

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP FOSFAZEN TEMELLİ KATOT MALZEMELERİN
SENTEZİ VE LİTYUM SÜLFÜR BATARYALARDA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SEDAT KÜÇÜKKÖYLÜ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ TİP FOSFAZEN TEMELLİ KATOT
MALZEMELERİN SENTEZİ VE LİTYUM
SÜLFÜR BATARYALARDA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SEDAT KÜÇÜKKÖYLÜ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE
2023

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

**SYNTHESIS OF NEW TYPES OF
PHOSPHAZENE-BASED CATHODES AND
INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES
IN LITHIUM SULFUR BATTERIES**

SEDAT KÜÇÜKKÖYLÜ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE

2023



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun //2023 tarih ve / sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından //2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ'nün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI): Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Prof. Dr. Aylin USLU

ÜYE

: Prof. Dr. Rezan DEMİR-ÇAKAN

ÜYE

: Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Baybars KÖKSOY

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

.../.../... tarih ve .../... sayılı kararı.

ÖZET

Sülfürün doğal bolluğu, düşük toksisitesi ve 2567 Wh/kg 'lık yüksek teorik enerji yoğunluğundan dolayı Li-S piller yeni nesil lityum piller arasında en umut vaat eden adaylardan biri olarak görülmektedir. Bu tez kapsamında, lityum sülfür pillerde katot malzeme olarak kullanılabilecek polifosfazen temelli akrilik gruplar taşıyan polimerlerden ilk aşamada polibis(2-akrilamidoetoksi) fosfazen (3) ve polibis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi) fosfazen (4) sentezlendi. İkinci aşamada polifosfazen temelli etilen glikol içeren ve akrilik gruplar taşıyan polifosfazen temelli poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5) ve poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6) polimerleri sentezlendi. Sentezlenen (3), (4), (5) ve (6) polimerler sülfür ile vulkanizasyon yöntemi kullanılarak elektroaktif (7), (8), (9) ve (10) polimerleri hazırlandı. Tüm polimerlerin karakterizasyonu uygun teknikler kullanılarak gerçekleştirildi.

(7), (8), (9) ve (10) polimerlerinin elektrokimyasal performansları iki aşamada değerlendirildi. İlk aşamada alev geciktirici özellik gösterebilecek polifosfazen temelli (9) ve (10) polimerlerinin elektrokimyasal ölçümleri %50 sülfür içerikli (9) polimerinin C/5 akım yoğunluğundaki ilk deşarj kapasitesi 1205 mAh/g 'lık bir değeri işaret ederken 200 çevrim sonunda yaklaşık 400 mAh/g 'lık bir deşaj kapasitesi ile bu aşamadaki en umut vaat eden kapasiteleri sergiledi. İkinci aşamada ise etilen glikol içeren polifosfazen temelli (7) ve (8) polimerlerinin elektrokimyasal ölçümleri %50 etilen glikol içerikli (7) polimeri ilk deşarj kapasitesi 1296 mAh/g ve 105 çevrim sonunda 745 mAh/g 'lık kapasite ile ikinci aşamadaki en stabil sonuçları sergiledi.

Anahtar Kelimeler: Fosfazen temelli katot, akril amit, etilen glikol, Lityum sülfür piller.

SUMMARY

Li-S batteries are seen as one of the most promising candidates among the new generation lithium batteries due to the natural abundance of sulfur, low toxicity and high theoretical energy density of 2567 Wh/kg. Within the scope of this thesis, in the first step, polybis(2-acrylamidoethoxy) phosphazene (3) and polybis(1,3-diacrylamido-2-propanoxy) phosphazene (4) were synthesized from polymers containing acrylic groups polyphosphazene-based that can be used as cathode materials in lithium sulfide batteries. In the second stage, containing ethylene glycol and carrying acrylic groups polyphosphazene-based, poly((2-acrylamidoethoxy)-r-(methoxyethoxyethoxy)) phosphazene (5) and poly((1,3-diacrylamido-2-propanoxy)-r-(methoxyethoxyethoxy))phosphazene (6) polymers were synthesized. Electroactive polymers (7), (8), (9) and (10) were prepared from the synthesized polymers (3), (4), (5) and (6) by using the vulcanization method. The characterization of all polymers was carried out using appropriate techniques.

Electrochemical performances of (7), (8), (9) and (10) polymers were evaluated in two stages. Electrochemical measurements of polyphosphazene-based (9) and (10) polymers, which may show flame retardant properties in the first stage, indicate a value of 1205 mAh/g at the C/5 current density of the 50% sulfur-containing polymer (9), while at the end of 200 cycles With a discharge capacity of about 400 mAh/g, it demonstrated the most promising capacities at this stage. In the second stage, the electrochemical measurements of the polyphosphazene-based (7) and (8) polymers containing ethylene glycol, the first discharge capacity of the 50% ethylene glycol-containing (7) polymer was 1296 mAh/g and at the end of 105 cycles, a capacity of 745 mAh/g. showed the most stable results in the second phase.

Key Words: Phosphazene based cathode, acryl amide, ethylene glycol, Lithium sulfide batteries.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım ve doktora eğitimim süresince her konuda desteğini, ilgisini ve güvenini hissettiğim engin bilgi ve tecrübeleriyle bana rehberlik eden değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a en içten saygı, minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve önerileriyle tez çalışmama katkı sağlayan tez izleme komitesi hocalarım sayın Prof. Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN ve Prof. Dr. Aylin USLU 'ya, tez savunmamda bulunan jüri üyeleri sayın Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ ve Dr. Öğr. Üyesi Baybars KÖKSOY'a teşekkür ederim. Ayrıca tüm çalışmalarımда destek veren ve yardımlarını esirgemeyen Arş. Görv. Tutku MUTLU ÇETİNKAYA ve Arş. Görv. Selin SARIYER 'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımда ve doktora eğitimim boyunca bana destek olan Dr. Hüsniye Ardıç ALİDAĞI ve Dr. Nazmiye KILIÇ başta olmak üzere GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyesi/görevlisi hocalarıma ve laboratuvar çalışma arkadaşım doktora öğrencisi Yasemin SOLMAZ'a teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde kuşkusuz en büyük paya sahip olan çok değerli annem Sabriye KÜÇÜKKÖYLÜ'ye, babam Süleyman KÜÇÜKKÖYLÜ'ye ve abim Sevgin KÜÇÜKKÖYLÜ'ye tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 2211-C Yurt içi öncelikli alanlar doktora burs programı kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını YÖK 100/2000 Doktora Bursu kapsamında destekleyen Yüksek Öğretim Kurumuna teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmayı 2020-A-102-16 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Gebze Teknik Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xx
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	5
2.1.Fosfazenler	5
2.1.1.Fosfazenlerin Tarihi	5
2.1.2.Polidiklorofosfazenin Sentez Yöntemleri	6
2.1.2.1. Halka Açılma Polimerizasyonu	6
2.1.2.2. Yaşayan Katyonik Polimerizasyon	7
2.2. Piller	8
2.2.1. Pillerin Tarihi	10
2.2.2. Şarj Edilebilir Lityum-iyon Piller	11
2.2.3. Lityum Sülfür Piller	12
2.2.4. Li-S Pillerde Karşılaşılan Problemler	15
3. KONUyla İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR ve TEZİN AMACI	16
3.1. Fosfazen Temelli Katot Malzemeler	25
3.2. Tezin Amacı	29
4. MALZEME ve YÖNTEM	31
4.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
4.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar	31
5. DENEYSEL KISIM	32
5.1. Genel İşlemler	32
5.1.1. Yarım Hücrelerin Oluşturulması	32
5.1.2. Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri	33
5.2. Sentez Çalışmaları	34

5.2.1. Poli(dikloro)fosfazen Polimerinin Sentezi	34
5.2.2. 2-Akrilaminoetanol (1) Bileşiminin Sentezi	35
5.2.3. 1,3-diakrilamido-2-propanol (2) Bileşiminin Sentezi	35
5.2.4. Polibis(2-akrilamidoetoksi) fosfazen (3) Polimerinin Sentezi	36
5.2.5. Polibis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi) fosfazen (4) Polimerinin Sentezi	37
5.2.6. Poli((2-akrilamidoetoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5) Polimerlerinin Sentezi	38
5.2.7. Poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6) Polimerlerinin Sentezi	40
5.2.8. Poli(S-rastgele-(2-akrilamidoetoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (7) Polimerlerinin Sentezi	42
5.2.9. Poli(S-rastgele-(1,3-diakrilamido-2-propoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (8) Polimerlerinin Sentezi	43
5.2.10. Poli(S-rastgele-bis(2-akrilamidoetoksi)) fosfazen (9) Polimerlerinin Sentezi	45
5.2.11. Poli(S-rastgele-bis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi)) fosfazen (10) Polimerlerinin Sentezi	46
6. BULGULAR	48
6.1. Yapı Aydınlatma Çalışmaları	48
6.1.1. Poli(dikloro)fosfazen Polimerinin Yapı Analizi	48
6.1.2. 2-Akrilaminoetanol (1) Bileşiminin Yapı Analizi	49
6.1.3. 1,3-diakrilamido-2-propanol (2) Bileşiminin Yapı Analizi	50
6.1.4. Polibis(2-akrilamidoetoksi) fosfazen (3) Polimerinin Yapı Analizi	54
6.1.5. Polibis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi) fosfazen (4) Polimerinin Yapı Analizi	57
6.1.6. Poli((2-akrilamidoetoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5) Polimerlerinin Yapı Analizi	60
6.1.7. Poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6) Polimerlerinin Yapı Analizi	66
6.1.8. Poli(S-rastgele-(2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (7) Polimerlerinin Yapı Analizi	71
6.1.9. Poli(S-rastgele-(1,3-diakrilamido-2-propoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (8) Polimerlerinin Yapı Analizi	80

6.1.10. Poli(S-rastgele-bis(2-akrilamidoetoksi)) fosfazen (9) Polimerlerinin Yapı Analizleri	87
6.1.11. Poli(S-rastgele-bis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi)) fosfazen (10) Polimerlerinin Yapı Analizi	92
6.2. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi	96
6.2.1. Elektroaktif Akrilik Gruplar Taşıyan Fosfazen Temelli Polimerlerin Alev Geciktirici ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	98
6.2.1.1. Alev Geciktirici Özelliklerin İncelenmesi	98
6.2.1.2. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi	101
6.2.2. Etilen Glikol İçeren ve Akrilik Gruplar Taşıyan Fosfazen Temelli Polimerlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	109
7. SONUÇLAR	114
KAYNAKLAR	118
ÖZGEÇMİŞ	126
EKLER	127

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
T _d	: Bozunma Sıcaklığı
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
δ	: Kimyasal Kayma
ZnO	: Çinko Oksit
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DME	: Dimetoksietan
DOL	: 1,3-dioksalan
CV	: Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
eV	: Elektronvolt
³¹ P	: Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HCCP	: Hekzaklorosiklotrifosfazen
Hz	: Hertz
¹ H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
LiTFSI	: Lityum bis(triflorometansülfonil)imit
LiO ₂	: Lityum Hava
LiNO ₃	: Lityum Nitrat
Li-S	: Lityum Sülfür
MALDİ-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
mmol	: Milimol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PE	: Polietilen
PEG	: Polietilenglikol
PP	: Polipropilen
PVDF	: Polivinilidenflorür
PTEO	: Poli(4-gliksidinoksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil)

LOI	: Sınırlı Oksijen İndeksi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TEMPO	: 2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-oksi
SET	: Tutuşma Sonrası Sönme Zamanı
SIT	: Tutuşmaya Başlama Zamanı
V	: Volt
XPS	: X-ray fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: a) Çeşitli fonksiyonel grupların lityum polisülfid bağlama enerjileri b) bağlayıcı olarak kullanılan PVDF ve PVP ‘nin lityum polisülfid bağlama enerjileri.	3
2.1: a) Halkalı trimer (Hekzaklorosiklotrifosfazen b) halkalı tetramer (okraklorosiklotrifosfazen) c) poli(dikloro)fosfazden yapıları.	5
2.2: $[\text{NPCl}_2]_3$ ’nin halka açılma polimerizasyon basamakları.	7
2.3: Triklorofosforaniminlerin yaşayan katyonik polimerizasyonu.	8
2.4: Lityum-iyon pillerde a) şarj b) deşarj gösterimi.	9
2.5: Pillerin tarihsel gelişimi.	10
2.6: Günümüzde çalışılan pil çeşitlerinin hacimsel ve spesifik enerji yoğunluk grafiği	12
2.7: Scopus.com sitesinden “Lithium sulfur batteries” yazılarak elde edilen veriler ışığında yıllara göre makale sayıları.	13
2.8: Li-S piller için temsili kapasite voltaj grafiği.	15
3.1: a) CMK-3/S ve CMK-3/S-PEG kompozit malzemelerinin spesifik kapasiteleri b) Sülfür kompozitlerinin şarj/deşarj sırasında elektolit içerisinde oluşan sülfür miktarları.	16
3.2: a) Bi modal porlu karbonun STEM görüntüsü ve SEM haritası b) BMC/S kompozitlerinin katot performansları.	16
3.3: Diizopropenilbenzen monomeri üzerinden invers vulkanizasyon mekanizması.	17
3.4: a) Farklı DIB içerikli kopolimerlerin kapasiteleri b) %10 DIB içerikli kopolimerin kapasite ve C-hız performansı.	17
3.5: a) %15 stiren içerikli polimerin c-hız performansı b) %15 stiren içerikli polimerin 0.2C ‘deki kapasite ölçümü.	18
3.6: Literatürde ters vulkanizasyonu yönteminde kullanılan bazı monomerler.	19

3.7:	a) Grafen nano tabakalı modifiye sülfür içerikli katot malzemenin sentezi b) Amit yapısının lityum polisülfid bağlama enerjileri.	19
3.8:	a) Tiyoüre kullanılarak hiper dallı polimerik katot malzemenin sentezi b) S+TAR ve cp(S-TAR) katot malzemelerinin c-hız performansları.	20
3.9:	Diamin, monoamit ve diamit ile fonksiyonlandırılmış CMK-3 ile hazırlanan katot malzemelerinin a) sentezi b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği c) kolombik verim-çevrim sayısı grafiği.	21
3.10:	Soya proteini ve akril amit ile hazırlanan bağlayıcının a) sentezi b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	22
3.11:	Akrilik gruplar taşıyan graft politiyofen katodu ve deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	22
3.12:	Lityum iyonun polietilen oksit matriksi içerisindeki difüzyon hareketi.	23
3.13:	a) Polinorbornen ve poliokzanorbornen a)polimerlerinin yapısı b) polimerlerinin kapasite çevrim sayısı grafiği c) polimerlerin deşarj kapasite akım yoğunluğu karşılaştırması.	24
3.14:	PTEO polimeri ve LiTFSI ile hazırlanan katot'un iyonik ve elektriksel iletkenlik şeması.	25
3.15:	Fosfazen temelli katot malzemenin şarj/deşarj davranışı.	26
3.16:	Fosfazen temelli radikalik katot malzeme.	26
3.17:	Polifosfazen temelli radikalik katot malzeme.	26
3.18:	Polifosfazen temelli diradikalik katot malzeme.	27
3.19:	Fosfazen temelli lityum sülfür katot malzeme.	27
3.20:	Fosfazen temelli stirenik lityum sülfür katot malzeme.	28
3.21:	Polifosfazen temelli 4,5,9,10-pirentetron içeren katot malzeme.	28
5.1:	Swagelok TM türü hücrelerin oluşturulma süreci.	33
5.2:	Poli(dikloro)fosfazen polimerinin sentez şeması.	34
5.3:	2-Akrilamidoetanol (1) bileşiğinin sentez şeması.	35

5.4:	1,3-diakrilamido-2-propanol (2) bileşığının sentez şeması.	35
5.5:	Polibis(2-akrilamidoetoksi) fosfazen (3) polimerinin sentez şeması.	36
5.6:	Polibis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi) fosfazen (4) polimerinin sentez şeması.	37
5.7:	Poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5) polimerlerinin sentez şeması.	38
5.8:	Poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6) polimerlerinin sentez şeması.	40
5.9:	Poli(S-rastgele-(2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (7) polimerlerinin sentez şeması.	42
5.10:	Poli(S-rastgele-(1,3-diakrilamido-2-propoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (8) polimerlerinin sentez şeması.	43
5.11:	Poli(S-rastgele-bis(2-akrilamidoetoksi)) fosfazen (9) polimerlerinin sentez şeması.	45
5.12:	Poli(S-rastgele-bis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi)) fosfazen (10) polimerlerinin sentez şeması.	46
6.1:	Poli(dikloro)fosfazen polimerinin yapısı.	48
6.2:	Poli(dikloro)fosfazenin THF+CDCl ₃ içerisindeki ³¹ P NMR spektrumu.	48
6.3:	Bileşik (1) 'in yapısı.	49
6.4:	Bileşik (1) (kırmızı çizgi) ve 2-aminoetanol (mavi çizgi) 'ün FT-IR spektrumları.	49
6.5:	Bileşik (1) 'in CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H NMR spektrumu.	50
6.6:	Bileşik (2) 'nin yapısı.	50
6.7:	Bileşik (2) 'nin kütle spektrumu.	51
6.8:	Bileşik (2) 'nin (kırmızı çizgi) ve 1,3-diamino-2-propanol (mavi çizgi) 'ün FT-IR spektrumları.	52
6.9:	Bileşik (2) 'nin CDCl ₃ içerisinde alınan ¹ H NMR	53

	spektrumu.	
6.10:	Bileşik (2) 'nin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu.	54
6.11:	(3) Polimerinin yapısı.	54
6.12:	(3) Polimerinin FT-IR spektrumu.	55
6.13:	(3) Polimerinin a) TGA ve b) DSC termogramı.	56
6.14:	(3) Polimerinin SEM görüntüsü.	56
6.15:	(4) Polimerinin yapısı.	57
6.16:	(4) Polimerinin FT-IR spektrumu.	58
6.17:	(4) Polimerinin a) TGA ve b) DSC termogramı.	59
6.18:	(4) Polimerinin SEM görüntüsü.	59
6.19:	Poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5) polimerlerinin yapısı.	60
6.20:	(5-1) ve (5-2) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.	61
6.21:	(5-1) Polimerlerinin oda sıcaklığında $\text{d}_6\text{-DMSO}$ içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumu.	62
6.22:	(5-1) ve (5-2) Polimerlerinin a) TGA ve b) DSC termogramı.	63
6.23:	(5-1) Polimerinin a) ve b), (5-2) polimerinin c) ve d) SEM görüntüsü.	63
6.24:	(5-3) Polimerlerinin FT-IR spektrumu.	64
6.25:	(5-3) Polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.	65
6.26:	(5-3) Polimerinin ^1H NMR spektrumu.	66
6.27:	Poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6) polimerlerinin yapısı.	66
6.28:	(6-1) ve (6-2) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.	67
6.29:	(6-1) ve (6-2) Polimerlerinin a) TGA ve b) DSC termogramı.	68
6.30:	(6-1) Polimerinin a) ve b), (6-2) polimerinin c) ve d) SEM görüntüsü.	68
6.31:	(6-3) Polimerlerinin FT-IR spektrumu.	69
6.32:	(6-3) Polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.	70
6.33:	(6-3) Polimerinin ^1H NMR spektrumu.	71

6.34:	Poli(S-rastgele-(2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (7) polimerlerinin yapısı.	71
6.35:	(7-1) Polimerlerin FT-IR spektrumları.	72
6.36:	(7-1) Polimerlerinin TGA termogramları.	73
6.37:	(7-1) Polimerlerinin DSC termogramları.	74
6.38:	(7-1) Polimerinin a) %80s b) %50s SEM görüntüleri.	75
6.39:	(7-1) Polimer(%80s) ve fiziksel karışım için a) XPS genel b)XPS C 1s kısmı c) XPS S 2p kısmı spektrumu d) (7-1) polimer(%80s) için XPS C 1s kısmı e) (7-1) polimer(%80s) için XPS S 2p kısmı f) fiziksel karışım için XPS S 2p kısmı spektrumu.	76
6.40:	(7-2) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.	77
6.41:	(7-2) Polimerlerin TGA termogramları.	78
6.42:	(7-2) Polimerlerin DSC termogramları.	79
6.43:	(7-2) Polimerinin a) %80s b) %50s SEM görüntüleri.	79
6.44:	(8) Polimerlerinin yapısı.	80
6.45:	(8-1) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.	81
6.46:	(8-1) Polimerlerinin TGA termogramları.	82
6.47:	(8-1) Polimerlerinin DSC termogramları.	83
6.48:	(8-1) Polimerinin a) %80s b) %50s SEM görüntüleri.	83
6.49:	(8-2) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.	84
6.50:	(8-2) Polimerlerinin TGA termogramları.	85
6.51:	(8-2) Polimerlerinin DSC termogramları.	86
6.52:	(8-2) Polimerinin a) %80s b) %50s SEM görüntüleri.	86
6.53:	(9) Polimerlerinin yapısı.	87
6.54:	(9) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.	88
6.55:	(9) Polimerlerinin TGA termogramları.	89
6.56:	(9) Polimerlerinin DSC termogramları.	90
6.57:	(9) Polimerinin a) %90s b) %75s c) %50s SEM görüntüleri.	90
6.58:	(9) Polimer(%50s) ve fiziksel karışım için a) XPS genel b)XPS C 1s kısmı c) XPS S 2p kısmı spektrumu d) (9) polimer(%50s) için XPS C 1s kısmı e) (9) polimer(%50s)	91

	için XPS S 2p kısmi f) fiziksel karışım için XPS S 2p kısmi spektrumu.	
6.59:	(10) Polimerlerinin sentez şeması.	92
6.60:	(10) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.	93
6.61:	(10) Polimerlerinin TGA termogramları.	94
6.62:	(10) Polimerlerinin DSC termogramları.	95
6.63:	(10) Polimerinin a) %90s b) %80s c) %70s SEM görüntüleri.	95
6.64:	Tez kapsamında elektrokimyasal özellikleri incelenen polimer yapıları.	97
6.65:	a) Sülfür, (3) polimeri ve (9) polimerlerinin yakma testi b) yakma testi öncesi FT-IR spektrumları c) yakma testi sonrası FT-IR spektrumları.	99
6.66:	a) Sülfür, (4) polimeri ve (10) polimerlerinin yakma testi b) yakma testi öncesi FT-IR spektrumları c) yakma testi sonrası FT-IR spektrumları.	101
6.67:	(9) Polimerinin a) %50 b) %75 c) %90 sülfür içerikli polimerlerin kapasite-voltaj grafiği.	102
6.68:	%50 sülfür içerikli (9) polimeri'nin a) aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 b) aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 c) aktif malzeme:PVDF:karbon siyahı=60:20:20 oranları ile oluşturulan pillerin kapasite-voltaj grafiği.	103
6.69:	(9) Polimeri (%50s) 'nin a) 0.1 mV/s tarama hızındaki CV grafiği b) 0.2C akım yoğunluğundaki ilk şarj/deşarj grafiği c) farklı akım yoğunluklarındaki C-hız performansı d) 0.2C akım yoğunluğundaki pilin çevrim performansı.	105
6.70:	(9) Polimeri (%50s) 'nin a) başlangıç b) 35 çevrim sonrası Nyquist grafiği.	106
6.71:	(10) Polimerinin a) %70 b) %80 c) %90 sülfür içerikli polimerlerin kapasite-voltaj grafiği.	107
6.72:	%80 sülfür içerikli (10) polimeri'nin a) aktif	108

- malzeme:karbon siyahı=70:30 b) aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 c) aktif malzeme:PVDF:karbon siyahı=60:20:20 oranları ile oluşturulan pillerin kapasite-voltaj grafiği.
- 6.73: Aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 oranı ile a) %50 sülfür içerikli (9) polimeri ile hazırlanan hücrenin b) %80 sülfür içerikli (10) polimeri ile hazırlanan hücrenin kapasite voltaj grafikleri. 109
- 6.74: Aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 oranı ile a) %80 ve 50 sülfür içerikli (7-1) polimeri ile hazırlanan hücrelerin b) %80 ve 50 sülfür içerikli (7-2) polimeri ile hazırlanan hücrelerin c) %50 sülfür içerikli (7-1) ve (7-2) polimerinin kapasite voltaj grafikleri. 110
- 6.75: (7-1)-50s polimerinin a) C/5 akım yoğunluğundaki üçüncü şarj-deşarj profili ve 0.1mV/s tarama hızındaki CV grafiği b) C/2 ve C/5 akım yoğunluğundaki çevrim performansı c) farklı akım yoğunluklarındaki C-hız performansı d) başlangıç ve CV sonrası Nyquist eğrisi. 112
- 6.76: Aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 oranı ile a) %80 ve 50 sülfür içerikli (8-1) polimeri ile hazırlanan hücrelerin b) %80 ve 50 sülfür içerikli (8-2) polimeri ile hazırlanan hücrelerin c) %50 sülfür içerikli (8-1) ve (8-2) polimerinin kapasite voltaj grafikleri. 113

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Lityum iyon piller ile yüksek enerji yoğunluğuna sahip pillerin elektrokimyasal değerleri.	2
2.1: Farklı yapıdaki lityum iyon ve lityum sülfür pillerin özellikleri	14
4.1: Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.	31
4.2: Tez kapsamında kullanılan cihazlar.	31
6.1: Sülfür, (3) ve (9) polimerlerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), tutuşmaya başlama zamanı (SIT), tutuşma sonrası sönme zamanı (SET) değerleri.	99
6.2: Sülfür, (4) ve (10) polimerlerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), tutuşmaya başlama zamanı (SIT), tutuşma sonrası sönme zamanı (SET) değerleri.	100

1.GİRİŞ

Dünya ekonomisinin hızlı gelişimi ile artan enerji talebi, geleneksel fosil yakıtların kademeli olarak tükenmesine ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Son birkaç on yılda fosil yakıtların kullanımına bağlı olarak artan sera gazı etkisi ve sonucunda küresel ısınma dünyayı tehdit eder hale gelmiştir. Bu sebeplerden enerjinin eldesinde çevre dostu rüzgar, güneş, su ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim ve araştırmalar artmıştır [1]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürekli olmayışı sürdürülebilir enerji kaynaklarının gelişimi için bilim insanlarını yeni araştırmalara yöneltmiştir. Sürdürülebilir enerji kaynaklarının gelişiminde elde edilen enerjinin depolanabilmesi en önemli etmen olarak görülmektedir. Ayrıca gelişen mobil yaşam ile hayatın her alanında depolanan enerjinin uzun süreli kullanılabilir olma ihtiyacı şarj edilebilen pilleri ki özellikle de lityum iyon pilleri çok önemli hale getirmiştir [2], [3].

Lityum iyon piller, yüksek enerji ve güç yoğunlukları nedeniyle hem yenilenebilir enerji sistemleri hem de elektrikli araçlar alanlarında gün geçtikçe daha büyük ilgi görmekte ve yine yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle nikel metal hidrid (NiMH), kurşun asit (LA) ve nikel kadmiyum (NiCd) piller gibi bir çok alternatifinin yerini almaktadır. Günümüzde kullanılan şarj edilebilen lityum iyon piller genel olarak anot, katot, seperatör ve elektrolit olmak üzere dört temel bileşenden meydana gelmektedir. Katot olarak inorganik geçiş metal oksit (LiCoO_2 , LiFeMnO_2 , LiFeMnNiO_2 vb.), anot olarak çoğunlukla grafit, seperatör olarak genellikle polipropilen (PP) veya polietilen (PE) ve elektrolit olarak organik çözücüler içerisinde çözülmüş LiPF_6 gibi lityum tuzları kullanılmaktadır [4].

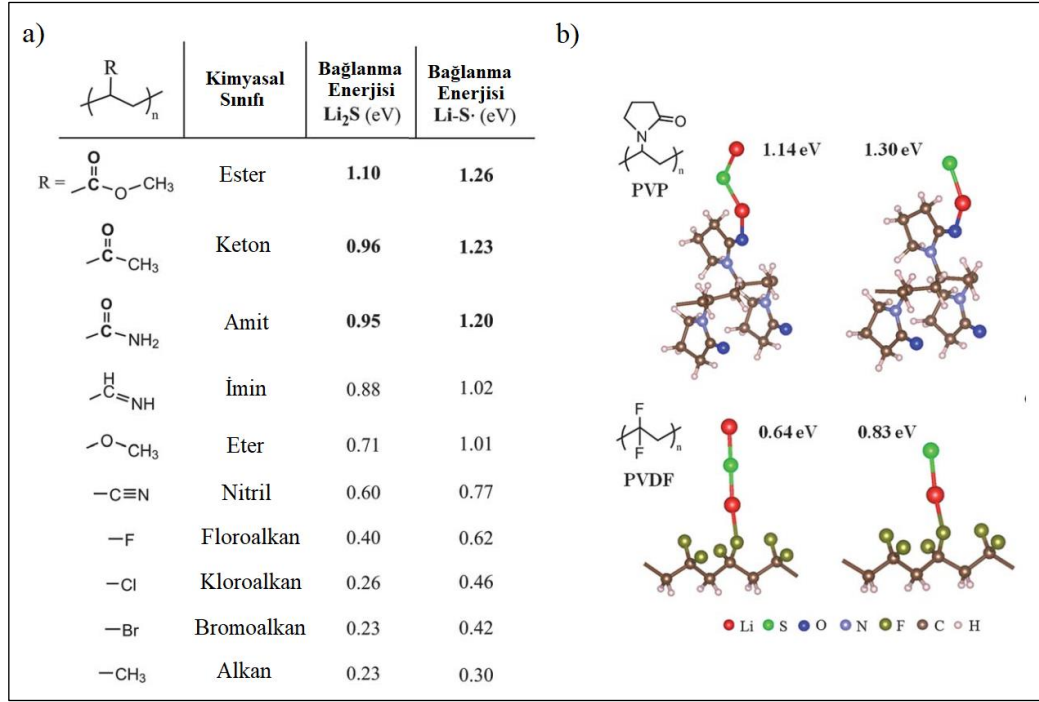
Lityum iyon piller nikel metal hidrid (NiMH), kurşun asit (LA) ve nikel kadmiyum (NiCd) piller gibi bir çok alternatifinden yüksek enerji ve güç yoğunluklarına sahip olmalarına rağmen elektrikli araçların gelişimi ile daha yüksek kapasiteli pillere ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu yüzden son yirmi yılda araştırmacılar yeni nesil lityum iyon teknolojilerine yönelmişlerdir. Yeni nesil lityum iyon piller arasında çok yüksek enerji yoğunluklarına sahip sulu ve susuz lityum hava (LiO_2), çinko hava (ZnO) ve Lityum Sülfür (Li-S) piller büyük ilgi çekmektedir (Tablo 1.1) [5]. Sülfür'ün düşük toksisitesi, yüksek doğal bolluğu ve 2567 Wh/kg

'lık yüksek enerji yoğunluğu ile Li-S piller yeni nesil lityum piller arasında en umut vaat eden adaylardan biri olarak görülmektedir [6], [7].

Tablo 1.1: Lityum iyon piller ile yüksek enerji yoğunluğuna sahip pillerin elektrokimyasal değerleri.

	Hücre voltajı (V)	Teorik Spesifik Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)
Günümüzdeki Li-iyon $\frac{1}{2}\text{C}_6\text{Li} + \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 \leftrightarrow 3\text{C} + \text{LiCoO}_2$	3.8	387
Zn-O $\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{ZnO}$	1.65	1086
Li-S $2\text{Li} + \text{S} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$	2.2	2567
Li-O ₂ (susuz) $2\text{Li} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$	3.0	3505
Li-O ₂ (sulu) $2\text{Li} + \frac{1}{2}\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{LiOH}$	3.2	3582

Lityum sülfür piller yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen pilin şarjı/deşarjı esnasında oluşan çözünen lityum polisülfid türlerinden dolayı hacim genişlemesine ve mekik etkisi “shuttle etki” diye anlandırılan bir olaya ki bunlar da pilin sınırlı çevrim ömrüne, düşük kolombik etkiye ve ciddi kapasite kayıplarına maruz kalmasına sebep olmaktadır [8]- [12]. Lityum sülfür pillerin kapasitelerini geliştirmek için yapılan çalışmaların tümünde çözünen lityum polisülfid türevlerinin katot malzeme içerisinde sınırlandırılması amaçlanmıştır [13], [14]. Bu amaç doğrultusunda gözenekli karbon, karbon nanotüp/nanofiber, grafen/grafen oksit ve kovalent organik kafes gibi karbon temelli iskelet yapıları ile sülfür kompozit katot malzemeleri hazırlanmıştır [15]- [19]. Bu gözenekli karbon iskeletlerinin lityum polisülfidlerin sınırlandırmasını arttırmak amacıyla azot, oksijen, sülfür gibi fonksiyonel grupları ile modifikasyonları üzerine çalışmalar devam etmektedir [20]- [22]. Ayrıca bu çözünen lityum polisülfidleri katot içerisinde sınırlandırmak için üzerinde çeşitli fonksiyonel gruplar bulunduran polimerik bağlayıcılar, polimerik elektrolitler ve bunların lityum polisülfid bağlama enerjileri üzerine pek çok araştırmalar yapılmıştır (Şekil 1.1)[23]- [25].



Şekil 1.1: a) Çeşitli fonksiyonel grupların lityum polisülfid bağlama enerjileri b) bağlayıcı olarak kullanılan PVDF ve PVP ‘nin lityum polisülfid bağlama enerjileri.

Lityum sülfür pillerde kullanılan katot malzemelerin yüksek sülfür içermesi, düşük maliyeti, kolay ve yüksek miktarlarda sentezlenebilir olması pratik uygulamalar için oldukça önemlidir. Bu bağlamda Gribel ve Pyun grubu sıvı sülfür içerisinde doymamış komonomerlerin bulk serbest radikal polimerizasyonunu temel alan “inverse vulcanization process” isminde bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemde vinilik gruplar taşıyan monomerler kullanılarak yüksek sülfür içeriğine sahip çeşitli polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [26], [27].

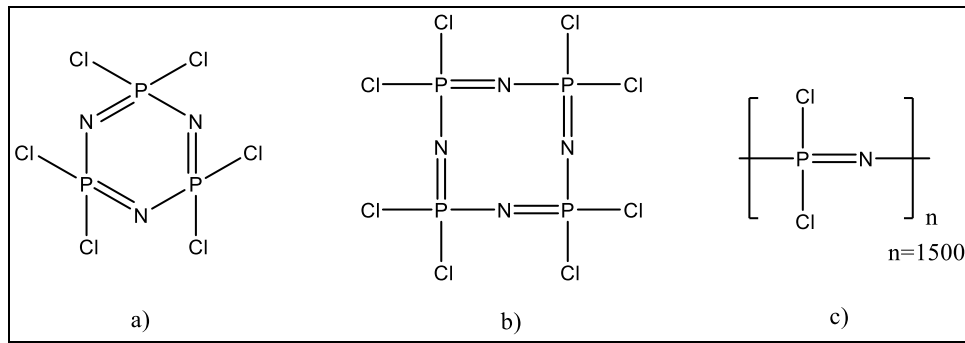
Polifosfazenler inorganik polimerler içerisinde önemli bir yere sahiptir. Ana zincir üzerinde bir birini takip eden P ve N atomları bulunduran polimer, fosfor atomu üzerinde bulunan aktif klor atomları ile bir çok reaktifin basit nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından; termosetlerden elastomerlere kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen bir çok türevi kolaylıkla hazırlanabilir [28]. Bunun yanında etilenglikol türevi içeren polifosfazenler (MEEP), yüksek termal kararlılık ve oksidatif koşullara dayanıklı olmasıyla lityum iyon pillerde polimer elektrolit, yakıt hücrelerinde katalizör bağlayıcı ve gaz difüzyon tabakası olarak kullanımı konusundaki çalışmalar büyük ilgi uyandırmıştır [29]- [31].

Bu tez kapsamında lityum sülfür pillerde katot malzeme olarak kullanılabilecek polifosfazen temelli akrilik gruplar taşıyan polimerlerin sülfür ile vulkanizasyonu sonucu elde edilen polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özellikleri incelendi. Bu tez kapsamında ilk defa sentezleri gerçekleştirilen polifosfazen temelli akrilik gruplar taşıyan polimerler; polibis(2-akrilamidoetoksi) fosfazen (3), polibis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi) fosfazen (4), poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5), poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6), poli(S-rastgele-(2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (7), poli(S-rastgele-(1,3-diakrilamido-2-propoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (8), poli(S-rastgele-bis(2-akrilamidoetoksi)) fosfazen (9), poli(S-rastgele-bis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi)) fosfazen (10) polimelerden elektroaktif (7), (8), (9) ve (10) polimerlerin elektrokimyasal testleri gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar, (9) ve (10) polimerlerinin alev geciktirici özelliklerinin yanında (9) polimerinin %50 sülfür içeriğine sahip olanı optimum katot aktif malzeme olduğu ve sergilediği kapasite ile çevrim ömrü değerleriyle umut vaat edici olarak değerlendirildi. Katot malzeme içerisine entegre edilen kısa etilen glikol zincirlerinin polimerin elektrokimyası üzerine etkisinin araştırıldığı elektroaktif (7) ve (8) polimelerden (7) polimerinin optimum etilen glikol içeriği ile sergilediği kapasite ve çevrim ömrü değerleriyle katot malzeme geliştirilmesi çalışmalarına yol gösterebilecek sonuçlar elde edildi.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

Fosfazenler sıralı halde -P=N- birimleri bulunduran ve fosfor atomları üzerindeki aktif klorlarını kullanarak çeşitli nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları verebilen halkalı veya polimerik yapılardır. Fosfazenler arasında en çok halkalı trimer, halkalı tetramer ve lineer polimerler çalışılır [32].



Şekil 2.1: a) Halkalı trimer (Hekzaklorosiklotrifosfazen b) halkalı tetramer (oktaklorosiklotetrafosfazen) c) poli(dikloro)fosfazen yapıları.

2.1.1. Fosfazenlerin Tarihi

Fosfazen bileşiği ilk kez 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından fosforpentaklorür ile amonyak'ın reaksiyonundan sentezlenmiştir[33].



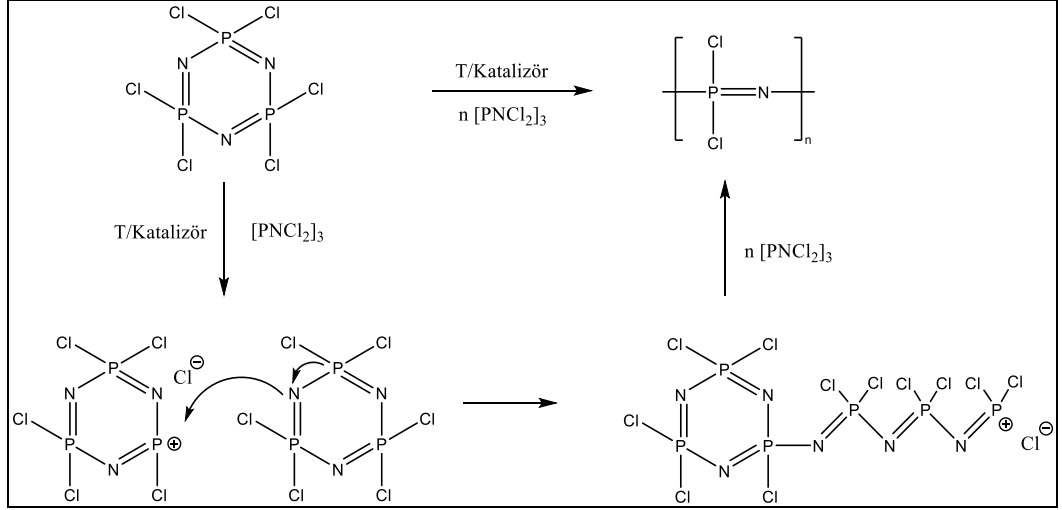
1864 yılında Glastone ve arkadaşları tarafından yapılan yapılan çalışma ile fosfazen bileşiğinin molekül formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu açıklamışlardır [34]. 1895 ve 1897 yıllarında ise Stokes ve arkadaşları $(\text{NPCl}_2)_n$ $n=4,5,6$ ve 7 yapısındaki bileşikler izole etmiş ve halkalı yapıda olduklarını açıklamıştır [35], [36]. Ayrıca yine Stokes ve arkadaşları tarafından fosfazen bileşiğinin ısıtıldığında çözünmeyen inorganik kauçuk olarak adlandırılan polimerlere dönüştüğü bildirilmiştir [37]. 1936 yılına gelindiğinde Pankow, Lotmar ve Meyer bu polimerin -P=N- birimlerini içeren lineer bir polimer zinciri olduğunu önermişlerdir [38]. İlk kez 1960'larda Allcock ve

arkadaşları tarafından çözünür poli(dikloro)fosfazen'in izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentez koşullarında nemin olmaması durumunda ancak çözünür poli(dikloro)fosfazen'in elde edilebildiğini bildirmişlerdir [39].

2.1.2. Polidiklorofosfazenin Sentez Yöntemleri

2.1.2.1. Halka Açılma Polimerizasyonu

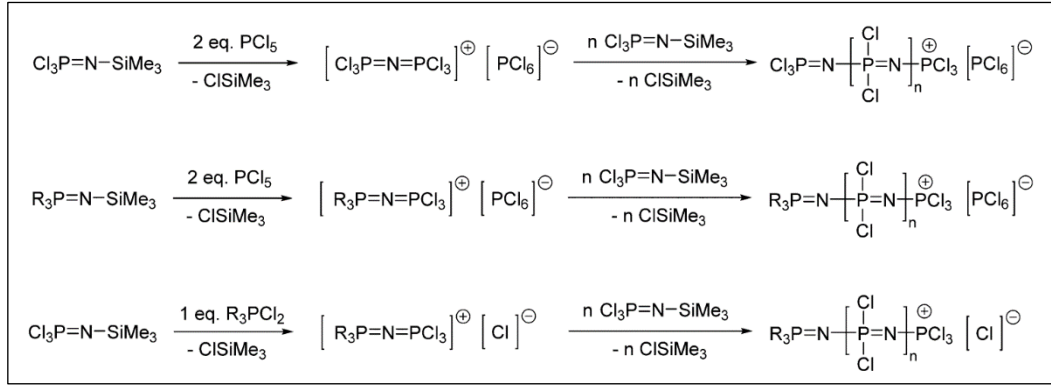
Halka açılma polimerizasyonu yüksek molekül kütleli ve lineer bir $[\text{NPCl}_2]_n$ polimeri hazırlamanın en temel yoludur. Halka açılma polimerizasyonu ile $[\text{NPCl}_2]_3$ 'ün vakumlu cam tüp içerisinde 250°C 'ye ısıtılması sonucu gerçekleştirilir [39]. Polimerleşme aşamasında $[\text{NPCl}_2]_3$ 'ten klor atomları ayrılarak ikinci bir halkanın halka açılmasını başlatan ve böylece polimerizasyonu ilerleten katyonik bir fosfazenyum türü elde edilir (Şekil 2.2). 250°C 'nin altındaki sıcaklıklarda klor atomlarının ayrılması minimum olduğundan polimerizasyon hızları son derece yavaş olacağı için başarılı bir polimerizasyon için sıcaklık kontrolü çok önemlidir. Ayrıca 250°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde çapraz bağlanma meydana gelir. Ayrıca reaksiyon ortamına AlCl_3 gibi bir katalizörün ilavesi de reaksiyon süresini etkilemektedir. Halka açılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmektedir. Bunun temel nedeni $[\text{NPCl}_2]_3$ 'ten klor atomları ayrılarak yeni polimer zincirlerinin başlatılmasına imkan veren başlatma mekanizmasıdır. Bu başlatmanın polimerleşme süresince meydana gelmesi bu polimerizasyonun doğal özelliğidir. Bu da daha yüksek dönüşümlü çapraz bağlı türlere yol açtığından jelleşmenin oranı iyi ayarlanmalıdır [40].



Şekil 2.2: [NPCl₂]₃'nin halka açılma polimerizasyon basamakları.

2.1.2.2. Yaşayan Katyonik Polimerizasyon

[NPCl₂]_n 'nin kontrollü polimerizasyonu, trikloro(trimetilsilil)fosforanimin'in (Cl₃PNSiMe₃) yaşayan katyonik polimerizasyonu yoluyla mümkündür. Burada Cl₃PNSiMe₃ 'ün iki eşdeğer PCl₅ ile reaksiyona girmesi ve karşı iyon olarak PCl₆ ile katyonik bir tür [Cl₃PNPCl₃]⁺ vererek oda sıcaklığında çözelti içinde gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.3) [41]. Bu tür, başka eşdeğerlerin eklenmesi üzerine polimerizasyonu başlatır ve devam ettirebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu ile bu süreç devam eder. Reaksiyon süreleri, istenen polimer zincir uzunluğuna, monomer konsantrasyonuna ve karşı iyonun doğasına bağlı olarak değişebilir[42]. Ancak Cl₃PNSiMe₃ 'ün diklorometan çözücüsü içinde birkaç saat süresince tamamen ve nispeten hızlı bir şekilde tükendiği gözlenir [43], [44]. Yaşayan katyonik polimerizasyon için gereken yüksek saflıkta Cl₃PNSiMe₃ monomeri, genellikle PCl₃ 'ün LiN(SiMe₃)₂ ile reaksiyona girerek Cl₂PN(SiMe₃)₂ oluşturması ve ardından klorlayıcı ajan SO₂Cl₂ ile Cl₃PNSiMe₃ verecek şekilde oksidasyonu ile hazırlanır [45].

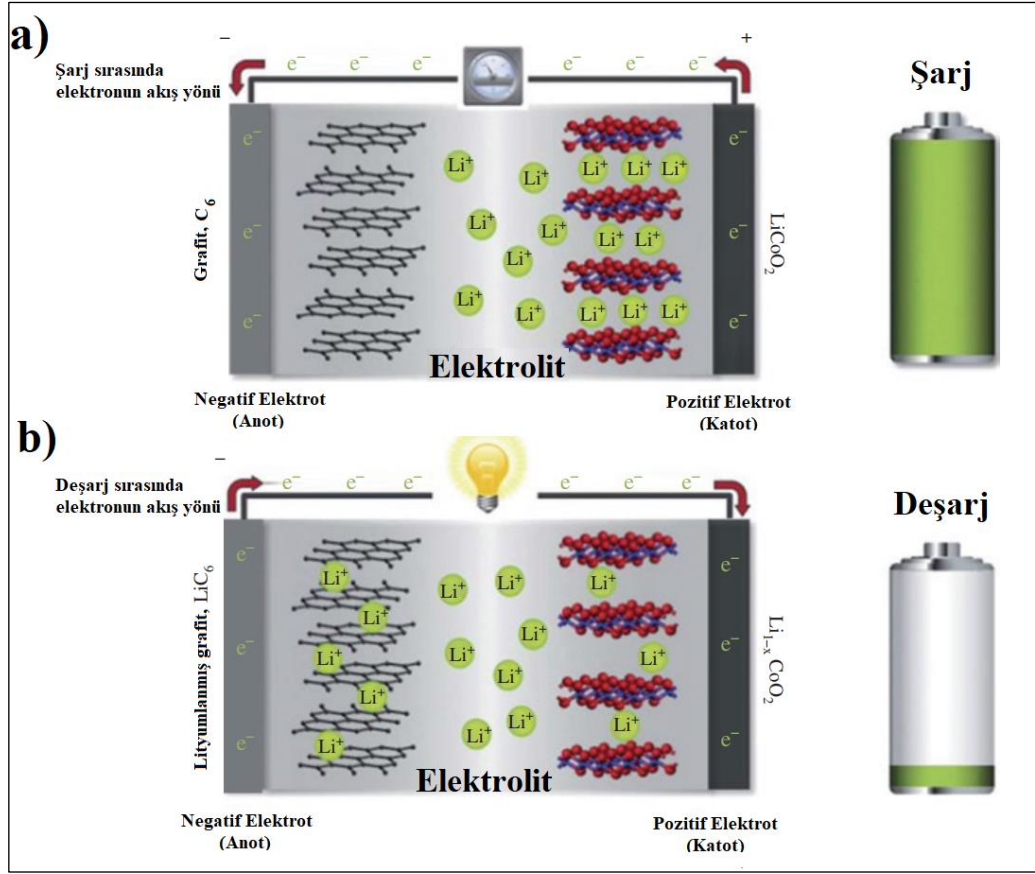


Şekil 2.3: Triklorofosforaniminlerin yaşayan katyonik polimerizasyonu.

Polifosfazenler ana zincirinde birbirini takip eden P ve N atomlarından oluşan ve fosfor atomu üzerinde bulunan aktif klor atomları ile bir çok reaktifin basit nükleofilik sübstütüsyon reaksiyonlarından bağı sübstütentın özelliklerine göre bir çok alanda kullanım imkanı verebilen türevleri kolaylıkla hazırlanabilir. Polifosfazenlerin şimdiye kadar pillerden [46] boya duyarlılaştırılmış hücrelere [30], optik malzemelerden [47] biyomedikal uygulamalara [48] ve iletken malzemelerden [49] yakıt hücrelerine [50] kadar pek çok alanda kullanım özellikleri araştırılmıştır. Polifosfazenlerin pil uygulamalarında anot [51], katot [46], [52], elektrolit [53], [54] ve ayırıcı (seperatör) [55] gibi çeşitli kısımlarda araştırmalar yapılmaktadır. Son yıllarda polifosfazenlerin özellikle katot malzeme olarak kullanımı üzerine çalışmalar artmaktadır.

2.2. Piller

Piller elektriksel enerjiyi kimyasal olarak depolayabilen ve istenildiğinde tekrardan elektriksel forma dönüştürebilen aygıtlardır. Bu dönüşüm esnasında pilin kimyasındaki değişimleri tersinir olarak gerçekleştirebilen piller şarj edilebilir piller olarak tanımlanmaktadır. Pilin deşarjı sırasında negatif elektrotta (anot) yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşirken pozitif elektrotta (katot) indirgenme reaksiyonları meydana gelmekte ve dış devreden geçen elektronlar elektrik enerjisi olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.4). Bu esnada pil içerisindeki elektriksel iletkenlik elektrolit ile sağlanırken anot ve katot arasındaki kısa devrenin engellenmesi için bir ayırıcı (seperatör) kullanılmaktadır. Pillerin seri ve/veya paralel bağlanmasıyla istenen enejji ve güç yoğunluklarında oluşturulan sistemlere bataryalar denilmektedir.



Şekil 2.4: Lityum-iyon pillerde a) şarj b) deşarj gösterimi.

Pillerle ilgili genel terimler:

C-hız oranı: Pilin deşarj hızını ifade eder. 1C pilin 1 saatte tamamen deşarj olması için gereken akımı ifade eder. 2C pilin yarım saat içerisinde tamamen deşarj etmek için gereken akımı ifade ederken 0.5C ise 2 saatte pilin tamamen deşarjı için gereken akımı ifade etmektedir.

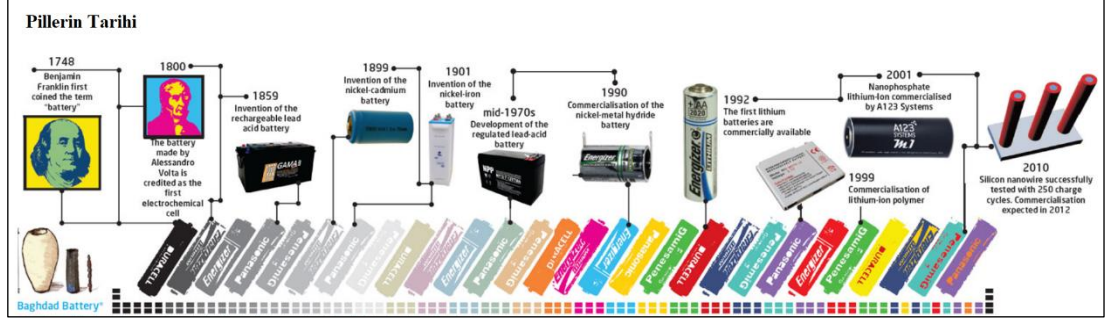
Enerji yoğunluğu (Wh/Kg veya Wh/L): Kütlesel veya hacimsel olarak pilin depolayabileceği enerjiyi ifade etmektedir.

