

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFAZEN TEMELLİ ORGANİK KATOT
MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE
ŞARJ EDİLEBİLİR BATARYALARDA
KULLANILABİLİRLİK POTANSİYELLERİNİN
ARAŞTIRILMASI

NAZMİYE KILIÇ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFAZEN TEMELLİ ORGANİK
KATOT MALZEMELERİNİN
HAZIRLANMASI VE ŞARJ EDİLEBİLİR
BATARYALARDA KULLANILABİLİRLİK
POTANSİYELLERİNİN ARAŞTIRILMASI

NAZMİYE KILIÇ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ADEM KILIÇ
II.DANIŞMANI
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE
2023

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

**PREPARATION OF PHOSHAZENE-
BASED ORGANIC CATHODE
MATERIALS AND INVESTIGATION OF
USABILITY POTENTIALS IN
RECHARGEABLE BATTERIES**

NAZMİYE KILIÇ
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. ADEM KILIÇ
II. THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SERKAN YEŞİLOT

GEBZE
2023



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/01/2023 tarih ve 2023/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18/01/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Nazmiye KILIÇ'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr.Adem KILIÇ

ÜYE

: Prof.Dr.Serap BEŞLİ

ÜYE

: Doç.Dr.İlke ANAÇ ŞAKIR

ÜYE

: Prof. Dr.Okan Zafer YEŞİLEL

ÜYE

: Doç.Dr.Mürsel ARICI

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Enerji temininde sürekliliğinin önemli olduğu günümüzde, elektrik enerjisinin depolanmasını sağlayan sistemlerin başında gelen pillere ve pil türlerine olan ilgi giderek artmaktadır. Özellikle ticari olarak kullanılan lityum iyon piller ve daha güvenilir olarak değerlendirilen, yenilebilir kaynaklar ile çalışabilen sulu batarya türleri bu alanda öne çıkmaktadır. Pil uygulamalarında katot malzemesi olarak kullanılan anorganik maddelere alternatif olarak, yapısal çeşitliliği yüksek ve redoks kararlılığına sahip organik elektrot malzemelerine olan ilgiyi artmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında 9,10-antrakınon (AQ) ve piren-4,5,9,10-tetron (PTO) yapıları ile heksaklorosiklotrifosfazenin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucunda halkalı fosfazen merkezli yapıları (5, 6) ile polifosfazen zinciri üzerine AQ, PTO bileşikleri ile dietilen glikol mono metil eter (DEGME) gruplarının reaksiyonu sonucunda oluşan lineer polifosfazen temelli kinon yapılarının sentezleri (8A, 8H, 9, 10, 11 ve 12) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fosfazen temelli kinon bileşiklerinin yapıları, uygun spektroskopik yöntemler kullanılarak (^{31}P , ^1H NMR, FT-IR, MALDI-TOF) aydınlatıldı. Ayrıca yapıların yüzey özellikleri (SEM) ve termal davranışları (DSC, TGA) incelenmiştir. Katot malzemesi olarak hazırlanan fosfazen temelli organik kinon bileşiklerinin, sulu çinko ve lityum iyon pil sistemleri için elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu maddelerin, pil çevrimi sırasında gerçekleşen yapısal değişimleri, (ex-situ) FT-IR ve XPS yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Olası elektrokimyasal mekanizmalarının açıklanması amacıyla DFT (yoğunluk fonksiyon teorisi) yöntemi kullanılarak teorik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fosfazen temelli organik kinon bileşikleri, katot aktif malzeme olarak kullanıldığında organik türlerine göre pillerin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Tez kapsamında hazırlanan anorganik-organik hibrit malzemeler gerek tasarım gerekse yöntem açısından karşılaşılan problemler için alternatif yeni bir sistem ve birçoğunun gösterdiği pil performanslarıyla da potansiyel katot malzemeler olarak kullanabileceği önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Fosfazen, Kinon, Organik Katot Malzemeler, Lityum İyon, Çinko Sulu Batarya.

SUMMARY

Lithium-ion batteries, which are used commercially, and aqueous battery types that can work with renewable sources, which are considered more reliable, come to the fore in this field. As an alternative to inorganic materials used as cathode materials in battery applications, interest in organic electrode materials. Within the scope of this thesis, cyclic phosphazene-centered structures (5, 6) were synthesized by the nucleophilic substitution reaction of hexachlorocyclotriphosphazene and 9,10-anthraquinone (AQ) and pyrene-4,5,9,10-tetron (PTO). In addition, the syntheses of linear polyphosphazene-based quinone structures (8A, 8H, 9, 10, 11 and 12) formed by the reaction of AQ, PTO compounds and diethylene glycol monomethyl ether (DEGME) groups on the polyphosphazene chain were carried out. The phosphazene-based quinone compounds were elucidated using appropriate spectroscopic methods (^{31}P , ^1H NMR, FT-IR, MALDI-TOF). In addition, the surface properties (SEM) and thermal behavior (DSC, TGA) of the structures were investigated. Electrochemical measurements of phosphazene-based organic quinone compounds were carried out for aqueous zinc and lithium-ion battery systems. The structural changes of these substances during the battery cycle were investigated using (ex-situ) FT-IR and XPS methods. To explain possible electrochemical mechanisms, theoretical studies were carried out using the DFT (density function theory) method. When the obtained phosphazene-based organic quinone compounds were used as the cathode active material, it was observed that they improved the electrochemical properties of the batteries. It is suggested that inorganic-organic hybrid materials prepared within the scope of the thesis can be used as potential cathode materials with the battery performances shown by many of them.

Key Words: Phosphazene, Quinone, Organic Cathode Materials, Lithium Ion, Aqueous Zinc Battery.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Tez Danışmanım saygıdeğer Prof. Dr. Adem KILIÇ'a, doktora tez çalışmam boyunca, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, desteğini ve yardımları ile her zaman yanımda olan II. Tez Danışmanım saygıdeğer Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT'a, bilgi ve tecrübesinden yararlandığım, tez çalışmamda katkı sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Rezan DEMİR-ÇAKAN'a, tüm çalışmam boyunca destek veren, yardımlarını esirgemeyen Arş. Grv. Selin SARIYER ve Arş. Grv. Tutku MUTLU ÇETİNKAYA'ya, öneri ve bilgileriyle her daim tez çalışmama katkı sağlayan tez izleme komitesi hocalarım sayın Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU ve Doç. Dr. İlke ANAÇ ŞAKIR'a, tez savunmamda bulunan jüri üyeleri sayın Prof. Dr. Serap BEŞLİ, Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL ve Doç. Dr. Mürsel ARICI'ya teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım ve akademik eğitimim boyunca bana destek olan başta Dr. Hüsnüye Ardıç ALIDAĞI ve Doç. Dr. Süreyya Oğuz TÜMAY olmak üzere çalışma arkadaşlarım Sedat KÜÇÜKKÖYLÜ ve Yasemin SOLMAZ'a, GTÜ Kimya Bölümü öğretim üyesi/görevlisi hocalarıma teşekkür ederim.

Desteklerini her daim yanımda hissettiğim, beni bugünlere getiren aileme, uzun eğitim hayatım boyunca yanımda olan ve desteğini esirgemedi çalışmalarımın devam edebilmem için her zaman destekleyen sevgili eşim Mehmet KILIÇ' a ve canım kızım Umay KILIÇ' a teşekkür ederim.

