Sülfürikasit (H_2SO_4) (%99,5 saf)	(Fluka)
1-etil-3-metil-imidazolyumbromid	(Aldrich)
N-butilimidazol	(Aldrich)
N-metilimidazol	(Aldrich)
Gümüş Oksit (Ag_2O)	(Aldrich)

3.2. POLİ(AMİK ASİT) ARA ÜRÜNLERİN HAZIRLANMASI

Tez çalışmamda öncelikle PAA yapısında ara ürünlerin hazırlanmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada üretilen polimer malzemeler, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliğinde hazırlanmıştır. PAA ürün eldesi reaksiyonlarında dianhidrit bileşiği olarak benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA), diamin bileşiği olarak da diaminodifenil sülfon (DDS) kullanılmıştır. Çözücü olarak N-metil 2-pirolidon (NMP) ve dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : Poliimid eldesi (Poliamik asitten tek kademeli termal imidizasyon)

Şekil 3.1'de poliimid yapısında ürünlerin ısıl imidizasyon yöntemiyle PAA ara ürün üzerinden hazırlanmasına ait kimyasal gösterim sunulmuştur.

3.2.1. BTDA/DDS Esaslı PAA Çözeltilerinin Hazırlanması

Reaksiyonlar gaz girişi, termometre, manyetik karıştırıcı içeren üç boyunlu 100 ml hacimli cam reaktörlerde azot akımı altında gerçekleştirilmiştir. Ara kademe olan PAA çözeltileri benzofenon tetrakarboksilik dianhidrit (BTDA) ve diamino difenil sülfon (DDS) reaksiyonlarından elde edilmiştir. Çözeltiler ağırlıkça %20 poliimid içerecek şekilde hazırlanmıştır. 100 ml'lik cam reaktöre 50 ml N-metil 2-pirolidon ve 5,58 g (25 mmol) DDS eklenerek oda sıcaklığında azot atmosferi altında 6 saat boyunca karıştırmaya tabi tutulmuştur. Diamin bileşiğinin çözücüde tamamen çözünmesini takiben 7,25 g (25 mmol) BTDA porsiyonlar halinde ilave edilmiştir. Çözünmenin ardından karıştırmaya 6 saat daha devam edilerek, PAA çözeltisi hazırlanmıştır [15].

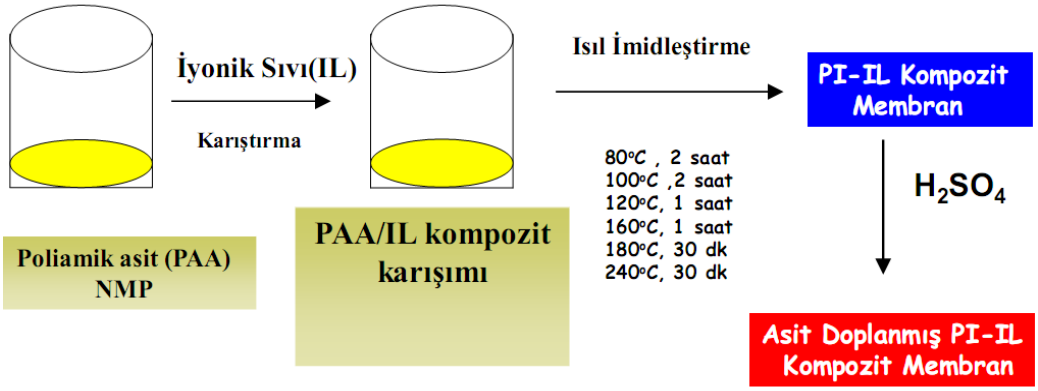
3.3. İYONİK SIVILAR (IL)

İyonik sıvıların yüksek iyonik iletkenlik, düşük buhar basıncı ve üstün ısıl kararlılık gibi özellikleri, elektrokimyasal uygulamalarda iyonik sıvılara olan ilgiyi artırmaktadır. Kaynaklarda iyonik sıvıların polimer elektrolit membranlarda proton iletkenlik değerleri ve ısıl kararlılığı iyileştirdiği görülmektedir [38].

Tez çalışması kapsamında pozitif yüklü iyonik sıvının poliimid matrisine elektrostatik etkileşimle bağlanabilmesi için iyonik sıvının matris içine ilavesi poliimidin ara ürünü olan poliamik asit (PAA) aşamasındayken yapılmıştır. Bu şekilde ilave edilen iyonik sıvının katyon türü değiştirilip, katyondaki alkil zincir boyunun hazırlanan kompozit membranın proton iletim özelliğine etkisi incelenmiştir. Buna ek olarak PAA ara ürün kademesindeyken ilave edilecek iyonik sıvının miktarı molar oranlar dikkate alınarak değiştirilmiş ve PAA/iyonik sıvı oranı 1.0 ve 2.0 olarak tercih edilmiştir. İlave edilen iyonik sıvılar: (EmIm-BF_4): 1-etil 3-metil imidazolyum tetra floroborat ➔ IL1 , (ButIm-BF_4): 1-butil imidazolyum tetra floroborat ➔ IL2, (MeIm-BF_4): Metil-imidazolyum tetra floroborat ➔ IL3

3.4. POLİİMİD/İYONİK SIVI ESASLI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI

Diamin ve dianhidrit bileşiklerinden hazırlanan PAA çözeltilerine imidleştirme öncesi COOH/IL mol oranı (n): 1 ve 2 olacak şekilde iyonik sıvı ilave edilerek, oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen PAA/IL çözeltisi teflon kalıplara dökülerek ısıl işlem uygulanmak suretiyle imidleştirme gerçekleştirilmiş ve poliimid yapısında kompozit membranlar hazırlanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : PI/IL kompozit poliimid membranların hazırlanmasına ait şematik gösterimi

3.4.1. Asit ile Katkılama (Doplama)

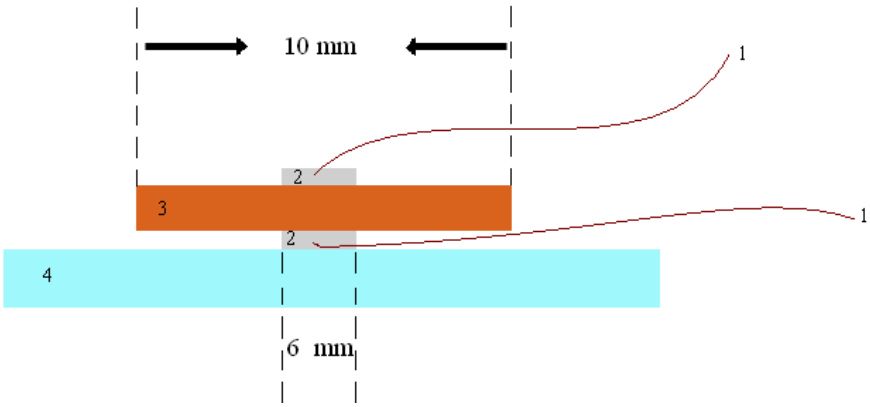
Poliimid esaslı polimer elektrolit kompozit membranlar, proton iletkenlik değerlerinin geliştirilmesi için asitle katkılama işlemine tabi tutulmuşlardır. Literatürde yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılan PBI, s(PEEK) gibi polimer elektrolitlerde yüksek proton iletkenlik değerlerine sülfürik asit H_2SO_4, fosforik asit H_3PO_4 gibi asitlerde katkılama işlemi sonucu ulaşıldığı görülmektedir. Bu sebeple çalışmamızda asitle katkılama işlemlerinde hazırlanan polimer kompozit membranlar, 1M H_2SO_4 içerisinde üç gün süreyle bekletilmiştir [15].

3.5. İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ İÇİN ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

Poliamik asit (PAA) tabanlı polimer malzeme 10mm x 10mm boyutlarında kesilerek örnekler hazırlandı. Bu örneklerin alt ve üst yüzeylerinden 6mm çapında silver paste yüzeyi (gümüş kontak yüzeyi) oluşturarak bakır tellerle kontaklar alındı. Taşıyıcı

camlar mekanik, ultrasonic ve kimyasal yöntemlerle temizlendi. Bu taşıyıcı camlar üzerine, silver paste yardımıyla bakır tellerle kontakları alınmış sandviç formunda polimer örnekler tutturuldu (Şekil 3.3).

1. Bakır teller
2. Gümüş kontak yüzeyi
3. Elektriksel özellikleri incelenecek örnek
4. Taşıyıcı cam



Şekil 3.3 : Hazırlanan örneğin kesiti

Cam temizliğinde, mekanik temizlemede cam taşıyıcı yüzeyi deterjanlı suya batırılmış pamuk ile ovalanır ve saf su ile durulandıktan sonra ultrasonik temizleme cihazında aseton ve alkol dolu kaplar içerisinde 10'ar dakika bekletilir. Kimyasal temizleme işleminde baz banyosundan faydalanılır, belirli oranlarda NaOH, saf su ve etil alkolün karışımından oluşan çözelti kullanılır. Bu şekilde elde edilen örnekler değişken alan elektrik ölçümlerinde kullanıldı.

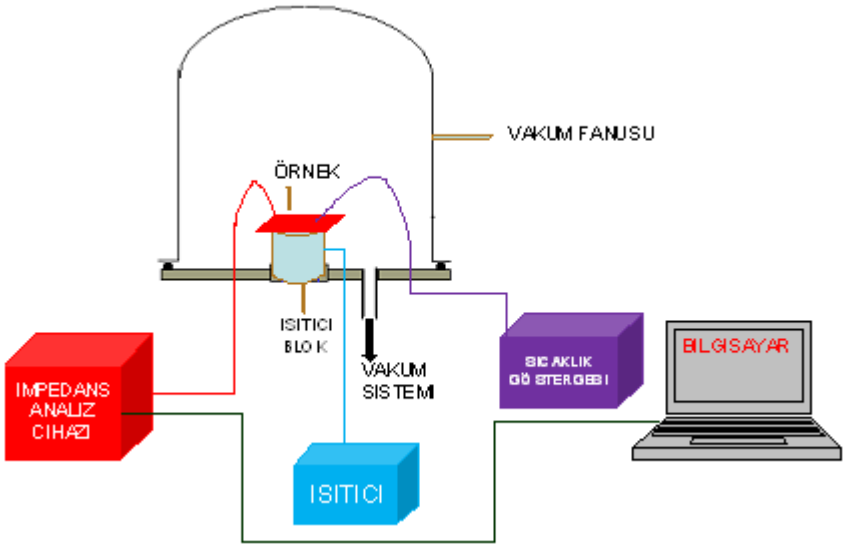
3.5.1. Polimer Örneklerin Kalınlıklarının Belirlenmesi

Hazırlanan örneklerin kalınlıkları hassas mikrometre kullanılarak belirlendi.

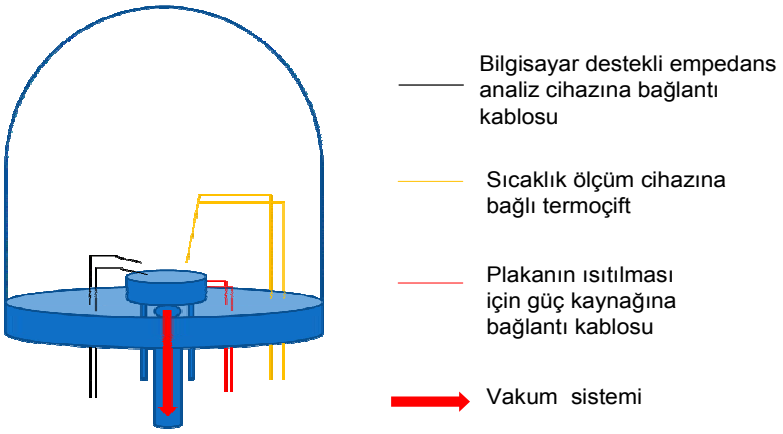
3.5.2. İletkenlik Ölçümleri

Örnekler önce vakumlu ortamda 20 °C'den itibaren 20 °C'lik artışlarla 180 °C kadar ölçüldü. Daha sonra 180 °C'den 20 °C'ye düşülerek, tekrar 20 °C'den itibaren 20 °C'lik artışlarla 180 °C'ye kadar ölçüldü. Bu iki ölçümden elde edilen data ve grafikler

karşılaştırılınca 100 °C sıcaklığına kadar tam olarak birbirleriyle uyumlu olmadığı, 100 °C'den sonraki dataların birbirleriyle uyumlu olduğu görüldü. Bunun üzerine vakumdan çıkarmadan tekrar 20 °C'den itibaren 20 °C'lik artışlarla 180 °C kadar ölçüldü ve bir kere daha 20 °C'den itibaren 20 °C'lik artışlarla 180 °C kadar ölçüldü. Yapılan son iki ölçümün birbirleriyle birebir uyumlu olduğu görüldü. Böylece yapılan tüm ölçümler vakumda yavaşça 100 °C sıcaklığına kadar ısıtılıp bu sıcaklık değerinde yaklaşık bir saat tutularak tavlandı. Tavlanan örnekler vakumdan çıkarılmadan yavaşça oda sıcaklığına soğutuldular. Böylece iletkenlik ölçüm işlemleri, 20 °C'den itibaren 20 °C'lik artışlarla 180 °C'ye kadar ısıtılan Poliamikoksit (PAA) tabanlı polimer malzeme üzerinde vakum ortamında yapıldı. Sıcaklık değerleri pt100 sıcaklık ölçüm cihazı ile belirlendi. Ölçüm işlemleri için bilgisayar destekli empedans analiz cihazı kullanıldı. Hewlett Packard-4192A empedans analiz cihazı ile 10Hz-12MHz frekans aralığında belirlenen sıcaklık değerlerinde örneğin kapasite (C) ve kayıp (tgδ) değerleri ölçüldü. Bu ölçümler sıcaklığın, kalınlığın ve tuz katkısının fonksiyonu olarak alındı. Kapasite ve kayıp değerlerinden türetilen dielektrik katsayısının gerçek ve sanal kısımları belirlendi ve değişken alan iletkenlik (AC) sonuçları hesaplandı. Böylece değişken alan iletkenliği üzerine sıcaklığın, frekansın ve tuz katkısının etkisi incelendi. Frekansa bağlı kapasite ve kayıp değerleri ve bu değerler kullanılarak hesaplanan dielektrik sabitleri ve alternatif iletkenliğe ait grafikler Origin Lab grafik programı kullanılarak çizildi. Örneklerin elektriksel ölçüm sistemi Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.4 : Örneklerin elektriksel ölçüm sistemi



Şekil 3.5 : Vakum fanusun içindeki düzenek

4. BULGULAR

Kapasite C ve dielektrik kayıp tanδ değerleri frekansın değişimine bağlı olarak ölçüldü. d : örnek kalınlığı, A : örneğin yüzey alanı, ε_0 : boşluğun dielektrik permitivitesi olmak üzere κ'- dielektrik sabitinin gerçek kısmının değerleri (2.12) den türetilen

$$\kappa' = \frac{Cd}{A\varepsilon_0} \tag{4.1}$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır.

κ''-dielektrik sabitinin sanal kısmının değerleri hesaplanan κ' değerlerinden de faydalanılarak ve (2.23) den türetilen

$$\kappa'' = \kappa' \tan\delta \tag{4.2}$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır.