Güç yoğunluğu (W/Kg): Pilin şarj ve deşarjının ne kadar güçte yapılabileceğini ifade etmektedir.

Teorik kapasite (mAh/g): Katot malzemenin maksimum kapasite değerini ifade etmektedir. Kapasiteye etkisi olan “n” elektron sayısını ifade eder (2.2).

$$C \left(\frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) = \frac{n \cdot 96485}{Mw \cdot 3600} \quad (2.2)$$

2.2.1. Pillerin Tarihi



Şekil 2.5: Pillerin tarihsel gelişimi.

Pillerin tarihsel gelişiminde 1700 yıllarında Benjamin Franklin daha elektriği keşfetmeden 2000 yıl öncesinde bile pil kavramı biliniyor olabilir (Şekil 2.5). Bir grup araştırmacı 1983 yılında Bağdat yakınlarındaki Khujut Rabu köyünde pişmiş bir toprak küp keşfettiler. Bu küp içerisinde bir bakır silindir ve bu silindir içerisinde demir çubuk bulunuyordu. Alman arkeolog Wilhelm König bu küp kalıntısının bir galvanik hücre olabileceğini düşünmüştür. Asidik bir sıvı ile karıştırıldığında bakır ve demir barındıran bu kalıntının elektrik oluşturabileceği ve MÖ 250 ile MS 250 yılları arasında hüküm sürmüş Parth Uygarlığının eserlerine altını elektrolizle kaplamak amacıyla kullanılmış olabileceği düşünülmüştür [56].

1800 yılına gelindiğinde Alessandra Volta, ilk ıslak pili yaparak volta pilini keşfetmiştir. Voltaik Pil, kararlı ve tutarlı bir akım üreten ilk gerçek pildir. Tuzlu suya batırılmış karton veya kumaş katmanlarıyla bölünmüş bakır ve çinko katmanlarını bir araya getiren Volta, şu an volta yığını olarak bilinen şeyi bulmuştur. Voltaik Pil, kararlı ve tutarlı bir akım üreten ilk gerçek pildir. Ancak tutarlı akımlar verebilmesine rağmen, Voltaik Pil uzun süre elektrik üretemez. Volta'nın pilleri kısa bir pil ömrü sunar. Kusurlarından biri, kısa devrelere neden olan elektrolit sızıntılarıdır. Diğer bir sorunu ise bakır üzerinde hidrojen kabarcıklarının oluşması ve pilin iç direncinin artmasıdır [57].

1820 yılında ise İngiliz kimyager John Frederic Daniell, Daniell Cell'i icat ederek Voltaik Yığın kısıtlamasının üstesinden gelmenin yolunu açmıştır. Çinko elektrot ve sülfürik asitle doldurulmuş sırsız toprak, bir kaba daldırılmış bakır sülfattan yararlandı. Toprak kap gözenekli malzemeden yapıldığı için iyonların geçmesine izin verirken çözeltilerin karışmasını engelledi [58].

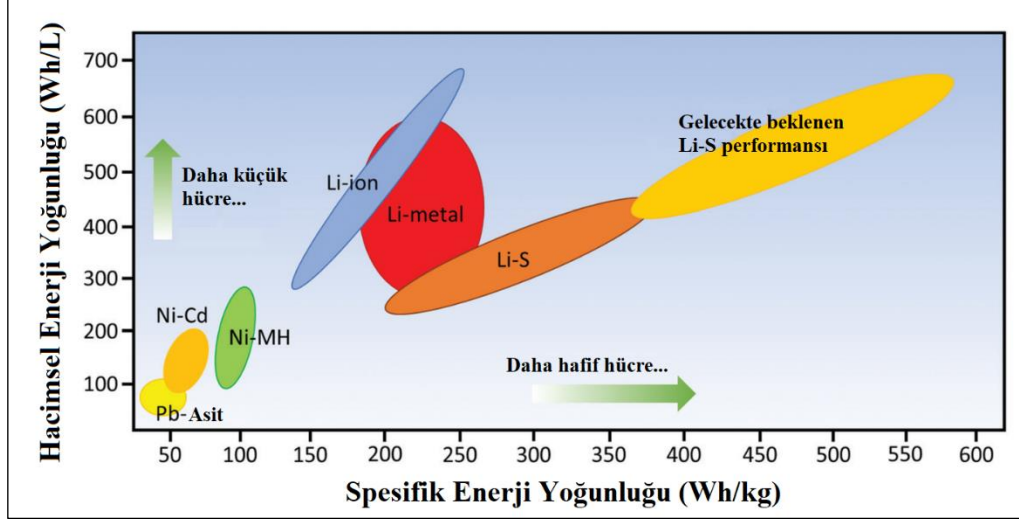
1859 yılına kadar kullanılan tüm piller tükendikten sonra kalıcı olarak boşalmaktaydı. Bu yıllarda Camille Alphonse Faure adlı bir bilim adamı, ilk şarj edilebilir kurşun asitli pili geliştirdi [59].

1899 yılına gelindiğinde İsveçli bir bilim adamı olan Waldermar Jungner, ilk nikel-kadmiyum pili (Ni-Cd) icat etti. Potasyum hidroksit çözeltisine batırılmış nikel ve kadmiyum elektrotları içeren şarj edilebilir bir pildir. Alkalın elektrolit kullanan ilk pildir. İleriki yıllarda lityum iyon piller üzerine çalışmalar yapılmış olsa da ilk lityum pillerin icadı 1900 yılların ikinci yarısına kalmıştır. 1980 yılında John Goodenough LiCoO_2 katodu keşfetmesi üzerine 1982 yılında Rachid Yazami grafit anodu keşfetmiştir. 1991 yılında ise Sony ilk lityum iyon pili ticarileştirmiştir [60].

2.2.2. Şarj Edilebilir Lityum-iyon Piller

Lityum en hafif üçüncü element olup küçük iyon çapı ve bilinen elementler arasında en düşük indirgenme potansiyeline (-3.04V vs hidrojen elektrot (SHE)) sahiptir. Bu özellikleri ile lityum temelli piller çok yüksek gravimetrik ve volumetrik kapasite ve güç yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle geleceğin alternatif pil teknolojisi olarak öne çıkmaktadır [4], [61]. Günümüzde kullanılan şarj edilebilir lityum iyon pillerde katot olarak inorganik geçiş metal oksit (LiCoO_2 , Li(NMC)O_2 , LiFePO_4 gibi) ve anot olarak ise grafit kullanılmaktadır [62]. Şarj edilebilir lityum iyon pillerde enerji yoğunluğu ve kapasitenin sınırlayıcı ana faktörü inorganik lityum geçiş metal oksit katottur [63]. Katot malzemesi olarak kullanılan lityum geçiş metal oksitler (spinel veya tabakalı yapıda) belli bir miktar Li ihtiva edebilir. Deşarj sırasında katot içerisindeki lityum, yükseltgenerek elektrolit olarak kullanılan lityum tuzlarının (LiPF_6 , LiSO_3CF_3 vb.) genellikle karbonat temelli çözücü içerisinde transfer olurken (de-intercalation), şarj sırasında elektrolit içerisindeki Li^+ iyonları indirgenerek katot malzeme içerisine girer (intercalation) (Şekil 2.4). Elektron alışverişine eşlik eden kütle transferinde metalik lityumun yapıya girişi (şarj) ve yapıdan çıkışı (deşarj) olayı nispeten yavaş bir reaksiyon prosesi üzerinden yürüdüğü için lityum pillerin güç yoğunlukları genellikle düşüktür [64]. Bu süreçte kütle transferi sınırlamaları ve diğer faktörler hücre sıcaklığını arttırarak enerji yoğunluğunun ve pilin çevrim ömrünün, dolayısıyla güç yoğunluğunun düşmesine neden olmaktadır [65], [66]. Yapılan bir araştırmaya göre lityum geçiş metal oksit

katot, günümüz şarj edilebilir lityum iyon pillerin toplam maliyetinin %36'sını oluşturmaktadır [67], [68]. Düşen performans pil verimini etkilediğinden dolayı lityum pillerin hibrit ve tam elektrikli araçlarda kullanımını sınırlamaktadır.



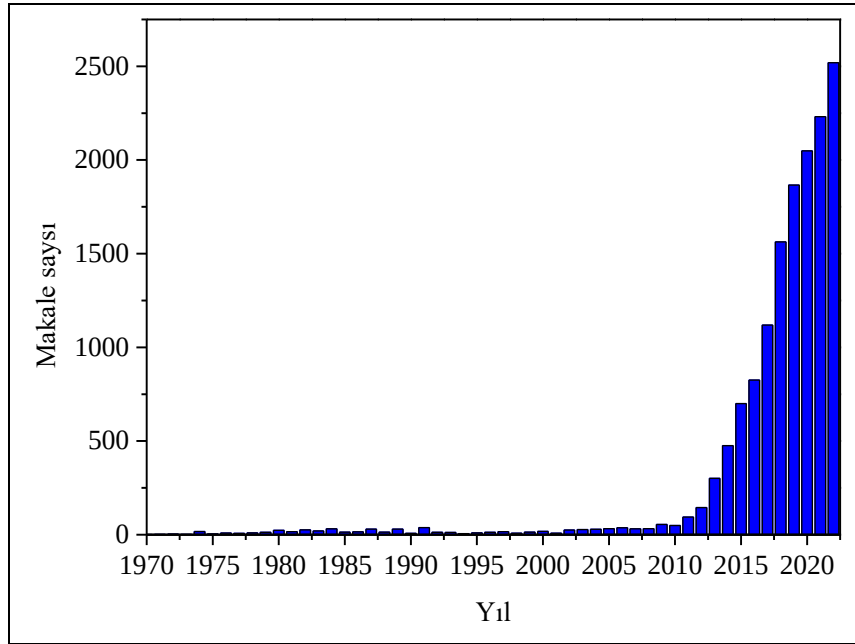
Şekil 2.6: Günümüzde çalışılan pil çeşitlerinin hacimsel ve spesifik enerji yoğunluk grafiği.

Sülfür'ün düşük toksisitesi, yüksek doğal bolluğu ve yüksek enerji yoğunluğu ile Li-S piller yeni nesil lityum piller arasında en umut vaat eden adaylardan biri olarak görülmektedir (Şekil 2.6). Ayrıca bu özellikleri ile elektrikli araçların menzillerinin uzatılması amacına uygun bir alternatiftir [69].

2.2.3. Lityum Sülfür Piller

Lityum sülfür pillerin tarihi 1960 yıllarına kadar gitmektedir [70]. 1962 yılında Ulan ve Herbert sülfürü katot olarak lityum metalini veya lityumun alaşımlarını anot olarak kullandığı pil çalışmalarını patentlemiştir. Benzer yıllarda Rao yüksek enerji yoğunluklu metal sülfür piller için elektrolitler üzerine yaptığı çalışmaları patentlemiştir. Ancak elde edilen sonuçlar beklenen düzeylerde olamaması sebebiyle çalışmalar yavaşlamıştır [71]. 2009 yılına gelindiğinde ise Nazar grup tarafından yapılan çalışma ile lityum sülfür piller tekrardan araştırmacıların dikkatini çekmiştir [72]. 2022 yılına gelindiğinde ise Scopus.com sitesinden “Lithium sulfur batteries” yazılarak elde edilen veriler ışığında yıl içerisinde toplam 2519 çalışma yapılmıştır.

Şekil 2.7 ‘teki yıl bazında lityum sülfür pillerle ilgili yapılan makale sayıları dikkate alındığında yıldan yıla artan bir ilginin olduğu görülebilir.



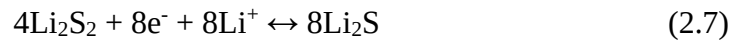
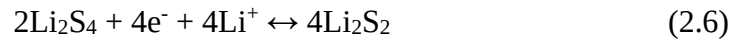
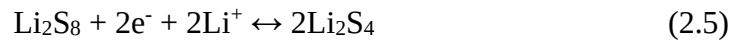
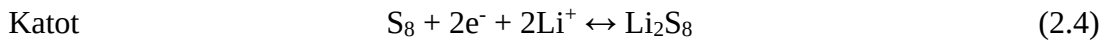
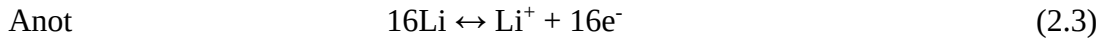
Şekil 2.7: Scopus.com sitesinden “Lithium sulfur batteries” yazılarak elde edilen veriler ışığında yıllara göre makale sayıları.

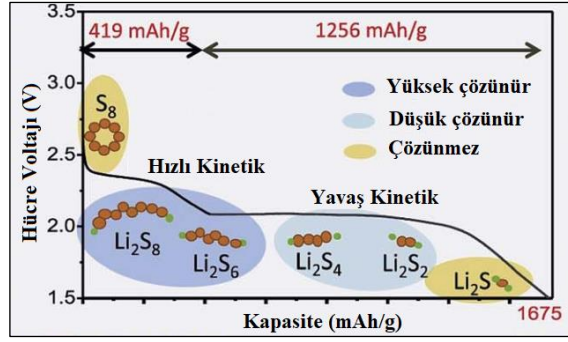
Lityum sülfür piller 1675 mAh/g ‘lık teorik kapasiteleri ile geleneksel lityum iyon pillere kıyasla altı kata kadar daha yüksek enerji yoğunluklarına sahiptirler [73]. Ancak lityum sülfür piller tüm hücre bileşenleri ile paket haline getirilmiş son ürün olarak değerlendirildiğinde gerçek enerji yoğunluğu 400-600 Wh/kg düzeyinde olduğu söylenebilir [71], [74]. Sülfürün doğal bolluğu, maliyeti, çevre dostu oluşu ve bu düzeylerdeki gerçek enerji yoğunlukları ile elektrikli araçlar için uygundur.

Tablo 2.1: Farklı yapıdaki lityum iyon ve lityum sülfür pillerin özellikleri.

Katod	Teorik kapasite (mAh/g)	Deneyisel kapasite (mAh/g)	Teorik hacimsel kapasite (mAh/cm ³)	Ortalama Voltaj (V)	Gelişim Düzeyi
LiCoO ₂	274	130-150	1363	3.8	Ticari
LiNi _{0.33} Co _{0.33} Mn _{0.33} O ₂	280	150-170	1333	3.7	Ticari
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	279	180-200	1284	3.7	Ticari
LiMn ₂ O ₄	148	100-120	596	4.1	Ticari
Li ₂ MnO ₃	458	180-190	1708	3.8	Deneyisel
LiFePO ₄	170	160-165	589	3.4	Ticari
LiCoPO ₄	167	110-130	510	3.24	Deneyisel
Sülfür	1675	200-1400	2567	2.1	Deneyisel

Lityum sülfür piller 1675 mAh/g 'lık teorik kapasiteleri lityum ile sülfür arasındaki dönüşüm (conversion) reaksiyonlarına dayanmaktadır. Hücrenin deşarjı sırasında lityum anotta Li⁺ haline dönüşerek bir elektronunu verir. Bu elektron dış devreden geçerken kullanılır ve Li⁺ iyonu elektrolit içerisinde katot'a hareket (difüze olur) eder. Katot sülfür bu aşamada S₈ formundan lityum ile polisülfid türevlerini oluşturmak üzere reaksiyona girer. Kısa ve uzun zincili lityum polisülfidler sayesinde toplamda 16 elektron ile teorik kapasiteye ulaşılır [(2.3)-(2.7)].





Şekil 2.8: Li-S piller için temsili kapasite voltaj grafiği.

Şekil 2.8 'de görüldüğü üzere lityum sülfür piller iki deşarj profili sergilemektedirler. Yaklaşık 2.4 V civarında S_8 yapısı Li ile Li_2S_8 oluşturur. 2.4 ve 2.0 V (vs Li/Li^+) 'da uzun zincirli lineer polisülfidlerin Li_2S_n ($4 < n < 8$) oluşumu söz konusu iken 2.0 V (vs Li/Li^+) 'deki platoda ise bu uzun zincirli yapıların kısa zincirli Li_2S_n ($2 < n < 4$) yapılarının oluşmaktadır. 2.0 V altında ise Li_2S yapıları gözlenmektedir. Toplam kapasitenin 2.4 ve 2.0 V (vs Li/Li^+) aralığında 419 mAh/g 'lık kısmı, 2.0 ve 1.5 V (vs Li/Li^+) aralığında 1256 mAh/g 'lık kısmı elde edilmektedir [7].

2.2.4. Li-S Pillerde Karşılaşılan Problemler

Li-S piller teorik olarak 1675 mAh/g 'lık kapasiteleri, sülfür'ün düşük toksisitesi ve yüksek doğal bolluğu ile düşük maliyetlerine rağmen ticarileştirilmesinin önünde hala aşılması gereken problemler bulunmaktadır. Li-S piller için literatürde pek çok çalışma olmasına rağmen görülen problemler şu şekilde ifade edilebilir.

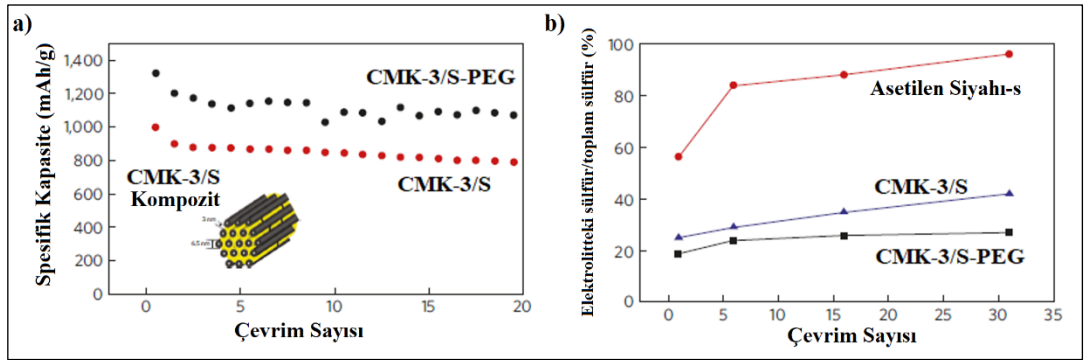
- Sülfürün yalıtkan oluşu,
- Şarj deşarj sırasında oluşan lityum polisülfidlerin katot'dan anot'a geçerek aktif malzeme kaybına sebep oluşu "shuttle etkisi",
- Hücre içerisinde çözünmeyen deşarj ürünleri Li_2S oluşumu sırasındaki yüksek hacim genişlemesine sebep olması (%80),

Tüm bu problemler sonucu Li-S pilleri sınırlı çevrim ömrüne, hızlı kapasite kayıplarına ve düşük kolombik etkiye maruz kalmaktadır.

3. KONUyla İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR ve TEZİN AMACI

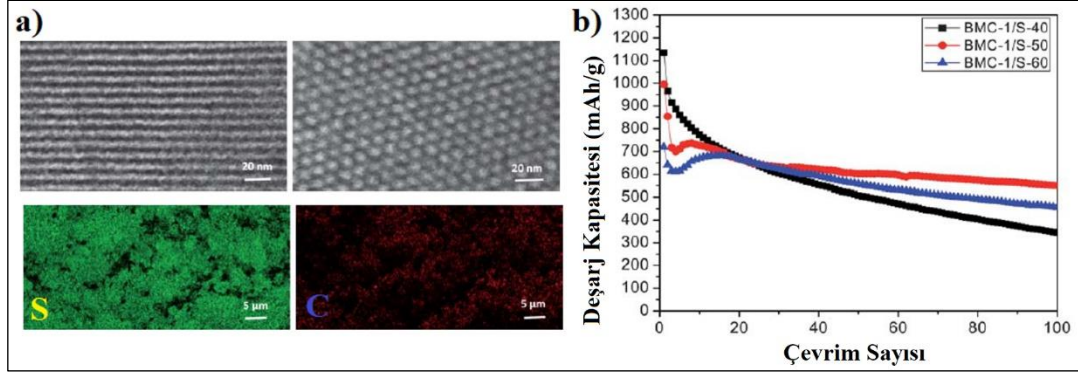
Lityum sülfür piller 1675 mAh/g 'lık teorik kapasiteleri ile geleneksel lityum iyon pillere kıyasla altı kata kadar daha yüksek enerji yoğunluklarına sahiptirler. Sülfürün doğal bolluğu, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve çevre dostu oluşu lityum sülfür pilleri yeni nesil piller arasında en umut vaat eden adaylardan biri haline getirmektedir. Ancak lityum sülfür pillerin şarjı/deşarjı esnasında katotta oluşan çözünen lityum polisülfid türevleri anoda difüze olarak shuttle denen bir etkiye ve hacim genişlemesine bu da pilin sınırlı çevrim ömrüne, düşük kolombik etkiye ve ciddi kapasite kayıplarına mazur kalmasına sebep olmaktadır. Bu sorunları aşmak ve elektrokimyasal performansı geliştirmek adına çeşitli katot malzemeler sentezlenerek literatüre kazandırılmıştır. Bu çalışmaların tümünde katotta çözünen lityum polisülfidler fiziksel veya kimyasal olarak sınırlandırılmaya çalışılmıştır.

Nazar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada çözünen lityum polisülfidlerin mesoporlu carbon olan CMK-3 yapı iskeleti içerisinde sülfürün fiziksel olarak sınırlandırılmasıyla elde edilen CMK-3/S katot malzemesi ile 1000 mAh/g 'lık tersinir kapasite elde etmiştir (Şekil 3.1). Elde edilen bu katot malzemeye polietilen glikol (PEG) eklenmesiyle çözücü içerisinde sülfür miktarının sınırlandırılması sonucu kapasite artışı olduğu rapor edilmiştir (Şekil 3.1a ve b) [72].



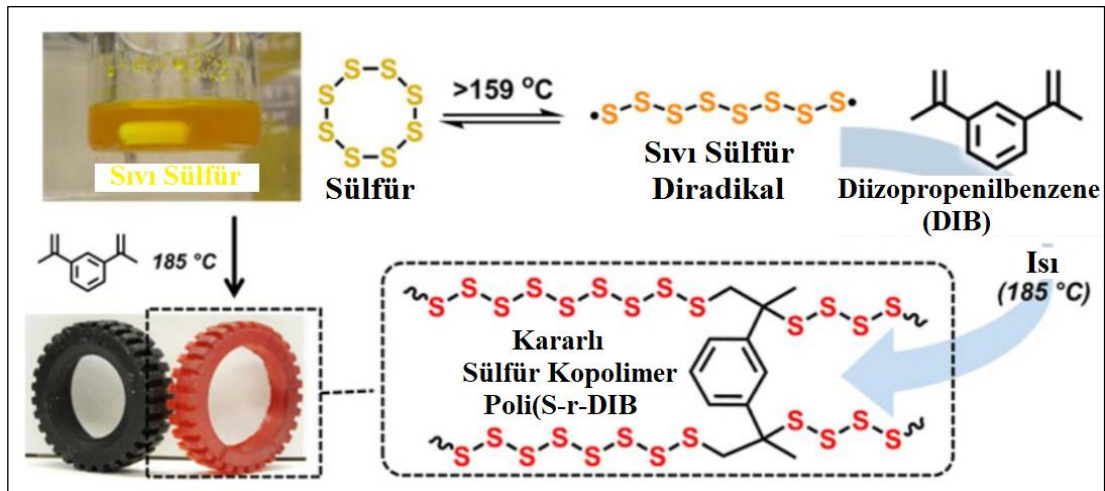
Şekil 3.1: a) CMK-3/S ve CMK-3/S-PEG kompozit malzemelerinin spesifik kapasiteleri b) Sülfür kompozitlerinin şarj/deşarj sırasında elektrolit içerisinde oluşan sülfür miktarları.

Yine aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada bimodal porlu karbon kullanılarak farklı sülfür içeriğine sahip katot malzemeler ile daha uzun çevrim ömrüne sahip piller elde edilmiştir (Şekil 3.2) [75].



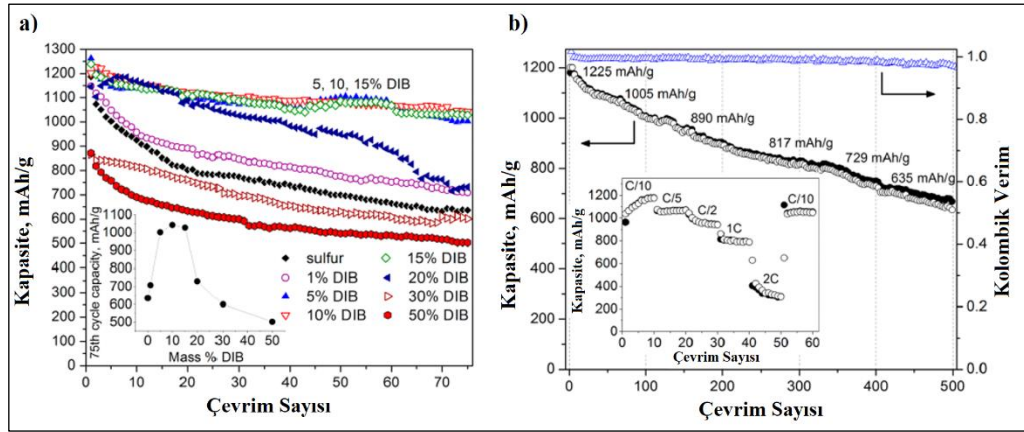
Şekil 3.2: a) Bi modal porlu karbonun STEM görüntüsü ve SEM haritası b) BMC/S kompozitlerinin katot performansları.

Pyun ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise “inverse vulcanization” ismini verdikleri yöntemle vinilik monomerler ile elementel sülfürün direk kopolimerizasyonu yoluyla kimyasal olarak kararlı ve yüksek sülfür içerikli polimerik katot malzemeler sentezlenmiştir (Şekil 3.3). Monomer olarak diizopropenilbenzen’in kullanıldığı çalışmada elde edilen kopolimerin elementel sülfür ile benzer bir elektrokimyasal davranış sergilediği görülmüştür [76].



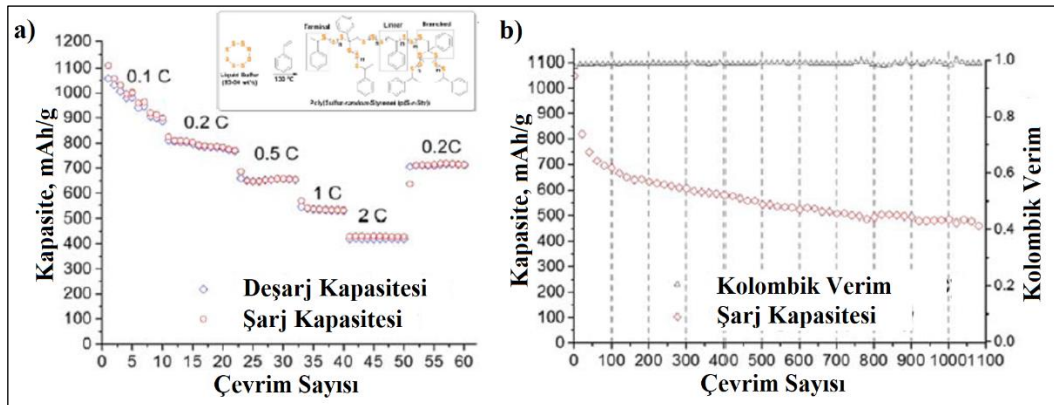
Şekil 3.3: Diizopropenilbenzen (DIB) monomeri üzerinden ters vulkanizasyon mekanizması.

Hazırlanan kopolimerlerden %5, 10 ve 15 DIB içerikli katot malzemelerinin C/10 'da 1200 mAh/g 'lık ilk deşarj potansiyelleri sergilediği 100 çevrim sonunda ise 1005 mAh/g 'lık yüksek bir kapasiteye sahip olduğu görüldü. %10 DIB içerikli kopolimer ile yapılan pil ölçümlerinde 0.1C 'de 1225 mAh/g 'lık ilk deşarjın 500 çevrim sonunda 635 mAh/g üzerinde kapasite elde edilmiştir (Şekil 3.4a). Ayrıca %10 DIB içerikli kopolimerin yapılan C-hız çalışmalarında ise 1C 'de 800 mAh/g üzerinde kapasiteye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3.4b).



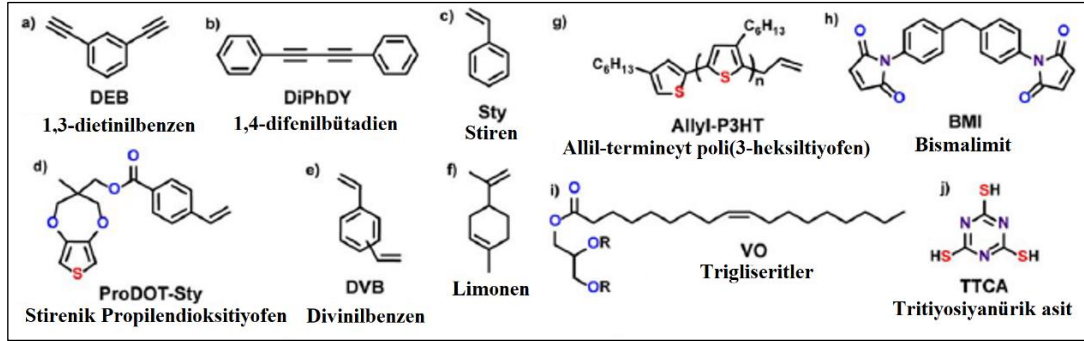
Şekil 3.4: a) Farklı DIB içerikli kopolimerlerin kapasiteleri b) %10 DIB içerikli kopolimerin kapasite ve C-hız performansı.

Yine aynı grup tarafından yapılan başka bir çalışmada ise ters vulkanizasyon ile farklı oranlarda stiren monomeri kullanılarak hazırlanan katot malzemenin elektrokimyasal pil testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre %15 stiren içerikli katot malzeme en iyi performansı sergilemiştir (Şekil 3.5) [27].



Şekil 3.5: a) %15 stiren içerikli polimerin c-hız performansı b) %15 stiren içerikli polimerin 0.2C 'deki kapasite ölçümü.

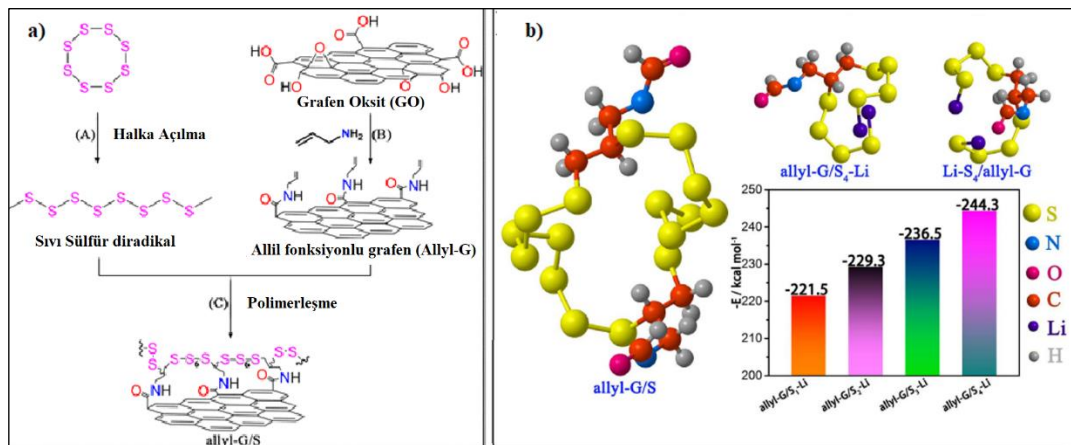
Pyun grup tarafından ters vulkanizasyon ile Li-S piller için kolay, yüksek sülfür içerikli, düşük maliyetli ve yüksek kapasiteli katot polimerlerin sentezinden sonra pek çok araştırmacı tarafından çeşitli monomerler kullanılarak farklı polimerik katot malzemeler sentezlenmiştir (Şekil 3.6) [77].



Şekil 3.6: Literatürde ters vulkanizasyon yöntemi için kullanılan bazı monomerler.

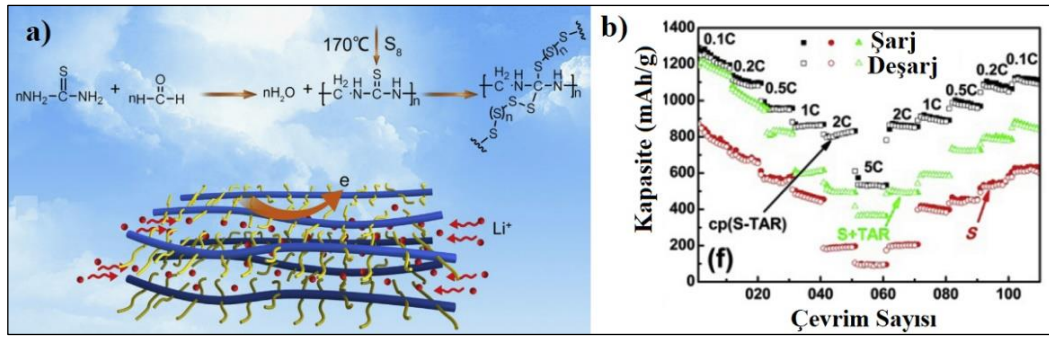
Lityum sülfür pillerin performansı büyük oranda elektrolit içerisinde çözünen lityum polisülfid türevlerinin sınırlandırılmasına ve lityum iyonlarının difüzyonuna bağlıdır. Bu amaçla literatürde pek çok katot malzeme hazırlanmıştır.

2017 yılında yapılan bir çalışmada grafen nano tabakalı yüzeyi modifiye edilerek vulkanizasyon yöntemi ile %57 sülfür içerikli katot malzeme hazırlanmıştır (Şekil 3.7a). Grafen nano tabakalı yapısına kovalent bağlı amit yapısının etkili bir şekilde lityum polisülfid tuttuğu (Şekil 3.7b) ve grafen nano tabakalı yapısının yüksek π konjugasyonu lityum iyon difüzyonunu artırması ile lityum sülfür pil performansının arttığı görülmüştür [78].



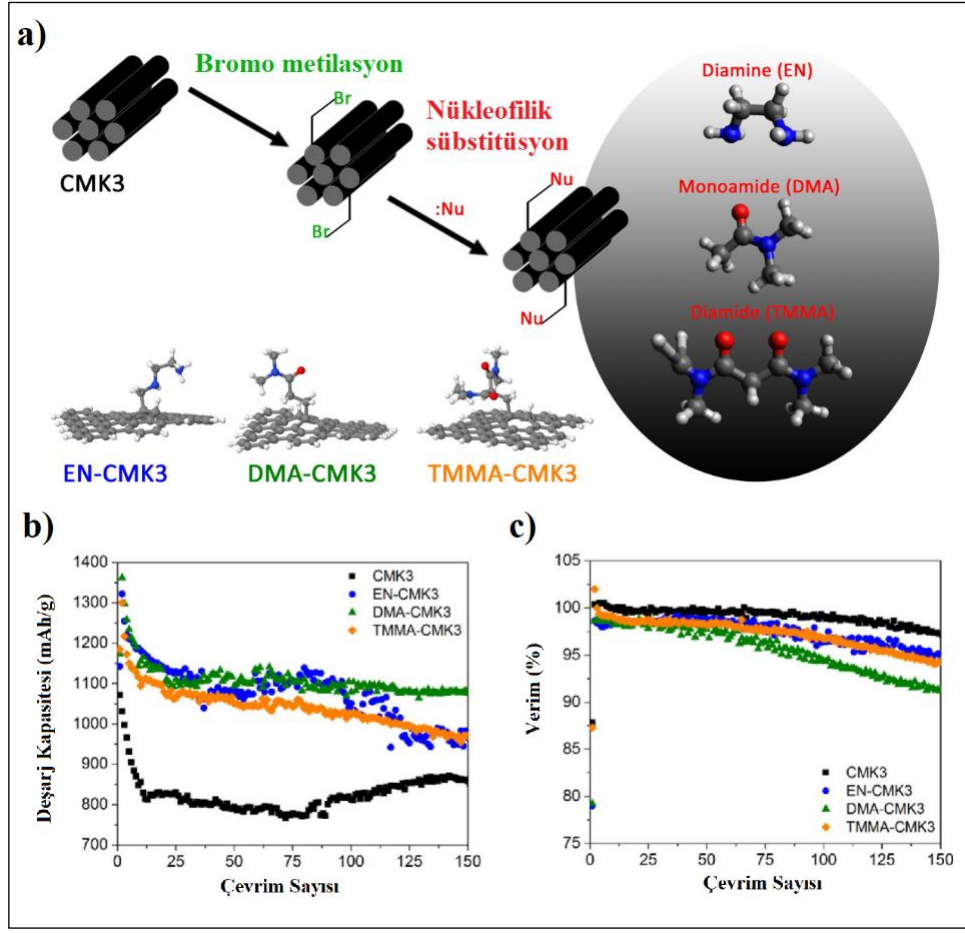
Şekil 3.7: a) Grafen nano tabakalı modifiye sülfür içerikli katot malzemenin sentezi
b) Amit yapısının lityum polisülfid bağlama enerjileri.

2018 yılında yapılan diğer bir çalışmada tiyoüre kullanılarak ters vukanizasyon ile hiper dallı polimerik bir katot malzeme hazırlanmıştır (Şekil 3.8). Tiyoüre ile sülfür arasında oluşan çapraz bağlardan dolayı %99 gibi yüksek kolombik etki ve %0.0045 gibi çok düşük kapasite kayıplarının olduğu görülmüştür. Ayrıca hiper dallı yapının lityum iyon difüzyonunu arttırdığı ve yüksek sülfür kullanımına imkan vermesi ile 0.2C 'de 1176 mAh/g, 0.5C 'de 959 mAh/g, 1C 'de 852 mAh/g, 2C 'de 794 mAh/g ve 5C 'de 535 mAh/g 'lık kapasitelere ulaşıldığı bildirilmiştir (Şekil 3.8) [79].



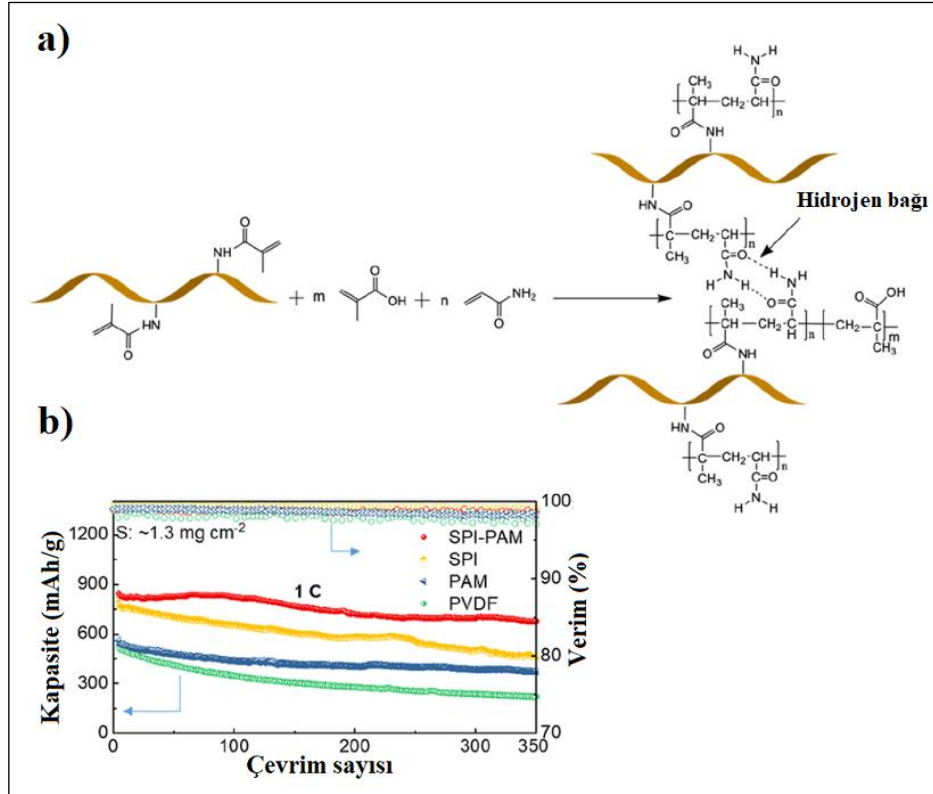
Şekil 3.8: a) Tiyoüre kullanılarak hiper dallı polimerik katot malzemenin sentezi b) S+TAR ve cp(S-TAR) katot malzemelerinin c-hız performansları.

2020 yılında yapılan bir çalışmada polar amin ve amit organik gruplarının katot malzemenin elektrokimyası üzerine etkisi araştırılmıştır. CMK-3 iletkenliği yüksek gözenekli karbon üzerine nükleofilik sübstitüsyonu gerçekleştirilen diamin, monoamit ve diamit yapılarının güçlü lityum polisülfid bağlama özelliklerinden dolayı fonksiyonlandırılmamış CMK-3 ile kıyaslandığında kapasitede ciddi gelişimler gözlenmiştir. Mono amit ile fonksiyonlanmış CMK-3 ile hazırlanan katot malzemenin yaklaşık 1100 mAh/g kapasite sergilemiştir. Diamin ve diamit yapıları ile fonksiyonlandırılmış CMK-3 ile hazırlanan katot malzemeler ise yaklaşık 1000 mAh/g kapasiteler sergilemiştir. Kolombik verimler incelendiğinde ise diamit ve diamin ile fonksiyonlandırılmış CMK-3 yapılarının 75 çevrimden sonra mono amit ile fonksiyonlandırılmış CMK-3 yapısına göre daha verimli olduğu görülmüştür (Şekil 3.9) [80].



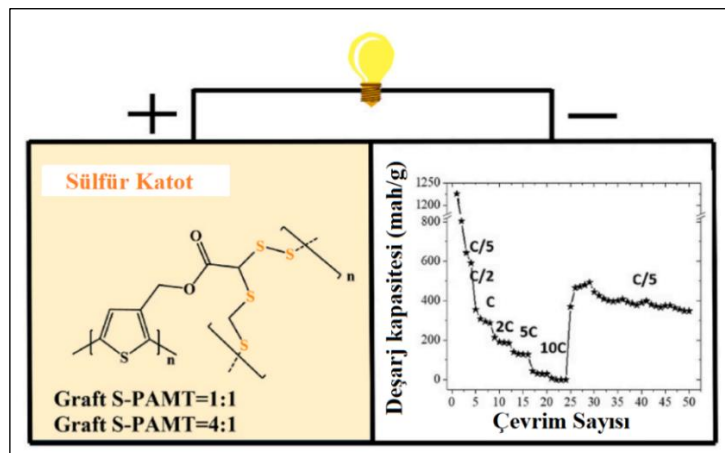
Şekil 3.9: Diamin, monoamit ve diamit ile fonksiyonlandırılmış CMK-3 ile hazırlanan katot malzemelerinin a) sentezi b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği c) kolombik verim-çevrim sayısı grafiği.

2020 yılında yapılan bir çalışmada soya proteini ve akril amit yapıları kullanılarak lityum sülfür pillerde kullanılmak üzere çapraz graft yapılı polimer bağlayıcı geliştirilmiştir. Bu bağlayıcı molekül içi hidrojen bağları yapabilmesi sayesinde lityum sülfür katotların hacim genişlemesi probleminde ve sülfür katodun polimer yapısındaki amit grupları ile etkileşerek aktif malzeme kaybının önüne geçmek hedeflenmiştir. Yaklaşık 1.3 mg sülfür yüklemesi ve 1C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen kapasite çevrim sayısı grafiği incelendiğinde, 800 mAh/g üzerinde kapasiteler sergilemiştir (Şekil 3.10) [81].



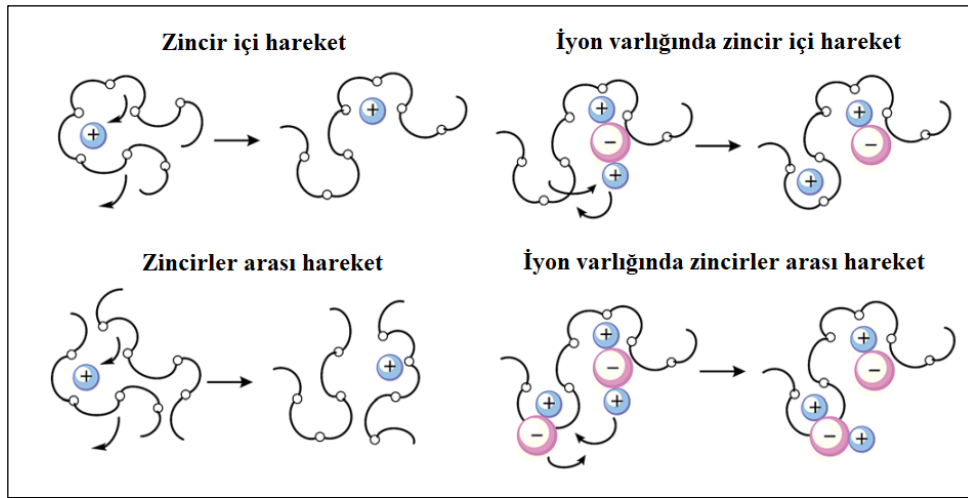
Şekil 3.10: Soya proteini ve akril amit ile hazırlanan bağlayıcının a) sentezi b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

2022 yılında yapılan bir çalışmada ise akrilik gruplar taşıyan iletken politiyofen sentezi ve bu polimerin sülfür ile vulkanizasyonu sonucu iletken zincire sahip polar akrilik gruplar taşıyan graft polimerik katot malzeme hazırlanmıştır. Katot malzemenin 0.2C akım yoğunluğunda yaklaşık 400 mAh/g kapasiteler gösterdiği bildirilmiştir (Şekil 3.11) [82].



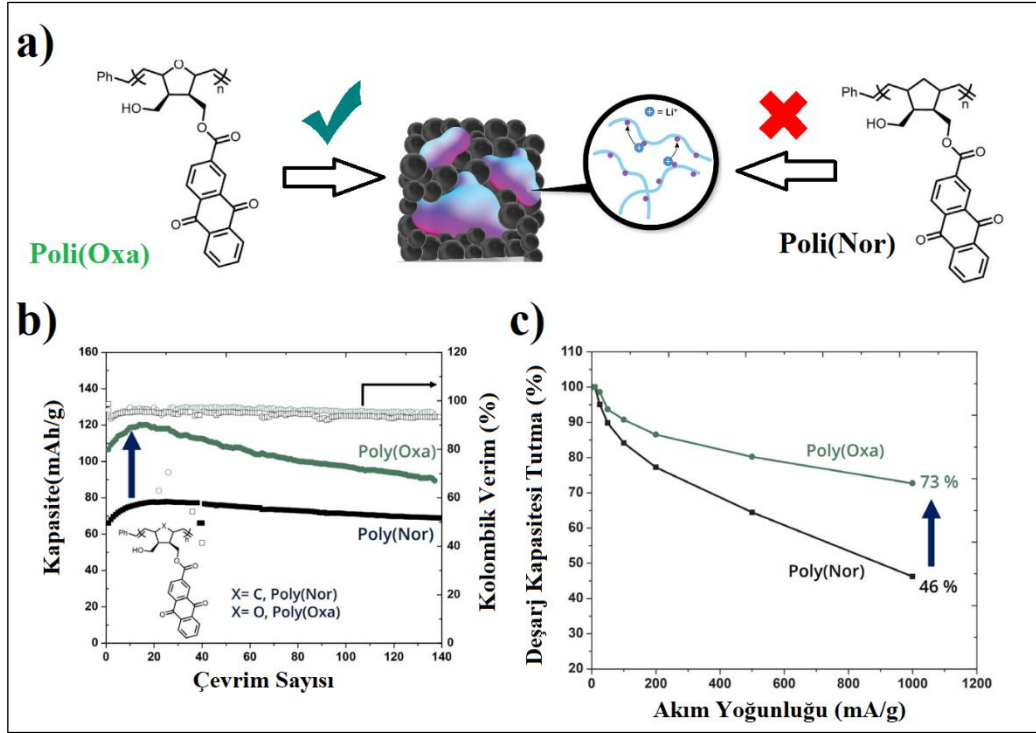
Şekil 3.11: Akrilik gruplar taşıyan graft politiyofen katodu ve deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

Günümüzde lityum iyon pillerde elektrolit olarak karbonat veya eter temelli çözücüler içerisinde çözülerek hazırlanan lityum tuzları kullanılmaktadır. Karbonat veya eter temelli çözücülere alternatif jel polimerler ile hazırlanabilecek PEO temelli çözücülere ticari ve akademik çalışmalarda oldukça yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. PEO temelli çözücüler ile hazırlanan elektrolitlerde lityum iyonunun katot ve anot arasındaki hareketi eter zincirleri boyunca moleküler arası ve mülkül içi olarak temelde iki hareket ile oluşmaktadır. Polimer matriksi içerisindeki lityum iyonlar PEO zincirleri üzerindeki eter oksijenlerine koordine olarak iyon taşınımı oluşmaktadır (Şekil 3.12). Lityum iyonların hızlı taşınımı pilin elektrolit iç direncinin azalmasına ve yüksek hızlarda çevrimine imkan vermektedir [83], [84].



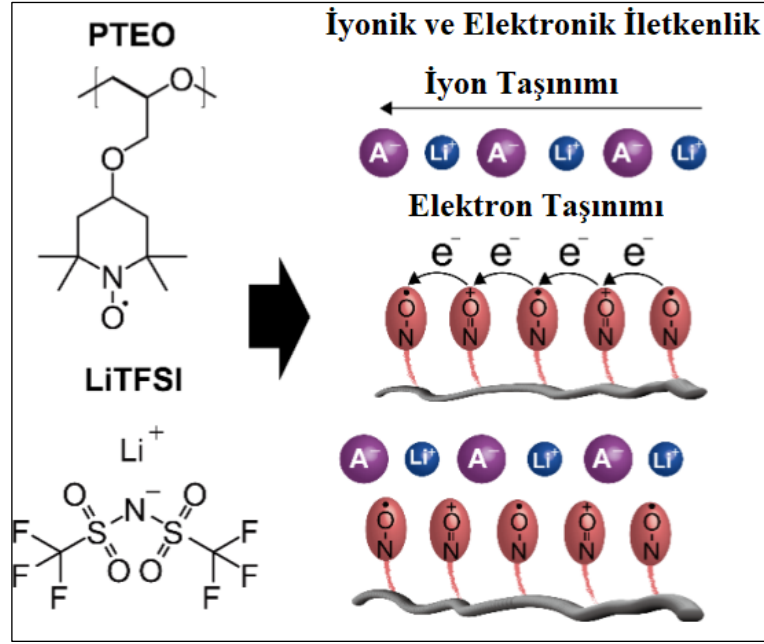
Şekil 3.12: Lityum iyonun polietilen oksit matriksi içerisindeki difüzyon hareketi.

2021 yılında yapılan bir çalışmada oksonorbornen ile hazırlanan polimerik katotun artan iyonik iletkenliğinin pil performansına etkisi araştırılmıştır (Şekil 3.13a). Artan iyonik iletkenliğe bağlı olarak 140 çevrim sonunda poli(okzanorbornen) ile hazırlanan katodun 94 mAh/g ve poli(norbornen) ile hazırlanan katodun ise 68 mAh/g'lık bir kapasite sağladığı görülmüştür (Şekil 3.13b). Poli(okzanorbornen) ve poli(norbornen) kullanılarak hazırlanan katotların 1000 çevrim sonunda deşarj tutma kapasiteleri ise sırasıyla %73 ve 46 olarak bulunmuştur (Şekil 3.13c) [85].



Şekil 3.13: a) Polinorbornen ve poliokzanorbornen a)polimerlerinin yapısı b) polimerlerinin kapasite çevrim sayısı grafiği c) polimerlerin deşarj kapasite akım yoğunluğu karşılaştırması.