Teorik çalışmaları gerçekleştirme imkanı sağlayan TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde teşekkür ederim

Ayrıca bu çalışmayı 2022-A-102-22 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Gebze Teknik Üniversitesi'ne, 119N054 ve 222Z216 numaralı projeler ile kısmi olarak destekleyen TÜBİTAK' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Pil Sistemleri	4
2.2.Lityum İyon Piller (LIB)	6
2.3.Sulu Çinko Piller (AZIB)	7
2.4.Organik Katot Malzemeler	9
2.5.Organik Karbonil Bileşikleri	11
2.5.1. Organik Kinon Bileşikleri	13
2.6. Fosfazenler	15
3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR ve TEZİN AMACI	21
3.1. Organik Kinon Bileşiklerinin Lityum İyon Pil Uygulamaları	21
3.2. Organik Kinon Bileşiklerinin Sulu Çinko Pil Uygulamaları	25
3.3. Fosfazen Bileşiklerinin Pil Uygulamalarında Kullanımı	27
3.4. Tezin Amacı	32
4. MALZEME ve YÖNTEM	33
4.1.Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasal Maddeler	33
4.2.Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar	34
4.3.Genel İşlemler	35
4.5.LOI (Loss on Ignition) – Limit Oksijen İndeksi Hesaplanması	38
4.6. Teorik Çalışmalar	39
5. SENTEZ ÇALIŞMALARI	41

5.1.2-hidroksi-9,10-antrakinon (2HAQ) Sentezi	41
5.2.Piren-4,5,9,10-tetron (PTO) Sentezi	41
5.3.2-nitro piren-4,5,9,10-tetron (PTO-NO ₂) Sentezi	42
5.4.2-amino piren-4,5,9,10-tetron (PTO-NH ₂) Sentezi	43
5.5. Bileşik (5) Sentezi	43
5.6. Bileşik (6) Sentezi	44
5.7. Polidiklorofosfazen (7) Sentezi	45
5.8.Polibis[2-aminoantrakinon]fosfazen (8A) Sentezi	46
5.9.Polibis[2-hidroksiantrakinon]fosfazen (8H) Sentezi	47
5.10. Polibis[2-amino-piren-4,5,9,10-tetron]fosfazen (9) Sentezi	48
5.11. Poli[2-aminoantrakinon-o-2-(2metoksietoksi)etoksi]fosfazen (10) Sentezi	49
5.12. Poli[2-hidroksiantrakinon-o-2-(2-metoksietoksi)etoksi]fosfazen (11) Sentezi	50
5.13. Poli[2-aminopiren-4,5,9,10-tetron-o-2-(2-metoksi etoksi)etoksi]- fosfazen (12) Sentezi	51
6.YAPI AYDINLATMA ÇALIŞMALARI	52
6.1.2-hidroksi-9,10-antrakinon (2HAQ) Yapı Analizi	52
6.2.Piren-4,5,9,10-tetron (PTO) Yapı Analizi	53
6.3.2-nitro piren-4,5,9,10-tetron (PTO-NO ₂) Yapı Analizi	55
6.4.2-amino piren-4,5,9,10-tetron (PTO-NH ₂) Yapı Analizi	57
6.5. Bileşik (5) Yapı Analizi	57
6.6. Bileşik (6) Yapı Analizi	60
6.7. Polidiklorofosfazen (7) Yapı Analizi	62
6.8. Polimer 8A Yapı Analizi	62
6.9.Polimer 8H Yapı Analizi	65
6.10. Polimer 9 Yapı Analizi	68
6.11. Polimer 10 Yapı Analizi	71
6.12. Polimer 11 Yapı Analizi	74
5.13. Polimer 12 Yapı Analizi	77
7. BULGULAR VE SONUÇLAR	80
7.1. Termal Analiz Sonuçları	80
7.2. Elektrokimyasal Ölçümler	82

7.2.1.Bileşik 5 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	83
7.2.2.Bileşik 6 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	86
7.2.3.Polimer 8A için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	88
7.2.4.Polimer 8H için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	91
7.2.5.Polimer 9 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	92
7.2.6.Polimer 10 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	98
7.2.7.Polimer 11 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	99
7.2.8.Polimer 12 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	100
7.3.Elektrokimyasal Ölçüm Sonrası (ex-situ) Analizler	102
7.4. Teorik Çalışmalar	112
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	125
KAYNAKLAR	128
ÖZGEÇMİŞ	140
EKLER	141

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve

Kısaltmalar

Açıklamalar

2AAQ	2-amino-9,10-antrakinon/2-aminoantrakinon
2HAQ	2-hidroksi-9,10-antrakinon/2-hidroksiantrakinon
AQ	9,10 antrakinon
AZIB	Aqueous zinc ion battery
CE	Kolombik verim
CV	Döngüsel voltametri
DCE	Dikloretan
DCM	Diklorometan
DMC	Dimetil karbonat
DMF	N,N Dimetilformamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EC	Etilen Karbonat
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
h/H	Saat
LIB	Lithium ion battery
LOI	Loss on Ignition
MALDI-TOF	Matriks-yardımlı lazer desorpsiyon/ionlaştırma
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PF	Polidiklorofosfazen
PTO/PYT	Piren-4,5,9,10-tetron
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Td	Bozunma sıcaklığı
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Pil sistemlerinin genel oluşum şeması.	5
2.2: Metal-iyon bataryaları şarj deşarj gösterimi.	5
2.3: Lityum iyon pil sistemlerinin genel şematik gösterimi.	6
2.4: Sulu çinko pil sistemlerinin şematik gösterimi.	8
2.5: a) LIB b) AZIB sistemlerinde kullanılan organik elektrot malzemelerinin geliştirilmesi.	10
2.6: Organik katot malzemelerinin redoks mekanizmaları.	11
2.7: Organik karbonil bileşikleri örnekleri.	12
2.8: Başlıca organik karbonil malzemelerinin deşarj potansiyeli ve teorik kapasitesinin karşılaştırılması.	13
2.9: Düz zincirli ve halkalı kinon yapılarının yükseltgenme-indirgenme reaksiyonunda sırasında lityum ile etkileşimi.	14
2.10: Benzokinon (BQ), naftakinon (NQ), antrakinin (AQ), piren- 4,5,9,10-tetron (PTO) yapısı.	14
2.11: Fosfazen bileşiklerin genel gösterimi.	15
2.12: Fosfazen bileşiklerinin genel reaksiyon şeması.	16
2.13: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien(trimer) yapısı.	17
2.14: a) Halkalı b) Polimerik fosfazen yapılarının elektronik yapısı..	17
2.15: Polifosfazen sentezinde kullanılan a) Halka açılma b) Kondenzasyon polimerizasyon mekanizması.	19
2.16: Fosfazenler ve amino/alkoksi türevleri için genel sentez şeması.	20
3.1: a) P14AQ polimer sentez şeması b) AQ, PAQS, P14AQ ve P15AQ yapılarının kapasite-çevrim grafiği (0.2C, 1.5V–3.0V) c) P14AQ için kapasite-çevrim sayısı grafiği (1C-2C)	22
3.2: a) BAQB molekül yapısı b) BAQB için hıza bağlı kapasite grafiği(C-rate) (0.2C-10C) c) BAQB ve AQ için deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	23

