

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAKIT PİLİ UYGULAMALARI İÇİN ASİT SÜBSTİTÜE
FOSFAZEN KATKILANMIŞ POLİMERİK AZOL ESASLI
MEMBRANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

GÜL TUĞBA KUMAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAKIT PİLİ UYGULAMALARI İÇİN ASİT
SÜBSTİTÜE FOSFAZEN KATKILANMIŞ
POLİMERİK AZOL ESASLI
MEMBRANLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

GÜL TUĞBA KUMAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF ACID SUBSTITUTED PHOSPHAZENE
ADDED POLYMERIC AZOLE BASED
MEMBRANES FOR FUEL CELL
APPLICATIONS**

GÜL TUĞBA KUMAŞ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. FERDA HACİVELİOĞLU

GEBZE
2021



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/02/2021 tarih ve 2021/06 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/02/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Gül Tuğba KUMAŞ'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Doç. Dr. Ümit KADİROĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Günümüzde yakıt pilleri verimli, ekonomik ve çevreyle uyumlu enerji üretim teknolojileri olarak uygulama ve kullanım alanına sahiptir. Yakıt pillerinin bileşimi ve çalışma prensiplerine göre farklı çeşitleri olmakla beraber taşınabilir olmaları, yüksek enerji verimlilikleri ve yüksek güç yoğunlukları sebebiyle polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilleri (PEMYP) en önemli yakıt pilleri sınıfını oluşturmaktadır. Proton iletken bir malzeme olan proton değişim membranları PEMYP'nin kalbidir ve genellikle Dupont'un Nafion'u PEM olarak kullanılmaktadır. Fakat yüksek maliyeti, yüksek sıcaklıklardaki iletkenlik kaybı ve yüksek metanol geçirgenliği gibi bazı dezavantajlarının olması PEMYP'lerde kullanımını sınırlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, yakıt pillerinde alternatif olarak kullanılabilecek daha düşük maliyetli, yüksek sıcaklıklarda proton iletkenlik sağlayabilen asit süstitüe fosfazen katkılı poliviniltriazol (PVT) esaslı kompozit membranların geliştirilmesi hedeflendi.

Öncelikle etil-4-hidroksibenzensülfonat (1) ve 4-hidroksifenil dietilfosfonat (4) sentezlendi. Hekzaklorosiklotrifosfazenin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile hekza(etil-4-oksibenzensülfonat)siklotrifosfazen (2) ve hekzakis(4-dietilfosfonatofenoksi)siklotrifosfazen (5) elde edildi. Hazırlanan bu bileşikler hidroliz edilerek hekza(4-oksibenzensülfonik asit)siklotrifosfazen (3) ve hekzakis(4-oksibenzenfosfonik asit)siklotrifosfazen (6) bileşikleri elde edildi. Diğer yandan 1-vinil-1,2,4-triazol monomerinden serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile PVT sentezlendi ve bu polimer, asit süstitüe fosfazenler (3) ve (6) ile farklı oranlarda katkılanarak altı farklı polimer kompozit membran elde edildi.

Sentezlenen bu polimer ve kompozit membranların yapısal analizleri FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Termal davranışları DSC ve TGA yöntemleri ile belirlendi. Ayrıca kompozit membranların iletkenlik özellikleri empedans spektroskopisi ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Proton iletken membran (PEM) yakıt pili (PEMYP), Poliviniltriazol (PVT), fosfazen, kompozit.

SUMMARY

Today, fuel cells have an application and usage as an efficient, economical and environmentally compatible energy generation technology. Although there are different types of fuel cells according to their composition and operating principles, polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) are one the most important type due to their portable, high energy efficiency and high power density properties. Proton exchange membranes, where are a proton conductive material is use as PEM, are the heart of PEMFC and often Dupont's Nafion is used. However, Nafion has some disadvantages such as high cost, conductivity loss at high temperatures and high methanol permeability, which limits its use in PEMFCs.

In this thesis, it was aimed to develop acid substituted phosphazene doped polyvinyltriazole (PVT) based composite membranes that can provide proton conductivity at high temperatures, at a lower cost that can be used as an alternative in fuel cells.

First, ethyl-4-hydroxybenzenesulfonate (1) and 4-hydroxyphenyl diethylphosphonate (4) were synthesized. Hexa(ethyl-4-oxybenzenesulfonate) cyclotriphosphazene (2) and hexa(4-diethylphosphonophenoxy) cyclotriphosphazene (5) were obtained by nucleophilic substitution reaction of hexachlorocyclotriphosphazene. These compounds were hydrolyzed to obtain hexa(4-oxybenzenesulfonic acid) cyclotriphosphazene (3) and hexakis(4-oxybenzenephosphonic acid) cyclotriphosphazene (6) compounds. On the other hand, PVT was synthesized from 1-vinyl-1,2,4-triazole monomer by free radical polymerization and this polymer is doped with (3) and (6) acid-substituted phosphazenes in different ratios to obtain six different polymer composite membranes.

Structural analyzes of these synthesized polymer and composite membranes were investigated by FT-IR, ¹H and ³¹P NMR techniques. Thermal behaviors were investigated by DSC and TGA methods. In addition, the conductivity properties of composite membranes were examined by impedance spectroscopy.

Keywords: Proton conductive membrane (PEM) fuel cell (PEMFC), Polyvinyltriazole (PVT), phosphazene, composite.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım bana öncü olan ve çalışmalarım boyunca destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden danışman hocam sayın Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince ve her konuda manevi desteğiyle yanımda olan saygı değer hocam Prof. Dr. Serap BEŞLİ'ye tüm kalbimle teşekkür ederim.

Hiçbir sıkıntıda beni yalnız bırakmayan, tez yazım sürecinde ve hayatta her konuda manevi desteğiyle bana güç veren canım eşim Erdem KUMAŞ'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın bir kısmında beraber yol aldığım, okul içi ve okul dışında her türlü manevi desteğini gördüğüm canım arkadaşım Zeynep ALTINBARIN'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen, sevgili arkadaşlarım Dr. Elif Büşra ÇELEBİ'ye, Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'ye, Gürkan SAYAN'a, Nazmiye KILIÇ'a ve İlke SAYAN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, bugünlere gelmemde büyük emeği olan canım annem, teyzem ve abime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yanı sıra bursiyer olarak görev aldığım 114Z762 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Yakıt Pilleri	4
2.1.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi	4
2.1.2. Yakıt Pilleri Çeşitleri	6
2.1.2.1. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilleri	8
2.1.2.2. Alkali Yakıt Pilleri	9
2.1.2.3. Fosforik Asit Yakıt Pilleri	10
2.1.2.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri	11
2.1.2.5. Katı Oksit Yakıt Pilleri	12
2.1.2.6. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri	12
2.1.2.6.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili Bileşenleri	13
2.1.2.6.2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri Çalışma Prensibi	15
2.2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pillerinde Kullanılan Membranlar	16
2.2.1. Poliviniltriazol Esaslı Membranlar	17
2.3. Polimer Elektrolit Membranlarda Proton İletim Mekanizmaları	19
2.3.1. Vehicle Mekanizması	19
2.3.2. Grotthuss Mekanizması	19
2.4. Fosfazenler	21

2.4.1. Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi	22
2.4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (trimer) Fiziksel Özellikleri ve Elektronik Yapısı	22
3. MALZEME ve YÖNTEM	24
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	24
3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	26
4.1. Genel İşlemler	26
4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (trimer) Saflaştırılması	26
4.1.2. THF'in Kurutulması	26
4.1.3. Membran Hazırlama Yöntemi	26
4.2. Sentez Çalışmaları	27
4.2.1. Etil-4-hidroksibenzensülfonat (1) Sentezi	27
4.2.2. Hekza-(etil 4-oksibenzensülfonat)siklotrifosfazen (2) Sentezi	28
4.2.3. Hekza-(4-oksibenzensülfonik asit)siklotrifosfazen (3) Sentezi	29
4.2.4. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (4) Sentezi	30
4.2.5. Hekzakis(4-dietoksifosforilfenoksi)siklotrifosfazen (5) Sentezi	31
4.2.6. Hekzakis(4-oksibenzenfosfonik asit)siklotrifosfazen (6) Sentezi	32
4.2.7. Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) (7) Sentezi	33
4.2.8. Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların (8a-c) Sentezi	34
4.2.9. Hekza-(4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların (9a-c) Sentezi	35
4.3.Yapısal Özellikleri Belirleme Çalışmaları	36
4.3.1. Etil-4-hidroksibenzensülfonat (1) Bileşiğinin Yapı Analizi	36
4.3.2. Hekza-(etil 4-oksibenzensülfonat) siklotrifosfazen (2) Bileşiğinin Yapı Analizi	38
4.3.3. Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen (3) Bileşiğinin Yapı Analizi	40
4.3.4. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (4) Bileşiğinin Yapı Analizi	42

4.3.5. Hekzakis(4-dietilfosfonatofenoksi) siklotrifosfazen (5)	46
Bileşiminin Yapı Analizi	
4.3.6. Hekzakis(4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen (6)	48
Bileşiminin Yapı Analizi	
4.3.7. Poliviniltriazol (PVT) (7) Polimerinin Yapı Analizi	50
4.3.8. Hekza (4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı	52
PVT Kompozit Membranların (8a-c) Yapı Analizi	
4.3.9. Hekza (4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı	56
PVT Kompozit Membranların (9a-c) Yapı Analizi	
5. SONUÇLAR	61
5.1. Asit Sübstitüe Fosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların	62
Camsı Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkisi	
5.2. Asit Sübstitüe Fosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların	62
Termal Kararlılığa Etkisi	
5.3. Asit Sübstitüe Fosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların	63
İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi	
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	72

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Acıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
^1H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
^{31}P	: Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
^{13}C	: Karbon Atomunun 13 Kütle Numaralı İzotopu
δ	: Kimyasal Kayma
$\text{\AA}$	: Angström
$^{\circ}\text{C}$	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
AC	: Alternatif Akım
BPO	: Benzoilperoksit
DC	: Doğru Akım
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
E.N.	: Erime Noktası
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HCl	: Hidroklorik Asit
KOH	: Potasyum Hidroksit
mmol	: Milimol
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Na_2SO_4	: Sodyum Sülfat
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	: Hekzaklorosiklotrifosfazen
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PEMYP	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
PVT	: Poliviniltriazol
TGA	: Termogravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1:	Sir William R. Grove Tarafından Geliştirilen İlk Yakıt Pili. 4
2.2:	Mond ve Langer'in Tasarladığı Yakıt Pili. 5
2.3:	Gemini Uzay Aracında Kullanılan Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili. 6
2.4:	Yakıt Pili Çeşitleri. 7
2.5:	Doğrudan Metanollü Yakıt Pilleri. 8
2.6:	Alkali Yakıt Pilleri. 9
2.7:	Fosforik Asit Yakıt Pilleri. 10
2.8:	Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri. 11
2.9:	Katı Oksit Yakıt Pilleri. 12
2.10:	PFSA (Nafion) Polimerin Yapısı. 14
2.11:	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri Bileşenleri. 14
2.12:	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili. 16
2.13:	Sülfonik Asit Sübstitüe Fosfazen Bileşiği ile PVT Arasındaki Proton İletim Mekanizması. 18
2.14:	Vehicle Proton İletim Mekanizması. 19
2.15:	Su Molekülünde Hidrojen Bağları ile Proton İletimi. 20
2.16:	Su Moleküllerinde E-Z-E. 20
2.17:	Fosfazen Bileşiğinin Reaksiyon Şeması. 22
2.18:	$N_3P_3Cl_6$ Yapısının Rezonans Gösterimi. 23
2.19:	Trimerin X-ışını Kırınımı ile Aydınlatılmış Yapısı. 23
4.1:	1 Bileşiğinin Sentezi. 27
4.2:	2 Bileşiğinin Sentezi. 28
4.3:	3 Bileşiğinin Sentezi. 29
4.4:	4 Bileşiğinin Sentezi. 30
4.5:	5 Bileşiğinin Sentezi. 31
4.6:	6 Bileşiğinin Sentezi. 32
4.7:	7 Bileşiğinin Sentezi. 33
4.8:	8a-c Kompozit Membranların Sentezi. 34

4.9:	9a-c Kompozit Membranların Sentezi.	35
4.10:	1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	36
4.11:	1 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.	37
4.12:	1 bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.	38
4.13:	2 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	39
4.14:	2 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.	39
4.15:	2 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.	40
4.16:	3 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	41
4.17:	3 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.	41
4.18:	3 Bileşiğinin ^{31}P Spektrumu.	42
4.19:	4 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.	43
4.20:	4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	43
4.21:	4 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.	44
4.22:	4 Bileşiğinin ^{31}P Spektrumu.	45
4.23:	4 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.	45
4.24:	5 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	46
4.25:	5 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.	47
4.26:	5 Bileşiğinin ^{31}P Spektrumu.	47
4.27:	6 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.	48
4.28:	6 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.	49
4.29:	6 Bileşiğinin ^{31}P Spektrumu.	49
4.30:	7 Polimerinin FT-IR Spektrumu.	50
4.31:	7 Polimerinin ^1H NMR Spektrumu.	51
4.32:	7 Polimerinin DSC Termogramı.	51
4.33:	7 Polimerinin TGA Termogramı.	52
4.34:	8a-c Kompozit Membranların FT-IR Spektrumu.	53
4.35:	8a-c Kompozit Membranların ^1H NMR Spektrumu.	54
4.36:	8a-c Kompozit Membranların ^{31}P NMR Spektrumu.	55
4.37:	8a-c Kompozit Membranların DSC Termogramı.	55
4.38:	8a-c Kompozit Membranların TGA Termogramı.	56
4.39:	9a-c Kompozit Membranların FT-IR Spektrumu.	57
4.40:	9a-c Kompozit Membranların ^1H NMR Spektrumu.	58
4.41:	9a-c Kompozit Membranların ^{31}P NMR Spektrumu.	59

4.42:	9a-c Kompozit Membranların DSC Termogramı.	59
4.43:	9a-c Kompozit Membranların TGA Termogramı.	60
5.1:	Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı PVT Kompozit Membran.	61
5.2:	8a-c Kompozit Membranların İletkenlik Grafiği.	64
5.3:	9a-c Kompozit Membranların İletkenlik Grafiği.	65

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>		<u>Sayfa</u>
3.1:	Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.	24
3.2:	Laboratuvar ve Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.	25
5.1:	Asit Sübstitüe Fosfazen Katkılı Kompozit Membranların Camısı Geçiş Sıcaklıkları.	62
5.2:	Asit Sübstitüe Fosfazen Katkılı Kompozit Membranların Termal Kararlılıkları.	63

1. GİRİŞ

Enerjiye duyulan ihtiyaç, modern hayat ve gelişen teknoloji ile gittikçe artmaktadır. Günümüzde enerji üretimi için yoğun olarak doğalgaz, petrol, kömür gibi fosil kökenli yakıtlar kullanılmaktadır. Bu enerji kaynaklarının tükenen rezervleri, enerji dönüşüm verimlerinin düşük olması ve bu dönüşüm sırasında ortaya çıkan çevreye zararlı emisyon ve atıklar nedeniyle bilim insanları farklı arayışlar için araştırma yapmışlardır. Araştırmalar hidrojen gibi çevreye zarar vermeyen alternatif yakıtlar ve daha yüksek verim elde edilebilen enerji dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi yönünde sürdürülmektedir. Bu çalışmalar neticesinde yakıt pili teknolojisi doğmuştur.

Son yıllarda proton değişim membranlarının, yakıt pillerinde ve elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazlarında kullanımı üzerinde durulmaktadır. İşletimleri kolay olan bu sistemler, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları, verimlerinin içten yanmalı motorlara göre daha yüksek olması ve çevreye zararlı emisyonlar içermemeleri gibi avantajlara sahiptirler. Proton değişim membranı (proton iletken membran (PEM)), proton değişim membran yakıt pillerinin (PEMYP) kalbidir ve genellikle membran olarak Dupont'un Nafion'u kullanılmaktadır. Fakat Nafion'un maliyetinin yüksek olması, yüksek sıcaklıklarda iletkenlik kaybı göstermesi ve yüksek metanol geçirgenliği gibi bazı dezavantajları PEMYP'de kullanımlarını kısıtlamaktadır. Özellikle maliyetin yüksek olması PEMYP'nin ticaretini de zorlaştırmaktadır. Bu sebeple, daha ekonomik PEM'ler üretilmesine yönelik birçok çalışma devam etmektedir. Örnek olarak Nafion 117 membranı, sınırlı kalınlıkta ve belirli iyon direncinde üretilmesiyle birlikte maliyeti çok yüksektir. Nafion 117, kararlılık ve iyi seviye performans göstermesine rağmen, maliyetinden dolayı başka alternatif maddelerden üretim sağlamak amacıyla araştırmalar yürütülmektedir [1].

Yapılan bir çalışmada polimer elektrolit membran yakıt pili uygulamaları için geliştirilen kompozit membranlarla ilgili çalışmalara değinilmiştir. Perflorlanmış polimer elektrolitlerin düşük sıcaklıklarda (80 °C) PEMYP uygulamalarının zayıf yönleri tartışılmıştır. Alternatif proton iletken membranların yüksek sıcaklıklarda PEMYP uygulamaları gösterilmiştir. Son dönemlerde araştırmaların 150 °C'de kararlılığını koruyan, düşük maliyetli proton iletken kompozit membranlar üzerinde yoğunlaştığı raporlanmıştır [2].

Son yıllarda nemsiz ortamda proton iletkenlik sağlayabilmek için membranlar üretilmeye başlanmıştır. Bu kapsamda triazol, benzimidazol ve imidazol gibi bazik yapılar polimer zincirine bağlanmış veya asidik yapılar/polimerler ile kompozit yapılmıştır. Bu sistemlerde, azol yapıları ile asit grupları arasında proton taşınımı gerçekleşerek proton iletkenlik sağlanmaktadır.

Poli(viniltirazol) homopolimerleri düşük mekanik ve suda çözünme özelliklerinin her ikisine de sahip olduğundan tek başına elektrolit olarak kullanılamazlar. Triazol türü membranlarda, proton iletkenliğin sağlanabilmesi için polimer ana zincirine asit katkılama gerekmektedir ve bu asidik katkılar ile kompozit yapıldığında Grotthuss mekanizması ile proton iletkenlik sağlanabilmektedir.

Fosfazenler, yapılarında tekrarlayan $-P=N-$ birimleri bulunan düşük molekül kütleli oligomerlerden yüksek molekül kütleli polimerlere kadar birçok bileşiği kapsayan düz zincirli ve halkalı bileşiklerdir. Halkalı fosfazenlerin en bilinen üyeleri heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) bileşikleridir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N$ birimleri içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bilinmektedir [3].

Fosfazen bileşikleri ile ilgili çalışmalar 19. yüzyılın son yıllarında halkalı fosfazenlerin elde edilmesi ile başlasa da temel olarak enstrümental tekniklerin gelişmesiyle 1950 yılından itibaren bu bileşikler üzerinde çalışılmaya başlanmıştır [4]. Siklofosfazenler organik çözücülerde çözünmeleri ile organik, $P=N$ grubu içermeleri sebebiyle de anorganik karakter taşırlar ve bu nedenle organik kimya ile anorganik kimya arasında bileşiklerdir. Bu durum fosfazen bileşiklerini daha da ilgi çekici hale getirmiştir. Fosfazen bileşiklerinin en önemli özelliklerinden biri fosfor atomuna farklı yapıların bağlanabilmesi ve bağlanan yapılara göre bileşiklerin çeşitli uygulamalar için farklı özellikler gösterebilmesidir.

Fosfazen bileşikleri ile yapılan çalışmalara bakıldığında; termal olarak kararlı olmalarının yanı sıra yapılarındaki kimyasal ve oksidatif kararlılıkları, elektrofilik ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile kolayca elde edilebilmeleri sayesinde bilimsel ve teknolojik alanda oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Halkalı fosfazen bileşikleri, fosfazen sınıfı bileşikleri arasında büyük öneme sahiptir. Trimer, polimerin reaksiyon koşullarını belirlemek ve elde edilen ürünü kolayca saflaştırmak gibi özellikleri nedeniyle model bileşik olarak kullanılır [5].

Bu tez çalışmasında, termal ve oksidatif olarak kararlı olan, fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba ve derecesine göre kolayca uyarlanabilen inorganik

moleküllerin önemli bir sınıfını oluşturan trimer ile poliviniltriazol (PVT) kompozit membranları hazırlanarak, suda çözünebilen, kolaylıkla film oluşturabilen yeni tip proton iletken membranların hazırlanması ve aynı zamanda 3 ve 6 bileşiklerinin polimer için katkılama ajanı olarak kullanımı hedeflendi. Elde edilen polimerin ve kompozit membranların yapıları standart spektroskopik teknikler (FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR) ile aydınlatıldı. Termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleri ile incelendi. Ayrıca elde edilen kompozit membranların iletkenlik özellikleri empedans spektroskopisi ile incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yakıt Pilleri

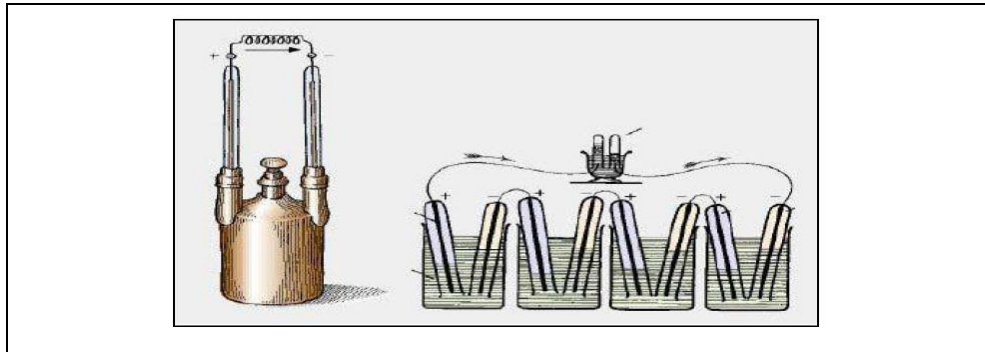
Yakıt pilleri, ortama yakıt ve oksitleyici beslenmesiyle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine (ve ısıya) dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Sessiz ve verimli çalışmalarının yanı sıra yakıt olarak hidrojen kullanıldığında sadece güç ile emisyon olarak su üretmektedirler [6].

Yakıt pili teknolojisi, ticari uygulamalarda kullanılabilir olması sebebiyle (elektrikli taşıtlar, bina kojenerasyonu, güç kaynağı vb.) yenilenebilir enerji sistemleri olarak umut verici ve emisyon içermeyen enerji dönüşüm teknolojilerinden biri olarak bilinmektedir [7].

2.1.1. Yakıt Pillerinin Tarihçesi

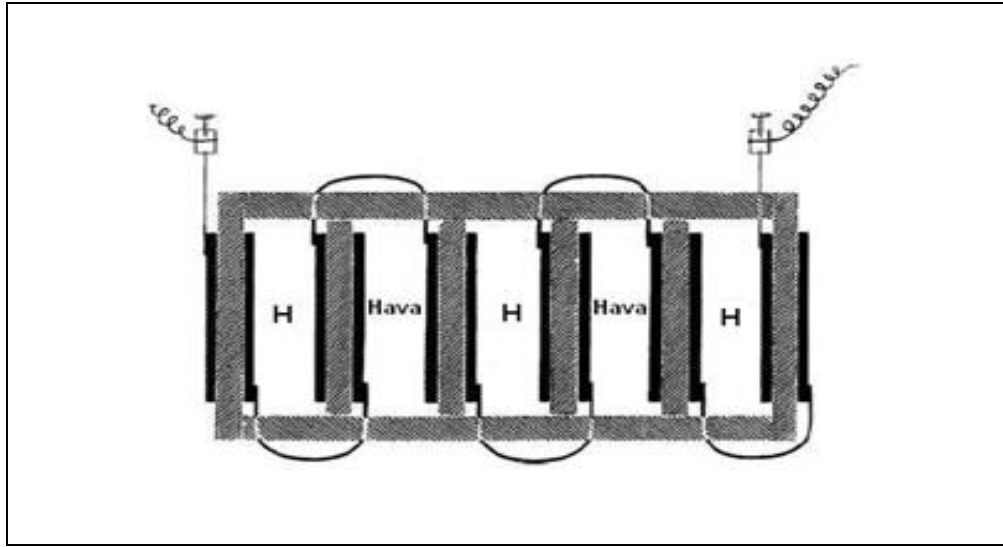
Yakıt pilleri ilk olarak 1838 yılında, William Robert Grove tarafından yakıt pillerinin esas çalışma prensibi olan suyun ters elektrolizi ile hidrojen ve oksijenden elektrik enerjisi üretimi gerçekleştirilmiştir. Grove hücresi olarak bilinen bu hücre içini sulu sülfirik asit çözeltisine daldırılmış platin elektrotlara oksijen ve hidrojen beslenmesiyle iki elektrot arasında elektrik potansiyelini oluştuğunu keşfetmiştir.

Grove, birkaç elektrotu seri devreyle bağlayarak bileşimini ayarlamak kaydıyla suyun ayrıştırılmasını tersinir olabileceğini keşfetmiştir. Bunu gaz bataryası (ıslak batarya) adını verdiği ve ilk yakıt pili olarak tanımlanan Şekil 2.1’de gösterilen mekanizma ile ortaya koymuştur [8].



Şekil 2.1: Sir William R. Grove Tarafından Geliştirilen İlk Yakıt Pili.

Grove'un çalışmalarından sonra birçok bilim insanı yakıt pili gelişimi için çaba sarf etmiştir. 1882 yılında, Lord Rayleigh platin elektrotların performansını arttırmak amacıyla elektrot gözenekleri arasında gaz ve sıvı işlem kesitini arttırmış, yakıt olarak hidrojen dışında kömür gazını denemiştir. 1889 yılında, kimyacı Ludwing Mond ve Carl Langer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, yakıcı olan oksijen kaynağı olarak havayı, yanıcı olan hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1.5 W güç üreten ve %50 verimle çalışan bir yakıt pili geliştirmişlerdir [9].



Şekil 2.2: Mond ve Langer'in Tasarladığı Yakıt Pili.

1893 yılında F.W. Ostwald, yakıt pili bileşenlerinin (elektrot, elektrolit, oksitleyici maddeler, anot ve katotlar) bağlantılı işlevlerini deneysel olarak tespit edip 1894'te kömür türevli yakıtlar aracılığıyla çalışan bir elektrokimyasal hücre üretmişlerdir. 1932'de Francis Tomas Bacon hidrojen-oksijen hücre ve alkalın elektrolit kullandığı ilk başarılı yakıt hücresini geliştirmiştir. 1952'de Bacon ve arkadaşları 40 hücreden oluşan yakıt pili yığını ile 5kW elektrik üretmeyi başarmışlardır [10].

Aynı yılın sonlarında Harry K. Ihring, verimi toplam 15 kW olan 1008 hücreye sahip bir yakıt piliyle çalışan traktör tasarlamıştır. Bu icat günümüzdeki modern yakıt pili ile çalışabilen makineler üretiminin başlangıcı olmuştur [11].

1950 yılında Willard Grubb, ilk defa elektrolit olarak iyon değişim reğinesi ile birleştirilmiş bir yakıt pili yaparak US patenti almıştır. Grubb'un bu çalışması uzay araçları uygulamaları için önemli bir başlangıç olmuştur [11].

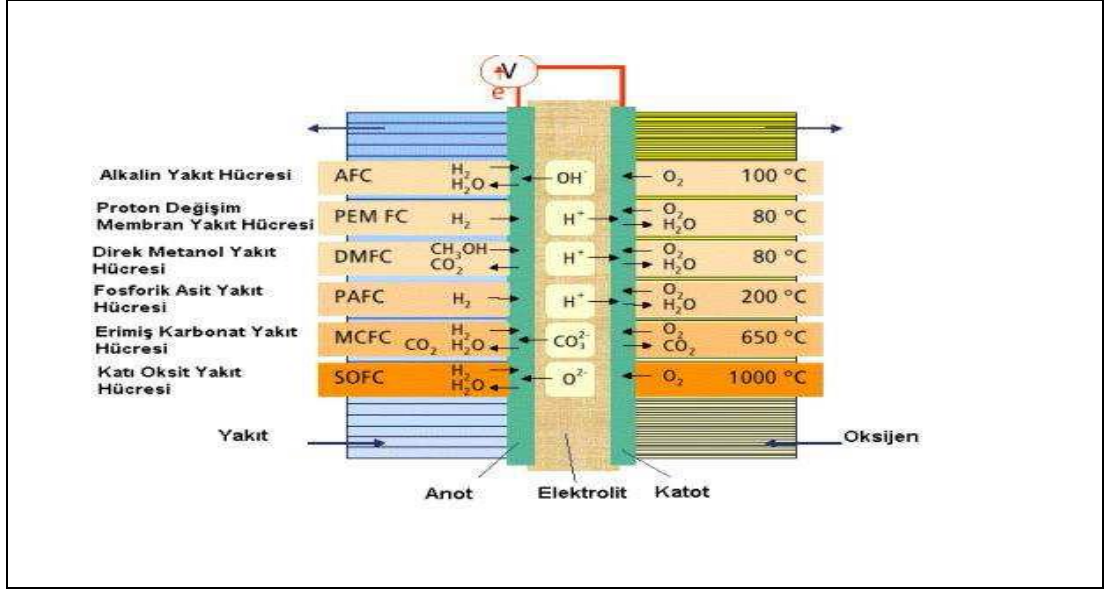
NASA, 1950'lerin sonlarına doğru yakıt pili teknolojisine oldukça önem vermiş ve bu konuda yapılan projeleri desteklemiştir. Yakıt pillerinin sessiz ve titreşimsiz çalışması, hafif olması, yüksek güç yoğunluğu ve emisyon olarak sadece su üretmeleri gibi sağladığı avantajlar sebebiyle uzay çalışmalarında kullanılması faydalı olacağı dşnlmeye başlanmıştır. Yakıt pillerinin tarihçesi çok eskiye dayanmasına rağmen ilk defa 1950-1960 yılları arasında NASA tarafından Apollo ve Gemini uzay araçlarında kullanılmıştır [12]. Apollo Uzay Aracında alkali yakıt pili, Gemini Uzay Aracında ise proton değişim membran yakıt pili kullanılmıştır [13]. şekil 2.3'te NASA'nın Gemini uzay aracında kullanmış olduğu proton değişim membranlı yakıt pili verilmiştir.



şekil 2.3: Gemini Uzay Aracında Kullanılan Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili.

2.1.2. Yakıt Pilleri eşitleri

Yakıt pilleri, en önemli bileşeni olan elektrolit ile tanımlanırlar. Elektrolit; elektrotlara uygulanacak katalizörü, işletim sıcaklığını ve işletim gaz ihtiyaını belirler. Yakıt pilleri genellikle kullanılan elektrolitin çeşidine göre sınıflandırılmaktadır. şekil 2.4'te yakıt pillerinin iyon değişimleri verilmektedir.