2020 yılında yapılan bir başka çalışmada ise yan zincirinde radikal bulunduran poli(4-gliksidinoksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) (PTEO) polimeri sentezlenerek lityum bis(triflorometansülfonil)imit tuzu (LiTFSI) 'nu iyonik katkılayıcı olarak kullanıldığı bir organik radikal polimer katot malzemesi hazırlanmıştır (Şekil 3.14). Hazırlanan bu polimerin elektron ve iyon taşınımına imkan veren yapısıyla radikal polimer benzerlerine göre 10^{-3} s/cm² ile en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur [86].

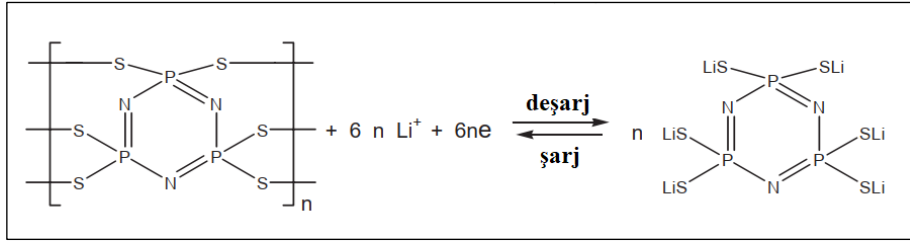


Şekil 3.14: PTEO polimeri ve LiTFSI ile hazırlanan katot'un iyonik ve elektriksel iletkenlik şeması.

3.1. Fosfazen Temelli Katot Malzemeler

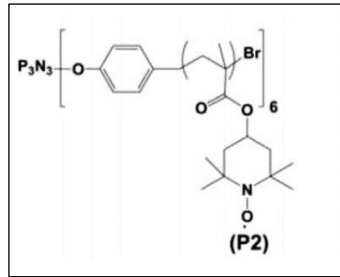
Fosfazenler inorganik yapı sınıfında yer alan ve temelde birbirini takip eden P ve N atomlarından oluşmaktadır. Fosfor (P) atomu üzerinde bulunan aktif klor atomları pek çok reaktif ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları sonucu termosetlerden elastomerlere kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen bir çok türevi kolaylıkla hazırlanabilir [28]. Temel yapısındaki P ve N atomları sayesinde termal ve/veya oksidatif kararlılığa sahip türevleri ve süstitüe fonksiyonel grupların özellikleri sayesinde kararlı katot aktif malzeme olarak kullanımı araştırmacılar tarafından çalışılmıştır.

2005 yılında yapılan bir çalışmada, halkalı fosfazen yapısının Na_2S_2 kullanılarak kondenzasyon polimerizasyonu sonucu altı klor atomunun yapıdan ayrılarak polimerik katot malzeme hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katot malzemeye karşı lityum folyonun anot olarak kullanıldığı pil hücresi 1.5-3.5 V voltaj aralığında 0.15 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki elektrokimyasal testinde yaklaşık 400 mAh/g'lık bir kapasite elde edilmiştir (Şekil 3.15) [87].



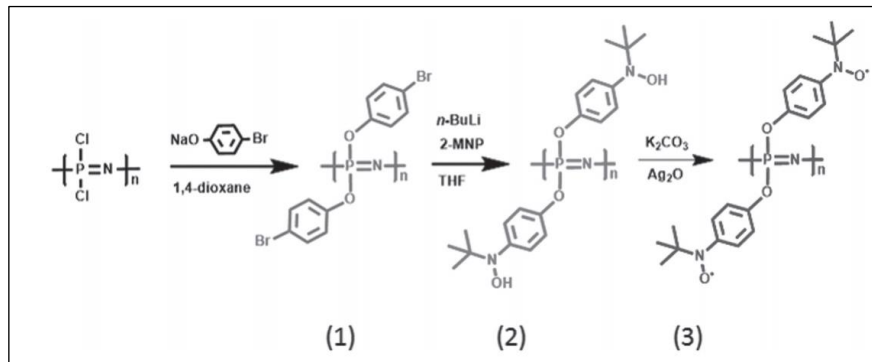
Şekil 3.15: Fosfazen temelli katot malzemenin şarj/deşarj davranışı.

2016 yılına gelindiğinde fosfazen temelli üzerinde altı tane 2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-oksi (TEMPO) bileşiğini taşıyan katot malzeme hazırlanmıştır. Üzerinde azot-oksit radikali taşıyan fosfazen temelli bu katot malzeme lityum iyon pillerde 2-4 V voltaj aralığında yaklaşık 115 mAh/g 'lık birdeşarj kapasitesi sergilemiştir (Şekil 3.16) [88].



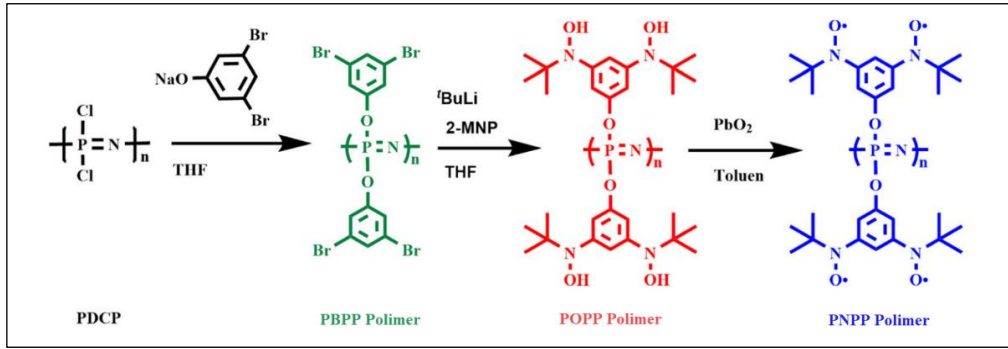
Şekil 3.16: Fosfazen temelli radikalik katot malzeme.

2017 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada polifosfazen temelli azot oksit radikali taşıyan polimerin elektrokimyasal testleri sonucunda 2.6-4 V voltaj aralığında yaklaşık 100 mAh/g 'lık bir tersinir kapasite elde edilmiştir (Şekil 3.17) [89].



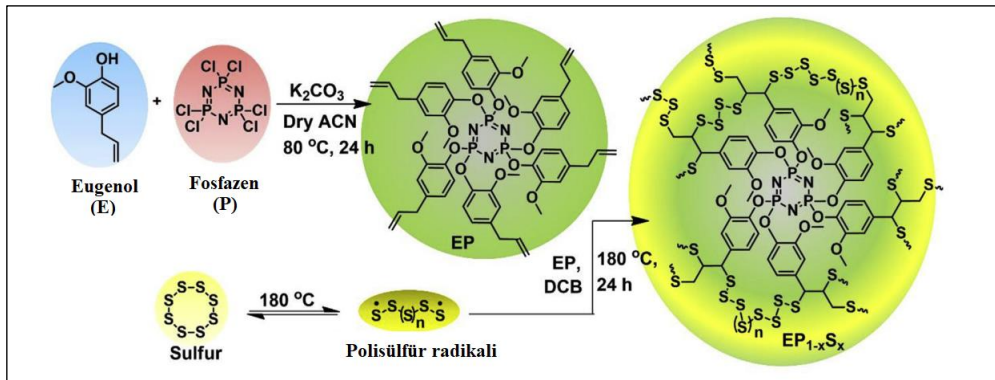
Şekil 3.17: Polifosfazen temelli radikalik katot malzeme.

2019 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada polifosfazen temelli azot oksit radikali taşıyan polimer literatüre kazandırılmıştır. Bu çalışmada monomer başına düşen radikal konsantrasyonun arttırılarak teorik ve pratik kapasitenin arttırılması amaçlanmıştır. 2.6-4 V voltaj aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerinde 190 mAh/g 'lık bir ilk deşarj kapasitesi elde edilmiştir (Şekil 3.18) [90].



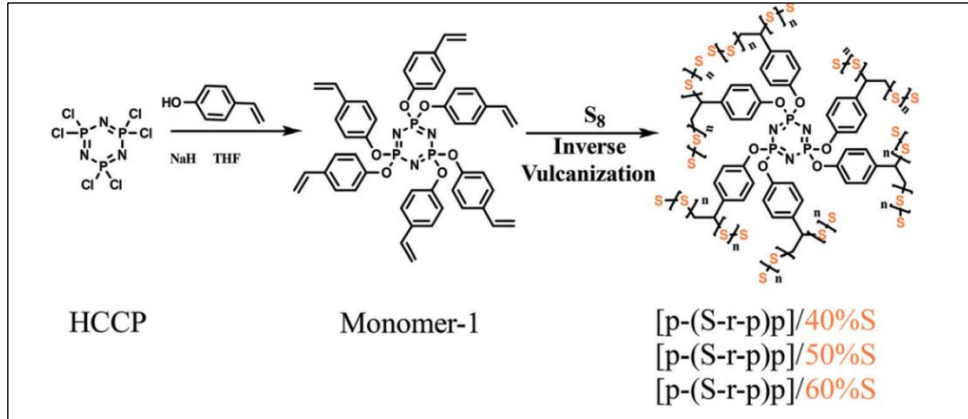
Şekil 3.18: Polifosfazen temelli diradikalik katot malzeme.

2020 yılında yapılan bir çalışmada halkalı fosfazen çekirdeği üzerinde doymamış alken grupları bulunan yapı sentezlenmiş ve bu yapının sülfür ile 180 °C 'de çapraz bağlı katot aktif malzemesi hazırlanmıştır. Alev geciktirme testleri gerçekleştirilen bu katot malzeme kullanılarak 1.8-2.8 V voltaj aralığında ve 0.2C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde ilk deşarj kapasitesinin 650 mAh/g ve 200 çevrim sonunda bu değer 392 mAh/g olduğu görülmüştür (Şekil 3.19) [91].



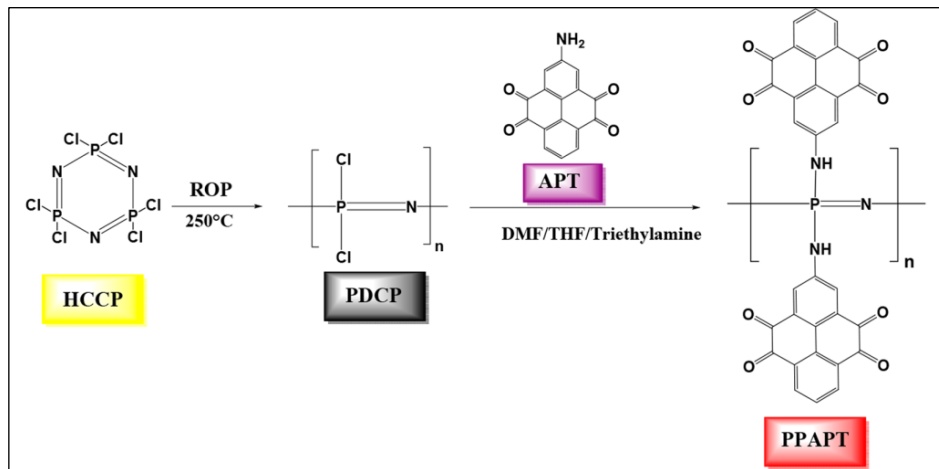
Şekil 3.19: Fosfazen temelli lityum sülfür katot malzeme.

2020 yılında yapılan başka bir çalışmada halkalı fosfazen çekirdeği üzerinde stiren yapısı bulunduran molekül sentezlenmiş ve stiren yapısındaki doymamış grupların ters vulkanizasyon tekniği kullanılarak çağraz bağlı yıldız tipi katot malzeme hazırlanmıştır. 1.7-2.9 V voltaj aralığında ve 0.2C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde ortalama 400 mAh/g kapasite değerleri elde edilmiştir (Şekil 3.20) [92].



Şekil 3.20: Fosfazen temelli stirenik lityum sülfür katot malzeme.

2021 yılında yapılan bir çalışmada polifosfazen üzerinde 4,5,9,10-pirentetron molekülü bulunduran polimer literatüre kazandırılmıştır. Alev geciktirici özellikleri de incelenen polimerin elektrokimyasal testleri 2-4 V voltaj aralığında ve 10C gibi çok yüksek bir akım yoğunluğunda ortalama 160 mAh/g 'lık tersinir kapasitler elde edilmiştir (Şekil 3.21) [93].



Şekil 3.21: Polifosfazen temelli 4,5,9,10-pirentetron içeren katot malzeme.

3.2. Tezin Amacı

Bu tez kapsamında, lityum sülfür pillerde kullanılan katot malzemelerin en büyük dezavantajlarından çevrim sırasında hücre içerisinde meydana gelen lityum polisülfid türevlerinin katot içerisinde anot'a difüze olarak aktif malzeme kayıplarını "mekik etkisi" ve yüksek hacim genişlemesini azaltabilecek polifosfazen temelli akrilik gruplar içeren yeni tip polimerler tasarlanmıştır. Tasarlanan polimerler üzerinde taşıdıkları akril amit grubu ile çözünen lityum polisülfid türevleri arasında güçlü etkileşimler sonucu "mekik etkisi" ni azaltarak yüksek kapasiteler ve uzun çevrim ömrüne sahip olması planlanmıştır. Ayrıca tasarlanan polimerlerden hem akrilamid grubu hem de eter grubunu taşıyan türevlerin hücre içerisindeki lityum iyon difüzyonuna katkı sağlaması ve elektrokimyasal performansları üzerine pozitif etkileri ile yüksek enerji ve çevrim ömrüne sahip polimerlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, ilk grup olarak akril amit türevleri olarak kullanılan 2-akrilamidoetanol (1) ve 1,3-diakrilamido-2-propanol (2) bileşikler sentezlenmiştir. Elde edilen (1) ve (2) bileşikler ile poli(dikloro)fosfazen arasındaki nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sonucu (3) ve (4) polimerlerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Böylece elementel sülfür ile vulkanizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenecek akrilik gruplar taşıyan fosfazen temelli polimerler sentezlenmiştir. İkinci grup olarak (1), (2) bileşikler ve etilen glikol metil eter ile poli(dikloro)fosfazen arasındaki nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sonucunda (5) ve (6) polimerlerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede elementel sülfür ile vulkanizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenecek etilen glikol içeren akrilik gruplar taşıyan fosfazen temelli polimerler sentezlenmiştir. İki gruba ayrılarak sentezleri gerçekleştirilen (3) ve (4) polimerleri ile (5) ve (6) polimerlerinin farklı sülfür oranları kullanılarak elektroaktif (7), (8), (9) ve (10) polimerleri hazırlanmıştır. Tez kapsamında sentezleri ilk kez gerçekleştirilen polimerlerden ilk grupta yer alan (3), (4), (9) ve (10) polimerlerinin alev geciktirici özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre %50 sülfür içerikli (9) polimerinin kendi kendine sönen kategoride yer aldığı belirlenmiştir. İlk grupta yer alan elektroaktif (9) ve (10) polimerlerinin elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilerek akril amit gruplarının etkisi araştırılmıştır. (10) polimerinin üzerindeki akrilamid yoğunluğunun (9) polimerine göre çok daha yüksek olmasından dolayı (10) polimerinin daha yüksek lityum sülfid

bağlaması ve bu nedenle daha yüksek sülfür içeriği ile (9) polimerine benzer elektrokimyasal sonuçlar elde edilmiştir. İkinci grupta yer alan elektroaktif (7) ve (8) polimerlerinin elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilerek akril amit gruplarının ve etilen glikolün etkisi araştırılmıştır. (10) polimerinin üzerindeki akrilamit yoğunluğunun (9) polimerine göre çok daha yüksek olmasından dolayı (10) polimerinin daha yüksek lityum sülfat bağlaması ve bu nedenle daha yüksek sülfür içeriği ile (9) polimerine benzer elektrokimyasal sonuçlar elde edilmiştir. %50 oranda dietilen glikol metil eter içeren (7) polimeri ile hazırlanan katot malzemenin %50 sülfür içeriği ve artan lityum iyon difüzyonu sayesinde etilen glikol içermeyen ilk gruptaki türevi (9) polimerine göre daha yüksek kapasite sergilemiştir. Ancak %50 etilen glikol içeren (8) polimeri ile hazırlanan katot malzemenin ise dallanmış yapısı sebebiyle artan hücre içerisindeki çözünürlüğü kapasiteye pozitif oranda yansımına rağmen çevrim ömrünü olumsuz etkilemiştir.

4. MALZEME ve YÖNTEM

4.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 4.1: Tez kapsamında kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazen	S. Aldrich	230286	Sentez için, $\geq 98,0$ %
Etanol amin	S. Aldrich	141-43-5	Sentez için, $\geq 98,0$ %
N-Hidroksietil akrilamit	S. Aldrich	7646-67-5	Sentez için, 97,0 %
Akriloil klorür	S. Aldrich	814-68-6	Sentez için, 97,0 %
1,3-diamino-2-propanol	S. Aldrich	616-29-5	Sentez için, 95 %
Alüminyum(III)klorür	S. Aldrich	7446-70-0	Sentez için, 99 %
Sodyum hidrür	S. Aldrich	223441	Sentez için, 60 %
Tetrahydrofuran (THF)	Merck	1.08114	Sentez için, $> 99,0$ %
n-Hekzan	Merck	104368	Sentez için, $> 99,0$ %
Etanol	Merck	100983	Sentez için, $> 99,0$ %
Kloroform-D ₁	Merck	1.03420	NMR Analizi için, 99.0 %

4.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.2: Tez kapsamında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Kütle Spektroskopisi	Bruker Microflex LT	GTÜ
FT-IR	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
DSC	Mettler Toledo DSC822 ^e	GTÜ
TGA	Mettler Toledo TGA851	GTÜ
NMR	Varian 500 MHz	GTÜ
Galvanostat Potansiyostat	Biologic VMP3	GTÜ
SEM	Philips XL 30 SFEG	GTÜ
XPS	Thermo Scientific K α	Dokuz Eylül Üniversitesi

5. DENEYSEL KISIM

5.1. Genel İşlemler

Tüm polimerlerin sentezleri argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin saflaştırılmasında diyaliz membran (cut off 12000 Da) tekniği kullanılmıştır. Model polimerlerin karakterizasyonunda kullanılan NMR ölçümlerinde çözücü olarak CDCl_3 , dış standart olarak H_3PO_4 ve iç standart olarak TMS kullanılmıştır. Ayrıca polimer sentezinde kullanılan heksaklorosiklotrifosfazenin (trimer) saflaştırma işleminde vakum süblimasyonu tekniği kullanılmıştır. Polifosfazen ile sübstitüsyon reaksiyonları sonucunda elde edilen polimerler içerisinde halojen kalıntısı olup olmadığı halojen testi ile belirlenmiştir. Halojen testi, bir bakır tel üzerine alınan az miktar polimerin bek alevinde yakılması ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin uygun olanları için sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değerleri termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile elde edilen polimer kalıntılarının Van Krevelen and Hoftyzer eşitliğinden (5.1) yararlanılarak elde edilmiştir.

$$\text{LOI} = 17.5 + 0.4 * \text{polimer kalıntısı} \quad (5.1)$$

Sentezlenen polimerlerden uygun olanları için tutuşmaya başlama zamanı (SIT) ve tutuşma sonrası sönme zamanı (SET) değerleri yakma testleri yoluyla değerlendirilmiştir. Yakma testleri sırasında bir spatül üzerine alınan yaklaşık 5 mg'lık uygun polimer örneklerinin bek alevi üzerinde muamele edilmesi ve bu esnada bir kronometre ile sürenin ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

5.1.1. Yarım Hücrelerin Oluşturulması

Sentezlenen katot malzemeler için piller swagelok™ türü hücreler olarak oluşturulmuştur. Tüm hücreler yüksek saflıkta argon ile doldurulmuş eldivenli kap içerisinde kapatılmıştır. Hücreler ilk olarak hazneye katot malzemenin eklenmesi ve üzerine seperatör yerleştirilemesinden sonra hücre başına 0.15 mL elektrolit damlatılmıştır. Seperatör üzerine 8 mm çapında kesilmiş lityumun referans ve karşıt

elektrot olarak kullanıldığı sistemde sırasıyla paslanmaz çelik akım toplayıcı ve onun da üzerine yay yerleştirilerek hücre kapatma işlemi tamamlanmıştır.



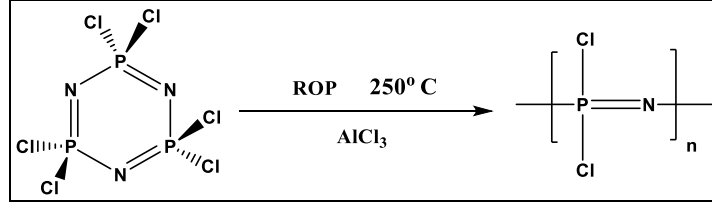
Şekil 5.1: Swagelok™ türü hücrelerin oluşturulma süreci.

5.1.2. Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri

Sentezlenen katot malzemeler ile oluşturulan pillerin performans testleri galvanostatik şarj-deşarj çevrimleri ile gerçekleştirilmiştir. Hücre testleri 1.9-2.8V (vs Li^+/Li) voltaj aralığında C/5 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Seçilen hücreler için C-hız testleri C/10, C/5, C/2, C, 2C ve 5C akım yoğunluklarından uygun olanlarında ölçülmüştür. Hücrelerin test öncesi ve sonrasındaki iç dirençlerindeki değişimler seçilen katotlar için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Döngüsel voltametre (CV) testleri 0.1 mV/s tarama hızında yapılmıştır. Hazırlanan tüm katotlar için swagelok türü hücreler oluşturularak testleri Biologic VMP-3 galvanostat/potantiostat cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

5.2. Sentez Çalışmaları

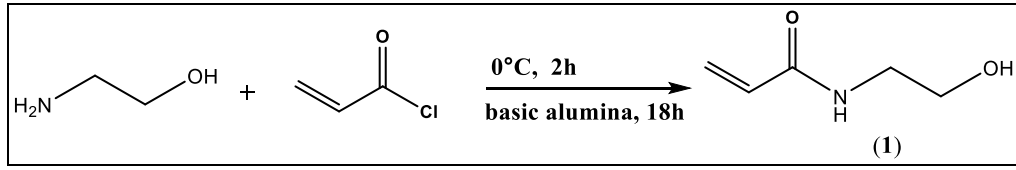
5.2.1. Poli(dikloro)fosfazen Polimerinin Sentezi



Şekil 5.2: Poli(dikloro)fosfazen polimerinin sentez şeması.

Halka açılma polimerizasyonu sonucu polidiklorofosfazen polimerinin sentezi literatür verilerine[94, 95] göre gerçekleştirildi (Şekil 5.2). Öncelikle heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) vakum süblimasyon düzeneği yardımıyla süblimleştirilerek saflaştırıldı. Saf trimer (4g, 11.50 mmol) ve lewis asiti (AlCl_3) (0.075g, 0.562 mmol) ucu bek alevi ile kapatılmış pyreks tüpü içerisine konuldu. Tüpün açık ucuna bağlanan iki yollu musluk ile pompa yardımıyla tüp içerisindeki hava boşaltıldı ($\sim 1\text{mm Hg}$). Vakum hattı kapatılarak tüp içerisindeki trimer önceden ısıtılan yağ banyosunda eritildikten sonra soğutulurak kristallendirildi. Tüp içerisinde kalmış olabilecek havayı tamamen boşaltmak için vakum-eritme işlemleri 3 kez tekrarlandı ve tüpün açık ucu vakum uygulanarak bek aleviyle kapatıldı. Kapalı pyreks tüpündeki trimer önceden 250°C 'ye ısıtılmış termal yağ banyosuna alınarak mekanik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırıldı ve yeterli viskoziteye ulaşması sonucu polimerleştirme işlemi tamamlandı (150 dk). Tüp kırılarak argon gazı ile dolu 100 mL kuru THF içerisinde 2 saat karıştırıldı. Polimer çözeltisi süzgeç kağıdından süzülerek üzerine 400 mL hekzan çözücüsü eklendi. Böylece ham polimer çöktürülerek içerisindeki trimer ve oligomerik türlerden ayrılması sağlandı. Çöken polidiklorofosfazen 100 mL THF içerisinde çözüldü ve çözeltiden alınan 5 mL örneğin çözücüsü uzaklaştırılarak polimer konsantrasyonu hesaplanmasında kullanıldı (1.72g /100 mL, %43). Elde edilen polimerin yapısı ^{31}P NMR yöntemiyle aydınlatıldı.

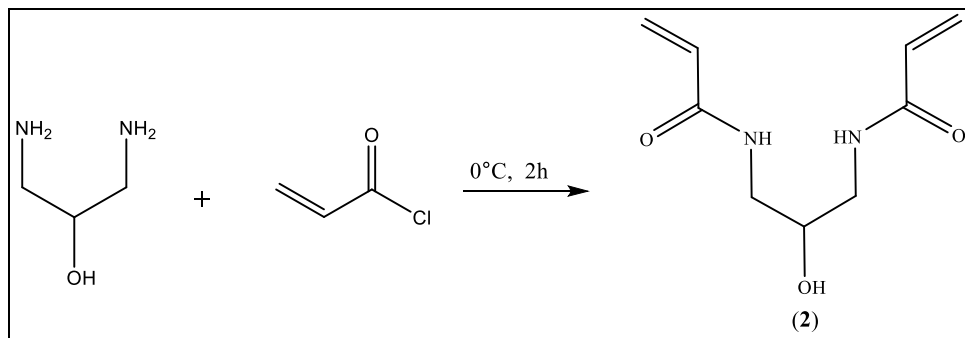
5.2.2. 2-Akrilaminoetanol (1) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5.3: 2-Akrilamidoetanol (1) bileşiğinin sentez şeması.

2-akrilamidoetanol (1) bileşiği literatür verilerine göre sentezlendi[96]. 20 mL kloroform içerisinde çözölen 2-aminoetanol (1 mL, 16.6 mmol), 50 mL ‘lik yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde alınarak 0°C ‘ye soğutuldu. 10 mL içerisinde çözönmüş akriloyl klorür (0.675 mL, 8.3 mmol) balon içerisinde damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 0°C ‘de 2 saat karıştırıldıktan sonra çökelti filtre kağıdından süzölerek çözöcüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün bazık alümina ile kloroform içerisinde 18 saat karıştırıldıktan sonra süzöldü ve çözöcüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. 2-akrilamidoetanol (1) bileşiği renksiz yağmsı olarak (0.83g, %87) izole edildi. Bileşik ticari olarak temin edilebildiği için yapı aydınlatmada FT-IR ve ^1H NMR teknikleri kullanıldı.

5.2.3. 1,3-diakrilamido-2-propanol (2) Bileşiğinin Sentezi

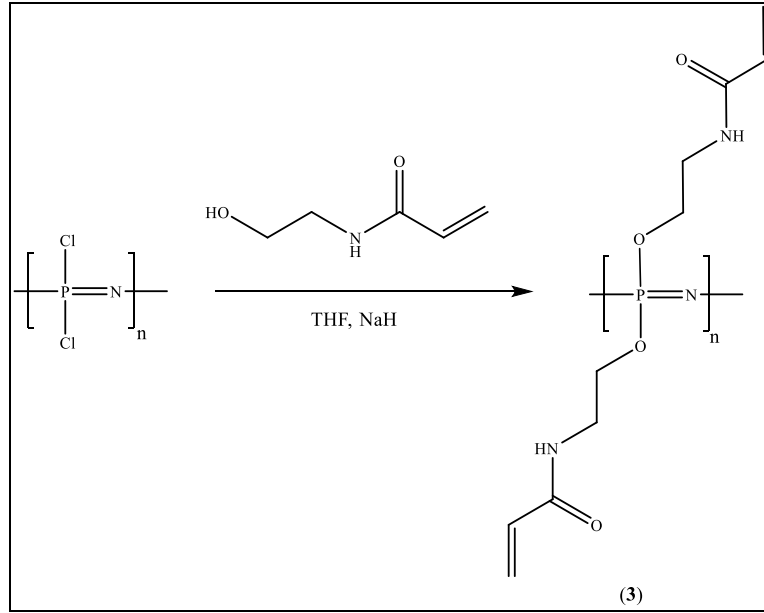


Şekil 5.4: 1,3-diakrilamido-2-propanol (2) bileşiğinin sentez şeması.

20 mL kloroform içerisinde çözölen 1,3-diamino-2-propanol (100 mg, 1.109 mmol), 50 mL ‘lik yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde alınarak 0°C ‘ye soğutuldu. 10 mL içerisinde çözönmüş akriloyl klorür (0.09 mL, 1.109 mmol) balon içerisinde damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 0°C ‘de 2 saat karıştırıldıktan

sonra çökelti filtre kağıdından süzülerek çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. 1,3-diakrilamido-2-propanol bileşiği beyaz toz olarak (69 mg, %32) izole edildi. Bileşiğin yapısı MALDI, FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR teknikleri ile aydınlatıldı.

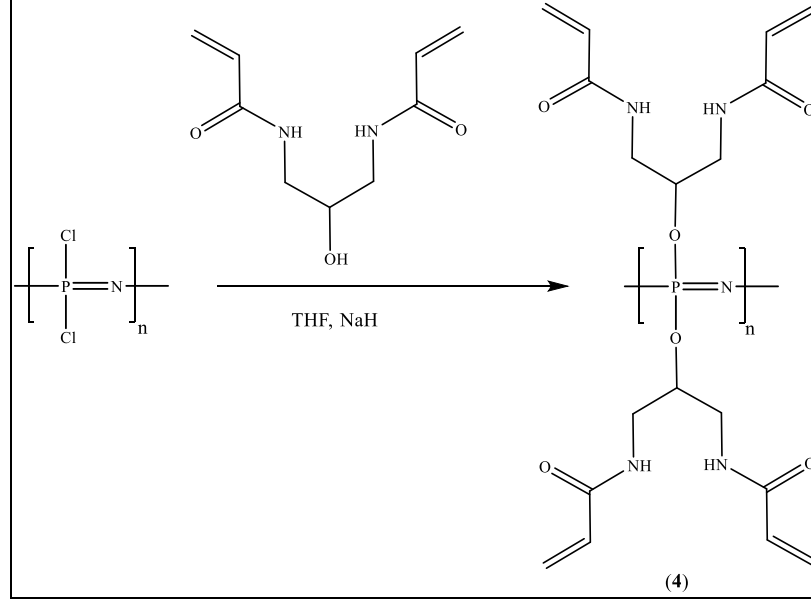
5.2.4. Polibis(2-akrilamidoetoksi) fosfazen (3) Polimerinin Sentezi



Şekil 5.5: Polibis(2-akrilamidoetoksi) fosfazen (3) polimerinin sentez şeması.

250 mL 'lık yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde 2-akrilamidoetanol (0.855g, 9.48 mmol) 40 mL THF 'te çözüldü ve üzerine NaH (0.379g, 9.48 mmol, 60%) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen 2-akrilamidoetanolat üzerine 40 mL kuru THF içerisinde çözülen polidiklorofosfazen (monomer-0.5g, 4.31 mmol) argon atmosferi altında ilave edilerek bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Bir gece sonunda reaksiyon karışımı geri soğutucu altında $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 7 gün süresince karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi ve üzerine 50 mL saf su ilave edilerek çöktürüldü. Ham polimer sırasıyla etanol (50 mL) ve n-hekzan (50 mL) ile yıkandı. Saflaştırılan polimer vakum etüvünde bir gün süresince kurutuldu ve polibis(2-akrilamidoetoksi) fosfazen (3) polimeri elde edildi (0.78g, 66%). Çözünürlük problemlerinden dolayı 3 polimerinin yapısı FT-IR, DSC, TGA ve SEM teknikleri ile aydınlatıldı.

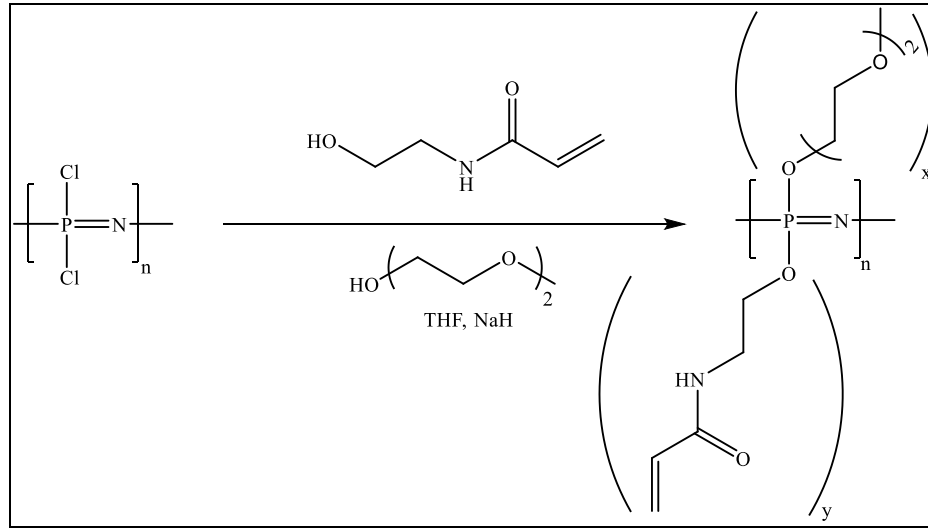
5.2.5. Polibis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi) fosfazen (4) Polimerinin Sentezi



Şekil 5.6: Polibis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi) fosfazen (4) polimerinin sentez şeması.

250 mL 'lık yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde 1,3-diakrilamido-2-propanol (0.251g, 1.27 mmol) 40 mL THF 'te çözüldü ve üzerine NaH (0.051g, 1.27 mmol, 60%) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen 1,3-diakrilamido-2-propanolat üzerine 40 mL kuru THF içerisinde çözülen polidiklorofosfazen (monomer-0.07g, 0.6 mmol) argon atmosferi altında ilave edilerek bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Bir gece sonunda reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 80 °C 'de 7 gün süresince karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmı vakum uygulanarak konsantre edildi ve üzerine 50 mL saf su ilave edilerek çöktürüldü. Ham polimer sırasıyla etanol (50 mL) ve n-hekzan (50 mL) ile yıkandı. Saflaştırılan polimer vakum etüvünde bir gün süresince kurutuldu ve polibis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi) fosfazen (4) polimeri elde edildi (0.168g, 63%). Çözünürlük problemlerinden dolayı 4 polimerinin yapısı FT-IR, DSC, TGA ve SEM teknikleri ile aydınlatıldı.

5.2.6.Poli((2-akrilamidoetoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5) Polimerlerinin Sentezi



Şekil 5.7: Poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5) polimerlerinin sentez şeması.

x=0.50 ; y=0.50 için Polimer (5-1) 'in Sentezi

250 mL 'lık yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde 2-akrilamidoetanol (0.273g, 2.37 mmol) ve dietilen glikol monometil eter (0.280 mL, 2.37mmol) 40 mL THF 'te çözüldü ve üzerine NaH (0.190g, 4.74 mmol, 60%) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 40 mL kuru THF içerisinde çözülen polidiklorofosfazen (monomer-0.25g, 2.15 mmol) argon atmosferi altında ilave edilerek bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Bir gece sonunda reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 80 °C 'de 7 gün süresince karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmı vakum uygulanarak konsantre edildi. Ham polimer diyaliz membran (cut off 3500) içerisine alınarak sırasıyla saf su ve etanol ile 2 gün diyaliz edildi. Saflaştırılan polimer yuvarlak dipli balon içerisine alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmı vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve vakum etüvünde bir gün süresince kurutuldu. Poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5-1) polimeri elde edildi (0.55g, 79%).

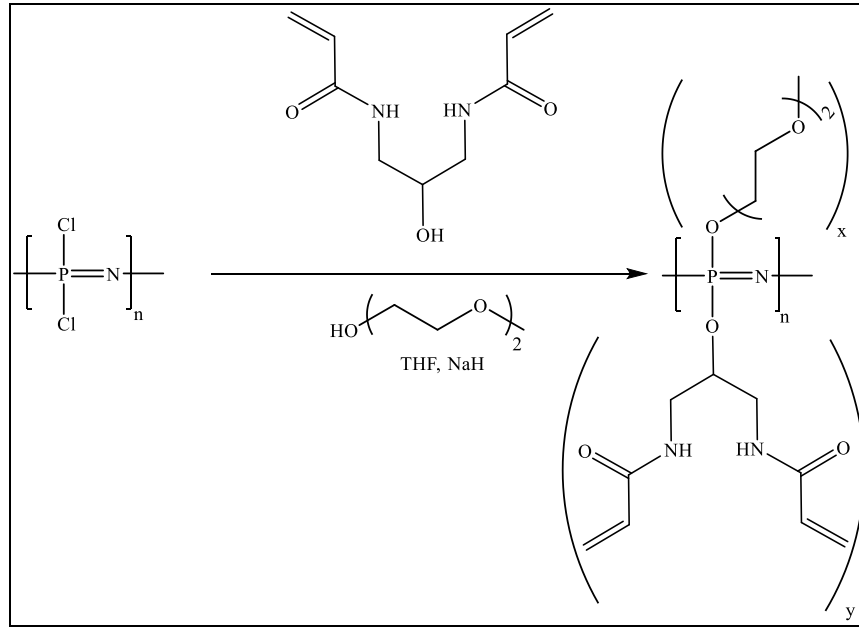
x=0.25 ; y=0.75 için Polimer (5-2) 'nin Sentezi

250 mL 'lık yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde 2-akrilamidoetanol (0.409g, 3.555 mmol) ve dietilen glikol monometil eter (0.140 mL, 1.185 mmol) 40 mL THF 'te çözüldü ve üzerine NaH (0.190g, 4.74 mmol, 60%) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 40 mL kuru THF içerisinde çözülen polidiklorofosfazen (monomer-0.25g, 2.15 mmol) argon atmosferi altında ilave edilerek bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Bir gece sonunda reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 80 °C 'de 7 gün süresince karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Ham polimer diyaliz membran (cut off 3500) içerisine alınarak sırasıyla saf su ve etanol ile 2 gün diyaliz edildi. Saflaştırılan polimer yuvarlak dipli balon içerisine alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve vakum etüvünde bir gün süresince kurutuldu. Poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5-2) polimeri elde edildi (0.55g, 73.7%).

x=0.90 ; y=0.10 için Polimer (5-3) 'nin Sentezi

250 mL 'lık yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde 2-akrilamidoetanol (0.055g, 0.474 mmol) ve dietilen glikol monometil eter (0.504 mL, 4.27 mmol) 40 mL THF 'te çözüldü ve üzerine NaH (0.190g, 4.74 mmol, 60%) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 40 mL kuru THF içerisinde çözülen polidiklorofosfazen (monomer-0.25g, 2.15 mmol) argon atmosferi altında ilave edilerek bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Bir gece sonunda reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 80 °C 'de 7 gün süresince karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Ham polimer diyaliz membran (cut off 3500) içerisine alınarak sırasıyla saf su ve etanol ile 2 gün diyaliz edildi. Saflaştırılan polimer yuvarlak dipli balon içerisine alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve vakum etüvünde bir gün süresince kurutuldu. Poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5-3) polimeri elde edildi (0.55g, 79%).

5.2.7.Poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6) Polimerlerinin Sentezi



Şekil 5.8: Poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6) polimerlerinin sentez şeması.

x=0.50 ; y=0.50 için Polimer (6-1) 'in Sentezi

250 mL 'lık yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde 1,3-diakrilamido-2-propanol (0.187 g, 0.945 mmol) ve dietilen glikol monometil eter (0.152 mL, 0.945 mmol) 40 mL THF 'te çözüldü ve üzerine NaH (75.6 mg, 1.89 mmol, 60%) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 40 mL kuru THF içerisinde çözülen polidiklorofosfazen (monomer-0.1g, 0.86 mmol) argon atmosferi altında ilave edilerek bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Bir gece sonunda reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 80 °C 'de 7 gün süresince karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Ham polimer diyaliz membran (cut off 3500) içerisine alınarak sırasıyla saf su ve etanol ile 2 gün diyaliz edildi. Saflaştırılan polimer yuvarlak dipli balon içerisine alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve vakum etüvünde bir gün süresince kurutuldu. Poli((1,3-diakrilamido-2-propanol)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6-1) polimeri elde edildi (0.22g, 63%).

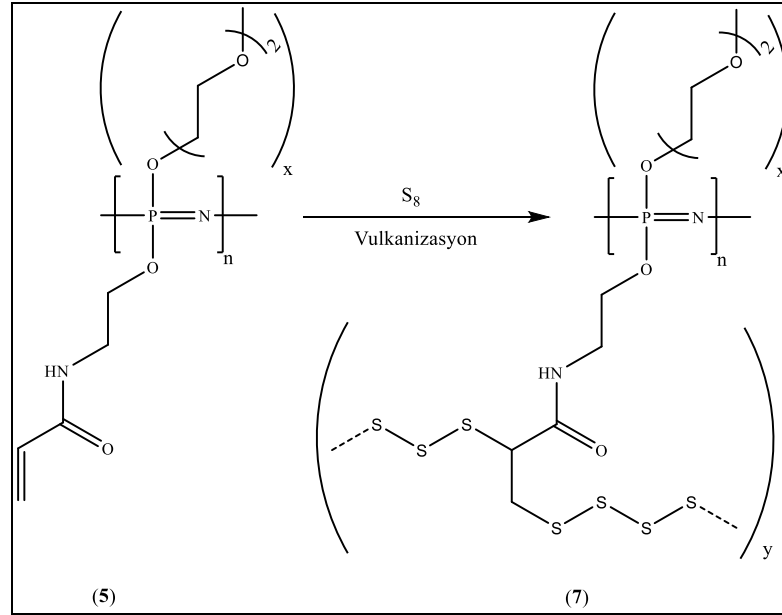
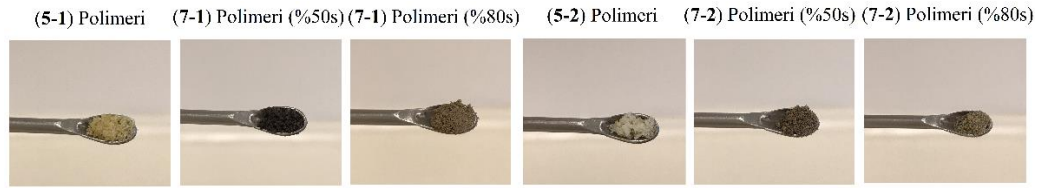
x=0.25 ; y=0.75 için Polimer (6-2) 'nin Sentezi

250 mL 'lık yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde 1,3-diakrilamido-2-propanol (0.281 g, 1.417 mmol) ve dietilen glikol monometil eter (0.076 mL, 0.473 mmol) 40 mL THF 'te çözüldü ve üzerine NaH (75.6 mg, 1.89 mmol, 60%) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 40 mL kuru THF içerisinde çözülen polidiklorofosfazen (monomer-0.1g, 0.86 mmol) argon atmosferi altında ilave edilerek bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Bir gece sonunda reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 80 °C 'de 7 gün süresince karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Ham polimer diyaliz membran (cut off 3500) içerisine alınarak sırasıyla saf su ve etanol ile 2 gün diyaliz edildi. Saflaştırılan polimer yuvarlak dipli balon içerisine alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve vakum etüvünde bir gün süresince kurutuldu. Poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6-2) polimeri elde edildi (0.20g, 58%).

x=0.90 ; y=0.10 için Polimer (6-3) 'nin Sentezi

250 mL 'lık yuvarlak dipli tek boyunlu balon içerisinde 1,3-diakrilamido-2-propanol (0.094 g, 0.474 mmol) ve dietilen glikol monometil eter (0.504 mL, 4.27 mmol) 40 mL THF 'te çözüldü ve üzerine NaH (0.190g, 4.74 mmol, 60%) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 40 mL kuru THF içerisinde çözülen polidiklorofosfazen (monomer-0.25g, 2.15 mmol) argon atmosferi altında ilave edilerek bir gece oda koşullarında karıştırıldı. Bir gece sonunda reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 80 °C 'de 7 gün süresince karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Ham polimer diyaliz membran (cut off 3500) içerisine alınarak sırasıyla saf su ve etanol ile 2 gün diyaliz edildi. Saflaştırılan polimer yuvarlak dipli balon içerisine alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcı ile kısmi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı ve vakum etüvünde bir gün süresince kurutuldu. Poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6-3) polimeri elde edildi (0.22g, 63%).

5.2.8.Poli(S-rastgele-(2-akrilamidoetoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (7) Polimerlerinin Sentezi



Şekil 5.9: Poli(S-rastgele-(2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (7) polimerlerinin sentez şeması.

(5) Polimeri ile sülfür 15 mL 'lık cam vial içerisine alınarak argon ile dolduruldu. Cam vial manyetik karıştırıcı yardımıyla 165 °C 'de 6 saat süresince ısıtılarak vulkanizasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu süre sonunda cam vial kırılarak sentezlenen polimer agat havanda toz haline getirildi. Ham polimer, içerisindeki reaksiyona girmeyen sülfür türevlerinden temizlemek amacıyla hekzan ile yıkandı.

x=0.50 ; y=0.50 için (5-1) polimer ile %50 wt sülfür oranlı polimerin sentezi

(5-1) Polimeri (100 mg) ile sülfür (100 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (7-1) polimer(%50s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

x=0.50 ; y=0.50 için (5-1) polimer ile %80 wt sülfür oranlı polimerin sentezi

(5-1) Polimeri (100 mg) ile sülfür (400 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (7-1) polimer(%80s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

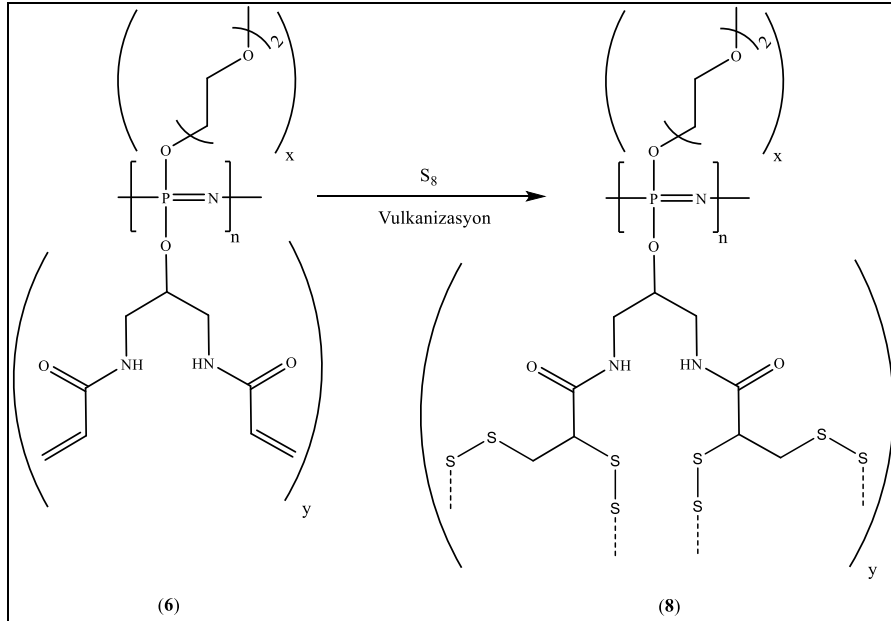
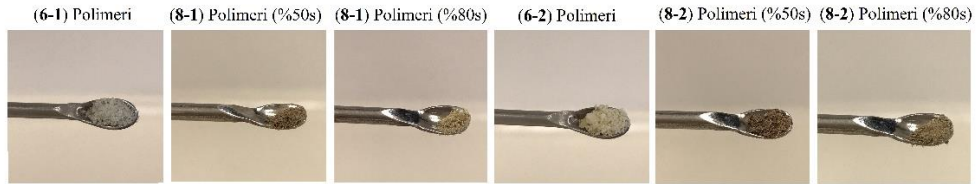
x=0.25 ; y=0.75 için (5-2) polimer ile %50 wt sülfür oranlı polimerin sentezi

(5-2) Polimeri (100 mg) ile sülfür (100 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (7-2) polimer(%50s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

x=0.25 ; y=0.75 için (5-2) polimer ile %80 wt sülfür oranlı polimerin sentezi

(5-2) Polimeri (100 mg) ile sülfür (400 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (7-2) polimer(%80s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

5.2.9.Poli(S-rastgele-(1,3-diakrilamido-2-propoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (8) Polimerlerinin Sentezi



Şekil 5.10: Poli(S-rastgele-(1,3-diakrilamido-2-propoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (8) polimerlerinin sentez şeması.

(8) Polimeri ile sülfür 15 mL 'lik cam vial içersine alınarak argon ile dolduruldu. Cam vial manyetik karıştırıcı yardımıyla 165 °C 'de 6 saat süresince ısıtılarak vulkanizasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu süre sonunda cam vial kırılarak sentezlenen graft polimer agat havanda toz haline getirildi. Ham polimer, içersindeki reaksiyona girmeyen sülfür türevlerinden temizlenmek amacıyla hekzan ile yıkandı.

$x=0.50$; $y=0.50$ için (6-1) polimer ile %50 wt sülfür oranlı polimerlerin sentezi

(6-1) Polimeri (100 mg) ile sülfür (100 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (8-1) polimer(%50s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

$x=0.50$; $y=0.50$ için (6-1) polimer ile %80 wt sülfür oranlı polimerlerin sentezi

(6-1) Polimeri (100 mg) ile sülfür (400 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (8-1) polimer(%80s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

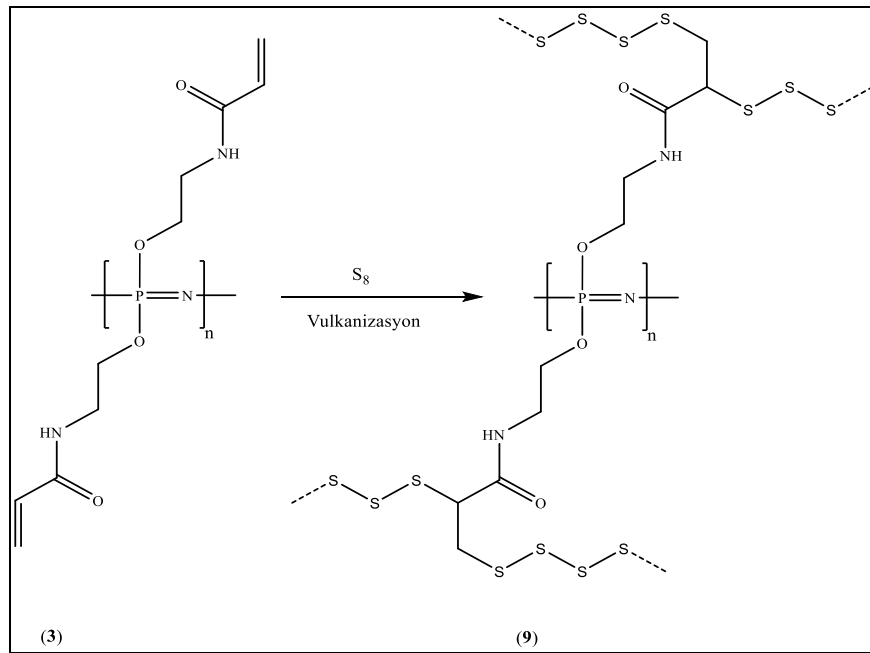
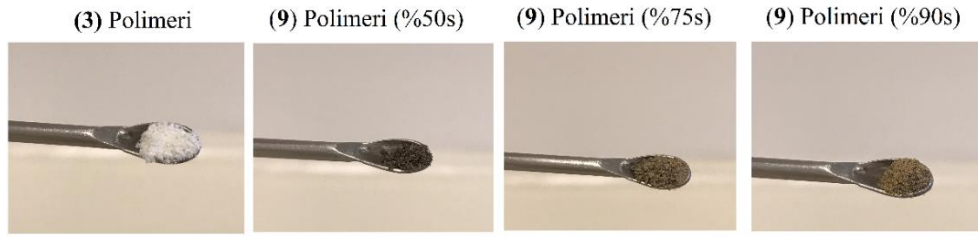
$x=0.25$; $y=0.75$ için (6-2) polimer ile %50 wt sülfür oranlı polimerlerin sentezi

(6-2) Polimeri (100 mg) ile sülfür (100 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (8-2) polimer(%50s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

$x=0.25$; $y=0.75$ için (6-2) polimer ile %80 wt sülfür oranlı polimerlerin sentezi

(6-2) Polimeri (100 mg) ile sülfür (400 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (8-2) polimer(%80s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

5.2.10. Poli(S-rastgele-bis(2-akrilamidoetoksi)) fosfazen (9) Polimerlerinin Sentezi



Şekil 5.11: Poli(S-rastgele-bis(2-akrilamidoetoksi)) fosfazen (9) polimerlerinin sentez şeması.