3.3:	a) PYT ve PPYT yapısı b) PPYT için farklı akım yoğunluğunda voltaj-kapasite grafiği c) 1C akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.	24
3.4:	PPQ ve PPT sentez şeması b) PPQC ve PPTC polimerlerinin farklı akım yoğunluklarında kapasite-çevrim sayısı grafiği c) PPQC ve PPTC polimerleri için 500 mA.g ⁻¹ kapasite-çevrim sayısı grafiği.	24
3.5:	a) Hazırlanan pil sisteminin şematik gösterimi b) PTO için kapasite-çevrim sayısı grafiği (3 A.g ⁻¹).	25
3.6:	a) DTT yapısı b) 0.1 A.g ⁻¹ c) 2 Ag. ⁻¹ akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.	26
3.7:	a) PBQS polimer yapısı c) 0.2 C hızda kapasite-çevrim sayısı grafiği.	27
3.8:	a) Polisülfid polimerinin sentez şeması b) [(NPS ₂) ₃] _n polimerinin yapısındaki S-S bağının elektrokimyasal redoks reaksiyonu.	28
3.9:	Sülfür/fosfazen kompozit materyal sentez şeması.	28
3.10:	Nitroksil radikal süstitüe polifosfazenlerin sentez şeması.	29
3.11:	Siklomatriks poli(organofosfazen) (POP) nanoküreler ile hazırlanan çekirdek@kabuk karbon nanosferlerinin hazırlanma şeması.	30
3.12:	Polifosfazen/PVDF-HFP(Poli(vinilidenflorür-ko-hekzafloropropilen)/LiBOB içeren elektrolit yapısı.	31
3.13:	Lityum iyonun polietilen oksit matriksi içerisindeki difüzyon hareketi.	32
4.1:	Diyaliz membran saflaştırma sistemi.	35
4.2:	Swagelok hücre hazırlama aşamaları.	36
4.3:	Pil ölçümlerinde kullanılan SwagelokTM-tipi hücre.	37
4.4:	Döngüsel voltametri grafiği.	37
4.5:	Pil sisteminde deşarj akımına bağlı süreler.	38
4.6:	LOI değerlerine göre maddelerin sınıflandırılması.	40
5.1:	2-hidroksi 9,10-antrakinon sentez şeması.	41
5.2:	Piren-4,5,9,10-tetron sentez şeması.	41
5.3:	2-nitro piren-4,5,9,10-tetron sentez şeması.	42
5.4:	2-amino piren-4,5,9,10-tetron sentez şeması.	43
5.5:	Bileşik (5) sentez şeması.	43

5.6:	Bileşik (6) sentez şeması.	44
5.7:	Polidiklorofosfazen sentez şeması.	45
5.8:	Polimer (8A) sentez şeması.	46
5.9:	Polimer (8H) sentez şeması.	47
5.10:	Polimer (9) sentez şeması.	48
5.11:	Polimer (10) sentez şeması.	49
5.12:	Polimer (11) sentez şeması.	50
5.13:	Polimer (12) sentez şeması.	51
6.1:	2HAQ yapısının ^1H NMR spektrumu.	52
6.2:	2HAQ yapısının FT-IR spektrumu.	53
6.3:	PTO yapısının Kütle spektrumu.	53
6.4:	PTO yapısının ^1H NMR spektrumu.	54
6.5:	PTO yapısının FT-IR spektrumu.	54
6.6:	PTO- NO_2 yapısının kütle spektrumu.	55
6.7:	PTO- NO_2 yapısının ^1H NMR spektrumu.	56
6.8:	PTO- NO_2 yapısının FT-IR spektrumu.	56
6.9:	PTO- NH_2 yapısının FT-IR spektrumu.	57
6.10:	Bileşik 5'in Kütle spektrumu.	58
6.11:	Bileşik 5'in FT-IR spektrumu.	58
6.12:	Bileşik 5'in ^1H NMR spektrumu.	59
6.13:	Bileşik 5'in ^{31}P NMR spektrumu.	59
6.14:	Bileşik 6'nın Kütle spektrumu.	60
6.15:	Bileşik 6'nın FT-IR spektrumu.	61
6.16:	Bileşik 6'nın ^{31}P NMR spektrumu.	61
6.17:	Polidiklorofosfazen yapısının ^{31}P NMR spektrumu.	62
6.18:	2AAQ ve Polimer 8A'nın FT-IR spektrumları.	63
6.19:	Polimer 8A'nın ^{31}P NMR spektrumu.	63
6.20:	Polimer 8A'nın ^1H NMR spektrumu.	64
6.21:	Polimer 8A'nın DSC termogramı.	64
6.22:	Polimer 8A ve 2AAQ yapısının a) $20\mu\text{m}$ b) $5\mu\text{m}$ SEM	65

fotoğrafları.	
6.23: 2HAQ ve Polimer 8H'in FT-IR spektrumları.	66
6.24: Polimer 8H'in ^{31}P NMR spektrumu.	66
6.25: Polimer 8H'in ^1H NMR spektrumu.	67
6.26: Polimer 8H'in DSC termogramı.	67
6.27: Polimer 8H ve 2HAQ yapısının a) 20 μm b) 5 μm SEMFotoğrafları.	68
6.28: PTO-NH ₂ ve Polimer 9'un FT-IR spektrumları.	69
6.29: Polimer 9'un ^{31}P NMR spektrumu.	69
6.30: Polimer 9'un DSC termogramı.	70
6.31: Polimer 9 ve PTO-NH ₂ yapısının a) 20 μm b) 5 μm SEM fotoğrafları.	70
6.32: a) ([PN(C ₅ H ₁₁ O ₃)Cl] _n b) Polimer 10'un ^{31}P NMR spektrumları.	71
6.33: Polimer 10'un a) DMSO-d ₆ ve b) DMSO-d ₆ + D ₂ O içinde alınan ^1H NMR spektrumları.	72
6.34: 2AAQ ve Polimer 10'un FT-IR spektrumları.	73
6.35: Polimer 10'un DSC termogramı.	73
6.36: Polimer 10'un a) 20 μm b) 5 μm SEM fotoğrafları.	74
6.37: Polimer 11'in ^{31}P NMR spektrumu.	74
6.38: Polimer 11'in ^1H NMR spektrumu.	75
6.39: 2HAQ ve Polimer 11'in FT-IR spektrumları.	76
6.40: Polimer 11'in DSC termogramı.	76
6.41: Polimer 11'in a) 20 μm b) 5 μm SEM fotoğrafları.	77
6.42: Polimer 12'nin ^{31}P NMR spektrumu.	77
6.43: PTO-NH ₂ ve Polimer 12'nin FT-IR spektrumları.	78
6.44: Polimer 12'nin DSC termogramı.	79
6.45: Polimer 12'nin a) 20 μm b) 5 μm SEM fotoğrafları.	79
7.1: a) Antrakınon ve DEGME b) Piren tetron ve DEGME grupları bulunan halkalı/polimerik fosfazen yapıların TGA termogramları.	81
7.2: a) AQ ve AQ/DEGME grubu içeren fosfazen yapıları b) PTO ve PTO/DEGME grubu içeren fosfazen yapılarının yakma fotoğrafları c) AQ, PTO ve fosfazen temelli kinon yapılarının SIT, SET ve LOI değerleri.	82
7.3: 5/KB katodunun 1 mV.s ⁻¹ tarama hızında CV grafiği.	83