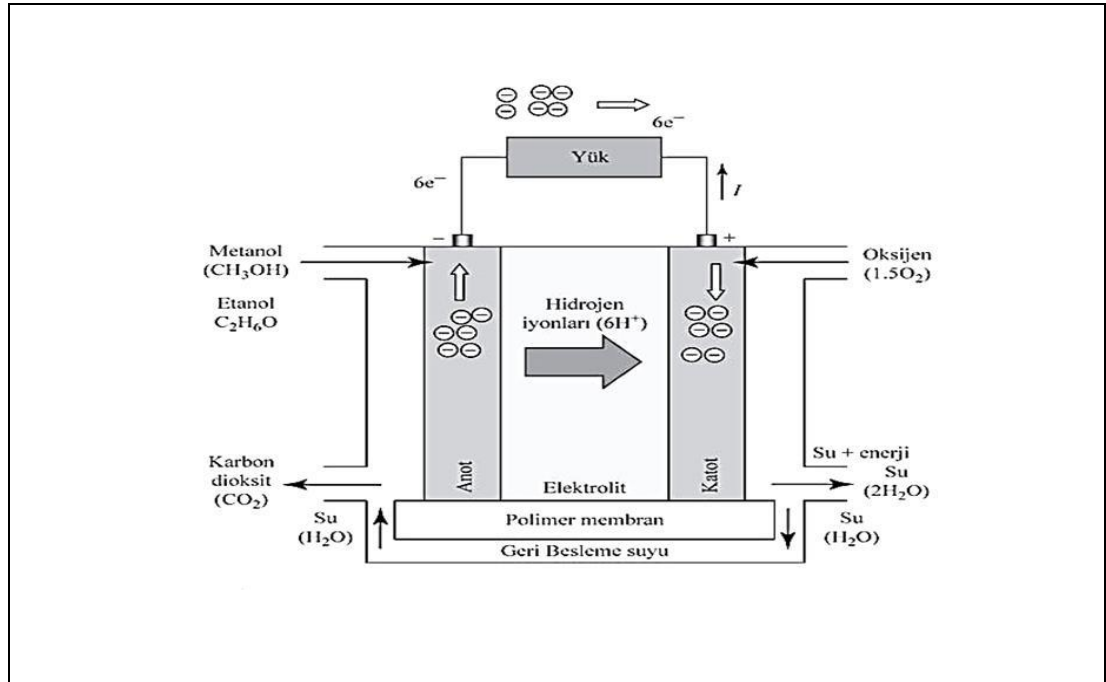
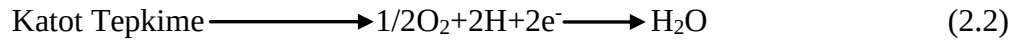
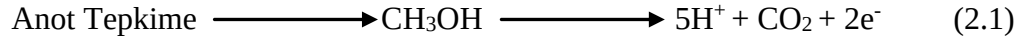


Şekil 2.4: Yakıt Pilleri Çeşitleri.

Elektrot, elektrolit, iç bağlantılar ve akım toplayıcıları gibi pil bileşenleri için kullanılan malzemelerin fizikokimyasal ve ısıl-mekanik özellikleri pilin çalışma sıcaklığını ve ömrünü belirler. Katı polimer ve sulu elektrolitler yüksek sıcaklıkta hızlı bozunma gösterir ve yüksek buhar basıncına sahip olması sebebiyle 200 °C ve altı sıcaklarda sınırlıdır. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı elektrolitin erime noktası (örneğin; erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)) veya iyonik iletkenlik gereksinimleri (örneğin; katı oksit yakıt pili (KOYP)) ile belirlenir. Yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları Şekil 2.4'te görüldüğü üzere alkali yakıt pili (AYP) için ~100 °C, doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) ve PEMYP için ~80 °C, fosforik asit yakıt hücresi (FAYP) için ~200 °C, EKYP için ~650 °C ve KOYP için ~800-1000 °C'dir. Düşük sıcaklık yakıt pillerinde (AYP, FAYP, PEMYP) elektrolitte başlıca yük taşıyıcıları proton veya hidroksil iyonları iken, yüksek sıcaklık yakıt pillerinde (EKYP, KOYP) karbonat ve oksit iyonlarıdır [14].

2.1.2.1. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilleri (DMYP)

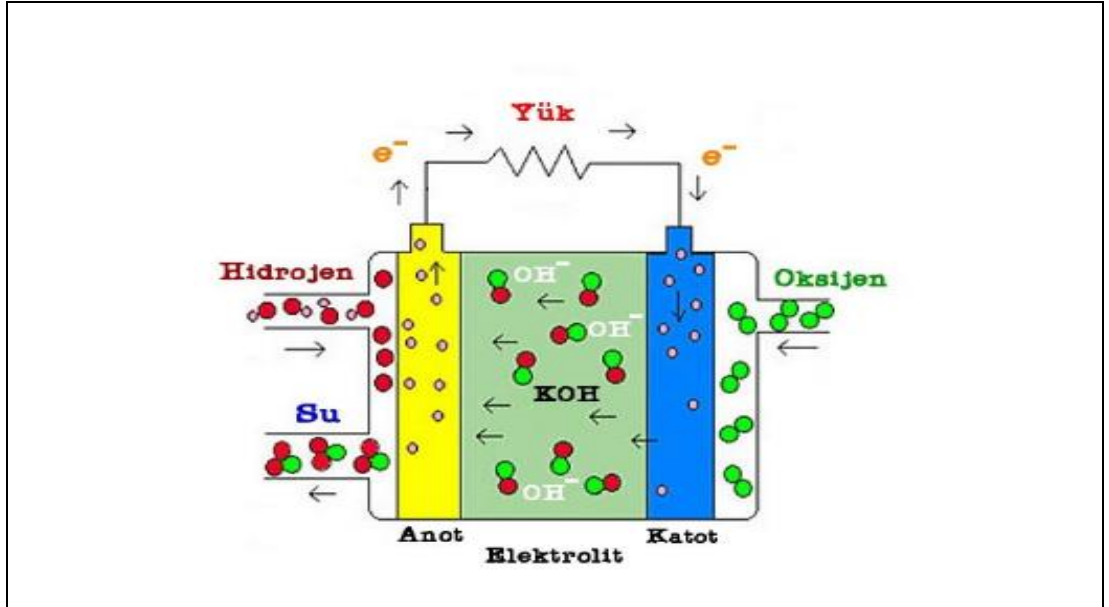
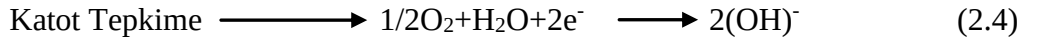
Basit yapılı olan doğrudan metanollü yakıt pillerinde, polimer elektrolit membran yakıt pillerinde olduğu gibi membranın yapısı polimerdir [15]. Çalışma sıcaklıkları 50 °C-90 °C arasındadır. Güç üretim verimleri yaklaşık %40'tır. Bu yakıt pillerinde sisteme doğrudan beslenen metanol, hidrojen protonları ile birlikte polimer membrandan geçerek anottan katota ulaşır. Bu geçiş esnasında anot tarafında hidrojenlerinden ayrılmış olan metanol, H^+ , CO_2 ve elektrona dönüşür ve anotu terk eder [16-17]. Elektronlar ise dış devreden iletken bir tel vasıtasıyla anot tarafından katot tarafına geçer ve böylelikle elektrik üretimi gerçekleşmiş olur. Şekil 2.5'te doğrudan metanollü yakıt pili gösterilmektedir.



Şekil 2.5: Doğrudan Metanollü Yakıt Pili.

2.1.2.2. Alkali Yakıt Pilleri (AYP)

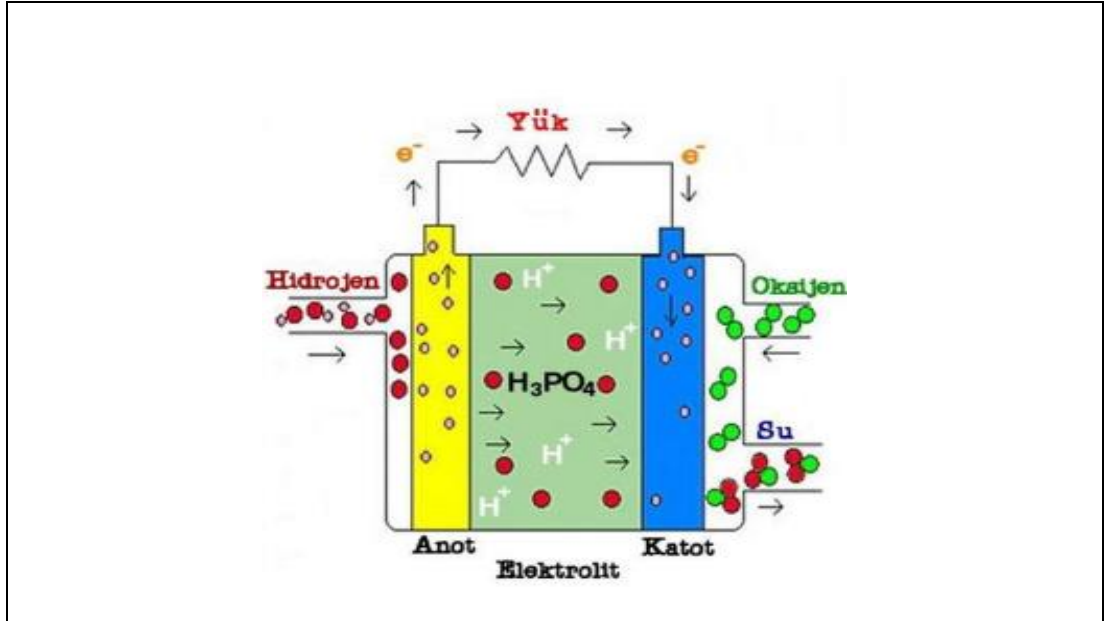
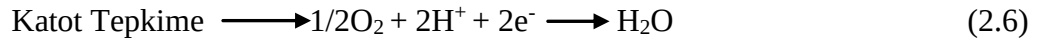
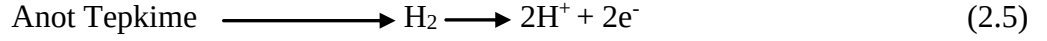
NASA tarafından 1950’lerde Apollo Uzay Aracı’nda kullanılan en eski yakıt pilleridir. Elektrolit olarak KOH kullanılır. Bu pillerin güç üretim verimleri %70’leri bulmaktadır. Membranda CO₂ birikimi bu pillerin dezavantajıdır. Alkalın elektrolit karbon dioksit ile reaksiyon vermesi nedeniyle bu yakıt pillerinde karbon dioksit içermeyen saf hidrojen ve saf oksijen kullanılması uygundur. Alkali yakıt pillerinde hidroksil iyonları (OH⁻) katottan anota doğru ilerler. Anotta hidrojen gazı OH⁻ iyonlarıyla reaksiyona girer ve su oluşurken elektronlar açığa çıkar. Anotta açığa çıkan bu elektronlar harici bir devreden geçerek elektrik enerjisi sağladıktan sonra katoda döner, oksijen ve su ile reaksiyon verir; böylelikle elektrolit içinde çözünen daha çok hidroksil iyonu üretilir. Bu hidroksil iyonları elektrolit üzerinden difüzyon vasıtasıyla tekrar anota aktarılır ve reaksiyon devam eder.



Şekil 2.6: Alkali Yakıt Pili.

2.1.2.3. Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)

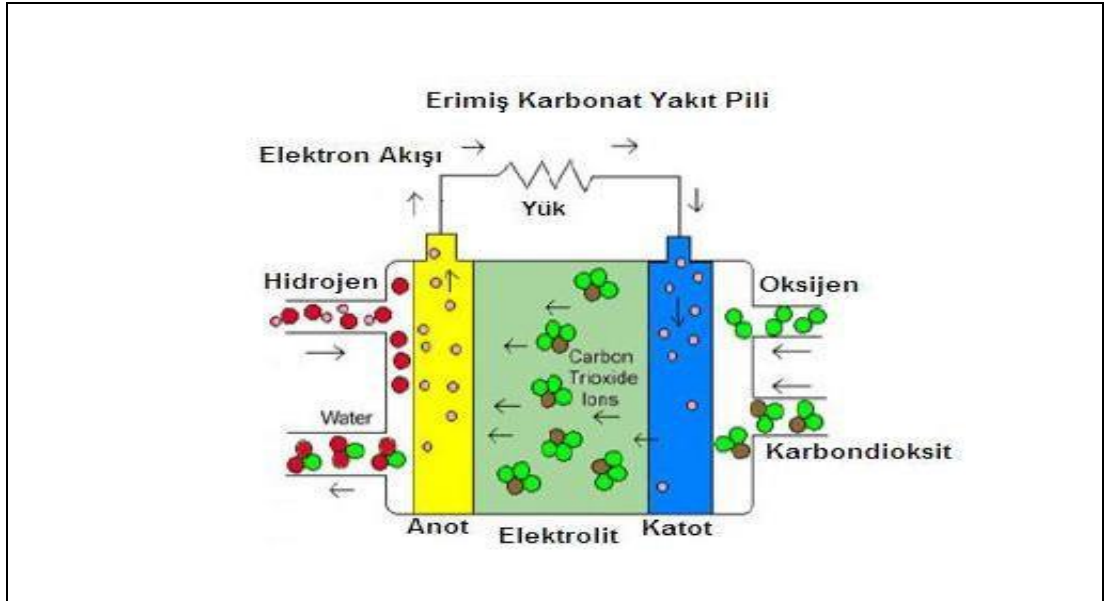
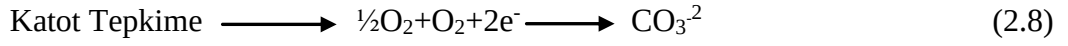
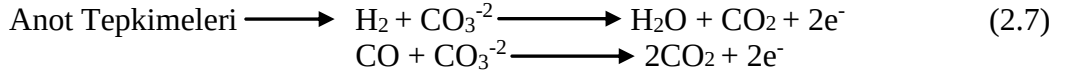
Bu yakıt pillerinde elektrolit olarak fosforik asit (H_3PO_4) kullanılır. Pilde elektrolit olarak kullanılan fosforik asit kararlı bir asittir ve temel metallerle çok çabuk reaksiyona girer. Bunun sonucu olarak, sadece platin ve platin alaşımları katalizör olarak kullanılabilir. Bu elektrolitin çalışma sıcaklığı $160\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ arasındadır. Anot elektrotuna beslenen yakıt, proton ve elektronlarına ayrılır. H^+ iyonları elektrolitten geçer ve katoda doğru ilerler. Anotta üretilen elektronlar ise harici bir yoldan devrelerini tamamlayarak elektrik enerjisi üretir ve katoda ulaşır. Burada elektronlar, oksijen ve H^+ iyonları suyun oluşmasını sağlar. Bu pillerin güç üretim verimleri %40-50 dolaylarındadır.



Şekil 2.7: Fosforik Asit Yakıt Pili.

2.1.2.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)

Erimiş karbonat yakıt pillerinde elektrolit olarak poroz lityum-alüminyum matris içinde tutulan erimiş alkali potasyum lityum karbonat kullanılmaktadır. EKYP katot tarafından oksijen ve karbondioksit gazı ile beslenir. Bu şekilde karbonat (CO_3^{2-}) oluşumu sağlanır. CO_3^{2-} iyonları elektrolit içinden anoda geçer ve hidrojenle reaksiyona girerek karbondioksit, su ve elektronların oluşmasını sağlar. Elektronlar harici bir devreyi izleyerek elektrik enerjisini meydana getirir ve katoda geri döner. Katotta havadaki oksijen ve karbondioksit elektronlarla reaksiyona girerek tekrar CO_3^{2-} iyonlarını oluşturur ve bu iyonlar daha önce boşalan elektroliti tekrar doldurur.

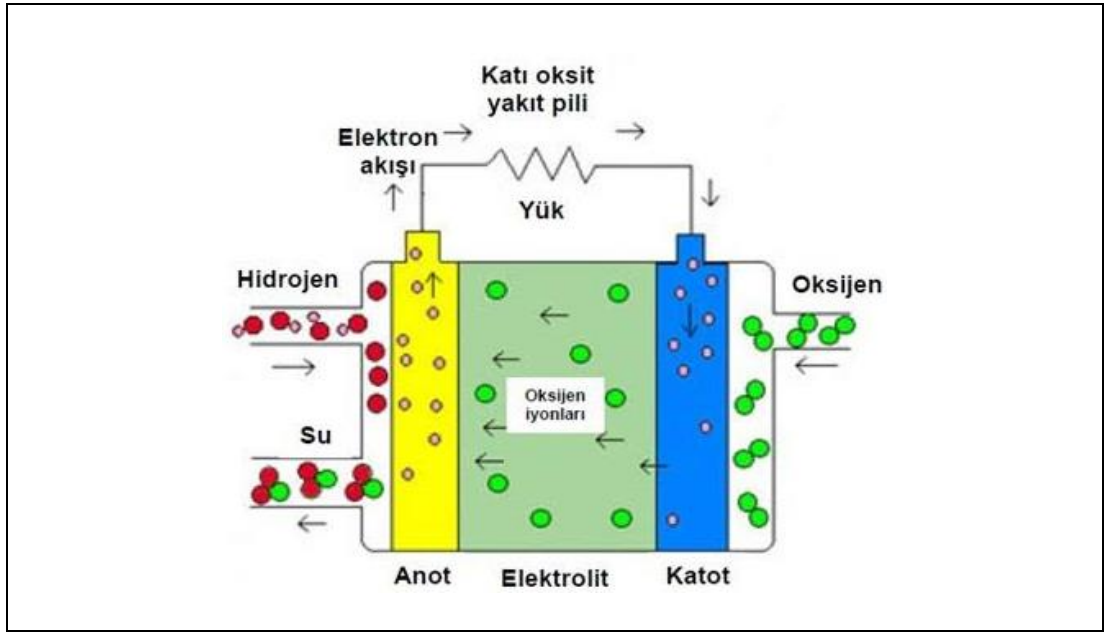
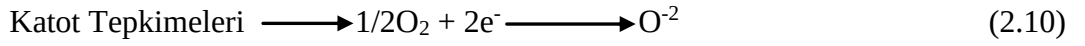
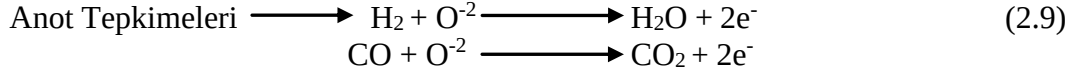


Şekil 2.8: Erimiş Karbonat Yakıt Pili.

Erimiş karbonat yakıt pilinde anotta meydana gelen karbondioksit gazı bir sistemle tekrar katot elektrotuna gönderilir ve geri çevrimle tekrar sisteme verilir ise iç dönüşümlü yakıt pili, karbondioksit gazı direkt atmosfere verilir ise dış dönüşümlü yakıt pili denir.

2.1.2.5. Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)

Katı oksit yakıt pillerinde çalışma sıcaklığı 1000 °C'ye ulaşabilir. Elektrolit katı gözeneksiz Y_2O_3 içeren zirkonyumdan meydana gelmektedir. O^{2-} iyonları katı bir elektrolit üzerinden katottan anota iletilir ve anotta H_2 ve CO içeren yakıt ile bir araya gelerek elektron oluşturur.



Şekil 2.9: Katı Oksit Yakıt Pili.

2.1.2.6. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri (PEMYP)

Polimer elektrolit membran yakıt pilleri ya da proton değişim membran yakıt pilleri özellikle ulaşım uygulamalarına yönelik olarak geliştirilmiş bir yakıt pili türüdür. İlk önemli uygulama, 1950'li yıllarda General Elektrik şirketi tarafından geliştirilmiş 1 kW'lık güç üretebilen PEMYH'nin NASA için uzay araçlarında kullanılmasıdır.

Bir PEMYP yüksek güç yoğunluğu ve hafif olması nedeniyle en iyi taşınabilir güç kaynağı adaylarından birisidir [18].

Polimer elektrolit membran yakıt pilleri, diğer yakıt pilleri çeşitlerine göre, düşük çalışma sıcaklığında yüksek güç yoğunluğuna sahip olması, taşınabilir veya sabit sistemlerde kullanılabilmesi, sessiz çalışması ve reaksiyonlar sonucunda atık olarak sadece su açığa çıkarması gibi birçok açıdan daha avantajlı olan ve en çok kullanım alanı olan yakıt pili çeşididir [19,20].

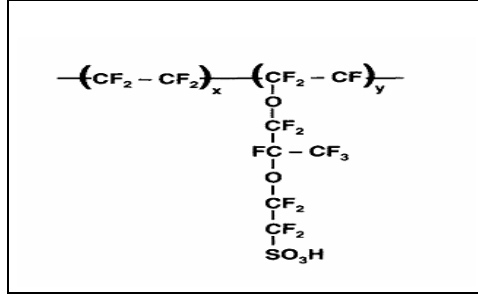
Polimer elektrolit membran yakıt pilleri, sağladığı avantajlar sebebiyle fosil yakıtlarına alternatif sağlamakta ve otomobillerde, telefonlarda, denizaltı araçlarında vb. teknolojik araçlarda kullanılmaktadır [21].

Günümüzde otomotiv sektöründe içten yanmalı motorlara alternatif olarak PEM yakıt hücreleri geliştirilmekte ve kullanılmaktadır [22].

2.1.2.6.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili Bileşenleri

Proton değişim membran yakıt pilleri, çift kutuplu plakalar, difüzyon tabakaları, katalizör, elektrotlar (anot ve katot) ve bu elektrotların arasında yer alan proton değişim membranından oluşmaktadır. Bu pil sisteminde elektrotlar ve elektrotlar arasında yer alan membran yakıt pilinin en önemli bileşenidir ve bu yapıya membran elektrot yığını (MEA) denir. Bu membran, serbest protonların anottan katota geçişini sağlarken, elektronların geçişini engeller [23]. Bu elektronlar dış devre bağlantısıyla katota ulaşır ve böylelikle elektrik enerjisi elde edilir. Ayrıca membran, yakıt pilinde kullanılan reaktant gazların (hidrojen ve oksijen) elektron ayrışması meydana gelmeden birbirine karışmasını engeller. Böylece hidrojen ile oksijenin reaksiyona girmesi (kimyasal kısa devre) ve bunun sonucunda verim kaybı da engellenmiş olur [24].

1959 yılında William T. Grubb tarafından, ilk organik proton iletken membranı, yakıt piline uygulanmıştır. Bu uygulama sonucunda bugünkü yakıt pili modellerinde kullanılan perflorosülfonikasit (PFSA) polimer yapısının gelişmesi sağlanmıştır. Membran olarak çoğunlukla PFSA polimer membranlar kullanılır. Membranın ana zinciri teflon (PTFE) yapısında ve yan zincirlerine sülfonik asit grupları bağlanmış haldedir [25]. Bu yapıya sahip en yaygın ticari ürün DuPont firması tarafından geliştirilen şekil 2.10'da yapısı gösterilen Nafion'dur.

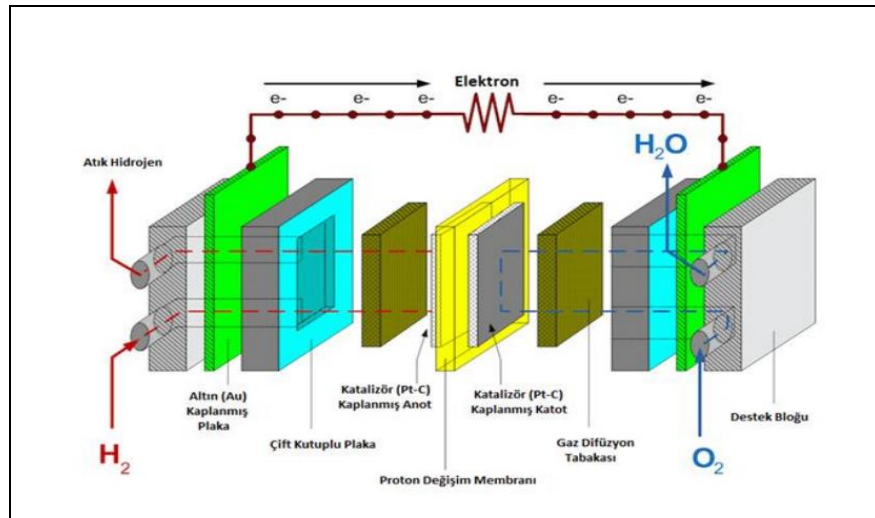


Şekil 2.10: PFSA (Nafion) Polimerin Yapısı.

Yakıt pillerinde anot ve katotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltmak amacıyla katalizörler kullanılmaktadır. Geçmişten bugüne dek farklı katalizörler bu reaksiyonlar için denenmiş ve platin (Pt) elementinin anot ve katotta söz konusu reaksiyonları aktive ettiği gözlenmiştir [26].

Elektrotlar, reaktantların katalizör kısımlarına erişebilmesi ve reaksiyon ürünlerinin ortamdaki uzaklaştırılması için gözenekli bir yapıda bulunan karbon destekli platin ve iyonomer karışımından elde edilmektedir [27]. PEMYP geliştirme çalışmalarının ilk yıllarında kullanılan Pt katalizör miktarı çok fazla iken (28 mg/cm^2), 1990'ların sonunda bu miktar $0.3\text{-}0.4 \text{ mg/cm}^2$ 'ye düşürülmüştür [28].

PEMYP'de platin katalizör tanecikleri 5 ile 30 mikrometre çapındadır [29]. Yakıt pillerinde platin katalizörlere destek amacıyla elektrik ve ısı iletkenliğinin yüksek olması, ısı genleşmesinin düşük olması, gazların ve suyun aktarımı için gözenekli (geçirgen) geniş yüzey alanına sahip olması [30] nedeniyle karbon siyahı tercih edilir.



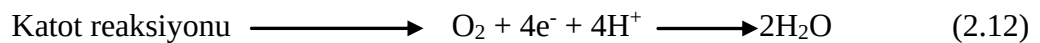
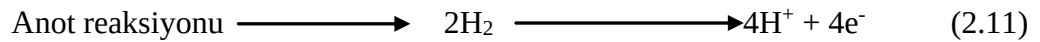
Şekil 2.11: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili Bileşenleri.

Gaz difüzyon tabakasının (GDT) temel özelliği, reaktantların reaksiyon ortamına erişimi ve üretilen suyun elektrotlardan uzaklaştırılması için kanal görevi görmesidir [31]. Yani ideal GDT, gaz taşınımını engellemeden suyun elektrot/elektrolit ara yüzeyinden geçirecek şekilde olmalıdır [30]. Aynı zamanda yüksek mekanik dayanıma sahip olmalı ve geniş yüzey alanı da sağlamalıdır. Bunların yanı sıra gaz difüzyon tabakasının gözenekli yapıya sahip olması membran elektrot yığığında yer alan katalizöre gazların difüzyonunu sağlar [32]. Tipik olarak en çok kullanılan GDT malzemesi karbon temellidir [27]. Genellikle karbon kağıdı, karbon tekstil veya karbon fiber GDT olarak kullanılır.

Aynı plakanın üzerinde hem anot hem katot kutupları bulunduğu için çift kutuplu plaka (bipolar plaka) olarak adlandırılmıştır. Bipolar plakalar, yakıt pilinde bulunan reaktant ve oksidant gazların sisteme dağıtılmasını, reaksiyonlar sonucu oluşan gazların sistemden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Yakıt pili staklarında hücreler arasındaki elektrik bağlantısının sağlanması ve elektronların sistemden çekilmesi bipolar plakalar ile gerçekleşmektedir [33].

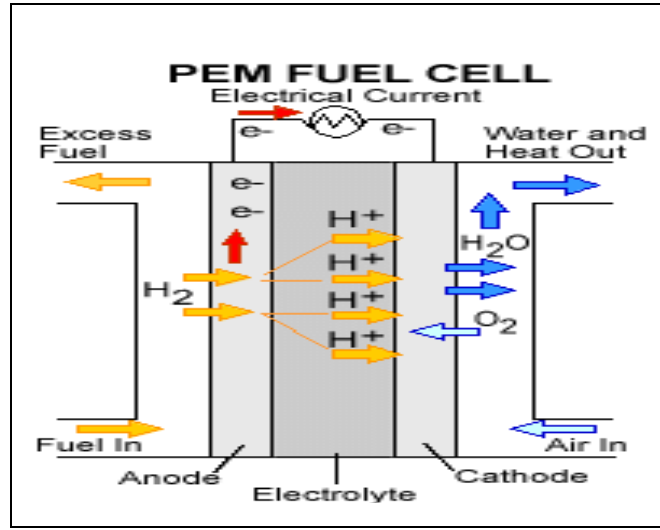
2.1.2.6.2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri Çalışma Prensibi

Polimer elektrolit membran yakıt pillerinde, yakıt olarak saf hidrojen, oksitleyici olarak ise hava ya da oksijen kullanılır. Şekil 2.11’de görüldüğü üzere hidrojen anottan, oksijen ise katottan devamlı olarak beslenmektedir. H₂ anotta platin katalizör varlığında H⁺ iyonlarına dönüştürülür ve bu iyonlar proton iletken membran sayesinde anottan katota direkt geçiş yaparak oksijen ile reaksiyona girer ve sonucunda su ve ısı açığa çıkarır. Elektronlar ise proton iletken membrandan geçemeyip, kurulan bir elektrik devresi sayesinde anot gaz difüzyon tabakasından katot gaz difüzyon tabakasına geçer ve oluşan potansiyel fark sayesinde elektrik enerjisi üretilir.



Polimer elektrolit membran yakıt pillerindeki temel elektrokimyasal reaksiyon, oksijen ve hidrojenin bir araya geldiği katot katalizör tabakasında (CL) meydana gelir. Elektrik akımı, elektrokimyasal reaksiyon ile orantılı şekilde üretilir. Bu reaksiyonun oranı doğrudan katalizör tabakası yapısına bağlıdır [34].

Şekil 2.12’de polimer elektrolit membran yakıt pilinin çalışma prensibinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili.

PEMYP, yaklaşık 80 °C sıcaklıkta çalışmaktadır ve teoride bir yakıt pili açık devrede olduğu zaman 1,23 V elektrik potansiyeli üretmektedir, fakat hücreden akım çekilirken meydana gelen voltaj kaybından dolayı normal çalışma voltajı azalarak 0.6 ila 0.7 V arasında değişmektedir [35]. PEMYP, yaklaşık sıfır emisyon düzeyi ve yüksek verim seviyesi ile ön plandadır. Verimlilik, elektrik enerjisi dönüşümü esnasında yaklaşık %60 oranında iken termal ve elektrik enerjilerinin kojenerasyonunda %80'e kadar ulaşabilmektedir [36].

Yakıt pilleri, istenilen elektriksel güç miktarını karşılamak amacıyla seri ya da paralel olarak bağlanabilmektedir. Bu şekilde bağlanma ile oluşan sistemler literatürde “Yakıt Pili Grubu, Yakıt Pili Yığını, Yakıt Pili Stağı” gibi farklı şekillerde adlandırılmaktadır [37].

2.2. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pillerinde Kullanılan Membranlar

Yakıt pillerinde yüksek verim sağlayabilmek için polimer membranın bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek iyonik (proton) iletkenliğe sahip olmalı,

- Elektriksel iletken olmamalı,
- Membran elektrot yığınının destek sağlayabilecek düzeyde mekanik mukavemete sahip olmalı,
- Su, yakıt (hidrojen veya metanol), oksijen ve havadaki diğer gazların geçişine izin vermemeli,
- Kimyasal ve elektrokimyasal olarak geniş bir sıcaklık aralığında kararlı olmalı,
- Yükseltgenme, indirgenme ve hidrolize karşı kararlı olmalı,
- Yaygın kullanıma olanak sağlaması açısından güvenilir ve maliyetinin düşük olması gerekmektedir [28].