(9) polimeri ile sülfür 15 mL 'lık cam vial içerisine alınarak argon ile dolduruldu. Cam vial manyetik karıştırıcı yardımıyla 165 °C 'de 6 saat süresince ısıtılarak vulkanizasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu süre sonunda cam vial kırılarak sentezlenen graft polimer agat havanda toz haline getirildi. Ham polimer, içerisindeki reaksiyona girmeyen sülfür türevlerinden temizlenmek amacıyla hekzan ile yıkandı.

(3) Polimeri ile %90 wt sülfür oranlı graft polimerin sentezi

(3) Polimeri (100 mg) ile sülfür (900 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (9) polimer(%90s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

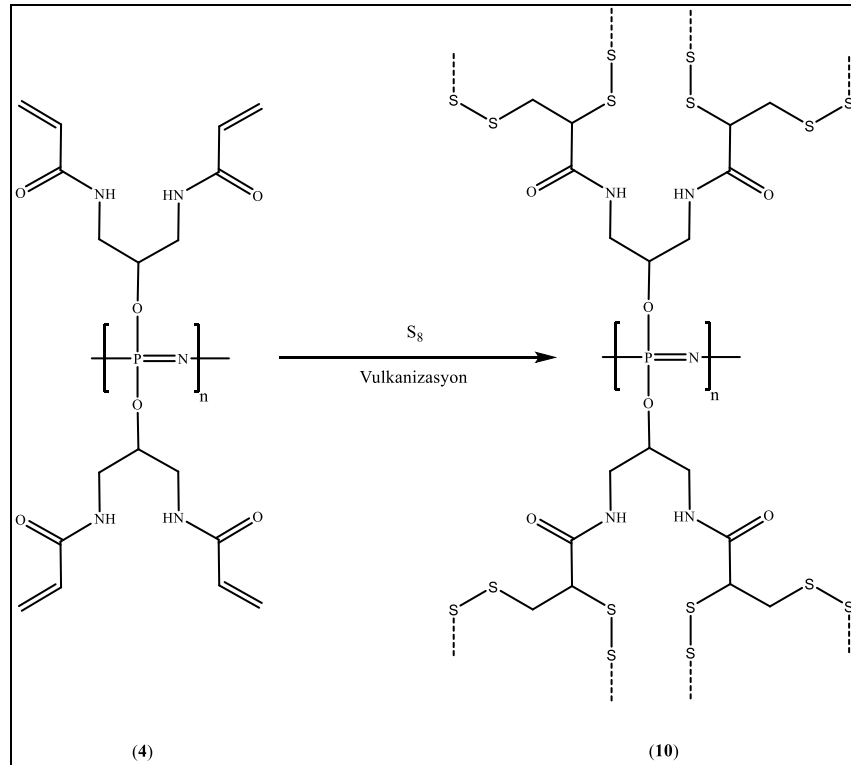
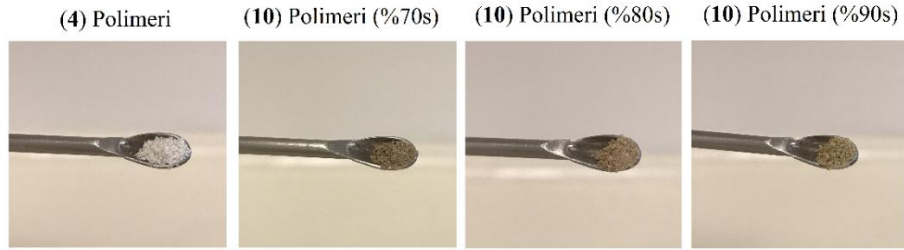
(3) Polimeri ile %75 wt sülfür oranlı graft polimerin sentezi

(3) Polimeri (100 mg) ile sülfür (300 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (9) polimer(%75s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

(3) Polimeri ile %50 wt sülfür oranlı graft polimerin sentezi

(3) Polimeri (100 mg) ile sülfür (100 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (9) polimer(%50s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

5.2.11. Poli(S-rastgele-bis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi)) fosfazen (10) Polimerlerinin Sentezi



Şekil 5.12: Poli(S-rastgele-bis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi)) fosfazen (10) polimerlerinin sentez şeması.

(4) polimeri ile sülfür 15 mL 'lik cam vial içersine alınarak argon ile dolduruldu. Cam vial manyetik karıştırıcı yardımıyla 165 °C 'de 6 saat süresince ısıtılarak vulkanizasyon işlemi gerçekleştirildi. Bu süre sonunda cam vial kırılarak sentezlenen graft polimer ağat havanda toz haline getirildi. Ham polimer, içersindeki reaksiyona girmeyen sülfür türevlerinden temizlenmek amacıyla hekzan ile yıkandı.

(4) Polimeri ile %90 wt sülfür oranlı graft polimerin sentezi

(4) Polimeri (100 mg) ile sülfür (900 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (10) polimer(%90s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

(4) Polimeri ile %80 wt sülfür oranlı graft polimerin sentezi

(4) Polimeri (100 mg) ile sülfür (400 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (10) polimer(%80s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

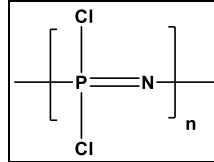
(4) Polimeri ile %70 wt sülfür oranlı graft polimerin sentezi

(4) Polimeri (300 mg) ile sülfür (700 mg) kullanılarak yukarıdaki genel sentez metoduna göre (10) polimer(%70s) polimerin eldesi gerçekleştirilmiştir.

6. BULGULAR

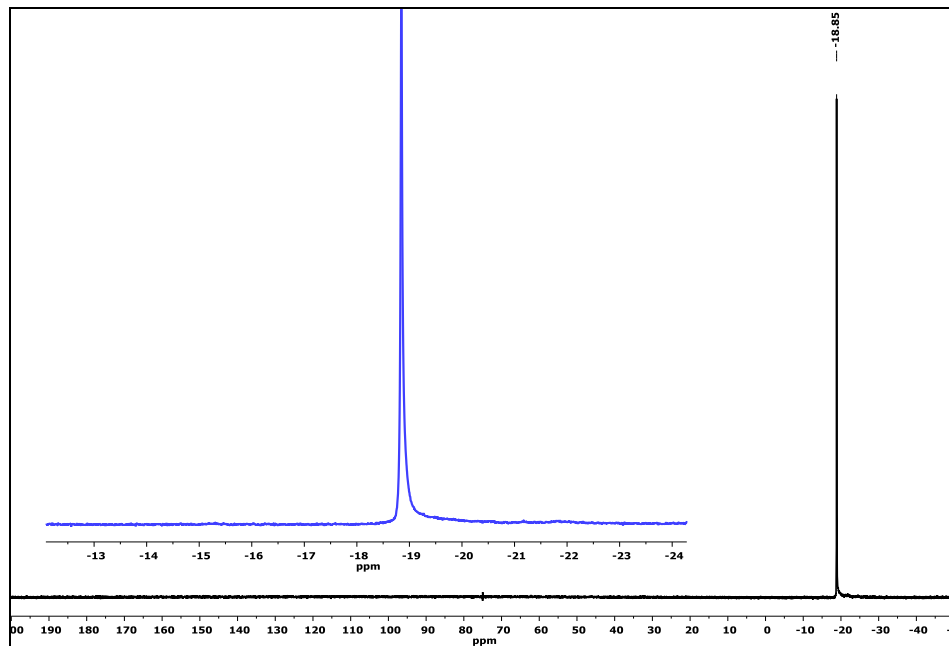
6.1. Yapı Aydınlatma Çalışmaları

6.1.1. Poli(dikloro)fosfazen Polimerinin Yapı Analizi



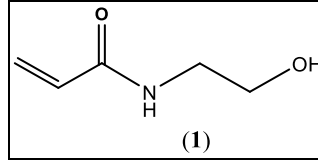
Şekil 6.1: Poli(dikloro)fosfazen polimerinin yapısı.

Poli(dikloro)fosfazen (Şekil 6.1) polimerinin yapısı ^{31}P NMR spektrumundan elde edilen verilerle aydınlatıldı. Şekil 4.10 'da verilen THF+ CDCl_3 içerisindeki ^{31}P NMR spektrumunda, polidiklorofosfazen lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $\delta = -18.85$ ppm de tek pik olarak gözlenmektedir. Spektrum incelendiğinde bu pikin dışında çok üyeli siklik fosfazen türevleri ve oligomerik fosfazen türevlerine ait herhangi bir pik gözlenmemektedir.



Şekil 6.2: Poli(dikloro)fosfazenin THF+ CDCl_3 içerisindeki ^{31}P NMR spektrumu.

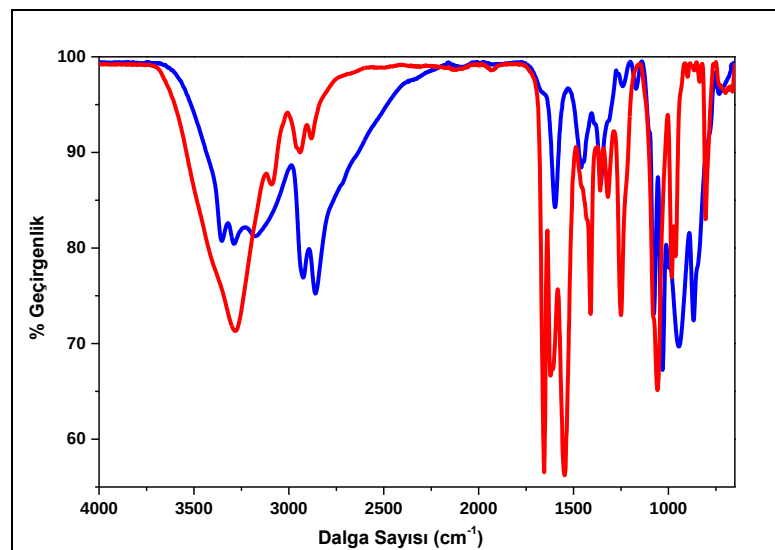
6.1.2. 2-Akrilaminoetanol (1) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.3: Bileşik (1) 'in yapısı.

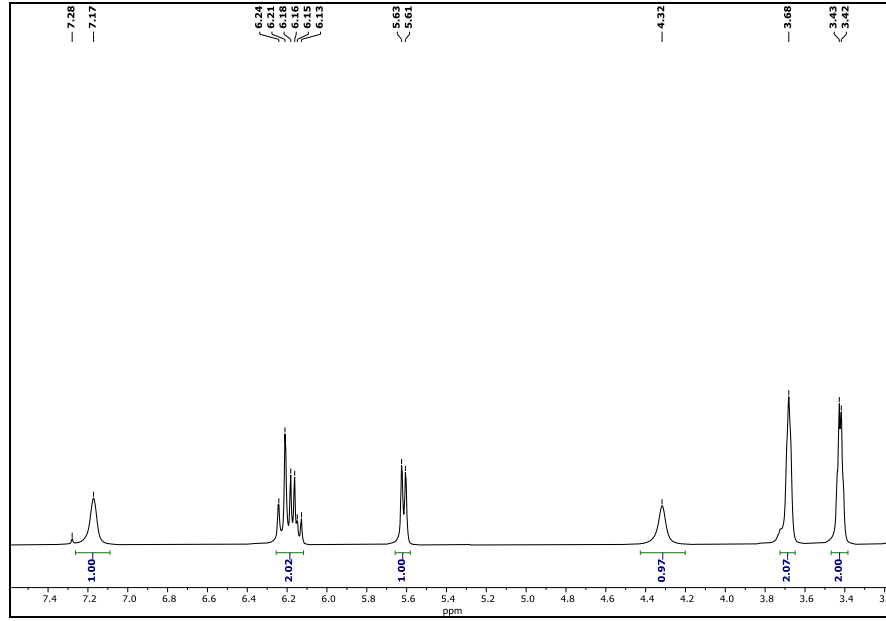
Bileşik (1) 'in (Şekil 6.3) FT-IR ve ¹H NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

Bileşik (1) 'in FT-IR spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3278 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) gerilme titreşimi $\nu = 3084 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2939\text{-}2877 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1653\text{-}1624 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1545 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) düzlem dışı eğilmesi ise $\nu = 973\text{-}946 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca başlangıç bileşiği olan 2-aminoetanol ile karşılaştırıldığında $\nu = 3354\text{-}3281 \text{ cm}^{-1}$ ikili halde görülen primer N-H gerilme titreşimi akrilol klorürün yapıya bağlanması sonucu $\nu = 3278 \text{ cm}^{-1}$ 'e kayarak tek olarak gözlenmekte ve $\nu = 1653\text{-}1624 \text{ cm}^{-1}$ 'de C=O (amit) gerilme titreşimleri meydana geldiği gözlenmektedir. Bu durum, akrilol klorürün sekonder amin ile reaksiyon vererek beklenen ürünün oluştuğunu desteklemektedir (Şekil 6.4).



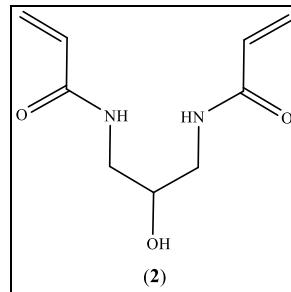
Şekil 6.4: Bileşik (1) (kırmızı çizgi) ve 2-aminoetanol (mavi çizgi) 'ün FT-IR spektrumları.

Bileşik (1) 'in oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 7.17$ ppm 'de gözlenen pik NH - protonuna, $\delta = 6.24\text{-}6.13$ ppm 'de gözlenen çoklu pikler CHCH_2 - metin protonuna, $\delta = 5.63\text{-}5.61$ ppm 'de gözlenen ikili pikler CHCH_2 - metilen protonlarına, $\delta = 4.32$ ppm 'de gözlenen pik OH - protonuna, $\delta = 3.68$ ppm 'de gözlenen ikili pikler HOCH_2CH_2 - metilen protonlarına ve $\delta = 3.42$ ppm 'de gözlenen ikili pikler HOCH_2CH_2 - metilen protonlarına aittir. İntegrasyon oranları sırası ile 1:2:1:1:2:2 protona karşılık gelmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5: Bileşik (1) 'in CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu.

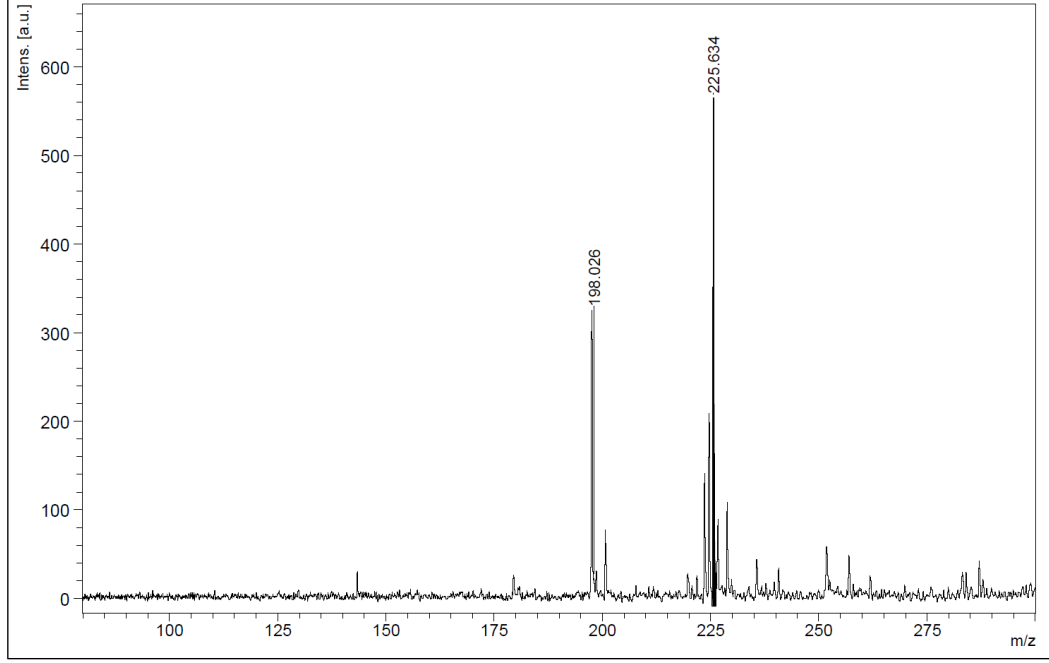
6.1.3. 1,3-diakrilamido-2-propanol (2) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.6: Bileşik (2) 'nin yapısı.

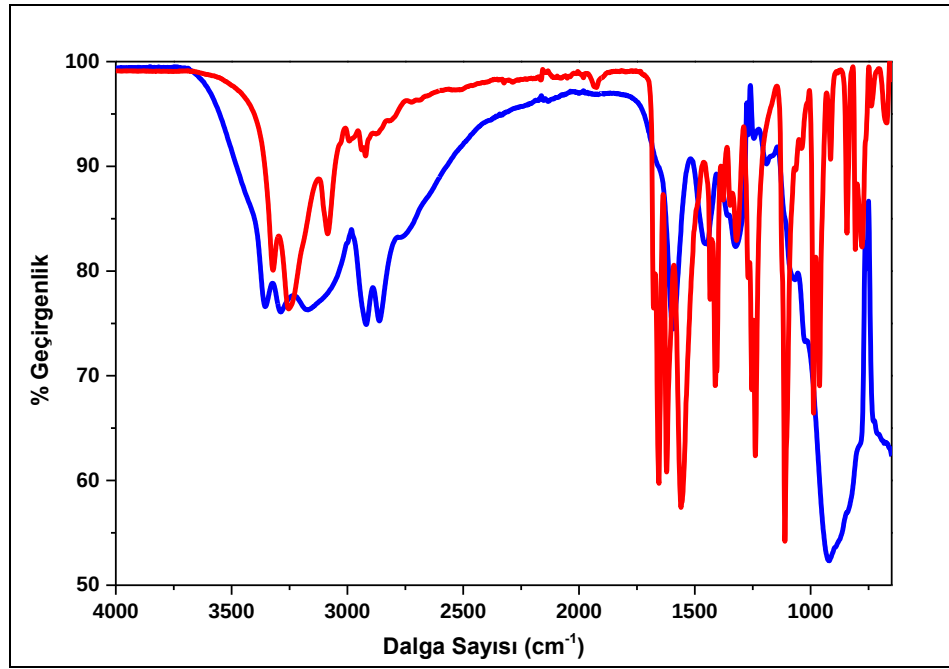
Bileşik (2) 'nin (Şekil 6.6) kütle, FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

Bileşik (2) 'nin MALDI-MS yöntemi ile pozitif iyon modunda alınan kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[(\text{M}^+)]$ 198.026 m/z beklenen (198.22) değer ile uyum içerisinde (Şekil 6.7) 225.634 m/z 'de gözlenen pik ise $[(\text{M}+\text{Na}+4\text{H})]$ olarak hesaplanmıştır.



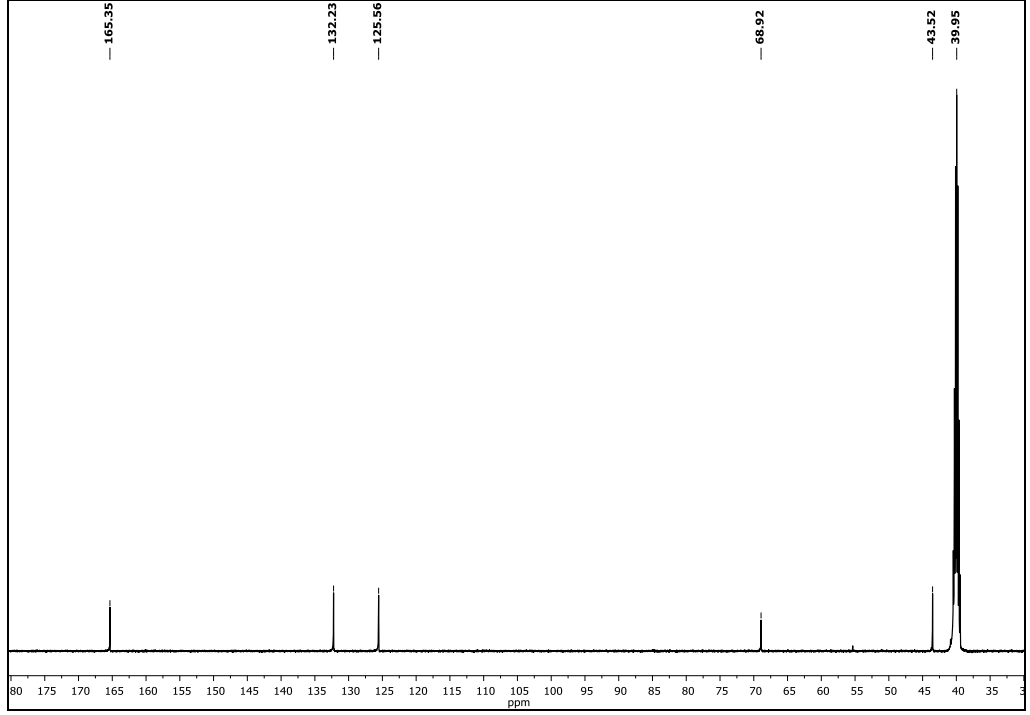
Şekil 6.7: Bileşik (2) 'nin kütle spektrumu.

Bileşik (2) 'nin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda N-H gerilme titreşimleri $\nu=3320\text{-}3244\text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) gerilme titreşimi $\nu=3084\text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu=2988\text{-}2921\text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu=1655\text{-}1614\text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu=1555\text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) düzlem dışı eğilmesi ise $\nu=986\text{-}956\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ayrıca başlangıç bileşiği olan 1,3-diamino-2-propanol ile karşılaştırıldığında akriloil klorürün yapıya bağlanması sonucu $\nu=1655\text{-}1614\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O (amit) gerilme titreşimleri meydana geldiği gözlenmektedir. Bu durum, akriloil klorürün sekonder amin ile reaksiyon vererek beklenen ürünün oluştuğunu desteklemektedir (Şekil 6.8).



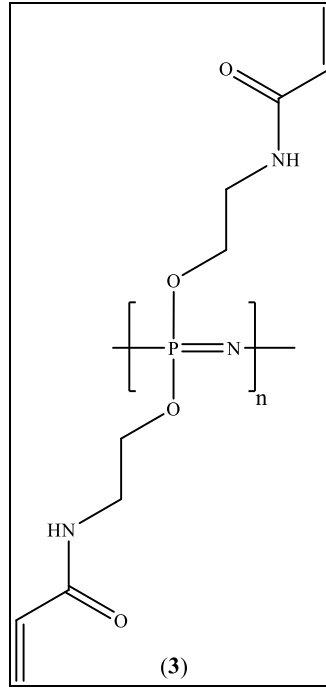
Şekil 6.8: Bileşik (2) 'nin (kırmızı çizgi) ve 1,3-diamino-2-propanol (mavi çizgi) 'ün FT-IR spektrumları.

Bileşik (2) 'nin oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 8.07$ ppm 'de gözlenen pik NH_2 - protonlarına, $\delta = 6.27$ - 6.21 ppm 'de gözlenen çoklu pikler CHCH_2 - metin protonlarına, $\delta = 6.06$ - 6.02 ve 5.56 - 5.53 ppm 'de gözlenen ikili pikler CHCH_2 - metilen protonlarına, $\delta = 5.05$ - 5.04 ppm 'de gözlenen ikili pikler CH_2CHCH_2 - metin protonlarına, $\delta = 3.57$ - 3.56 ppm 'de gözlenen ikili pikler OH -protonuna ve $\delta = 3.19$ - 3.14 ile 3.07 - 3.02 ppm 'de gözlenen çoklu pikler HNCH_2CH - metilen protonlarına aittir. İntegrasyon oranları sırası ile 2:2:2:2:1:1:2:2 protona karşılık gelmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.9).



Şekil 6.10: Bileşik (2) 'nin CDCl_3 içerisinde alınan ^{13}C NMR spektrumu.

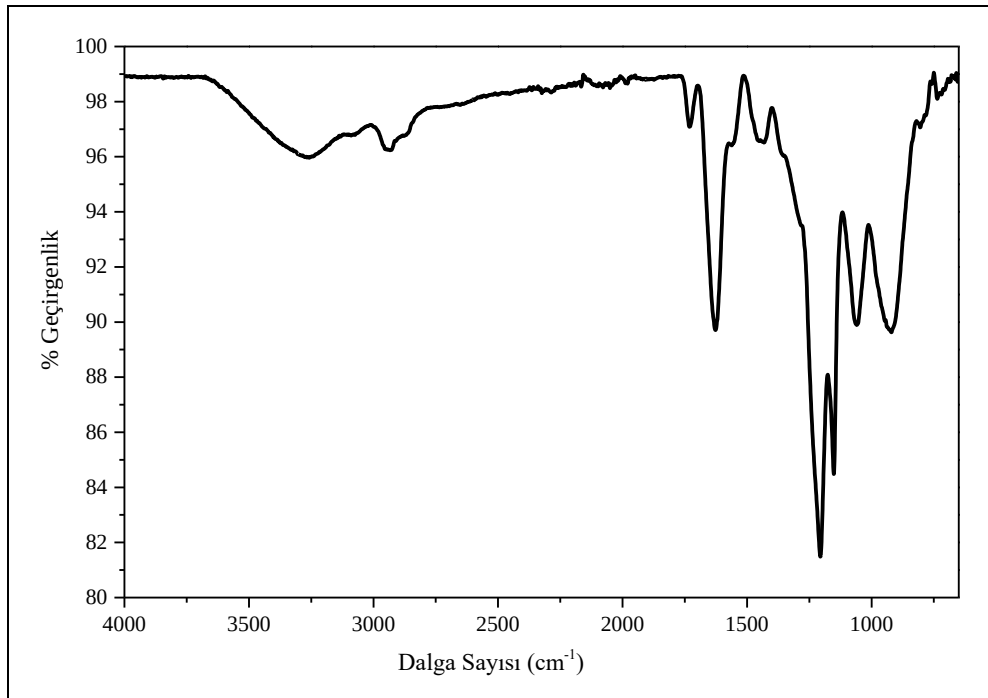
6.1.4. Polibis(2-akrilamidoetoksi) fosfazen (3) Polimerinin Yapı Analizi



Şekil 6.11: (3) Polimerinin yapısı.

(3) Polimerinin (Şekil 6.11) kütle, FT-IR, DSC, TGA ve SEM analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

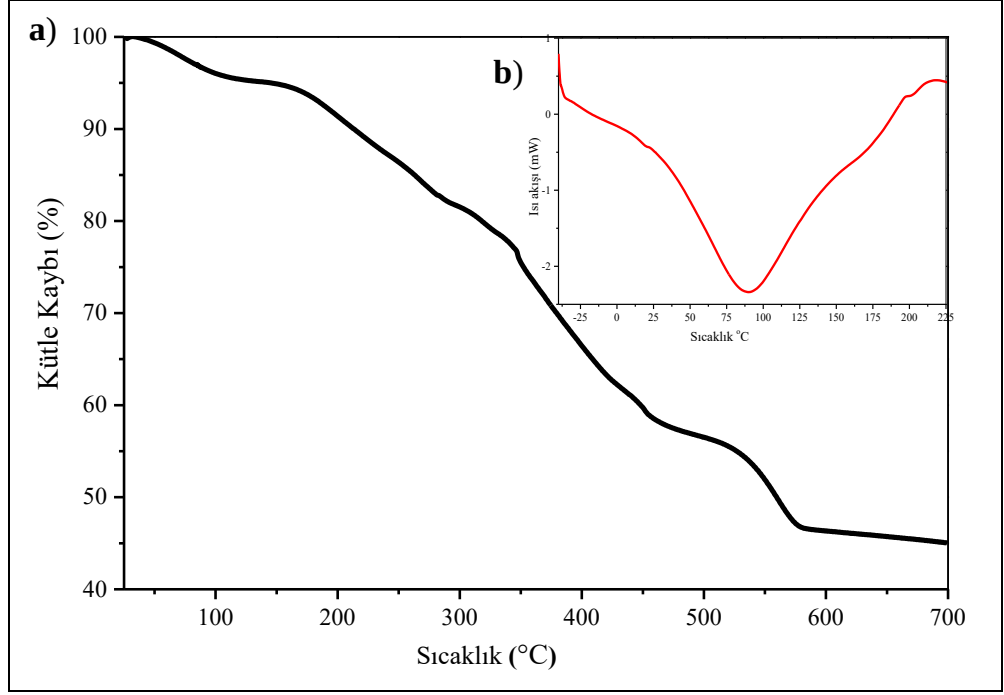
(3) Polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3252 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) gerilme titreşimi $\nu = 3076 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2939\text{-}2867 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1625 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1558 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1202 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu = 918 \text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H (alken) düzlem dışı eğilmesi olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12: (3) Polimerinin FT-IR spektrumu.

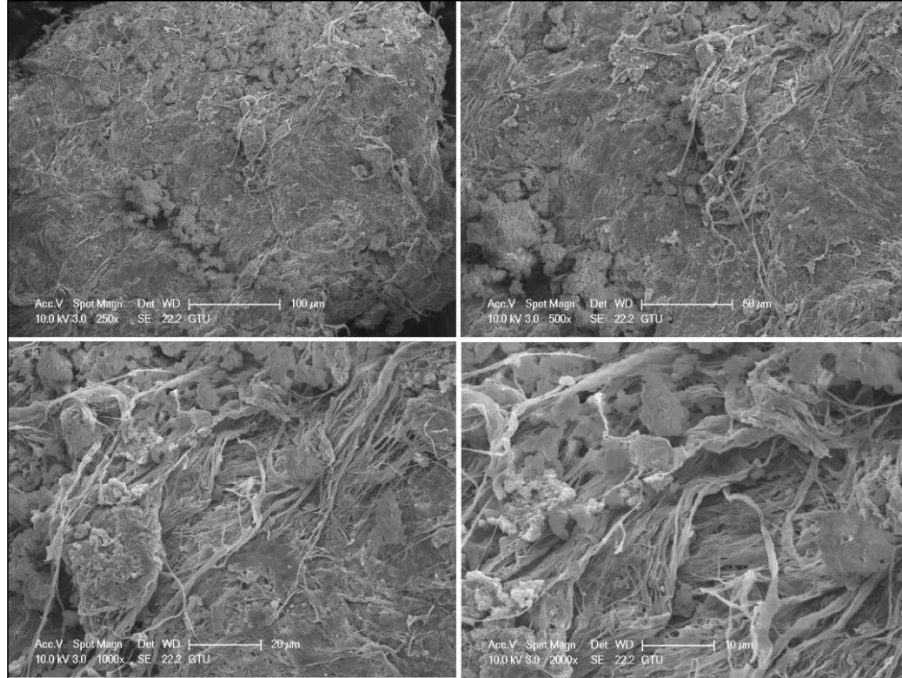
(3) Polimerinin TGA termogramı incelendiğinde, 100 °C ‘deki eğri polimer içerisindeki nemin uzaklaşmasından ileri gelmektedir. (3) Polimeri 170 °C ‘den başlayarak (T_d) iki basamakta bozunduğu ve 700 °C ‘de %45 ‘inin bozunmadan kaldığı görülmektedir.

(3) Polimerinin DSC termogramı incelendiğinde ise 2-akrilamidoetanolün süstitüe olduğu lineer polimer zincirinin 89.9 °C ‘de yayvan bir T_g verdiği görülmektedir (Şekil 6.13).



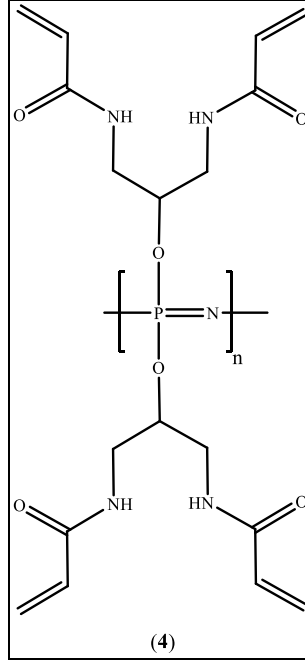
Şekil 6.13: (3) Polimerinin a) TGA ve b) DSC termogramı.

(3) Polimerinin toz formda 100, 50, 20 ve 10 μm 'den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, polimer yapısının lif formda dağılım sergilediği görülmektedir (Şekil 6.14).



Şekil 6.14: (3) Polimerinin SEM görüntüleri.

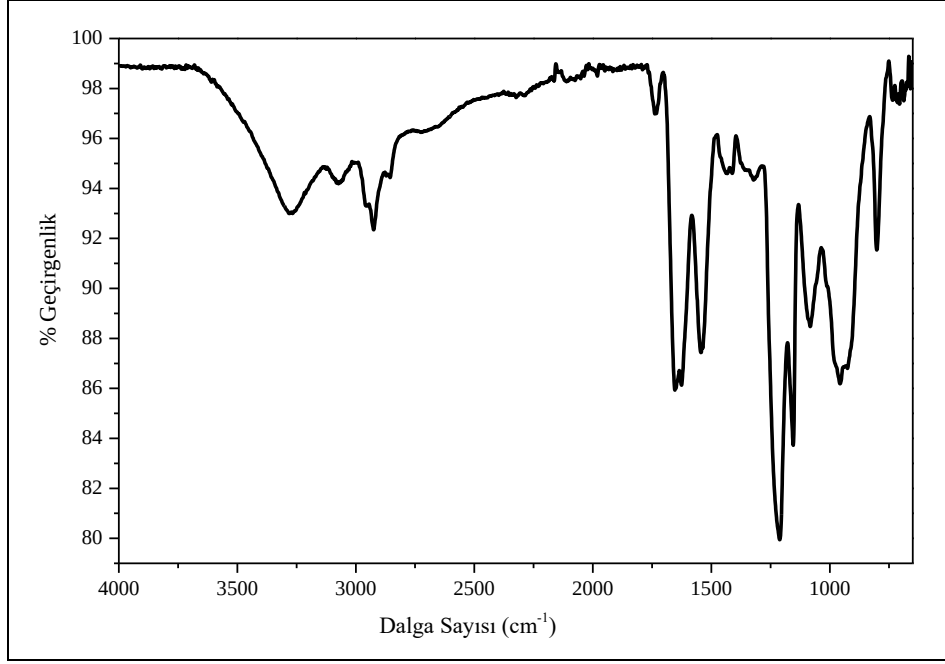
6.1.5. Polibis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi) fosfazen (4) Polimerinin Yapı Analizi



Şekil 6.15: (4) Polimerinin yapısı.

(4) Polimerinin (Şekil 6.15) kütle, FT-IR, DSC, TGA ve SEM analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

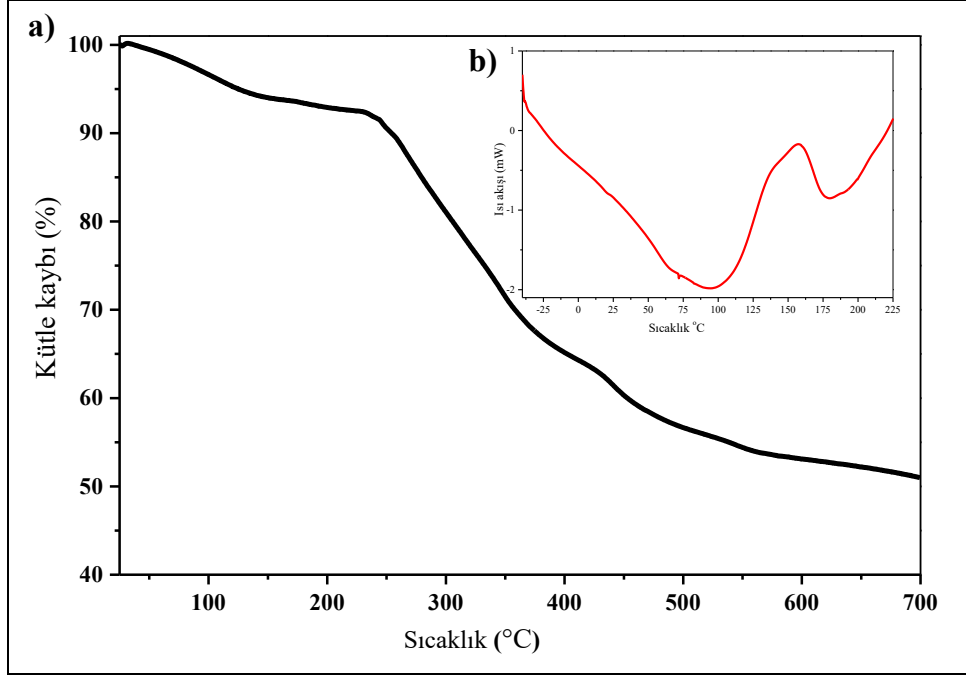
(4) Polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3273 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) gerilme titreşimi $\nu = 3071 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2924\text{-}2852 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1653\text{-}1622 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1541 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1209 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu = 952 \text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H (alken) düzlem dışı eğilmesi olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.16).



Şekil 6.16: (4) Polimerinin FT-IR spektrumu.

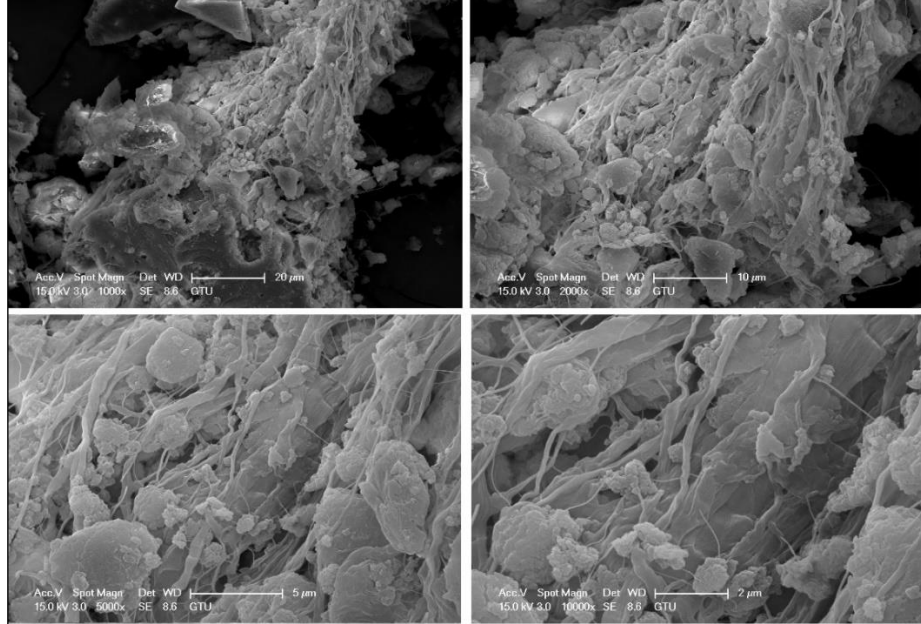
(4) Polimerinin TGA termogramı incelendiğinde, 100 °C ‘deki eğri polimer içerisindeki nemin uzaklaşmasından ileri gelmektedir. (3) Polimeri 240 °C ‘den başlayarak (T_d) tek basamakta bozunduğu ve 700 °C ‘de %51 ‘inin bozunmadan kaldığı görülmektedir.

(4) Polimerinin DSC termogramı incelendiğinde ise 1,3-diakrilamido-2-propanolün süstitüe olduğu lineer polimer zincirinin 93.9 °C ve 179.3 °C ‘de iki yayvan T_g eğrisi verdiği görülmektedir. 93.9 °C ‘de gözlenen T_g eğrisinin lineer polimer zincirine ait olduğu ve 179.3 °C ‘de gözlenen T_g eğrisinin ise lineer polimer zincirine süstitüe olmuş 1,3-diakrilamido-2-propanolün termal polimerizasyonu sonucu oluştuğu düşünülmektedir (Şekil 6.17).



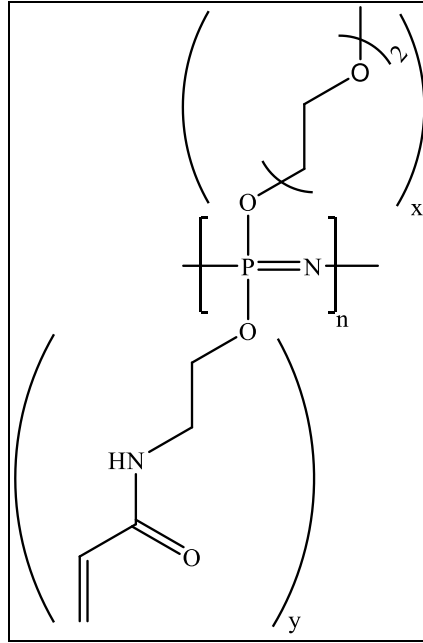
Şekil 6.17: (4) Polimerinin a) TGA ve b) DSC termogramı.

(4) Polimerinin toz formda 20, 10, 5 ve 2 μm 'den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, polimer yapısının lif formda dağılım sergilediği görülmektedir (Şekil 6.18).



Şekil 6.18: (4) Polimerinin SEM görüntüleri.

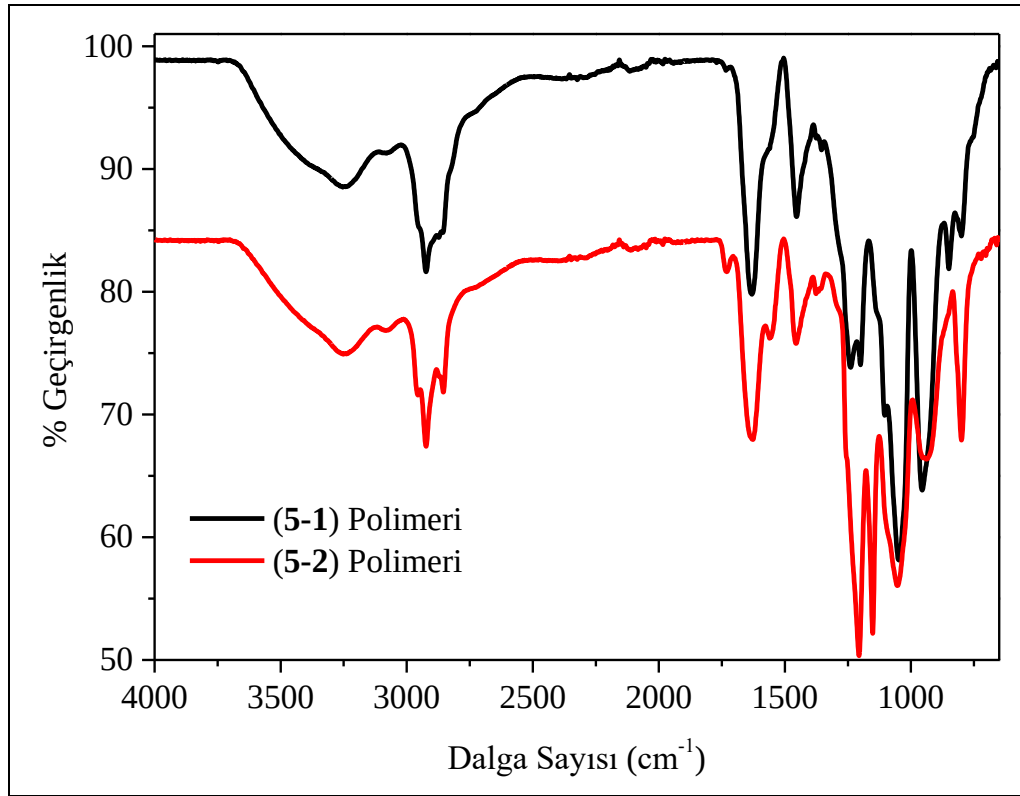
6.1.6. Poli((2-akrilamidoetoksi)-rastgele-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5) Polimerlerinin Yapı Analizi



Şekil 6.19: Poli((2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (5) polimerlerinin yapısı.

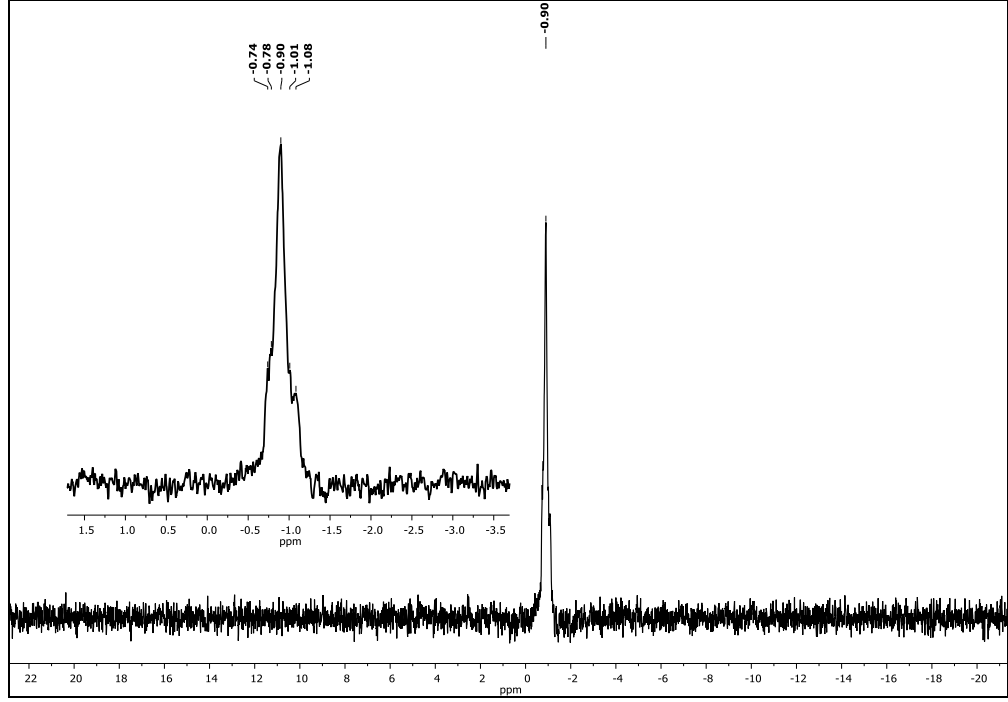
(5-1) ve (5-2) Polimerlerinin (Şekil 6.19) FT-IR, DSC, TGA ve SEM analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

(5-1) ve (5-2) Polimerlerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3246 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) gerilme titreşimi $\nu = 3076 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2955\text{-}2854 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1550 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1204 \text{ cm}^{-1}$, C-O (eter) gerilme titreşimleri $\nu = 1048 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu = 954 \text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H (alken) düzlem dışı eğilmesi olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.20).



Şekil 6.20: (5-1) ve (5-2) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.

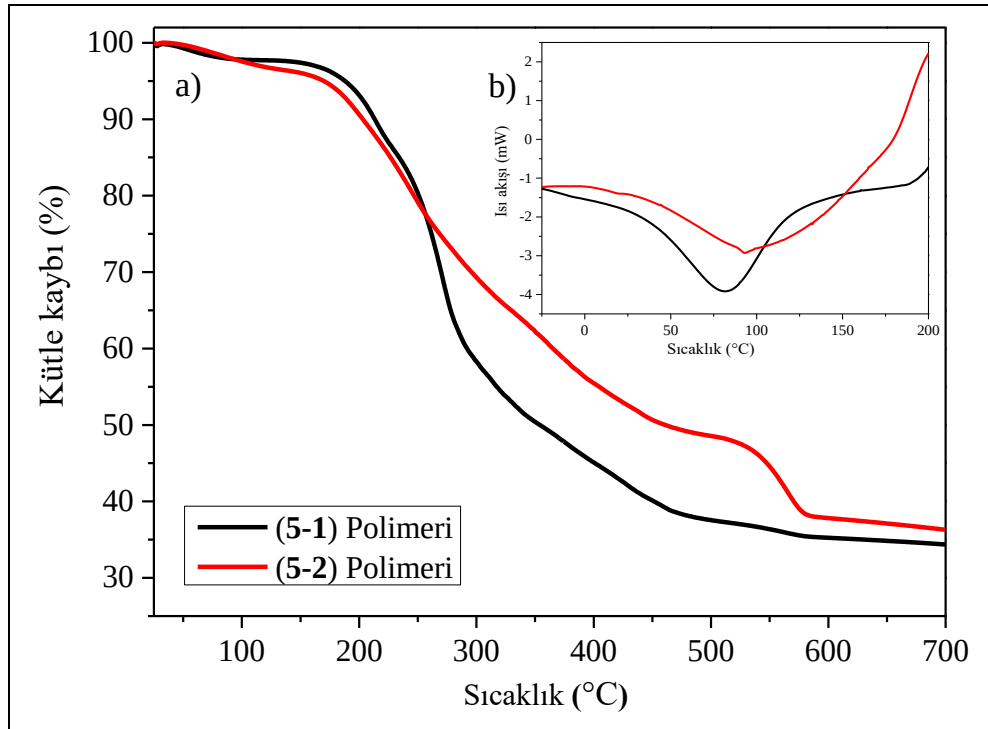
(5-1) Polimerlerinin oda sıcaklığında d_6 -DMSO içerisinde alınan ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = -0.90$ ppm 'de gözlenen yayvan pik linear polifosfazen zincirine 2-akrilamidoetoksi ve metoksietoksietoksi fonksiyonel gruplarının rastgele süstitüe olmasından dolayı çoklu halde gözlenmekte olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.21). (5-1) Polimerinin reaksiyon ortamından alınarak elde edilmiş olan bu ^{31}P NMR spektrumu polimerin membran ile temizlenmesinden sonra alınamamıştır. (5-2) Polimerinin artan akrilik içeriği ile daha zayıf çözünürlüğü sebebiyle ^{31}P NMR spektrumu elde edilememiştir.



Şekil 6.21: (5-1) Polimerinin oda sıcaklığında d₆-DMSO içerisinde alınan ³¹P NMR spektrumu.

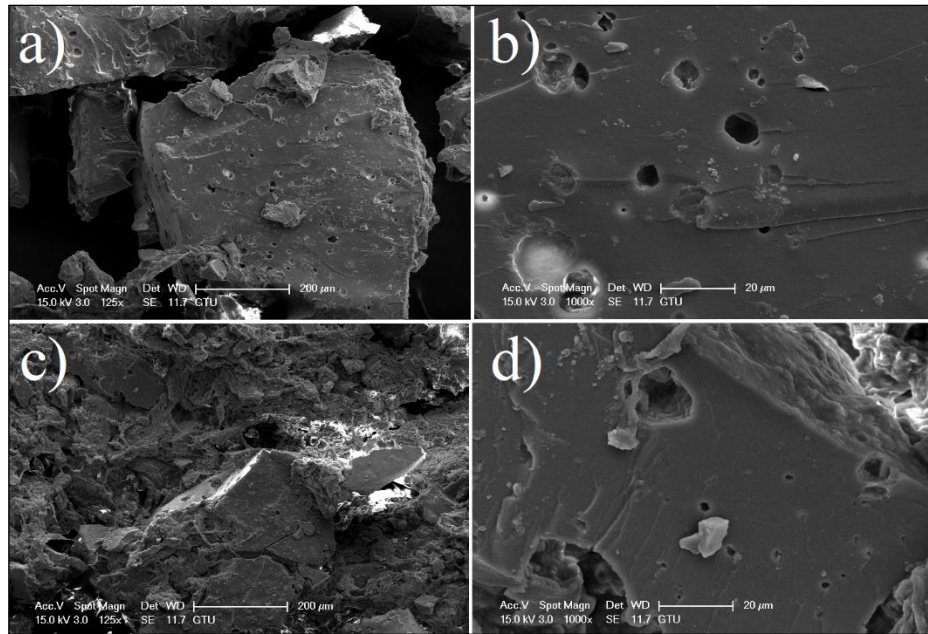
(5-1) ve (5-2) Polimerlerinin TGA termogramı incelendiğinde, 100 °C ‘deki eğri polimer içerisindeki nemin uzaklaşmasından ileri gelmektedir. (5-1) Polimeri 170 °C ‘den başlayarak (T_d) tek basamakta bozunduğu ve 700 °C ‘de %35 ‘inin bozunmadan kaldığı görülmektedir. (5-2) Polimeri ise 170 °C ‘den başlayarak (T_d) iki basamakta bozunduğu ve 700 °C ‘de %38 ‘inin bozunmadan kaldığı görülmektedir.