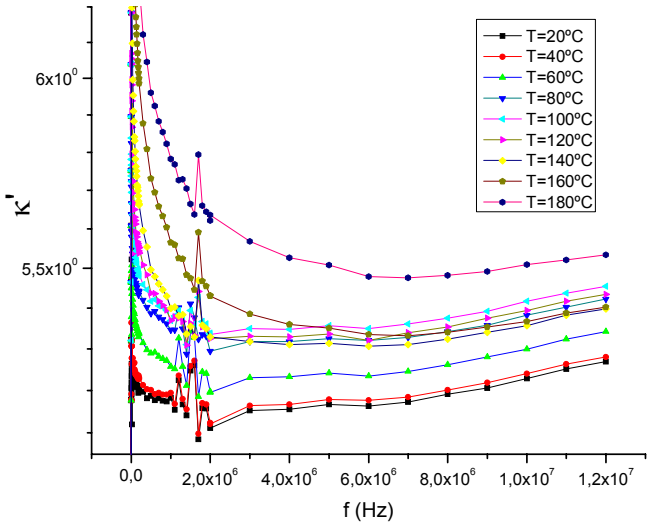
σ_{AC} - AC iletkenlik değerleri, hesaplanan κ'' değerleri kullanılarak (2.25) ve (2.23) den türetilen

$$\sigma_{AC} = \omega\kappa'' \tag{4.3}$$

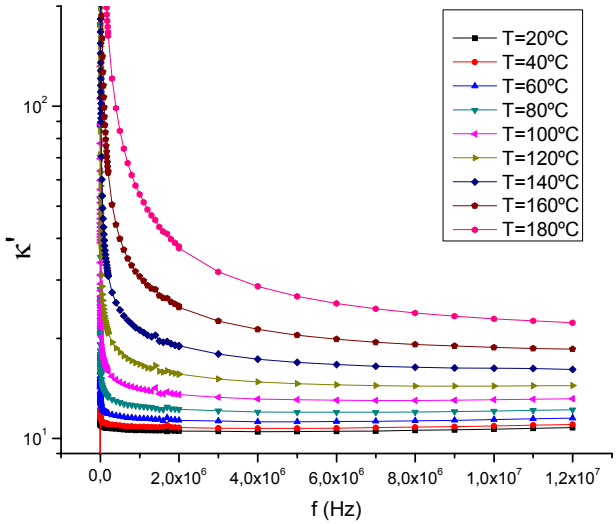
bağıntısıyla hesaplanmıştır.

4.1. PAA, n = 1 VE n = 2 İÇİN IL1, IL2, IL3 KAPASİTÖRLERİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA κ', κ'''NÜN VE σ_{AC}'NİN FREKANSA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ

- ❖ Farklı sıcaklıklarda PAA ve n=1 IL3 kapasitörlerinin κ'-dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.1 ve 4.2):
- Her sabit sıcaklıkta yüksek frekanslara gidildikçe κ''nün azaldığı,
- Sıcaklık artışı dielektrik sabitinin artışını desteklediği görülüyor.



Şekil 4.1 : PAA kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ′-dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansla değişimi



Şekil 4.2 : n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ′'nün frekansla değişimi

Tablo 4.1 : 180 °C ve 2 MHz de PAA için κ′= 5,63561 iken, n=1 ve n=2 değerlerinde IL1, IL2 ve IL3'ün dielektrik sabitinin gerçek kısmının değerleri

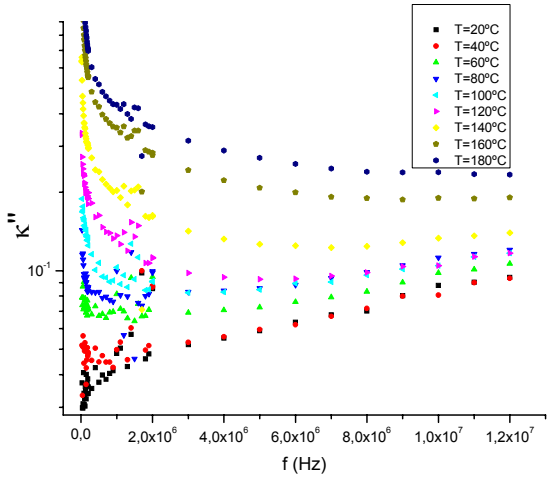
	IL1	IL2	IL3
n=1	22,49068	14,87276	37,35745
n=2	16,79252	2,99448	17,98807

❖ Tablo 4.1 incelendiğinde:

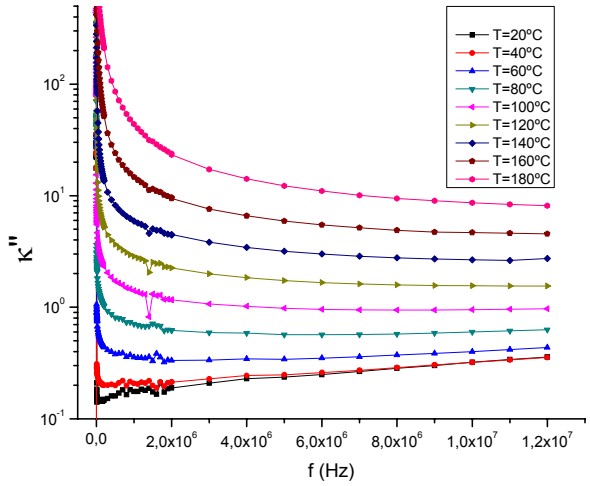
- IL3'ün daha büyük değerlere sahip olduğu görülüyor.

❖ Farklı sıcaklıklarda PAA ve n=1 IL3 kapasitörlerinin κ′′-dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.3 ve 4.4):

- Oda sıcaklığında düşük frekanslarda κ′′ bir minimum verirken, yüksek frekanslara gidildikçe arttığı,
- Yüksek sıcaklıklara gidildikçe artan frekansla κ′′'nün azaldığı,
- Sıcaklık artışının dielektrik sabitinin imajiner kısmının artışını desteklediği görülüyor.



Şekil 4.3 : PAA kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ′′-dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansla değişimi



Şekil 4.4 : n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ′′-dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansla değişimi

Tablo 4.2 : 180 ºC ve 2 MHz de PAA için $\kappa'' = 0{,}35561$ iken, n=1 ve n=2 değerlerinde IL1, IL2 ve IL3'ün dielektrik sabitinin sanal kısmının değerleri

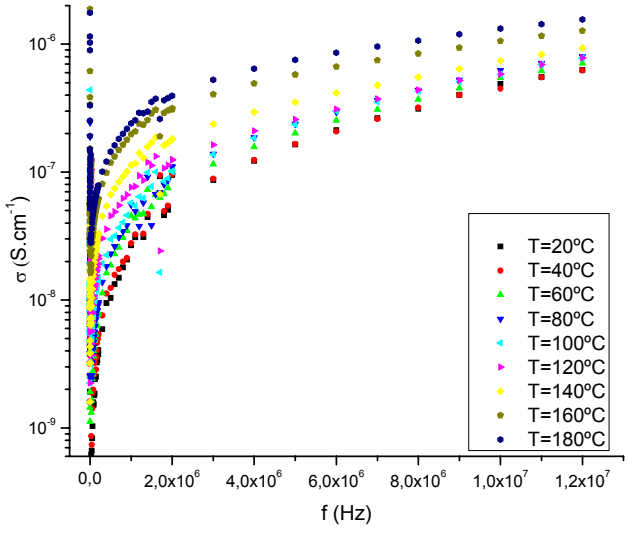
	IL1	IL2	IL3
n=1	17,8621	10,26815	23,30731
n=2	10,29381	0,97291	19,21126

❖ Tablo 4.2 incelendiğinde:

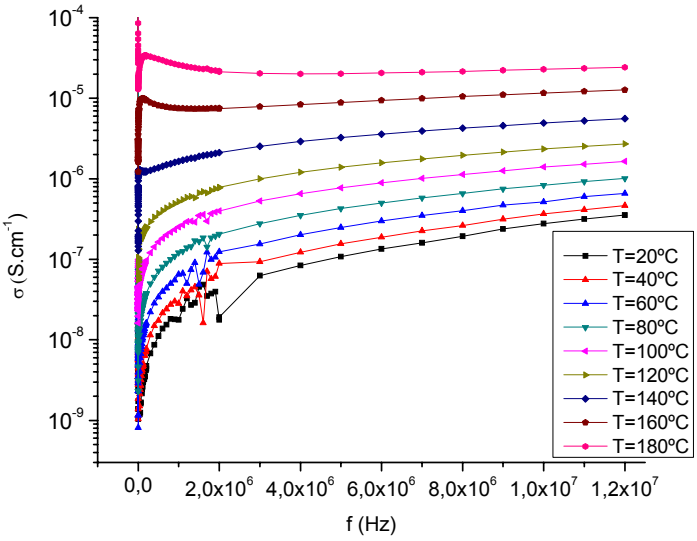
- IL3'ün daha büyük değerlere sahip olduğu görülüyor.

❖ Farklı sıcaklıklarda PAA ve n=1 IL3 kapasitörlerinin σ_{AC}-iletkenliğinin frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.5 ve 4.6):

- Düşük frekanslarda bir minimum verdiği, artan frekanslarda arttığı,
- Artan sıcaklığın bu artışı desteklediği görülüyor. Ayrıca yüksek sıcaklıklara gidildikçe PAA kapasitörüne göre daha büyük değerler almaktadır.



Şekil 4.5 : PAA kapasitörün farklı sıcaklıklarda σ_{AC} -iletkenliğinin frekansla değişimi



Şekil 4.6 : n=2 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda σ_{AC} -iletkenliğinin frekansla değişimi

Tablo 4.3 : 180 ºC ve 2 MHz de PAA için $\sigma_{AC} = 3{,}956.10^{-7}$ S.cm^{-1} iken, n=1 ve n=2 değerlerinde IL1, IL2 ve IL3'ün iletkenlik değerleri

	IL1	IL2	IL3
n=1	$1{,}98743.10^{-5}$	$1{,}14249.10^{-5}$	$2{,}59329.10^{-5}$
n=2	$1{,}14534.10^{-5}$	$1{,}08251.10^{-6}$	$2{,}13754.10^{-5}$

❖ Tablo 4.3 incelendiğinde:

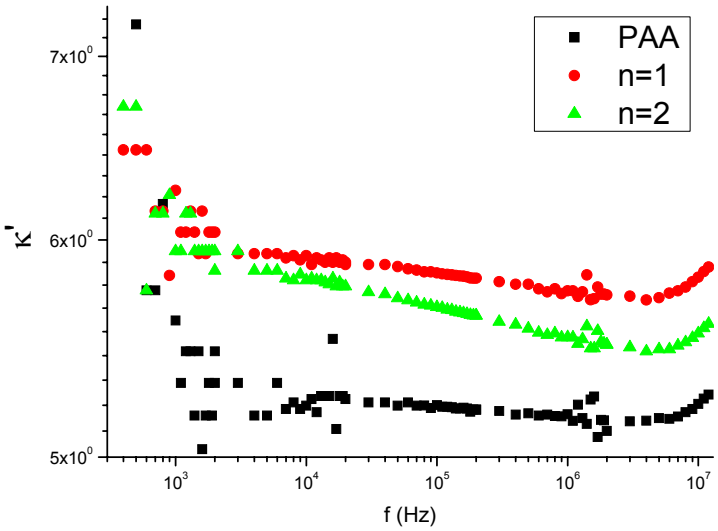
- IL3'ün daha büyük değerlere sahip olduğu görülüyor.

4.2. 20 ºC VE 180 ºC'DE, PAA KAPASİTÖRÜ İLE n = 1 VE n = 2 IL1, IL2 VE IL3 KAPASİTÖRLERİNİN κ′, κ′′'NÜN VE σ_{AC}'NİN PAA İLE n = 1 VE n = 2 ORANINA GÖRE FREKANSA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ

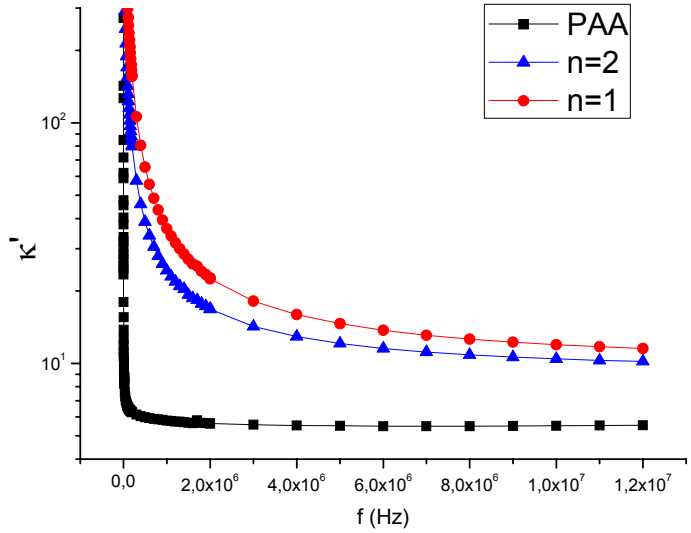
❖ 20 ve 180 ºC'de PAA, n=1 ve n=2 IL=1 kapasitörlerinin κ′-dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.7 ve 4.8):

- 20 ºC'de 10^6 Hz'e kadar artan frekansla κ′'nün azaldığı, $1{,}3.10^{-7}$ Hz'e doğru gidildikçe artan frekansla κ′'de küçük artma olduğu,
- 180 ºC'de artan frekansla κ′'nün azaldığı,

- PAA 'ya göre n=1 ve n=2 için IL1'in daha büyük değer aldığı ve n=1 IL1 için maksimum değere sahip olduğu görülüyor.



Şekil 4.7 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ′'nün frekansla değişimi

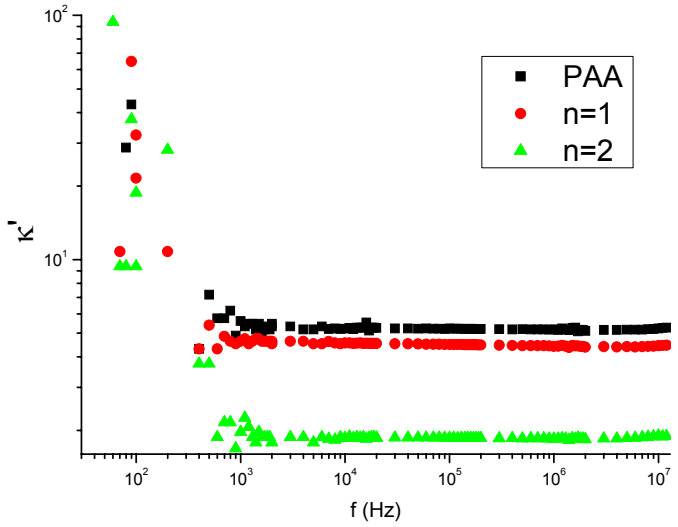


Şekil 4.8 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ′'nün frekansla değişimi

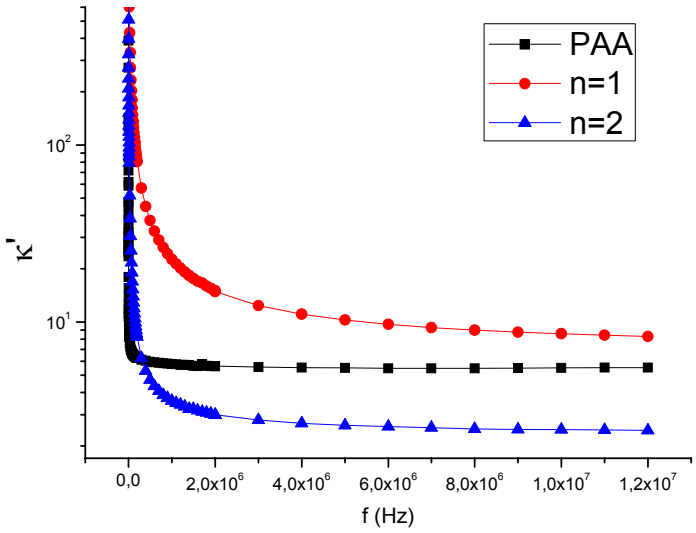
❖ 20 ve 180 ºC'de PAA, n=1 ve n=2 IL=2 kapasitörlerinin κ′-dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.9 ve 4.10):

- Artan frekansla κ′'nün azaldığı,

- 20 ºC'de n=1 IL2 ve n=2 için IL2'nin PAA'ya göre daha düşük κ′ değerleri aldığı ve n=2 IL2 de minimum değerlere sahip olduğu,
- 180 ºC'de n=2 IL2 de PAA'ya göre daha düşük değerlere sahip olurken, n=1 IL2 de PAA'ya göre daha büyük değerlere sahip olduğu görülüyor.