7.4:	5/KB katot malzemesi ile hazırlan pil hücresinin a) Voltaj-Kapasite grafiği b) Farklı akım yoğunluklarında kapasite grafiği.	84
7.5:	a) AQ/KB ve 5/KB katotlarının 30 C akım yoğunluğunda deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği b) 5/KB katodunun 100C akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.	85
7.6:	a) 5/KB Katodu b) AQ/KB Katodu empedans spektrumları c) EIS verileri için kullanılan eşdeğer devrenin Nyquist grafikleri.	86
7.7:	6/KB katodunun dq/dv karşı voltaj grafiği.	87
7.8:	6/KB katodunun voltaj-kapasite grafiği.	87
7.9:	6/KB için kapasite-çevrim sayısı grafiği.	88
7.10:	8A/KB katodunun a) $0,2-1 \text{ mV.s}^{-1}$ b) $0,4 \text{ mV.s}^{-1}$ tarama hızında CV grafiği.	89
7.11:	8A/KB katot malzemesi ile hazırlan pil hücresinin a) Voltaj- Kapasite grafiği b) Farklı akım yoğunluklarında kapasite grafiği.	89
7.12:	8A/KB katodunun 10C akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.	90
7.13:	8A/KB katot malzemesi ile hazırlanan lityum iyon pil hücresinin a) Voltaj- Kapasite grafiği b) Farklı akım yoğunluklarında kapasite grafiği.	91
7.14:	8H/KB katodunun farklı tarama hızlarında CV grafiği.	91
7.15:	8H/KB katot malzemesi ile hazırlanan pil hücresinin kapasite-çevrim sayısı grafiği.	92
7.16:	a) 9/KB katodunun $0,2 \text{ mV.s}^{-1}$ tarama hızında CV grafiği b) Voltaj- Kapasite grafiği (5C).	93
7.17:	9/KB katodunun a) Kapasite-çevrim sayısı grafiği b) Farklı akım yoğunluklarında kapasite grafiği c) 10C akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.	94
7.18:	9/KB katodunun 2 mV.s^{-1} tarama hızında CV grafiği.	94
7.19:	9/KB katodunun voltaj-kapasite grafiği.	95
7.20:	9/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin farklı akım yoğunluklarında kapasite grafiği.	96
7.21:	9/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin 20C'de kapasite-çevrim sayısı grafiği.	96
7.22:	a) 9/KB b) PTO/KB katotlarının empedans spektrumları ve	97

Nyquist grafikleri

7.23:	10/KB Katodunun 0.4 mV.s ⁻¹ tarama hızında CV grafiği	97
7.24:	10/KB Katodunun farklı tarama hızlarında kapasite-voltaj grafiği.	98
7.25:	10/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin farklı akım yoğunluklarında kapasite-çevrim sayısı grafiği.	98
7.26:	10/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin 10C'de kapasite-çevrim sayısı grafiği.	99
7.27:	11/KB Katodunun farklı tarama hızlarında kapasite-voltaj grafiği.	99
7.28:	10/KB ile hazırlanan pil hücresinin 5C'de kapasite-çevrim sayısı grafiği.	100
7.29:	12/KB Katodunun 0,2 mV.s ⁻¹ tarama hızında dq/dv-voltaj grafiği.	100
7.30:	12/KB Katodunun 10C akım yoğunluğunda voltaj-kapasite grafiği.	101
7.31:	10C akım yoğunluğunda 12/KB'nin kapasite-çevrim sayısı grafiği.	101
7.32:	Bileşik 5'in a) Zamana bağlı ilk şarj-deşarj grafiği b) Çevrim öncesi, ilkdeşarj ve şarj çevrimleri için FT-IR spektrumu.	103
7.33:	5/KB için Çevrim öncesi, ilkdeşarj çevrimleri için a) Genel XPS spektrumu b) Kısmi Zn2p spektrumu c) Kısmi C1s spektrumu.	104
7.34:	9/KB için a) Zamana bağlı ilk şarj-deşarj grafiği b) Çevrim öncesi, ilkdeşarj ve şarj çevrimleri için FT-IR spektrumu.	104
7.35:	9/KB için Çevrim öncesi, ilkdeşarj çevrimleri için a) Genel XPS spektrumu b) Kısmi Zn2p spektrumu c) Kısmi C1s spektrumu.	105
7.36:	10/KB için a) Zamana bağlı ilk şarj-deşarj grafiği b) Çevrim öncesi, ilkdeşarj ve şarj çevrimleri için FT-IR spektrumu.	107
7.37:	10/KB'nin Çevrim öncesi, ilkdeşarj çevrimleri için a) Genel XPS spektrumu b) Kısmi Zn2p spektrumu c) Kısmi C1s spektrumu.	107
7.38:	Polimer 9'un a) Zamana bağlı ilk şarj-deşarj grafiği (LIB sistemi için) b) Çevrim öncesi, ilkdeşarj ve şarj çevrimleri için FT-IR spektrumu.	108
7.39:	9/KB için a) Genel XPS spektrumu (Deşarj) b) Kısmi Li1s Spektrumu (Deşarj).	109
7.40:	9/KB için a) Çevrim öncesi-ilkdeşarj sonrası a) kısmi C1s spektrumu b) kısmi O1s spektrumu.	110

7.41:	AQ ve AQ-fosfazen temelli katot malzemelerin 2M ZnSO ₄ içinde	110
	çözeltileri.	
7.42:	PTO ve PTO-fosfazen temelli katot malzemelerin 2M ZnSO ₄	110
	içerisindeki çözeltileri.	
7.43:	Fosfazen temelli kinon yapılarının 2M ZnSO ₄ içerisinde UV-Vis	111
	spektrumları.	
7.44:	AZIB sistemlerde gerçekleşen genel anot-katot reaksiyonları.	113
7.45:	Bileşik 5 yapısı için a) B3LYP/6-31G (d,p) yöntemi kullanılarak	115
	elde edilen olası geometri b) wB97XD/6-31G (d,p) yöntemi kullanılarak	
	elde edilen olası geometri c) wB97XD/6-31G (d,p) yöntemine göre yan	
	grupların düzenlenmesi d) MESP haritası.	
7.46:	a) Basitleştirilmiş T* yapısı, b) Zn ²⁺ /H ⁺ iyonlarının koordinasyonuna	117
	bağlı ΔG(Eb) grafiği.	
7.47:	a) 5/KB için Çevrim öncesi, ilk deşarj ve şarj genişletilmiş FT-IR	117
	spektrumları b) ZnSO ₄ .7H ₂ O, Zn ₄ (OH) ₆ SO ₄ .0.5H ₂ O ve 5/KB (Deşarj)	
	XRD spektrumları.	
7.48:	a) Polimer 9 için belirlenen basitleştirilmiş polimer yapısı (mP)	118
7.49:	9/KB katodunun a) ilk deşarj çevrimi sonrasında SEM görüntüsü b)	121
	çevrim öncesi ve ilk deşarj sonrası XRD spektrumları.	
7.50:	Dimer yapıdaki Polimer 10 yapısının farklı konfigürasyonları.	121
7.51:	a) Dimer yapıdaki Polimer 10 yapısının optimize geometrisi b) MESP	123
	haritası.	
7.52:	Polimer 9 yapısının mP birimi üzerinden olası lityum	123
	bağlanma mekanizması.	

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: Tez kapsamında kullanılan cihazlar	33
7.1: Halkalı/polimerik yapıların ilk bozunma sıcaklıkları (Td) ve 700 °C sonrasında % kalan miktarları	81
7.2: Fosfazen Temelli Organik Katot Malzemelerinin Enerji Değerleri	112
7.3: T* yapısı için ΔG değerleri	115
7.4: Olası moleköl geometrilerine göre bağlanma enerjileri	118
7.5: mP-xLi(x=1-4) yapıları için enerji değerleri ve olası geometrileri	123