(5-1) ve (5-2) Polimerlerinin DSC termogramı incelendiğinde ise 2-akrilamidoetanol ve dietilen glikol metil eter gruplarının rastgele süstitüe olduğu lineer polimer zincirinin sırasıyla 81 °C ve 92.9 °C ‘de yayvan T_g verdiği görülmektedir (Şekil 6.22).



Şekil 6.22: (5-1) ve (5-2) Polimerlerinin a) TGA ve b) DSC termogramı.

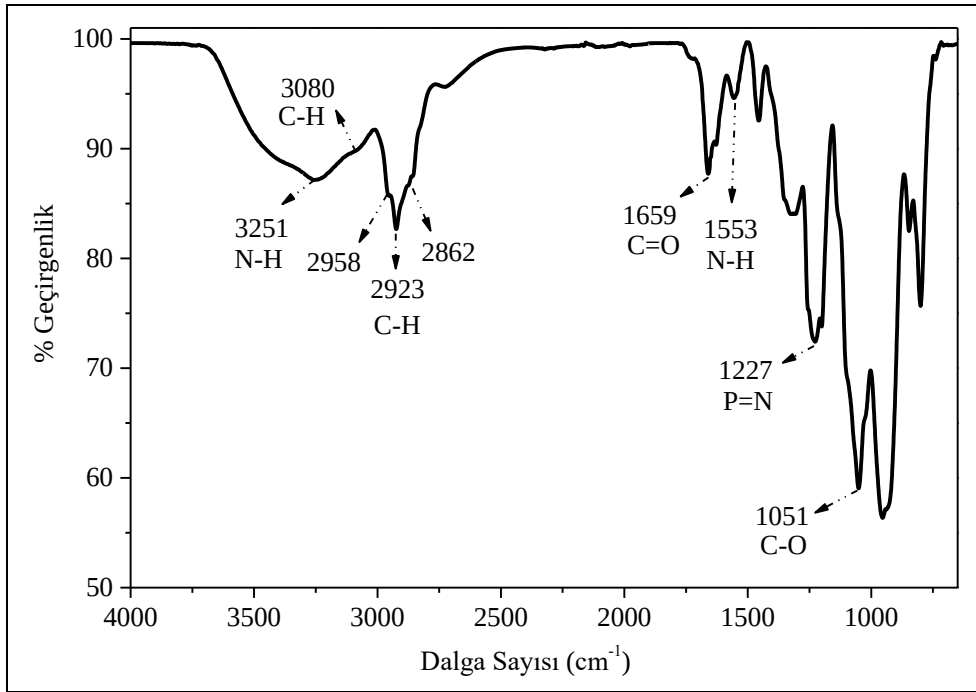
(5) Polimerlerinin toz formda 200 ve 20µm ‘den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, (5-1) ve (5-2) polimerlerinin yapısının artan etilen glikol oranı ile daha pürüzsüz bir görünüm sergilediği görülmektedir (Şekil 6.23).



Şekil 6.23: (5-1) Polimerinin a) ve b), (5-2) polimerinin c) ve d) SEM görüntüleri.

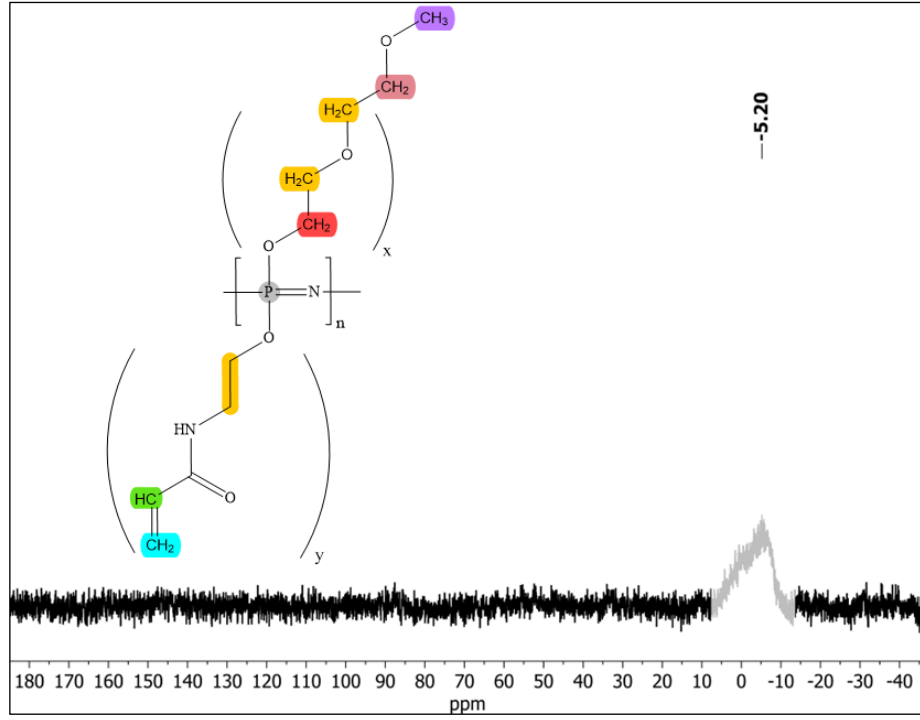
(5-1) ve (5-2) Polimerlerinin zayıf çözünürlüklerinden dolayı karakterizasyonlarını desteklemek amacıyla yüksek etilen glükol içerikli (5-3) polimeri sentezlenmiştir. (5-3) Polimerinin FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

(5-3) Polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3251 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) gerilme titreşimleri $\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2958-2923-2862 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1659 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1553 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1227 \text{ cm}^{-1}$ ve C-O (eter) gerilme titreşimleri $\nu = 1051 \text{ cm}^{-1}$ olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.24).



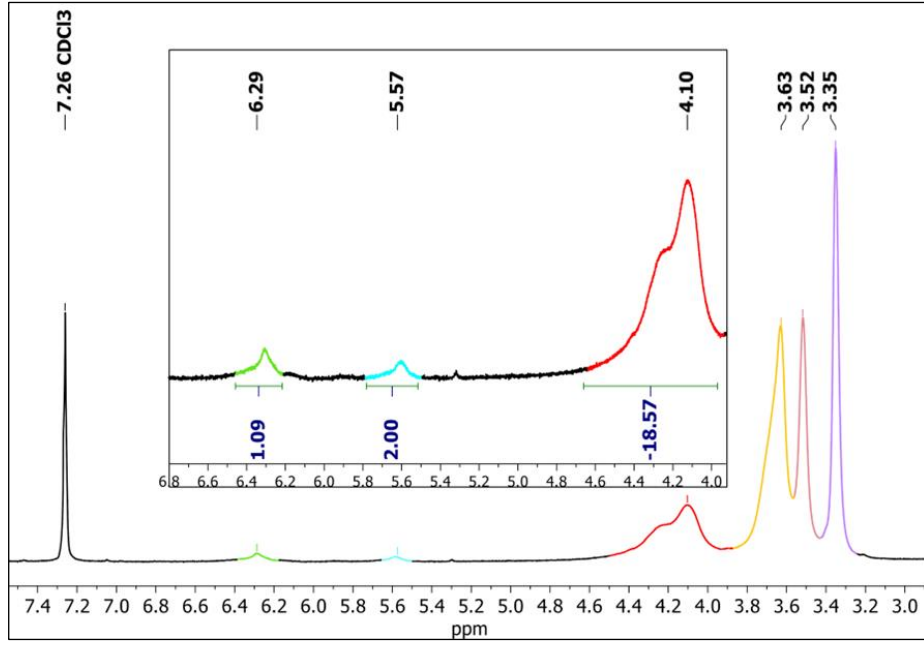
Şekil 6.24: (5-3) Polimerinin FT-IR spektrumu.

(5-3) Polimerinin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, zirve noktası -5.20 ppm 'de geniş bir aralıkta rezonansa geldiği görülmektedir. (5-3) Polimerinin hazırlanışı aşamasında 2-akrilamidoetanol ve dietilen glükol metil eter gruplarının polifosfazen polimeri ile rastgele olacak şekilde reaksiyonu sonucu elde edildiğinden dolayı geniş bir aralıkta ^{31}P NMR sinyali verdiği düşünülmektedir (Şekil 6.25).



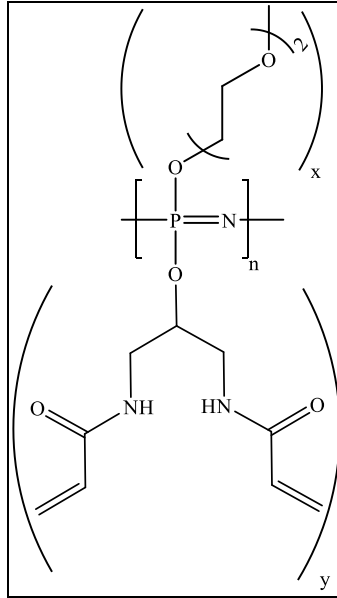
Şekil 6.25: (5-3) Polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

(5-3) Polimerinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, akril amit grubunu üzerindeki CH_2CHCO metin grubunun 6.29 ppm 'de, CH_2CHCO metil grubunun 5.57 ppm'de, etilen glikol metil eter grubunun üzerindeki POCH_2CH_2 metilen grubunun 4.10 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Ayrıca akril amit ve etilen glikol metil eter gruplarının alifatik protonları 3.63-3.52-3.35 ppm'de benzer bölgelerde rezonansa geldiği görülmektedir. (5-3) Polimerinin 1:2:18 integrasyon oranları polimer yapısının %90 etilen glikol metil eter grubunu içerdiğini desteklemektedir (Şekil 6.26).



Şekil 6.26: (5-3) Polimerinin ^1H NMR spektrumu.

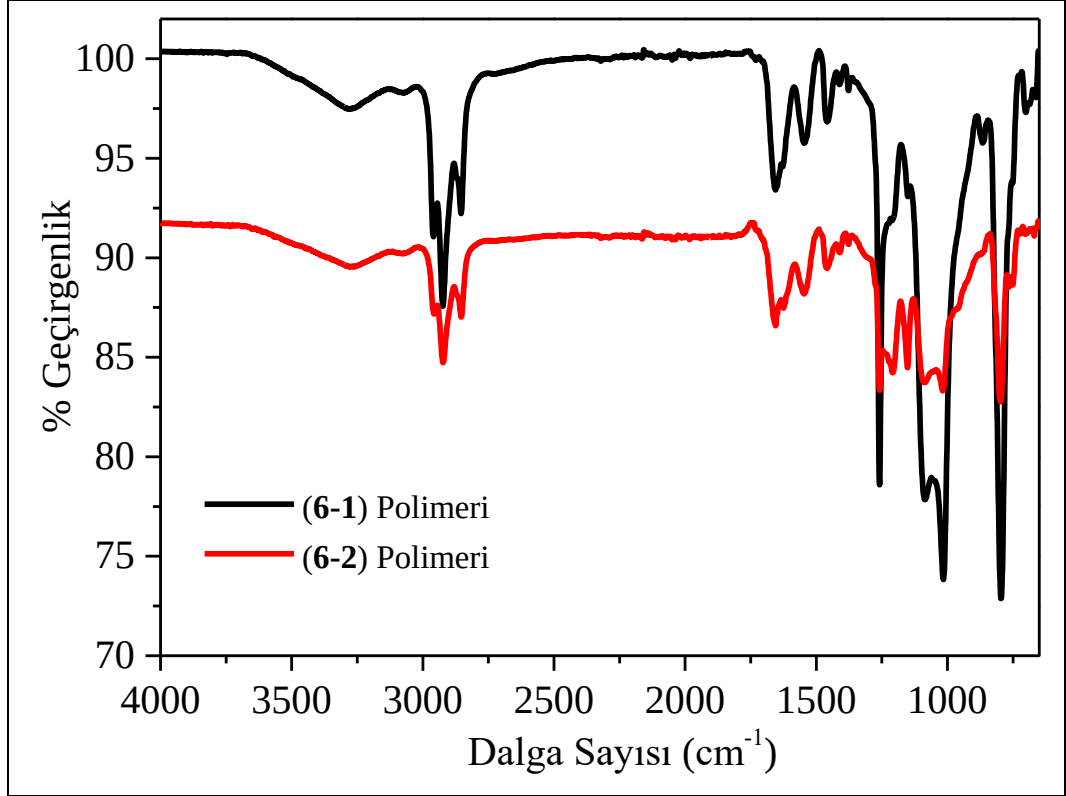
6.1.7. Poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6) Polimerlerinin Yapı Analizi



Şekil 6.27: Poli((1,3-diakrilamido-2-propanoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (6) polimerlerinin yapısı.

(6-1) ve (6-2) Polimerlerinin (Şekil 6.27) FT-IR, DSC, TGA ve SEM analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

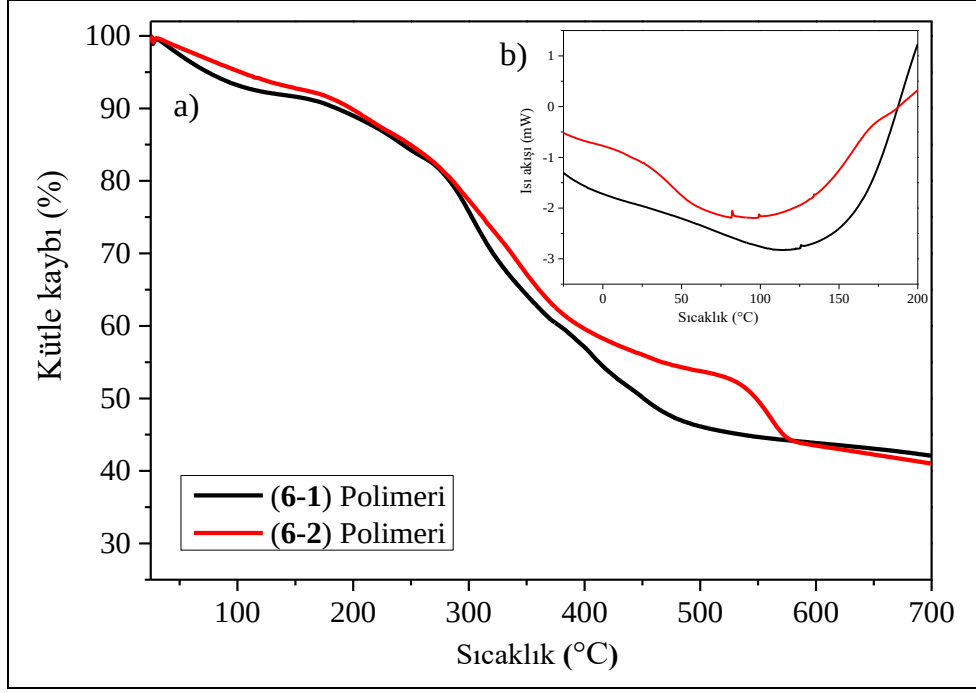
(6-1) ve (6-2) Polimerlerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3278 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) gerilme titreşimi $\nu = 3065 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2959\text{-}2849 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1659 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1544 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1251 \text{ cm}^{-1}$ ve C-O (eter) gerilme titreşimleri $\nu = 1076 \text{ cm}^{-1}$ olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.28).



Şekil 6.28: (6-1) ve (6-2) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.

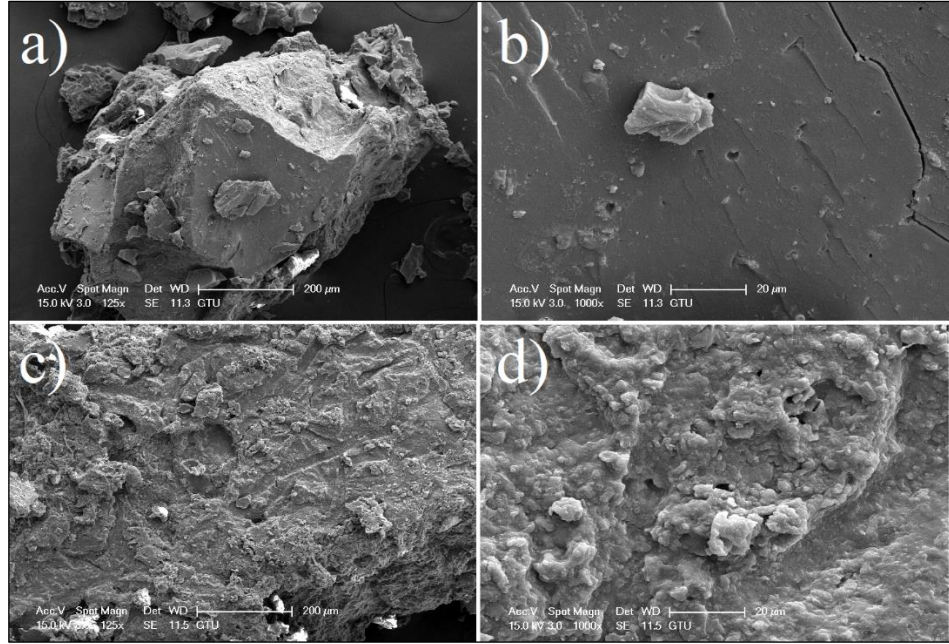
(6-1) ve (6-2) Polimerlerinin TGA termogramı incelendiğinde, 100 °C ‘deki eğri polimer içerisindeki nemin uzaklaşmasından ileri gelmektedir. (6-1) Polimeri 170 °C ‘den başlayarak (T_d) tek basamakta bozunduğu ve 700 °C ‘de %42 ‘inin bozunmadan kaldığı görülmektedir. (6-2) Polimeri ise 170 °C ‘den başlayarak (T_d) iki basamakta bozunduğu ve 700 °C ‘de %41 ‘inin bozunmadan kaldığı görülmektedir.

(6-1) ve (6-2) Polimerlerinin DSC termogramı incelendiğinde, 1,3-diakrilamido-2-propanol ve dietilen glikol metil eter gruplarının rastgele süstitüe olduğu lineer polimer zincirinin sırasıyla 99 °C ve 125 °C ‘de yayvan T_g verdiği görülmektedir (Şekil 6.29).



Şekil 6.29: (6-1) ve (6-2) Polimerlerinin a) TGA ve b) DSC termogramı.

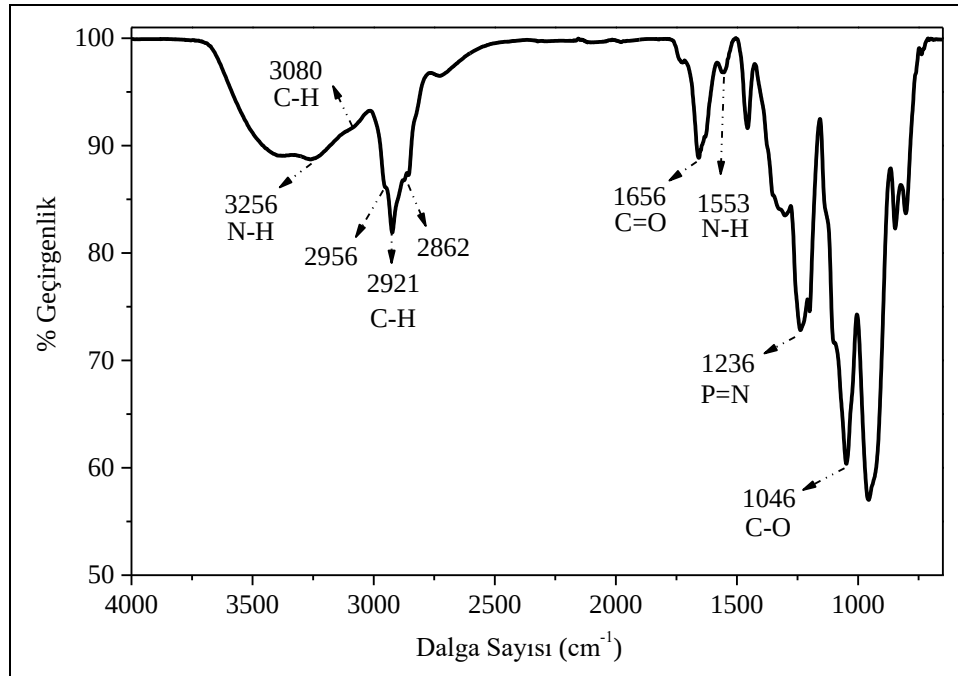
(6) Polimerlerinin toz formda 200 ve 20µm ‘den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, (6-1) ve (6-2) polimerlerinin yapısının artan etilen glikol oranı ile daha pürüzsüz bir görünüm sergilediği görülmektedir (Şekil 6.30).



Şekil 6.30: (6-1) Polimerinin a) ve b), (6-2) polimerinin c) ve d) SEM görüntüleri.

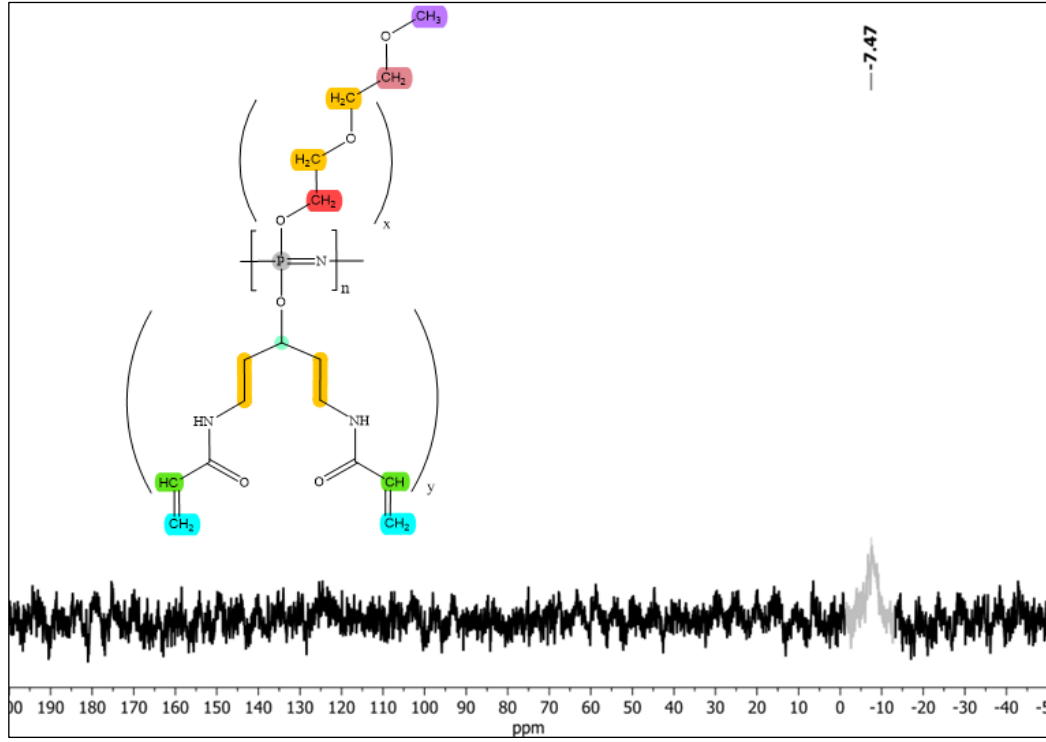
(6-1) ve (6-2) Polimerlerinin zayıf çözünürlüklerinden dolayı karakterizasyonlarını desteklemek amacıyla yüksek etilen glikol içerikli (6-3) polimeri sentezlenmiştir. (6-3) Polimerinin FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

(6-3) Polimerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3256 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alken) gerilme titreşimleri $\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2956\text{-}2921\text{-}2862 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1656 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1553 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1236 \text{ cm}^{-1}$ ve C-O (eter) gerilme titreşimleri $\nu = 1046 \text{ cm}^{-1}$ olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.31).



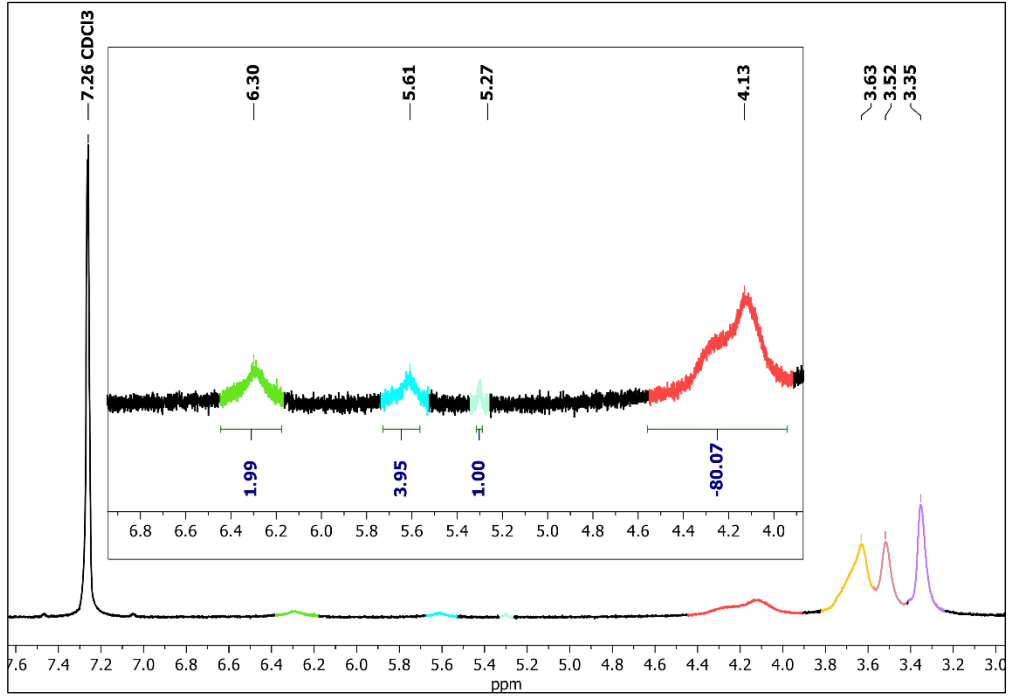
Şekil 6.31: (6-3) Polimerlerinin FT-IR spektrumu.

(6-3) Polimerinin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde, zirve noktası -7.47 ppm 'de geniş bir aralıkta rezonansa geldiği görülmektedir. (5-3) Polimerinin hazırlanışı aşamasında 2-akrilamidoetanöl ve dietilen gliköl metil eter gruplarının polifosfazen polimeri ile rastgele olacak şekilde reaksiyonu sonucu elde edildiğinden dolayı geniş bir aralıkta ^{31}P NMR sinyali verdiği düşünülmektedir (Şekil 6.32).



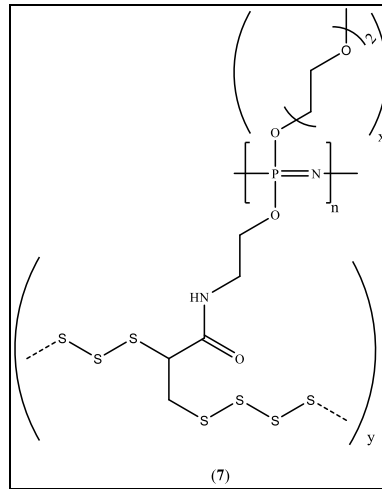
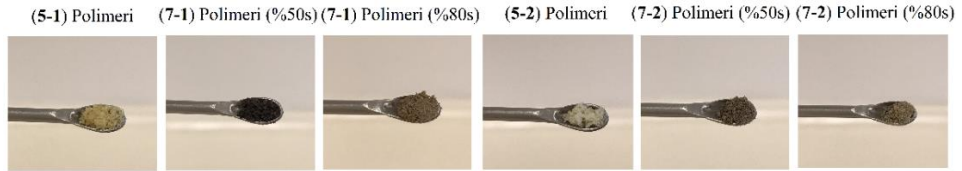
Şekil 6.32: (6-3) Polimerinin ^{31}P NMR spektrumu.

(6-3) Polimerinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, akril amit grubunu üzerindeki CH_2CHCO metin grubunun 6.30 ppm 'de, CHCH_2CH_2 metin grubunun 5.61 ppm'de, etilen glikol metil eter grubunun üzerindeki POCH_2CH_2 metilen grubunun 5.27 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Ayrıca akril amit ve etilen glikol metil eter gruplarının alifatik protonları 3.63-3.52-3.35 ppm'de benzer bölgelerde rezonansa geldiği görülmektedir. (6-3) Polimerinin 1:2:1:40 integrasyon oranları polimer yapısının %95 etilen glikol metil eter grubunu içerdiğini desteklemektedir (Şekil 6.33).



Şekil 6.33: (6-3) Polimerinin ^1H NMR spektrumu.

6.1.8. Poli(S-rastgele-(2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (7) Polimerlerinin Yapı Analizi

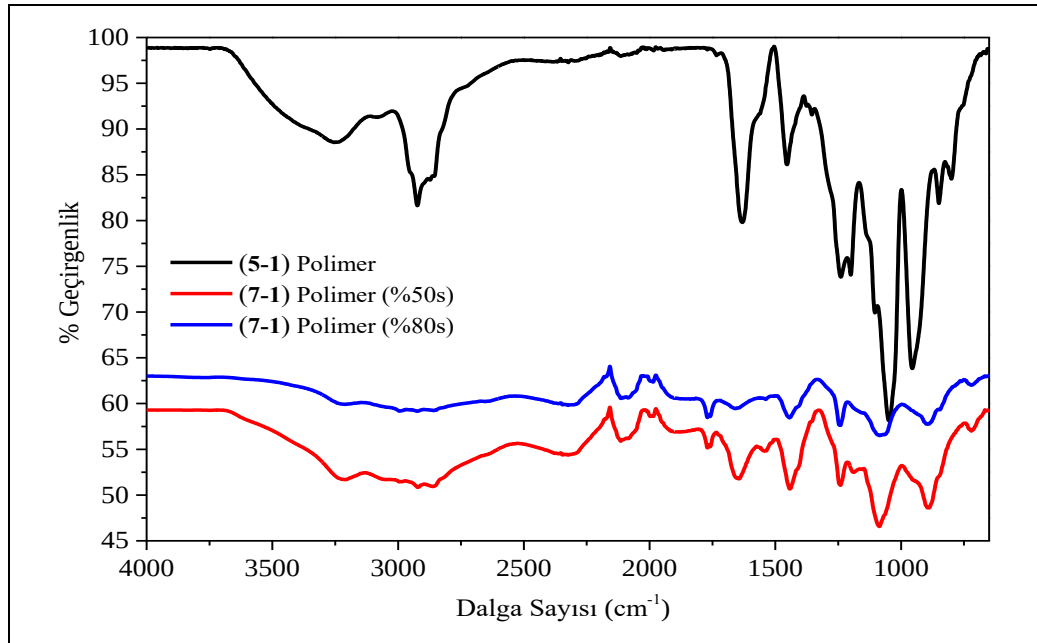


Şekil 6.34: Poli(S-rastgele-(2-akrilamidoetoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (7) polimerlerinin yapısı.

(7-1) ve (7-2) Polimerlerinin (Şekil 6.34) FT-IR, DSC, TGA ve SEM analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

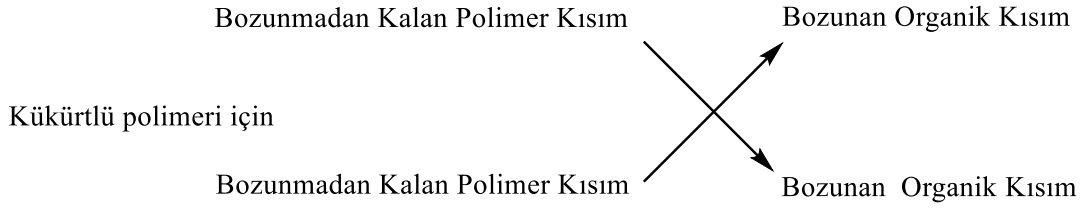
x=0.50 ; y=0.50 için (5-1) Polimer ile %50 ve %80 wt Sülfür Oranlı Polimerlerin Yapı Analizi

(7-1) Sülfür oranlı Polimerlerin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3216 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2993\text{-}2922\text{-}2854 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1646 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1541 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1242 \text{ cm}^{-1}$ ve C-O (eter) gerilme titreşimleri $\nu = 1087 \text{ cm}^{-1}$ olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.35).



Şekil 6.35: (7-1) Polimerlerin FT-IR spektrumları.

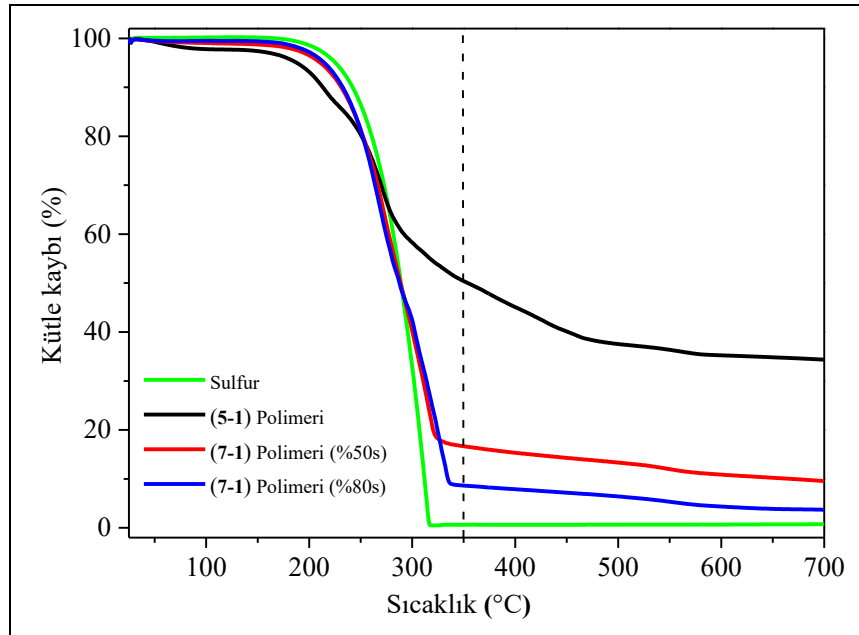
Başlangıç Polimeri için



Kükürtlü polimeri için

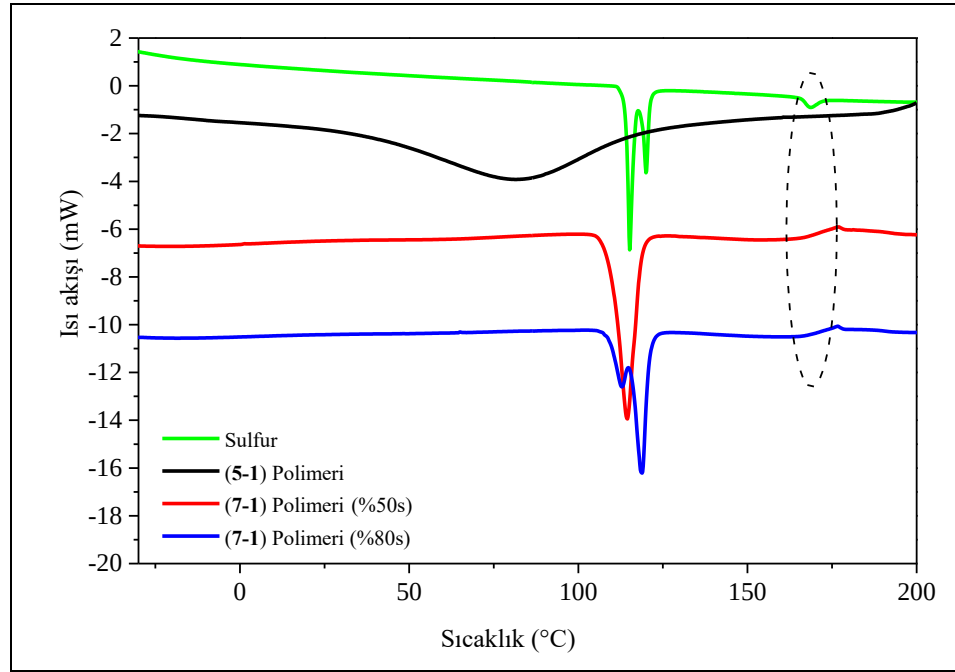
$$\text{Kükürt Miktarı} = \text{Bozunan Tüm Kısım} - \text{Bozunan Organik Kısım}$$

TGA termogramı incelendiğinde, (5-1) polimeri için 350 °C ‘de %50 birim bozunmadan kalan polimer zincirinde %47.5 birim bozunan organik kısım var [termogramdan görüldüğü üzere 100 °C ‘de (5-1) polimeri içerisinde yaklaşık %2.5 ‘lik bir nem miktarı göz önüne alınarak] ise (7-1) polimer (%50s) için %16.7 birim bozunmadan kalan polimer zinciri üzerinde bozunan organik kısım yukarıdaki formüle göre %15.9 ‘tır. (7-1) Polimer (%50s) için %83.3 birim bozunan tüm kısımdan %15.9 birimlik bozunan organik kısmın çıkarılmasıyla (7-1) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %67.4 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama yöntemi kullanılarak (7-1) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %67.4 ve (7-1) polimer (%80s) içerisindeki sülfür miktarı %83 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.36).



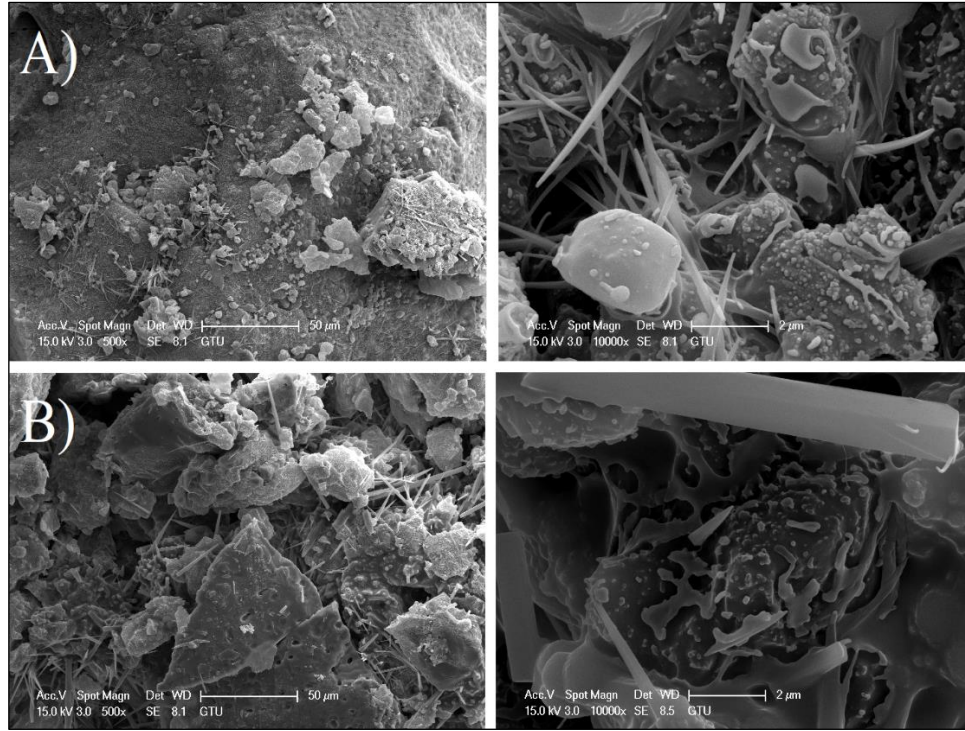
Şekil 6.36: (7-1) Polimerlerinin TGA termogramları.

(7-1) Sülfür oranlı polimerlerin DSC termogramı incelendiğinde, 114 °C ‘de polimer yapısına kovalent olarak bağlanmış sülfürlerden kaynaklı bir T_g değeri verdiği ve polimer yapısında artan sülfür oranıyla birlikte T_g değerinin 114 °C ve 118 °C ‘de olmak üzere iki pik halini aldığı görülmektedir. Ayrıca saf sülfürün eriyerek biradikal oluşturması sonucu gözlenen 170 °C ‘deki pikin polimerik yapılarda gözlenmemesi polimer içerisinde sülfürün tamamen kovalent bağlandığını göstermektedir (Şekil 6.37).



Şekil 6.37: (7-1) Polimerlerinin DSC termogramları.

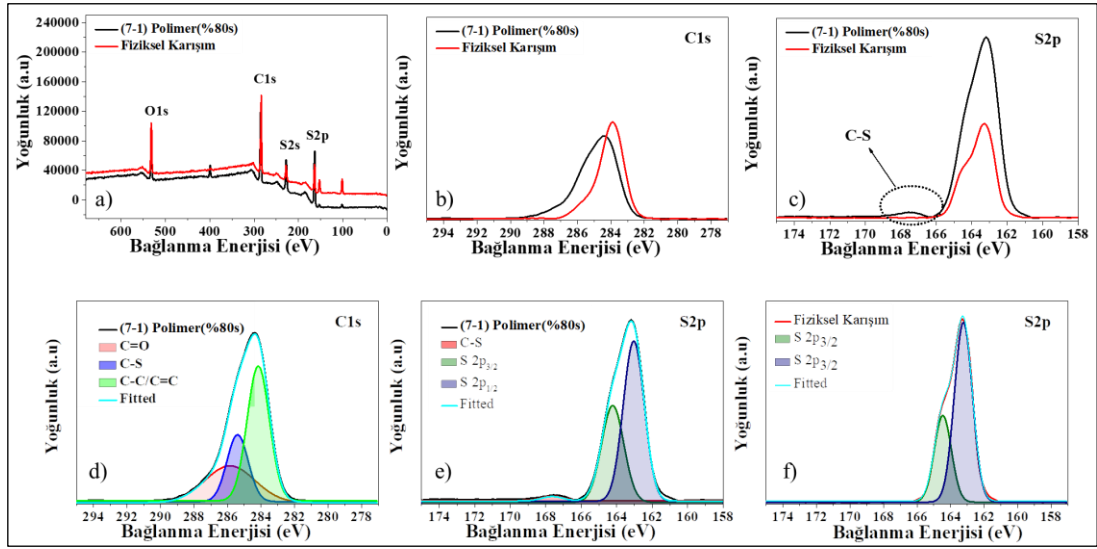
(7-1) Polimerlerinin toz formda 50 ve 2 μm ‘den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, artan polimer içeriği ile yüzey morfolojisinin farklı olduğu görülmektedir (Şekil 6.38).



Şekil 6.38: (7-1) Polimerinin a) %80s b) %50s SEM görüntüleri.

(7-1) Polimerinin üzerindeki akrilik kısımların sülfür ile vulkanizasyonu sonucu elde edilen elektroaktif (7-1) polimerinin (%50 ve 80s) yapısındaki C-S oluşumu X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yöntemi kullanılarak araştırılmıştır (Şekil 6.39). Ayrıca kovalent olarak C-S oluşumunun desteklenmesi amacıyla elektroaktif (7-1) polimeri(%80) ile (7-1) polimerinin sülfür ile fiziksel karışımının karşılaştırmalı XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. (7-1) Polimer(%80s) ve (7-1) polimerinin sülfür ile fiziksel karışımının XPS genel spektrumları incelendiğinde; sırasıyla O 1s, C 1s, S 2s ve S 2p sinyalleri 532.0, 284.2, 227.7 ve 162.8 eV 'luk bağlanma enerji değerleriyle belirlenmiştir. (7-1) Polimer(%80s) ve (7-1) polimerinin sülfür ile fiziksel karışımı için C 1s ve S 2p kısmi XPS spektrumları üst üste olacak şekilde incelendiğinde, C 1s spektrumların benzer olması ve S 2p spektrumlarında (7-1) polimer(%80s) için 167.1 eV bağlanma enerjisi ile C-S bağ oluşumu dikkat çekmektedir. (7-1) Polimer(%80s) için C 1s kısmi spektrumu detaylı analizi gerçekleştirildiğinde, sırasıyla 287.2, 285.2 ve 284.1 eV bağlanma enerjileri ile C=O, C-S ve C-C/C=C bağlarını işaret etmektedir. 291.6 eV bağlanma enerji değerindeki pik ise ölçüm esnasında ortamdaki safsızlığa atfedilebilir. Ayrıca (7-1) polimer(%80s) için S 2p kısmi spektrumu detaylı analizi gerçekleştirildiğinde, sırasıyla 167.1, 164.3 ve 163.0 eV bağlanma enerjileri ile C-S,

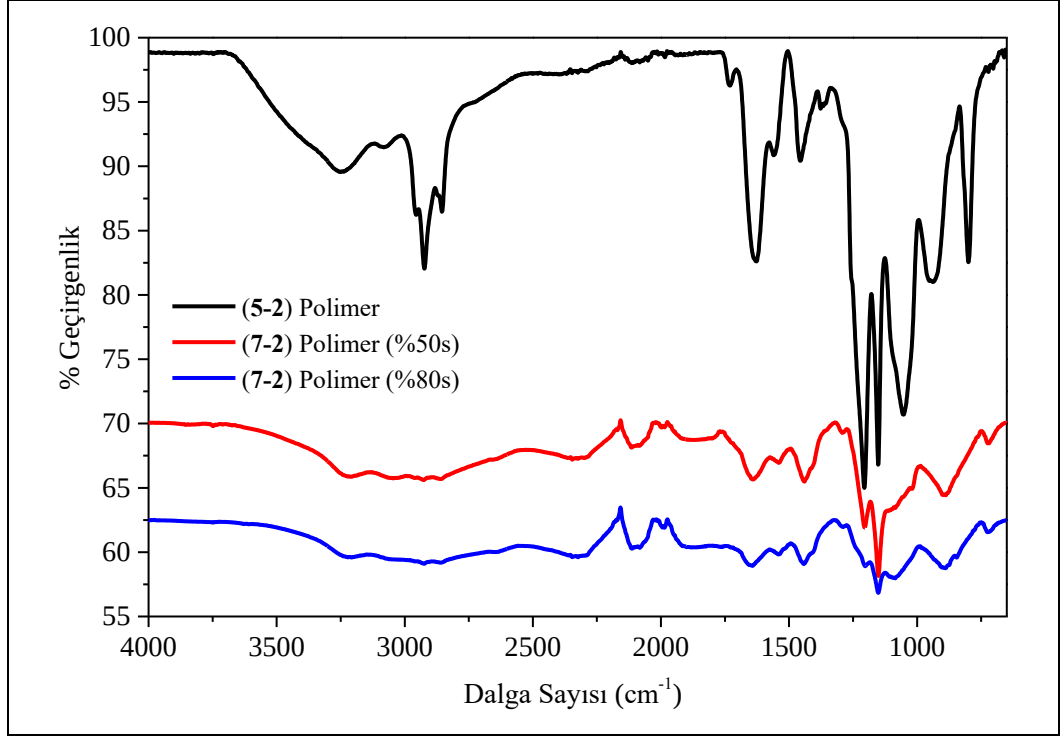
S 2p_{3/2} ve S2p_{1/2} bağlarını işaret etmektedir. (7-1) polimerinin sülfür ile fiziksel karışımı için S 2p kısmi spektrumu detaylı analizi gerçekleştirildiğinde, sırasıyla 164.3 ve 163.2 eV bağlanma enerjileri ile S 2p_{3/2} ve S2p_{1/2} bağlarını işaret etmektedir. Sonuç olarak XPS ölçümlerinin (7-1) polimer(%80s) için kovalent olarak C-S bağ oluşumunu desteklediği anlaşılabılır.



Şekil 6.39: (7-1) Polimer(%80s) ve fiziksel karışım için a) XPS genel b)XPS C 1s kısmi c) XPS S 2p kısmi spektrumu d) (7-1) polimer(%80s) için XPS C 1s kısmi e) (7-1) polimer(%80s) için XPS S 2p kısmi f) fiziksel karışım için XPS S 2p kısmi spektrumu.

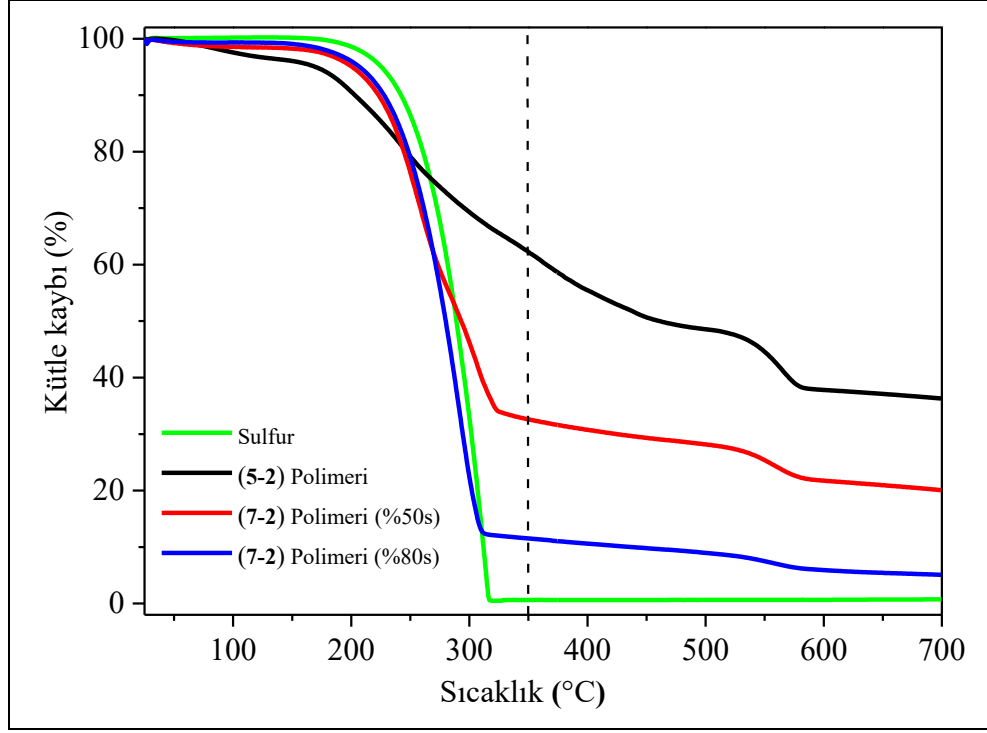
x=0.25 ; y=0.75 için (5-2) Polimer ile %50 ve %80 wt Sülfür Oranlı Polimerlerin Yapı Analizi

(7-2) Sülfür oranlı polimerlerin FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3220 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2955\text{-}2922\text{-}2854 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1538 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1202 \text{ cm}^{-1}$, C-O (eter) gerilme titreşimleri $\nu = 1094 \text{ cm}^{-1}$ olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.40).