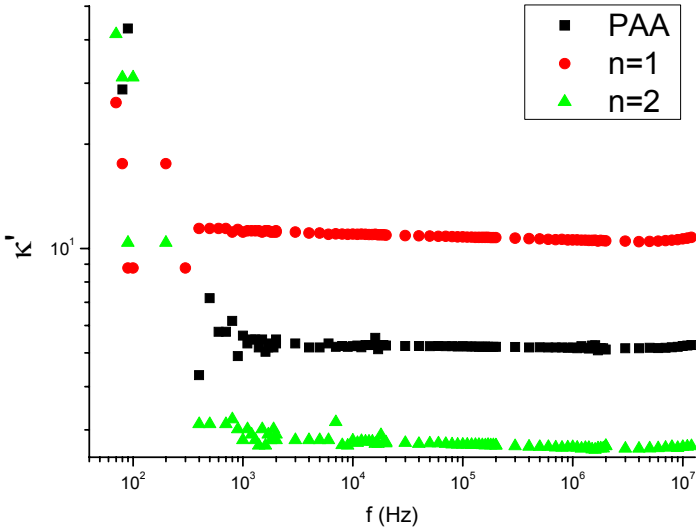
Şekil 4.9 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ′'nün frekansla değişimi



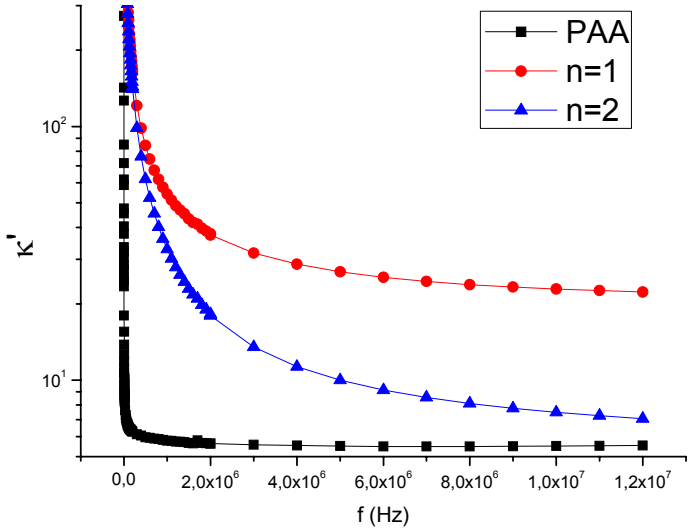
Şekil 4.10 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ′'nün frekansla değişimi

❖ 20 ve 180 ºC'de PAA, n=1 ve n=2 IL=3 kapasitörlerinin κ′-dielektrik sabitinin gerçek kısmının frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.11 ve 4.12):

- Artan frekansla κ′’nün azaldığı,
- 20 ºC’de n=2 IL2 de PAA’ya göre daha düşük değerlere sahip olmakta, n=1 IL2 de PAA’ya göre daha büyük değerlere sahip olduğu,
- 180 ºC’de PAA’ya göre n=1 ve n=2 IL3 de daha büyük değerler aldığı ve n=1 IL3 de maksimum değere sahip olduğu görülüyor.



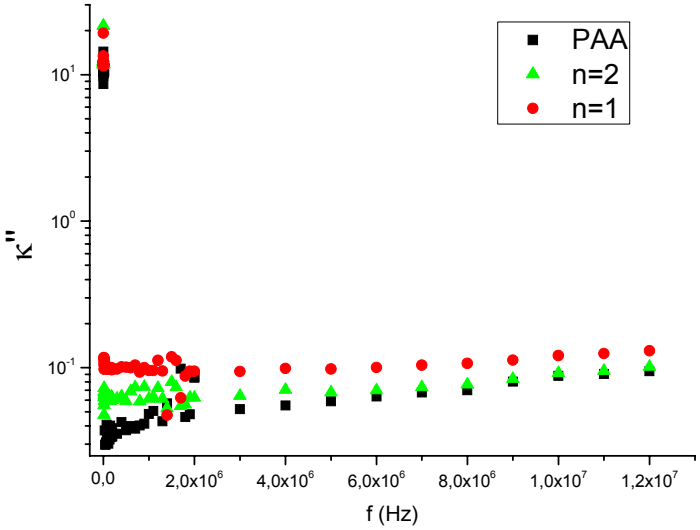
Şekil 4.11 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 20 °C’de κ′’nün frekansla değişimi



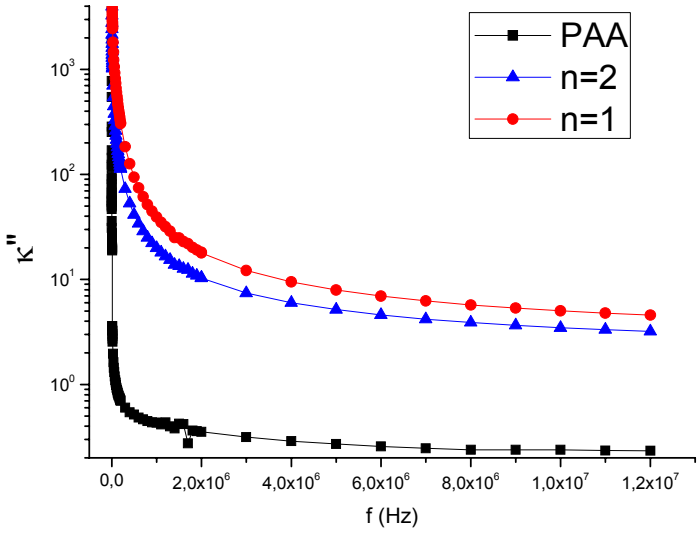
Şekil 4.12 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 180 °C κ′’nün frekansla değişimi

❖ 20 ve 180 ºC'de PAA, n=1 ve n=2 IL=1 kapasitörlerinin κ''-dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.13 ve 4.14):

- 20 ºC'de düşük frekanslarda bir minimum verip, artan frekansla arttığı,
- PAA'ya göre n=1 ve n=2 için κ''nün arttığı ve n=1 için maksimum olduğu,
- 180 ºC'deki sonuçlar 20 ºC'deki sonuçlarla karşılaştırıldığında sıcaklık artışının κ''nün artışını desteklediği görülüyor.



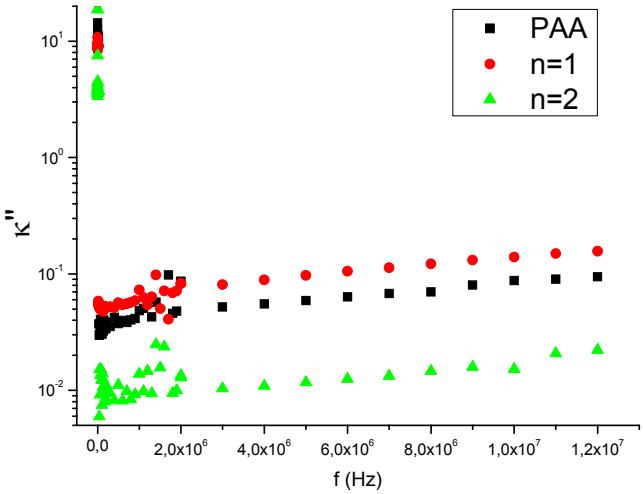
Şekil 4.13 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ''nün frekansla değişimi



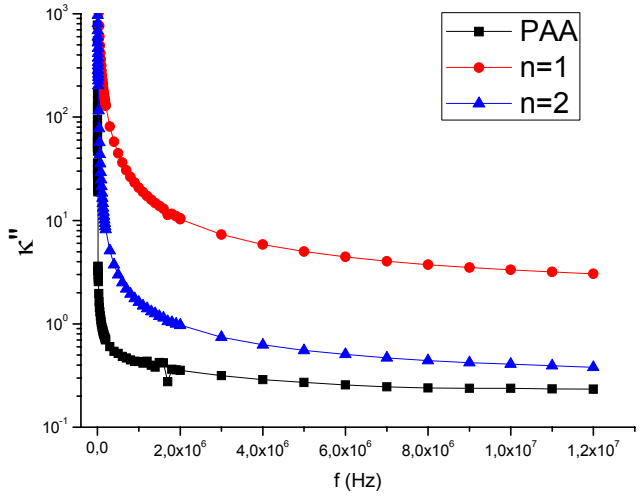
Şekil 4.14 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ''nün frekansla değişimi

❖ 20 ve 180 ºC'de PAA, n=1 ve n=2 IL=2 kapasitörlerinin κ''-dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.15 ve 4.16):

- 20 ºC'de düşük frekanslarda bir minimum verip, artan frekansla arttığı,
- 20 ºC'de n=2 IL2 de PAA'ya göre daha düşük değerler almakta iken, n=1 IL2 de PAA'ya göre daha büyük değerler aldığı,
- 180 ºC'de artan frekansla κ''nün azaldığı, PAA'ya göre n=1 ve n=2 için κ''nün arttığı ve n=1 için maksimum olduğu,
- 180 ºC'deki sonuçlar 20 ºC'deki sonuçlarla karşılaştırıldığında sıcaklık artışınınκ''nün artışını desteklediği görülüyor.



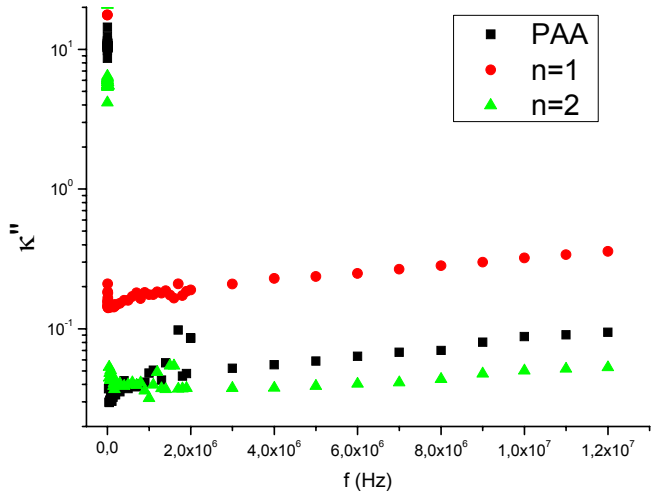
Şekil 4.15 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ''nün frekansla değişimi



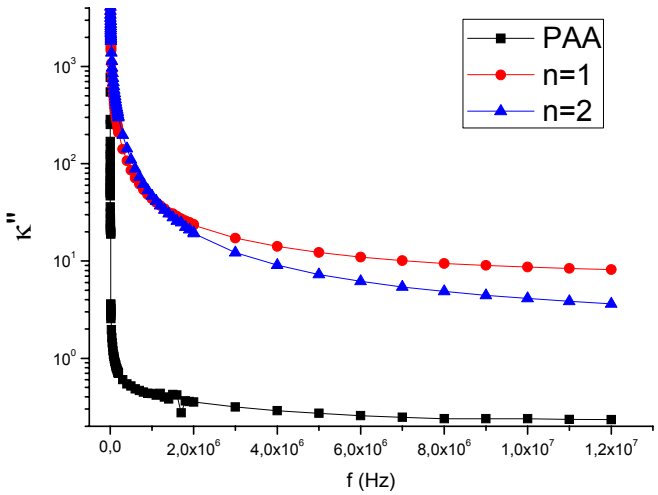
Şekil 4.16 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ''nün frekansla değişimi

❖ 20 ve 180 ºC'de PAA, n=1 ve n=2 IL=3 kapasitörlerinin κ′′-dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.19 ve 4.20):

- 20 ºC'de düşük frekanslarda bir minimum verip, artan frekansla arttığı,
- 20 ºC'de n=2 IL3 de PAA'ya göre daha düşük değerler almakta, n=1 IL3 de PAA'ya göre daha büyük değerler aldığı,
- 180 ºC'de artan frekansla κ′′'nün azaldığı, PAA'ya göre n=1 ve n=2 için κ′′'nün arttığı ve n=1 için maksimum olduğu,
- 180 ºC'deki sonuçlar 20 ºC'deki sonuçlarla karşılaştırıldığında sıcaklık artışının κ′′'nün artışını desteklediği görülüyor.



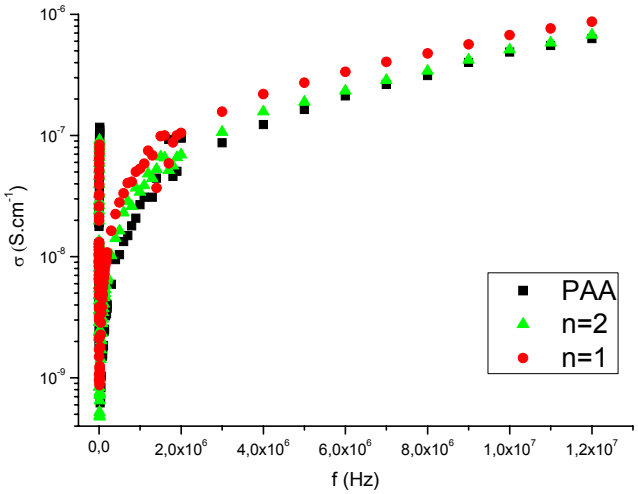
Şekil 4.19 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 20 °C'de κ′′'nün frekansla değişimi



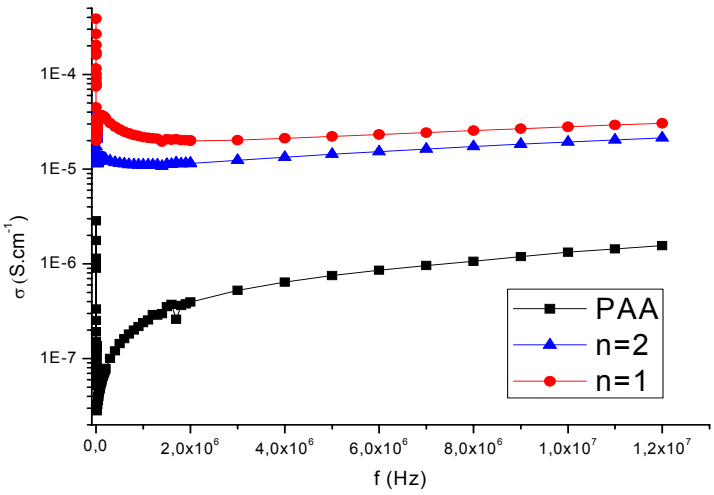
Şekil 4.20 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 180 °C'de κ′′'nün frekansla değişimi

❖ 20 ve 180 ºC'de PAA, n=1 ve n=2 IL=1 kapasitörlerinin σ_{AC}-iletkenliğin frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.19 ve 4.20):

- 20 ºC'de düşük frekanslarda bir minimum verdiği, artan frekansla arttığı,
- 20 ºC'de PAA'ya göre n=1 ve n=2'de artış olduğu ve n=1'de maksimum olduğu,
- 180 ºC'de PAA'nın düşük frekanslarda bir minimum verip artan frekansla arttığı ve n=1 ve n=2 IL1 de artan frekansla azaldığı, n=1 ve n=2 IL1'in değerlerinin PAA'dan büyük olduğu ve n=1 için maksimum değerlere sahip olduğu,
- 180 ºC'deki ve 20 ºC'deki bulgular karşılaştırıldığında sıcaklık artışının n=1 ve n=2 IL1'in iletkenlik değerlerini artırdığı görülüyor.