2.2.1. Poliviniltriazol Esaslı Membranlar

Nafion gibi proton iletkenliği nem içeriğine bağlı membranlar 100 °C'nin üzerindeki uygulamalarda performans kaybına uğramaktadır. Bu nedenle bu sıcaklık üzerindeki uygulamalarda verimi arttırmak için nemsiz proton iletken membranların geliştirilmesi için çalışılmıştır [38-40].

Nemsiz proton iletken polimerlere yaklaşımlardan biri, proton alabilen ve verebilen polimerlere asit içeren maddelerin katkılanmasıyla proton iletkenliğe pozitif katkı sağlamaktır.

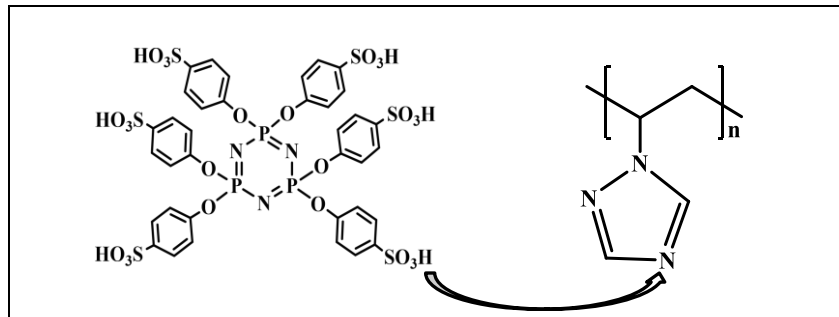
Poli(1-vinil-1,2,4-triazol)'ün elektrokimyasal ve ısı kararlılığının olmasından dolayı bu polimer yakıt pilleri uygulamalarında kullanılabilir [41]. Bu homopolimer, suda çözünür ve düşük mekanik özelliğe sahip olduğundan tek başına elektrolit olarak kullanılamamaktadır. Triazol türü membranlarda, proton iletkenliğinin sağlanabilmesi için polimer ana zincirine asit katkılama gerekmektedir ve bu asidik katkılar ile kompozit yapıldığında ortamın pH'sı düşmekte ve H⁺ iyonunun heterosiklik moleküller üzerinden yapısal difüzyonla (Grotthuss mekanizması) iletilmesi sağlanmaktadır [42-44].

Yapılan bir çalışmada poli(1-vinil-1,2,4-triazol) fosforik asit ile katkılanmıştır. Bu sistem için, fosfat iyonları (H₄PO₄⁺ ve H₂PO₄⁻) ile proton iletkenliğinin sağlanması yapısal difüzyonla (Grotthuss Mekanizması) ile gerçekleşmektedir. Fosforik asit katkılanan çalışmalarda bu mekanizma vehicle mekanizmasına göre daha etkin olarak gözlenmektedir. Yapılan çalışmada proton difüzyonu HPO₄²⁻ ve H₂PO₄⁻ anyonları

arasında gerçekleşmiştir. Proton geçişi, imidazol sistemlerdeki protonlanmış heterosiklik yapıdan protonlanmamış heterosiklik yapıya geçişi gibi, bir N-H'den serbest azota geçişi sayesinde sağlanmıştır. Bu durumun yanı sıra protonun bir N-H'den bir fosfat iyonuna geçişi proton iletkenliğe katkı sağlamaktadır. Nemsiz PVTri1H₃PO₄ ve PVTri2H₃PO₄ kompozit membranlar için en yüksek iletkenlik değerleri sırasıyla 150 °C'de 5x10⁻² S/cm ve 140 °C'de 4x10⁻³ S/cm olarak ölçülmüştür. Düşük oranda dopant içeren kompozit membranlarda iletkenliğin diğer orana göre yüksek olması beklenmeyen bir durumdur. Triazol halkasında yer alan üç azotun düşük dopant oranlarında bloke olmaması defekt tip iletkenlik olarak açıklanabilir. Fakat yüksek dopant oranlarında proton difüzyonunun ağırlıklı olarak asit fazında gerçekleştiği gözlenmiştir [41].

Diğer bir çalışmada poli(1-vinil-1,2,4-triazol) trifilik asit ile katkılanmıştır. Proton geçişi, imidazol sistemlerdeki protonlanmış heterosiklik yapıdan protonlanmamış heterosiklik yapıya geçişi gibi, bir N-H'den serbest azota geçişi sayesinde sağlanmıştır. Ayrıca protonun bir N-H'den bir sülfat iyonuna geçişi proton iletkenliğe katkı sağlamaktadır. Bu çalışmada da yüksek dopant oranlarında, proton difüzyonu ağırlıklı olarak sülfonik asit fazında gerçekleşmiştir. Nemsiz PVTri0.75TFA elektrolit membranının 220 °C'de iletkenlik değeri 5x10⁻⁵ S/cm olarak ölçülmüştür [45].

Bu bilgilerin yanı sıra triazol türü membranlarda, fosforik veya trifilik asit gibi hacimsiz organik veya inorganik asitler dopant olarak kullanıldığında, bu asitlerin su ile yapıdan çıkması (dopant leach out) mümkündür. Bu da yakıt pillerinde kullanım esnasında iyonik iletkenlikte azalmaya neden olmaktadır [46,47]. Bu tez çalışmasında bu durumu önlemek amacıyla yapısında hacimli asidik gruplar taşıyan asit süstitüe fosfazen bileşikler elde edildi ve polimer için katkılama ajanı olarak kullanımı

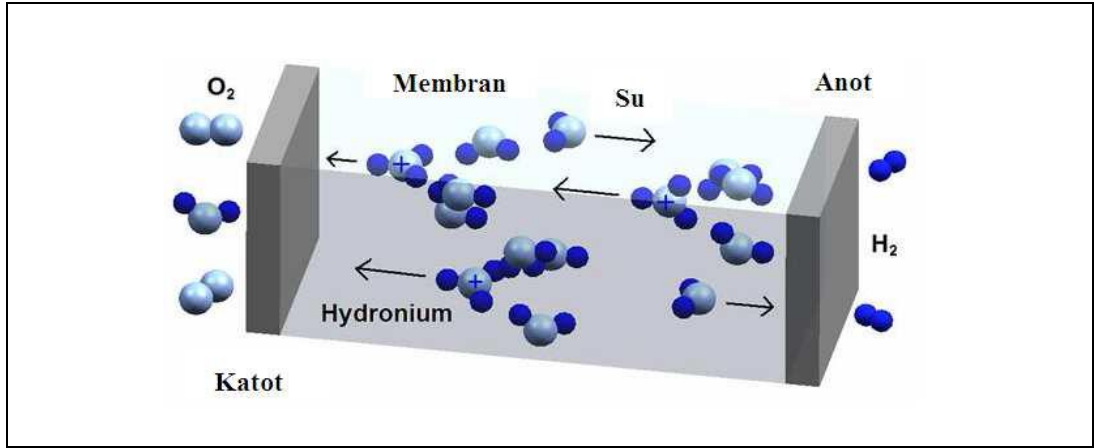


Şekil 2.13: Sülfonik Asit Süstitüe Fosfazen Bileşiği ile PVT Arasındaki Proton İletim Mekanizması.

2.3. Polimer Elektrolit Membranlarda Proton İletim Mekanizmaları

2.3.1. Vehicle Mekanizması

Vehicle mekanizmasında proton iletimi sağlanabilmesi için su gibi bir taşıyıcı moleküle ihtiyaç duyulur. Bu mekanizmada H^+ iyonu, taşıyıcı molekül ile birleşir ve membran boyunca hareket eder. Örneğin, şekil 2.14'te H_2O molekülü ile birleşen proton, H_3O^+ olarak membran boyunca hareket eder. Proton iletim hızı sıcaklık ve membranın nem miktarı ile ilişkilidir. Yaklaşık $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda membrandaki nem miktarının düşmesiyle proton iletiminde de düşüş gözlenir.



Şekil 2.14: Vehicle Proton İletim Mekanizması.

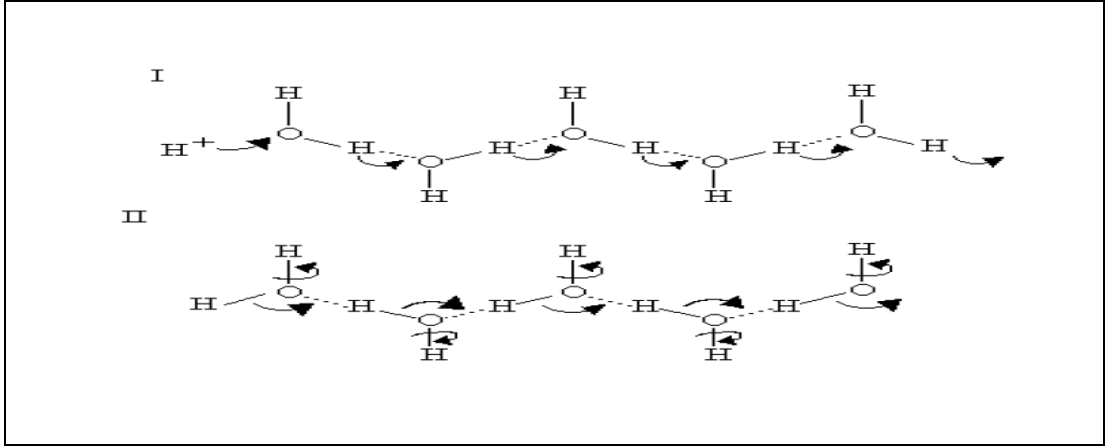
2.3.2. Grotthuss Mekanizması

1806 yılında C.J.D. Von Grotthuss tarafından ortaya atılan diğer bir proton iletim mekanizması Grotthuss proton iletim mekanizmasıdır. Bu mekanizma proton ileten membran yakıt pillerinin en önemli bileşeni olan nafion gibi proton ileten membranların sahip olduğu yüksek proton iletkenliğinin sebebi olarak kabul edilmektedir [48,49].

Bu mekanizma aynı zamanda çözünme etkisi (solvation effect) [50,51], proton tünelleme mekanizması (tunneling mechanism) [52] ve hopping mekanizması [53,54], gibi adlarla da anılır. Su, triazol gibi proton verebilen (proton donor) ve alabilen

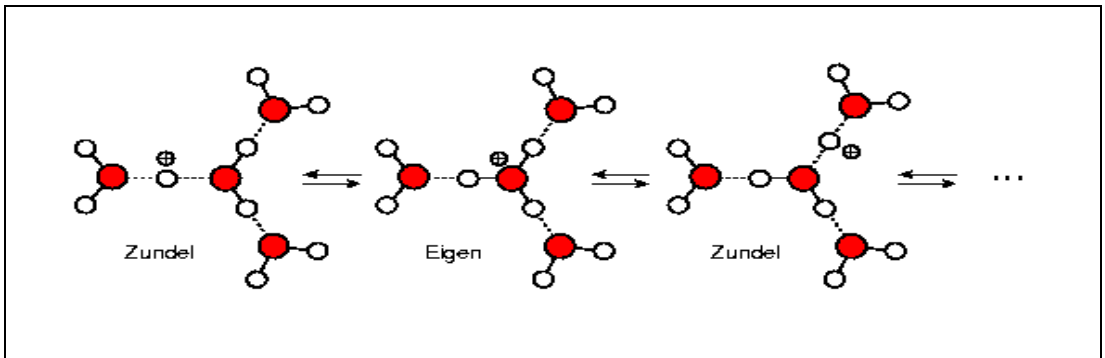
(proton acceptor) moleküller arasında oluşan hidrojen bağlarının kırılıp yeniden oluşması bu mekanizmasının temelini oluşturur [55-57].

Grotthuss mekanizmasında proton iletimi esnasında moleküllerin dönme hareketleri yapması, proton iletkenliğin diğer proton iletim mekanizmalarına nazaran daha hızlı olduğunu göstermektedir [58].



Şekil 2.15: Su Molekülünde Hidrojen Bağları ile Proton İletimi.

Grotthuss mekanizmasında protonların su ile taşınması, şekil 2.16’da gösterilen suyun iki formu olan H_9O_4^+ (Eigen katyonu) ve H_5O_2^+ (Zundel katyonu) katyonları arasında hidrojen bağlarının oluşması ve kırılmasıyla (E-Z-E) sağlanır. Öne sürülen diğer bir düşünceye göre suyun moleküler dinamiği dikkate alındığında protonların H_5O_2^+ katyonları arasında oluşan (Z-Z) hidrojen bağları aracılığıyla sağlanır. Her iki durumda da proton iletkenlik hidrojen bağlarının oluşması ve kırılması ile gerçekleşir.



Şekil 2.16: Su Moleküllerinde E-Z-E.

2.4. Fosfazenler

Fosfazenler, fosfor-azot arasında çift bağ ($-P=N-$) bulunduran, düz zincirli, halkalı veya polimerik yapıda bulunabilen bileşiklerdir [59]. Bu moleküller, tekrarlanma sayısına bağlı olarak, düşük mol kütlesindeki bileşiklerden yüksek mol kütleli polimerlere değin pek çok bileşiği içermektedir. Halkalı fosfazenlerin en yaygın üyeleri heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) bileşikleridir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N-$ birimleri içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bilinmektedir; ancak bu fosfazen bileşikleriyle daha az karşılaşılmaktadır [60].

Fosfazenlerin hem nükleofilik süstitüsyon reaksiyon vermesi hem de organometalik veya anorganik gruplarla bağ yapması nedeniyle bu bileşikler organik ve anorganik kimya arasında kabul edilmektedir. Ayrıca fosfazenler organik çözücülerde çözünmeleri nedeniyle organik, kimyasal yapılarında bulunan $P=N$ zincirinden dolayı da anorganik karakter taşımaktadırlar.

Siklofosfazenler, çoklu aktif P-halojen bağları içermektedir. Bu sebeple birçok yeni bileşiğin sentezi için model bir bileşik grubudur. Bu bileşiklerin farklı organik veya anorganik yapılarda nükleofilik yer değıştirme reaksiyonu verebilmeleri ve bağlanan yapıların özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellik kazanabilmeleri, siklofosfazen kimyasının gelişmesine katkıda bulunan en önemli nedendir. Fosfazenler, süstitüe olan yapıların nitelikleriyle ilişkili olarak gaz sensör, sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde ve yanmaya dayanıklı malzeme gibi alanlarda uygulanabilir özelliklere sahiptir. Diğer yandan proton iletken membran teknolojisi [61], hibrit malzemeler ve biyosensör çalışmalarında da olabildiğince tercih edilmektedir.

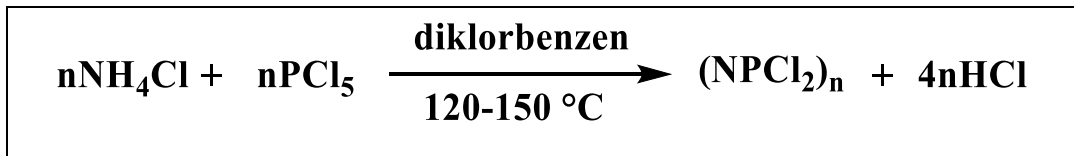
Yüksek termal kararlılıklarından dolayı, kimyasallara, radyasyona, oksidasyona karşı direnç göstermeleri, alev geciktirici özelliğe sahip olması ve esnek yapısından dolayı da birçok farklı alanda kullanıma sahiptir [62,63].

2.4.1. Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi

Fosfazen bileşiği ilk olarak, 1834 yılında Leibig ve Wöhler tarafından NH_4Cl ile PCl_5 'ün reaksiyonu sonucu elde edilmiştir [64]. 1864'te Gladstone ve Holmes bileşiğin formülünün $(\text{NPCl}_3)_2$ olduğunu ve 1895 yılında da H.N. Stokes $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3-7$), bileşiklerini ayrı ayrı izole ederek erime noktalarını belirlemiştir [65]. Stokes, bu çalışmada elde ettiği bileşikler ısıttığı zaman polimerleşerek kauçuk halinde bir yapıya dönüştüğünü gözlemlemiştir. Bu yapı ilerleyen yıllarda anorganik kauçuk olarak adlandırılmıştır. Halkalı fosfazen bileşiklerinin $n=5-9$ olan türevleri 2014 yılında Claire A. Tessier ve arkadaşları tarafından izole edilerek fiziksel özellikleri belirlenmiştir [66].

NH_4Cl ile PCl_5 'ün tepkimesinden oluşan ürünlerin verimi en yüksek olan trimer $(\text{NPCl}_2)_3$, ikincisi ise tetramer $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşiğidir.

Klorofosfazenlerin sentezi için, günümüzde siklik ve lineer bileşiklerin ticari üretimlerinin temelini oluşturan reaksiyon, 1924 yılında Schenk ve Römer tarafından geliştirilmiştir [67].



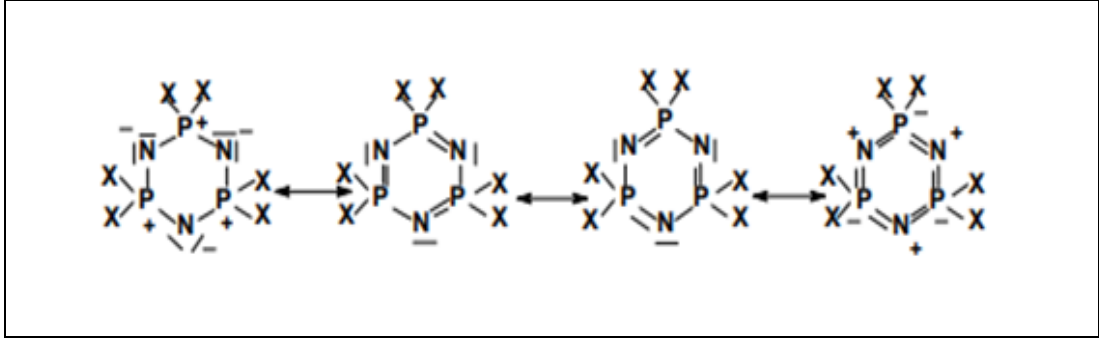
Şekil 2.17: Fosfazen Bileşiğinin Reaksiyon Şeması.

2.4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (Trimer) Fiziksel Özellikleri ve Elektronik Yapısı

Halkalı fosfazenlerin en yaygın türevi, fosfor azot biriminin en az üç kez tekrarlandığı hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) olarak isimlendirilen $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ genel formülüne sahip olan bileşiktir.

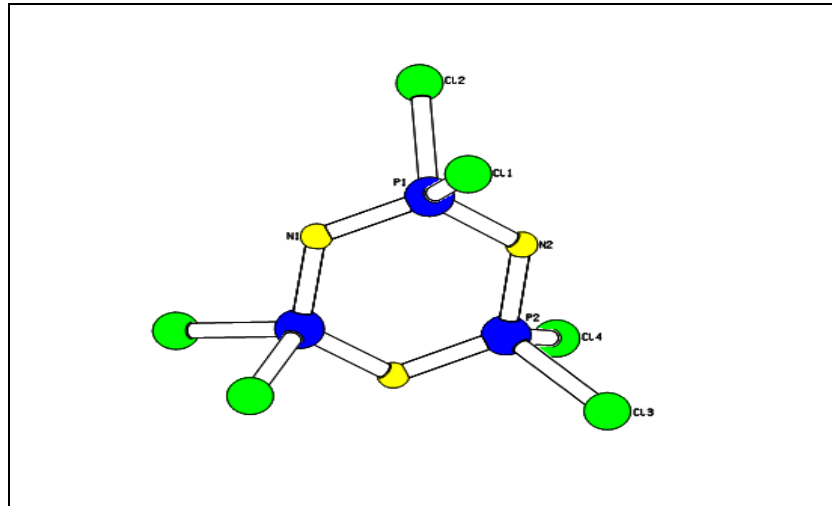
Trimer, beyaz, kristal yapıda bir bileşiktir. Erime noktası $114\text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $256\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir ve $1,98\text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahiptir. Organik çözücülerde çözünebilen, petrol eteri, hekzan ve heptanda iyi kristallenebilen, rombik kristal yapısına sahip bir bileşiktir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından gerçekleştirilmiştir [68,69].

Trimer, genellikle fosfor atomlarının düzgün dörtyüzlü geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Halkada P-N bağ uzunlukları 1,581 Å olup birbirine eşittir. N-P-N ve P-N-P bağ açıları sırasıyla, 118,40° ve 121,40°, dış bağ açısı ise (Cl-P-Cl), 101,40°'dir. Bağın polarlığı, bu bağın azot atomu tarafından güçlü kutuplanmasından kaynaklanmaktadır. Bütün halka içi etkileşimler hesaba katıldığında dört rezonans yapısı ortaya çıkmaktadır [70].



Şekil 2.18: $N_3P_3Cl_6$ Yapısının Rezonans Gösterimi.

Trimerin X-ışını kırınımı yapısı gereğince fosfor dört koordinasyonlu ve beş değerlikli, azot ise iki koordinasyonlu ve üç değerliklidir.



Şekil 2.19: Trimerin X Işını Kırınımı ile Aydınlatılmış Yapısı.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Sentez ve analiz işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotri fosfazen (Trimer)	S. Aldrich	230286	Sentez için, ≥ 98.0 %
THF	Merck	1.08114	Sentez için, > 99.0 %
DMF	S. Aldrich	227056	Sentez için, 99.8 %
1-vinil-1,2,4-triazol	S. Aldrich	95077	Sentez için, > 97.0 %
n-Hekzan	Merck	104368	Sentez için, > 99.0 %
Mesitilen	S. Aldrich	M7200	Sentez için, > 99.0 %
Sodyum Hidrür	S. Aldrich	223441	Sentez için, 60 %
CDCl ₃	Merck	1.03420	NMR Analizi için, 99.0 %
DMSO-d ₆	S. Aldrich	113364	NMR Analizi için, 99.0 %
D ₂ O	Merck	103428	NMR Analizi için, 99.9 %
Bromometilsilan	S. Aldrich	2857-97-8	Sentez için, > 97.0 %
Sülfürik asit 65 %	Merck	8014-95-7	Sentez için, > 65.0 %

3.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Laboratuvar çalışmalarında ve elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 3.2’de özetlemiştir.

Tablo 3.2: Laboratuvar ve Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GTÜ
FT-IR	Perkin Elmer	GTÜ
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	GTÜ
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP 3	GTÜ
DSC	Mettler Toledo DSC822 ^e	GTÜ
TGA	Mettler Toledo TGA851	GTÜ
Vakum Etüvü	Binder	GTÜ
İletkenlik Cihazı	Hioki IM 3536 LCR METER	GTÜ
Vakum Pompası	Valtaro Motori	GTÜ

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Genel İşlemler

Kullanılan maddelerin dış etkenlerden (oksijen ve nem) etkilenmemeleri amacıyla reaksiyonlar kuru argon (inert ortam) atmosferinde gerçekleştirildi ve reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi ile yapıldı.

Sentezi gerçekleştirilen bileşikler, ekstraksiyon, çöktürme vb. gibi ayırma tekniklerinden faydalanılarak saflaştırıldı.

Bileşiklerin ^1H ve ^{31}P NMR analizlerinde çözücü olarak D_2O , CDCl_3 , DMSO-d_6 kullanıldı.

4.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen vakum süblimasyonu ile kristallendirilerek saflaştırıldı. Elde edilen trimer, nem ve ışığa maruz kalmaması amacıyla desikatörde saklandı.

4.1.2. Kuru THF Hazırlanması

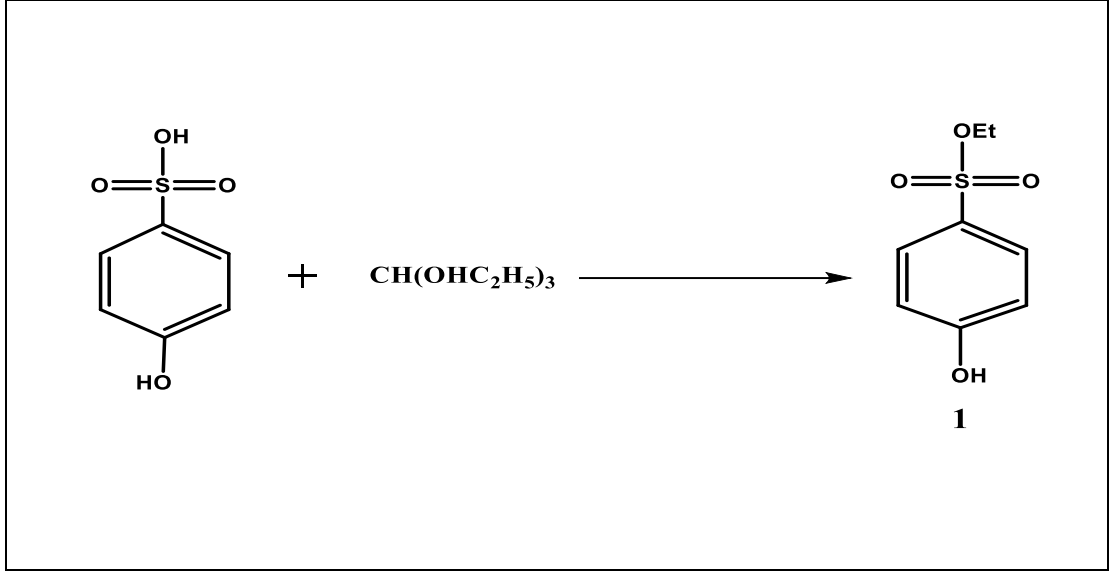
Sentez çalışmalarında çözücü olarak kullanılan THF'a, H_2 gazı çıkışı sona erene kadar NaH eklendi ve vakum uygulanarak argon atmosferi altında distilasyon işlemi yapıldıktan sonra kullanıldı.

4.1.3. Membran Hazırlama Yöntemi

Yuvarlak dipli tek boyunlu bir balon içerisinde PVT 6 ml DMF içerisinde çözüldükten sonra karşılık gelen stokiyometrik miktarda sülfonik asit süstitüe fosfazen bileşiği çözelti içerisine ilave edildi ve karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında homojenliği sağlamak amacıyla karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen karışım filtre kağıdından süzülerek teflon petri kabına döküldü ve $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat boyunca kurutuldu.

4.2. SENTEZ ÇALIŞMALARI

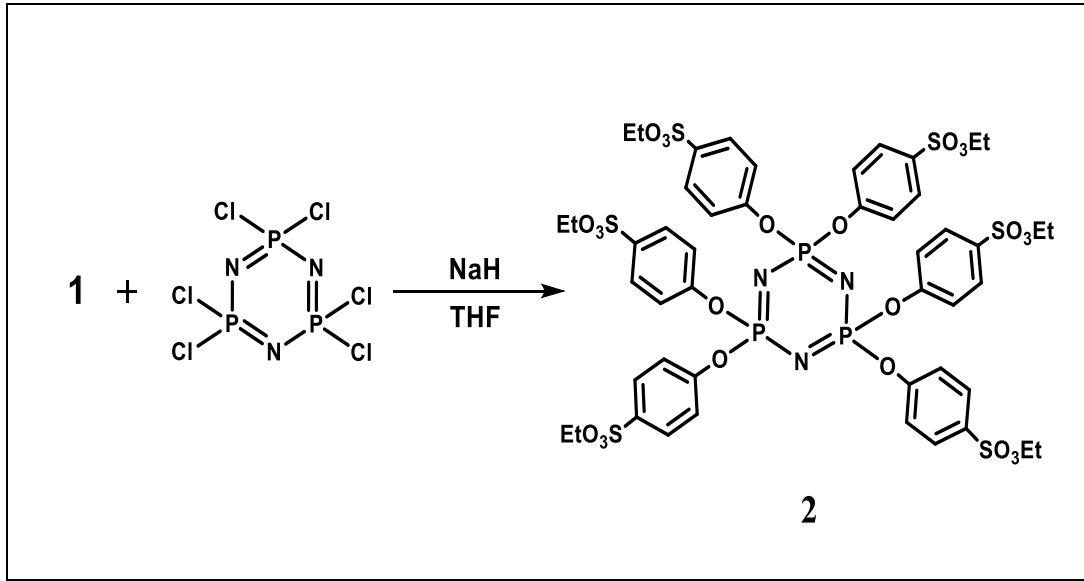
4.2.1. Etil-4-hidroksibenzensülfonat (1) Sentezi



Şekil 4.1: 1 Bileşiğinin Sentezi.

1 bileşiği literatür yöntemine göre sentezlendi [5]. 4-hidroksibenzensülfonik asit hidrat (35.4 g, 172.4 mmol) 250 mL'lik yuvarlak dipli tek boyunlu balonda argon atmosferi altında trietil ortoformat (70 mL, 411.9 mmol) ile çözüldü ve 12 saat oda koşullarında karıştırıldı. Çözeltinin rengi bordo olduktan sonra geri soğutucu sayesinde 146 °C'ye (trietil ortoformatın kaynama noktası) kadar ısıtıldı. Mevcut düzeneğe yatay damıtma düzeneği bağlandı ve reaksiyon içerisinde yan ürün olarak elde edilen etil formatın distile edilmesi sağlandı. Reaksiyon balonu içerisine trietil ortoformat (35 mL, 205.9 mmol) damlatma hunisi yardımı ile yavaş yavaş ilave edildi ve aynı zamanda oluşan etil format distillendi. Elde edilen ham ürün oda koşullarında 25 °C'ye kadar soğutuldu. Reaksiyona girmeden kalan 4-hidroksibenzensülfonik asit silika dolgulu (sabit faz) olan ve 3:1 oranında THF/hekzan sistemi (hareketli faz) ile hazırlanan kolon kromatografisi yardımıyla ana üründen ayrışması sağlanarak 25 °C'de kristallendirildi ve etil-4-hidroksibenzensülfonat bileşiği elde edildi. (E.N.: 80 °C, 30.4 g., %87 verim)

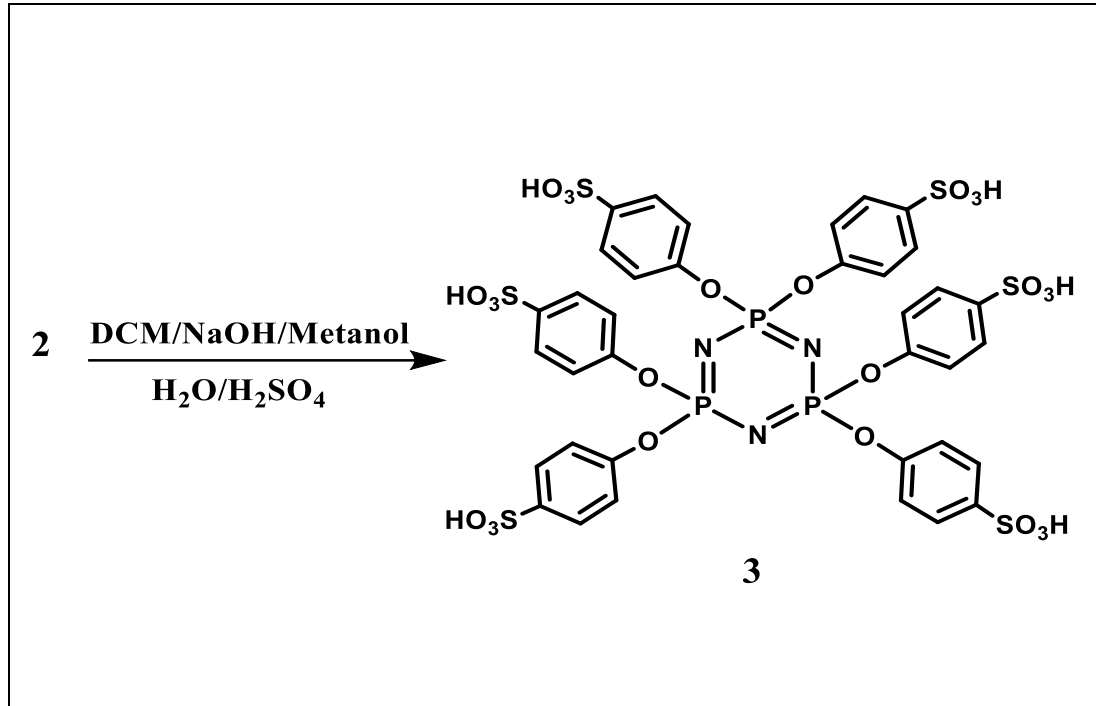
4.2.2. Hekza(etil 4-oksibenzensülfonat) siklotrifosfazen (2) Sentezi



Şekil 4.2: 2 Bileşiğinin Sentezi.