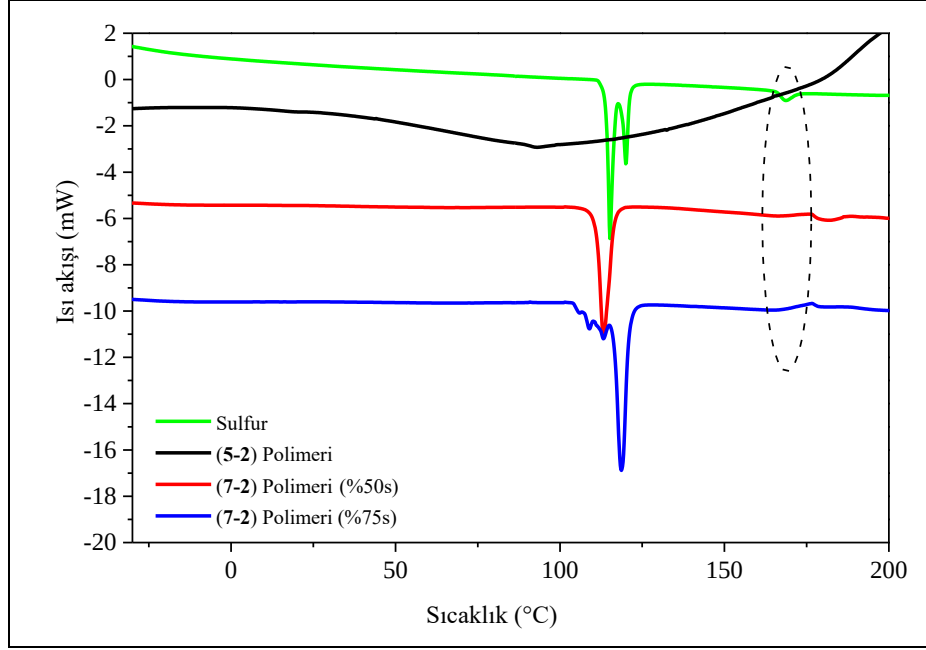
Şekil 6.40: (7-2) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.

TGA termogramı incelendiğinde, (5-2) polimeri için 350 °C ‘de %62 birim bozunmadan kalan polimer zincirinde %35.5 birim bozunan organik kısım vardır [termogramdan görüldüğü üzere 100 °C ‘de (5-2) polimeri içerisinde yaklaşık %2.5 ‘lık bir nem miktarı göz önüne alınarak] ve (7-2) polimer (%50s) için %32.7 birim bozunmadan kalan polimer zinciri üzerinde bozunan organik kısım yukarıdaki formüle göre %18.7 ‘tir. (7-2) Polimer (%50s) için %57.3 birim bozunan tüm kısımdan %18.7 birimlik bozunan organik kısmın çıkarılmasıyla (7-2) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %38.6 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama yöntemi kullanılarak (7-2) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %38.6 ve (7-2) polimer (%80s) içerisindeki sülfür miktarı %81.5 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.41).



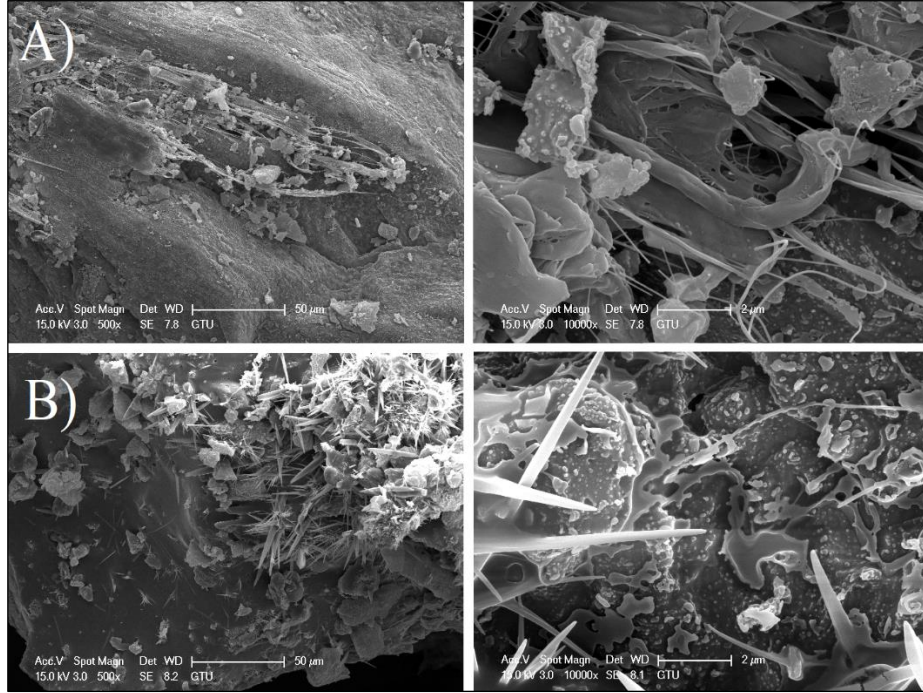
Şekil 6.41: (7-2) Polimerlerin TGA termogramları.

(7-2) Sülfür oranlı polimerlerin DSC termogramı incelendiğinde, 114 °C ‘de polimer yapısına kovalent olarak bağlanmış sülfürlerden kaynaklı bir T_g değeri verdiği ve polimer yapısında artan sülfür oranıyla birlikte T_g değerinin 114 °C ve 118 °C ‘de olmak üzere iki pik halini aldığı görülmektedir. Ayrıca saf sülfürün eriyerek biradikal oluşturması sonucu gözlenen 170 °C ‘deki pikin polimerik yapılarda gözlenmemesi polimer içerisinde sülfürün tamamen kovalent bağlandığını göstermektedir (Şekil 6.42).



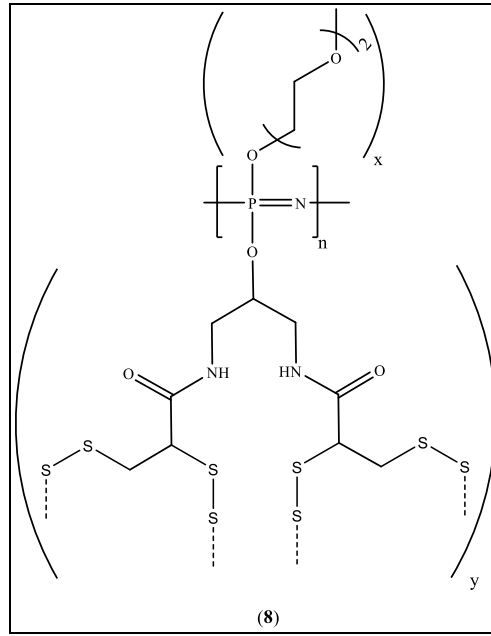
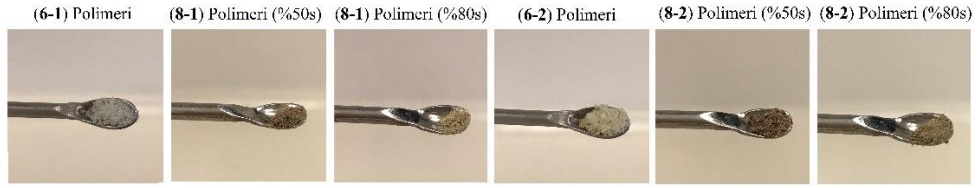
Şekil 6.42: (7-2) Polimerlerin DSC termogramları.

(7-2) Polimerlerinin toz formda 50 ve 2 μm 'den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, artan polimer içeriği ile yüzey morfolojisinin farklandığı görülmektedir (Şekil 6.43).



Şekil 6.43: (7-2) Polimerinin a) %80s b) %50s SEM görüntüleri.

6.1.9.Poli(S-rastgele-(1,3-diakrilamido-2-propoksi)-r-(metoksietoksietoksi)) fosfazen (8) Polimerlerinin Yapı Analizi

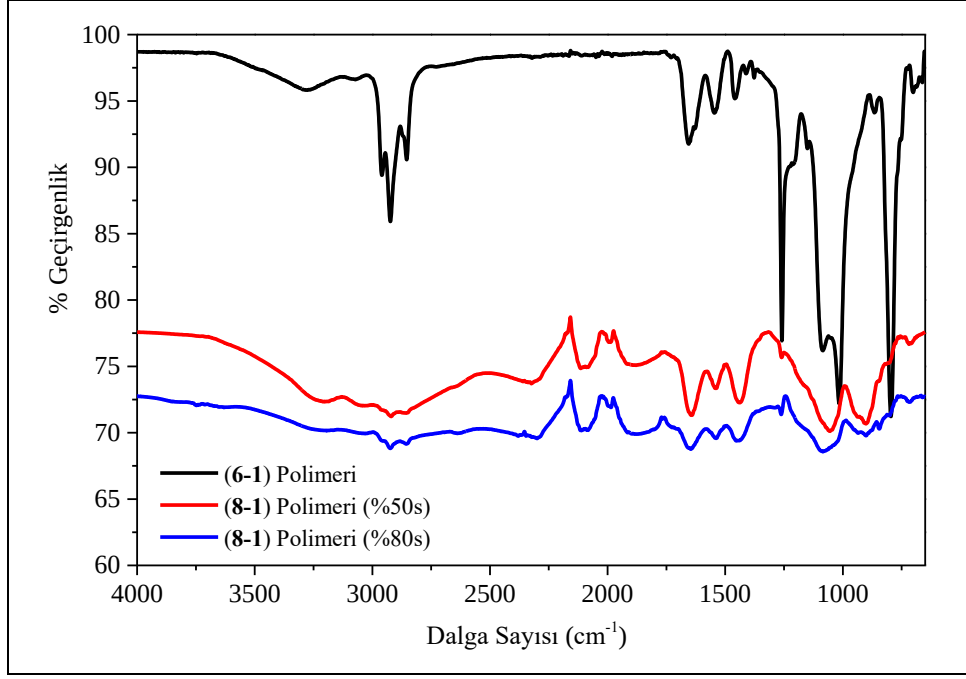


Şekil 6.44: (8) Polimerlerinin yapısı.

(8-1) ve (8-2) Polimerlerinin (Şekil 6.44) FT-IR, DSC, TGA ve SEM analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

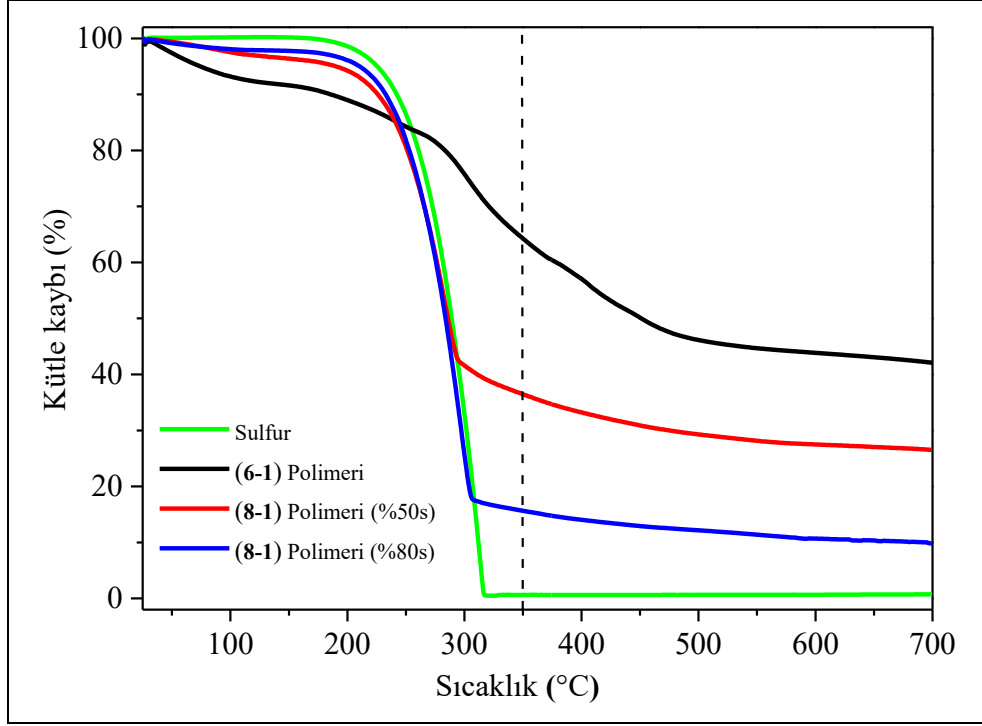
$x=0.50$; $y=0.50$ için (6-1) Polimer ile %50 ve %80 wt Sülfür Oranlı Polimerlerin Yapı Analizi

(8-1) Sülfür oranlı polimerlerin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu=3221\text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu=2960-2924-2851\text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu=1643\text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu=1539\text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu=1258\text{ cm}^{-1}$, C-O (eter) gerilme titreşimleri $\nu=1054\text{ cm}^{-1}$ olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.45).



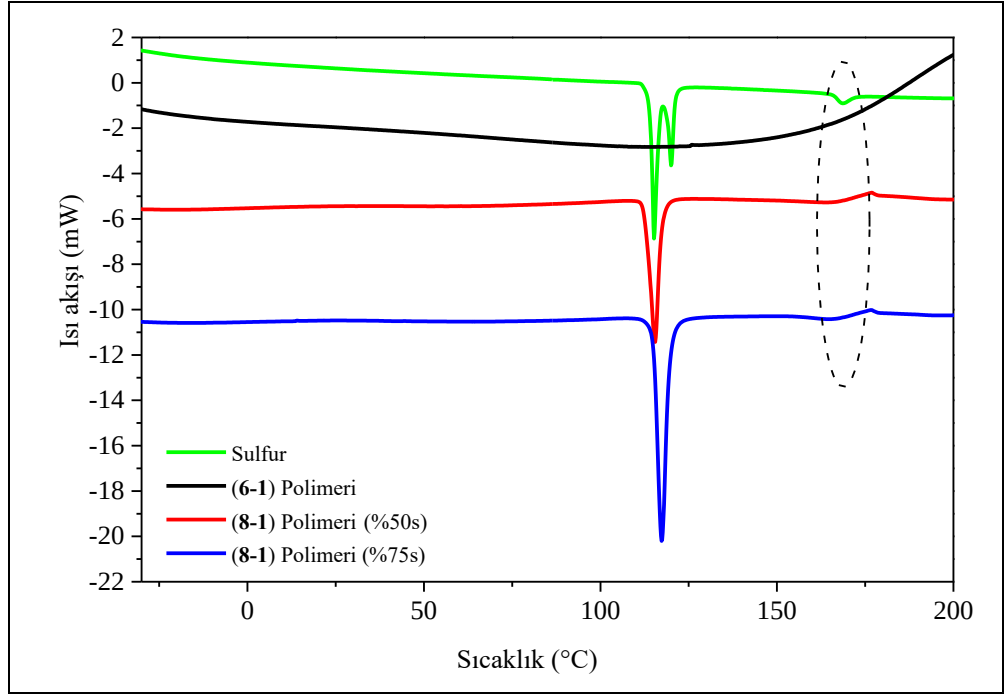
Şekil 6.45: (8-1) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.

TGA termogramı incelendiğinde, (6-1) polimeri için 350 °C ‘de %64 birim bozunmadan kalan polimer zincirinde %29 birim bozunan organik kısım var [termogramdan görüldüğü üzere 100 °C ‘de (6-1) polimeri içerisinde yaklaşık %7 ‘lik bir nem miktarı göz önüne alınarak] ise (8-1) polimer (%50s) için %36.5 birim bozunmadan kalan polimer zinciri üzerinde bozunan organik kısım yukarıdaki formüle göre %16.5 ‘tir. (8-1) Polimer (%50s) için %63.5 birim bozunan tüm kısımdan %16.5 birimlik bozunan organik kısmın çıkarılmasıyla (8-1) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %47 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama yöntemi kullanılarak (8-1) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %47 ve (8-1) polimer (%80s) içerisindeki sülfür miktarı %77.5 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.46).



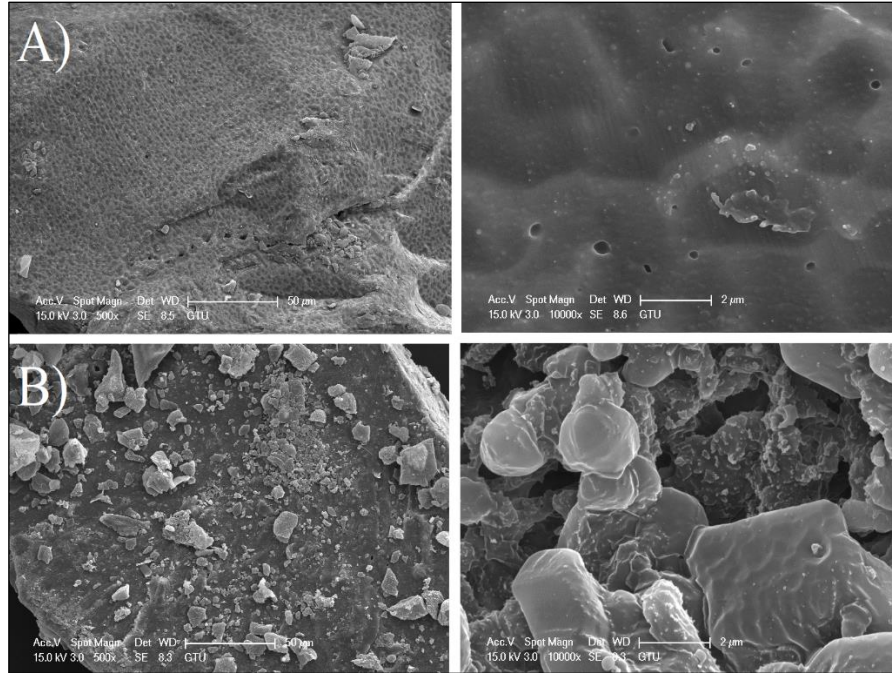
Şekil 6.46: (8-1) Polimerlerinin TGA termogramları.

(8-1) Sülfür oranlı polimerlerin DSC termogramı incelendiğinde, %50 wt sülfür oranlı polimerin yapısına kovalent olarak bağlanmış sülfürlerden kaynaklı 115 °C ‘de bir T_g değeri verdiği ve %80 wt sülfür oranlı polimerin yapısına kovalent olarak bağlanmış sülfürlerden kaynaklı 118 °C ‘de bir T_g değeri verdiği görülmektedir. Ayrıca saf sülfürün eriyerek biradikal oluşturması sonucu gözlenen 170 °C ‘deki pikin polimerik yapılarda gözlenmemesi polimer içerisinde kovalent olarak bağlanmamış sülfürün olmadığına bir göstergesi olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.47).



Şekil 6.47: (8-1) Polimerlerinin DSC termogramları.

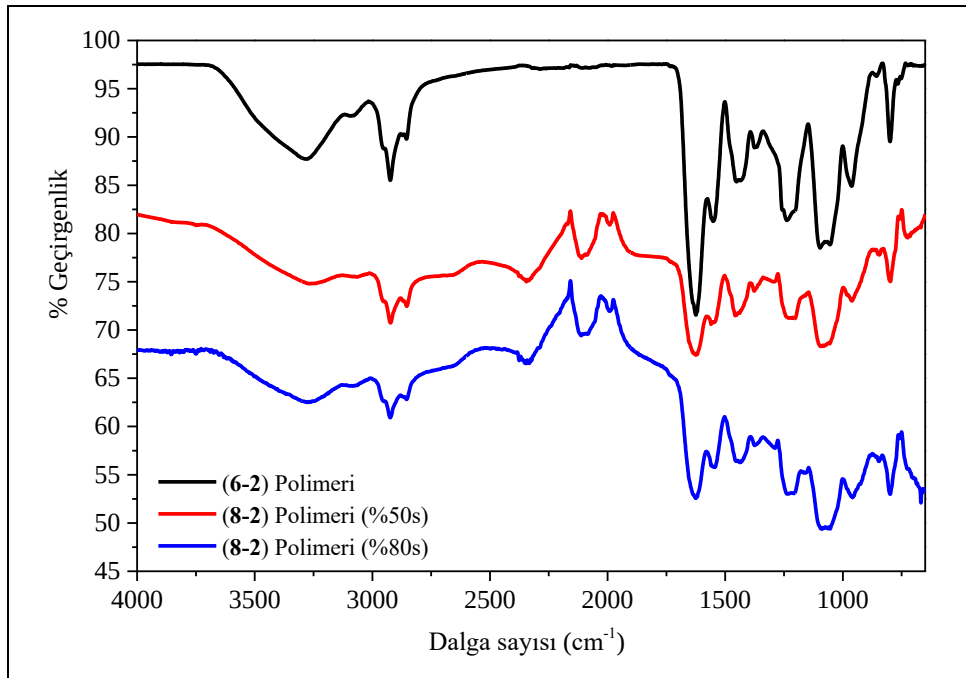
(8-1) Sulfür oranlı polimerlerinin toz formda 50 ve 2 µm ‘den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, (8-1) polimer (%80s) ‘in (8-1) polimer (%50s) ‘e göre yüzey morfolojisinin daha pürüzsüz olduğu görülmektedir (Şekil 6.48).



Şekil 6.48: (8-1) Polimerinin a) %80s b) %50s SEM görüntüleri.

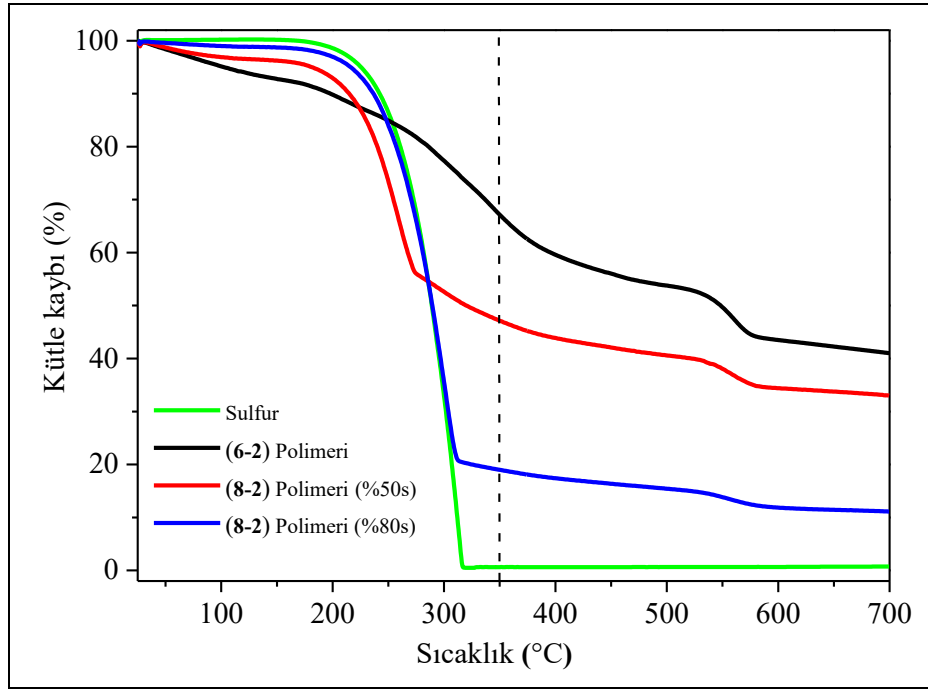
x=0.25 ; y=0.75 için (6-2) Polimer ile %50 ve %80 wt Sülfür Oranlı Polimerlerin Yapı Analizi

(8-2) Sülfür oranlı polimerlerin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3275 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2948\text{-}2927\text{-}2856 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1629 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1546 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1231 \text{ cm}^{-1}$, C-O (eter) gerilme titreşimleri $\nu = 1082 \text{ cm}^{-1}$ olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.49).



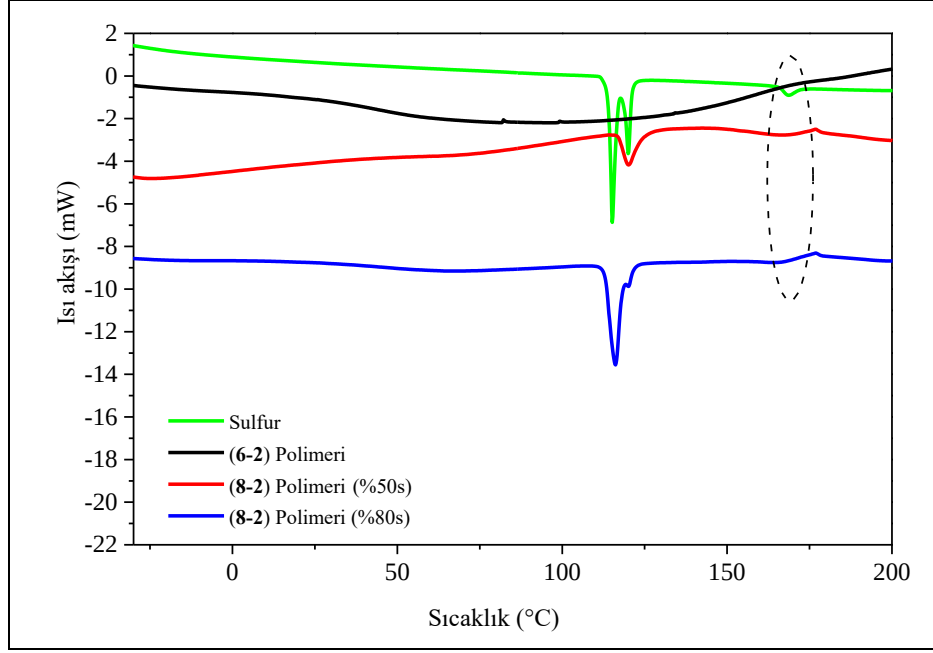
Şekil 6.49: (8-2) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.

TGA termogramı incelendiğinde, (6-2) polimeri için 350 °C ‘de %67 birim bozunmadan kalan polimer zincirinde %28 birim bozunan organik kısım var [termogramdan görüldüğü üzere 100 °C ‘de (6-2) polimeri içerisinde yaklaşık %5 ‘lık bir nem miktarı göz önüne alınarak] ise (8-2) polimer (%50s) için %47 birim bozunmadan kalan polimer zinciri üzerinde bozunan organik kısım yukarıdaki formüle göre %19.6 ‘tır. (8-2) Polimer (%50s) için %53 birim bozunan tüm kısımdan %19.6 birimlik bozunan organik kısmın çıkarılmasıyla (8-2) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %33.4 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama yöntemi kullanılarak (8-2) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %33.4 ve (8-2) polimer (%80s) içerisindeki sülfür miktarı %73 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.50).



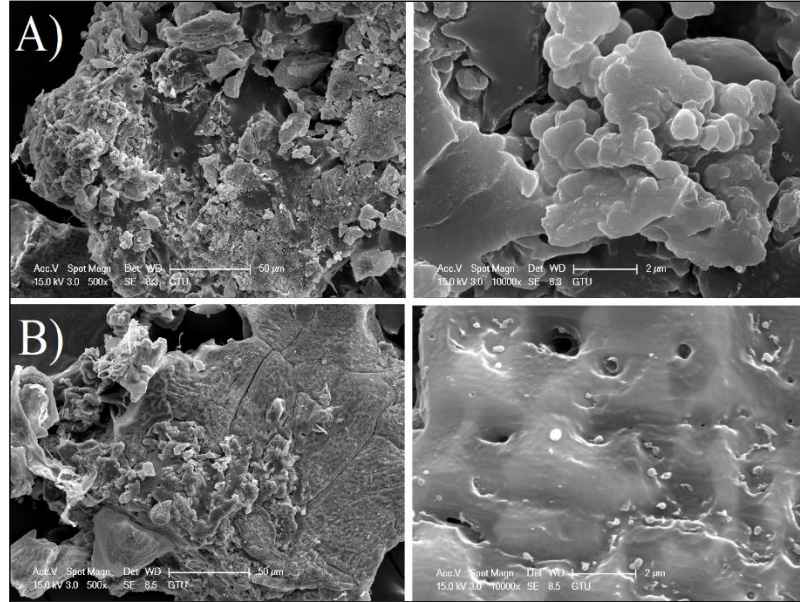
Şekil 6.50: (8-2) Polimerlerinin TGA termogramları.

(8-2) Sülfür oranlı polimerlerin DSC termogramı incelendiğinde, 120 °C ‘de polimer yapısına kovalent olarak bağlanmış sülfürlerden kaynaklı bir T_g değeri verdiği ve polimer yapısında artan sülfür oranıyla birlikte T_g değerinin 116 °C ve 120 °C ‘de olmak üzere iki pik halini aldığı görülmektedir. Ayrıca saf sülfürün eriyerek biradikal oluşturması sonucu gözlenen 170 °C ‘deki pikin polimerik yapılarda gözlenmemesi polimer içerisinde sülfürün tamamen kovalent bağlandığını göstermektedir (Şekil 6.51).



Şekil 6.51: (8-2) Polimerlerinin DSC termogramları.

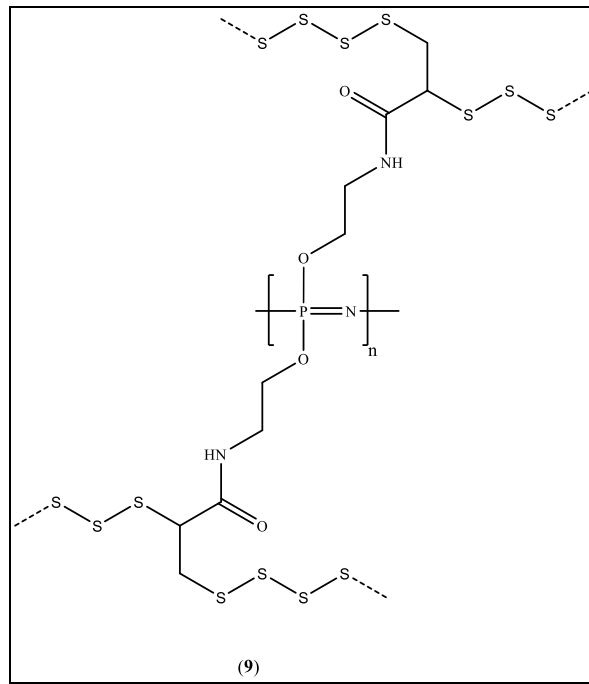
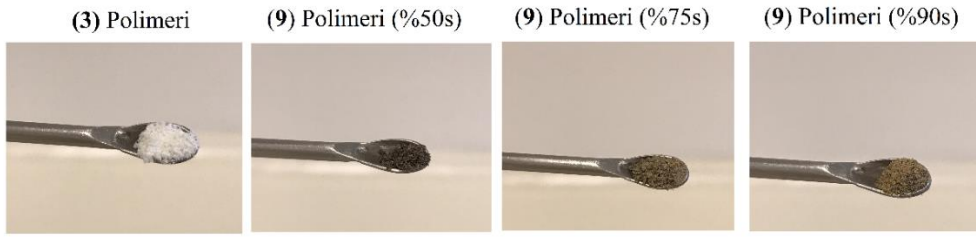
(8-2) Sülfür oranlı polimerlerinin toz formda 50 ve 2 µm ‘den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, artan polimer içeriği ile yüzey morfolojisinin daha yumuşak ve pürüzsüz bir görünüm sergilediği görülmektedir (Şekil 6.52).



Şekil 6.52: (8-2) Polimerinin a) %80s b) %50s SEM görüntüleri.

6.1.10.Poli(S-rastgele-bis(2-akrilamidoetoksi)) Polimerlerinin Yapı Analizleri

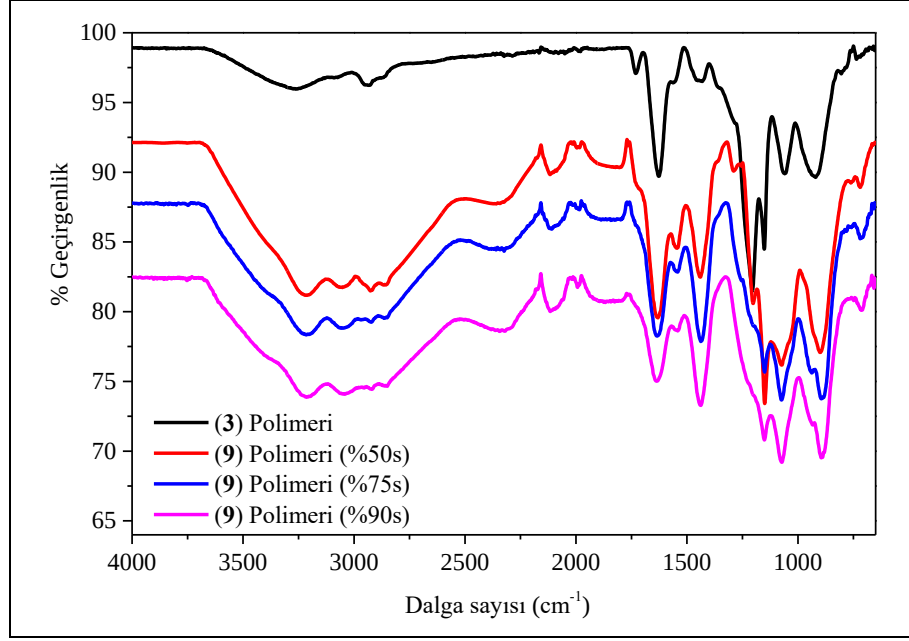
fosfazen (9)



Şekil 6.53: (9) Polimerlerinin yapısı.

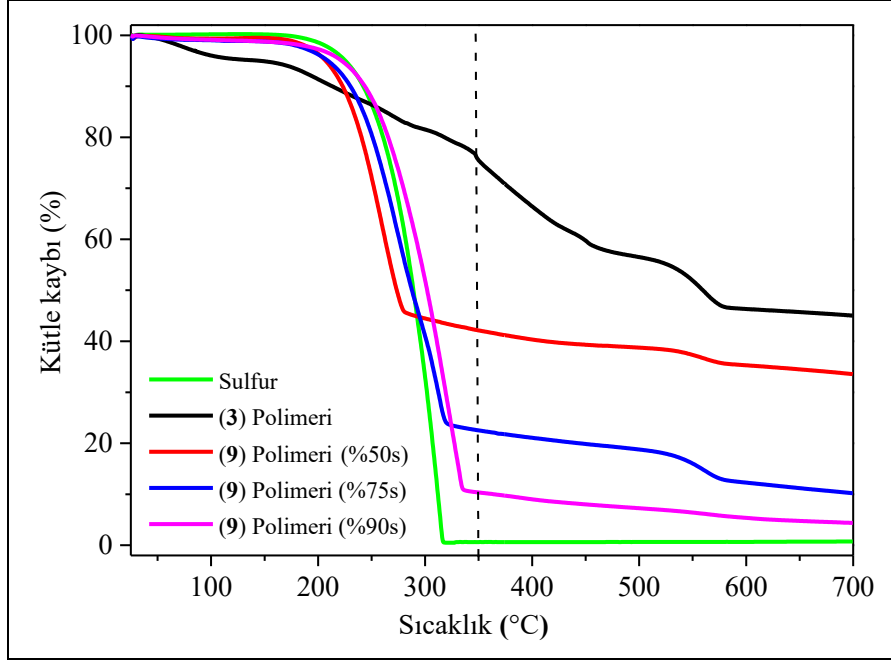
(9) Polimerlerinin (Şekil 6.53) FT-IR, DSC, TGA ve SEM analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

(9) Polimerlerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3216 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2922\text{-}2853 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1634 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme titreşimi $\nu = 1543 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1206 \text{ cm}^{-1}$ olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.54).



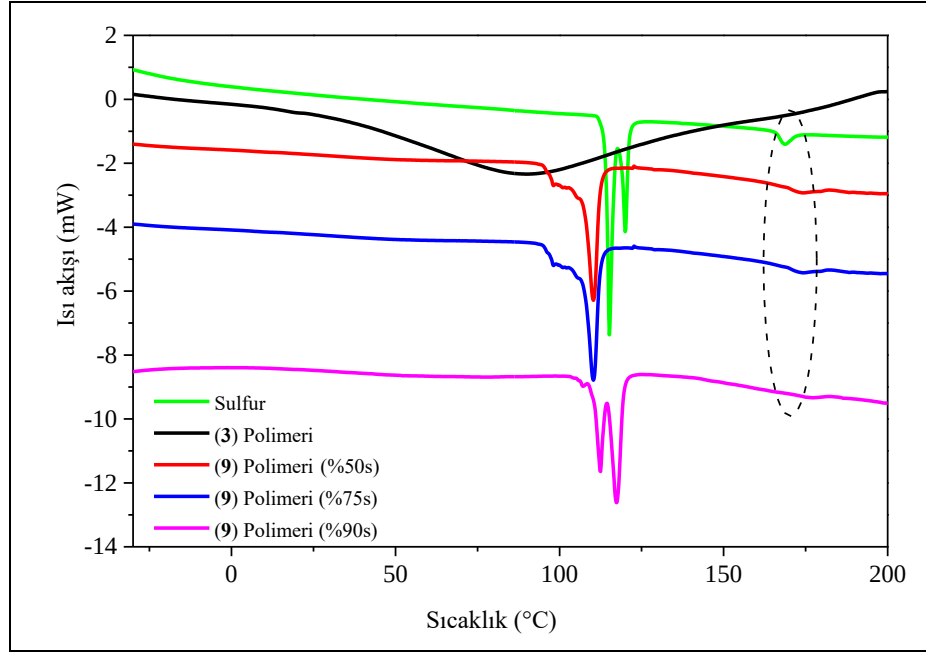
Şekil 6.54: (9) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.

TGA termogramı incelendiğinde, (3) polimeri için 350 °C ‘de %76 birim bozunmadan kalan polimer zincirinde %19 birim bozunan organik kısım vardır [termogramdan görüldüğü üzere 100 °C ‘de (3) polimeri içerisinde yaklaşık %5 ‘lik bir nem miktarı göz önüne alınarak] ve (9) polimer (%50s) için %42 birim bozunmadan kalan polimer zinciri üzerinde bozunan organik kısım yukarıdaki formüle göre %10.5 ‘tir. (9) Polimer (%50s) için %58 birim bozunan tüm kısımdan %10.5 birimlik bozunan organik kısmın çıkarılmasıyla (9) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %47.5 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama yöntemi kullanılarak (9) polimer (%50s) içerisindeki sülfür miktarı %47.5, (9) polimer (%75s) içerisindeki sülfür miktarı %72.5 ve (9) polimer (%90s) içerisindeki sülfür miktarı %87.5 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.55).



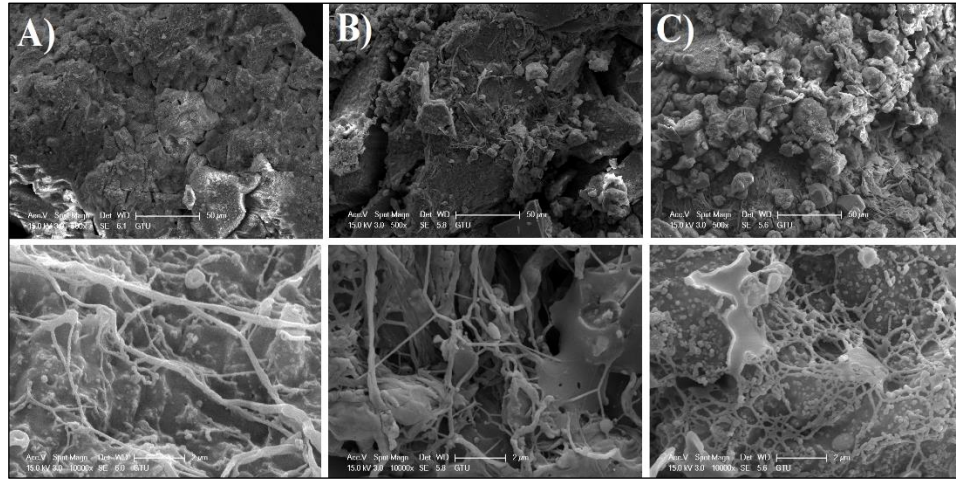
Şekil 6.55: (9) Polimerlerinin TGA termogramları.

(9) Sülfür oranlı polimerlerin DSC termogramı incelendiğinde, %50 ve %75 wt sülfür oranlı polimerin yapısına kovalent olarak bağlanmış sülfürlerden kaynaklı 110 °C ‘de bir T_g değeri verdiği ve %90 wt sülfür oranlı polimerin yapısına kovalent olarak bağlanmış sülfürlerden kaynaklı T_g değerinin 112 °C ve 118 °C ‘de olmak üzere iki pik halinde görülmektedir. Ayrıca saf sülfürün eriyerek biradikal oluşturması sonucu gözlenen 170 °C ‘deki pikin polimerik yapılarda gözlenmemesi polimer içerisinde sülfürün tamamen kovalent bağlandığını göstermektedir (Şekil 6.56).



Şekil 6.56: (9) Polymerlerinin DSC termogramları.

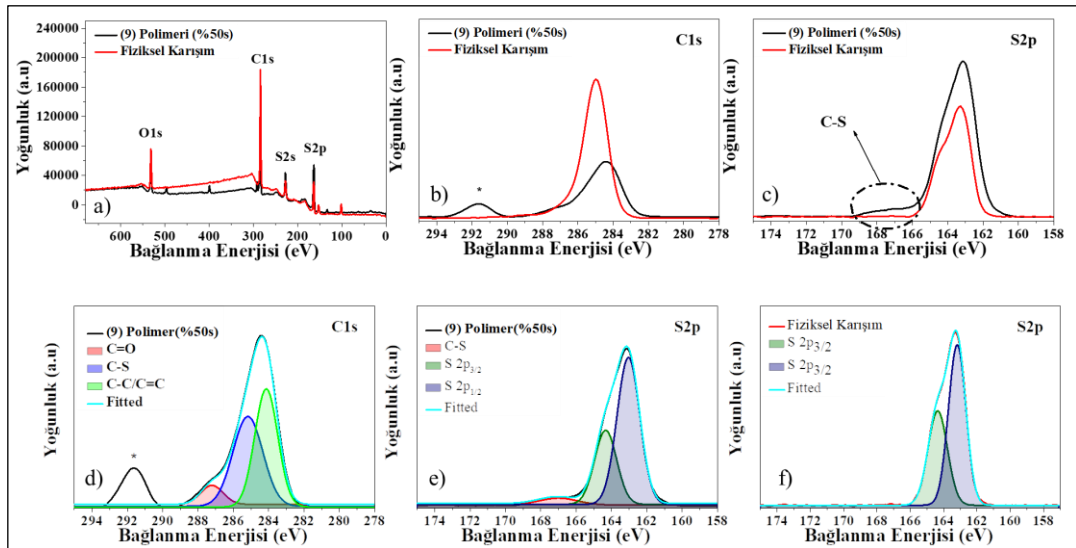
(9) Polymerlerinin toz formda 50 ve 2 μm 'den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, artan polimer içeriği ile yüzey morfolojisinin daha gözenekli ve graft polimer oluşturmaya yatkın bir görünüm sergilediği görülmektedir (Şekil 6.57).



Şekil 6.57: (9) Polymerinin a) %90s b) %75s c) %50s SEM görüntüleri.

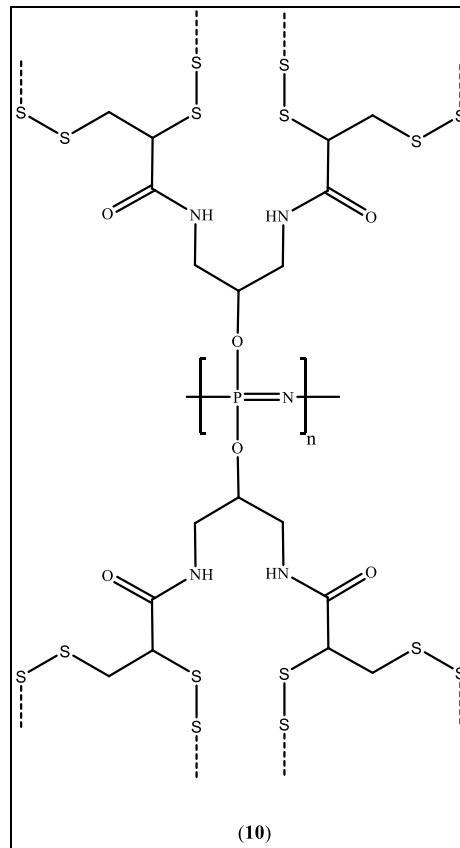
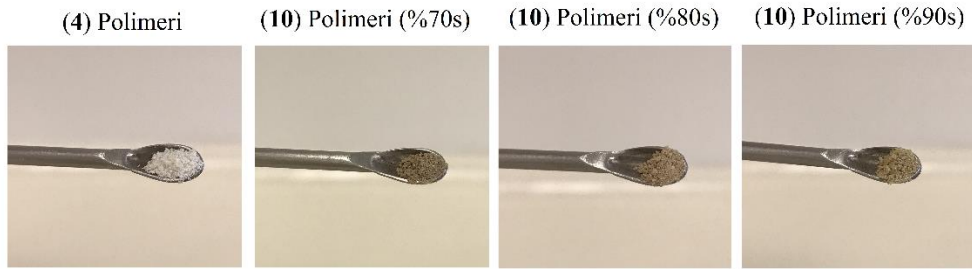
(3) Polymerinin üzerindeki akrilik kısımların sülfür ile vulkanizasyonu sonucu elde edilen elektroaktif (9) polymerinin yapısındaki C-S oluşumu X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) yöntemi kullanılarak araştırılmıştır (Şekil 6.58). Ayrıca kovalent olarak C-S oluşumunun desteklenmesi amacıyla elektroaktif (9)

polimeri ile (3) polimerinin sülfür ile fiziksel karışımının karşılaştırmalı XPS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. (9) Polimer(%50s) ve (3) polimerinin sülfür ile fiziksel karışımının XPS genel spektrumları incelendiğinde; sırasıyla O 1s, C 1s, S 2s ve S 2p sinyalleri 532.0, 283.8, 227.7 ve 162.8 eV 'luk bağlanma enerji değerleriyle belirlenmiştir (Şekil 6.58a). (9) Polimer(%50s) ve (3) polimerinin sülfür ile fiziksel karışımı için C 1s ve S 2p kısmi XPS spektrumları üst üste olacak şekilde incelendiğinde, C 1s spektrumların benzer olması ve S 2p spektrumlarında (9) polimer(%50s) için 167.1 eV bağlanma enerjisi ile C-S bağ oluşumu dikkat çekmektedir. (9) Polimer(%50s) için C 1s kısmi spektrumu detaylı analizi gerçekleştirildiğinde, sırasıyla 287.2, 285.2 ve 284.1 eV bağlanma enerjileri ile C=O, C-S ve C-C/C=C bağlarını işaret etmektedir. 291.6 eV bağlanma enerji değerindeki pik ise ölçüm esnasında ortamdaki safsızlığa atfedilebilir. Ayrıca (9) polimer(%50s) için S 2p kısmi spektrumu detaylı analizi gerçekleştirildiğinde, sırasıyla 167.1, 164.3 ve 163.0 eV bağlanma enerjileri ile C-S, S 2p_{3/2} ve S2p_{1/2} bağlarını işaret etmektedir (şekil 6.58e). (3) polimerinin sülfür ile fiziksel karışımı için S 2p kısmi spektrumu detaylı analizi gerçekleştirildiğinde, sırasıyla 164.3 ve 163.2 eV bağlanma enerjileri ile S 2p_{3/2} ve S2p_{1/2} bağlarını işaret etmektedir (şekil 6.58f). Sonuç olarak XPS ölçümlerinin (9) polimer(%50s) için kovalent olarak C-S bağ oluşumunu desteklediği anlaşılabılır.



Şekil 6.58: (9) Polimer(%50s) ve fiziksel karışım için a) XPS genel b)XPS C 1s kısmi c) XPS S 2p kısmi spektrumu d) (9) polimer(%50s) için XPS C 1s kısmi e) (9) polimer(%50s) için XPS S 2p kısmi f) fiziksel karışım için XPS S 2p kısmi spektrumu.

6.1.11.Poli(S-rastgele-bis(1,3-diakrilamido-2-propanoksi))fosfazen (10) Polimerlerinin Yapı Analizi

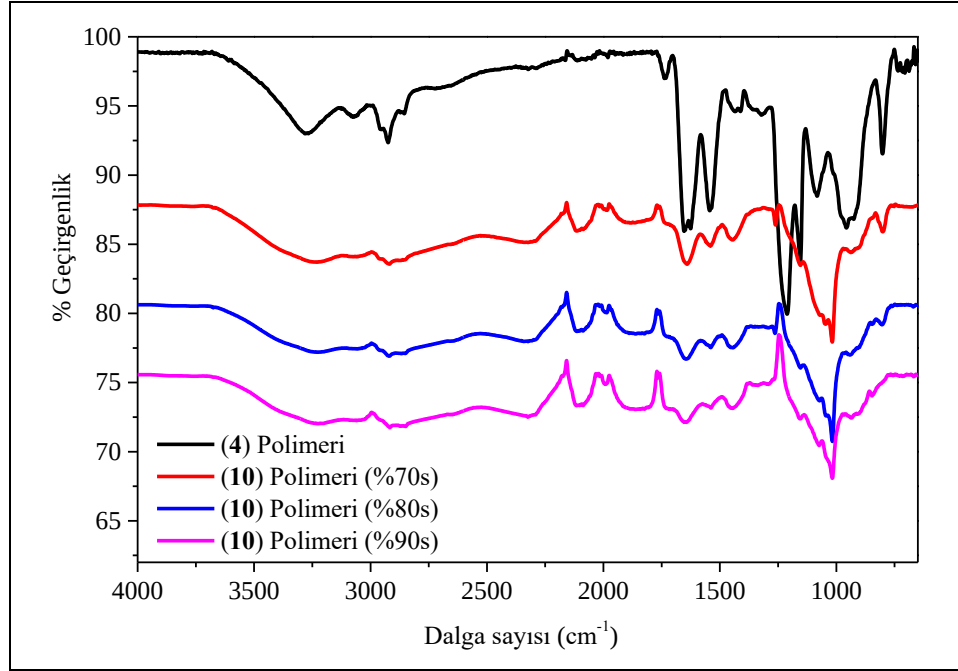


Şekil 6.59: (10) Polimerlerinin sentez şeması.

(10) Polimerlerinin (Şekil 6.59) FT-IR, DSC, TGA ve SEM analizlerinden elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir.

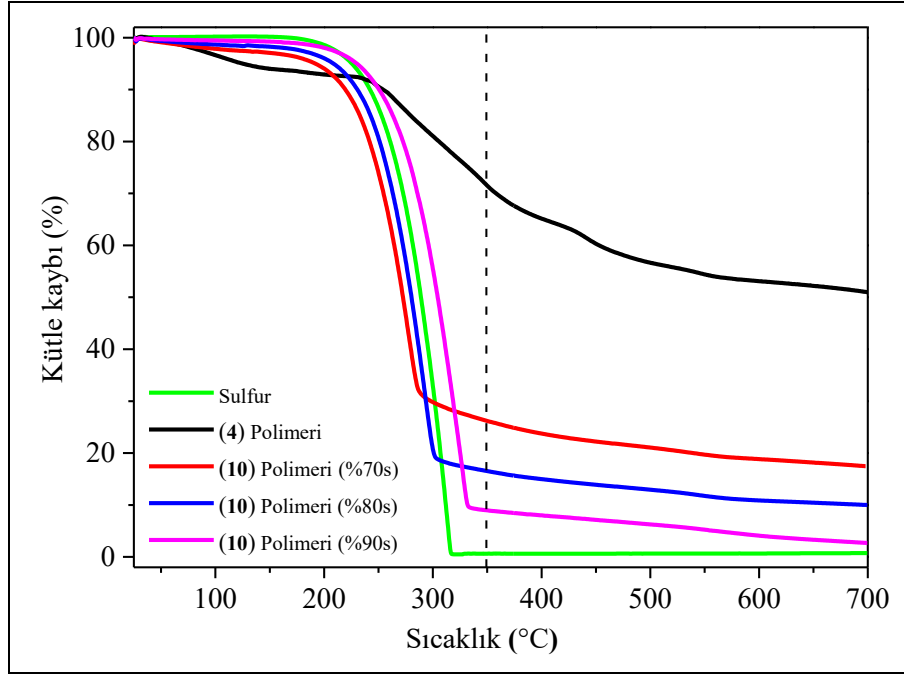
(10) Polimerlerinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde, N-H gerilme titreşimi $\nu = 3240 \text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H (alkan) gerilme titreşimleri $\nu = 2964\text{-}2918\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$, C=O (amit) gerilme titreşimleri $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$, sekonder N-H (amit) eğilme

titreşimi $\nu = 1539 \text{ cm}^{-1}$, P=N titreşimleri $\nu = 1156 \text{ cm}^{-1}$ olduğu düşünülmektedir (Şekil 6.60).