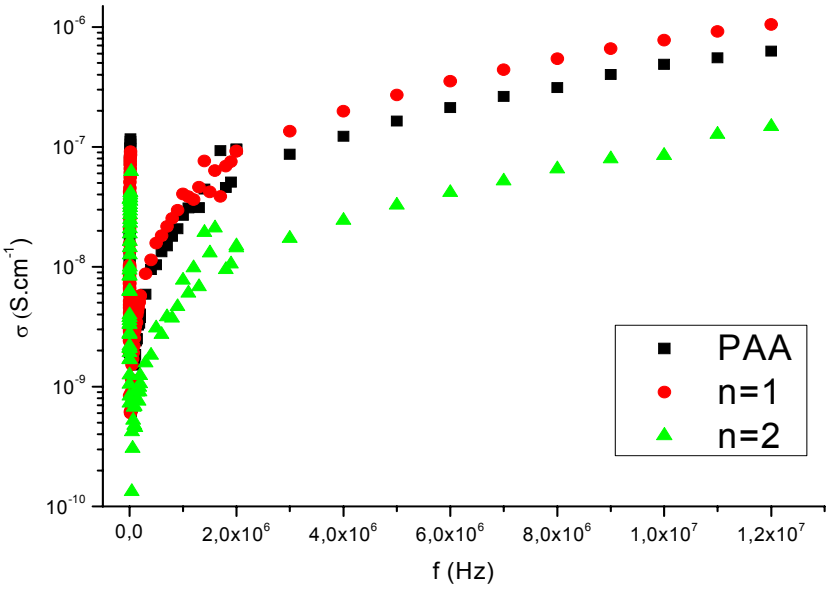
Şekil 4.19 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 20° C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi



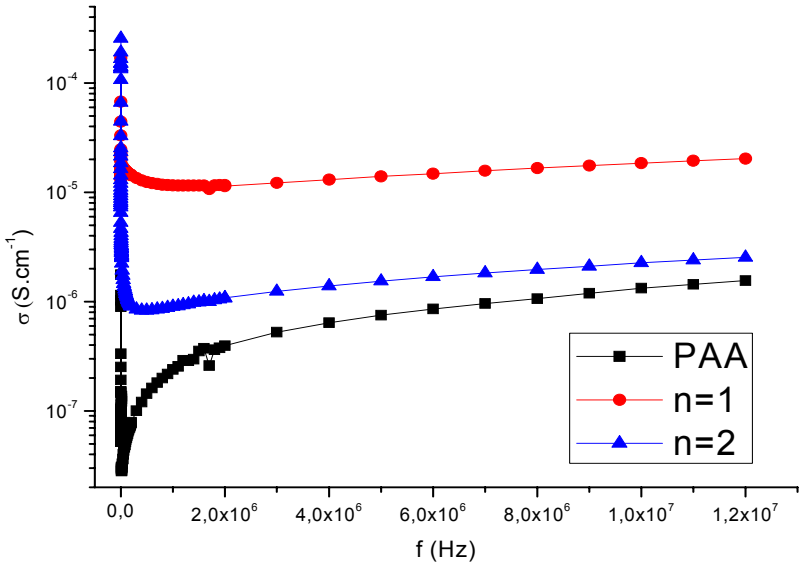
Şekil 4.20 : PAA ve IL1 grubu kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi

❖ 20 ve 180 ºC'de PAA, n=1 ve n=2 IL=2 kapasitörlerinin σ_{AC}-iletkenliğinin frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.21 ve 4.22):

- 20 ºC'de düşük frekanslarda bir minimum verdiği, artan frekanslarda arttığı,
- 20 ºC'de PAA'ya göre n=2 IL2'nin daha düşük ancak n=1 IL2 nin daha yüksek değerlere sahip olduğu,
- 180 ºC'de PAA'nın düşük frekanslarda bir minimum verip artan frekansla arttığı,
- 180 ºC'de n=1 ve n=2 IL2'nin artan frekansla azaldığı,
- 180 ºC'de n=1 ve n=2 IL2'in değerlerinin PAA'dan büyük olduğu ve n=1 için maksimum değerlere sahip olduğu,
- 180 ºC'de durum 20 ºC'deki bulgular ile karşılaştırıldığında sıcaklık artışının n=1 ve n=2 IL2'in iletkenlik değerlerini artırdığı görülüyor.



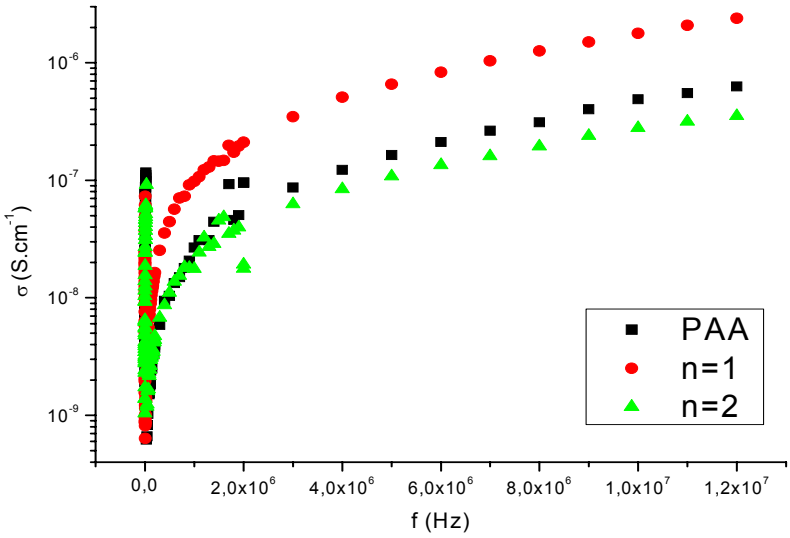
Şekil 4.21 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 20°C'de σ_{AC}'nın frekansla değişimi



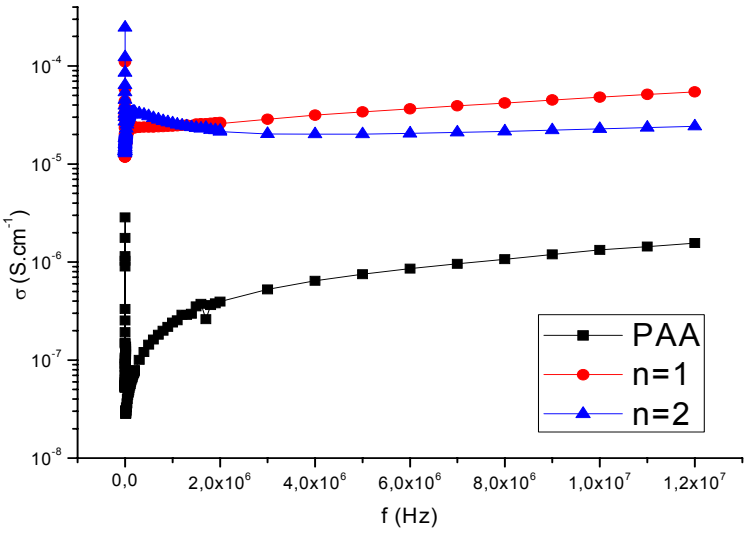
Şekil 4.22 : PAA ve IL2 grubu kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nın frekansla değişimi

❖ 20 ve 180 ºC'de PAA, n=1 ve n=2 IL=3 kapasitörlerinin σ_{AC}-iletkenliğinin frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.23 ve 4.24):

- 20 ºC'de düşük frekanslarda bir minimum verdiği, artan frekanslarda σ_{AC}-iletkenlik değerinin arttığı,
- 20 ºC'de PAA'ya göre n=2 IL3'nin daha düşük ancak n=1 IL3 nin daha yüksek değerlere sahip olduğu,
- 180 ºC'de PAA'nın düşük frekanslarda bir minimum verip artan frekansla arttığı,
- 180 ºC'de n=1 ve n=2 IL3'ün artan frekansla azaldığı,
- 180 ºC'de n=1 ve n=2 IL3'ün değerlerinin PAA'dan büyük olduğu ve n=1 için maksimum değerlere sahip olduğu,
- 180 ºC'de sonuçlar 20 ºC'deki bulguları ile karşılaştırıldığında sıcaklık artışının n=1 ve n=2 IL3'in iletkenlik değerlerini artırdığı görülüyor.



Şekil 4.23 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 20 °C'de σ_{AC}'nın frekansla değişimi



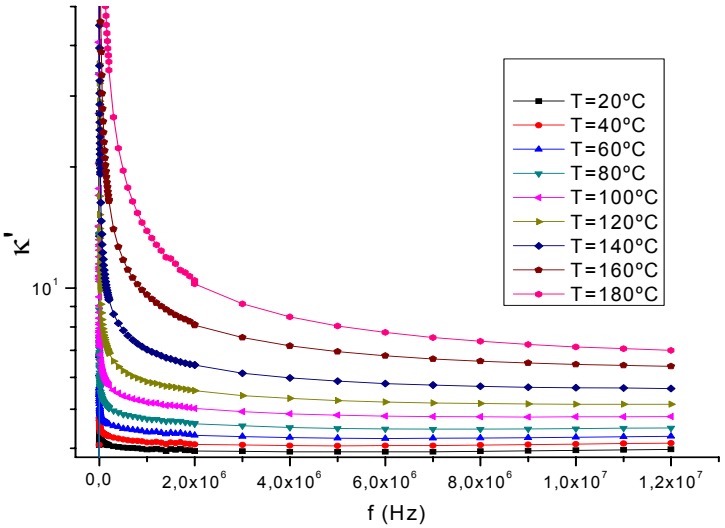
Şekil 4.24 : PAA ve IL3 grubu kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nın frekansla değişimi

4.3. H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 VE n = 2 İÇİN IL1, IL2 VE IL3 KAPASİTÖRLERİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA κ′, κ′′'NÜN VE σ_{AC}'NİN FREKANSA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ

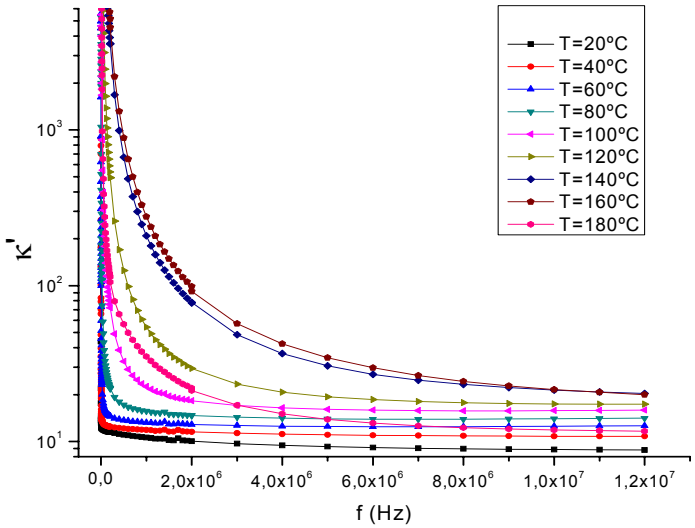
- ❖ H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 ve n=2 IL2 kapasitörlerinin farklı sıcaklıklarda κ′-f değişimine bakıldığında (Şekil 4.25ve 4.26):

- Artan frekansla κ′'nün azaldığı ve sıcaklık artışının κ′'nü artırdığı,

- n=1 ve n=2 karşılaştırıldığında n=1 deki değerlerin daha büyük olduğu görülüyor.



Şekil 4.25 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=2 IL2 kapasitörünün farklı sıcaklıklardaki κ′'nün frekansla değişimi



Şekil 4.26 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL2 kapasitörünün farklı sıcaklıklardaki κ′'nün frekansla değişimi

Tablo 4.4 : 180 ºC ve 2 MHz'de PAA için κ′= 5,63561 iken, n=1 ve n=2 değerlerinde H_2SO_4 ile katkılanmış IL1,IL2 ve IL3'ün için κ′'nün aldığı değerler

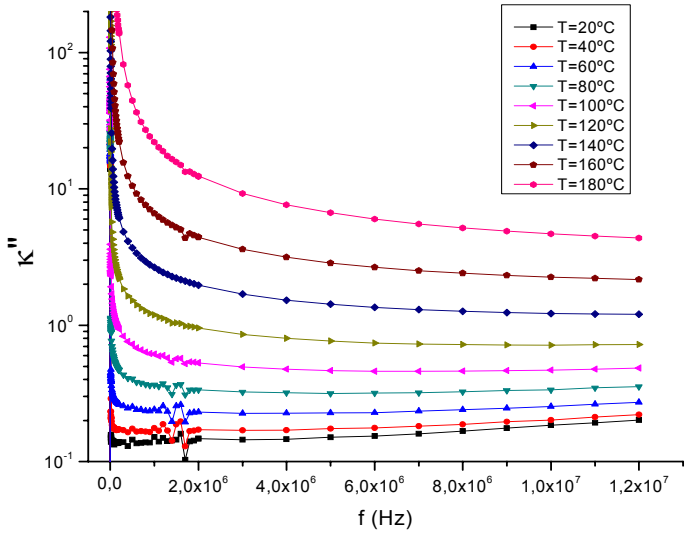
	IL1	IL2	IL3
n=1	21,54878	21,28434	7,74699
n=2	3,93443	10,24032	123,10678

❖ Tablo 4.4 incelendiğinde:

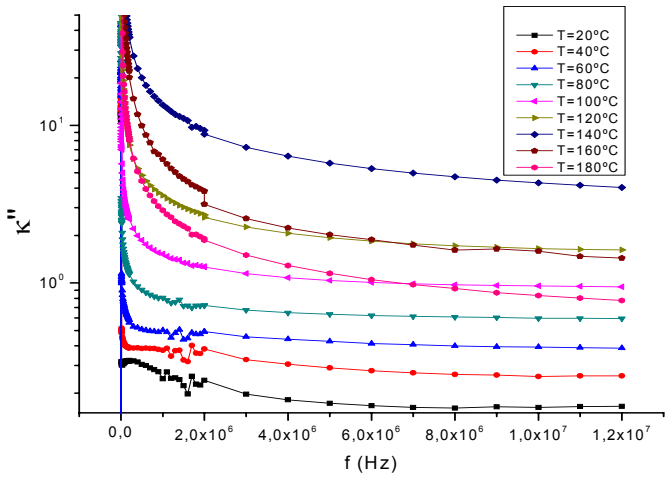
- n=2 IL3'ün daha büyük değere sahip olduğu görülüyor.

❖ H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 ve n=2 IL1 kapasitörlerinin farklı sıcaklıklarda κ′′-f değişimine bakıldığında (Şekil 4.27 ve 4.28):

- Artan frekansla κ′′'nün azaldığı,
- Sıcaklık artışının κ′′'yi artırdığı görülüyor.