1.GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve nüfus artışına bağlı olarak günümüz dünyasında enerji kullanımı ve enerji kaynakları oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Enerji üretiminde en büyük paya sahip olan fosil yakıtların kaynaklarının sınırlı olması ve bunların kullanımı sonucu oluşan atık miktarlarındaki yükseliş, ekonomik ve çevresel birçok sorunu da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle yeni ve temiz enerji kaynaklarına ve özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artması ve enerji kaynaklarının verimli olarak kullanılabilmesine olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Kullanılan enerji türlerine bağlı olarak, enerji tüketiminin kontrol edilebilmesi, kaynakların korunması ve mevcut enerjinin depolanabilmesi hem ticari hem de bilimsel anlamda oldukça geniş bir araştırma alanının açılmasına neden olmuştur [1-3]. Enerji depolama alanında günlük hayatımızda en çok karşımıza çıkan türlerden biri pillerdir. Özellikle gelişen teknolojiyle büyüyen mobil uygulamalar için taşınabilir bataryalar oldukça önemlidir. Bu sistemler içerisinde en çok tercih edilenler, şarj edilebilir batarya türleridir. Yaygın olarak kullanılan bu sistemler içerisinde metal-iyon pillerde katot malzemesi olarak LiCo_2 , LiMnO_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}$, $\text{Na}_x\text{MFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ benzeri anorganik yapılar kullanılırken anot malzemesi olarak başlıca grafit, sert karbon ve grafen tercih edilmektedir [4]. Bu katot malzemelerinin, miktarı azalan mineral kaynaklardan sağlanmaları ve çevresel sorunları nedeniyle son yıllarda yapılan çalışmalarda alternatif katot malzeme arayışına girilmiştir [5]. Bu sebeple araştırmacılar anorganik malzemelerin yerine işlenebilir olan, çoklu elektron reaksiyonu verebilen, yapısal çeşitliliği bulunan ve redoks kararlılığına sahip organik elektrot malzemelerine olan ilgi giderek artmaktadır [6-9]. Organik bileşikler; yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilme, hafif ve esnek yapıları, fonksiyonlandırılabilme, çoklu elektron reaksiyonu verebilecek şekilde dizayn edilebilme, yüksek spesifik kapasite, alkali metallerin (Li, Na) yanında magnezyum, çinko gibi geçiş metalleri ile redoks reaksiyonu verebilmeleri nedeniyle ilgi görmektedir. Yaygın olarak kullanılan organik katot bileşikleri; iletken polimerler, organo-sülfür bileşikleri, organik serbest-radikal bileşikleri, organik karbonil bileşikleri olarak sınıflandırılmaktadır. Bu gruplar içerisinde en dikkat çeken gruplardan olan organik karbonil bileşikleridir. Bu bileşikler genel olarak beş grupta

sınıflandırılmaktadır; kinonlar, imitler, anhidritler, ketonlar ve karboksilatlardır. Diğer üyelerine göre daha düşük molekül kütleye sahip, modifiye edilebilir elektron transfer merkezine sahip olan, yüksek deşarj potansiyeli sahip kinon yapıları ön plana çıkmaktadır. Birden fazla redoks aktif bölge sayısı sahip, farklı pozisyonlarda fonksiyonlanma/polimerleşme imkanı sağlayan, ticari olarak temin edilebilen ve sürdürülebilir malzeme kategorisinde yer alan kinon türevlerinden 9,10-antrakinon (AQ) ve piren-4,5,9,10-tetron (PTO) yapıları son yıllarda çeşitli pil uygulamalarında tercih edilen organik katot malzemelerindendir. Anorganik katot malzemelerine göre oldukça avantajlı olan organik bileşiklerin en önemli problemi, özellikle küçük molekül kütleli yapıların elektrolit içerisinde çözünmesi kaynaklı pil performansında görülen azalmadır. Araştırmalarda bu sorunun çözümü için farklı yöntemler öne sürülmüştür. Bu yöntemler alternatif elektrolit değişimi, elektro-aktif malzemenin fonksiyonlandırılması, fonksiyonel ayırıcı kullanma, daha iyi iletken özellikte katkı ya da bağlayıcı kullanma, elektro-aktif malzemenin polimerleştirilmesi şeklinde sıralanabilir.

Fosfazenler, içerdikleri çoklu aktif P-halojen (genellikle P-Cl) bağları nedeniyle birçok yeni tip bileşiğin sentezinde kullanılan anorganik bir bileşik grubudur. Fosfazen kimyasını zenginleştiren en önemli neden; bu bileşiklerin çeşitli organik ya da anorganik gruplarla basit nükleofilik süstitüsyon (yer değiştirme) tepkimeleri verebilmeleri ve bağlanan grupların özelliklerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikler kazanabilmeleridir. Benzer şekilde anorganik polimer sınıfının önemli bir üyesi olan polifosfazenler de ana zincir üzerindeki P-Cl bağları ile birçok reaktifin basit nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından, termosetlerden elastomerlere, suda çözünen polimerlerden hidrofobik polimerlere kadar değişen, fiziksel ve kimyasal özellikleri, süstitüe edilen gruba göre ayarlanabilen birçok türevi kolaylıkla hazırlanabilmesine imkan sağlamaktadır. Elde edilen farklı özellikteki bu yapılar çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.

Bu tez çalışmasında katot malzeme özelliği gösterebilecek yeni fosfazen temelli kinon bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Tez kapsamında elde edilen yapıların, pil uygulamalarında karşılaşılan problemler için alternatif bir yol olabileceği düşünülmektedir. Bu sebeple; kinon türevlerinin halkalı fosfazen yapısı üzerine süstitüsyonu sonucu halkalı fosfazen merkezli yapılar ile polifosfazen zinciri üzerine süstitüe kinon türevi ve

dietilen glikol monometil eter grupları ile reaksiyonu sonucunda oluşacak lineer polifosfazen temelli kinon yapılarının sentezleri gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan molekül yapılarında termal, kimyasal ve oksidatif olarak kararlı fosfazenler üzerinden, farklı formda ve sayıda redoks aktif merkez içerebilecek kinon türevleri ile elde edilen yapıların pil uygulamaları için uygunluğu ve performansları incelenmiştir. Hedef moleküllere ulaşabilmek için tez kapsamında; i) halkalı/polimerik fosfazen temelli kinon yapılarının sentezi, ii) Spektroskopik yöntemler ile (FT-IR, NMR, MALDI-TOF) yapılarının aydınlatılması, iii) Elde edilen yapıların termal özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleriyle, yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Termal gravimetrik analiz sonuçlarından ve basit yakma tekniği ile LOI (Limit Oksijen İndeksi), SIT (Tutuşma Süresi) ve SET (Kendiliğinden Sönme Süresi) değerleri belirlenmiştir. Daha sonra karakterizasyonu tamamlanan yapılara elektriksel iletkenlik kazandırmak için iletken karbon (ketjen black) ilave edilerek şarj edilebilir piller için yeni katot malzemeleri laboratuvar ortamında hazırlanmış ve ticari olarak temin edilen elektrolit ve separatör ile pil hücreleri oluşturularak hazırlanan hücrelerin döngüsel voltametri ölçümleri ile potansiyostat-galvanostat yardımıyla şarj-deşarj kapasitesi, voltaj-kapasite ve pil çevrim ömrü testleri yapılmıştır.