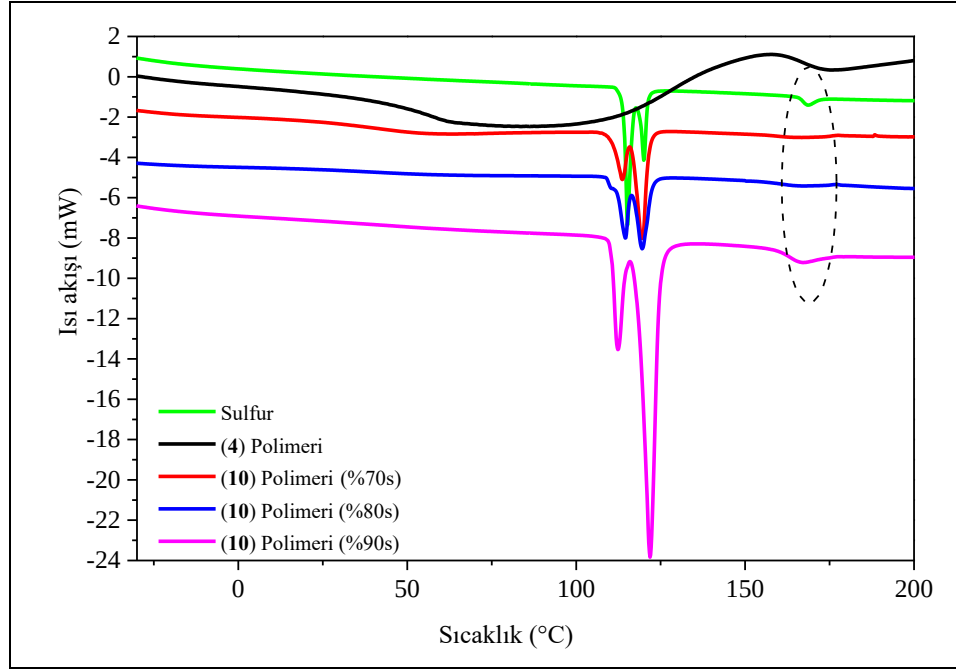
Şekil 6.60: (10) Polimerlerinin FT-IR spektrumları.

TGA termogramı incelendiğinde, (4) polimeri için 350 °C 'de %72 birim bozunmadan kalan polimer zincirinde %23 birim bozunan organik kısım vardır [termogramdan görüldüğü üzere 100 °C 'de (4) polimeri içerisinde yaklaşık %5 'lik bir nem miktarı göz önüne alınarak] ve (10) polimer (%70s) için %26 birim bozunmadan kalan polimer zinciri üzerinde bozunan organik kısım yukarıdaki formüle göre %8.3 'tir. (10) Polimer (%70s) için %74 birim bozunan tüm kısımdan %8.3 birimlik bozunan organik kısmın çıkarılmasıyla (10) polimer (%70s) içerisindeki sülfür miktarı %65.7 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama yöntemi kullanılarak (10) polimer (%70s) içerisindeki sülfür miktarı %65.7, (10) polimer (%80s) içerisindeki sülfür miktarı %78.2 ve (10) polimer (%90s) içerisindeki sülfür miktarı %88.1 olarak belirlenmiştir (Şekil 6.61).



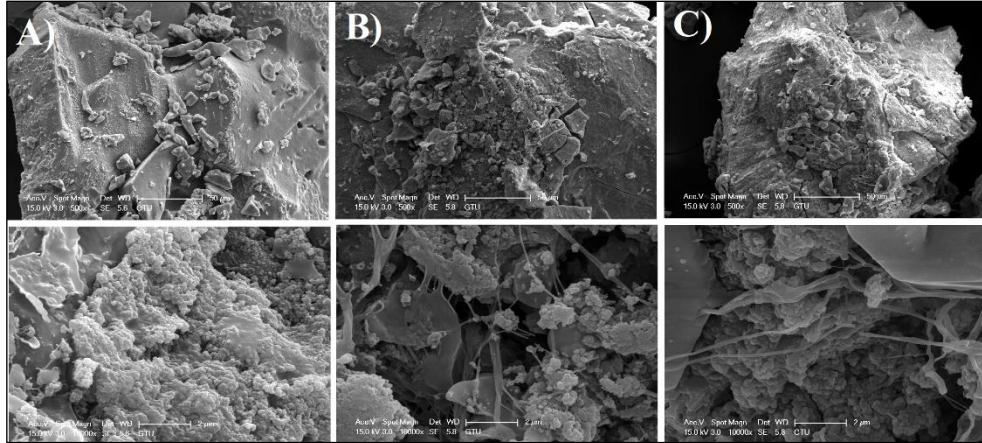
Şekil 6.61: (10) Polimerlerinin TGA termogramları.

(10) Sülfür oranlı polimerlerin DSC termogramı incelendiğinde, %70 ve %80 wt sülfür oranlı polimerin yapısına kovalent olarak bağlanmış sülfürlerden kaynaklı 112 °C ve 118 °C ‘de olmak üzere iki pik T_g değeri verdiği ve (10) polimerindeki artan sülfür oranıyla birlikte %90 wt sülfür oranlı polimerin yapısına kovalent olarak bağlanmış sülfürlerden kaynaklı T_g değerinin ise 112 °C ve 122 °C ‘de olmak üzere iki pik halinde görülmektedir. Ayrıca saf sülfürün eriyerek biradikal oluşturması sonucu gözlenen 170 °C ‘deki pikin polimerik yapılarda gözlenmemesi polimer içerisinde sülfürün tamamen kovalent bağlandığını göstermektedir (Şekil 6.62).



Şekil 6.62: (10) Polimerlerinin DSC termogramları.

(10) Polimerlerinin toz formda 50 ve 2 μm 'den alınan SEM görüntüleri incelendiğinde, %80 wt sülfür içerikli polimerin yüzey morfolojisinin daha gözenekli bir görünüm sergilediği görülmektedir (Şekil 6.63).

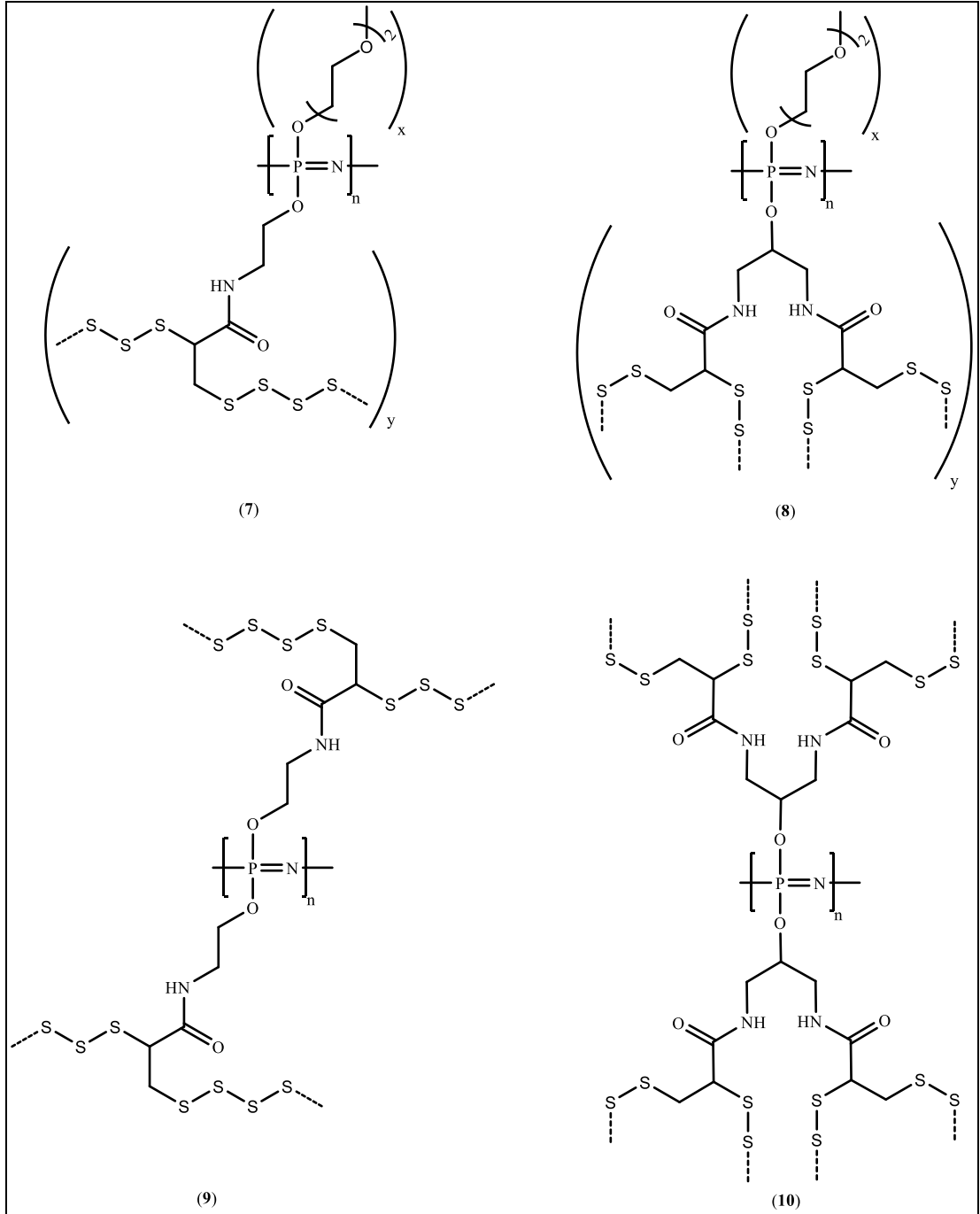


Şekil 6.63: (10) Polimerinin a) %90s b) %80s c) %70s SEM görüntüleri.

6.2. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Polifosfazenler inorganik polimerler içerisinde önemli bir yere sahiptir. Ana zincir üzerinde birbirini takip eden P ve N atomları bulunduran polimer, fosfor atomu üzerinde bulunan aktif klor atomları ile birçok reaktifin basit nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından; termosetlerden elastomerlere kadar fiziksel ve kimyasal özellikleri süstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen birçok türevi kolaylıkla hazırlanabilir [28]. Bunun yanında etilen glikol türevi içeren polifosfazenler, yüksek termal kararlılık ve oksidatif koşullara dayanıklı olmasıyla lityum iyon pillerde polimer elektrolit, yakıt hücrelerinde katalizör bağlayıcı ve gaz difüzyon tabakası olarak kullanımı konusundaki çalışmalar büyük ilgi uyandırmıştır [29-31]. Tez kapsamında, lityum sülfür pillerde katot malzeme olarak kullanılabilecek polifosfazen temelli akrilik gruplar taşıyan polimerler sentezlendi. Literatür verileri göz önüne alınarak tasarlanan polimerlerdeki akrilik grup içeren 2-akrilamidoetanol ve 1,3-diakrilamido-2-propanol molekülleri güçlü lityum polisülfid bağlama kapasitelerinden dolayı seçilmiştir. Ayrıca yine literatür verilerine göre dietilen glikol metil eter kısımları lityum iyon difüzyonunu arttıracığı böylece katot olarak kullanımı sırasında karbon katkısının azaltılabileceği ve tüm hücrenin elektrokimyasal performansında gelişme olabileceği düşünüldüğü için tercih edilmiştir. Tez kapsamında sentezlenen polimerlerden dietilen glikol metil eter içeren ve içermeyen polimerlerin elektrokimyasal pil performansları karşılaştırılarak eter grubunun etkisi ve polimerlerin Lityum Sülfür pillerdeki özellikleri araştırılmıştır.

Sentezi ve karakterizasyonları yapılarak elektrokimyasal özellikler incelenen polimerlerin yapıları aşağıda verilmiştir.



Şekil 6.64: Tez kapsamında elektrokimyasal özellikleri incelenen polimer yapıları.

6.2.1.Elektroaktif Akrilik Gruplar Taşıyan Fosfazen Temelli Polimerlerin Alev Geciktirici ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

6.2.1.1. Alev Geciktirici Özelliklerin İncelenmesi

Sentezleri gerçekleştirilen elektroaktif akrilik gruplar taşıyan fosfazen temelli (9) ve (10) polimerlerin alev geciktirici özellikleri sırasıyla başlangıç polimerileri olan (3) ve (4) polimerleri ile kıyaslanarak polimerlerin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), tutuşmaya başlama zamanı (SIT) ve tutuşma sonrası sönme zamanı (SET) değerleri TGA ve yakma testleri yoluyla değerlendirildi. Ayrıca polimerlerin FT-IR değişimleri yakma öncesi ve sonrası olarak gerçekleştirildi.

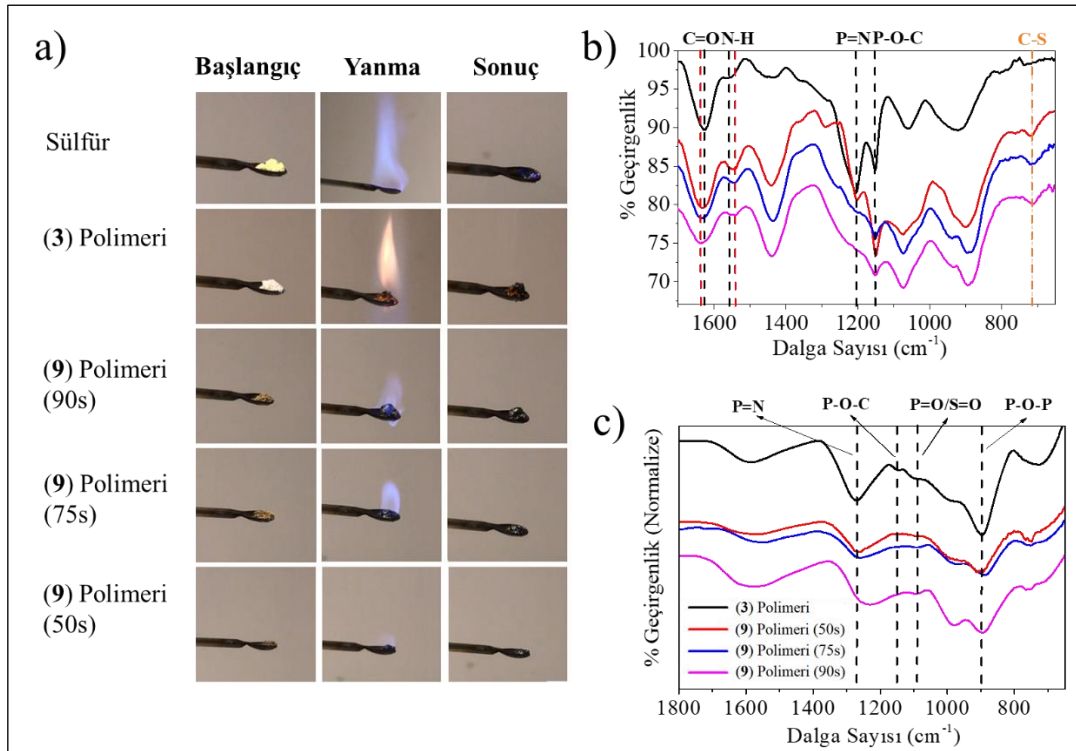
Bir alev geciktirici malzeme için LOI değeri dört kategoride değerlendirilmektedir: %20,9'u havada kolayca yanabilir (havadaki oksijen oranı %21), 21–28 oranlarda yavaş yanma, 28–100 kendi kendine sönen; ve >100 doğal olarak yanıcı değildir.

(3) ve (9) polimerleri için alev geciktirici özellik çalışmalarında toz sülfür referans olarak değerlendirilmiştir. Tablo 1 'deki LOI değerler incelendiğinde (3) polimeri için 37.5 değeri ile kendi kendine sönen malzeme kategorisindedir. (9) polimerleri için artan sülfür içeriği ile beklenen şekilde LOI değerlerinde azalma görülmekte ve değerler sırasıyla 31.1, 21.5 ve 19.3 'tür. Toz sülfürün referans olarak LOI değerinin 17.5 alınması durumunda tüm (9) polimerlerinin LOI değerleri daha yüksektir. Ayrıca toz sülfürün SIT (1.33 s/5mg) ve SET (18.85 s/5mg) değerleri göz önüne alındığında hızlı bir şekilde yanarak uzun bir sürede söndüğü görülmektedir. (3) polimeri için SIT (2.26 s/5mg) ve SET (1.68 s/5mg) değerleri incelendiğinde polimerin referans sülfür'e göre daha geç tutuştuğu ve oldukça hızlı bir şekilde söndüğü görülmüştür. (9) polimerleri için artan sülfür içeriği sırası ile SIT ve SET değerleri: (9) polimeri (%50s) için 3.42 ve 1.71, (9) polimeri (%75s) için 2.95 ve 5.13, (9) polimeri (%90s) için 1.93 ve 5.35 'tir. Bu değerlerin göz önüne alındığında : (9) polimeri (%50s) için tutuşmaya başlama zamanının (SIT) en yüksek ve tutuşma sonrası hızlı bir şekilde söndüğü (SET) görülmektedir.

Tablo 6.1: Sülfür, (3) ve (9) polimerlerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), tutuşmaya başlama zamanı (SIT), tutuşma sonrası sönme zamanı (SET) değerleri.

	TGA Kalıntısı	LOI value	SIT s/5mg	SET s/5mg
Sülfür	-	17.5	1.33	18.86
(3) Polimer	50	37.5	2.26	1.68
(9) Polimeri (%50s)	34	31.1	3.42	1.71
(9) Polimeri (%75s)	10	21.5	2.95	5.13
(9) Polimeri (%90s)	4.5	19.3	1.93	5.35

(3) ve (9) polimerleri için alev geciktirici özellik çalışmaları kapsamında elde edilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, yakma testi öncesinde 1205 cm^{-1} 'de P=N titreşimleri yakma testi sonrasında belirgin bir şekilde 1266 cm^{-1} 'de görülmektedir. Ayrıca yakma testi sonrasında yaklaşık 895 cm^{-1} 'deki P-O-P titreşimlerinin de korunduğu görülmektedir. Sonuç olarak yakma testi sonrasında polifosfazen zincirine ait olan bu değişimler (3) polimeri kullanılarak hazırlanan (9) polimerlerinin alev geciktirme özelliklerini desteklemektedir.



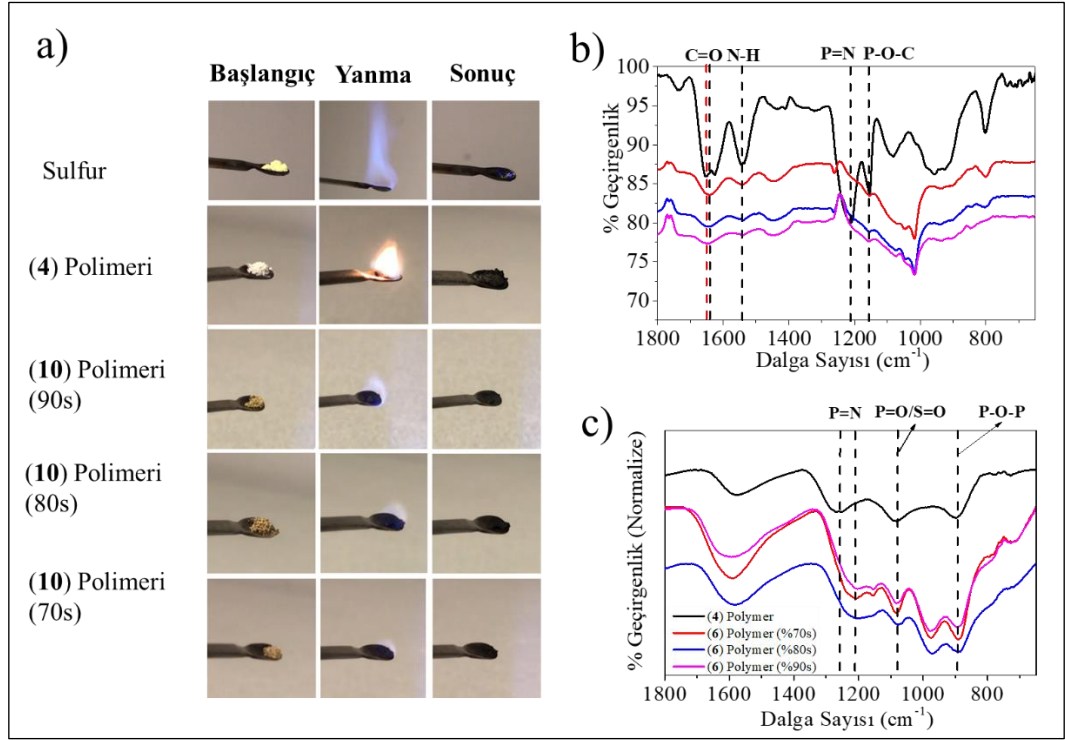
Şekil 6.65: a) Sülfür, (3) polimeri ve (9) polimerlerinin yakma testi b) yakma testi öncesi FT-IR spektrumları c) yakma testi sonrası FT-IR spektrumları.

(4) ve (10) polimerleri için alev geciktirici özellik çalışmalarında toz sülfür referans olarak değerlendirilmiştir. Tablo 2 ‘deki LOI değerler incelendiğinde (4) polimeri için 37.9 değeri ile kendi kendine sönen malzeme kategorisindedir. (10) polimerleri için artan sülfür içeriği ile beklenen şekilde LOI değerlerinde azalma görülmekte ve değerler sırasıyla 24.5, 21.7 ve 18.7 ‘dir. Toz sülfürün referans olarak LOI değerinin 17.5 alınması durumunda tüm (10) polimerlerinin LOI değerleri daha yüksektir. Ayrıca toz sülfürün SIT (1.33 s/5mg) ve SET (18.85 s/5mg) değerleri göz önüne alındığında hızlı bir şekilde yanarak uzun bir sürede söndüğü görülmektedir. (4) polimeri için SIT (5.28 s/5mg) ve SET (0.33 s/5mg) değerleri incelendiğinde polimerin referans sülfür’e göre daha geç tutuştuğu ve oldukça hızlı bir şekilde söndüğü görülmüştür. (10) polimerleri için artan sülfür içeriği sırası ile SIT ve SET değerleri: (10) polimeri (%70s) için 3.11 ve 0.69, (10) polimeri (%80s) için 2.08 ve 3.23, (10) polimeri (%90s) için 1.64 ve 3.63 ‘tür. Bu değerlerin göz önüne alındığında : (10) polimeri (%70s) için tutuşmaya başlama zamanının (SIT) en yüksek ve tutuşma sonrası hızlı bir şekilde söndüğü (SET) görülmektedir.

Tablo 6.2: Sülfür, (4) ve (10) polimerlerinin sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), tutuşmaya başlama zamanı (SIT), tutuşma sonrası sönmeye zamanı (SET) değerleri.

	TGA Kalıntısı	LOI value	SIT s/5mg	SET s/5mg
Sülfür	-	17.5	1.33	18.86
(4) Polimer	51	37.9	5.28	0.33
(10) Polimeri (%70s)	17.5	24.5	3.11	0.69
(10) Polimeri (%80s)	10.4	21.7	2.08	3.23
(10) Polimeri (%90s)	3	18.7	1.64	3.63

(4) ve (10) polimerleri için alev geciktirici özellik çalışmaları kapsamında elde edilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, yakma testi öncesinde 1213 cm^{-1} ‘de P=N titreşimleri yakma testi sonrasında belirgin bir şekilde 1204 cm^{-1} ‘de görülmektedir. Ayrıca yakma testi sonrasında yaklaşık 893 cm^{-1} ‘deki P-O-P titreşimlerinin de korunduğu görülmektedir. Sonuç olarak yakma testi sonrasında polifosfazen zincirine ait olan bu değişimler (4) polimeri kullanılarak hazırlanan (10) polimerlerinin alev geciktirme özelliklerini desteklemektedir.



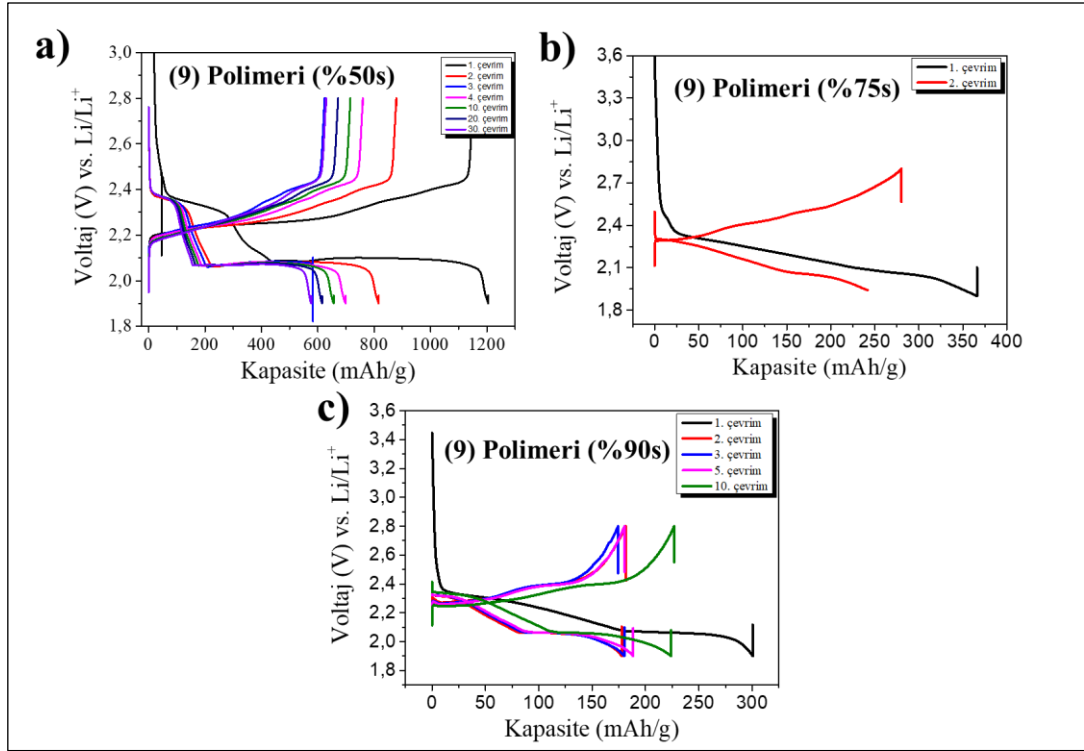
Şekil 6.66: a) Sülfür, (4) polimeri ve (10) polimerlerinin yakma testi b) yakma testi öncesi FT-IR spektrumları c) yakma testi sonrası FT-IR spektrumları.

6.2.1.2. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Oluşturulan tüm hücreler için 1,3-dioksalan:dimetoksietan, (DOL:DME) 1:1 çözücü sistemi kullanılarak 0.5M LiNO₃ ile hazırlanan 1M lityum bis(triflorometansulfonil)imide (LiTFSI) elektrolit olarak kullanılmıştır. Her hücre başına katot malzemesinde 1.5 mg sülfür yüklemesi ile 0.15 mL elektrolit kullanılarak karşıt ve referans elektrot olarak lityum ile oluşturulan swagelok türü hücrelerin testleri Biologic VMP-3 galvanostat/potentiostat cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

Üç farklı oranda sülfür içeriğine sahip (9) polimerlerinin ilk olarak aktif malzeme (%50, 75 ve 90 sülfür oranlı (9) polimerleri):Karbon siyahı=70:30 oranı ile oluşturulan pillerin kapasite-voltaj ölçümleri gerçekleştirilerek en olası sülfür içerikli polimer katot belirlenmiştir (Şekil 4.7). Kapasite-voltaj grafikleri incelendiğinde, (9) polimeri (%50s) için ilk deşarj kapasitesinin 1025 mAh/g olduğu ve 30 çevrim sonunda bu değer 576 mAh/g olduğu görülmektedir. (9) polimeri (%75s) için ilk deşarj kapasitesinin 365 mAh/g ve ikinci deşarj kapasitesinin ise 241 mAh/g olduğu kaydedilmiştir. (9) polimeri (%90s) için ilk deşarj kapasitesinin 300 mAh/g ve 10

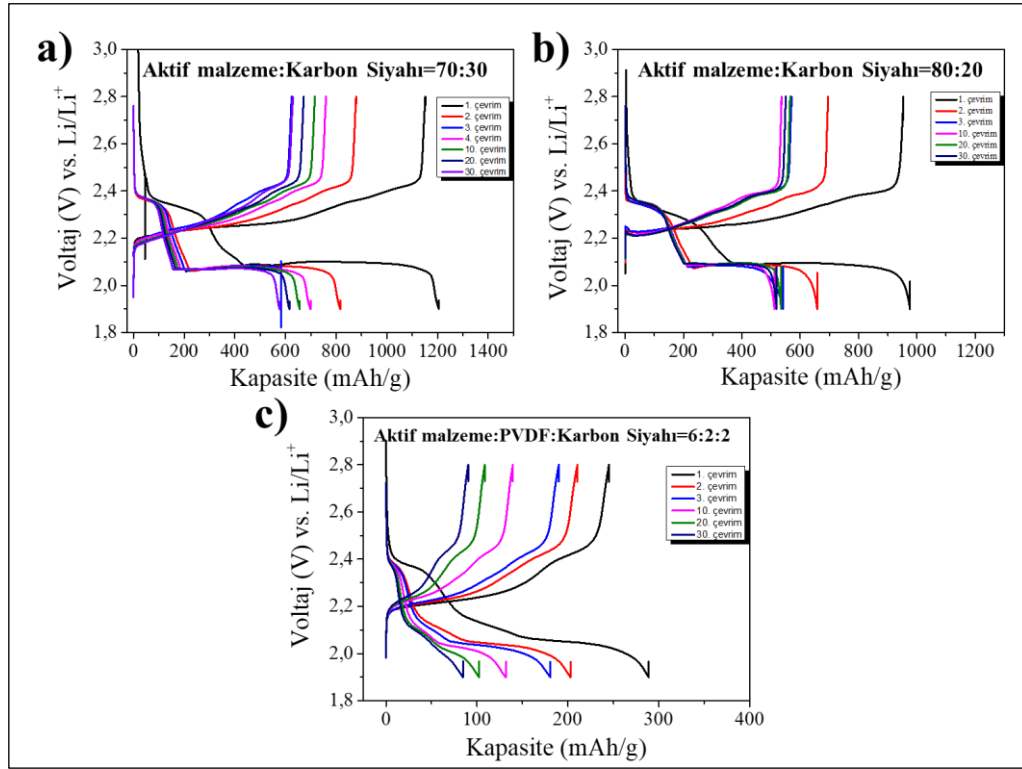
çevrim sonunda bu değerin 224 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçları göz önüne alındığında %50 sülfür içerikli (9) polimerinin en yüksek kapasite ve çevrim ömrü sergilemesi üzerine diğer kapsamlı elektrokimyasal ölçümler sadece bu polimer oranı üzerinden gerçekleştirilmiştir. Sülfür içeriği ağırlıkça % 75 ve % 90'a çıkarıldığında, sülfürün yalıtkan doğası sebebiyle daha zayıf elektrokimyasal performanslar elde edilmiştir (Şekil 6.67).



Şekil 6.67: (9) polimerinin a) %50 b) %75 c) %90 sülfür içerikli polimerlerin kapasite-voltaj grafikleri.

%50 sülfür içerikli (9) polimerinin kapsamlı elektrokimyasal testlerine geçilmeden önce oluşturulacak katot malzemenin optimum pil bileşiminin belirlenebilmesi amacıyla aktif malzeme:karbon siyahı=70:30, aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 ve aktif malzeme:PVDF:karbon siyahı=60:20:20 olmak üzere kapasite-voltaj çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.68). Kapasite-voltaj grafikleri incelendiğinde, aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 ile oluşturulan hücrenin ilk deşarj kapasitesinin 1025 mAh/g olduğu ve 30 çevrim sonunda bu değerin 576 mAh/g olduğu görülmektedir. Aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 ile oluşturulan hücrenin ilk deşarj kapasitesinin 978 mAh/g olduğu ve 30 çevrim sonunda bu değerin 517 mAh/g olduğu kaydedilmiştir. Aktif malzeme:PVDF:karbon

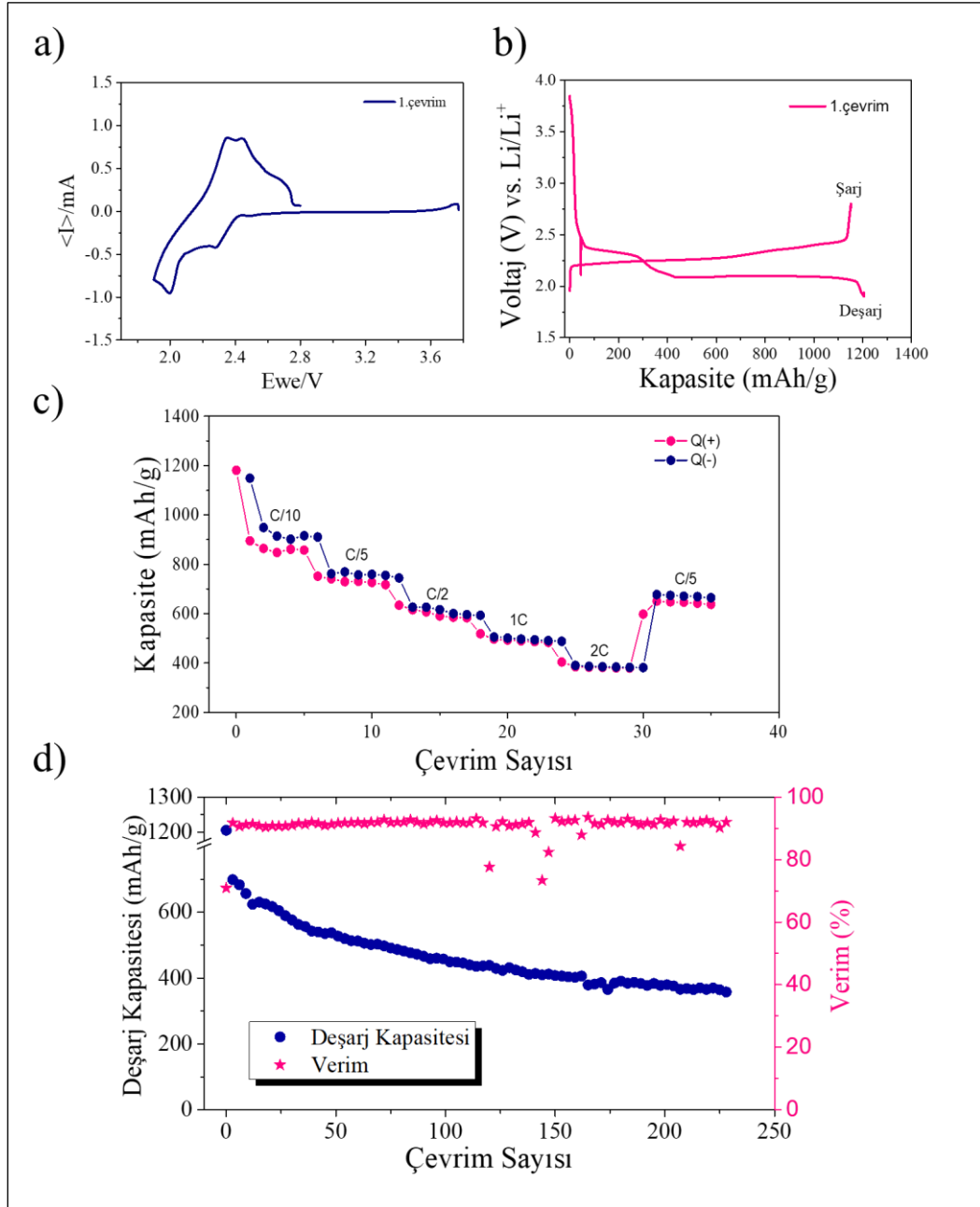
siyahı=60:20:20 ile oluşturulan hücrenin ise ilk deşarj kapasitesinin 288 mAh/g olduğu ve 30 çevrim sonunda bu değerin 84 mAh/g olarak ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları dikkate alındığında kapasite ve kapasite korunumu açılarından optimum katot bileşiminin aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 oranı olması sebebiyle detaylı elektrokimyasal testler bu katot bileşimi üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.68: %50 sülfür içerikli (9) polimeri'nin a) aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 b) aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 c) aktif malzeme:PVDF:karbon siyahı=60:20:20 oranları ile oluşturulan pillerin kapasite-voltaj grafikleri.

%50 sülfür içerikli (9) polimeri ile oluşturulan hücrelerde detaylı tüm ölçümler lityum metalinin referans ve karşıt elektrot olarak kullanıldığı, 1.9-2.8V (vs Li/Li^+) voltaj aralığında Biologic VMP-3 galvanostat/potentiostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 0.1mV/s 'lık tarama hızında gerçekleştirilen Şekil 6.69a 'daki Cv grafiği incelendiğinde, katodik taramada 2.3 ve 2.0 V (vs Li/Li^+) civarındaki tepeler sırası ile elementel sülfürün yüksek dereceli lineer polisüflitlere Li_2Sn ($3 < n < 8$) ve kısa zincirli Li_2S_2 , Li_2S türlerine indirgenmelerine karşılık gelmektedir. Anodik taramada ise 2.35 V (vs Li/Li^+) civarındaki tepe Li_2S ve Li_2S_2 deşarj ürünlerinin polidisüflitlere oksidasyonuna atfedilmektedir. Hücrenin C/5 akım yoğunluğunda ilk galvanostatik deşarj profili (Şekil 6.69b) incelendiğinde, hücrenin Li-S piller için

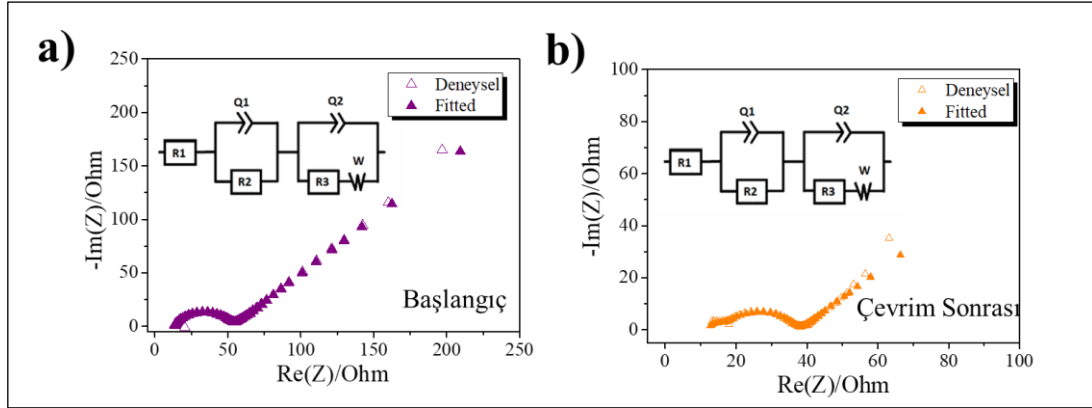
karakteristik iki deşarj platosuna sahip olduğu gör÷lmektedir. Bu iki deşarj platosu C_v ile uyumlu bir şekilde 2.3 V (vs Li/Li^+) 'deki ilk deşarj platosu sülfürün uzun zincirli polisülfitle dönüşümünü gösterirken, 2V (vs Li/Li^+) 'deki plato uzun zincirli polisülfitlerin kısa zincirli polisülfitle dönüşümünü ifade etmektedir. Hücre ilk çevrimde 1205 mAh/g 'lık bir deşarj kapasitesi gösterirken 1151 mAh/g 'lık bir şarj kapasitesi elde edilmiştir. Kolombik verimlilik ise %95 olarak ölç÷lmüştür. Hücrenin farklı akım yoğunluklarındaki C-hız performansı şekil 6.69c' de gösterilmektedir. Hücre düşük akım yoğunluklarından başlanarak daha yükseğe doğru olacak şekilde çalıştırıldı ve ardından C/5 olacak şekilde ayarlandı. Hücre ilk çevrimde 1181 mAh/g gibi yüksek bir deşarj kapasitesi gösterirken, deşarj kapasite değeri C/10 akım yoğunluğunda 895 mAh/g 'ye düşmüştür. 750 mAh/g, 634 mAh/g, 486 mAh/g ve 384 mAh/g deşarj kapasiteleri sırasıyla C/5, C/2, 1C ve 2C akım yoğunluklarında elde edilmiştir. Akım yoğunluğu tekrardan C/5 'e geri döndüğünde hücre 650 mAh/g deşarj kapasitesi sergilerken tersine çevrilebilir bir hız performansı göstermiştir. Hücrenin C/5 akım yoğunluğundaki uzun çevrim performansı Şekil 6.69d 'de gör÷lmektedir. İlk deşarj kapasitesi 1205 mAh/g 'lık bir değeri işaret ederken 200 çevrim sonunda yaklaşık 400 mAh/g 'lık bir deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Dahası polimer katot malzemenin üzerindeki polar amit gruplarının güçlü lityum polisülfid bağlama kapasitesinden dolayı kolombik verimliliğin nispeten yüksek olduğu gör÷lmektedir.



Şekil 6.69: (9) polimeri (%50s) 'nin a) 0.1 mV/s tarama hızındaki CV grafiği b) 0.2C akım yoğunluğundaki ilk şarj/deşarj grafiği c) farklı akım yoğunluklarındaki C-hız performansı d) 0.2C akım yoğunluğundaki pilin çevrim performansı.

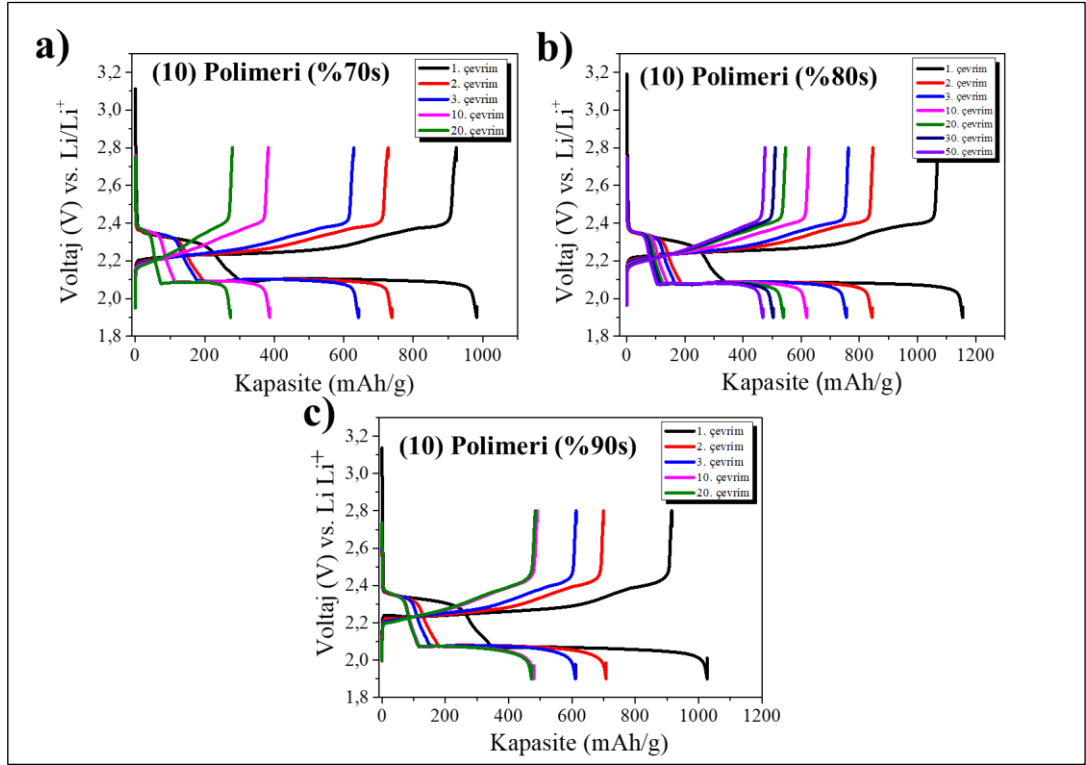
%50 sülfür içerikli (9) polimeri 'nin elektrokimyasal davranışlarını araştırmak için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) analizi kullanılmıştır. Şekil 6.70 'de gösterilen ve üzerine eş değer devreleri yerleştirilmiş Nyquist grafiği incelendiğinde, R_{toplam} başlangıç toplam direnç değeri 57.428 Ohm (R_1 : 13.44, R_2 : 39.64, R_3 : 4.348) olarak elde edilirken 35 çevrim sonra R_{toplam} 37.702 Ohm (R_1 : 12.18, R_2 : 21.86, R_3 : 3.662) olarak belirlenmiştir. Yani 35 çevrim sonrasında elektrolit direncinde (R_1) bir artış, katot elektrolit arayüzünde ($R_2 \parallel Q_2$) kaynaklı bir

direnç artışı ve indirgenme ürünü Li_2S ($\text{R}_3 \parallel \text{Q}_3$) gözlenmemiştir. Toplam dirençteki azalma ise polimer yapısının tekrardan yönelmesine atfedilebilir.



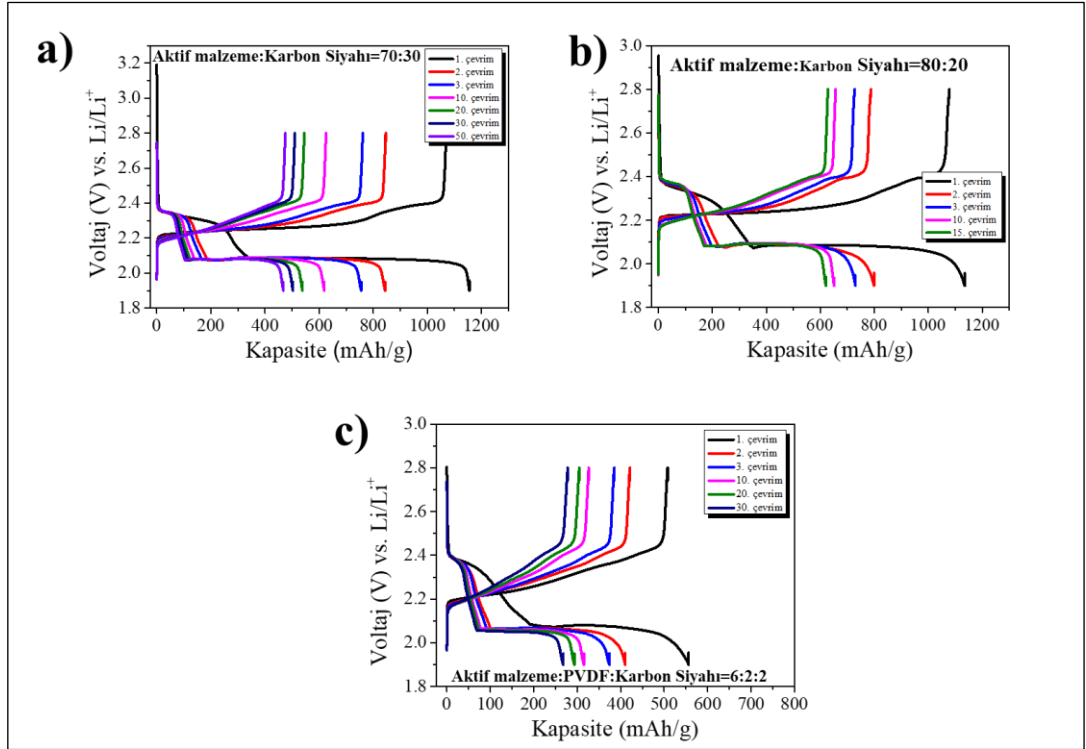
Şekil 6.70: (9) Polimeri (%50s) 'nin a) başlangıç b) 35 çevrim sonrası Nyquist grafiği.

Üç farklı oranda sülfür içeriğine sahip (10) polimerlerinin ilk olarak aktif malzeme (%70, 80 ve 90 sülfür oranlı (10) polimerleri):Karbon siyahı=70:30 oranı ile oluşturulan pillerin kapasite-voltaj ölçümleri gerçekleştirilerek en olası sülfür içerikli polimer katot belirlenmiştir (Şekil 4.7). Kapasite-voltaj grafikleri incelendiğinde, (10) polimeri (%70s) için ilk deşarj kapasitesinin 981 mAh/g olduğu ve 20 çevrim sonunda bu değer 274 mAh/g olduğu görülmektedir. (10) Polimeri (%80s) için ilk deşarj kapasitesinin 1155 mAh/g ve 20 çevrim sonunda bu değer 540 mAh/g olduğu kaydedilmiştir. (10) Polimeri (%90s) için ilk deşarj kapasitesinin 1028 mAh/g ve 20 çevrim sonunda bu değer 473 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçları göz önüne alındığında %80 sülfür içerikli (10) polimerinin en yüksek kapasite ve çevrim ömrü sergilemesi üzerine elektrokimyasal ölçümler sadece bu polimer oranı üzerinden devam edilmiştir (Şekil 6.71).



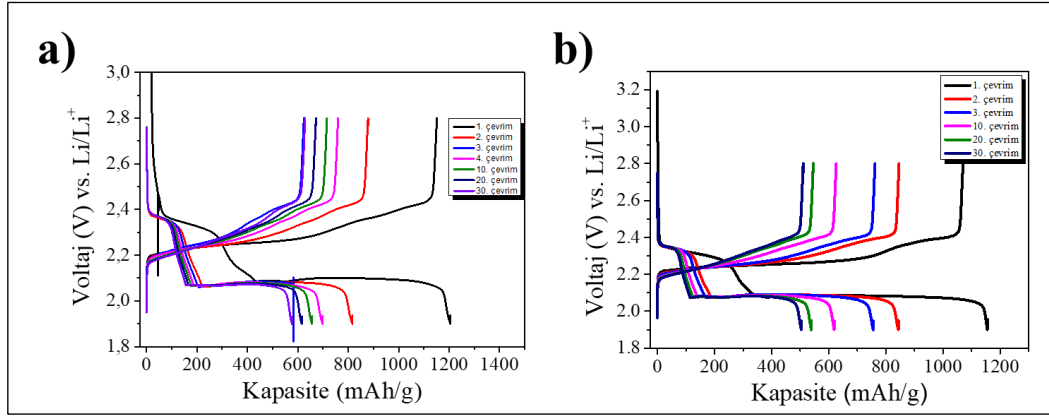
Şekil 6.71: (10) Polimerinin a) %70 b) %80 c) %90 sülfür içerikli polimerlerin kapasite-voltaj grafikleri.

%80 sülfür içerikli (10) polimeri ile oluşturulacak katot malzemenin optimum pil bileşiminin belirlenebilmesi amacıyla aktif malzeme:karbon siyahı=70:30, aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 ve aktif malzeme:PVDF:karbon siyahı=60:20:20 olmak üzere kapasite-voltaj çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.8). Kapasite-voltaj grafikleri incelendiğinde, aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 ile oluşturulan hücrenin ilk deşarj kapasitesinin 1135 mAh/g olduğu ve 15 çevrim sonunda bu değer 619 mAh/g olduğu görülmektedir. Aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 ile oluşturulan hücrenin ilk deşarj kapasitesinin 1154 mAh/g olduğu ve 20 çevrim sonunda 539 mAh/g ve bu değer 50 çevrim sonunda 468 mAh/g olduğu kaydedilmiştir. Aktif malzeme:PVDF:karbon siyahı=60:20:20 ile oluşturulan hücrenin ise ilk deşarj kapasitesinin 556 mAh/g olduğu ve 20 çevrim sonunda 293 mAh/g ve bu değer 30 çevrim sonunda 267 mAh/g olarak ölçülmüştür (Şekil 6.72).



Şekil 6.72: %80 sülfür içerikli (10) polimeri'nin a) aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 b) aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 c) aktif malzeme:PVDF:karbon siyahı=60:20:20 oranları ile oluşturulan pillerin kapasite-voltaj grafikleri.

Aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 oranı ile %50 sülfür içerikli (9) polimeri ile hazırlanan ve %80 sülfür içerikli (10) polimeri ile hazırlanan hücrenin kapasite voltaj grafikleri incelendiğinde, (9) polimeri için ilk deşarj kapasitesinin 1025 mAh/g olduğu ve 30 çevrim sonunda bu değer 576 mAh/g olduğu görülmektedir. (10) polimeri için ise 1154 mAh/g olduğu ve bu değer 30 çevrim sonunda 468 mAh/g olduğu kaydedilmiştir (Şekil 6.73). (9) ve (10) Polimerlerinin elektrokimyasal açıdan benzer değerler sergilemesi beklenen bir sonuçtur. Polimerlerin tasarımları aşamasında üzerlerindeki akrilamit gruplarının yüksek lityum sülfat tutma kapasitelerinden dolayı seçilmiştir. (10) Polimerinin üzerindeki akrilamit yoğunluğunun (9) polimerine göre çok daha yüksek olmasından dolayı (10) polimerinin daha yüksek lityum sülfat bağlaması ve bu nedenle daha yüksek sülfür içeriği ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak (10) polimerinin kapasite değerlerinin (9) polimerine kıyasla benzer sonuçlar elde edilmesi sebebiyle detaylı elektrokimyasal ölçümlerine devam edilmemiştir.



Şekil 6.73: Aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 oranı ile a) %50 sülfür içerikli (9) polimeri ile hazırlanan hücrenin b) %80 sülfür içerikli (10) polimeri ile hazırlanan hücrenin kapasite voltaj grafikleri.

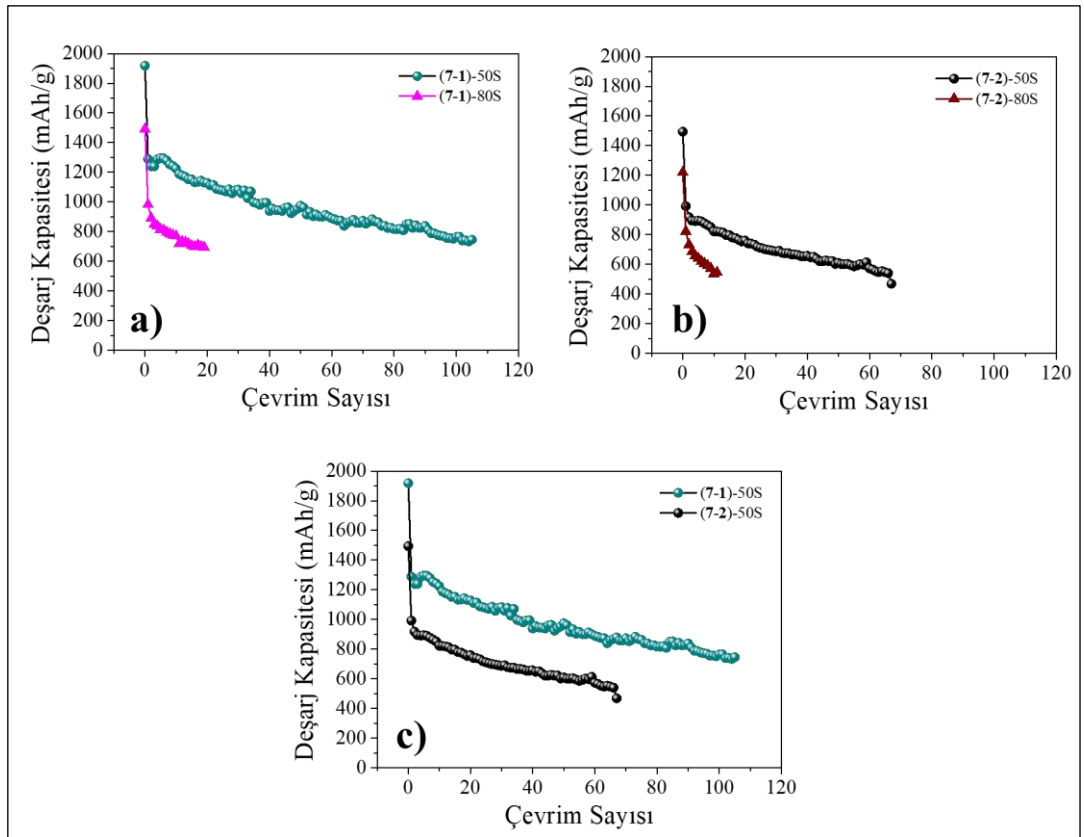
6.2.2.Etilen Glikol İçeren ve Akrilik Gruplar Taşıyan Fosfazen Temelli Polimerlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

(7) ve (8) Polimerlerin elektrokimyasal performansları üzerine etilen glikol içeriğinin etkisinin detaylı bir şekilde araştırılabilmesi açısından sırasıyla %50 ve %25 etilen glikol içerikli (7-1), (7-2) ve (8-1), (8-2) Polimerler tasarlanmıştır. Sentezleri gerçekleştirilen etilen glikol içeren ve akrilik gruplar taşıyan fosfazen temelli (7-1), (7-2) ve (8-1), (8-2) polimerlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için oluşturulan tüm hücrelerde: 1,3-dioksalan:dimetoksietan, (DOL:DME) 1:1 çözücü sistemi kullanılarak 0.5M LiNO₃ ile hazırlanan 1M lityum bis(triflorometansulfonil)imide (LiTFSI) elektrolit olarak kullanılmıştır. Her hücre başına katot malzemesinde 1.5 mg sülfür yüklemesi ile 0.15 mL elektrolit kullanılarak karşıt ve referans elektrot olarak lityum ile oluşturulan swagelok türü hücrelerin testleri Biologic VMP-3 galvanostat/potentiostat cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

İki farklı oranda sülfür içeriğine sahip (7-1) ve (7-2) polimerlerinin ilk olarak aktif malzeme (%50 ve 80 sülfür oranlı (7-1) ve (7-2) polimerleri):Karbon siyahı=80:20 oranı ile oluşturulan pillerin kapasite-voltaj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. (7-1)-50s ve (7-1)-80s Polimerleri ile hazırlanan hücrelerin C/5 akım yoğunluğunda galvanostatik deşarj profilleri (şekil 6.74a) incelendiğinde, (7-1)-50s Polimer için ikinci deşarj kapasitesinin 1296 mAh/g olduğu ve 105 çevrim sonunda 745 mAh/g 'lık kapasite sergilediği görülmektedir. (7-1)-80s Polimeri için ise ikinci deşarj kapasitesinin 984 mAh/g olduğu ve 19 çevrim sonunda 691 mAh/g

'lık kapasite sergilemektedir. (7-2)-50s ve (7-2)-80s Polimerleri ile hazırlanan hücrelerin C/5 akım yoğunluğunda galvanostatik deşarj profilleri (Şekil 6.74b) incelendiğinde, (7-2)-50s polimer için ikinci deşarj kapasitesinin 996 mAh/g olduğu ve 67 çevrim sonunda 464 mAh/g 'lık kapasite sergilediği görülmektedir. (7-2)-80s polimeri için ise ikinci deşarj kapasitesinin 821 mAh/g olduğu ve 10 çevrim sonunda 537 mAh/g 'lık kapasite sergilemektedir.

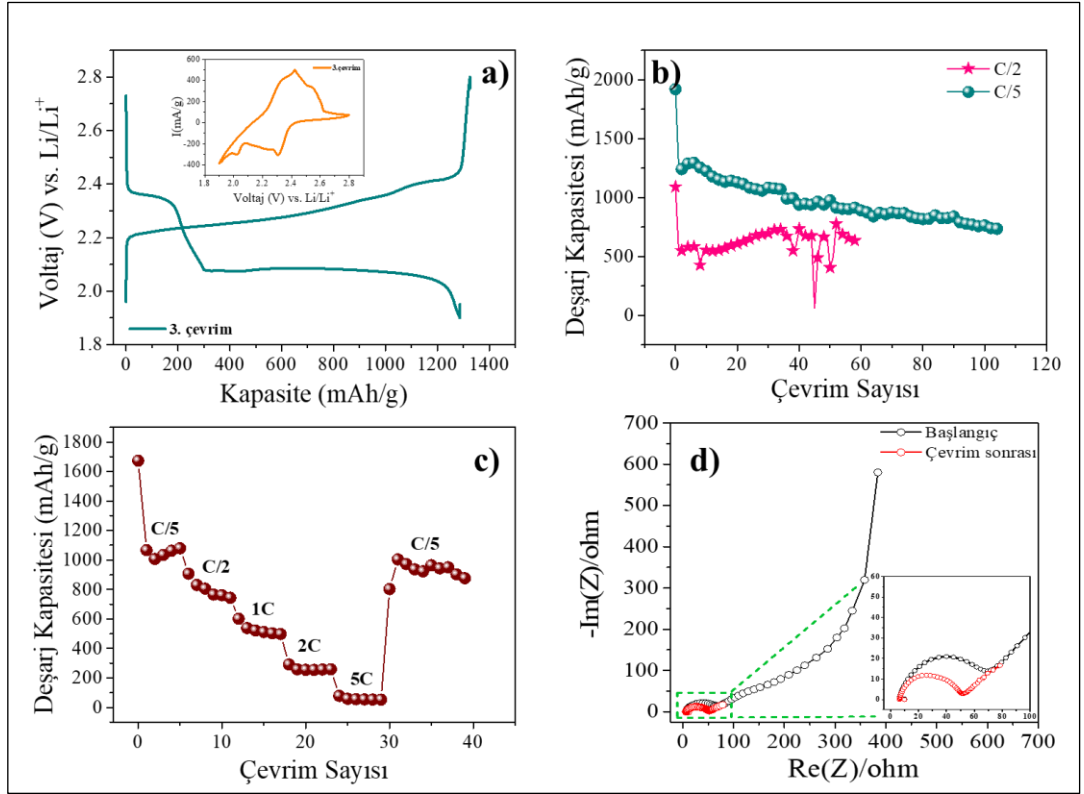
(7-1)-50s ve (7-2)-50s Polimerlerinin galvanostatik deşarj profilleri kıyaslandığında (Şekil 6.74c), (7-1)-50s polimerinin yani %50 etilen glikol içerikli polimerin daha iyi bir performans sergilemesi üzerine bundan sonraki detaylı elektrokimyasal testler bu polimer üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.74: Aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 oranı ile a) %80 ve 50 sülfür içerikli (7-1) polimeri ile hazırlanan hücrelerin b) %80 ve 50 sülfür içerikli (7-2) polimeri ile hazırlanan hücrelerin c) %50 sülfür içerikli (7-1) ve (7-2) polimerinin kapasite voltaj grafikleri.

(7-1)-50s Polimerinin C/5 akım yoğunluğundaki üçüncü çevrim şarj-deşarj platosu incelendiğinde (Şekil 6.75a), hücre Li-S piller için karakteristik iki deşarj platosuna sahip olduğu görülmektedir. 2.3 V (vs Li/Li⁺) 'deki ilk deşarj platosu

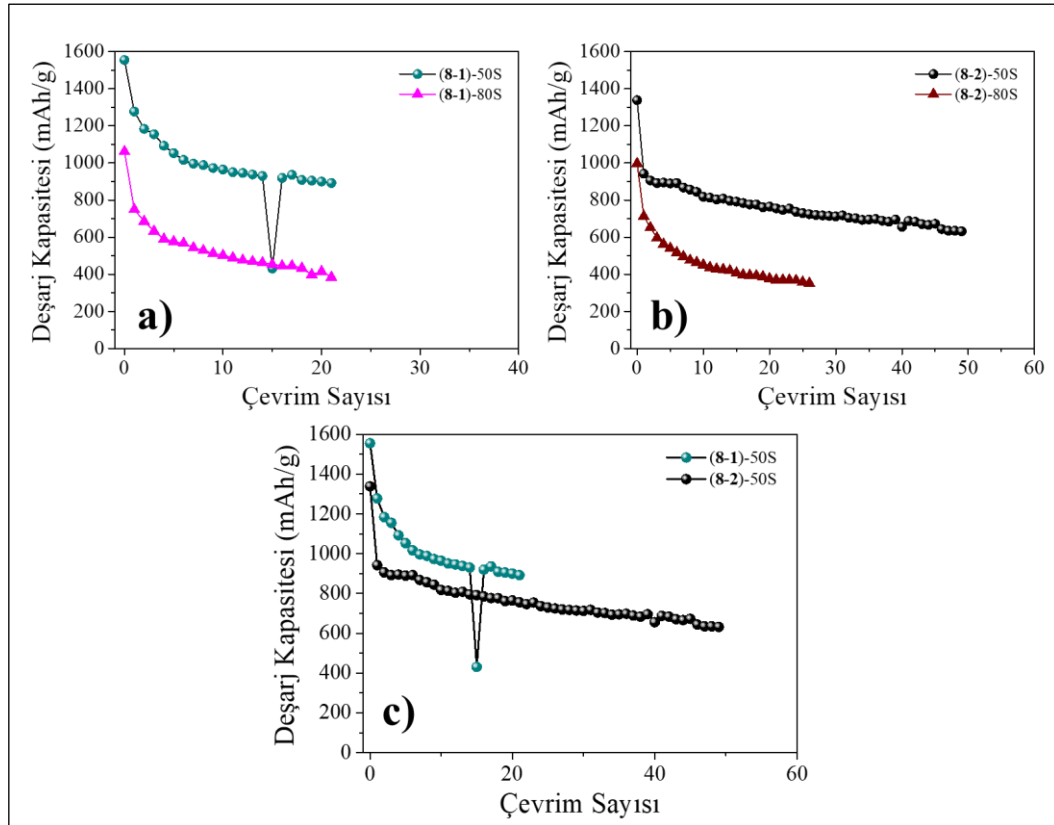
sülfürün uzun zincirli polisülfidlere (Li_2S_n ($6 < n < 8$)) dönüşümünü gösterirken, 2V (vs Li/Li^+) 'deki plato uzun zincirli polisülfidlerin kısa zincirli polisülfidlere ($\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$) dönüşümünü ifade etmektedir. Hücre üçüncü çevrimde 1287 mAh/g 'lık bir deşarj kapasitesi göstermiştir. Ayrıca 0.1mV/s tarama hızındaki CV grafiği Li-S piller için karakteristik indirgenme ve yükseltgenme pikleri uyum içindedir. Hücrenin C/5 akım yoğunluğundaki uzun çevrim performansı Şekil 6.75b 'de görülmektedir. İkinci deşarj kapasitesi 1296 mAh/g 'lık bir değeri işaret ederken 105 çevrim sonunda yaklaşık 745 mAh/g 'lık bir deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Ayrıca etilen glikol etkisi ile artması beklenen lityum iyon difüzyonu sayesinde C/2 akım yoğunluğunda hücrenin çevrim performansı incelenmiş ve yaklaşık 500 mAh/g 'lık bir kapasite elde edilmiştir. Hücrenin farklı akım yoğunluklarındaki C-hız performansı şekil 6.75c' de gösterilmektedir. Hücre düşük akım yoğunluklarından başlanarak (C/5, C/2, 1C, 2C ve 5C) daha yükseğe doğru olacak şekilde çalıştırıldı ve ardından C/5 olacak şekilde ayarlandı. C/5, C/2, 1C, 2C ve 5C akım yoğunluklarında elde edilen kapasite değerleri sırasıyla 1035, 765, 511, 255, 55 mAh/g 'dır. Akım yoğunluğu tekrardan C/5 'e geri döndüğünde hücre 970 mAh/g deşarj kapasitesi sergilerken tersine çevrilebilir bir hız performansı göstermiştir. Ayrıca etilen glikol etkisi araştırmak üzere hücrenin elektrokimyasal impedans spektroskopisi yapılmıştır (Şekil 6.75d). Cv öncesi ve sonrasındaki gerçekleştirilen ölçümlerdeki Nyquist platoları karşılaştırıldığında CV öncesi daha yüksek dirençlerle karşılaşmıştır. Cv sonrasındaki hücrenin iç direncindeki azalma ise etilen glikol içeren katot ile hazırlanan elektrodun lityum iyon difüzyonundaki gelişmeye atfedilebilir.



Şekil 6.75: (7-1)-50s polimerinin a) C/5 akım yoğunluğundaki üçüncü şarj-deşarj profili ve 0.1mV/s tarama hızındaki CV grafiği b) C/2 ve C/5 akım yoğunluğundaki çevrim performansı c) farklı akım yoğunluklarındaki C-hız performansı d) başlangıç ve CV sonrası Nyquist eğrisi.

İki farklı oranda sülfür içeriğine sahip (8-1) ve (8-2) polimerlerinin ilk olarak aktif malzeme (%50 ve 80 sülfür oranlı (8-1) ve (8-2) polimerleri):Karbon siyahı=80:20 oranı ile oluşturulan pillerin kapasite-voltaj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. (8-1)-50s ve (8-1)-80s polimerleri ile hazırlanan hücrelerin C/5 akım yoğunluğunda galvanostatikdeşarj profilleri (şekil 6.76a) incelendiğinde, (8-1)-50s polimer için ikincideşarj kapasitesinin 1277 mAh/g olduğu ve 21 çevrim sonunda 891 mAh/g ‘lık kapasite sergilediği görülmektedir. (8-1)-80s Polimeri için ise ikincideşarj kapasitesinin 749 mAh/g olduğu ve 21 çevrim sonunda 384 mAh/g ‘lık kapasite sergilemektedir. (8-2)-50s ve (8-2)-80s Polimerleri ile hazırlanan hücrelerin C/5 akım yoğunluğunda galvanostatikdeşarj profilleri (Şekil 6.76b) incelendiğinde, (8-2)-50s polimer için ikincideşarj kapasitesinin 942 mAh/g olduğu ve 49 çevrim sonunda 631 mAh/g ‘lık kapasite sergilediği görülmektedir. (8-2)-80s Polimeri için ise ikincideşarj kapasitesinin 712 mAh/g olduğu ve 26 çevrim sonunda 352 mAh/g ‘lık kapasite sergilediği görülmektedir.

(8-1)-50s ve (8-2)-50s Polimerlerinin galvanostatik deşarj profilleri kıyaslandığında (Şekil 6.76c), (8-1)-50s polimerinin yani %50 etilen glikol içerikli polimerin daha yüksek bir deşarj kapasitesi sergilemiştir. Ancak yüksek etilen glikol içeriği ile dallanmış yapının polimerin elektrolit içerisinde çözünürlüğünü hızlandırması sebebiyle çevrim sayısı düşük kalmıştır. %25 etilen glikol içerikli polimerin nispeten azalan çözünürlüğü ile daha yüksek çevrim sayılarına ulaşılabilmiştir (Şekil 6.76c).



Şekil 6.76: Aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 oranı ile a) %80 ve 50 sülfür içerikli (8-1) polimeri ile hazırlanan hücrelerin b) %80 ve 50 sülfür içerikli (8-2) polimeri ile hazırlanan hücrelerin c) %50 sülfür içerikli (8-1) ve (8-2) polimerinin kapasite voltaj grafikleri.

7. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, gelecekte ticarileşmesi beklenen lityum sülfür piller için polifosfazen temelli katot malzemelerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve katot olarak kullanım özellikleri araştırılmıştır. Lityum sülfür pillerin kullanımını sınırlayan temel faktör şarj deşarj sırasında hücre içerisinde oluşan lityum polisülfid türlerinin katot içerisinden anot kısmına geçerek(difüze olarak) aktif malzeme kaybına, düşük kapasite ve zayıf çevrim ömrüne sebep olmaktadır. Tasarlanan katot malzemeler üzerinde taşıdıkları akrilik gruplar sayesinde lityum polisülfid difüzyonunu geciktireceği ve bu grupların sülfür ile vulkanizasyonu sonucu kovalent olarak bağlanması sayesinde daha uzun çevrim ömrüne sahip olması amaçlanmıştır. Ayrıca tasarlanan polimerlerin yapısında halojen olmaması katot malzemenin daha güvenli olmasını sağlamaktadır. İlk olarak yüksek lityum polisülfid bağlama özelliği gösterebilen 2-akrilamidoetanol ve 1,3-diakrilamido-2-propanol moleküllerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ardından polidiklorofosfazen ile bu moleküllerin nükleofilik substitüsyon reaksiyonları ile (3) ve (4) polimerlerinin sentezi gerçekleştirildi ve literatüre polifosfazen temelli yeni tip polimerler kazandırıldı. Ayrıca lityum sülfür pillerdeki diğer sınırlayıcı faktör olan katot malzemenin yalıtkan doğasının azaltılabilmesi amacıyla lityum iyon difüzyonunu hızlandırdığı bilinen kısa zincirli dietilen glikol metil eter bileşiği ile 2-akrilamidoetanol ve 1,3-diakrilamido-2-propanol moleküllerinin farklı oranlarda fosfazen temelli polimerlerin (5) ve (6) sentezleri gerçekleştirildi ve literatüre polifosfazen temelli yeni tip polimerler kazandırıldı. Bu polimerlerin lityum sülfür pillerde katot aktif malzeme olarak kullanılabilmesi amacıyla farklı oranlarda sülfür ile vulkanizasyonu gerçekleştirilerek elektroaktif (7), (8), (9) ve (10) polimerleri hazırlanmıştır.

Hazırlanan elektroaktif (7), (8), (9) ve (10) polimerleri iki aşamada değerlendirilmiştir.

İlk olarak alev geciktirici özellik gösterebilecek akrilik gruplar taşıyan polifosfazen temelli farklı sülfür içeriklerine sahip (9) ve (10) polimerlerinin özellikleri araştırılmıştır. (3) polimeri kullanılarak üç farklı oranda (%50, 75 ve 90) sülfür içeriğine sahip (9) polimerlerinin hazırlanmasının ardından elektrokimyasal testlerinde ilk olarak hangi sülfür içerikli polimerin optimum katot adayı olduğu

belirlenmiştir. %50 sülfür içerikli (9) polimerinin ilk deşarj kapasitesinin 1025 mAh/g olduğu ve 30 çevrim sonunda bu değerin 576 mAh/g olarak gerçekleşmesi üzerine optimum katot adayı olarak seçilmiştir. Ardından belirlenen katot adayı için optimum hücre bileşiminin kararlaştırılabilmesi amacıyla aktif malzeme:karbon siyahı=70:30, aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 ve aktif malzeme:PVDF:karbon siyahı=60:20:20 olmak üzere kapasite-voltaj çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları dikkate alındığında kapasite ve kapasite korunumu açılarından optimum hücre bileşiminin aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 oranı olması sebebiyle detaylı elektrokimyasal testler %50 sülfür içerikli (9) polimeri kullanılarak bu katot bileşimi üzerinden gerçekleştirilmiştir. Detaylı elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilen %50 sülfür içerikli (9) polimerinin C/5 akım yoğunluğundaki ilk deşarj kapasitesi 1205 mAh/g 'lık bir değeri işaret ederken 200 çevrim sonunda yaklaşık 400 mAh/g 'lık bir deşaj kapasitesi elde edilmiştir. Ayrıca polimer katot malzemenin üzerindeki polar amit gruplarının güçlü lityum polisülfid bağlama kapasitesinden dolayı kolombik verimliliğin nispeten yüksek olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal özelliklerinin yanında farklı oranlarda sülfür içeriğine sahip (9) polimerlerinin alev geciktirme performansları değerlendirilmiştir. %50 sülfür içerikli (9) polimerinin tutuşmaya başlama zamanının (SIT) 3.42 s/5mg ile en yüksek ve tutuşma sonrası sönme zamanının (SET) 1.71 s/5mg ile hızlı bir şekilde söndüğü görülmüştür. Ayrıca alev geciktirme özelliklerin belirlenme aşamasında önemli bir kriter olan sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değeri ile %50 sülfür içerikli (9) polimeri kendi kendine sönen malzeme kategorisine girmektedir. Ek olarak yakma testler ile yakma öncesi ve sonrası FT-IR analizi ile polimer yapısındaki değişimin alev geciktirme özelliklerini desteklemektedir.

(4) Polimeri kullanılarak üç farklı oranda (%70, 80 ve 90) sülfür içeriğine sahip (10) polimerlerinin hazırlanmasının ardından elektrokimyasal testlerinde ilk olarak hangi sülfür içerikli polimerin optimum katot adayı olduğu belirlenmiştir. %80 sülfür içerikli (10) polimerinin ilk deşarj kapasitesinin 1155 mAh/g olduğu ve 20 çevrim sonunda bu değerin 540 mAh/g olarak gerçekleşmesi üzerine optimum katot adayı olarak seçilmiştir. Ardından belirlenen katot adayı için optimum hücre bileşiminin kararlaştırılabilmesi amacıyla aktif malzeme:karbon siyahı=70:30, aktif malzeme:karbon siyahı=80:20 ve aktif malzeme:PVDF:karbon siyahı=60:20:20 olmak üzere kapasite-voltaj çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları dikkate alındığında kapasite ve kapasite korunumu açılarından optimum hücre bileşiminin

aktif malzeme:karbon siyahı=70:30 oranı olarak belirlenmiştir. Ancak (10) polimerinin kapasite değerlerinin (9) polimerine kıyasla benzer sonuçlar elde edilmesi sebebiyle detaylı elektrokimyasal ölçümlerine devam edilmemiştir. Elektrokimyasal özelliklerinin yanında farklı oranlarda sülfür içeriğine sahip (10) polimerlerinin alev geciktirme performansları değerlendirilmiştir. %80 sülfür içerikli (10) polimerinin tutuşmaya başlama zamanının (SIT) 2.08 s/5mg ile sülfüre kıyasla daha yüksek olduğu ve tutuşma sonrası sönme zamanının (SET) 3.23 s/5mg ile sülfüre oranla çok daha hızlı söndüğü görülmüştür. Ayrıca alev geciktirme özelliklerin belirlenme aşamasında önemli bir kriter olan sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) değeri ile %80 sülfür içerikli (10) polimeri yavaş yanan malzeme kategorisine girmektedir. Ek olarak yakma testler ile yakma öncesi ve sonrası FT-IR analizi ile polimer yapısındaki değişimin alev geciktirme özelliklerini desteklemektedir.

İkinci aşamada etilen glikol içeren ve akrilik gruplar taşıyan polifosfazen temelli farklı sülfür içeriklerine sahip (7) ve (8) polimerlerinin elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. (7) ve (8) polimerlerin elektrokimyasal performansları üzerine etilen glikol içeriğinin etkisinin detaylı bir şekilde araştırılabilmesi açısından sırasıyla %50 ve %25 etilen glikol içerikli (7-1), (7-2) ve (8-1), (8-2) polimerler tasarlanmıştır.

(7-1) ve (7-2) Polimerleri kullanılarak iki farklı oranda (%50 ve 80) sülfür içeriğine sahip (7-1)-50s, (7-1)-80s ve (7-2)-50s ve (7-2)-80s polimerlerinin hazırlanmasının ardından elektrokimyasal testlerinde polimerlerin etilen glikol ve sülfür içeriğine bağlı değişimler incelenmiştir. (7-1)-50s Polimer için ikinci deşarj kapasitesinin 1296 mAh/g olduğu ve 105 çevrim sonunda 745 mAh/g 'lık kapasite sergilemesi üzerine sonraki detaylı elektrokimyasal testler bu polimer üzerinden gerçekleştirilmiştir. Cv öncesi ve sonrasındaki gerçekleştirilen ölçümlerdeki Nyquist platoları karşılaştırıldığında ise CV öncesi daha yüksek dirençlerle karşılaşmıştır. Cv sonrasındaki hücrenin iç direncindeki azalma etilen glikol içeren katot ile hazırlanan elektrodun lityum iyon difüzyonundaki gelişmeye atfedilebilir.

(8-1) ve (8-2) Polimerleri kullanılarak iki farklı oranda (%50 ve 80) sülfür içeriğine sahip (8-1)-50s, (8-1)-80s ve (8-2)-50s ve (8-2)-80s polimerlerinin hazırlanmasının ardından elektrokimyasal testlerinde polimerlerin etilen glikol ve sülfür içeriğine bağlı değişimler incelenmiştir. (8-1)-50s polimer için ikinci deşarj kapasitesinin 1277 mAh/g olduğu ve 21 çevrim sonunda 891 mAh/g 'lık kapasite sergilediği görülmektedir. Ancak yüksek etilen glikol içeriği ile dallanmış yapının

polimerin elektrolit içerisinde çözünürlüğünü hızlandırması sebebiyle çevrim sayısı düşük kalmıştır. Ayrıca (8-2)-50s polimeri için ikinci deşarj kapasitesinin 942 mAh/g olduğu ve 49 çevrim sonunda 631 mAh/g 'lık kapasite sergilemiştir. %25 etilen glikol içerikli polimerin nispeten azalan çözünürlüğü ile daha yüksek çevrim sayılarına ulaşılabilmiştir.

Sonuç olarak, elde edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları göz önüne alındığında 2-akrilamidoetanol ve 1,3-diakrilamido-2-propanol molekülleri kullanılarak hazırlanan farklı sülfür içerikli elektroaktif polimerlerden %50 sülfür içerikli (9) polimerinin ilk deşarj kapasitesi 1205 mAh/g 'lık bir değeri işaret ederken 200 çevrim sonunda yaklaşık 400 mAh/g 'lık bir deşaj kapasitesi ile lityum sülfür pillerde katot olarak ümit verici değerler sergilediği söylenebilir. Ayrıca akrilik gruplar taşıyan fosfazen temelli polimerlerin etilen glikol içeren polimer türevleri hazırlanmıştır. Etilen glikol türevi yapıların elektrolit olarak kullanımları düşünüldüğünde katot malzemeye entegre edilmesi pilin şarj deşarjı sırasında lityum iyon difüzyonuna katkı sağlaması ve elektrokimyasal performansa etkisi araştırılmıştır. Etilen glikolün hazırlanan katot malzemenin pil içerisinde çözünürlüğe etkisi sebebiyle %25 ve 50 oranlarda olmak üzere iki farklı oranda polimerleri hazırlanmıştır. %50 oranda 2-akrilamidoetanol ve %50 oranda dietilen glikol metil eter ile hazırlanan fosfazen polimerin vulkanizasyonu ile hazırlanan %50 sülfür içerikli elektroaktif polimer ile oluşturulan katot malzemenin ikinci deşarj kapasitesinin 1296 mAh/g olduğu ve 105 çevrim sonunda 745 mAh/g 'lık kapasite sergilemesi bu polimerin lityum sülfür piller için umut verici olduğu sonucuna varılabilir. Ancak %50 oranda 1,3-diakrilamido-2-propanol ve %50 oranda dietilen glikol metil eter ile hazırlanan fosfazen polimerin vulkanizasyonu ile hazırlanan elektroaktif polimerlerde dallanmanın artması ve %50 etilen glikol içeriğinin etkisi ile katot malzemenin artan çözünürlüğü kapasiteye pozitif oranda yansımına rağmen çevrim ömrünü olumsuz etkilemiştir. Tez kapsamında elde edilen bu sonuçlar lityum sülfür pillerde kullanılabilecek yeni tip polimerlerin tasarlanmasına yol gösterebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Jacobson M. Z., Masters G. M., (2001), "Exploiting Wind Versus Coal", 293 (5534), 1438-1438.
- [2] Diouf B., Pode R., (2015), "Potential of lithium-ion batteries in renewable energy", Renewable Energy, 76, 375-380.
- [3] Vetter M., Rohr L. (2014), "13 - Lithium-Ion Batteries for Storage of Renewable Energies and Electric Grid Backup". In: G. Pistoia, Editor, "Lithium-Ion Batteries", Elsevier.
- [4] Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G., (2015), "Li-ion battery materials: present and future", Materials Today, 18 (5), 252-264.
- [5] Bruce P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J.-M., (2012), "Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage", Nature Materials, 11 (1), 19-29.
- [6] Ji X., Nazar L. F., (2010), "Advances in Li-S batteries", Journal of Materials Chemistry, 20 (44), 9821-9826.
- [7] Eftekhari A., Kim D.-W., (2017), "Cathode materials for lithium-sulfur batteries: a practical perspective", Journal of Materials Chemistry A, 5 (34), 17734-17776.
- [8] Yamin H., Gorenshstein A., Penciner J., Sternberg Y., Peled E., (1988), "Lithium Sulfur Battery: Oxidation/Reduction Mechanisms of Polysulfides in THF Solutions", Journal of the Electrochemical Society, 135 (5), 1045.
- [9] Mikhaylik Y. V., Akridge J. R., (2004), "Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System", Journal of the Electrochemical Society, 151 (11), A1969.
- [10] Fang R., Zhao S., Sun Z., Wang D.-W., Cheng H.-M., Li F., (2017), "More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects", 29 (48), 1606823.
- [11] Yu X., Pan H., Zhou Y., Northrup P., Xiao J., Bak S., Liu M., Nam K.-W., Qu D., Liu J., Wu T., Yang X.-Q., (2015), "Direct Observation of the Redistribution of Sulfur and Polysulfides in Li-S Batteries During the First Cycle by In Situ X-Ray Fluorescence Microscopy", 5 (16), 1500072.
- [12] Bresser D., Passerini S., Scrosati B., (2013), "Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review", Chemical Communications, 49 (90), 10545-10562.

- [13] Evers S., Nazar L. F., (2013), "New Approaches for High Energy Density Lithium–Sulfur Battery Cathodes", *Accounts of Chemical Research*, 46 (5), 1135-1143.
- [14] Su Y.-S., Fu Y., Cochell T., Manthiram A., (2013), "A strategic approach to recharging lithium-sulphur batteries for long cycle life", *Nature Communications*, 4 (1), 2985.
- [15] Demir-Cakan R., Morcrette M., Nouar F., Davoisne C., Devic T., Gonbeau D., Dominko R., Serre C., Férey G., Tarascon J.-M., (2011), "Cathode Composites for Li–S Batteries via the Use of Oxygenated Porous Architectures", *Journal of the American Chemical Society*, 133 (40), 16154-16160.
- [16] He G., Evers S., Liang X., Cuisinier M., Garsuch A., Nazar L. F., (2013), "Tailoring Porosity in Carbon Nanospheres for Lithium–Sulfur Battery Cathodes", *Acs Nano*, 7 (12), 10920-10930.
- [17] Zheng G., Yang Y., Cha J. J., Hong S. S., Cui Y., (2011), "Hollow Carbon Nanofiber-Encapsulated Sulfur Cathodes for High Specific Capacity Rechargeable Lithium Batteries", *Nano Letters*, 11 (10), 4462-4467.
- [18] Zhou J., Li R., Fan X., Chen Y., Han R., Li W., Zheng J., Wang B., Li X., (2014), "Rational design of a metal–organic framework host for sulfur storage in fast, long-cycle Li–S batteries", *Energy & Environmental Science*, 7 (8), 2715-2724.
- [19] Abdul Razzaq A., Yao Y., Shah R., Qi P., Miao L., Chen M., Zhao X., Peng Y., Deng Z., (2019), "High-performance lithium sulfur batteries enabled by a synergy between sulfur and carbon nanotubes", *Energy Storage Materials*, 16, 194-202.
- [20] Qiu Y., Li W., Zhao W., Li G., Hou Y., Liu M., Zhou L., Ye F., Li H., Wei Z., Yang S., Duan W., Ye Y., Guo J., Zhang Y., (2014), "High-Rate, Ultralong Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries Enabled by Nitrogen-Doped Graphene", *Nano Letters*, 14 (8), 4821-4827.
- [21] Zhou G., Paek E., Hwang G. S., Manthiram A., (2015), "Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge", *Nature Communications*, 6 (1), 7760.
- [22] Pang Q., Tang J., Huang H., Liang X., Hart C., Tam K. C., Nazar L. F., (2015), "A Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Carbon Derived from Polyrhodanine@Cellulose for Advanced Lithium–Sulfur Batteries", 27 (39), 6021-6028.
- [23] Seh Z. W., Zhang Q., Li W., Zheng G., Yao H., Cui Y., (2013), "Stable cycling of lithium sulfide cathodes through strong affinity with a bifunctional binder", *Chemical Science*, 4 (9), 3673-3677.

- [24] Chen W., Qian T., Xiong J., Xu N., Liu X., Liu J., Zhou J., Shen X., Yang T., Chen Y., Yan C., (2017), "A New Type of Multifunctional Polar Binder: Toward Practical Application of High Energy Lithium Sulfur Batteries", 29 (12), 1605160.
- [25] Ling M., Zhang L., Zheng T., Feng J., Guo J., Mai L., Liu G., (2017), "Nucleophilic substitution between polysulfides and binders unexpectedly stabilizing lithium sulfur battery", *Nano Energy*, 38, 82-90.
- [26] Zhang Y., Griebel J. J., Dirlam P. T., Nguyen N. A., Glass R. S., Mackay M. E., Char K., Pyun J., (2017), "Inverse vulcanization of elemental sulfur and styrene for polymeric cathodes in Li-S batteries", 55 (1), 107-116.
- [27] Griebel J. J., Glass R. S., Char K., Pyun J., (2016), "Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense", *Progress in Polymer Science*, 58, 90-125.
- [28] Allcock H. R., (2012), "Polyphosphazene elastomers, gels, and other soft materials", *Soft Matter*, 8 (29), 7521-7532.
- [29] Fei S.-T., Lee S.-H. A., Pursel S. M., Basham J., Hess A., Grimes C. A., Horn M. W., Mallouk T. E., Allcock H. R., (2011), "Electrolyte infiltration in phosphazene-based dye-sensitized solar cells", *Journal of Power Sources*, 196 (11), 5223-5230.
- [30] Lee S.-H. A., Jackson A.-M. S., Hess A., Fei S.-T., Pursel S. M., Basham J., Grimes C. A., Horn M. W., Allcock H. R., Mallouk T. E., (2010), "Influence of Different Iodide Salts on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Containing Phosphazene-Based Nonvolatile Electrolytes", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (35), 15234-15242.
- [31] Argun A. A., Ashcraft J. N., Herring M. K., Lee D. K. Y., Allcock H. R., Hammond P. T., (2010), "Ion Conduction and Water Transport in Polyphosphazene-Based Multilayers", *Chemistry of Materials*, 22 (1), 226-232.
- [32] Allcock H. R. (1972), "PREFACE". In: H. R. Allcock, Editor, "Phosphorus-nitrogen Compounds", Academic Press.
- [33] Liebig J., (1834), *Ann. Chem.*, 11, 139.
- [34] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "XXVII.—On chlorophosphurett of nitrogen, and its products of decomposition", *Journal of the Chemical Society*, 17 (0), 225-237.
- [35] Stokes H. N., (1895), "Properties of phosphorus nitrides", *Journal of the American Chemical Society*, 17, 275-280.
- [36] Stokes H. N., (1986), "On trimetaphosphimic acid and its decomposition-products", *Journal of the American Chemical Society*, 18, 629-663.

- [37] Stokes H. N., (1897), *Amer. Chem. J.* (19), 782.
- [38] Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G. W., (1936), "Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique", *19* (1), 930-948.
- [39] HR. A., (2003), "Chemistry and Applications of Polyphosphazenes", Wiley.
- [40] Rothmund S., Teasdale I., (2016), "Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review", *Chemical Society Reviews*, 45 (19), 5200-5215.
- [41] Blackstone V., Presa Soto A., Manners I., (2008), "Polymeric materials based on main group elements: the recent development of ambient temperature and controlled routes to polyphosphazenes", *Dalton Transactions* (33), 4363-4371.
- [42] Blackstone V., Pfirrmann S., Helten H., Staubitz A., Presa Soto A., Whittell G. R., Manners I., (2012), "A Cooperative Role for the Counteranion in the PCl_5 -Initiated Living, Cationic Chain Growth Polycondensation of the Phosphoranimine $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ ", *Journal of the American Chemical Society*, 134 (37), 15293-15296.
- [43] Allcock H. R., Powell E. S., Maher A. E., Prange R. L., de Denu C. R., (2004), "Telechelic Polyphosphazenes: Reaction of Living Poly(dichlorophosphazene) Chains with Alkoxy and Aryloxy Phosphoranimines", *Macromolecules*, 37 (10), 3635-3641.
- [44] Wilfert S., Henke H., Schoefberger W., Brüggemann O., Teasdale I., (2014), "Chain-End-Functionalized Polyphosphazenes via a One-Pot Phosphine-Mediated Living Polymerization", 35 (12), 1135-1141.
- [45] Wang B., Rivard E., Manners I., (2002), "A New High-Yield Synthesis of $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$, a Monomeric Precursor for the Controlled Preparation of High Molecular Weight Polyphosphazenes", *Inorganic Chemistry*, 41 (7), 1690-1691.
- [46] Zhou Z., Jiang Z., Chen F., Kuang T., Zhou D., Meng F., (2023), "Research Progress in Energy Based on Polyphosphazene Materials in the Past Ten Years", 15 (1), 15.
- [47] Allcock H. R., Bender J. D., Chang Y., McKenzie M., Fone M. M., (2003), "Controlled Refractive Index Polymers: Polyphosphazenes with Chlorinated- and Fluorinated-, Aryloxy- and Alkoxy- Side-Groups", *Chemistry of Materials*, 15 (2), 473-477.
- [48] Allcock H. R., Morozowich N. L., (2012), "Bioerodible polyphosphazenes and their medical potential", *Polymer Chemistry*, 3 (3), 578-590.
- [49] Hacivelioglu F., Kılıç N., Çelebi E. B., Yeşilot S., (2016), "In situ preparation and properties of sulfonic and phosphonic acid substituted polyphosphazene/polyaniline composites", *Polymer*, 96, 112-120.

- [50] Guo Q., N. Pintauro P., Tang H., O'Connor S., (1999), "Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, 154 (2), 175-181.
- [51] Dufek E. J., Stone M. L., Jamison D. K., Stewart F. F., Gering K. L., Petkovic L. M., Wilson A. D., Harrup M. K., Rollins H. W., (2014), "Hybrid phosphazene anodes for energy storage applications", *Journal of Power Sources*, 267, 347-355.
- [52] Yeşilot S., Küçükköylü S., Mutlu T., Demir-Cakan R., (2021), "Halogen-Free Polyphosphazene-Based Flame Retardant Cathode Materials for Li-S Batteries", 9 (12), 2100563.
- [53] Jankowsky S., Hiller M. M., Stolina R., Wiemhöfer H. D., (2015), "Performance of polyphosphazene based gel polymer electrolytes in combination with lithium metal anodes", *Journal of Power Sources*, 273, 574-579.
- [54] Rollins H. W., Harrup M. K., Dufek E. J., Jamison D. K., Sazhin S. V., Gering K. L., Daubaras D. L., (2014), "Fluorinated phosphazene co-solvents for improved thermal and safety performance in lithium-ion battery electrolytes", *Journal of Power Sources*, 263, 66-74.
- [55] Zheng Y., Fan H., Li H., Fan C., Yuan H., Yang Z., Huang K., Li W., Zhang J., (2018), "Bifunctional Separator Coated with Hexachlorocyclotriphosphazene/Reduced Graphene Oxide for Enhanced Performance of Lithium-Sulfur Batteries", 24 (51), 13582-13588.
- [56] Keyser P. T., (1993), "The Purpose of the Parthian Galvanic Cells: A First-Century A. D. Electric Battery Used for Analgesia", 52 (2), 81-98.
- [57] Whittingham M. S., (2012), "History, Evolution, and Future Status of Energy Storage", *Proceedings of the IEEE*, 100 (Special Centennial Issue), 1518-1534.
- [58] Petrovic S. (2021), "History of Electrochemistry". In: S. Petrovic, Editor, "Electrochemistry Crash Course for Engineers", Springer International Publishing.
- [59] Guarnieri M., (2011), "When Cars Went Electric, Part 2 [Historical]", *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 5 (2), 46-53.
- [60] Yong J. Y., Ramachandramurthy V. K., Tan K. M., Mithulananthan N., (2015), "A review on the state-of-the-art technologies of electric vehicle, its impacts and prospects", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 365-385.
- [61] Thackeray M. M., Wolverton C., Isaacs E. D., (2012), "Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries", *Energy & Environmental Science*, 5 (7), 7854-7863.

- [62] Whittingham M. S., (2004), "Lithium Batteries and Cathode Materials", *Chemical Reviews*, 104 (10), 4271-4302.
- [63] Julien C. M., Mauger A., (2013), "Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends", *Ionics*, 19 (7), 951-988.
- [64] Spotnitz R., Franklin J., (2003), "Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells", *Journal of Power Sources*, 113 (1), 81-100.
- [65] Sato N., (2001), "Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles", *Journal of Power Source*, 99 (1-2), 70-77.
- [66] Huang Q., Yan M., Jiang Z., (2006), "Thermal study on single electrodes in lithium-ion battery", *Journal of Power Sources*, 156 (2), 541-546.
- [67] Novák P., Müller K., Santhanam K. S. V., Haas O., (1997), "Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries", *Chemical Reviews*, 97 (1), 207-282.
- [68] Ortiz-Vitoriano N., Drewett N. E., Gonzalo E., Rojo T., (2017), "High performance manganese-based layered oxide cathodes: overcoming the challenges of sodium ion batteries", *Energy & Environmental Science*, 10 (5), 1051-1074.
- [69] Cha E., Patel M., Bhoyate S., Prasad V., Choi W., (2020), "Nanoengineering to achieve high efficiency practical lithium–sulfur batteries", *Nanoscale Horizons*, 5 (5), 808-831.
- [70] Armand M., Tarascon J. M., (2008), "Building better batteries", *Nature*, 451 (7179), 652-657.
- [71] Demir-Cakan R., (2017), "Introduction to Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries", *World Scientific*, 1-30.
- [72] Ji X., Lee K. T., Nazar L. F., (2009), "A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries", *Nature Materials*, 8 (6), 500-506.
- [73] Urbonaitė S., Poux T., Novák P., (2015), "Progress Towards Commercially Viable Li–S Battery Cells", 5 (16), 1500118.
- [74] Hagen M., Hanselmann D., Ahlbrecht K., Maça R., Gerber D., Tübke J., (2015), "Lithium–Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells", 5 (16), 1401986.
- [75] He G., Ji X., Nazar L., (2011), "High “C” rate Li-S cathodes: sulfur imbibed bimodal porous carbons", *Energy & Environmental Science*, 4 (8), 2878-2883.

- [76] Simmonds A. G., Griebel J. J., Park J., Kim K. R., Chung W. J., Oleshko V. P., Kim J., Kim E. T., Glass R. S., Soles C. L., Sung Y.-E., Char K., Pyun J., (2014), "Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare Polymeric Electrode Materials for Li–S Batteries", *Acs Macro Letters*, 3 (3), 229-232.
- [77] Dirlam P. T., Glass R. S., Char K., Pyun J., (2017), "The use of polymers in Li-S batteries: A review", *Polymer Chemistry*, 55 (10), 1635-1668.
- [78] Liu X., Xu N., Qian T., Liu J., Shen X., Yan C., (2017), "High coulombic efficiency and high-rate capability lithium sulfur batteries with low-solubility lithium polysulfides by using alkylene radicals to covalently connect sulfur", *Nano Energy*, 41, 758-764.
- [79] Zeng S., Li L., Yu J., Wang N., Chen S., (2018), "Highly crosslinked organosulfur copolymer nanosheets with abundant mesopores as cathode materials for efficient lithium-sulfur batteries", *Electrochimica Acta*, 263, 53-59.
- [80] Fretz S. J., Agostini M., Jankowski P., Johansson P., Matic A., Palmqvist A. E. C., (2020), "Amine- and Amide-Functionalized Mesoporous Carbons: A Strategy for Improving Sulfur/Host Interactions in Li–S Batteries", 3 (8), 757-765.
- [81] Wang H., Wang Y., Zheng P., Yang Y., Chen Y., Cao Y., Deng Y., Wang C., (2020), "Self-Healing Double-Cross-Linked Supramolecular Binders of a Polyacrylamide-Grafted Soy Protein Isolate for Li–S Batteries", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (34), 12799-12808.
- [82] Yeşilot S., Küçükköylü S., Mutlu T., Demir E., Demir-Cakan R., (2022), "Highly sulfur-rich polymeric cathode materials via inverse vulcanization of sulfur for lithium–sulfur batteries", *Materials Chemistry and Physics*, 285, 126168.
- [83] Manuel Stephan A., (2006), "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries", *European Polymer Journal*, 42 (1), 21-42.
- [84] Xue Z., He D., Xie X., (2015), "Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (38), 19218-19253.
- [85] An S. Y., McAllister B. T., Grignon E., Evariste S., Seferos D. S., (2022), "Increasing ionic conductivity in polymer electrodes using oxanorbornene", *EcoMat*, 4 (2), e12178.
- [86] Yu I., Jeon D., Boudouris B., Joo Y., (2020), "Mixed Ionic and Electronic Conduction in Radical Polymers", *Macromolecules*, 53 (11), 4435-4441.
- [87] Xu G.-X., Lu Q., Yu B.-T., Wen L., (2006), "Inorganic polymer phosphazene disulfide as cathode material for rechargeable lithium batteries", *Solid State Ionics*, 177 (3), 305-309.

- [88] Aydin M., Gorur M., Yilmaz F., (2016), "Phosphazene-cored star polymer bearing redox-active side groups as a cathode-active material in Li-ion batteries", *Reactive and Functional Polymers*, 102, 11-19.
- [89] Yeşilot S., Hacivelioglu F., Küçükköylü S., Çelik K. B., Sayan G., Demir-Cakan R., (2017), "Design, Synthesis, and Characterization of Polyphosphazene Bearing Stable Nitroxide Radicals as Cathode-Active Materials in Li-Ion Batteries", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 218 (17), 1700051.
- [90] Yeşilot S., Hacivelioglu F., Küçükköylü S., Demir E., Çelik K. B., Demir-Cakan R., (2019), "A novel polyphosphazene with nitroxide radical side groups as cathode-active material in Li-ion batteries", *Polymers for Advanced Technologies*, 30 (12), 2977-2982.
- [91] Monisha M., Permude P., Ghosh A., Kumar A., Zafar S., Mitra S., Lochab B., (2020), "Halogen-free flame-retardant sulfur copolymers with stable Li-S battery performance", *Energy Storage Materials*, 29, 350-360.
- [92] Yeşilot S., Küçükköylü S., Demir E., Demir-Cakan R., (2020), "Phosphazene based star-branched polymeric cathode materials via inverse vulcanization of sulfur for lithium-sulfur batteries", *Polymer Chemistry*, 11 (25), 4124-4132.
- [93] Yeşilot S., Kılıç N., Sariyer S., Küçükköylü S., Kılıç A., Demir-Cakan R., (2021), "A Flame-Retardant and Insoluble Inorganic-Organic Hybrid Cathode Material Based on Polyphosphazene with Pyrene-Tetraone for Lithium Ion Batteries", *ACS Applied Energy Materials*, 4 (11), 12487-12498.
- [94] Zhou L., Zhang G., Li J., Zhao L., Zhang X., Wei X., (2015), "Synthesis and characterization of polyphenylaminophosphazene and fluorinated polyarylamino phosphazene", *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (37).
- [95] Khan R. U., Wang L., Yu H., Abdin Z.-U., Haq F., Haroon M., Naveed K.-U.-R., Elshaarani T., Fahad S., Ren S., Wang J., (2020), "Synthesis of polyorganophosphazenes and fabrication of their blend microspheres and micro/nanofibers as drug delivery systems", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 69 (9), 545-566.
- [96] Chan G. Y. N., Solomon D. H., Looney M. G., Veluayitham S., (1998), "The Synthesis of Novel Hybrid Monomers", *Australian Journal of Chemistry*, 51 (1), 31-36.

ÖZGEÇMİŞ

Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ ilk ve orta öğrenimini İzmirde tamamladı. 2012 yılında Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümüne kabul edilen KÜÇÜKKÖYLÜ 2017 yılında lisansüstü eğitimini başarıyla tamamlamıştır. 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde doktora eğitimine başlayan KÜÇÜKKÖYLÜ 2022 yılında TÜBİTAK RUTE çatısı altında 2232 Uluslararası Lider Araştırmacılar Programı kapsamında yürütülen “Research to Adoption of Next Generation Li-ion Batteries for Electric Vehicle Applications” başlıklı projede görev almaya başlamıştır.

EKLER

EK A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Çalışmalar

Yeşilot S., Küçükköylü S., Mutlu T., Demir-Cakan R., (2021), "Halogen-Free Polyphosphazene-Based Flame Retardant Cathode Materials for Li-S Batteries", Energy Technology, 9 (12), 2100563.