Şekil 4.27 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL1 kapasitörü için farklı sıcaklıklarda κ′′'nün frekansla değişimi



Şekil 4.28 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=2 IL1 kapasitörü için farklı sıcaklıklardaki κ''nün frekansla değişimi

Tablo 4.5 : 180 ºC ve 2 MHz'de PAA için κ'' = 0,35561 iken, n=1 ve n=2 değerlerinde H_2SO_4 ile katkılanmış IL1, IL2 ve IL3'ün için κ''nün aldığı değerler

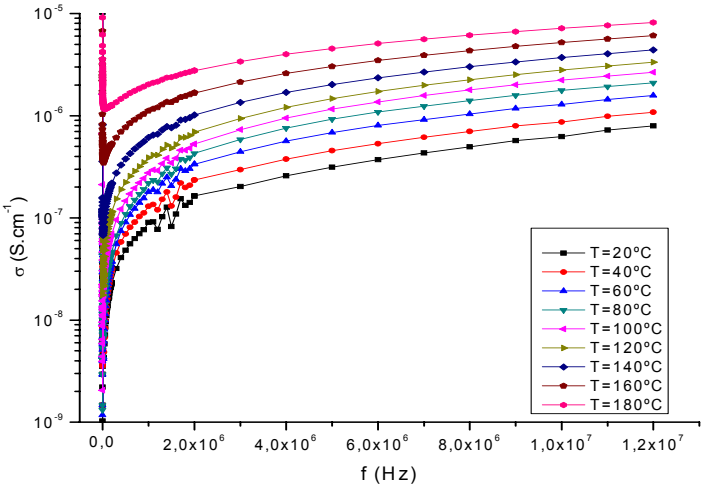
	IL1	IL2	IL3
n=1	12.44657	15,60781	2,47671
n=2	1,87318	4,78018	357,00965

❖ Tablo 4.5 incelendiğinde:

- n=2 IL3'ün daha büyük değere sahip olduğu görülüyor.

❖ H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 ve n=2 IL3 kapasitörlerinin farklı sıcaklıklarda σ_{AC}'in frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.29 ve 4.30):

- n=1 için alçak frekanslarda bir minimum verip artan frekansla arttığı,
- n=2 için 100 ºC'ye kadar alçak frekanslarda bir minimum verip artan frekansla arttığı ve 100 ºC-180 ºC aralığında artan frekansla azaldığı,
- Sıcaklık artışı ile iletkenliğin arttığı görülüyor.



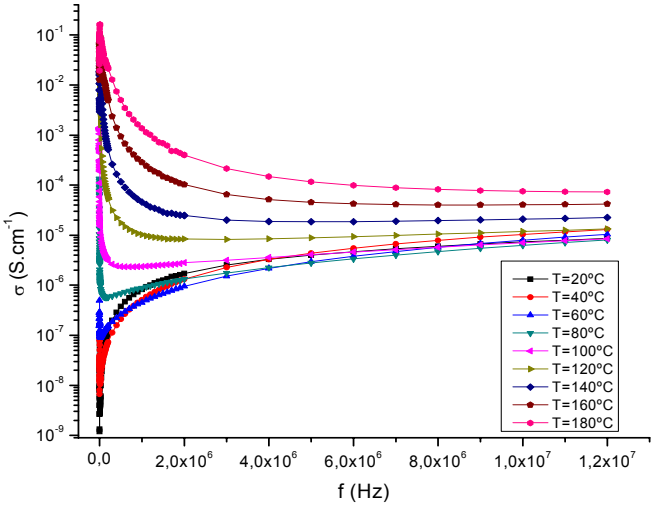
Şekil 4.29 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörünün farklı sıcaklıklardaki σ_{AC}'nin frekansla değişimi

Tablo 4. 6 : 180 ºC ve 2 MHz de PAA için $\sigma_{AC} = 3{,}95667.10^{-7}$ S.cm^{-1} iken, n=1 ve n=2 değerlerinde H_2SO_4 ile katkılanmış IL1, IL2 ve IL3'ün iletkenliğinin aldığı değerler

	IL1	IL2	IL3
n=1	$1{,}38487.10^{-5}$	$1{,}73661.10^{-5}$	$2.75572.10^{-6}$
n=2	$2{,}0842.10^{-6}$	$5{,}31868.10^{-6}$	$3{,}97227.10^{-4}$

❖ Tablo 4.6 incelendiğinde:

- n=2 IL3'ün daha büyük değere sahip olduğu görülüyor.

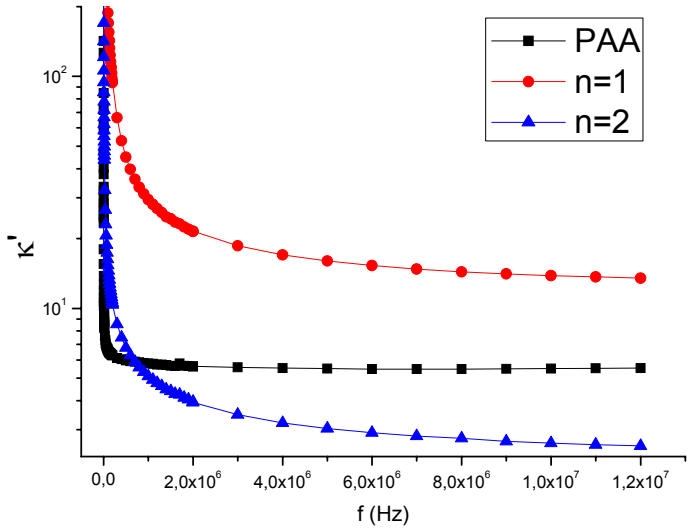


Şekil 4.30 : H_2SO_4 ile katkılanmış n=2 IL3 kapasitörünün farklı sıcaklıklardaki σ_{AC}'nin frekansla değişimi

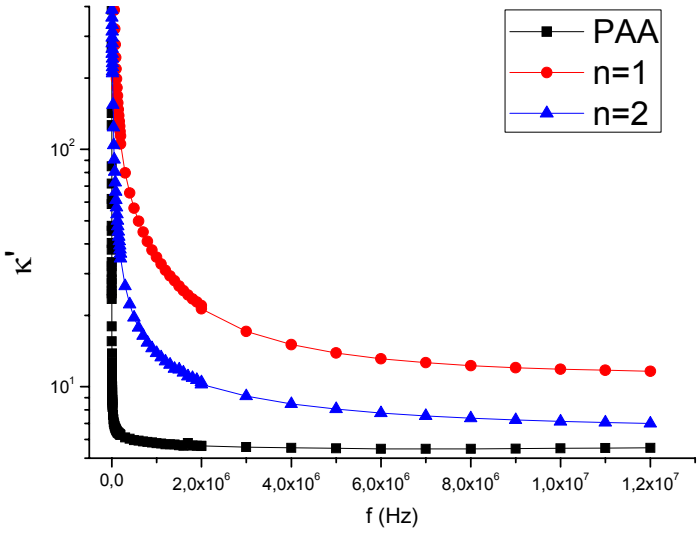
4.4. 180 ºC'DE PAA KAPASİTÖRÜ İLE H_2SO_4'LE KATKILANMIŞ n = 1 VE n = 2 IL1, IL2 VE IL3 KAPASİTÖRLERİNİN PAA İLE n = 1 VE n = 2 ORANINA GÖRE κ′, κ″'NÜN VE σ_{AC}'NİN FREKANSA BAĞLI DEĞİŞİMLERİ

❖ 180 ºC'de PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 ve n=2 IL1, IL2 ve IL3 kapasitörlerinin κ′-dielektrik sabitinin frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.31, 4.32, 4.33):

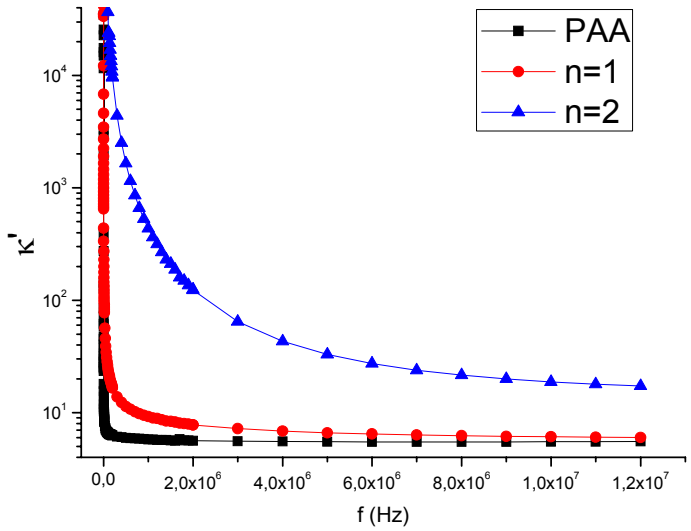
- Artan frekansla azaldığı,
- n=2 IL1 kapasitörünün PAA'dan daha düşük değerlere sahip olmasına karşılık, n=1 IL1 kapasitörünün PAA'dan daha büyük değerlere sahip olduğu,
- IL2 kapasitörlerinde κ′'nün PAA'ya göre arttığı ve n=1 için maksimum olduğu,
- IL3 kapasitörlerinde κ′'nün PAA'ya göre arttığı ve n=2 için maksimum olduğu,
- Sıcaklık artışının κ′'nün davranışını desteklediği görülüyor.



Şekil 4.31 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL1 kapasitörlerin 180 °C'de κ′'nün frekansla değişimi



Şekil 4.32 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL2 kapasitörlerin 180 °C'de κ′'nün frekansla değişimi

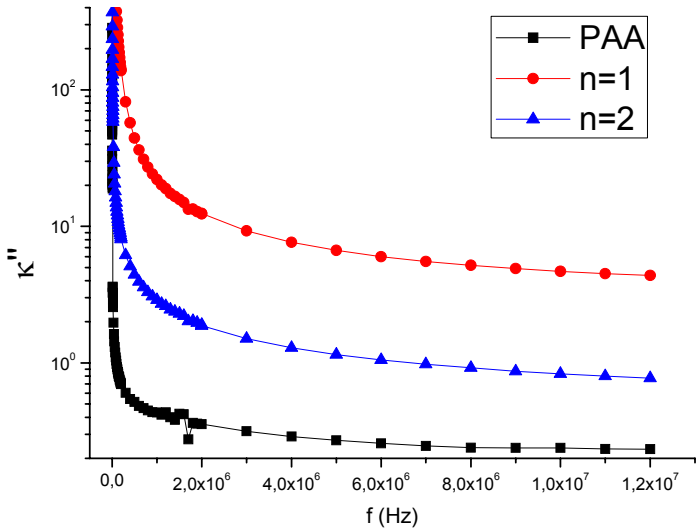


Şekil 4.33 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL3 kapasitörlerin 180 °C'de κ′'nün frekansla değişimi

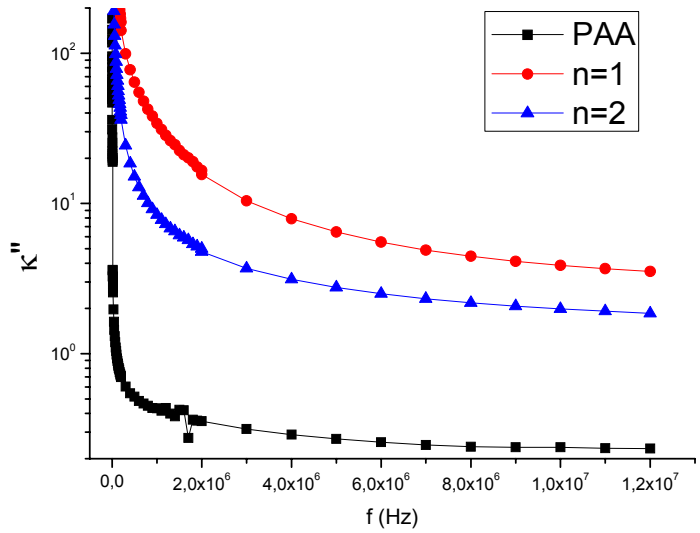
❖ 180 ºC'de PAA, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 ve n=2 IL1, IL2 ve IL3 kapasitörlerinde κ′′-dielektrik sabitinin imajiner kısmının frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.34, 4.35, 4.36):

- Artan frekansla κ′′'nün azaldığı,
- IL1, IL2 ve IL3 kapasitörlerinde κ′′'nün PAA'ya göre arttığı ve IL1 ve IL2'de n=1 için maksimum değere ulaşırken IL3'te n=2 için maksimum olduğu

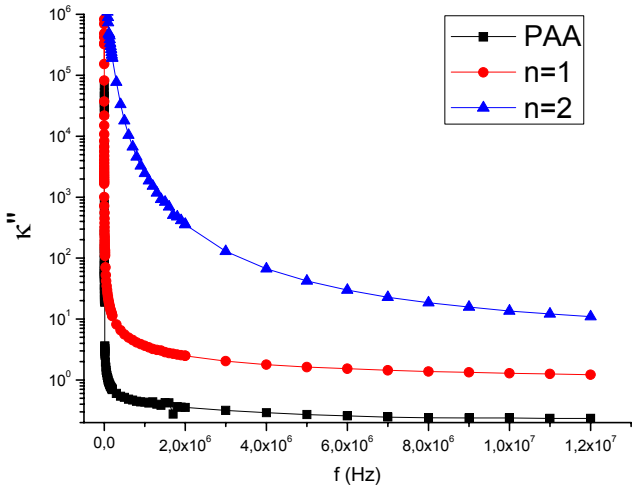
- Sıcaklık artışının κ′′'yi desteklediği görülüyor.