2 bileşiği literatür yöntemine göre sentezlendi [5]. 1 bileşiği (7.8 g., 38.5 mmol) tek boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisine alındı ve 50 mL kuru THF ilave edilerek argon atmosferi altında manyetik karıştırıcı sayesinde çözüldü. Daha sonra NaH (1.54 g., 38.5 mmol) yavaş yavaş ilave edildi. Diğer yandan heksaklorosiklotrifosfazen (N₃P₃Cl₆) (1.92 g., 5.5 mmol) tek boyunlu balonda 20 mL kuru THF ile çözüldükten sonra damlatma hunisi yardımıyla mevcut reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaksiyon karışımı 12 saat boyunca oda koşullarında argon atmosferi altında karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu altında 65 °C'de (THF'in kaynama noktası) 48 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırılmadan önce karışım 25 °C'ye kadar soğutuldu ve G4 filtreden süzüldü. Karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcı sayesinde düşük basınç altında uzaklaştırıldıktan sonra ham karışıma 50 mL dietileter eklenerek çözüldü ve ekstraksiyon balonuna alındı. Saf su (50 mL) ile iki defa ekstraksiyon gerçekleştirildi ve eter fazı kurutucu madde olan Na₂SO₄ üzerinden geçirilerek sudan arındırılması sağlandı. Çözücü düşük basınç altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. THF/etanol (2:1) kolon sistemi ile elde edilen yağ kıvamlı madde içerisinde kalan (1) bileşiğinin fazlası ayrıldı ve hekza-(etil 4- oksibenzensülfonat) siklofosfazen (2) elde edildi. (E.N.: 135 °C, 5.24 g., %70.8 verim)

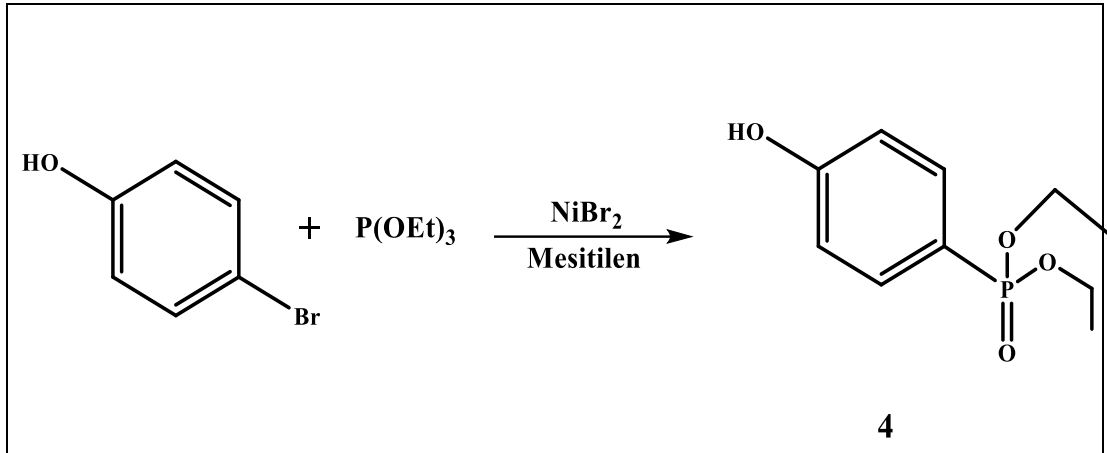
4.2.3. Hekza (4-oksibenzensülfonik asit) siklotrifosfazen (3) Sentezi



Şekil 4.3: 3 Bileşiğinin Sentezi.

3 bileşiği literatür yöntemine göre sentezlendi [5]. 2 bileşiği (2 g., 1.49 mmol) 250 mL'lik tek boyunlu yuvarlak dipli bir balon içerisine alındı ve 80 mL diklorometan ilave edilerek çözüldü. NaOH'ın metanoldeki 2M 10 mL'lik çözeltisi mevcut karışıma yavaş yavaş ilave edildi ve 24 saat argon atmosferi altında hidrolize tuzun çökmesi amacıyla oda koşullarında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 25 mL %10'luk H_2SO_4 ile asitlendirilerek 2 saat aynı şartlarda tekrar karıştırıldı. Ardından çözücü döner buharlaştırıcıda uygun vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün metanolde çözüldü. Reaksiyon karışımı süzülerek çözücüsü döner buharlaştırıcı sayesinde vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen beyaz katı ürün vakum etüvünde 40 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu ve hekza (4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen bileşiği elde edildi. (E.N.: 286 °C, 1.59 g., %91 verim)

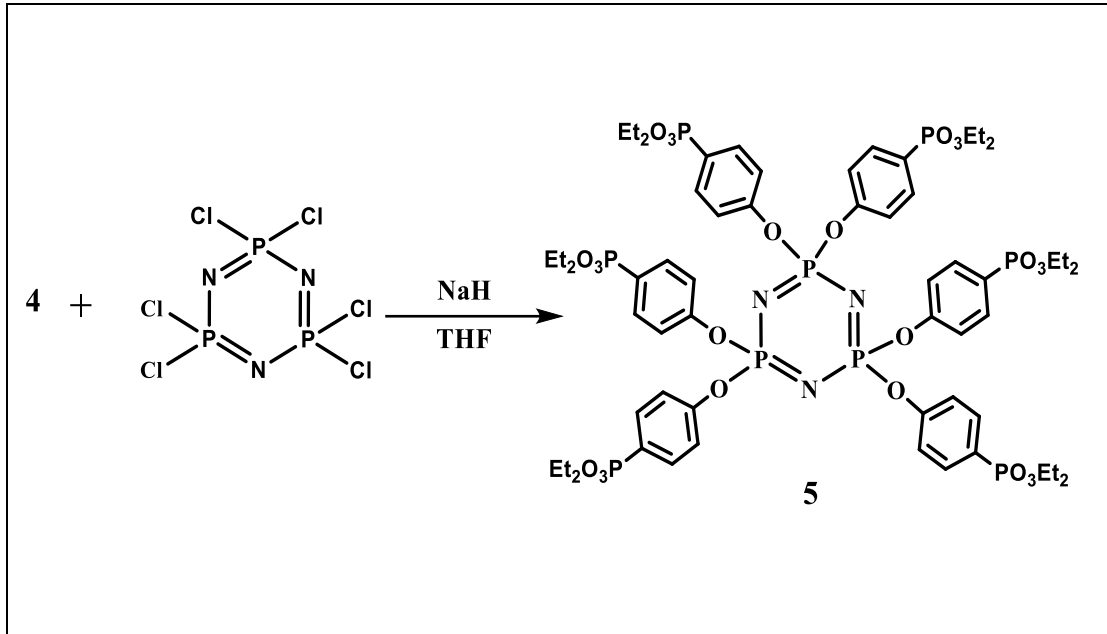
4.2.4. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (4) Sentezi



Şekil 4.4: 4 Bileşiğinin Sentezi.

4 bileşiği literatür yöntemine göre sentezlendi [71]. 250 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli balon içerisine 10 mL mesitilen alındı. Üzerine 4-bromofenol (10 g., 58 mmol) ve Ni₂Br (1g., 4.6 mmol) yavaş yavaş ilave edilerek yaklaşık 165 °C (mesitilenin kaynama noktası)'ye kadar argon atmosferi altında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra damlatma hunisi yardımıyla trietilfosfit (14,4 g., 87 mmol) reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi ve reaksiyon 24 saat boyunca argon atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyonu sonlandırmadan önce oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve karışım filtrelenip tuzlarından arındırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı 60 mL dietileterde çözüldü ve %10'luk 100 mL NaOH çözeltisi ile üç defa ekstrakte edildi. Sulu faz iki kez 60 mL dietileterle yıkandı ve su fazı %32'lik HCl (~17 mL) ile pH=0 olana kadar asitlendirildi. Asitlendirme işleminin ardından su fazı için iki kez daha 100 mL dietileter ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen organik fazlar birleştirilerek kurutucu madde Na₂SO₄ üzerinden süzüldü. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen yağ kıvamlı sıvı oda koşullarında kristallendirildi ve 4-hidroksifenil dietilfosfanat kristal halde elde edildi. (E.N.: 98 °C, 10.13 g., %76 verim)

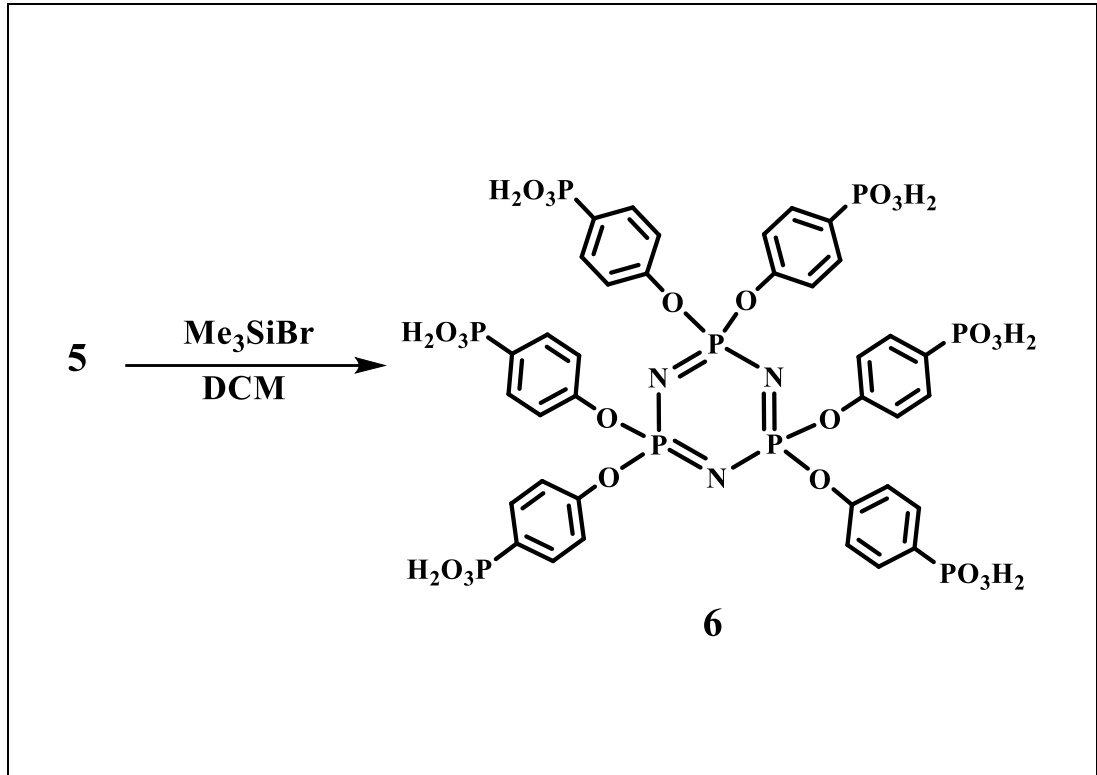
4.2.5. Hekza(4-dietoksifosforilfenoksi) siklotrifosfazen (5) Sentezi



Şekil 4.5: 5 Bileşiğinin Sentezi.

5 bileşiği literatür yöntemine göre sentezlendi [71]. 100 mL'lik tek boyunlu yuvarlak dipli balon içerisine 4-hidroksifenil dietilfosfonat (4) (4.10 g., 17.86 mmol) alındı ve 50 mL kuru THF içerisinde çözüldükten sonra üzerine yavaş yavaş NaH (0.45 g., 17.86 mmol) ilave edilerek oda koşullarında 2 saat karıştırıldı. Elde edilen sodyum-4-(dietilfosfonat) fenoksi, kuru THF (50 mL) içerisinde çözünen heksaklorosiklotrifosfazenin (1 g., 2.87 mmol) bulunduğu reaksiyon balonuna argon atmosferi altında yavaşça ilave edildi. Reaksiyon karışımı 7 gün boyunca 66 °C'de (THF'in kaynama noktası) geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyonu sonlandırmadan önce, karışım 25 °C'ye kadar soğutuldu ve G4 filtre yardımıyla tuzlarından arındırıldı. İçerisindeki çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla vakum altında uzaklaştırıldı ve geriye kalan kısım 50 mL etil asetat ile çözüldü. İlk olarak %10'luk NaOH çözeltisi ile, ardından saf su ile iki kez ekstrakte edildi ve Na₂SO₄ üzerinden geçirilerek süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen renksiz yağ kıvamlı sıvı oda koşullarında kristallendirildi ve 5 bileşiği elde edildi. (E.N.: 50 °C, 3.51 g., %82 verim)

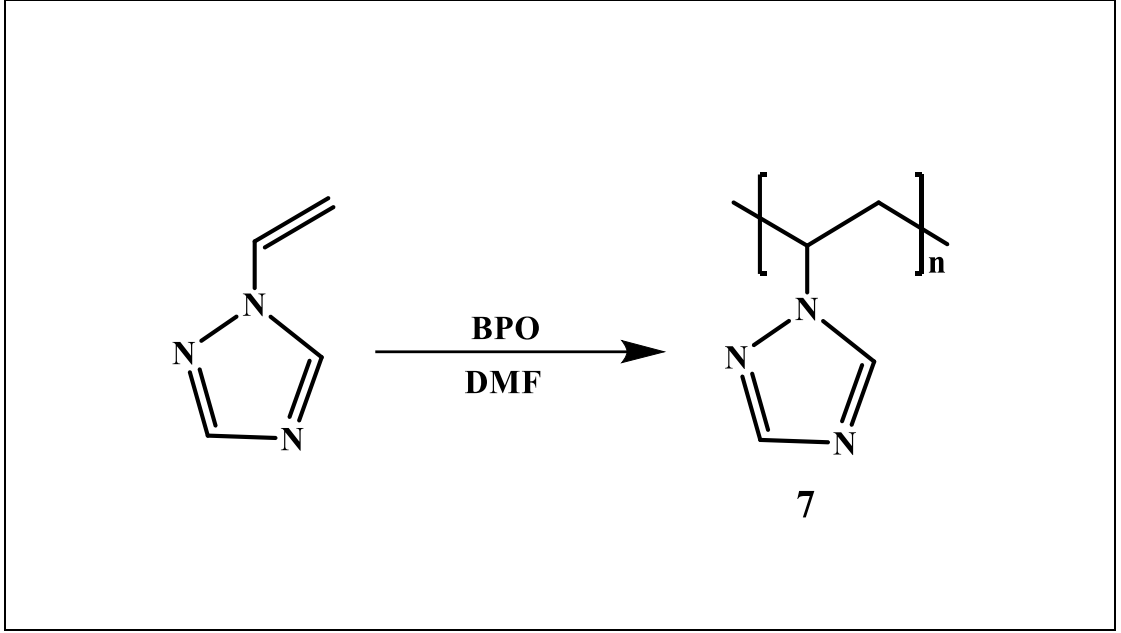
4.2.6. Hekza(4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen (6) Sentezi



Şekil 4.6: 6 Bileşiğinin Sentezi.

6 bileşiği literatür yöntemine göre sentezlendi [71]. Hekza(4-dietilfosfonatofenoksi) siklotrifosfazen (5) (0.25 g., 0.16 mmol) tek boyunlu yuvarlak dipli balon içerisine alındı ve 2 ml diklorometan içerisinde argon atmosferi altında çözüldü. Karışım üzerine bromotrimetilsilan (0.52 mL, 3.97 mmol) ilave edildi ve 24 saat boyunca argon atmosferi altında oda koşullarında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna 2 mL metanol ilave edildi ve 3 saat daha aynı koşullarda karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon sonlandırma aşamasında öncelikle çözücü döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı ve oluşan ürün vakum etüvünde 50 °C`de 24 saat boyunca kurutuldu. Hekzakis(4-oksibenzen fosfonik asit) siklotrifosfazen (6) bileşiği beyaz katı toz halde elde edildi. (0.19 g., %100 verim)

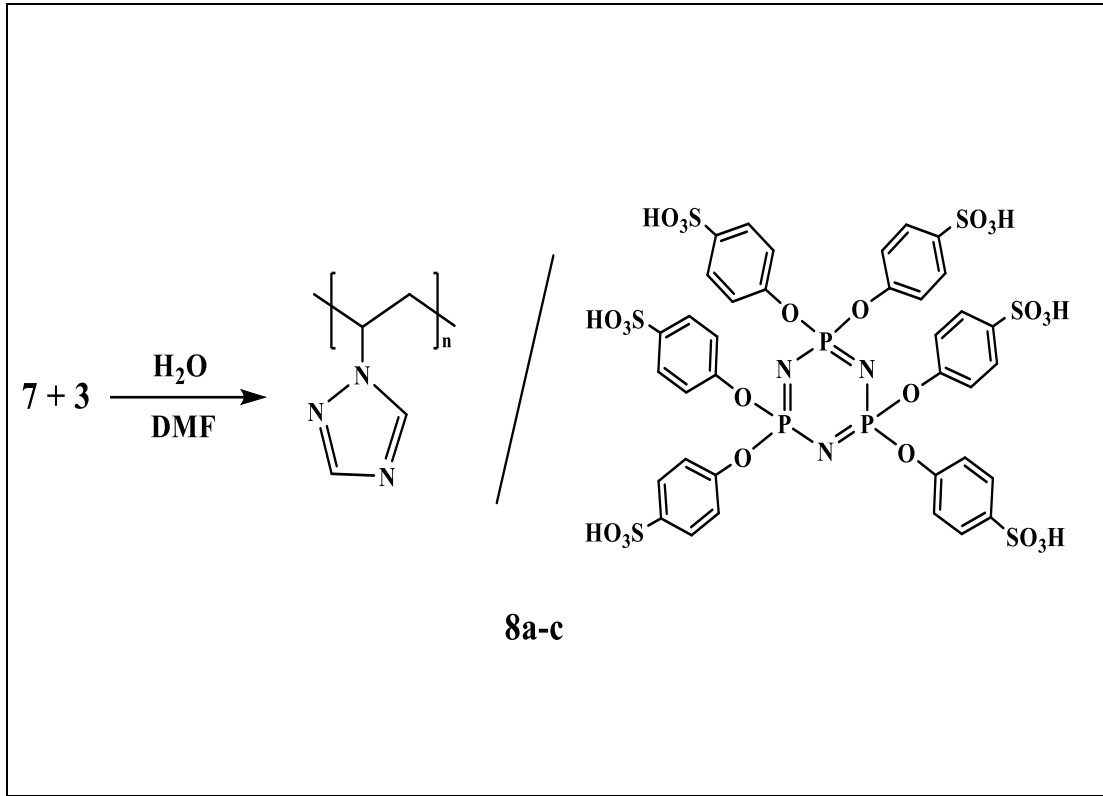
4.2.7. Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) (7) Sentezi



Şekil 4.7: 7 Polimerinin Sentezi.

7 polimeri literatür yöntemine göre sentezlendi [72]. Bir polimerizasyon tüpü içerisine (1 mL, 12 mmol) 1-vinil-1,2,4-triazol enjektör yardımıyla alındı ve 4 mL dimetilformamid içerisinde çözüldü. Tüp içerisine 63 mg benzoyl peroksit ilave edildi. Tüpün üzerine takılan şilifli cam musluk kapatılarak hava ile teması kesildi. Tüp içerisine argon gazı verilerek inert bir ortam sağlandı ve vakum uygulanarak yabancı gazlar uzaklaştırıldı. Bu işlem 2 kez tekrarlandı. Tüp, kapalı musluk ucundan karıştırıcıya bağlanarak 80 °C’de 24 saat karıştırıldı. Tüp içerisindeki karışımın viskozitesinin artmasıyla polimerizasyonun tamamlandığı anlaşıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon tüpü içerisine 10 mL DMF eklendikten sonra 250 mL bir beher içerisinde 50 mL dietil eter üzerine ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirildi. Bir spatül yardımıyla çöken polimer teflon petri kabına alındı ve vakum etüvünde 40 °C’de 24 saat boyunca kurutuldu. Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) katı olarak elde edildi. (0.9 g., %81.9 verim)

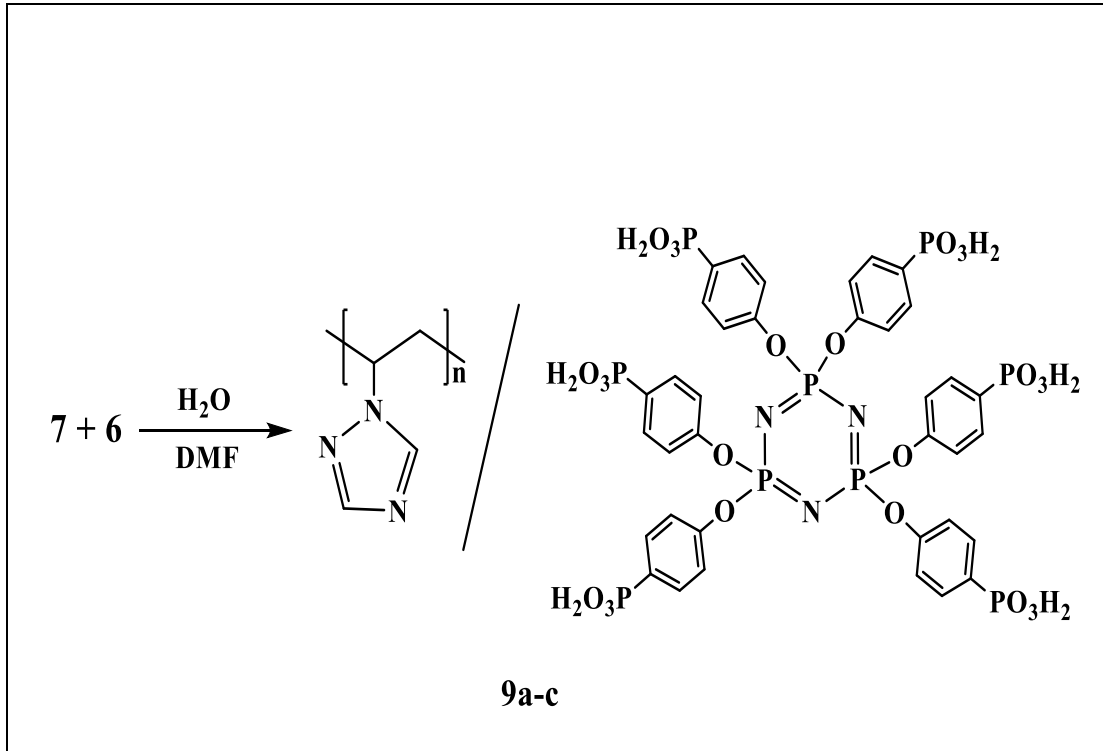
4.2.8. Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların (8a-c) Sentezi



Şekil 4.8: 8a-c Kompozit Membranların Sentezi.

Yuvarlak dipli tek boyunlu bir balon içerisinde 7 polimeri 3 Ml DMF ile çözüldükten sonra sabit 7 miktarına karşılık gelen asit sübstitüe fosfazen bileşiği (3) 1:1/6 oranında ilave edildi ve 3 ml DMF ve 4 ml su ilavesinden sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım filtre kağıdından süzülüp teflon petri kabına alındı ve vakum etüvünde 60 °C’de 24 saat boyunca kurutuldu. 0.40 g. sabit 7 miktarına (4.2 mmol) karşılık gelen stokiyometrik oranlarda 1:1/6 (8a), 1:1/12 (8b) ve 1:1/18 (8c) sülfonik asit sübstitüe fosfazen (3) katkılanmış membranlar elde edildi.

4.2.9. Hekzakis (4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların (9a-c) Sentezi



Şekil 4.9: 9a-c Kompozit Membranların Sentezi.

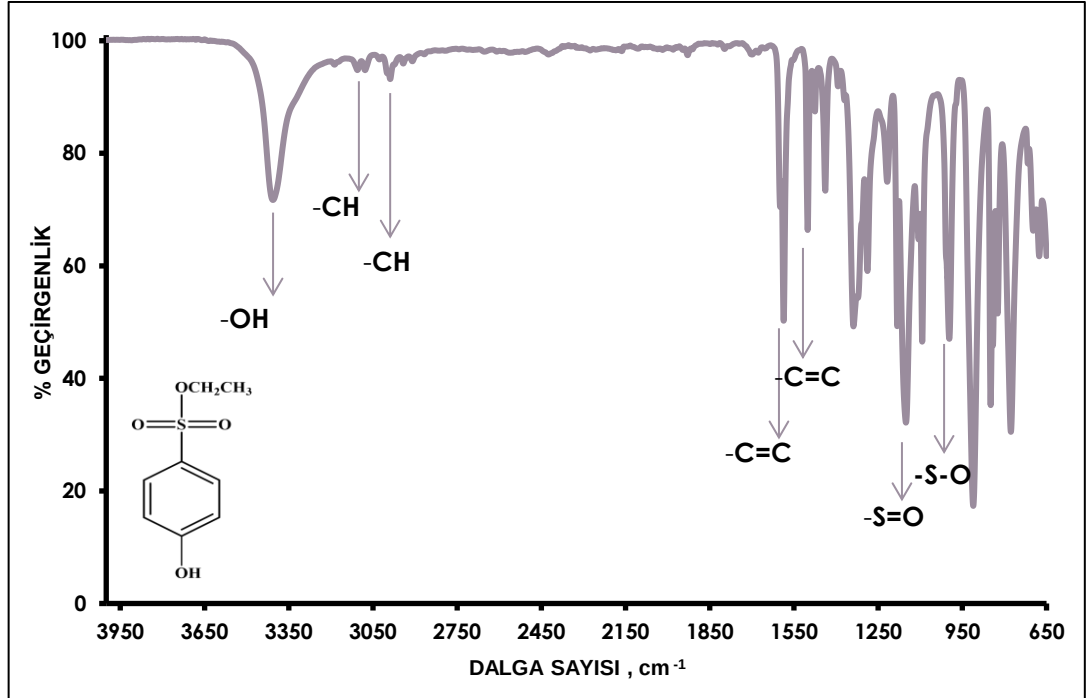
Yuvarlak dipli tek boyunlu bir balon içerisinde 7 polimeri 6 ml DMF içerisinde çözüldükten sonra sabit 7 miktarına karşılık gelen asit süstitüe fosfazen bileşiği (6) 1:1/6 oranında ilave edildi ve reaksiyon karışımı 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra elde edilen karışım filtre kağıdından süzülüp teflon petri kabına alındı ve 60 °C’de 24 saat boyunca kurumaya bırakıldı. 0.20 g. sabit 7 miktarına (2.1 mmol) karşılık gelen stokiyometrik oranlarda 1:1/6 (9a), 1:1/12 (9b) ve 1:1/18 (9c) fosfonik asit süstitüe fosfazen (6) katkılanmış membranlar elde edildi.

4.3. Yapısal Özellikleri Belirleme Çalışmaları

4.3.1. Etil-4-hidroksibenzensülfonat (1) Bileşiğinin Yapı Analizi

1 bileşiğinin yapısı FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

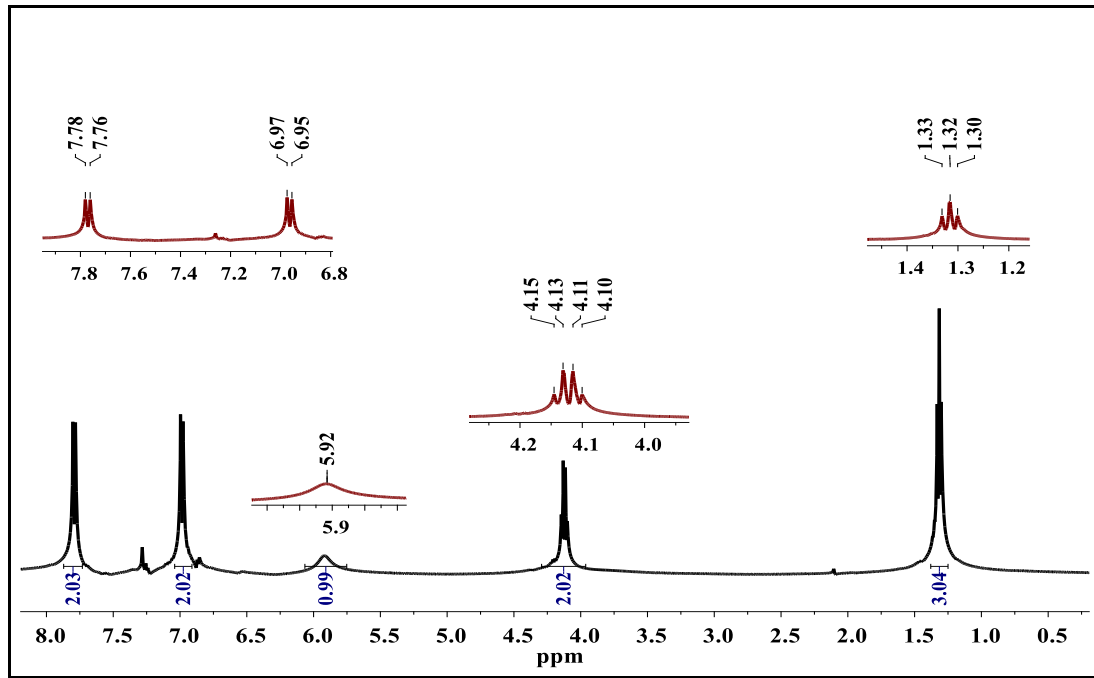
1 bileşiği için şekil 4.10'da verilen FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=3402\text{ cm}^{-1}$ fenol halkasındaki $-\text{OH}$ titreşimlerine, $\nu=3187\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=3105\text{ cm}^{-1}$ aromatik $-\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimlerine, $\nu=2987\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=2909\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimlerine atfedilebilir. $\nu=1587\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1501\text{ cm}^{-1}$ aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimine, $\nu=1153\text{ cm}^{-1}$ $-\text{S}=\text{O}$ gerilme titreşimine, $\nu=995\text{ cm}^{-1}$ ise $-\text{S}-\text{O}$ gerilme titreşimlerine aittir.