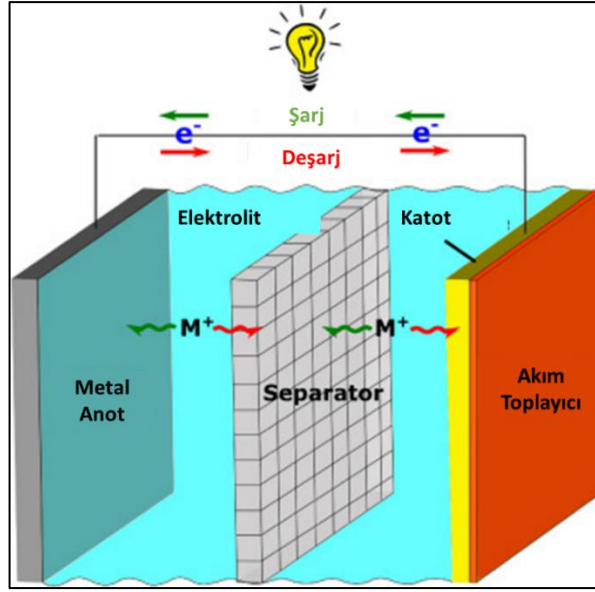
Uygun oranlarda aktif malzeme:iletken karbon ile hazırlanan katot malzemelerinin kullanılan elektrolit çözeltisi ortamında, çözünürlük testleri gerçekleştirilmiş ve UV-Vis spektrumları incelenmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar doğrultusunda elektrokimyasal mekanizmanın açıklanması, yapı üzerindeki elektroaktif bölgelerin belirlenmesi ve pil çevrimi sırasında gözlenebilecek yapısal değişikliklerinin incelenmesi amacıyla FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) analizleri yapılmıştır. Kullanılan katot malzemelerin olası elektrokimyasal mekanizmasının açıklanabilmesi amacıyla yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi kullanılarak yapıların optimize geometrileri, HOMO (highest occupied molecular orbital-en yüksek dolu moleküler orbital)-LUMO (lowest unoccupied molecular orbital-en düşük boş moleküler orbital) değerleri, bant aralıkları ve moleküler elektrostatik potansiyel haritaları (MESP) incelenmiştir.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1. Pil Sistemleri

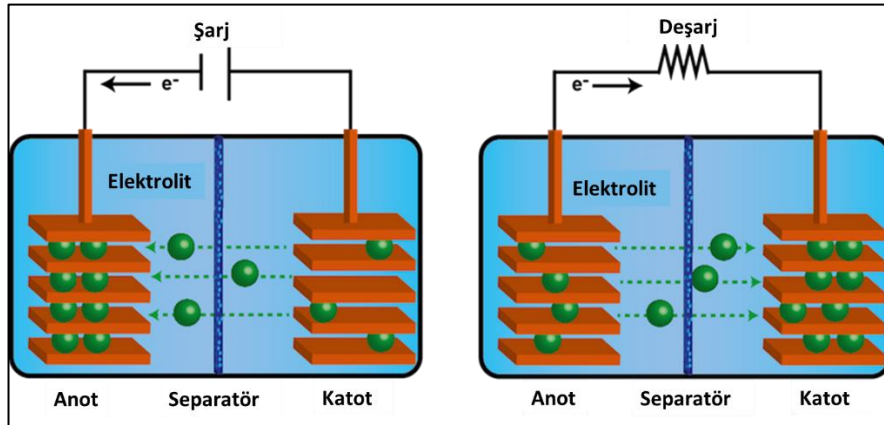
Kimyasal enerjinin depolanması ve gereken zamanda elektriksel forma dönüştürülmesinde kullanılan taşınabilen güç kaynakları pil olarak tanımlanır. İstenilen gerilim ve kapasiteye ulaşmak üzere pillerin seri ve/veya paralel bağlandığı sistemlere ise bataryalar olarak tanımlanmaktadır. Pillerdeki enerji dönüşümü, aktif malzemenin indirgenip yükseltgenmesi ile gerçekleşir. Piller basit olarak indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği katot (pozitif elektrot), yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği anot (negatif elektrot), elektriksel iletkenliği sağlayan elektrolit ve elektrotların kısa devre yapmasını engelleyen bir ayırıcıdan (separatör) oluşur. Piller çalışma şekillerine bağlı olarak birincil (1°, primer) ve ikincil (2°, sekonder) olmak üzere iki sınıfta değerlendirilebilir. Primer piller sadece bir defa kullanılan, satın alındığında şarjlı olarak gelen ve tek kullanımlık pillerdir. Birincil pillere örnek olarak çinko-karbon, çinko alkali-MnO₂ (alkali piller) cıva-oksit piller verilebilir. Sekonder piller ise tekrar şarj edilebilir pillerdir. Pilde gerçekleşen reaksiyonun tersinir olmasından dolayı bu tip piller şarj edilip tekrar kullanılabilirler. Ancak bu şarj/deşarj işlemi belli sayılarda gerçekleştirilebilirler. Her pilin kimyasal yapısı, ortam şartları, elektrolitin korozif olup olmaması, kullanım şekline göre çevrim şartları değişiklik gösterebilmektedir. Sekonder pillere kurşun-asit, nikel-kadmiyum, nikel-metal-hidrür, lityum-iyon, lityum-polimer, sodyum-iyon sulu çinko iyon piller örnek verilebilir.

Tekrar şarj edilebilen sekonder metal iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemlerinde olduğu gibi enerjiyi üretmek ve depolamaktan birincil derece sorumlu temel bileşenlerden oluşmaktadır. Bunlar anot, katot, elektrolit ve ayırıcı (separatör) olarak sıralanabilir. Bu pillerin şematik gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir [10].



Şekil 0.1: Pil sistemlerinin genel oluşum şeması

Anot malzeme negatif elektrot, katot ise pozitif elektrot olarak görev alır. Pozitif elektrotlar genelde tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden oluşurlar. Negatif elektrot malzemeler ise tabakalı yapılara sahiptirler. Ayrıca elektrotların kendilerine özgü akım toplayıcıları da belirli hücre tiplerinde bulunmaktadır. Bu yapılar sayesinde hücrenin/pilin şarjı ve deşarjı esnasında metal iyonları pozitif ve negatif elektrotları arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmektedir. Bu tür yer değiştirmeler, topotaktik reaksiyonlar olarak tanımlanır (Şekil 2.2). Bu reaksiyonda aktif malzemeler, anot ve katot olup metal için ev sahipliği görevini görürler. Bu sebeple pilin performansı, kullanım ömrü gibi kriterler elektro-aktif malzeme içeren anot ve katot kararlılığı ile belirlenir.

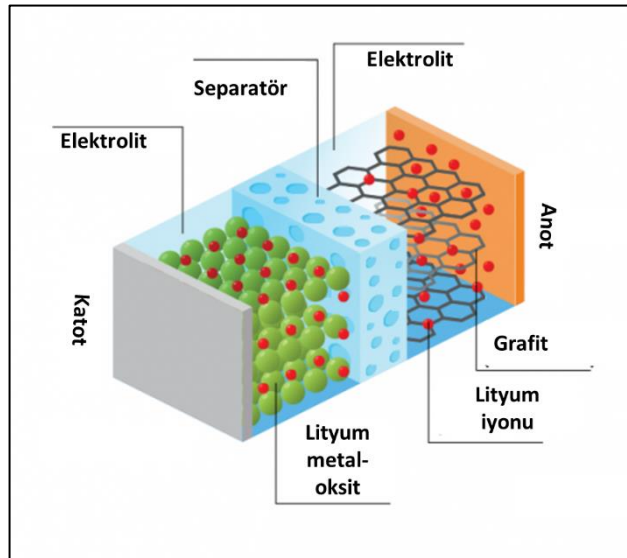


Şekil 0.2: Metal-iyon bataryaları şarj deşarj gösterimi.

2.2. Lityum İyon Piller (LIB)

Günümüzde enerji depolama sistemleri arasında lityum iyon piller ön plana çıkmaktadır. Nispeten hafif ve düşük yoğunluklu lityum nedeniyle, çinko ve kurşun gibi diğer malzemelerden yapılmış pillerden daha yüksek enerji ve güç yoğunlukları ile uzun çevrim ömürleri sahiptir [11]. Whittingham tarafından 1970'lerde interkalasyonun açıklanması, 1990 yılların başında bazı önemli katot malzemeleri (katmanlı, spinel ve polianyon) geliştirmesi ve katot olarak LiCoO_2 ve anot olarak karbon/grafit kombinasyonu ile ilk güvenli, üretime uygun LIB sisteminin oluşturulması bu alanda yapılan çalışmaları arttırmıştır [12-15].