Şekil 4.34 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL1 kapasitörlerin 180 °C'de κ′′'nün frekansla değişimi



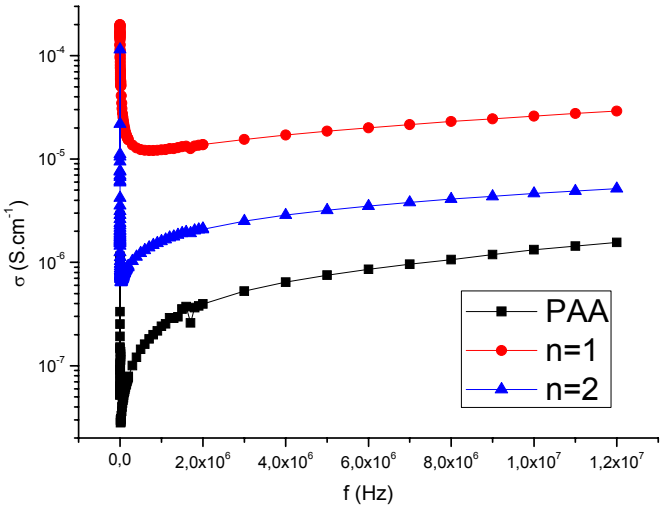
Şekil 4.35 : PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış IL2 kapasitörlerin 180 °C'de κ′′'nün frekansla değişimi



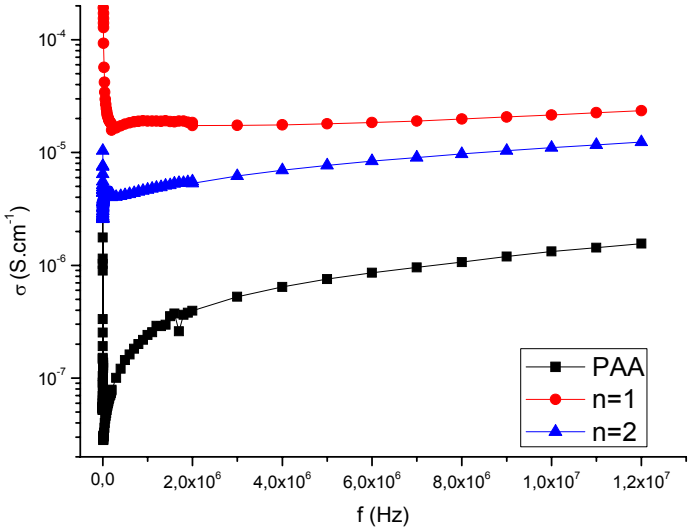
Şekil 4.36 : PAA ve katkılanmış IL3 kapasitörlerin 180 °C'de κ′′'nün frekansla değişimi

❖ 180 ºC'de PAA ve H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 ve n=2 IL1, IL2 ve IL3 kapasitörlerinin σ_{AC}-iletkenliğinin frekansla değişimine bakıldığında (Şekil 4.37, 4.38, 4.39):

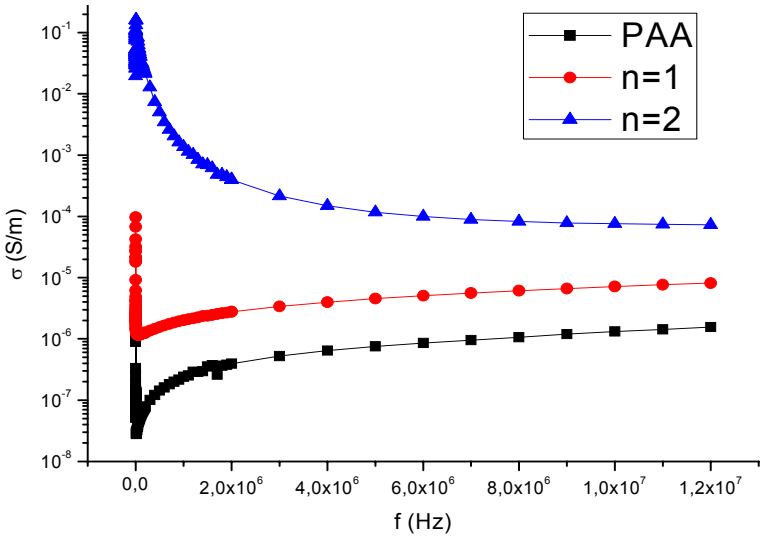
- IL1, IL2 ve IL3 kapasitörlerinde düşük frekanslarda σ_{AC}'nin bir minimum verip artan frekansla arttığı, ancak n=2 IL3'de bir minimum vermeden artan frekansla azaldığı,
- IL1, IL2 ve IL3 kapasitörlerinde σ_{AC}'nin PAA'ya göre arttığı ve IL1 ve IL2'de n=1 için maksimum değere ulaşırken IL3'te n=2 için maksimum olduğu
- Sıcaklık artışının iletkenliği artırdığı görülüyor.



Şekil 4.37 : PAA ve katkılanmış IL1 kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi



Şekil 4.38 : PAA ve katkılanmış IL2 kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi

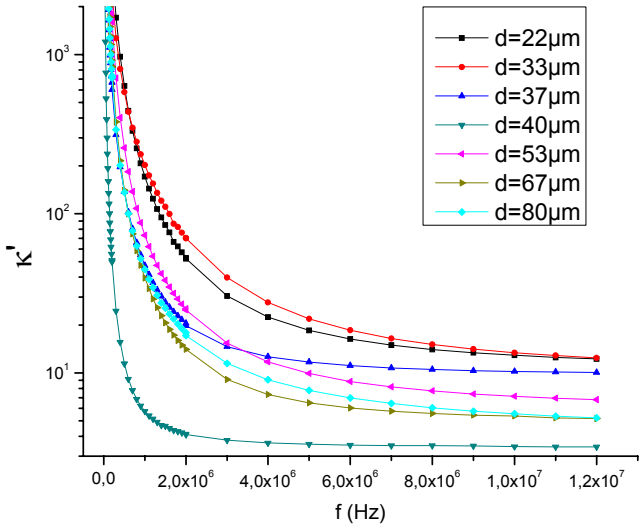


Şekil 4.39 : PAA ve katkılanmış IL3 kapasitörlerin 180 °C'de σ_{AC}'nin frekansla değişimi

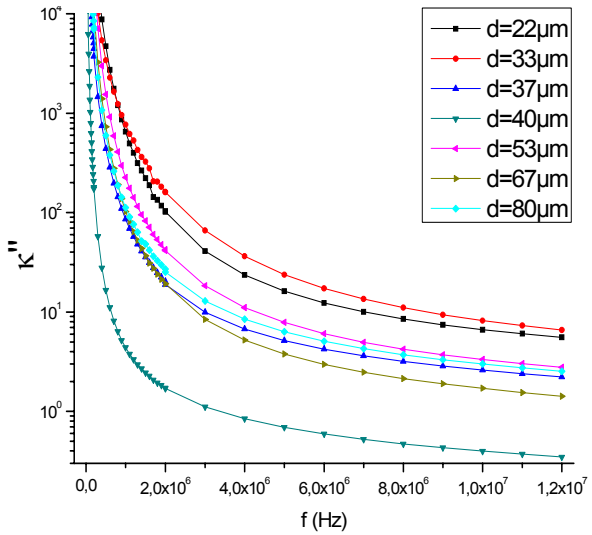
4.5. FARKLI KALINLIKLARDA HAZIRLANAN H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 IL3 KAPASİTÖRLERİNİN κ′, κ″'NÜN VE σ_{AC}'NİN 180 ºC'DE FREKANSLA DEĞİŞİMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

❖ H_2SO_4 ile katkılanmış farklı kalınlıklardaki n=1 IL3 kapasitörlerinin 180 ºC'de κ'-dielektrik sabitinin reel kısmının, κ''-dielektrik sabitinin imajiner kısmının ve σ_{AC}-iletkenliğinin frekansla değişimlerine bakıldığında (Şekil 4.40, 4.41, 4.42):

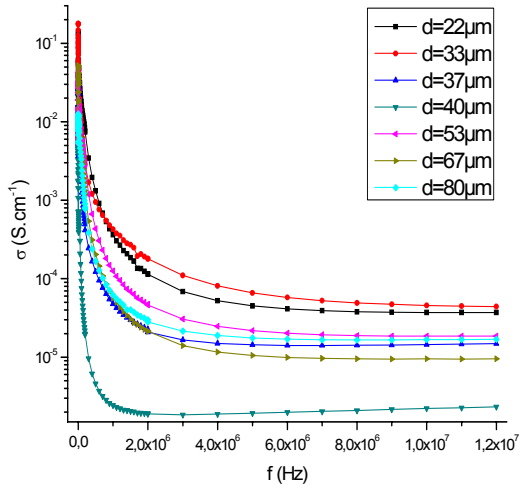
- Kalınlık artışına karşılık κ', κ'''nün ve σ_{AC}'nin değerlerinde bir dalgalanmanın olduğu, artan frekansla ise azaldığı görülüyor.



Şekil 4.40 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı kalınlıklarda κ''nün frekansla değişimi



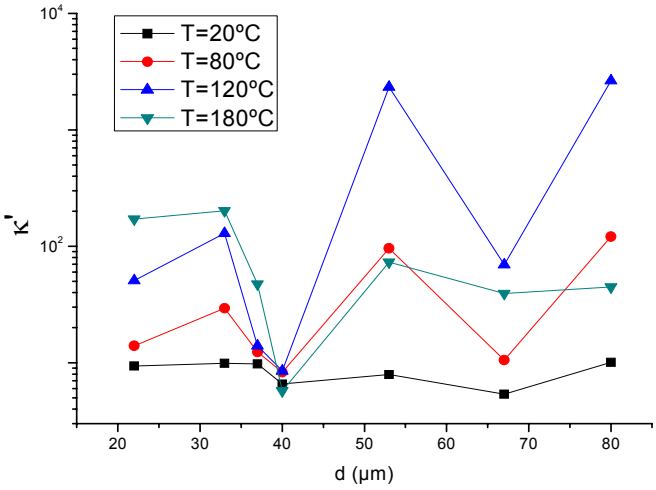
Şekil 4.41 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı kalınlıklarda κ'''nün frekansla değişimi



Şekil 4.42 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı kalınlıklarda σ_{AC}'nin frekansla değişimi

4.6. H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 IL3 KAPASİTÖRÜNÜN FARKLI SICAKLIKLARDA κ′, κ″'NÜN VE σ_{AC}'NİN 1 MHz'DE KALINLIKLA DEĞİŞİMLERİ

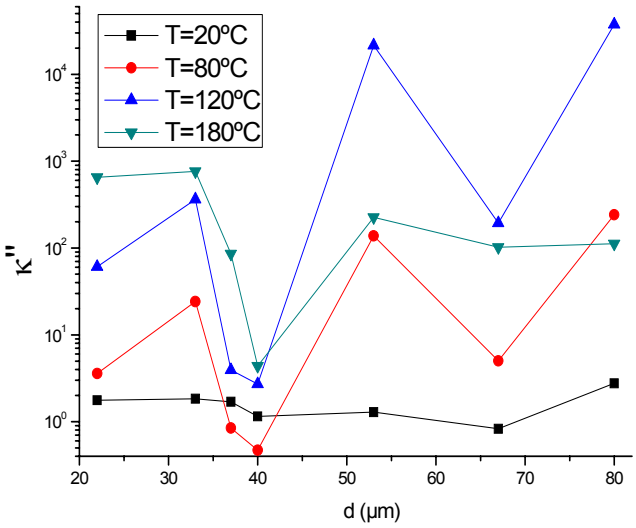
- H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün 1 MHz'de, farklı sıcaklıklarda κ′'nün kalınlıkla değişimine bakıldığında (Şekil 4.43):
  - κ′'nün 20 ºC'de kalınlıkla değişmediği, yüksek sıcaklıklara gidildikçe artan kalınlık değişimiyle dalgalanma görülmektedir.



Şekil 4.43 : 1 MHz'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ′'nün kalınlıkla değişimi

❖ H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün 1 MHz'de, farklı sıcaklıklarda κ''nün kalınlıkla değişimine bakıldığında (Şekil 4.44):

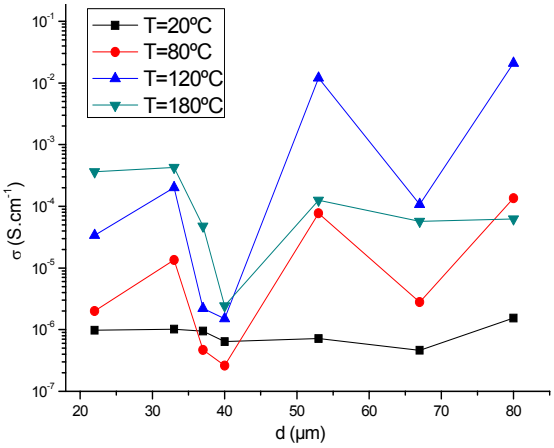
- κ''nün 20 ºC'de kalınlıkla değişmediği söylenebilirken, yüksek sıcaklıklara gidildikçe artan kalınlık değişimiyle dalgalanma göstermektedir.



Şekil 4.44 : 1 MHz'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda κ''nün kalınlıkla değişimi

❖ H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün 1 MHz'de, farklı sıcaklıklarda σ_{AC}'in kalınlıkla değişimine bakıldığında (Şekil 4.45):

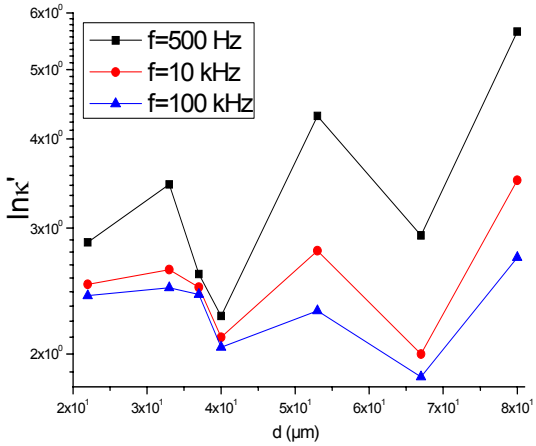
- İletkenlik 20 ºC'de kalınlıkla değişmediği söylenebilirken, yüksek sıcaklıklara gidildikçe artan kalınlık değişimiyle iletkenlikte dalgalanma gözlenmektedir.
- 40μm kalınlığına kadar 180 ºC'deki iletkenlik daha yüksek iken bu kalınlıktan sonra 120 ºC'deki iletkenliğin daha yüksek değerler aldığı görülüyor.



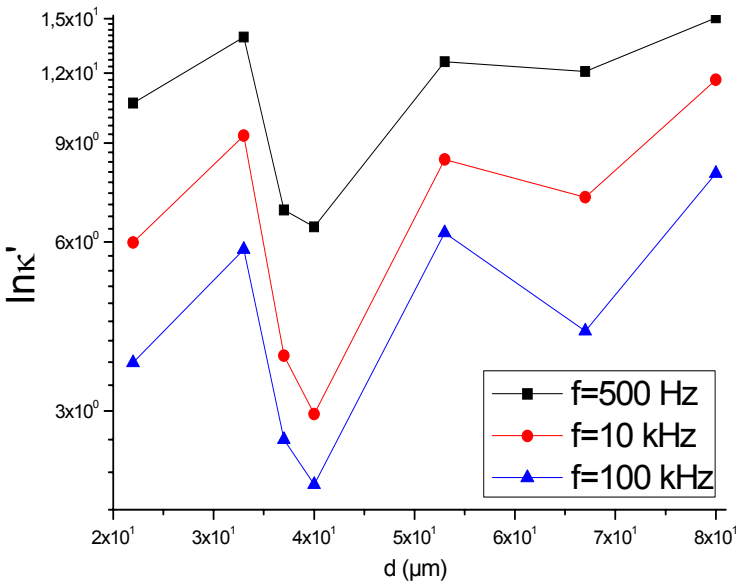
Şekil 4.45 : 1 MHz'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı sıcaklıklarda σ_{AC}'nin kalınlıkla değişimi

4.7. H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 IL3 KAPASİTÖRÜNÜN FARKLI FREKANSLARDA VE FARKLI SABİT SICAKLIKLARDA DİELEKTRİK SABİTİNİN REEL KISMININ KALINLIKLA DEĞİŞİMİ

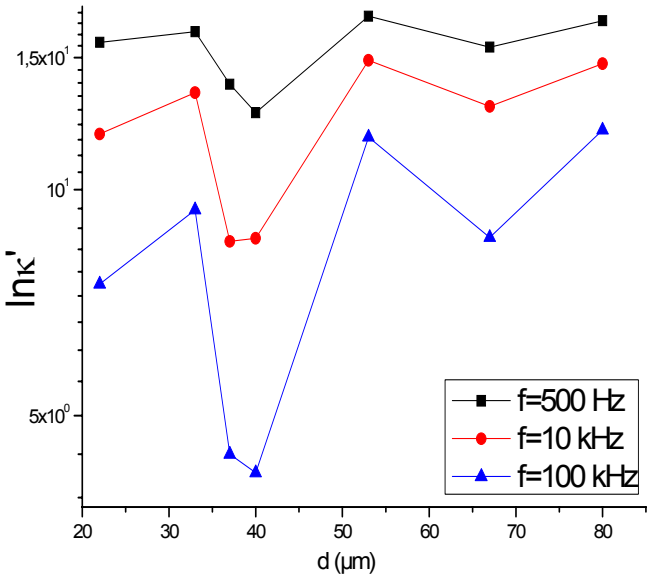
- 20 °C, 80 °C, 120 °C ve 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda lnκ′'nün kalınlıkla değişimine bakıldığında (Şekil 4.46, 4.47, 4.48, 4.49):
  - 20 °C'de sabit frekanslarda artan kalınlıkla κ′'nün dalgalandığı ve düşük frekanslara gidildikçe κ′'nün arttığı, yüksek sıcaklıklara gidildikçe κ′'nün daha büyük değerlere sahip olduğu görülüyor.