Şekil 4.10: 1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

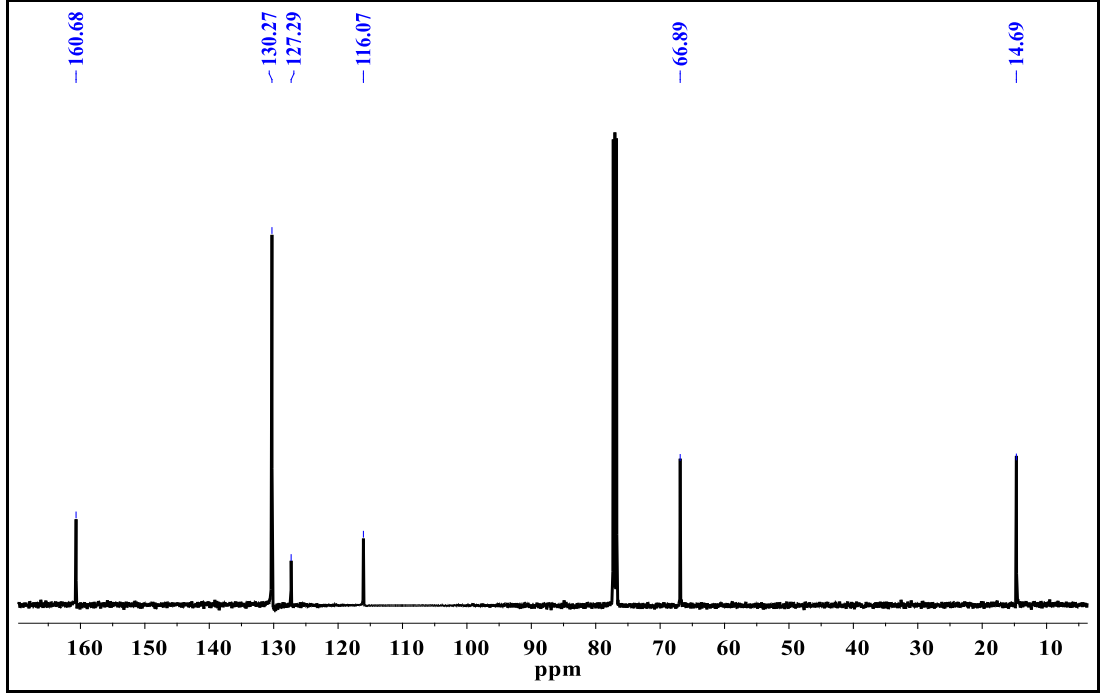
CDCl_3 içerisinde alınan 1 bileşiğinin şekil 4.11'de verilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=7.7$ ve $\delta=6.9$ ppm değerlerinde aromatik protonların ikili pik olarak rezonansa geldiği ve para di-sübstitüe benzen yapısını desteklediği görülmektedir. Fenol halkasına bağlı olan $-\text{OH}$ grubuna ait pik $\delta=5.92$ ppm'de yayvan tekli pik olarak görülmektedir. $\delta=4.1$ ppm'de gözlenen metilen, $-\text{CH}_2$, protonlarına ait pik dördümlü pik

ve $\delta=1.3$ ppm’de gözlenen alifatik metil ($-\text{CH}_3$) gruplarına ait proton rezonansları ise üçlü pik olarak gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.11: 1 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

1 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınmış ^{13}C NMR spektrumu Şekil 4.12’de verilmiştir. $\delta=160.68$ ppm değerinde benzen halkasına bağlı olan ve fenol yapısını oluşturan $\text{C}-\text{O}$ karbon atomuna ait pik, $\delta=130.27$ ppm ve $\delta=116.07$ ppm değerlerinde aromatik benzen yapısında bulunan sübstitüe olmamış karbon atomlarına ait pikler ve $\delta=127.29$ ppm değerinde ise kükürt atomunun bağlı olduğu ipso karbon ($\text{C}-\text{S}$) atomuna ait pik gözlenmektedir. Sülfonat ester grubunda ise metil karbonuna ait pik, ($-\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CCH}_3$), $\delta=14.69$ ppm’de ve metilen karbonuna ait pik ise $\delta=66.89$ ppm’de gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.

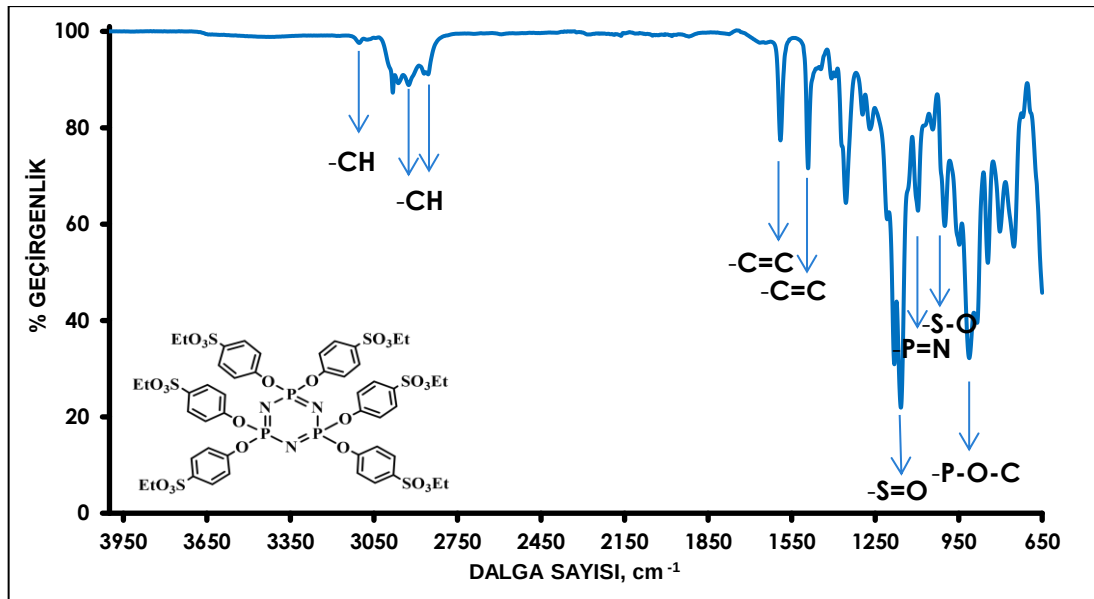


Şekil 4.12: 1 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

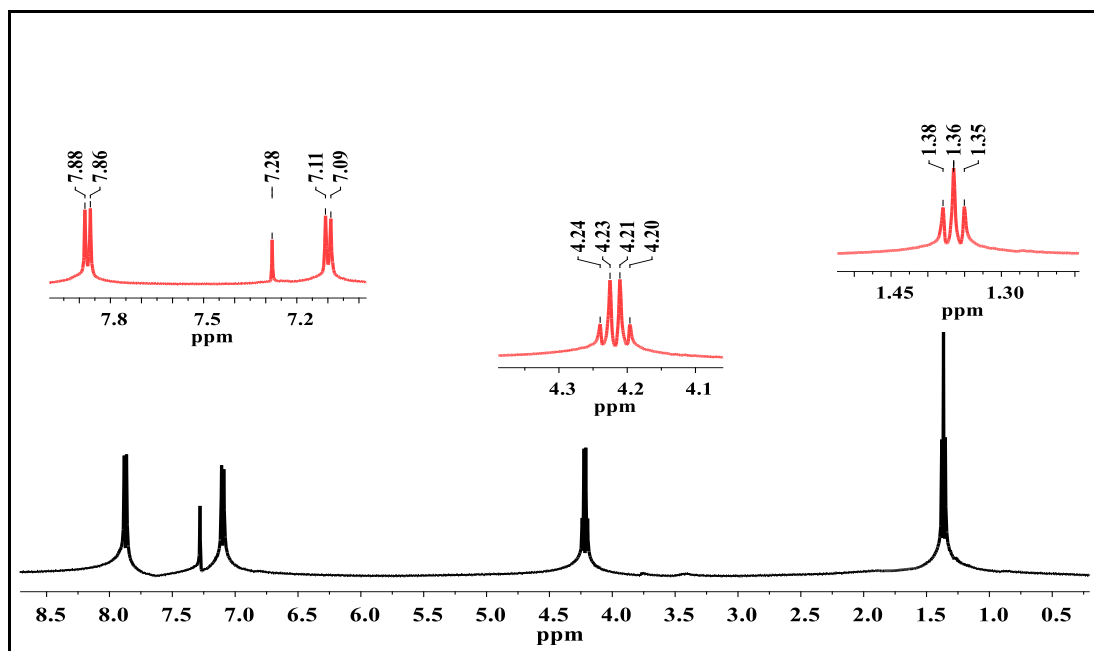
4.3.2. Hekza (etil 4-okсібenzensülfonat) siklotrifosfazen (2) Bileşiğinin Yapı Analizi

2 bileşiğinin yapısı FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

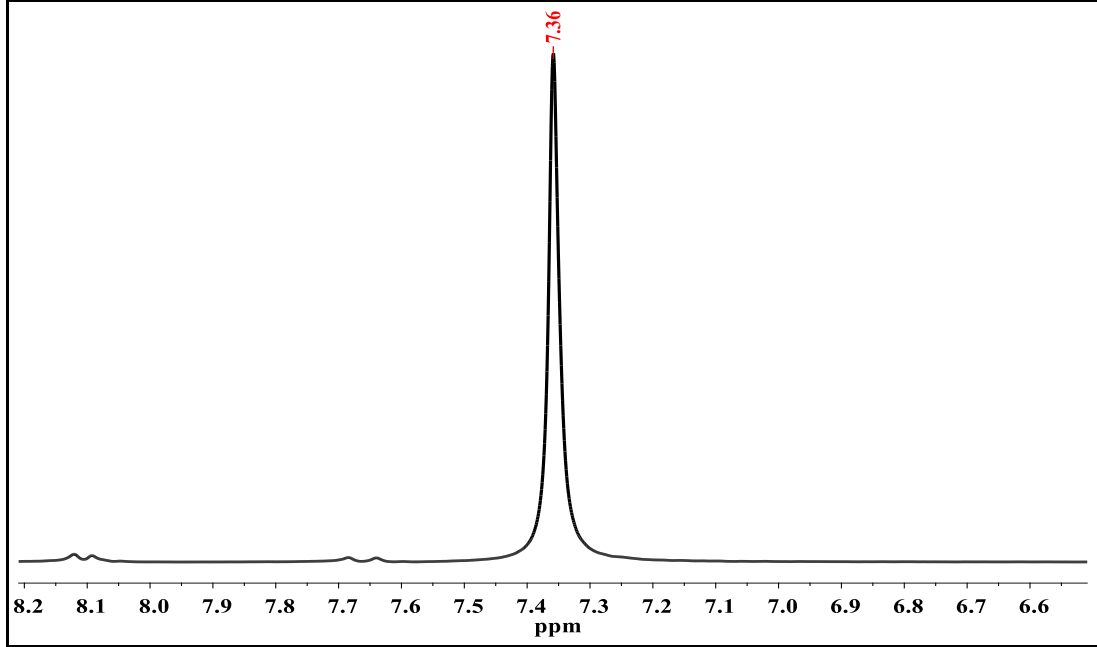
Şekil 4.13'te verilen 2 bileşiğine ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=3102\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $\nu=2920\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=2855\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilme titreşimlerine, $\nu=1590\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1492\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme titreşimlerine, $\nu=1161\text{ cm}^{-1}$ S=O ve $\nu=997\text{ cm}^{-1}$ ise S-O gerilme titreşimlerine atfedilebilir. Yapıdaki fosfazen grubunda bulunan P=N gerilme titreşimi $\nu=1097\text{ cm}^{-1}$ 'de ve P-O-C asimetrik titreşimi $\nu=912\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.14'te 2 bileşiğine ait CDCl_3 içerisinde alınmış ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; para di sübstitüe aromatik benzen halkası protonlarına ait pikler, ikili pik olup $\delta=7.88$ ve $\delta=7.11$ ppm'de gözlenmektedir. $\delta=4.22$ ppm'de dörtlü pik olarak gözlenen pikler metilen ($-\text{CH}_2$) protonuna ve $\delta=1.36$ ppm'de gözlenen pikler ise metil ($-\text{CH}_3$) protonuna ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.15'te verilen 2 bileşiğine ait CDCl_3 içerisinde alınmış olan protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=7.36$ ppm değerinde fosfazen bileşiğine ait fosfor atomu tekli pik olarak gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.

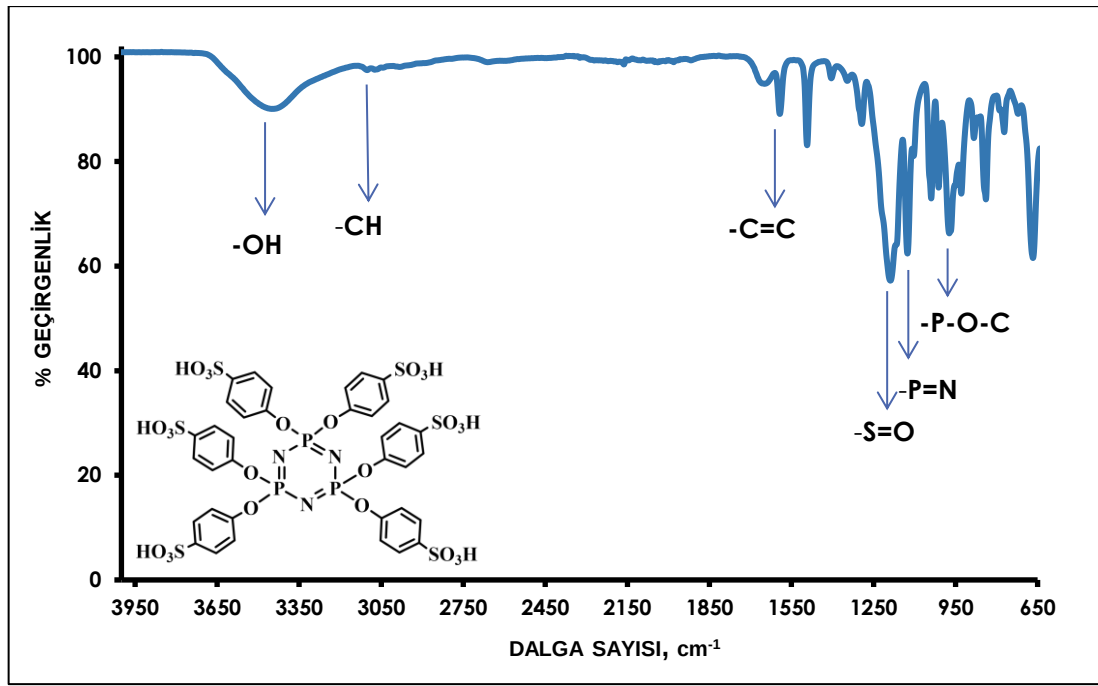


Şekil 4.15: 2 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

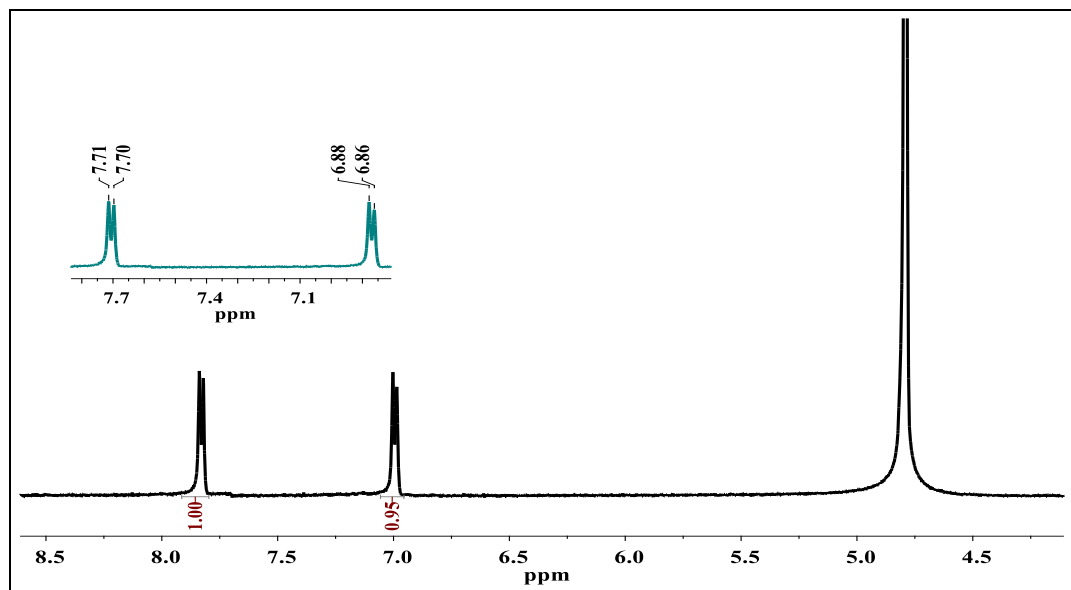
4.3.3. Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen (3) Bileşiğinin Yapı Analizi

3 bileşiğinin yapısı aydınlatılmak üzere FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR teknikleri kullanıldı.

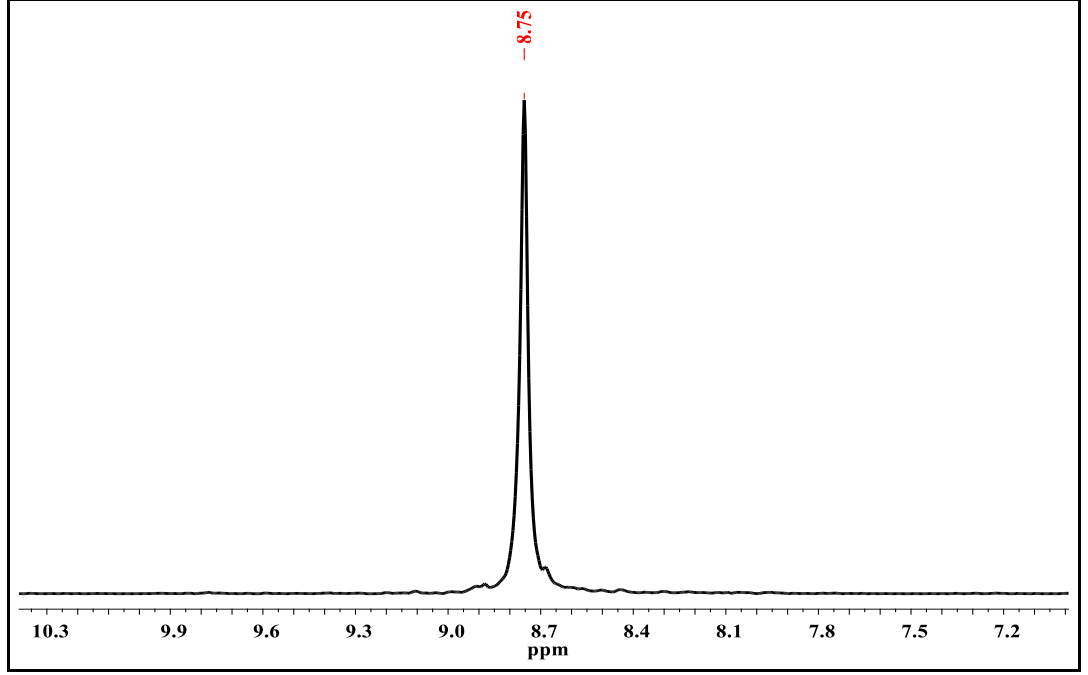
3 bileşiğine ait şekil 4.16'da verilen FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, $\nu=3436 \text{ cm}^{-1}$ fenol halkasındaki -OH gerilme titreşimine, $\nu=3076 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $\nu=1594 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1493 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme titreşimlerine, $\nu=1183 \text{ cm}^{-1}$ $[\text{NP}(\text{OArSO}_3\text{H})_2]$ S=O titreşimine ve $\nu=1124 \text{ cm}^{-1}$ $^1\text{P}=\text{N}$ titreşimlerine atfedilebilir.



Şekil 4.17’de verilen 3 bileşiğine ait D₂O içerisinde alınmış ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; δ=7.70 ve δ=6.88 ppm’de aromatik protonların ikili pik olarak rezonansa geldiği ve para di-sübstitüe benzen yapısını desteklediği görülmektedir. 2 bileşiğinde bulunan ester grubunun hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesiyle 3 bileşiği elde edilmiştir. Spektrum yapıyı desteklemekte olup literatürle uyum içerisinde.



Şekil 4.18’de 3 bileşiğine ait D₂O içerisinde alınmış protonlarla eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde; fosfazen bileşiğinin tam olarak sübstitüe olduğu gözlenmektedir. δ=8.75 ppm’de bu bileşikteki fosfor atomuna ait tekli pik görülmektedir.

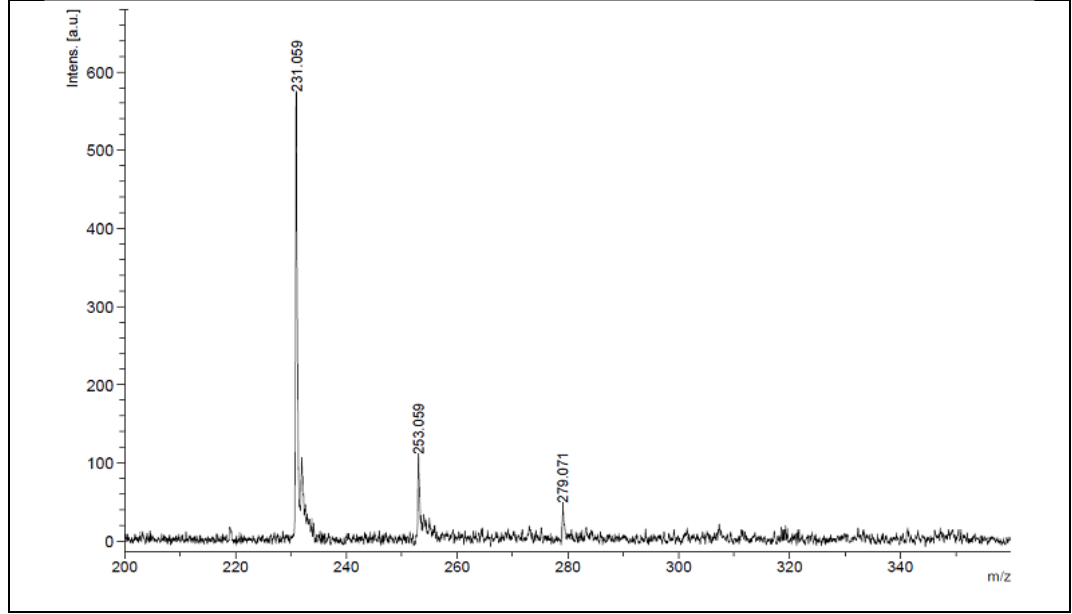


Şekil 4.18: 3 Bileşiğinin ³¹P NMR Spektrumu.

4.3.4. 4-hidroksifenil dietilfosfonat (4) Bileşiğinin Yapı Analizi

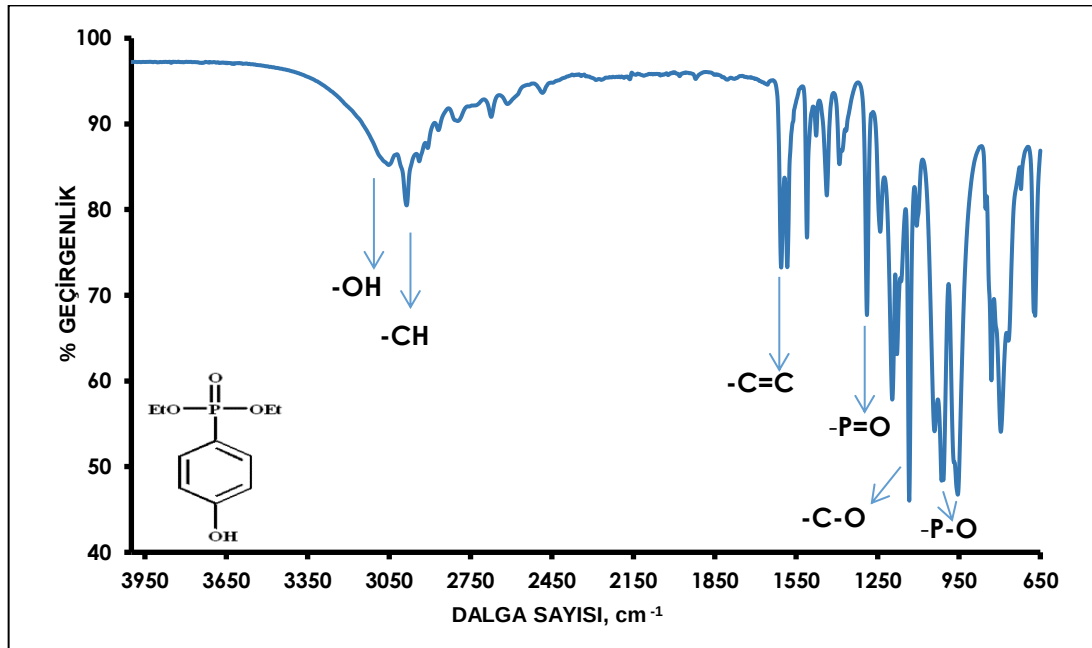
4 bileşiğinin yapısı FT-IR, ¹H NMR, ³¹P NMR ve kütle spektrometresi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Şekil 4.19’da verilen 2,5-dihidroksibenzoikasit (DBH) matriksi kullanılarak MALDI yöntemi ile alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki [(M+H)⁺] 231.05 m/z’dir.



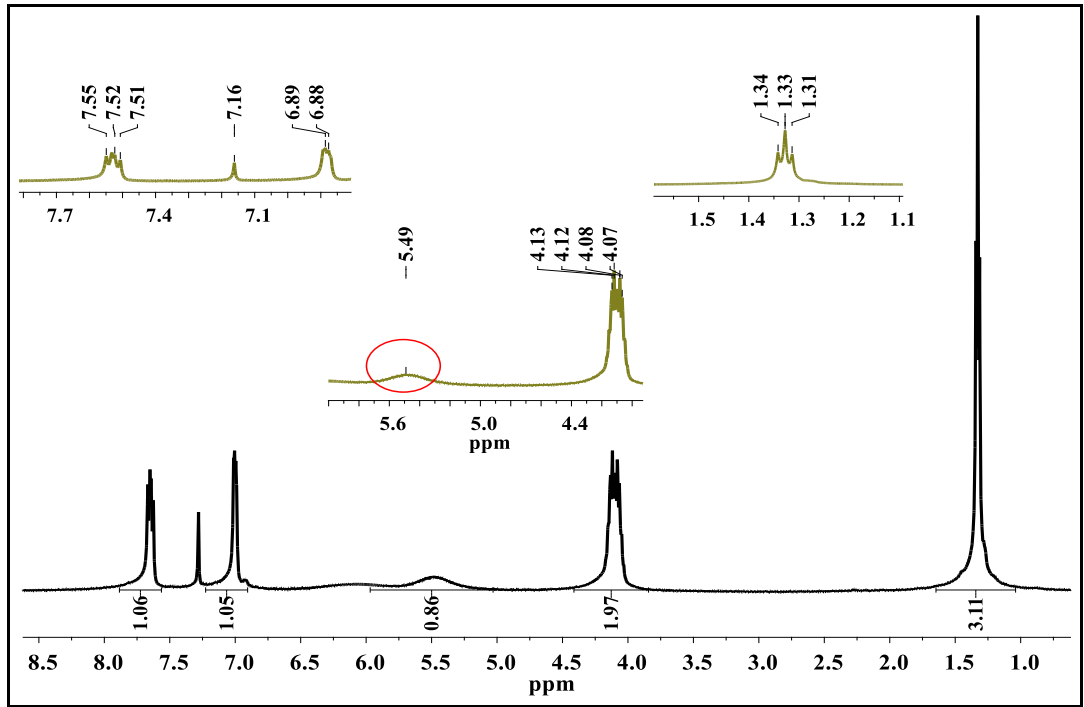
Şekil 4.19: 4 Bileşiğinin Kütle Spektrumu.

Şekil 4.20’de verilen 4 bileşiğine ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=3044 \text{ cm}^{-1}$ fenol halkasındaki -OH titreşimlerine, $\nu=3000 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=2939 \text{ cm}^{-1}$ ’de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, $\nu=1607 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1494 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme titreşimine, $\nu=1291 \text{ cm}^{-1}$ P=O titreşimine, $\nu=1135 \text{ cm}^{-1}$ C-O titreşimine ve $\nu=1014 \text{ cm}^{-1}$ P-O titreşimine atfedilebilir. Spektrum literatür ile uyum içerisindedir.



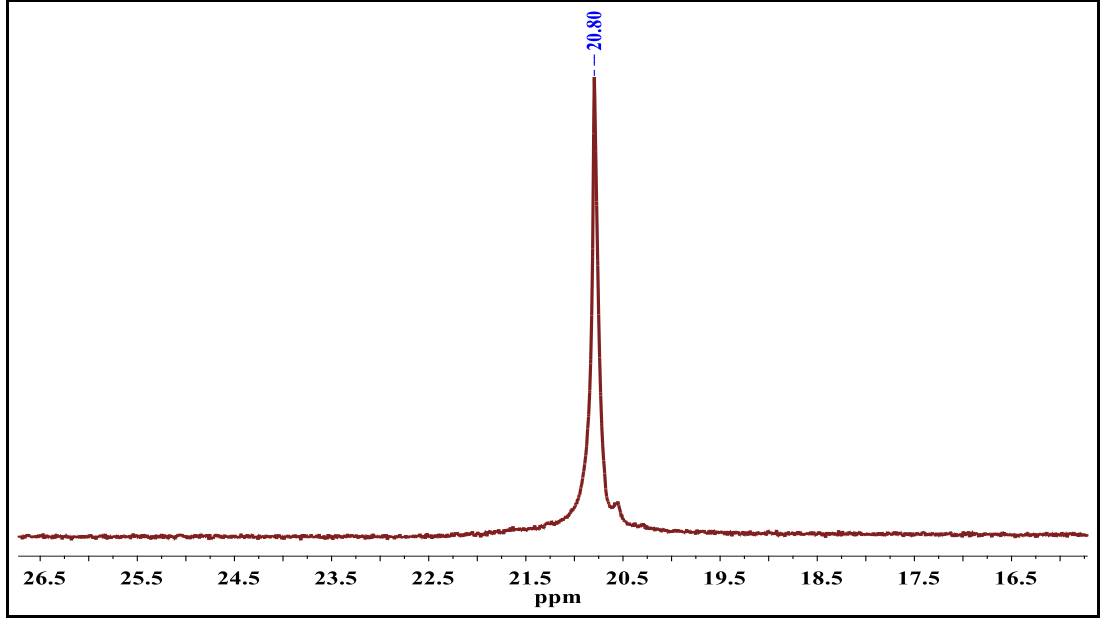
Şekil 4.20: 4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

4 bileşiğinin şekil 4.21’de verilen CDCl_3 içerisinde alınmış ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=7.5$ ppm ve $\delta=6.9$ ppm’de aromatik protonların rezonansa geldiği ve para di-sübstitüe benzen yapısını desteklediği görülmektedir. Alifatik metilen ($-\text{CH}_2-$) protonları komşu metil ve fosfor atomlarıyla eşleşmesinden dolayı çoklu pik olarak $\delta=4.1$ ppm’de ve metil protonları ($-\text{CH}_3$) $\delta=1.32$ ppm’de metilen protonlarıyla eşleşmesinden dolayı üçlü pik olarak gözlenmektedir. Fenol halkasına ait $-\text{OH}$ grubu, $[\text{HO}-\text{Ar}-\text{P}(\text{OEt})_2]$, protonuna ait pik 5.5 ppm’de yayvan pik olarak gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.