Lityum-iyon piller (LIBs) ticari olarak ilk kez 1991 yılında SONY tarafından piyasaya sürülmüştür. Bu pillerde katot olarak LiCoO_2 , anot olarak grafit kullanılmıştır. Lityum iyon pil teknolojisinin Sony aracılığıyla günlük yaşantımıza girmesi özellikle elektronik cihazların çok güçlü bir şekilde yaygınlaşmasını sağlamıştır. Bütün bu gelişmelere rağmen, özellikle daha yoğun enerji talep eden sistemlerinde (elektrikli otomobil, hava araçları vb.) lityum iyon pil teknolojileri ile hayata geçirilmesi konusunda yoğun çalışmalar devam etmektedir [16]. Lityum iyon pil sistemleri genellikle katot ve anot olarak sırasıyla tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFePO_4 vb.) ve grafit malzemeler oluşmaktadır. LIB sistemlerinin genel şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 0.3: Lityum iyon pil sisteminin genel şematik gösterimi.

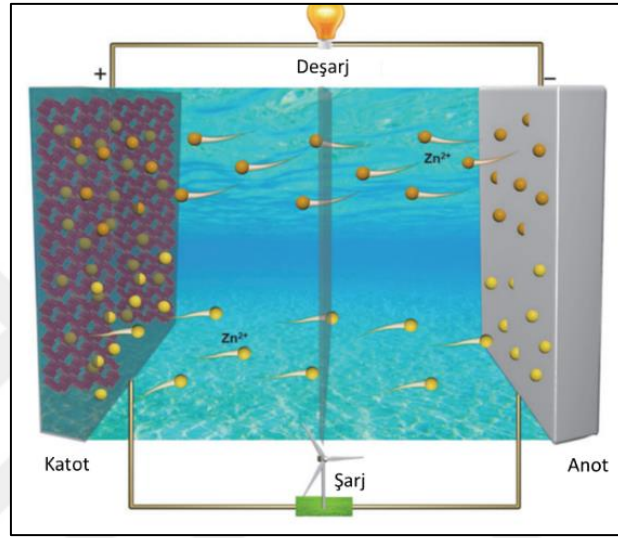
Yüksek enerji ve güç yoğunlukları ile uzun çevrim ömürleri yanında LIB sistemlerinde; sızıntı ve patlama riskleri, lityum dentrit oluşumunu, termal olarak karşılaşılan güvenlik sorunları, aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı veya termal bozunma gibi sorunlar karşılaşılmaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı son yıllarda, LIB sistemleri üzerine yapılan araştırmaların çoğu, çeşitli alternatif elektrot malzemelerin elde edilmesi, geniş voltaj aralığı uygulamaları için uygun elektrolit belirlenmesi, farklı anot malzeme tasarımları ile bunlarla ilişkili elektrolitler ve güvenli pil sistemlerinin oluşturulması üzerine odaklanmıştır [17]. Özellikle alternatif katot malzemeleri olarak organik katot malzemelerinin kullanıldığı sistemler dikkat çekmektedir. Bu maddelerin yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmesi, çevre dostu olmaları, düşük maliyetleri ve yapısal çeşitlilikleri nedeniyle LIB sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca geçtiğimiz yıllarda özellikle maliyet, güvenlik ve sürdürülebilirlik ile ilgili olarak gelişmeler yaşanmış olmasına rağmen katı hal pilleri, sodyum-iyon piller, lityum-sülfür piller, lityum-hava pilleri ve çok değerlikli sulu pillere olan ilginin arttığı görülmüştür [18].

2.3. Sulu Çinko Piller (AZIB)

Fosil enerji kaynaklarının hızla artan tüketimi ve olumsuz çevresel etkileri nedeniyle, yenilenebilir enerji kaynaklarının ve uygun enerji depolama teknolojilerinin araştırılması, son yirmi yılda araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. Lityum-iyon piller, metal-hava pilleri, kurşun-asit piller ve süper kapasitörler gibi elektrokimyasal enerji depolama teknolojileri, enerji depolama ve dönüştürme için güvenilir ve yüksek verimli cihazlar olarak kabul edilmektedir. Ayrıca elektrikli araçlarda ve taşınabilir cihazlarda hızlı şarj-deşarj için artan talep nedeniyle, yüksek hızlı çalışan pillere olan ilgi de artmaktadır. Her ne kadar lityum-iyon piller, yüksek güç ve enerji yoğunlukları nedeniyle elektrokimyasal enerji depolama teknolojilerinin ticari uygulamasında çekici adaylar olarak görülse de potansiyel güvenlik tehlikeleri, olası çevre kirliliği, sınırlı lityum kaynakları, nispeten yüksek maliyetli ve sınırlı geri dönüşüm altyapısı dahil olmak üzere, ileri gelişmelerini engelleyen bazı sorunlar ile karşılaşılmaktadır [19-22].

Lityum iyon pil sistemlerine bir alternatifi olan metalik çinko, çekici bir anot malzemesi olarak kabul edilmektedir. Sulu çinko iyon piller (AZIB), hızlı pil sistemleri için de özellikle en çok ilgi çeken sistemlerdir. Sulu elektrolit içeren çinko

iyon sulu piller; çinko metalinin yerkabuğunda yüksek oranda bulunması, işlenebilirliğinin kolay olması, düşük maliyeti, yüksek hacimsel enerji yoğunluğu (5851 mAh.cm^{-3}) ve yüksek teorik kapasite (820 mAh.g^{-1}) değeri, iki elektron içeren redoks reaksiyonu, sulu elektrolit içerisinde kararlılığı ve uyumluluğu (standart indirgenme potansiyeli $-0,76 \text{ V}$ karşı Standart Hidrojen Elektrodu (SHE) gibi özellikleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır [10, 22, 23]. Diğer pillere benzer sisteme sahip olan sulu çinko pil sistemlerinin şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir [24].



Şekil 0.4: Sulu çinko pil sistemlerinin şematik gösterimi.

Pil uygulamalarda anot olarak kullanılan çinko metali, yapısına çinko iyonlarının dahil olabildiği katot ve çinko tuzu içeren sulu elektrolitten oluşan alternatif pil sistemleridir. Ayrıca sulu elektrolitler organik elektrolitlere kıyasla daha yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir ve yanıcı özellik göstermemesiyle birlikte daha güvenilir olarak kabul edilmektedir. Yüksek gravimetrik enerji ve güç yoğunluğunun yanı sıra bu sistemlerin maliyeti, büyük ölçekte uygulamalar için katot malzemeler tarafından belirlenmektedir. Çinko metali anot olarak kullanıldığında, açık devre voltajı ve çinko iyonlarını depolayabilme kapasitesi katodun özelliklerine bağlıdır. Katot ve katot-elektrolit arayüzeyinde iyonik ve elektronik taşınım özellikleri, redoks reaksiyon kinetiği, pilin hız performansını ve gravimetrik güç yoğunluğunu etkilemektedir. Pilin çevrimsel kararlılığın sağlanmasında, katot yapısının bütünlüğü ve kararlılığı da anot kadar eşit öneme sahiptir. Bu nedenle yüksek performansa sahip AZIB sistemleri elde etmek için, yüksek deşarj potansiyeline ve yüksek depolama kapasitesine sahip katot