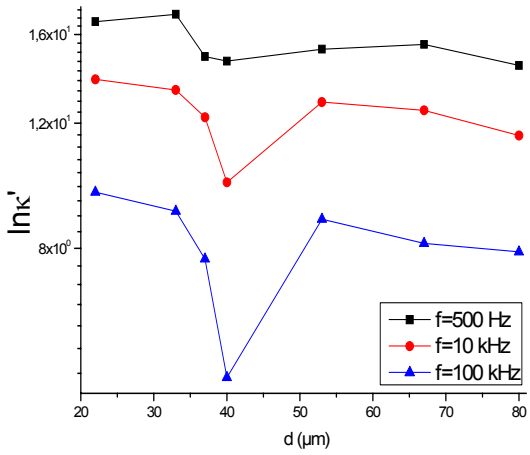
Şekil 4.46 : 20 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda lnκ′'nün kalınlıkla değişimi



Şekil 4.47 : 80 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda $\ln\kappa'$'nün kalınlıkla değişimi



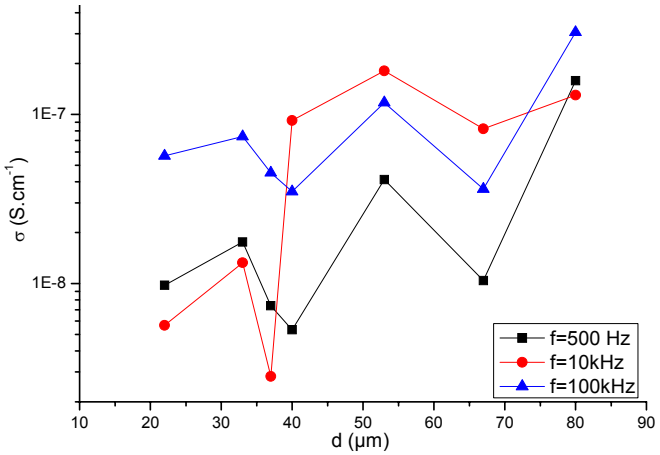
Şekil 4.48 : 120 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda $\ln\kappa'$'nün kalınlıkla değişimi



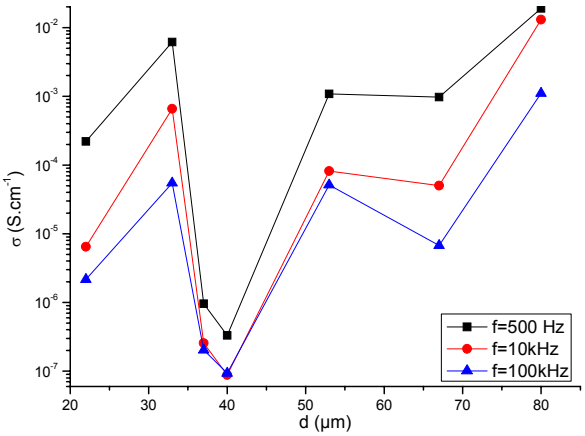
Şekil 4.49 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda $\ln\kappa'$'nün kalınlıkla değişimi

4.8. H_2SO_4 İLE KATKILANMIŞ n = 1 IL3 KAPASİTÖRÜNÜN FARKLI FREKANSLARDA VE FARKLI SABİT SICAKLIKLARDA İLETKENLİĞİN KALINLIKLA DEĞİŞİMİ

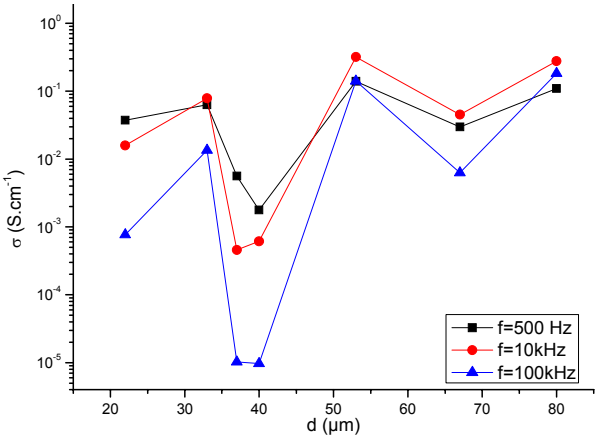
- 20 °C, 80 °C, 120 °C ve 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda iletkenliğin kalınlıkla değişimine bakıldığında (Şekil 4.50, 4.51, 4.52, 4.53):
  - 20 °C'de, kalınlık değişirken iletkenlik değerlerinde bir dalgalanma olduğu ve sıcaklık arttıkça bunun 40μm kalınlık bölgesinde daha belirgin olduğu,
  - İletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı görülüyor (10^{-7}'dan 10^{-1} S.cm^{-1}'ye kadar).



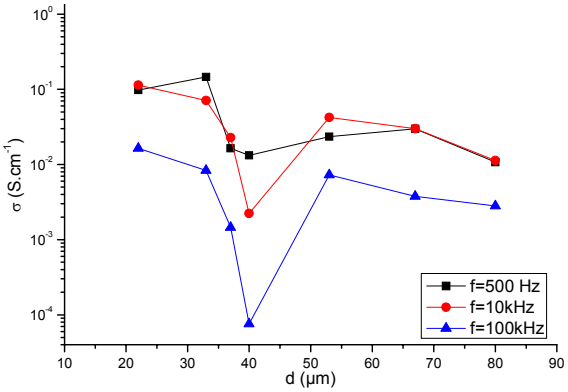
Şekil 4.50 : 20 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda σ_{AC}'nın kalınlıkla değişimi



Şekil 4.51 : 80 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda σ_{AC}'nin kalınlıkla değişimi



Şekil 4.52 : 120 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda σ_{AC}'nin kalınlıkla değişimi



Şekil 4.53 : 180 °C'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörün farklı frekanslarda σ_{AC}'nin kalınlıkla değişimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yüksek sıcaklık yakıt hücresi uygulaması için, imidazolyum esaslı iyonik sıvı içeren kompozit membranların hazırlanmasında polimer matrisi olarak yüksek sıcaklık dayanımına sahip polimerlerden olan poliimid (PI) yapısı denenmiştir. Çözülmesi gereken en önemli problem, yakıt hücrelerinde de kullanılan polimerde, polimer matris içerisine ilave edilecek iyonik sıvının zamana ve yakıt hücresi şartlarına bağlı olarak kompozit polimer membrandan sızmasını önlemek ve iyonik iletkenliği arttırmaktır. Bu amaçla fiziksel olarak karışım şeklinde bir kompozit membran hazırlama yöntemi yerine, iyonik sıvının kimyasal olarak yapıya bağlanmasıyla hazırlanan kompozit membranlar elde edilmiştir. Bunun için pozitif yüklü iyonik sıvının poliimid matrisine elektrostatik etkileşimle bağlanabilmesinde iyonik sıvının matris içine ilavesi poliimidin ara ürünü olan poliamik asit (PAA) aşamasındayken yapılmıştır. İlave edilen iyonik sıvının katyon türünü değiştirerek, katyondaki alkil zincir boyunun hazırlanan kompozit membranın proton iletim özelliğine etkisi incelenmiştir.

İlave edilen iyonik sıvılar: (EmIm-BF_4) : 1-etil 3-metil imidazolyum tetra floroborat ➔ IL1, (ButIm-BF_4): 1-butil imidazolyum tetra floroborat ➔ IL2, (MeIm-BF_4): Metil-imidazolyum tetra floroborat ➔ IL3

Buna ek olarak PAA ara ürün kademesindeyken ilave edilecek iyonik sıvının miktarı molar oranlar dikkate alınarak değiştirilmiş ve PAA/iyonik sıvı (IL) oranı (COOH/IL mol oranı (n)) 1.0 ve 2.0 olan kompozit membranlar hazırlanmıştır.

Literatürde yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde kullanılan PBI, s(PEEK) gibi polimer elektrolitlerde yüksek proton iletkenlik değerlerine sülfürik asit H_2SO_4, fosforik asit H_3PO_4 gibi asitlerle katkılama işlemi sonucu ulaşıldığı görülmektedir. Bundan dolayı proton iletkenlik değerlerinin geliştirilmesinde, poliimid esaslı polimer elektrolit kompozit membranlar asitle katkılama işlemine tâbi tutulmuşlardır.

Çalışmamızda yukarda belirttiğimiz iyonik sıvının türüne, mol oranı (n)'ye ve sülfürik asit (H_2SO_4) katkısına bağlı olarak bulduğumuz dielektrik sabitinin gerçek ve sanal

kısımlarının ve iletkenliğin değişimleri bulgular kısmında verilmiştir. Bu sonuçların frekans, sıcaklık ve kalınlık gibi parametrelere bağlılığı aşağıda değerlendirilmiştir.

PAA ve n=1 IL3 için dielektrik sabitinin frekansla değişimi (Şekil 4.1 ve 4.2) incelendiğinde: Yüksek frekanslara gidildikçe dielektrik sabitinin azaldığı görülür. Yapıya iyonik katkı yapıldığına göre bu uzun rölaksasyon zamanlı polarizasyon mekanizmasının iyonik olduğu söylenebilir. Frekans arttıkça uzun rölaksasyon zamanlı polarizasyon mekanizmasının hâkimiyeti azalacağı için dielektrik katsayısı da azalacaktır. Sıcaklık artışıyla κ''nin artışı yapıda termal değişimlerden etkilenen bir polarizasyon mekanizmasının varlığına işaret eder. Sıcaklığın artırılması ile dielektrik katsayısının artması sıcaklık artışının polarlanma mekanizmasını destekler yönde olduğunun ve bu tür amorf yapılı dielektrik malzemelerde sıcaklığın polarlanma mekanizmasını desteklediği bilinmektedir. PAA ve IL1, IL2 ve IL3 için (Tablo 4.1) κ' değerleri karşılaştırıldığında her sabit sıcaklıkta ve frekansta IL3'ün aldığı değerler diğerlerine göre daha büyük olduğunu göstermektedir. Bu ise polarlanabilecek varlığın daha çok olduğunu gösterir. κ'''nün, artan frekansla bir minimum değerine kadar azaldığı ve sonrasında arttığı görülmektedir (Şekil 4.3 ve 4.4). Bu artma varlığın dış alanın değişim hızını takip edememesinin sonucunda ortaya çıkan enerji kaybına karşılık gelir. IL3 için κ'''nün daha büyük olduğu görülmektedir (Tablo 4.2). IL3 için κ''nün büyük olmasına bağlı olarak κ'''nün de büyük olması beklenen bir sonuçtur. İletkenlik değişimleri incelendiğinde daha önce κ'' için söylediğimiz yorumlar, benzer şekilde burada da geçerli olacaktır (Şekil 4.5 ve 4.6). Sonuç olarak IL3'te daha büyük iletkenlik değerleri görülecektir (Tablo 4.3).

PAA ile n=1 ve n=2 için IL1, IL2 ve IL3 kapasitörlerinin κ', κ'' ve σ_{AC}'nin PAA ile n=1 ve n=2 oranına göre frekansa bağlılığının incelenmesi sürecinde: IL1 grubunda n=1 oranında bütün frekans ve sıcaklıklarda diğerlerine göre daha büyük bir κ' değerinin var olduğu (Şekil 4.7 ve 4.8) ve buna karşılık gelen κ'' (Şekil 4.13 ve 4.14) ve σ_{AC} (Şekil 4.19 ve 4.20)'nin diğerlerine göre daha büyük olduğu görülmüştür. IL2 grubunda n=1 ve n=2 oranlarında PAA'ya göre amaçlanan daha iyi değerlere sahip κ' (Şekil 4.9 ve 4.10), ε_2 (Şekil 4.15 ve 4.16) ve σ_{AC} (Şekil 4.21 ve 4.22) değerlerine ulaşılmadığı gibi iletkenlikte IL1 grubu σ_{AC} değerlerinden daha düşük değerler görülmüştür. IL3 grubunda n=1 oranında κ' için elde edilen sonuçlar n=1 IL1'den de daha büyük

olmuştur (Şekil 4.11 ve 4.12). Benzer sonuçlar κ'' için (Şekil 4.17 ve 4.18) ve σ_{AC} (Şekil 4.23 ve 4.24)'de görülmektedir. Sonuç olarak n=1 IL3 kapasitörlerinin iletkenliğinin daha büyük olduğu görülmüştür (Tablo 4.3). Araştırmanın hedeflerinden birisi de iletkenliği ($2{,}5.10^{-5}$ S.cm^{-1}) daha iyi olan örnekler olduğu için bunun n=1 IL3 örneğiyle elde edildiği söylenebilir.

İletkenliğin artırılması için yapılan H_2SO_4 katkısının sonuçları değerlendirildiğinde: H_2SO_4 ile katkılanmış IL2 grubunun dielektrik sabitinin frekansla değişimi (Şekil 4.25 ve 4.26) verilmiştir. Diğer katkılanmış IL1 ve IL3 kapasitörlerinin de dielektrik sabitinin 2 MHz deki değerlerinden oluşturulan Tablo 4.4'ü, katkılanmamış örneklere ait Tablo 4.1 ile karşılaştırırsak katkılanmış örneklerde κ' dielektrik sabitinin n=1 ve n=2 IL2 ve n=2 IL3'te arttığını görüyoruz. Diğerlerinde ise azalmaktadır. Katkı sonucunda dielektrik sabitinde artışın olması ortamın polarlanmayı destekleyici yönde değiştiğini gösteren bir parametredir. H_2SO_4 ile katkılanmış IL1 grubunun dielektrik sabitinin sanal kısmının frekansla değişimi (Şekil 4.27 ve 4.28) verilmiştir. Diğer katkılanmış IL2 ve IL3 kapasitörlerinin de dielektrik sabitinin sanal kısmının 2 MHz deki değerlerinden oluşturulan Tablo 4.5'i, katkılanmamış örneklere ait Tablo 4.2 ile karşılaştırırsak katkılanmış örneklerde κ'''nün IL2 ve n=2 IL3'te arttığını görüyoruz. Katkı sonucu bu ortamlarda polarlanmanın artışı κ'''nünde artışına sebep olduğu düşünülebilir. H_2SO_4 ile katkılanmış IL3 grubunun iletkenliğinin frekansla değişimi (Şekil 4.29 ve 4.30) verilmiştir. Diğer katkılanmış IL1 ve IL2 kapasitörlerinin de iletkenliğinin 2 MHz deki değerlerinden oluşturulan Tablo 4.6'yı, katkılanmamış örneklere ait Tablo 4.3 ile karşılaştırırsak; katkılanmış örneklerde σ_{AC}'nin IL2 ve n=2 IL3'te arttığını görüyoruz. Bu değerler incelendiğinde maksimum iletkenliğin katkılanmış n=2 IL3 örneğinde $3{,}9.10^{-4}$ S.cm^{-1} olarak elde edildiğini görüyoruz. Katkılanmamış ve katkılanmış membranların iletkenlik sonuçlarını karşılaştırdığımızda on kat kadar bir iyileşmenin var olduğu görülmektedir. Bu ise hedeflenen daha iyi iletkenlik sonuçlarına ulaşıldığını göstermektedir.