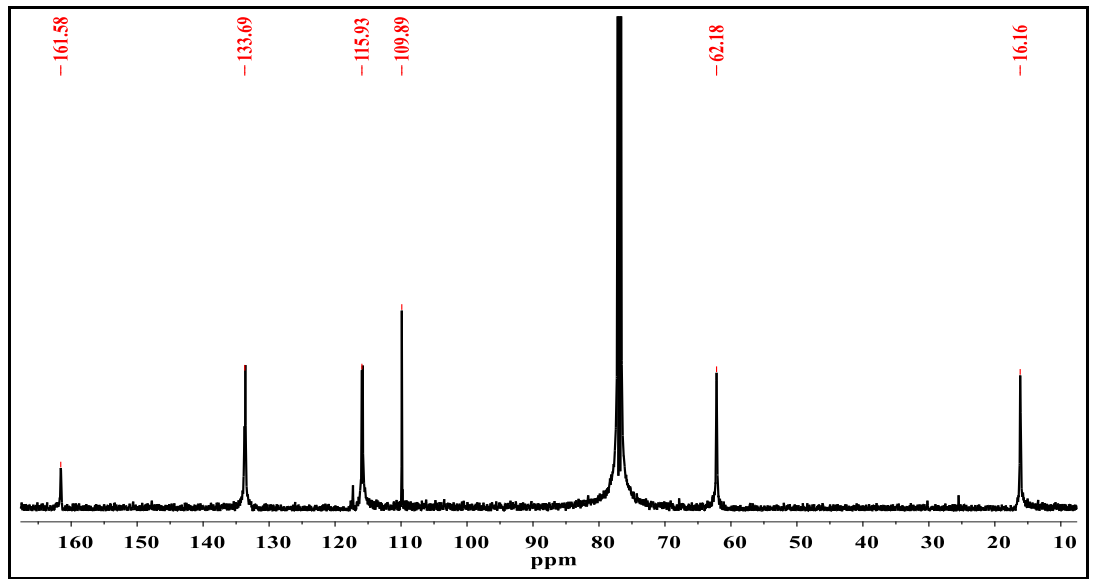
Şekil 4.21: 4 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.22’de verilen CDCl_3 içerisinde dış referans olarak fosforik asit kullanılarak alınmış protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=20.8$ ppm’de yapıda yer alan fosfor atomu $[\text{Ar}-\text{P}(\text{OEt})_2]$ tekli pik olarak gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.22: 4 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.23'te verilen CDCl_3 içerisinde alınmış ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; 4 bileşiğine ait CDCl_3 içerisinde alınmış ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=161.6$ ppm değerinde benzen halkasına bağlı $\text{C}-\text{O}$ atomları, $\delta=133.7$ ppm ve $\delta=115.9$ ppm değerlerinde aromatik benzen yapısında bulunan süstitüe olmamış C atomları, $\delta=109.89$ ppm'de fosfor atomuna bağlı karbon ($\text{C}-\text{P}$) atomu, $\delta=62.18$ ppm ve $\delta=16.16$ ppm'de sırasıyla fosfonat esteri grubunda yer alan metilen ve metil karbonlarına ait pikler gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.

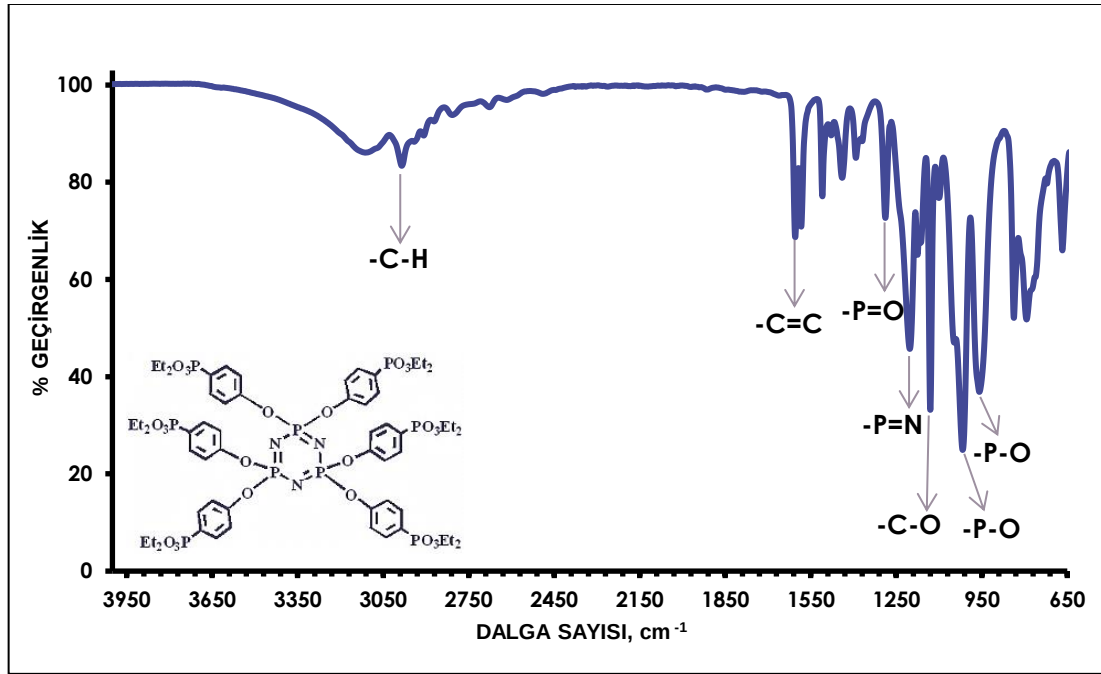


Şekil 4.23: 4 Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu.

4.3.5. Hekzakis(4-dietoksifosforilfenoksi) siklotrifosfazen (5) Bileşiğinin Yapı Analizi

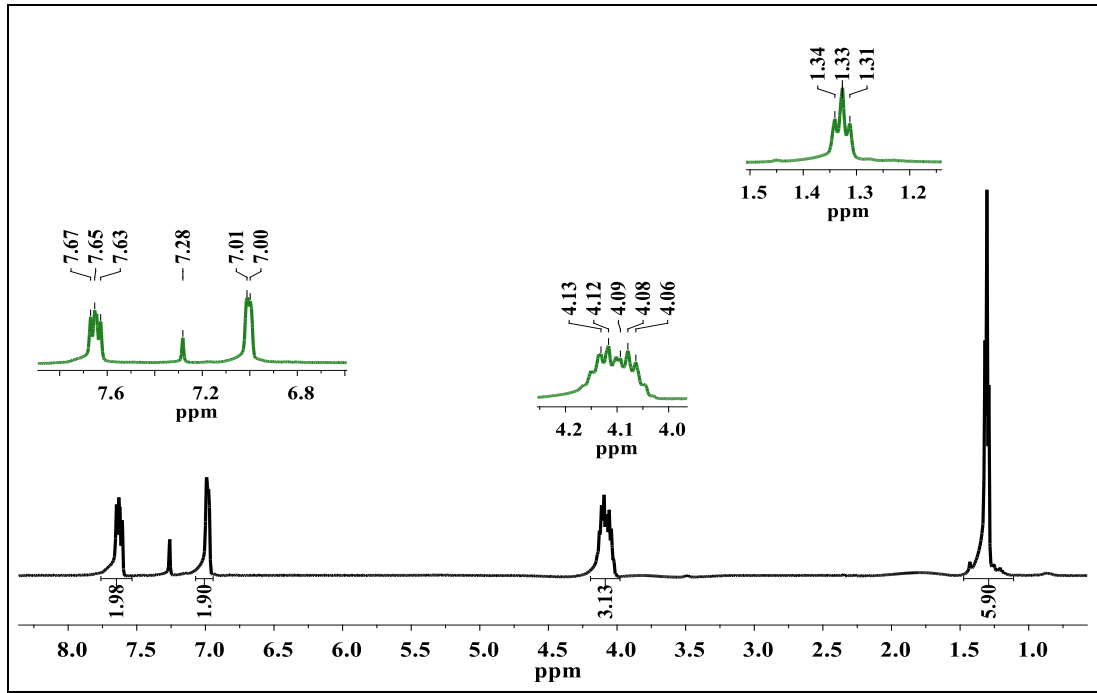
5 bileşiğinin yapısı FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Şekil 4.24'te verilen 5 bileşiğine ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=2982\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilme titreşimine, $\nu=1602\text{ cm}^{-1}$ ve 1508 cm^{-1} aromatik C=C gerilme titreşimine, $\nu=1285\text{ cm}^{-1}$ P=O ve 1015 cm^{-1} P-O gerilme titreşimine atfedilebilir. Fosfazen bileşiğinin yapıya dahil olmasıyla $\nu=1206\text{ cm}^{-1}$ 'de P=N gerilme titreşimi ve $\nu=953\text{ cm}^{-1}$ 'de ise N-P-O eğilme titreşimleri ortaya çıkmış olup yapıyı desteklemektedir.



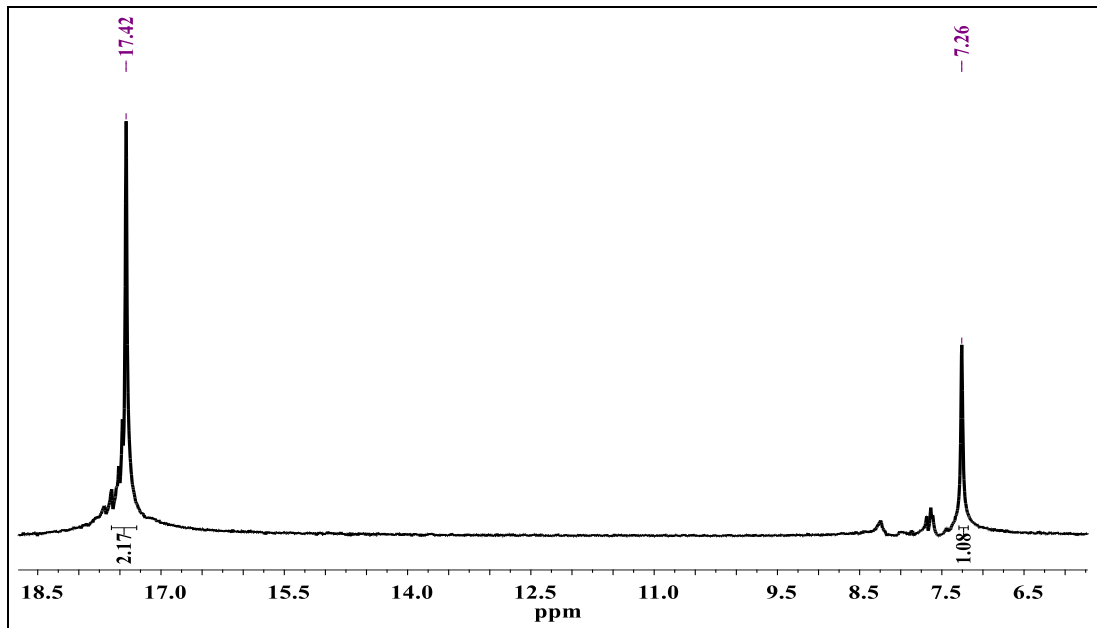
Şekil 4.24: 5 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.25'te verilen 5 bileşiğinin CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=7.6$ ve $\delta=7.0$ ppm değerlerinde aromatik protonların rezonansa geldiği ve para-di süstitüe benzen yapısını desteklediği görülmektedir. Alifatik metilen ($-\text{CH}_2-$) protonları komşu metil ve fosfor atomlarıyla eşleşmeden dolayı $\delta=4.1$ ppm'de çoklu pik ve metil protonları ($-\text{CH}_3$) $\delta=1.3$ ppm'de metilen protonlarıyla eşleşmesinden dolayı üçlü pik olarak gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.25: 5 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

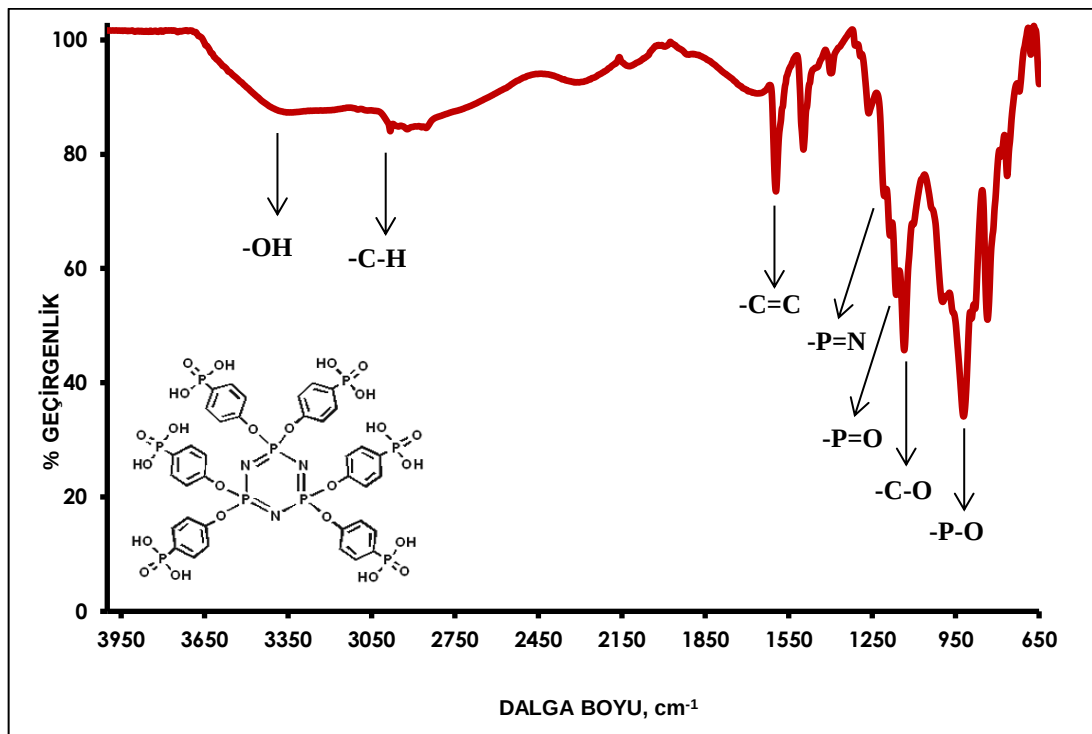
Şekil 4.26'da verilen 5 bileşiğine ait CDCl_3 içerisinde alınmış protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; fosfazen bileşiğindeki $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-Ar-PO}_3\text{Et}_2]$ fosfor atomlarına ait pik $\delta=7.26$ ppm de tekli, yan gruplarda bulunan $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-OAr-PO}_3\text{Et}_2]$ fosfor atomlarına ait pik ise $\delta=17.42$ ppm'de tekli pik olarak gözlenmektedir.



Şekil 4.26: 5 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

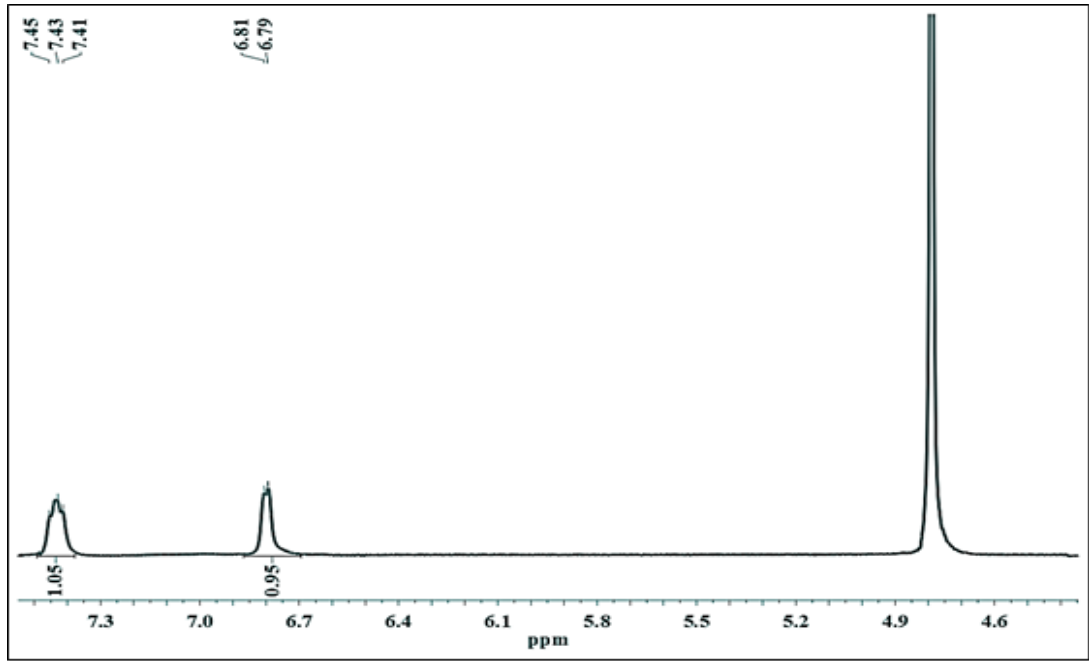
4.3.6. Hekzakis(4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen (6) Bileşiğinin Yapı Analizi

6 bileşiğinin yapısı FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Şekil 4.27’de verilen 6 bileşiğine ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu=3353 \text{ cm}^{-1}$ OH gerilme titreşimine, $\nu=2998 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilme titreşimlerine, $\nu=1597 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1498 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C titreşimlerine, $\nu=1207 \text{ cm}^{-1}$ $^1\text{P}=\text{N}$ titreşimlerine, $\nu=1163 \text{ cm}^{-1}$ P=O ve $\nu=918 \text{ cm}^{-1}$ NP-O asimetrik eğilme titreşimleri atfedilebilir olup yapıyı desteklemektedir.



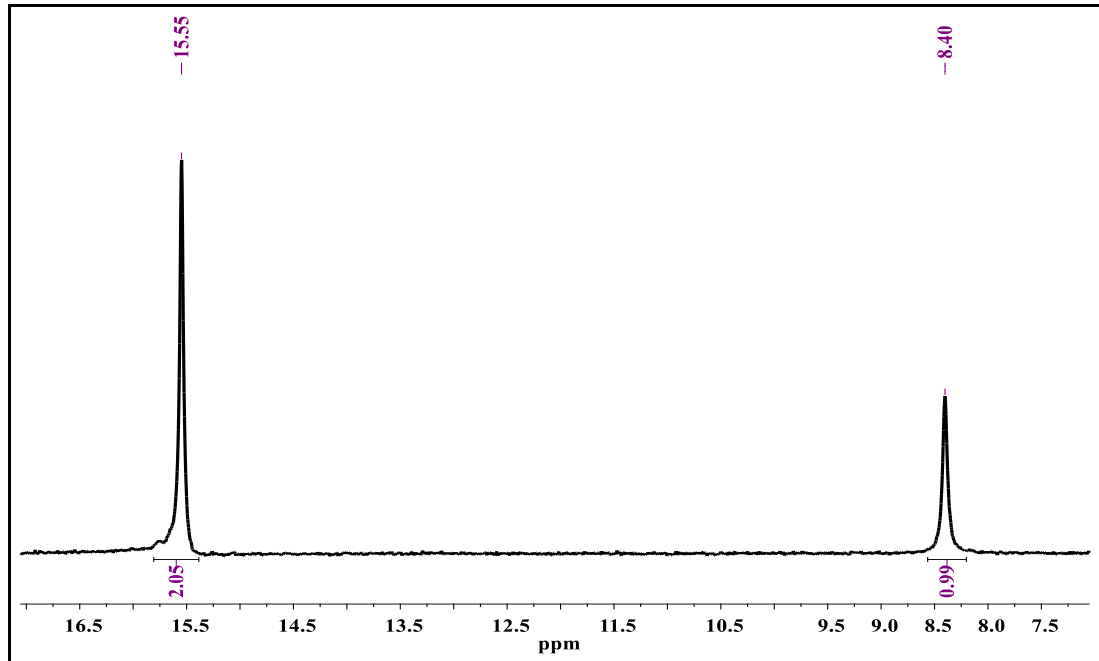
Şekil 4.27: 6 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.28’de verilen 6 bileşiğine ait D_2O içerisinde alınmış ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=7.4$ ve $\delta=6.8$ ppm’de aromatik protonlara ait piklerin rezonansa geldiği ve para di-süstitüe benzen yapısını desteklediği görülmektedir. Integrasyon değerleri 1:1 olup yapıyı desteklemektedir.



Şekil 4.28: 6 Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.29’da verilen 6 bileşiğine ait D_2O içerisinde alınmış protonlarla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; fosfazen bileşiğindeki fosfor atomlarına $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-Ar-PO}_3\text{H}_2]$ ait pik $\delta=8.4$ ppm’de, yan gruplarda bulunan $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-OAr-PO}_3\text{H}_2]$ fosfor atomlarına ait pik ise beklenildiği gibi tekli pik olarak $\delta=15.5$ ppm’de gözlenmekte olup yapıyı desteklemektedir.

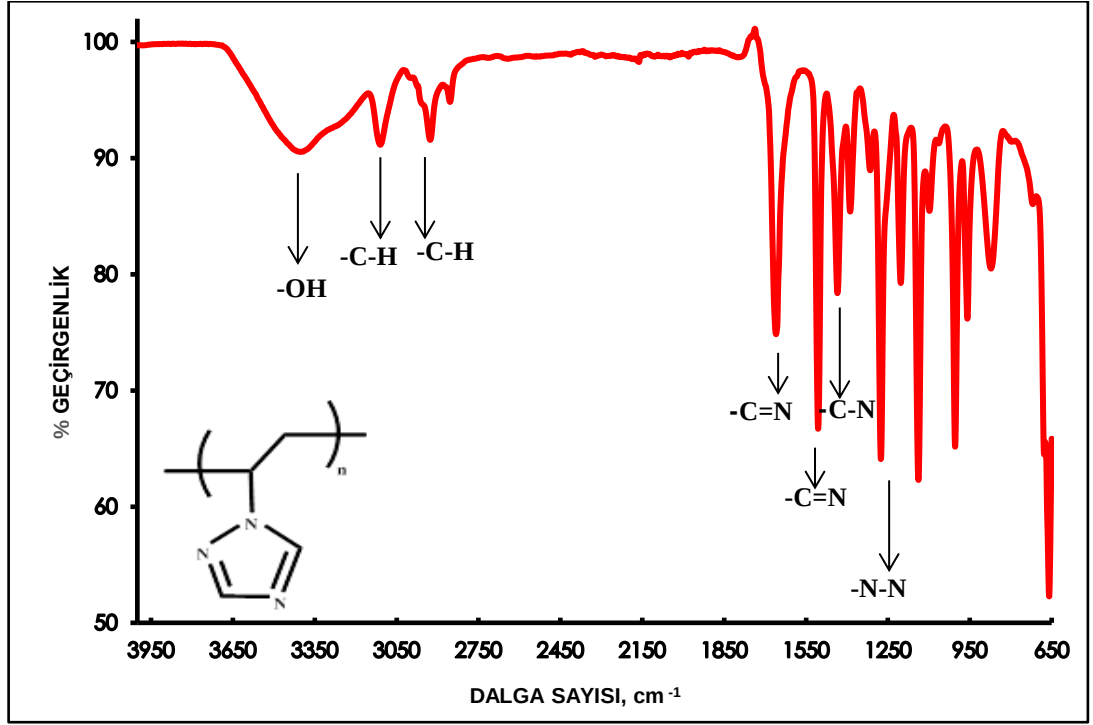


Şekil 4.29: 6 Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu.

4.3.7. Poli(1-vinil-1,2,4-triazol) (7) Polimerinin Yapı Analizi

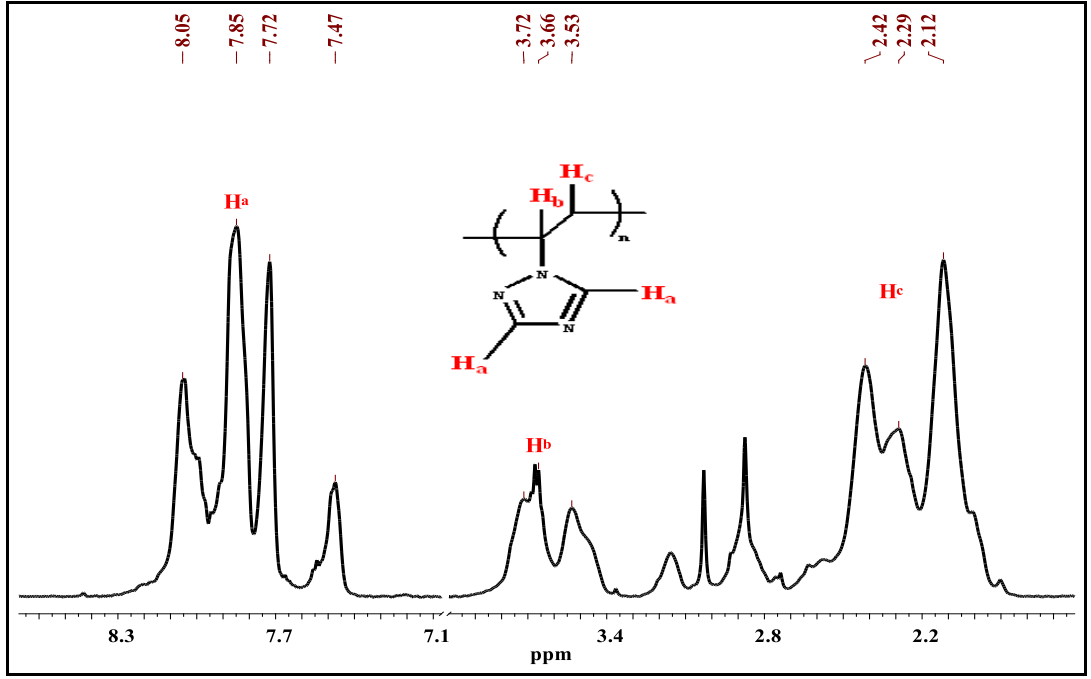
7 polimerinin yapısı FT-IR, ^1H NMR, DSC ve TGA teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Şekil 4.30'da verilen 7 polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; PVT homopolimeri için $\nu=3409 \text{ cm}^{-1}$ ortamdaki nem etkileşiminden kaynaklanan O-H gerilme titreşimine, $\nu=3102 \text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H titreşimlerine, $\nu=1432\text{-}1657 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler triazol halkasındaki C-N ve C=N gerilme titreşimlerine, $\nu=1275 \text{ cm}^{-1}$ N-N gerilme titreşimine atfedilebilir. Spektrum literatür ile uyum içerisindedir [73,74].

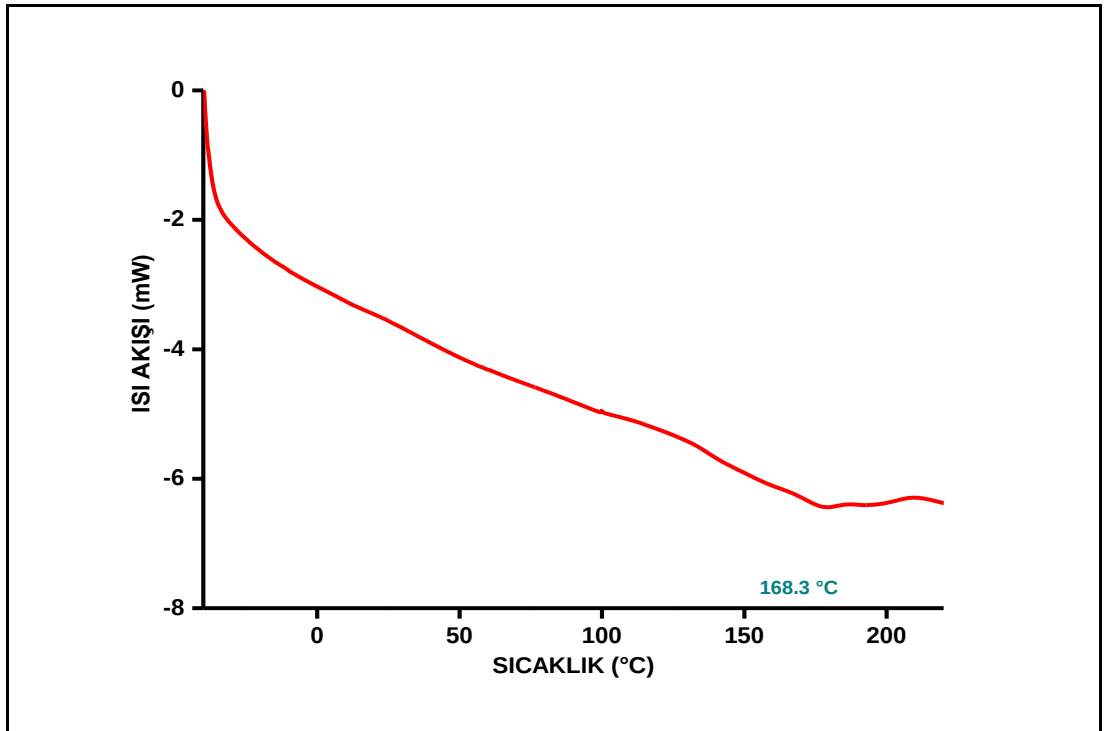


Şekil 4.30: 7 Polimerinin FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.31'de verilen 7 polimerinin D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; triazol halkasındaki aromatik protonlara (Ar-H) ait pikler $\delta=7.47\text{-}8.05$ ppm aralığında, ana zincirdeki alifatik metin ve metilen protonlarına (CH ve CH_2) ait pikler sırasıyla $\delta=3.53\text{-}3.72$ ppm ve $\delta=2.12\text{-}2.42$ ppm aralıklarında gözlenmektedir. Spektrum yapıyı desteklemekte olup literatür ile uyum içerisindedir [73].

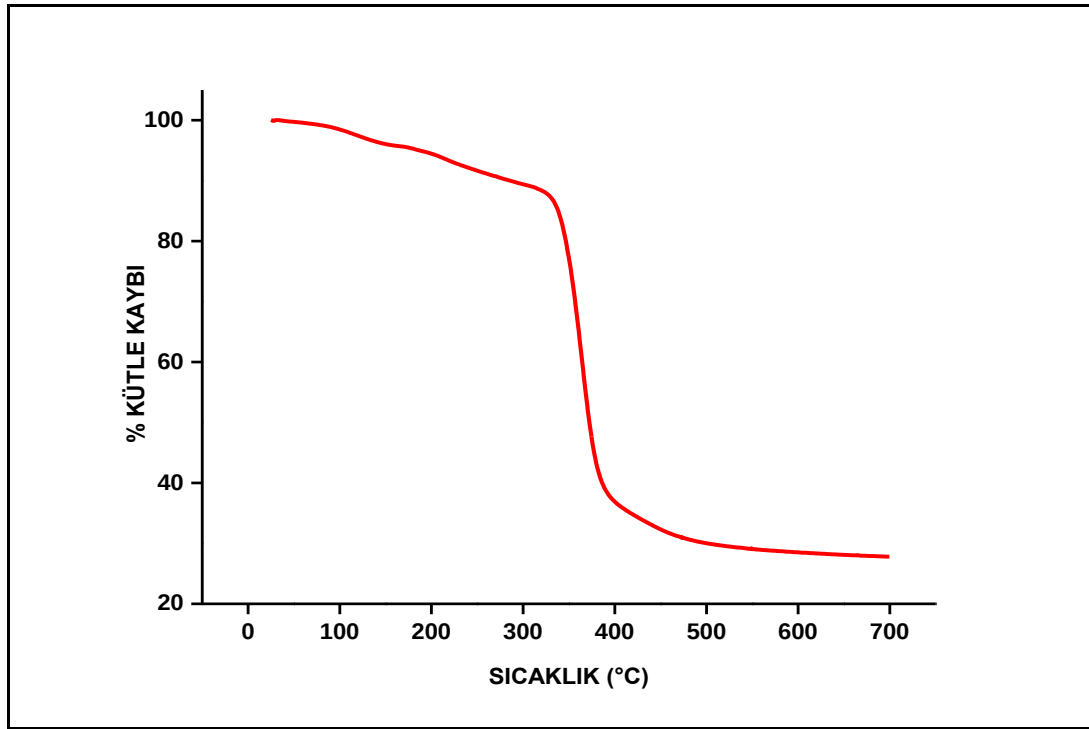


Şekil 4.31: 7 Polimerinin ^1H NMR Spektrumu.



Şekil 4.32: 7 Polimerinin DSC Termogramı.

Şekil 4.32’de verilen 7 polimerine ait DSC termogramı incelendiğinde; camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 168.3 °C olarak gözlenmektedir.



Şekil 4.33: 7 Polimerinin TGA Termogramı.

Şekil 4.33'te verilen 7 polimerine ait TGA termogramı incelendiğinde; 80-120 °C'de homopolimerin kütlede azalma gözlenmektedir. Bu durum, higroskopik PVT polimeri saf halde kurutulmuş olsa da havanın nemi ile hemen etkileşime girerek su tutmaya başlaması olarak açıklanabilir. Bu nedenle 80-120°C aralığında gözlenen ağırlık kaybı polimer içeriğindeki neme atfedilebilir. Yaklaşık 335 °C'den başlayarak 398 °C'ye kadar devam eden kütle kaybının nedeni ise polimer zincirinde meydana gelen bozunmadan kaynaklanmaktadır. 700 °C'de bozunmadan kalan madde miktarı %28.1 olarak gözlenmektedir.

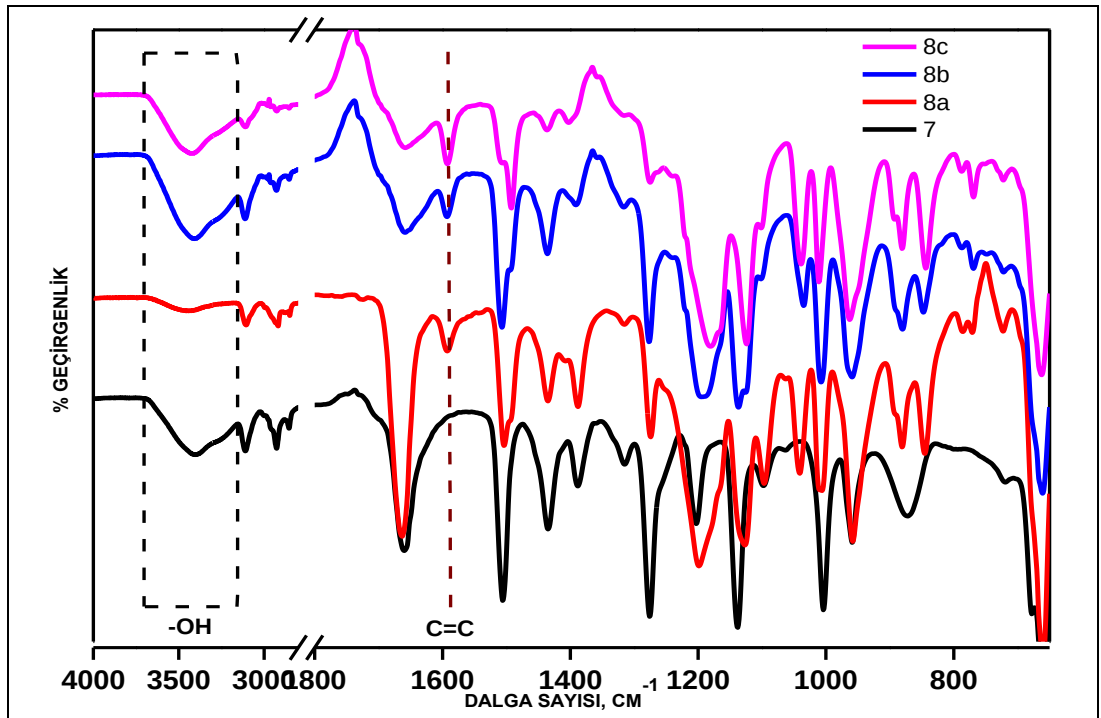
4.3.8. Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların (8a-c) Yapı Analizi

8a-c kompozit membranların yapısı FT-IR, ¹H NMR, ³¹P NMR, DSC ve TGA teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Şekil 4.34'te verilen sülfonik asit süstitüe siklofosfazen katkılanmış kompozit membranlara (8a-c) ait FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumları incelendiğinde hem PVT polimerine hem de katkılama maddesi olarak kullanılan asit süstitüe siklotrifosfazen (3) bileşiğine ait pikler gözlenmektedir. $\nu=3429\text{ cm}^{-1}$ aromatik -OH titreşimlerine,

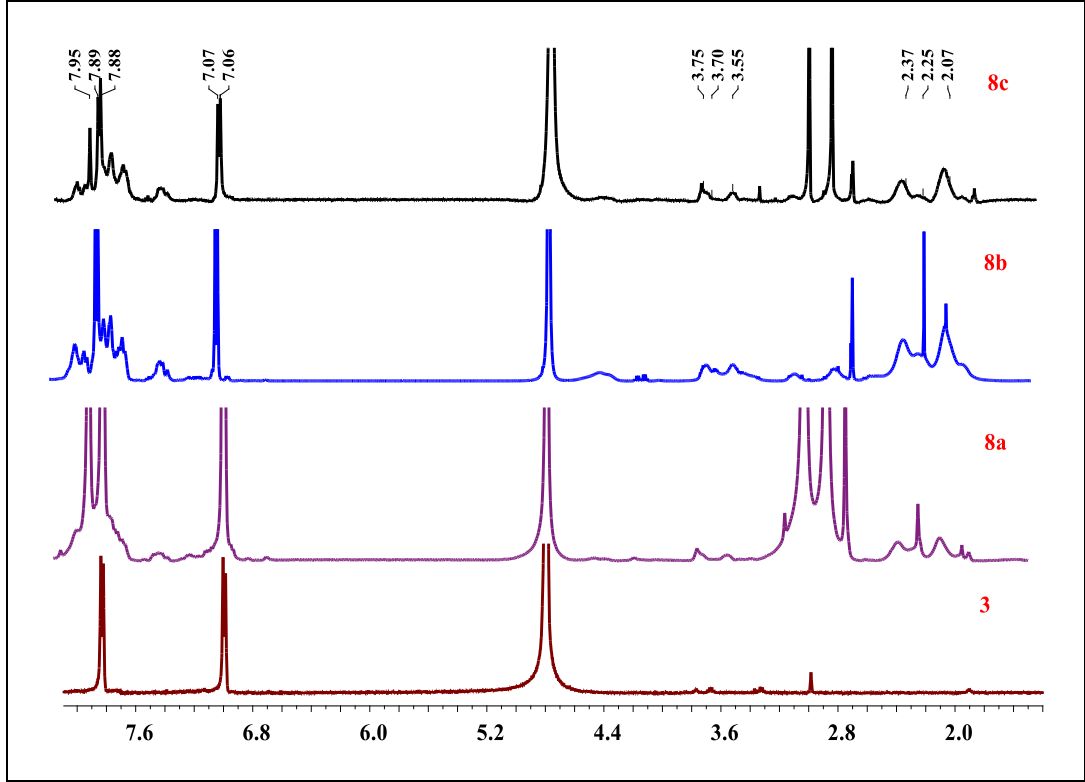
$\nu=1436-1657\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ($\nu=1590\text{ cm}^{-1}$ hariç) triazol halkasındaki C-N ve C=N gerilme titreşimlerine, $\nu=1490\text{ cm}^{-1}$ asit sübstütüe siklofosfazendeki C=C gerilme titreşimlerine, $\nu=1185\text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1124\text{ cm}^{-1}$ sırasıyla S=O ve P=N titreşimlerine atfedilebilir.

7 polimerine ait $1400\text{ ile }1650\text{ cm}^{-1}$ arasındaki azol halkalarına ait piklerin, $\nu=1590\text{ cm}^{-1}$ 'de asit sübstütüe siklofosfazendeki -C=C grupların katılımıyla, PVT ile arasındaki proton alışverişinden dolayı değiştiği gözlenmektedir. Ayrıca 3101 cm^{-1} 'de protonlanmış triazol halkasındaki -NH absorpsiyonundan kaynaklanan keskin bir pik gözlenmektedir.



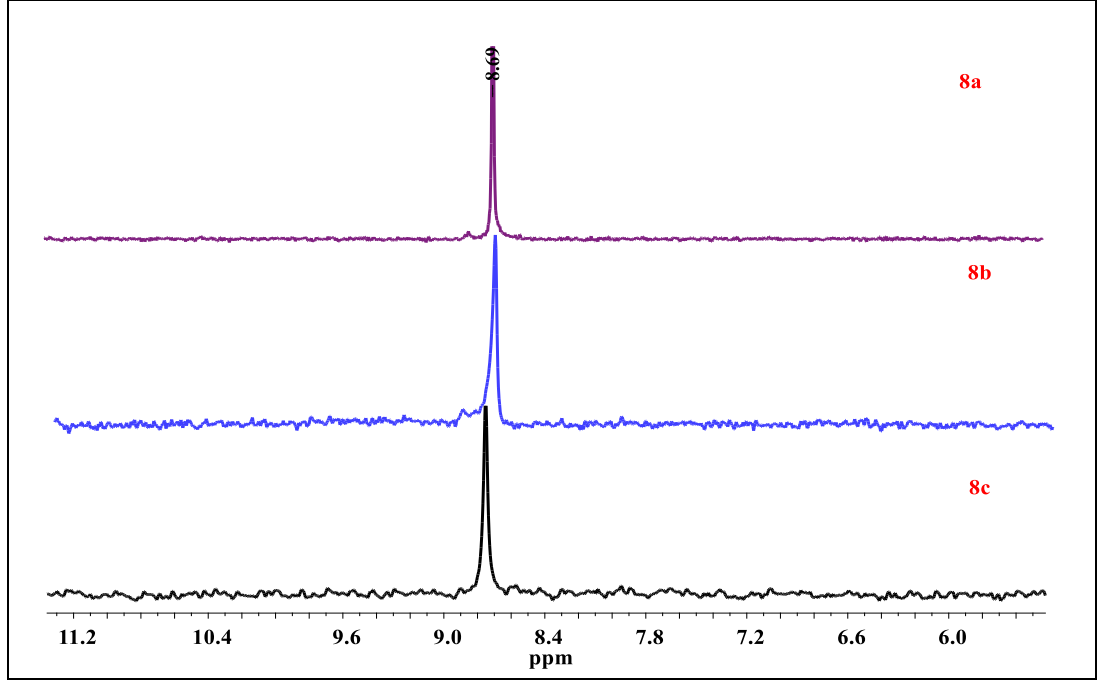
Şekil 4.34: 8a-c Kompozit Membranların FT-IR Spektrumu.

Şekil 4.35'te verilen sülfonik asit sübstütüe siklofosfazen katkılanmış PVT kompozit membranlara (8a-c) ait D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumları incelendiğinde; $\delta=7.85$ ve $\delta=7.02$ ppm değerinde gözlenen piklerin sülfonik asit sübstütüe fosfazen bileşiğine ait olduğu, $\delta=7.82$ ppm değerindeki pikin ise 7 polimerindeki triazol halkasındaki protona ait olduğu düşünülmektedir. Polimer ana zincirdeki alifatik protonlara (-CH ve -CH₂) ait pikler ise sırasıyla 3.55-3.75 ppm ve 2.07-2.37 ppm aralığında rezonansa geldiği gözlenmektedir. Kompozit membranlarda asit miktarının azalmasıyla piklerin düzensizleştiği gözlenmektedir.



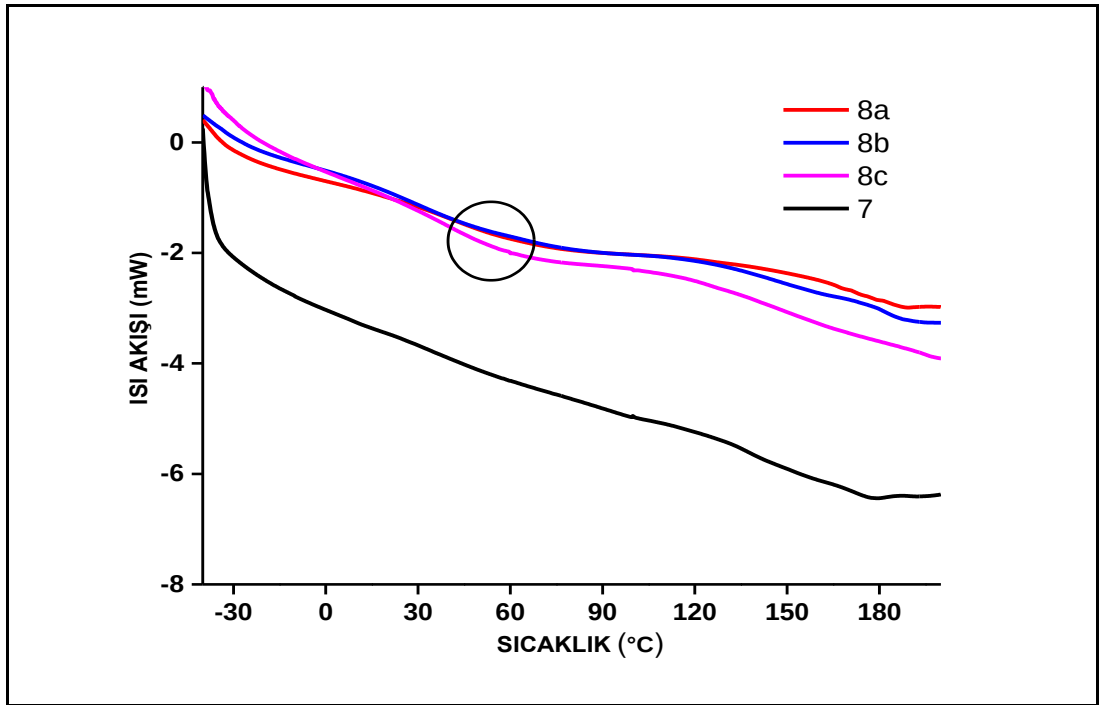
Şekil 4.35: 8a-c Kompozit Membranların ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.36’da verilen D_2O içerisinde alınan kompozit membranlara (8a-c) ait ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde; $\delta=8.69$ ppm’de polimerik yapı içerisinde siklotrifosfazen halkasında bulunan fosfor atomu $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{OAr-SO}_3\text{H})_2]$ tekli pik olarak görülmektedir. Başlangıç maddesi olan hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklofosfazen (3) bileşiğinin D_2O içerisinde alınmış olan ^{31}P NMR spektrumu (şekil 4.18) ile kıyaslandığında siklotrifosfazen yapısındaki fosfora ait pik $\delta=8.75$ ppm değerinde gözlenmektedir. Böylelikle PVT polimeri yapısına katılan siklotrifosfazen bileşiğinin (3) yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı, siklofosfazen bileşiğinin polimerle etkileşime girmediği gözlenmektedir. Spektrumlar önerilen yapıyı desteklemektedir.



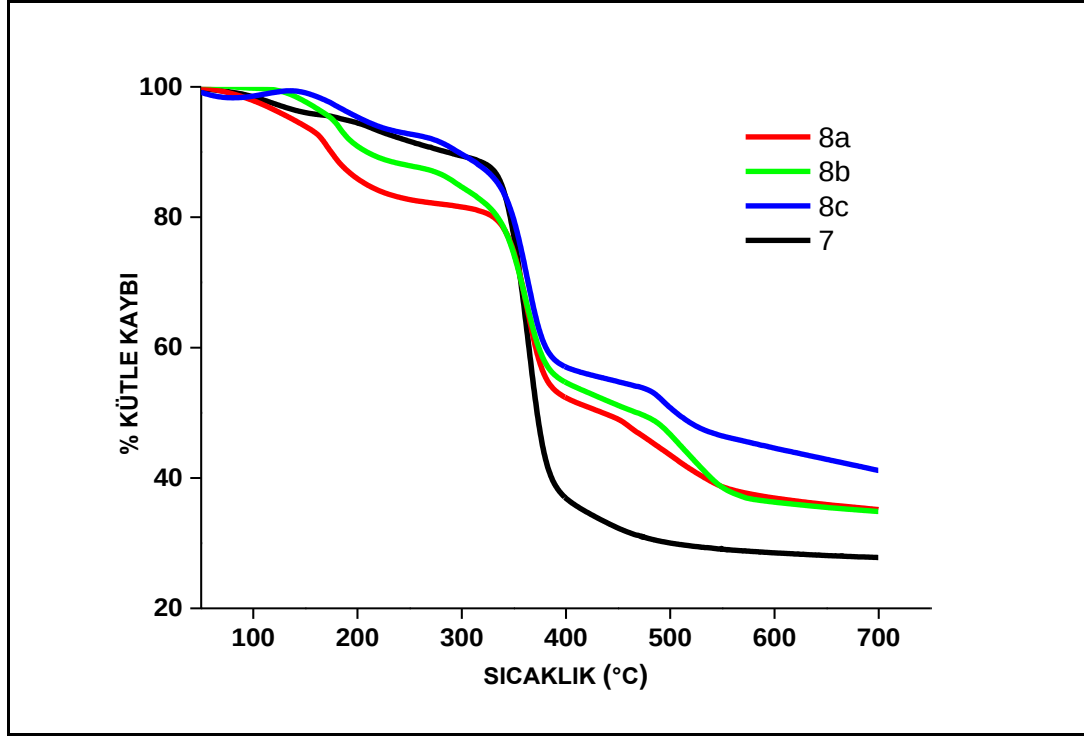
Şekil 4.36: 8a-c Kompozit Membranların ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.37’de verilen kompozit membranlara ait DSC termogramları incelendiğinde; PVT 168.3 °C’de camsı geçiş sıcaklığı gösterirken, kompozit membranlarda (8a-c) ise sırasıyla 63.2, 54.2 ve 50.6 °C’de camsı geçiş sıcaklığı gözlenmektedir.



Şekil 4.37: 8a-c Kompozit Membranların DSC Termogramı.

Şekil 4.38’de verilen TGA termogramları incelendiğinde; kompozit membranlara (8a-c) ait ilk bozunma sıcaklıkları sırasıyla 275.2 °C, 268.2 °C ve 261.7 °C olarak gözlenmektedir. 700 °C’de bozunmadan kalan madde miktarları ise sırasıyla %34.8, %35.6, %41.3 oranındadır.



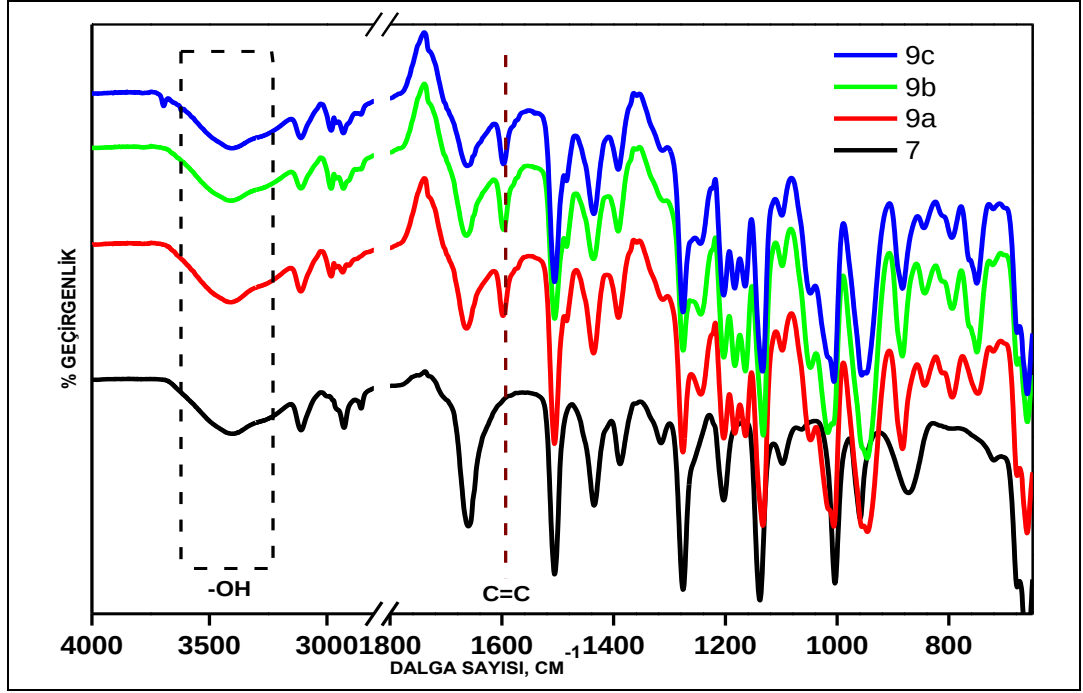
Şekil 4.38: 8a-c Kompozit Membranların TGA Termogramı.

4.3.9. Hekza (4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların (9a-c) Yapı Analizi

9a-c kompozit membranların yapısı FT-IR, ^1H , ^{31}P , DSC ve TGA teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Şekil 4.39’da verilen fosfonik asit sübstitüe siklofosfazen katkılanmış PVT membranlara (9a-c) ait FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumları incelendiğinde; hem PVT polimerine hem de katkılama maddesi olarak kullanılan asit sübstitüe siklotrifosfazen (6) bileşiğine ait pikler gözlenmektedir. $\nu=3417 \text{ cm}^{-1}$ aromatik OH titreşimlerine, $\nu=1436\text{-}1657 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler ($\nu=1595 \text{ cm}^{-1}$ hariç) triazol halkasındaki C-N ve C=N gerilme titreşimlerine, $\nu=1595 \text{ cm}^{-1}$ asit sübstitüe siklofosfazendeki C=C gerilme titreşimlerine, $\nu=1165 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu=1204 \text{ cm}^{-1}$ sırasıyla P=O ve P=N titreşimlerine atfedilebilir.

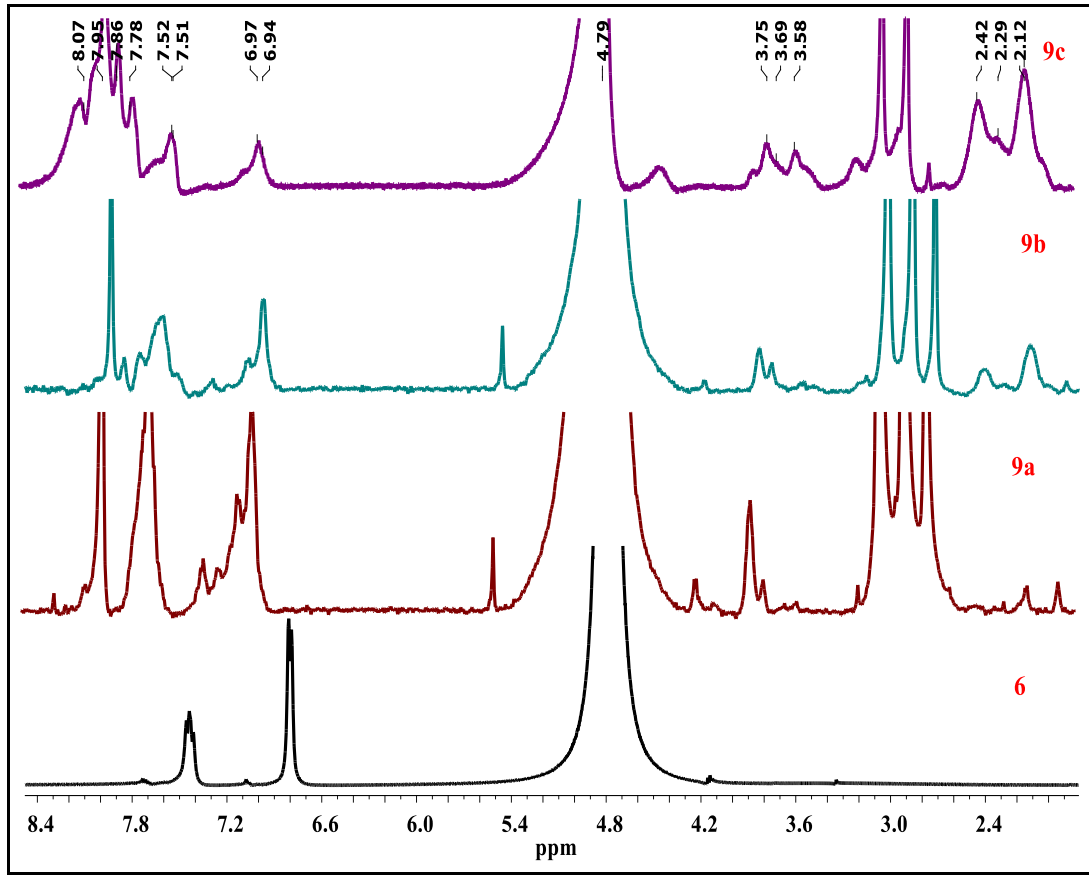
7 polimerine ait $\nu=1436$ ile $\nu=1657$ cm^{-1} arasındaki azol halkalarına ait piklerin, $\nu=1595$ cm^{-1} 'de asit süstitüe siklofosfazendeki $-\text{C}=\text{C}$ grupların katılımıyla, PVT ile arasındaki proton alışverişinden dolayı değiştiği gözlenmektedir. Ayrıca $\nu=3112$ cm^{-1} 'de protonlanmış triazol halkasındaki N-H absorpsiyonundan kaynaklanan keskin bir pik görülmektedir.



Şekil 4.39: 9a-c Kompozit Membranların FT-IR Spektrumu.

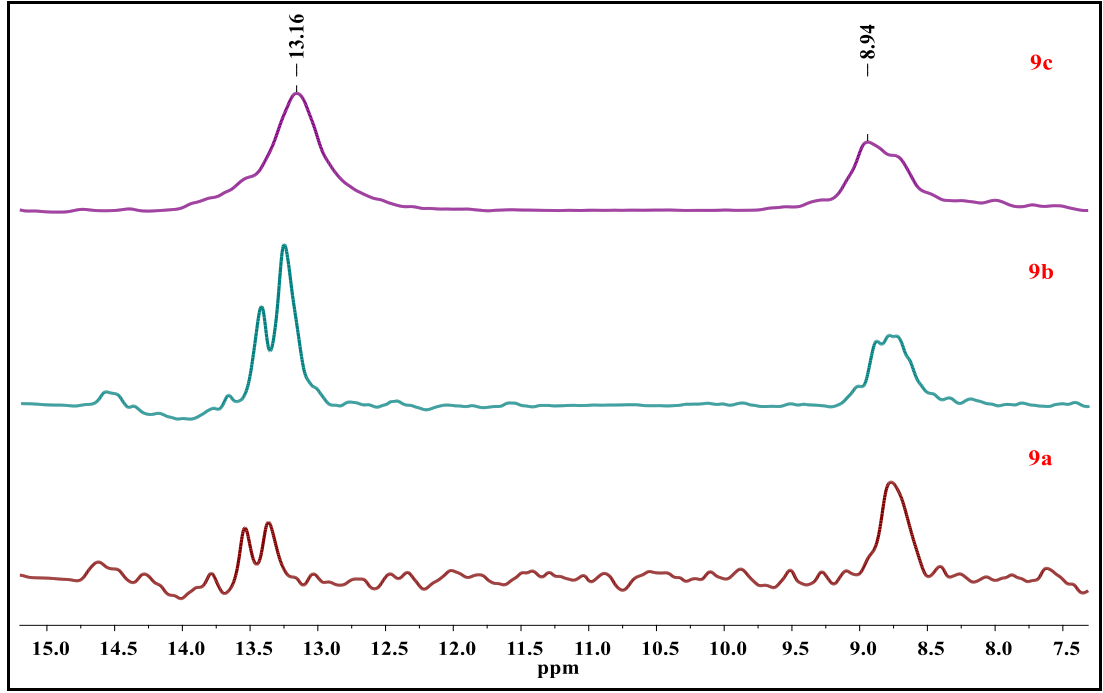
Şekil 4.40'da verilen asit süstitüe siklofosfazen katkılanmış PVT kompozit membranlara (9a-c) ait D_2O içerisinde alınan ^1H NMR spektrumları incelendiğinde; $\delta=7.55$ ve $\delta=6.94$ ppm değerinde gözlenen piklerin fosfonik asit süstitüe siklofosfazen bileşiğine ve $\delta=7.85$ ppm değerindeki pik 7 polimerindeki triazol halkasında bulunan proton rezonanslarına atfedilebilir. Polimer ana zincirindeki alifatik protonların ($-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$) sırasıyla 3.58-3.75 ppm ve 2.12-2.42 ppm aralığında rezonansa geldiği gözlenmektedir.

Membranlarda asit süstitüe siklotrifosfazen (6) miktarının azalmasıyla aromatik bölgede triazol halkası ve 6 bileşiğinin farklı etkileşimleri nedeniyle bulunan piklerin düzensizleştiği görülmektedir.



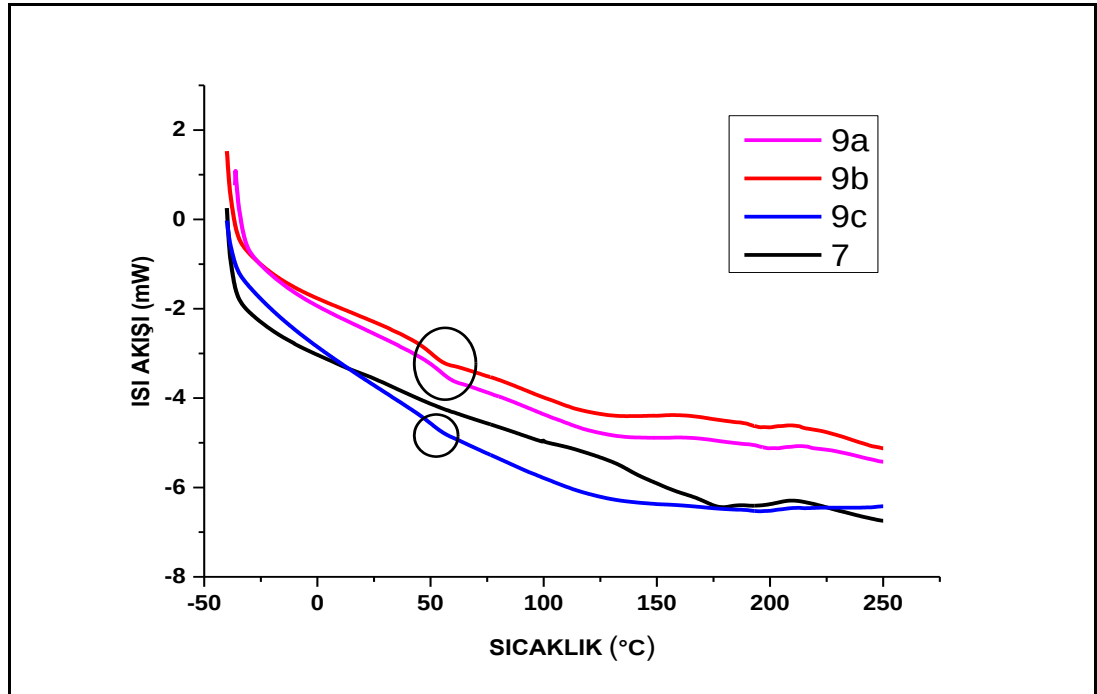
Şekil 4.40: 9a-c Kompozit Membranların ^1H NMR Spektrumu.