κ''nün artan frekansla azaldığı görülmektedir. Bu azalma daha önce söylediğimiz şekilde değerlendirilebilir. Ayrıca PAA'ya göre n=1 IL1 ve IL2 IL3'te daha büyük κ' değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.31, 4.32, 4.33). κ'''nün IL1, IL2, IL3 için PAA'dan daha büyük değerlere sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.34, 4.35, 4.36).

σ_{AC}-iletkenliğinin düşük frekanslarda bir minimum verdiği, IL1, IL2, IL3 için PAA'ya göre arttığı ve IL1 ve IL2'de n=1 için, IL3'de n=2 için en üst değerlere ulaştığı görülüyor. Ayrıca en büyük değerin n=2 IL3'te meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.37, 4.38, 4.39).

Daha iyi iletkenlik sonuçlarına ulaşıldıktan sonra farklı mikron kalıklıklarına sahip örneklerde kalınlığa bağlı elektrik ölçüm sonuçlarının değişimine bakıldığında: κ', κ'', σ_{AC}'nin tüm sabit kalınlıklarda artan frekansla azaldığı ve kalınlık artışına bağlı olarak κ', κ'', σ_{AC}'nin aldığı değerler incelendiğinde bir dalgalanmanın var olduğu görülüyor (Şekil 4.40, 4.41, 4.42).

İletkenliğin artırılması için yapılan H_2SO_4 katkısının kalınlığa bağlı sonuçlara etkisi değerlendirildiğinde: Şekil 4.43'de, H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörünün dielektrik sabitinin kalınlıkla değişimi verilmiştir. 20 ℃'de kalınlık değişimiyle κ''in davranışı hemen hemen sabit kalırken yüksek sıcaklıklara gidildikçe var olan dalgalanma artmaktadır. Burada daha öncede söylemiş olduğumuz sıcaklık artışının polarlanmayı desteklediği görülüyor. Şekil 4.44'de H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörünün dielektrik sabitinin sanal kısmının kalınlıkla değişimi verilmiştir. κ' için söylenen davranış benzer şekilde κ'' içinde kendini tekrar etmektedir. κ'''de 20 ℃'de kalınlık değişimiyle κ'''nün davranışı hemen hemen sabit kalırken yüksek sıcaklıklara gidildikçe var olan dalgalanma artmaktadır. Şekil 4.45'de H_2SO_4 ile katkılanmış n=1 IL3 kapasitörünün iletkenliğinin kalınlıkla değişimi verilmiştir. κ' için söylenen davranış benzer şekilde σ_{AC} içinde kendini tekrar etmektedir. σ_{AC}'de 20 ℃'de kalınlık değişimiyle σ_{AC}'nin davranışı hemen hemen sabit kalırken yüksek sıcaklıklara gidildikçe var olan dalgalanma artmaktadır. İletkenliğin daha iyi olduğu sonuçlara ulaşmada maksimum iletkenlik Şekil 4.45'te 120 ℃'de 53 μm kalınlıktaki örnekte 10^{-2} S.cm^{-1}'lere kadar çıkmıştır. Böylece kalınlığın da daha iyi iletkenlik sonuçlarına ulaşılabilmesi için mutlaka değerlendirilmesi gereken bir parametre olduğu sonucuna ulaşıyoruz.

Şekil 4.5'de PAA kapasitörü için iletkenlik deperi yaklaşık olarak 10^{-6} S.cm^{-1} değerinde maksimum verirken, Şekil 4.6'da n=2 IL3 kapasitörü 10^{-4} S.cm^{-1}, H_2SO_4 ile katkılanmış n=2 IL3 kapasitörü ise 10^{-1} S.cm^{-1} değerinde maksimum olmuştur.

Böylece saf örneğe iyonik sıvı katkısıyla iletkenlik 10^{-6} S.cm^{-1}'den 10^{-4} S.cm^{-1}'e çıkmıştır. Ayrıca bu iyonik sıvı katkısıyla elde edilen örnek H_2SO_4 ile katkılandığında 10^{-1} S.cm^{-1}'e kadar çıkarılmıştır. Böylece hazırlanan örneklerin iletkenlik değerleri yüksek sıcaklıklarda, amaçlanıldığı gibi iyonik sıvı ve asit katkısıyla perflorosülfonik asit (Nafion) membranlara alternatif olabilecek şekilde artırılmıştır. Giriş bölümünde belirtmiş olduğumuz çalışmalar [17, 18, 22, 23, 24] incelenecek olursa iletkenlik değerlerinin 10^{-5} - 10^{-1} S.cm^{-1} aralığında değiştiği görülecektir. Çalışmamızda elde etmiş olduğumuz maksimum iletkenlik sonucu yaklaşık olarak literatürdeki maksimum değer ile aynıdır.

Şekil 4.46'de κ''nün kalınlık değişimine bağlı olarak aldığı değerlerde bir dalgalanmanın olduğu görülüyor. Oda sıcaklığında farklı üç frekans değerinde yapılan incelemede alçak frekanslara gidildikçe beklenildiği gibi κ''nün arttığı görülüyor. Yukarıda iletkenlikte görmüş olduğumuz gibi kalınlık değiştikçe de ortamda polarizlenebilmenin değiştiğini görüyoruz. Oda sıcaklığında κ''nün kalınlık değişimine bağlı olarak aldığı değerlerde meydana gelen dalgalanma daha dar bir aralıkta olurken sıcaklık artışıyla bu aralığın daha büyüdüğünü görüyoruz (Şekil 4.47, 4.48, 4.49). 20℃ ile 180℃ arasındaki sıcaklık bölgesinde κ''nün aldığı değerler üç kat kadar artıyor. κ''nün kalınlık değişimine benzer şekilde Şekil 4.50'de σ_{AC}'nin kalınlıkla değişiminde aldığı değerlerde bir dalgalanmanın olduğu görülüyor. Oda sıcaklığında bu davranış daha dar bir aralıkta olurken sıcaklık artışıyla bu aralığın daha büyüdüğünü görüyoruz. Daha büyük σ_{AC} değerlerine, doğal olarak daha düşük frekanslarda ulaşılmaktadır (Şekil 4.51, 4.52, 4.53).

IL1, 2, 3 iyonik sıvılarında kimyasal yazılışlarında; IL1'de 1-etil 3-metil, IL2'de 1-butil, IL3'de Metil farklar olmak üzere; imidazolyum tetra floroborat kısmı hepsinde aynıdır. CH_3-OH metanol (metilalkol), C_2H_5-OH etanol (etil alkol), C_4H_9-OH butanol (butil alkol) olmak üzere görüldüğü gibi C (karbon) en az IL3'tedir. Burada kimyasal zincirde karbon uzunluğu en kısa olan IL3'tür ve hemen hemen en yüksek iletkenlik değerlerine sahiptir. İletkenlik değerleri yaklaşık olarak IL3, IL2 ve IL1 sırasına göre büyüklük gösteriyor. Buradan; zincirdeki C sayısıyla iletkenlik arasında ters orantı vardır. Dolayısıyla zincirdeki C sayısıyla iletkenlik arasında bir ilişki kurulup kurulamayacağı da değerlendirilmesi gereken bir parametredir.

KAYNAKLAR

1. HUGH D. YOUNG, ROGER A.FREEDMAN, 2008, *Sears and Zemansky' s University Physics with Modern Physics,* Pearson Education, Inc., San Francisco, 978-0-321-50130-1

2. ÇOLAKOĞLU, K., (ÇEVİRİ EDİTÖRÜ), 1996, *Serway, Beichner, Fen ve Mühendislik için Fizik 2,* Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-18-4.

3. CASSANO, A., FİGOLİ, A., TAGARELLİ, A., SİNDONA, G., DRİOLİ, E., 2006, Integrated Membrane Process for the Production of Highly Nutritional Kiwifruit Juice, *Desalination,* 189, 21-30.

4. KALOGİROU, S.A., 2005, Seawater Desalination Using Renewable Energy Sources, 31, 242-281.

5. BODALO-SANTOYO, A., GOMEZ-CARRASCO, J.L., GOMEZ- GOMEZ, E., MAXİMO-MARTİN, M.F., HİDALGO-MONTESİNOS, A.M., 2004, Spiral-wound Membrane Reverse Osmosis and the Treatment of Industrial Effluent, *Desalination,* 160, 151-158.

6. NOORDMAN, T.R., KETELAAR, T.H., DONKERS, F., WESSELİNGH, J.A., 2002, Concentration and Desalination of Protein Solutions by Ultrafiltration, *Chemical Engineering Science,* 57, 693-703.

7. REİS, R., ZYDNEY, A., 2001, Membrane separations in biotechnology, *Current Opinion in Biotechnology,* 12, 1, 208-211.

8. SOMMER, S., MELİN, T., 2004, Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-propanol and Other Organics, *Ind. Eng. Chem. Res.,* 43, 5248.

9. SALT, Y., HASANOĞLU, A., SALT, İ., KELEŞER, S., ÖZKAN S., DİNÇER, S., 2005, Pervaporation Separation of Ethylacetate-Water Mixtures Through a Crosslinked Poly(vinylalcohol) Membrane, *Vacuum,* 79, 215-220.

10. GROUPE CARBONE LORRAİNE*,* 1995, Vapor Permeation, *Membran Trennverfahren,* GFT.

11. JONQUİERRES, A., CLEMENT, R., LOCHON, P., NEEL, J., DRESCH, M., CHRETİEN, B., 2002, Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, *Journal of Membrane Science,* 206, 87–117.

12. ACOSTA, M., METREN, C., EİGENBERGER, G., CLASS, H., HELMİG, R., THOBEN, B., MÜLLER- STEİNHAGEN, H., 2006, Modeling Non-isothermal Two-phase Multicomponent Flow in the Cathode of PEM Fuel Cells, *Journal of Power Sources,* Article in Press.

13. CHENG, BAO, MİNGGAO, O., BAOLİAN, YI, 2006, Analysis of Water Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Tsinghua Science and Technology,* 11, 1, 54-64.

14. LEE, S. J., MUKARJEE S., TICIANELLI, E. A., 1999, Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, *Electrochhnica Açta* Volume 44, Issue 19, Pages 3283-3293

15. MESUT YILMAZOĞLU, 2010, *Yüksek Sıcaklık Yakıt Hücreleri İçin Polimer Elektrolit Kompozit Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu,* Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

16. WASSERSCHEID, P., WELTON, T., *lonic liquids in synthesis,* Cilt 1

17. PU, H., WANG, D., 2006, Synthesis and characterization of sulphonated polymer derived from 6FDA-ODA polyimide, *Electrochimica Açta,* Volume 51, Issue 26, 5612-5617

18. YE, X., BAI, FL, HO, W.S., 2006, Synthesis and characterization of new sulfonated polyimides as proton-exchange membranes for fuel cells, *Journal of Membrane Science,* Volume 279, Issues 1-2, 1, Pages 570-577

19. ZHAI, F., GUO, X., FANG, J., XU, FL, 2007, Synthesis and properties of novel sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel celi application, *Journal of Membrane Science,* Volume 296, Issues 1-2, Pages 102-109

20. ZHANG, F., LI, N., CUI, Z., ZHANG, S., LI, S., 2008, Novel acid-base polyimides synthesized from binaphthalene dianhydrie and triphenylamine-containing diamine as proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science,* vol. 314,1-2, pp. 24-32

21. ERDEMİ, H., BOZKURT, A., MEYER, W.H., 2004, PAMPSA-IM based proton conducting polymer electrolytes, *Synthetic Metals,* Volume 143, Issue 1,, Pages133-138

22. DELİGÖZ H., VATANSEVER, S., ÖKSÜZÖMER, F., KOÇ, S.N., ÖZGÜMÜŞ, S., GURKAYNAK, M. A., 2008, Preparation and characterization of sulfonated polyimide ionomers via post-sulfonation method for fuel -celi applications, *Polymers for Advanced Technologies,* Volume 19, 1126-1132

23. SEKHON, S.S. , KRISHNAN, P., SINGH, B., YAMADA, K., KİM, C.S., 2006, Proton conducting membrane containing room temperature ionic liquid, *Electrochimica Açta,* 52, 1639-1644

24. CHOUDHURY, N.R., SUBIANTO, S., MAYUR, K. M., DUTTA, N. K.r KNOTT, R., Composite Polymer Electrolyte Containing lonic Liquid and Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes for Anhydrous PEM Applications.

25. PAUL M. FISH BANE, STEPHEN GASIOROWIRZ, STEPHEN T. THORNTON, 2003, *Temel Fizik,* Arkadaş Yayınevi, Ankara, 975-509-369-9

26. SANKIR, NURDAN D., 2009-2010/II, *Sığa veDielektrikler* [online],TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, http://nsankir.etu.edu.tr/Fizik%20102-Siga%20ve%20Dielektikler.pdf [Ziyaret Tarihi: 4 Mayıs 2010].

27. KELLER, FREDERICK J., GETTYS, W. EDWARD, SKOVE, MALCOLM J., 2002, *Fizik,* Literatür Yayıncılık, İstanbul, 975-7860-54-9

28. ÇEVİRİ EDİTÖRÜ: KEMAL ÇOLAKOĞLU, 1996, *Serway, Beichner, Fen ve Mühendislik için Fizik 2,* Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-18-4.

29. ŞAHİN YAKUT, 2009, *Antimon Tellür (Sb_2Te_3) Bileşiğinin Elektriksel Özellikleri,* Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

30. GRIFFITHS, DAVID J., 2003, *Introduction to Electrodynamics,* Prentice-Hall Internaitonal (UK) Limited, London, 975-8640-82-8

31. ARTHUR R. VON HIPPEL, 1954, *Dielectrics and Waves,* John Wiley & Sons, Inc., New York, 54-11020

32. ELLIOTT, ROBERT S., 1999, *Electromagnetics: History, Theory, and Applications,* Wiley-IEEE Press, New York, 9780470544525

33. BONIN, KEITH D. & KRESIN, VITALY V., 1997, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters Book Description,* World Scientific Publishing Company, New Jersey, 9810224931

34. FÖLL, H., 2010, *Electronic Materials,* [online], University of Kiel; Faculty of Engineering, http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_3/backbone/r3_2_2.html [Ziyaret Tarihi: 22 Nisan 2010].

35. FÖLL, H., 2010, *Electronic Materials,* [online], University of Kiel; Faculty of Engineering, http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_3/backbone/r3_2_3.html [Ziyaret Tarihi: 22 Nisan 2010].

36. DRAINE, B. T. & GOODMAN, J., 1992, Beyond Clausius-Mossotti - Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation, *The Astrophysical Journal,* Part 1 (ISSN 0004-637X), vol. 405, no. 2, 685-697.

37. FÖLL, H., 2010, *Electronic Materials,* [online], University of Kiel; Faculty of Engineering, http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_3/backbone/r3_2_6.html [Ziyaret Tarihi: 22 Nisan 2010].

38. LEE S.Y., YASUDA, T., WATANABE, M., 2009, Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells, *J. Power Sources,* 24, 1478-1484

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Büyük Esma Sultan İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimimi Nişantaşı Nuri Akın Lisesi (Y.D.A.)'da tamamladıktan sonra 2003 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'ne, 2004 yılında da İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik Bölümü'ne başladım. 2007 yılında Fizik, 2008 yılında Matematik Bölümü'nden mezun oldum. Fizik Bölümü mezuniyetimin ardından 2007 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Genel Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimime başladım.

.

Yavuz ŞAHİN