Şekil 4.41’de verilen asit süstitüe siklofosfazen katkılanmış PVT kompozit membranlara (9a-c) ait D_2O içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde; siklotrifosfazen ve fosfonik asit yapılarında bulunan fosfor atomlarına, $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-OAr-PO}_3\text{H}_2]$ ve $[(\text{N}_3\text{P}_3)\text{-OAr-}\underline{\text{P}}\text{O}_3\text{H}_2]$, ait pikler sırasıyla 8.8 ppm ve $\delta=13.2$ ppm’de gözlenmektedir. Ayrıca 9a ve 9b kompozit membranları için 13.2-15.0 ppm aralığında birden fazla fosfor rezonansı gözlenmektedir. Bu durum, siklofosfazen bileşiğinin (6) polimerle etkileşime girmesi ve yapısında meydana gelen değişiklik olarak açıklanabilir.



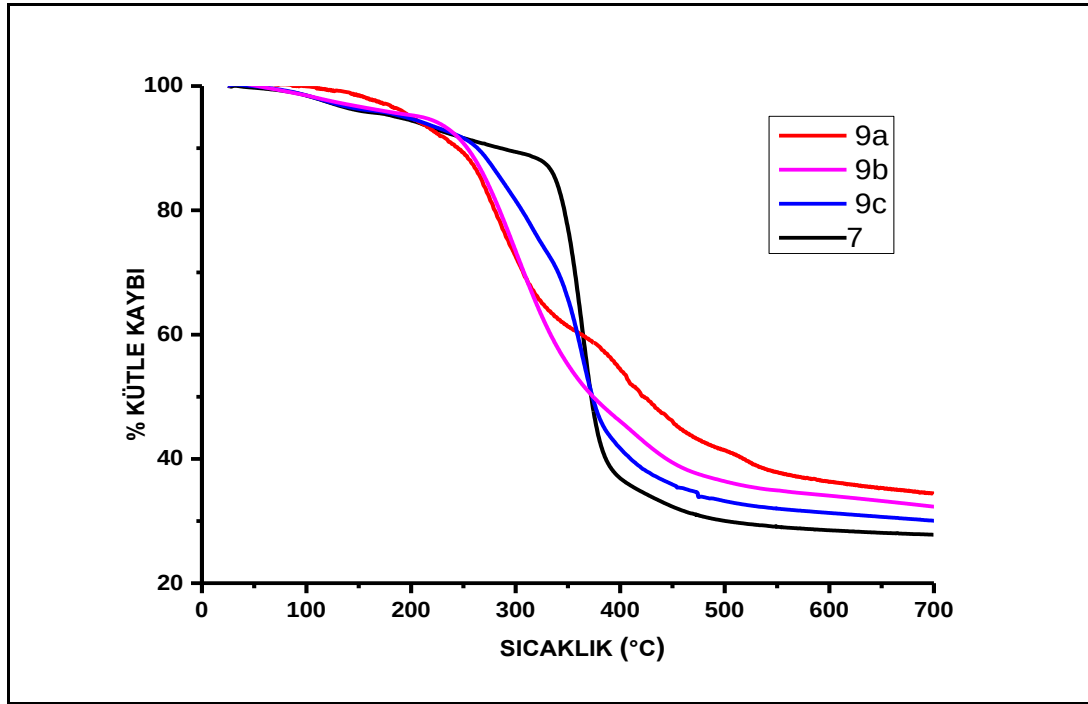
Şekil 4.41: 9a-c Kompozit Membranların ^{31}P NMR Spektrumu.

Şekil 4.42’de verilen DSC termogramları incelendiğinde; kompozit membranlar (9a-c) için camı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 45, 51 ve 53 °C’de gözlenmektedir.



Şekil 4.42: 9a-c Kompozit Membranların DSC Termogramı.

Şekil 4.43'te TGA termogramları incelendiğinde; kompozit membranlara (9a-c) ait ilk bozunma sıcaklıkları sırasıyla 202.4 °C, 212.3 °C ve 240.2 °C olarak gözlenmektedir. 700 °C'de bozunmadan kalan madde miktarları ise sırasıyla %35.5, %32.5, %29.4 oranındadır. Bozunmadan kalan madde miktarının kompozit membran içerisindeki siklotrifosfazen (6) artışına bağlı olarak arttığı gözlenmektedir. Yaklaşık 350 °C'de gözlenen kütle kaybının nedeni polimer ana zincirinde meydana gelen bozunmadan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.43: 9a-c Kompozit Membranların TGA Termogramı.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, polimer elektrolit membran yakıt pillerinde kullanılabilen asit sübtitüe fosfazen katkılı yeni tip kompozit membranlar elde edildi. Öncelikle etil-4-hidroksibenzensülfonat **(1)** ve 4-hidroksifenil dietilfosfonat **(4)** sentezlendi. Hekzaklorosiklotrifosfazenin nükleofilik sübtitüsyon reaksiyonu ile hekza(etil-4-oksibenzensülfonat) siklotrifosfazen **(2)** ve hezkakis(4-dietoksifosforilfenoksi) siklotrifosfazen **(5)** elde edildi. Hazırlanan bu bileşiklerin polimer yapı içerisinde dopant olarak kullanılması amacıyla hidroliz edilerek, hekza-(4-oksibenzensülfonik asit) siklotrifosfazen **(3)** ve hezkakis(4-oksibenzenfosfonik asit) siklotrifosfazen **(6)** bileşikleri elde edildi. Diğer yandan 1-vinil-1,2,4-triazol monomeri serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile poli(1-vinil-1,2,4-triazol) (PVT) **(7)** sentezlendi. Proton iletkenliğin sağlanabilmesi amacıyla dopant olarak kullanılan asit sübtitüe fosfazen bileşikleri **(3 ve 6)** ile **7** polimeri arasında proton alışverişi sayesinde kompozit membranlara proton iletkenlik özelliği kazandırıldı. Örnek olarak, elde edilen sülfonik asit sübtitüe fosfazen katkılı PVT kompozit membranın görseli şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1: Hekza-(4-oksi-benzensülfonik asit) siklotrifosfazen Katkılı PVT Kompozit Membran.

Sentezlenen bu polimer ve membranların yapısal analizleri FT-IR, ^1H , ve ^{31}P NMR teknikleri ile aydınlatıldı. Termal davranışları DSC ve TGA yöntemleri ile incelendi. Ayrıca kompozit membranların iletkenlik özellikleri empedans spektroskopisi ile incelendi.

5.1. Asit Sübstitüe Fosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların Camsı Geçiş Sıcaklığı Üzerine Etkisi

Şekil 4.37’de 8a-c kompozit membranlara ait DSC termogramları incelendiğinde; sülfonik asit ile poliviniltriazolün etkileşiminin fazla olması sebebiyle serbest hacmin azaldığı ve asit miktarına bağlı olarak Tg değerlerinin gittikçe arttığı gözlemlendi. Sülfonik asitin PVT ile etkileşiminin fazla olmasının bir diğer sebebi de sülfonik asitin güçlü bir asit olmasıdır.

Şekil 4.42’de 9a-c kompozit membranlara ait DSC termogramları incelendiğinde; asit miktarının artmasıyla Tg değerlerinde azalma gözlemlendi. Siklofosfazen ve PVT arasında belirli bir orana kadar hidrojen bağı etkileşimi olur ve belirli bir oranın üstünde asit miktarının fazla gelmesiyle plastikleştirici etki özelliği gösterir ve Tg değeri düşmeye başlar. Bunun yanı sıra fosfonik asitin PVT ile etkileşimi sülfonik asite göre daha zayıf olur, bu durum da serbest hacmi artırır ve Tg bu sebeple de azalır.

Kompozit	Tg(°C)	Kompozit	Tg(°C)
8a	63.2	9a	45.7
8b	54.2	9b	51.4
8c	50.6	9c	53.1

Tablo 5.1: Asit Sübstitüe Fosfazen Katkılı Kompozit Membranların Camsı Geçiş Sıcaklıkları.

5.2. Asit Sübstitüe Fosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların Termal Kararlılığa Etkisi

Asit sübstitüe fosfazenler ile hazırlanan PVT kompozit membranların termal kararlılıkları TGA termogramı ile 25-700°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızı ile ölçüldü.

Şekil 4.38’de verilen 8a-c kompozit membranlara ait termogramlar incelendiğinde; sülfonik asit sübstitüe fosfazen katkılı PVT kompozit membranlarda, en fazla oranda asit içeren kompozit membranın (8a) termal olarak daha kararlı yapıda

olduğu gözlemlendi. Bozunmadan kalan madde miktarlarının asit miktarının artmasıyla azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi yapıdaki sülfonik asitin desülfonasyonudur.

Şekil 4.43'te verilen 9a-c kompozit membranlara ait termogramlarda, fosfonik asit süstitüe fosfazen katkılı PVT kompozit membranlar için en az oranda asit içeren kompozit membranın (9c) termal kararlılığının en fazla olduğu görülmektedir. Bozunmadan kalan madde miktarları ise asit miktarına bağlı olarak artmıştır.

Kompozitlerde asit süstitüe fosfazen bileşiklerinin oranları farklı olduğu için bozunmadan kalan madde miktarı da değişmektedir. Fosfonik asit grubu sülfonik asit grubuna göre daha yüksek termal kararlılığa sahip olmasına rağmen 8a-c kompozit membranların, 9a-c kompozit membranlara nazaran ilk bozunma sıcaklık değerleri daha yüksek olarak gözlemlendi. Sülfonik asit ile PVT arasındaki etkileşimin daha fazla olması da bunun bir sebebi olarak yorumlanabilir. Kompozitlerin termal kararlılıkları ile ilgili elde edilen sonuçlar Tablo 5.2' de özetlenmiştir.

Kompozit	Td(°C)	% Kalan	Kompozit	Td(°C)	% Kalan
3	368.5	-	-	-	-
6	359	-	-	-	-
7	350	-	-	-	-
8a	275.2	34.8	9a	202.4	35.5
8b	268.2	35.6	9b	212.3	32.5
8c	261.7	41.3	9c	240.2	29.4

Tablo 5.2: Asit Süstitüe Fosfazen Katkılı Kompozit Membranların Termal Kararlılıkları.

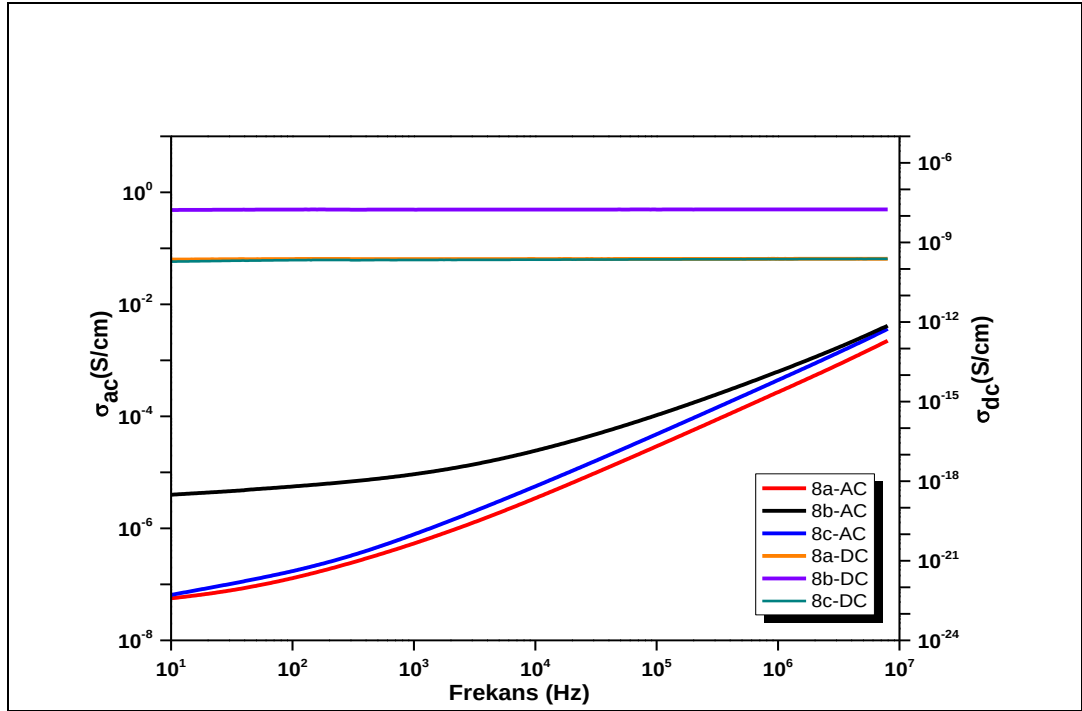
5.3. Asit Süstitüe Fosfazen Katkılı PVT Kompozit Membranların İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi

8a-c ve 9a-c kompozit membranların iletkenlik grafikleri sırasıyla şekil 5.2 ve şekil 5.3'te verilmiştir.

Asit süstitüe fosfazen katkılı kompozit membranlara ait DC ve AC iletkenlik özellikleri incelendiğinde; sağ eksen DC iletkenlikleri, sol eksen AC iletkenlikleri göstermektedir. Kompozit membranlarda DC iletkenlik değerleri çok düşük iken AC

iletkenlikleri yüksektir ve yapıya katkılanan asit sübstitüe siklofosfazen miktarına bağlı olarak proton iletkenliğinin değıştiğı gözlenmektedir.

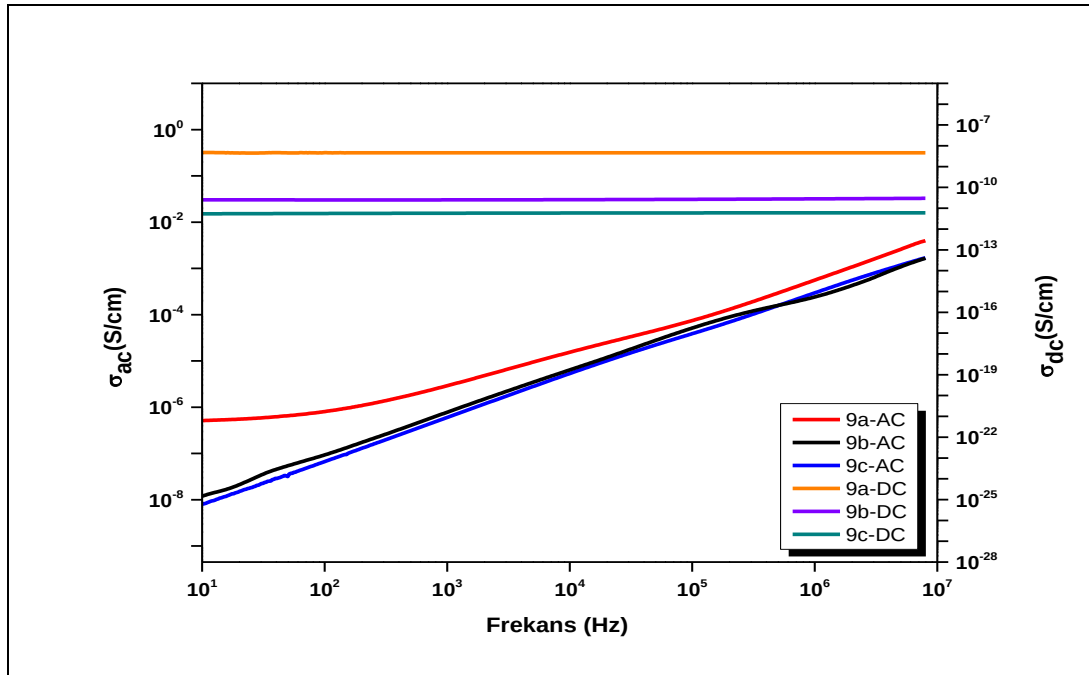
Şekil 5.2’de verilen 8a-c kompozit membranlara ait AC iletkenlik grafiğı incelendiğinde; en yüksek miktarda (8a) sülfonik asit sübstitüe fosfazen katkılanmanın proton iletkenliğı düşürdüğü, optimum oranda (8b) sülfonik asit katkılanmanın proton iletkenliğe maksimum katkı sağladığı gözlandı.



Şekil 5.2: 8a-c Kompozit Membranların İletkenlik Grafiğı.

Triazol ikameli kompozit membranlarda asit oranının, belirli bir eşik oranına kadar proton iletkenliğı arttırdığı ve bununla birlikte aşırı asit varlığının proton iletkenliğı azalttığı gözlandı. Triazol bazlı sistemlerde proton iletkenliğinin, Grotthus mekanizması olarak tanımlanan protonlanmamış ve protonlanmış triazol birimleri boyunca asidik protonların aktarılmasıyla gerçekleşmesi beklenir. Bu yolun protonlanmamış triazol birimlerine ihtiyacı vardır ve fazla asit varlığı polimer zincirinde hareketsiz hale gelen serbest azotları bloke edebilir. Düşük dopant oran içeren kompozit membranlarda, iletkenliğinin diğer orana göre yüksek olması beklenmeyen bir durumdur. Triazol halkasında yer alan üç azotun düşük dopant oranlarında bloke olmaması defekt tip iletkenlik olarak açıklanabilir. Yüksek dopant oranlarında proton difüzyonunun ağırlıklı olarak sülfonik asit fazında gerçekleştiğı

gözenmiştir. Bu bilgiler dahilinde, proton taşınımının en iyi sağlandığı optimum oran asit/triazol sistemi için 8b olarak gözenmiştir.



Şekil 5.3: 9a-c Kompozit Membranların İletkenlik Grafiği.

Şekil 5.3'te verilen fosfonik asit sübstitüe fosfazen katkılı 9a-c kompozit membranlara ait AC iletkenlik grafiği incelendiğinde; asit miktarının en fazla olduğu kompozit membranda (9a) proton iletkenliğinin en yüksek olduğu gözlemlendi. Beklenildiği gibi proton iletkenlik asit miktarının artması ile 9a>9b>9c şeklinde arttı.

Bu bilgiler bize elde edilen kompozit membranların dielektrik özellikte olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, asit sübstitüe siklotrifosfazen bileşiklerini sentezlenerek PVT homopolimerinin proton iletkenlik özelliğinin artırılması amacıyla katkılama yapıldı ve dielektrik özellikte yeni tip kompozit membranlar geliştirildi.

PVT yapısına katkılanan hacimli ve iyonik gruplar taşıyan asit sübstitüe siklotrifosfazen bileşiklerini (3) ve (6) ile dopant leach out probleminin önlenildiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Wilkinson D., Steck A., (1997), “General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology as Ballar”, Proceeding of the 2nd International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Canada, 27, 6-10.
- [2] Şengül E., (2007), “In Partial Fulfilment of The Requirements”, The Degree of Master of Science, Middle East Technical University.
- [3] Gleria M., Jaeger R., (2001), “Aspects of phosphazene research”, Journal of Inorganic And Organometallic Polymers, 11, 1-45.
- [4] Allcock H.R., (1972b), “Phosphorus-nitrogen compounds”, Academic press, New York.
- [5] Çelebi E. B., Hacıvelioğlu F., (2017), “Preparation of sulfonic acid functional proton conducting phosphazenes by covalent protection”, Polymer Chemistry, 8, 3022-3033.
- [6] Daud W.R.W., Rosli R. E., Majlan E.H., Hamid, S.A.A., Mohamed, R., Husaini, T., (2017), “PEM fuel cell system control”, A review, Renewable Energy, 113, 620-638.
- [7] Chavan S. L., Talange D. B., (2017), “Modeling and performance evaluation of PEM fuel cell by controlling its input parameters”, Energy, 138, 437-445.
- [8] Bıyıkoglu A., (2003), "Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu", Gazi University Journal of Science, 16(3), 523-542.
- [9] Çetinkaya M., Karaosmanoğlu, F., (2005), “Yakıt Pilleri”, Makina Mühendisleri Odası Bülteni, Ankara, 98.
- [10] Kirubakaran A., Jain S., Nema S. K., (2009), “A review on fuel cell technologies and power electronic interface”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 2430–2440.
- [11] Stone C., Morrison A.E., (2002), “From curiosity to power to change the world”, Solid State Ionics, 152–153, 1–13.
- [12] Andujar J.M., Segura F., (2009), “Fuel Cells: History and updating. A walk along two centuries”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 2309-2322.
- [13] Yıldızbilir F., (2006), “Yakıt Pili ile Elektrik Enerjisi Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi.

- [14] Bahar T., Kalafatoğlu E., Örs N., Özdemir S.S., San F.G.B, (2001), “Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği”, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, 1-20, 30-57.
- [15] Mallant R.K.A.M, (2003), “PEMFC systems: the need for high temperature polymers as a consequence of PEMFC water and heat management”, Journal of Power Sources, 118, 424.
- [16] Liu W., Qin X., Zhang X., Shao Z., Yi B., (2016), “Preparation of PtRu/WO₃-C By intermittent microwave method with enhanced catalytic activity of methanol oxidation”, Journal of Applied Electrochemistry, 46 (8), 887-893.
- [17] McGrath K. M., Prakash G. K. S., Olah G. A., (2004), “Direct methanol fuel cells”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 10 (7), 1063-1080.
- [18] Chu D., Jiang R., (1999), “Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell PEMFC/stacks, Part I: Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack,”, Journal of Power Sources, 83, 128–133.
- [19] Sharaf O.Z., Orhan M. F., (2014), “An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 32, 810-853.
- [20] Kaytakoğlu S., Akyalçın L., (2002), “Yakıt Hücreleri”, Tesisat Mühendisliği, Isısan, 67, 57-83.
- [21] Kreuer K.D., (2002), “On solids with liquidlike properties and the challenge to develop new proton-conducting separator materials for intermediate-temperature fuel cells”, Chemphyschem, 3, 771.
- [22] Çetinkaya M., Karaosmanoğlu F., (2005), “Yakıt Pilleri”, Makina Mühendisleri Odası Bülteni.
- [23] Park S., Lee J.W., Popov B.N., “A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs”, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37, 7, 5850-5865.
- [24] Wendt H., Spinace E.V., Neto A.O., Linardi M., (2005), “Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: Fundamentals, state of the art, research and development”, Quimica Nova, 28(6), 1066-1075.
- [25] Barbir F., (2005), “PEM fuel cells: theory and practice”, Elsevier Academic Press, Amsterdam, Hollanda.
- [26] Mekhilefa S., Saidurb R., Safari A., (2012), “Comparative study of different fuel cell technologies,” Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 981–989.

- [27] Colleen S., (2008), “PEM fuel cell modeling and simulation using Matlab”, Academic Press/Elsevier, Amsterdam, Hollanda.
- [28] Yılmaz B., (2006), “Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri İçin Anot Üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [29] Mench M.M., (2008), “Fuel cell engines”, John Wiley & Sons, New Jersey, A.B.D.
- [30] Giddey S., Badwal S.P.S., Ciacchi F.T., Fini D., Sexton B.A., Glenn F., Leech P.W., (2010), “Investigations on fabrication and lifetime performance of self-air breathing direct hydrogen micro fuel cells”, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 2506–2516.
- [31] Kordesch K., Simader G., (1996), “Fuel cells and their applications”, Wiley-VCH, Weinheim, Almanya.
- [32] Eun Y., Sauk J., An S., Roh G., Chang S., (2008), “End plate for fuel cell stack and air breathing fuel cell stack using the same”, U.S Patent 0, 280,183.
- [33] Madadi F., Rezaeian A., Edris H., Zhiani M., (2019), “Improving performance in PEMFC by applying different coatings to metallic bipolar plates”, Mater Chem. Phys., 238, 1-10
- [34] Heidary H., Jafar Kermani M., Navvab-Khajeh-Hosseini N., (2016), “Performance analysis of PEM fuel cells cathode catalyst layer at various operating conditions”, International Journal of Hydrogen Energy, 41(47), 22274-22284.
- [35] Daud W. R.W., Rosli R. E., Majlan E. H., Hamid S.A.A., Mohamed R., Husaini T., (2017), “PEM fuel cell system control”, A review. Renewable Energy, 113, 620-638.
- [36] Wang Y., Chen K. S., Mishler J., Cho S. C., Adroher X. C., (2011). “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications and needs on fundamental research”, Applied Energy, 88(4), 981-1007.
- [37] Çelik M., (2018), “PBI Esaslı Pem Yakıt Piliindeki Suyun Transferi”, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi.
- [38] Mehta V., Cooper J. S., (2003), “Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing”, Journal of Power Sources, 114, 32-53.
- [39] Shen Y., Xi J., Qiu X. Q., Zhu W., (2007), “A new proton conducting membrane based on copolymer of methyl methacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid for direct methanol fuel cells”, Electrochim. Acta, 52(24), 6956-6961.

- [40] Bae B., D. Kim D., (2003), "Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells", *Membrane Science*, 220(1-2), 75-87.
- [41] Çelik S.Ü., Aslan A., Bozkurt A., (2008b), "Phosphoric acid-doped poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) as water-free proton conducting polymer electrolytes", *Solid State Ionics*, 179(19-20): 683-688.
- [42] Bozkurt A., Meyer W.H., (2001), "Proton conducting blends of poly(4-vinylimidazole) with phosphoric acid", *Solid State Ionics*, 138(3-4), 259-265.
- [43] Bozkurt A., Meyer W.H., (2001), "Proton-conducting poly(vinylpyrrolidone)-polyphosphoric acid blends", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39, 1987-1994.
- [44] Bozkurt A., Meyer W.H., Wegner G., (2003), "PAA/imidazol-based proton conducting polymer electrolytes", *Journal of Power Sources*, 123(2), 126-131.
- [45] Aslan A., Şen Ü., Bozkurt A., (2009), "Preparation, Properties and Characterization of Polymer Electrolyte Membranes Based on Poly(1-vinyl-1,2,4-triazol) and Poly(styrene sulfonicacid)", *Journal of The Electrochemical Society*, 10, 156.
- [46] Wainwright J.S., Wand J-T., Wong D., Savinell R.F., Litt M., (1995), *J. Electrochem Soc.*, 142, L121.
- [47] Samms S.R., Wasmus S., Savinell R.F., (1996), "Thermal stability of proton conducting acid doped polybenzimidazole in simulated fuel cell environments", *Journal of Electrochemical Society*, 143, 1225-1232.
- [48] Park Y.S., Hatae T., Itoh H., Jang M.Y., Yamazaki Y., (2004), "High proton-conducting Nafion/calcium hydrophosphate composite membranes for fuel cells", *Electrochim. Acta*, 50, 592-596.
- [49] Banerjee S., Curtin D.E., (2004), "Nafion perfluorinated membrans in fuel cells", *Journal of Fluorine Chemistry*, 125, 1211-1216.
- [50] Zundel G., Metzger H., (1968), "Energiebänder der tunnelnden Überschuß-Protonen in flüssigen Säuren. Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Natur der Gruppierungen $H_5O_2^+$ ", *Phys. Chem*, 58, 225-245.
- [51] Zundel G., (2000), "Hydrogen bond withh large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemisrty and biology", *Advances in Chemical Physics*, 111, 1-218.
- [52] Bernal J.D., Fowler R.H., (1933), "A theory of aater and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions", *Journal of Chemical Physics*, 1, 515-548.

- [53] Huckel E., (1928), "Theorie der Beweglichkeiten des Wasserstoff-und Hydroxylions in wässriger Lösung", *Elektrochem.*, 34, 546–562.
- [54] Stearn, A.E., Eyring, J., (1937), "The deduction of reaction mechanisms from the theory of absolute rates", *Journal of Chemical Physics*, 5, 113–124.
- [55] Daycock J.T., Jones G.P., Evans J.R.N., Thomas J.M. (1968), "Rotation of imidazole in the solid state and its significance in deciding the nature of charge migration in biological materials", *Nature*, 218, 672-673.
- [56] Munch W., Kreuer K.D., Silvestri W., Maier J., Seifert G., (2001), "The diffusion mechanism of an excess proton in imidazole molecule chains: first results on an ab initio molecular dynamics study", *Solid State Ionics*, 145, 437–443.
- [57] Crofts R., Kreuer K. D., (1996), "Proton conductivity: Materials and applications", *Chem. Mater.*, 8, 610-641.
- [58] Kawada A., McGhie A.R., Labes M.M., (1970), "Protonic conductivity in imidazole single crystal", *Journal of Chemical Physics*, 52, 3121-3125.
- [59] Shaw R.A., Fitzsimmons B.W., Smith B.C., (1962), "The phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)" *Chem. Rev.*, 62, 247-281.
- [60] Jaeger R., Gleria M., (1998), "Poly(Organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications", *Prog. Poly. Sci.*, 23, 179-276.
- [61] Hacivelioglu F., Özden Ş., Çelik S. U., Yeşilot S., Kılıç A., Bozkurt A., (2011), "Azole substituted polyphosphazenes as nonhumidified proton conducting membranes", *Journal of Material Chemistry*, 21, 1020–1027.
- [62] Allcock H.R., (2012), "Polyphosphazene elastomers, gels and other soft materials", *Soft Matter*, 8, 7521–7532.
- [63] Allcock H. R., (2003), "Chemistry and applications of polyphosphazenes", 978-0-471-44371-1, Wiley-Interscience.
- [64] Rose H., (1834), "Ueber eine Verbindung des phosphors mit dem stickstoff", *Annalen der Chemie*, 11, 129-139.
- [65] Stokes H. N., (1895a), "On the chloronitrides of phosphorus", *American Chemical Society*, 17, 275.

- [66] Bowers D.J., Wright B.D., Scionti V., Schultz A., Panzner M.J., Twum E.B., Li L.L., Katzenmeyer B.C., Thome B.S., Rinaldi P.T., Wesdemiotis C., Youngs W.J., Tessier C.A., (2014), "Structure and conformation of the medium-sized chlorophospazene ring", *Inorganic Chemistry*, 53(17), 8874-8886.
- [67] Schenk R., Römer G., (1924), "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)", *Chemische Berichte* 57B, 8, 1343-1355.
- [68] Von Liebig J., (1834), "Über eine Verbindung des phosphors mit dem Stickstoff Nachtrag. *Annalen*, 11, 139-151.
- [69] Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G. W. (1936), "Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique", *Helv. Chim. Acta*, 19(1), 930-948.
- [70] Steiner A., Zacchini S., Richards P.I., (2002), "From neutral iminophosphoran to multianionic phosphazenes. The coordination chemistry of imino-aza-P(V) ligands", *Coordination Chemistry Reviews*, 227, 193-216.
- [71] Lejeune N., Dez I., Jaffres P.A., Lohier J.F., Madec P.J., Santos J.S.O., (2008), "Synthesis, crystal structure and thermal properties of phosphorylated cyclotriphosphazenes", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 138-143.
- [72] Hazarika M., Jana T., (2012), "Proton exchange membrane developed from novel blends of polybenzimidazole and poly(vinyl-1,2,4-triazole)", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 5256-5265.
- [73] Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Korzhova S.A., Ermakova, M.A., Novikov E.A., Sosedova L.M., (2014), "Toxicity evaluation of polyvinyltriazole and a related silver-containing nanocomposite" *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 63(9), 2126-2129.
- [74] Sezgin S., Siniroğlu D., Müftüoğlu A.E., Bozkurt A., (2014), "An investigation of proton conductivity of vinyltriazole-grafted PVDF proton exchange membranes prepared via photoinduced grafting", *Journal of Chemistry*, 1-11.

ÖZGEÇMİŞ

Gül Tuğba KUMAŞ 1992 yılında Gebze’de doğdu. İlkokulu, Mithatpaşa İlköğretim Okulu’nda bitirdikten sonra, liseyi Süleyman Çelebi Lisesi’nde tamamladı. 2010 yılında başladığı Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2014 yılında onur belgesi almaya hak kazanarak tamamladı. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.