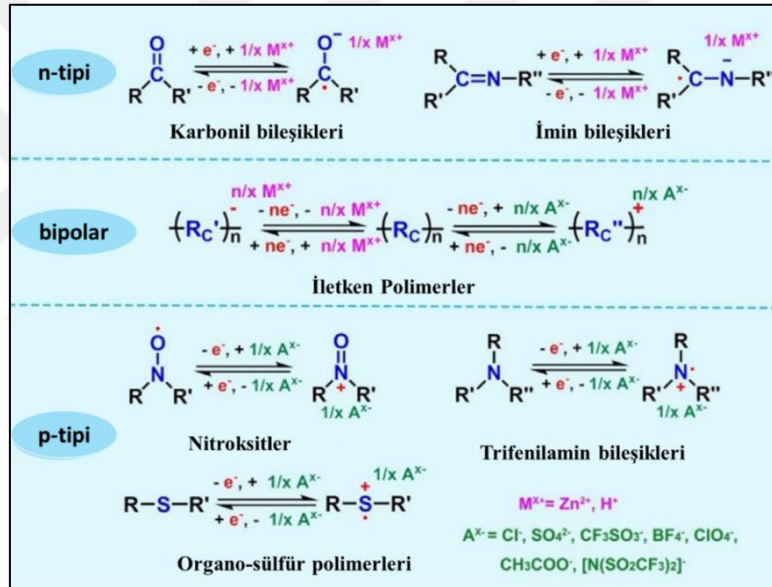
malzemelerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Çinko piller için önemli bir bileşen olan katot malzemeleri, yüksek kapasite ve stabilite elde etmek için araştırılmaktadır. Halihazırda kullanılan katot malzemeleri temel olarak çeşitli geçiş metali bileşiklerinden, örneğin manganez vanadyum veya molibden bazlı oksitler/sülfürler [24-28] ve Prusya mavisi analoglarından [29] oluşmaktadır. Bu inorganik malzemelerin elektrokimyasal davranışları, esas olarak metallerin oksidasyon durumlarındaki değişikliklerle redoks reaksiyonlarına ve yüklü yapı ile spesifik karşı iyonlar arasındaki eş zamanlı dengeye dayanır. Bununla birlikte, bu geleneksel anorganik katotlar, bileşenlerinde hala toksik veya kirlletici elementler içermektedir [30].

Organik elektrot malzemeleri sürdürülebilir elementlerden (C, H, O, N ve S gibi) oluşmaktadır. Çeşitli sentez yöntemleri veya yenilebilir kaynaklarından elde edilebilmektedir. Molekül yapılarının esnek bir şekilde tasarlanabilir olması fiziksel özelliklerinin (örneğin, çözünürlük ve elektriksel iletkenlik) kontrol edilebilir şekilde uyarlanmasına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, AZIB sistemlerinin organik elektrot malzemelerindeki redoks kimyasına, genellikle inorganik bileşiklerde var olan büyük yapısal değişikliklerden kaçınarak, Zn^{2+} iyonunun eklenmesi/çıkarılması (interkalasyon) yerine yalnızca kimyasal bağların yeniden düzenlenmesi (koordinasyon) şeklinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle organik malzemeler, AZIB sistemleri için gelecek vaat eden katot malzemeleri olarak kabul edilir [31, 32]. Organik katot malzemeleri olarak özellikle iletken polimerler, organik karbonil bileşikleri ve C=N fonksiyonel grubuna sahip diğer moleküller dahil olmak üzere ultra hızlı AZIB sistemlerinde katot olarak kullanımları için önemli adaylar olarak gösterilmektedir [33].

2.4. Organik Katot Malzemeler

Pil sistemlerinde kullanılan anorganik katot malzemeleri, sahip oldukları yüksek kapasite değerleri nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak aktif malzemenin yapısal bozulmaya uğramasından dolayı yeni alternatif katot malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple anorganik katot malzemelerine alternatif olarak organik katot malzemeleri geliştirilmektedir. Organik katot malzemeleri, moleküler yapılarının özel olarak tasarlanabilmesi, esnekliği, hafifliği, yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilir olmalarından dolayı ilgi çekmektedir. Daha da önemlisi, organik katotların

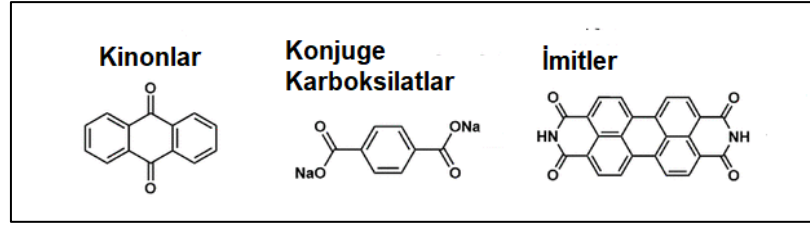
Genel olarak, hafif katot elektrot malzemelerinin yüksek özgül kapasiteye ulaştığı kabul edilmektedir. Bu anlamda katot adayı olarak çok sayıda organik malzeme tasarlanmış veya modifiye edilmiştir [7-9]. Organik malzemeler için redoks merkezi olarak adlandırılan elektro-aktif bölgeler elektrokimyasal reaksiyon sürecinde önemli bir şekilde işlev görür. Farklı redoks reaksiyonları verebilen organik katot malzemeleri p-tipi, n-tipi ve bipolar olmak üzere üç gruba ayrılabilir (Şekil 2.6). Elektrokimyasal reaksiyon sırasında p-tipi bir malzeme genellikle bir elektron kaybeder ve orijinal nötr durumdan pozitif yüklü duruma dönüşür. n-tipi bir malzeme ise bir elektron kabul ederek nötr durumdan negatif yüklü duruma geçebilmektedir. Ek olarak, iki kutuplu bipolar malzemeler, nötr durumdan bir elektron kaybederek pozitif yüklü bir duruma veya bir elektron alarak negatif yüklü bir duruma dönüşebilir [31].



Şekil 0.6: Organik katot malzemelerinin redoks mekanizmaları.

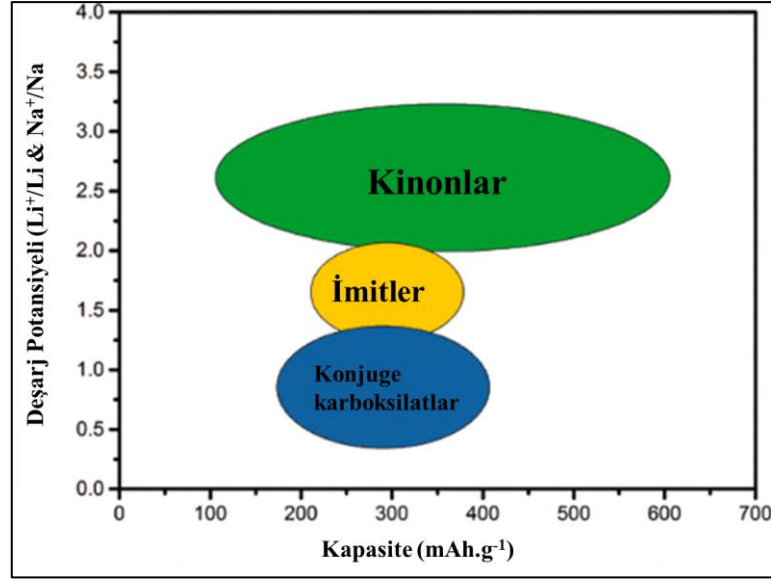
2.5. Organik Karbonil Bileşikleri

Organik karbonil bileşikleri, yüksek enerji yoğunluğu, hızlı şarj/deşarj olabilmeleri ve elektrokimyasal kararlılığından dolayı organik katot malzemeleri arasında en çok umut vaat eden sınıfı olarak görülmektedir. Bu bileşikler genellikle; kinonlar, imitler ve konjuge karboksilatlar olarak üç temel sınıfta değerlendirilmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 0.7: Organik karbonil bileşikleri örnekleri.

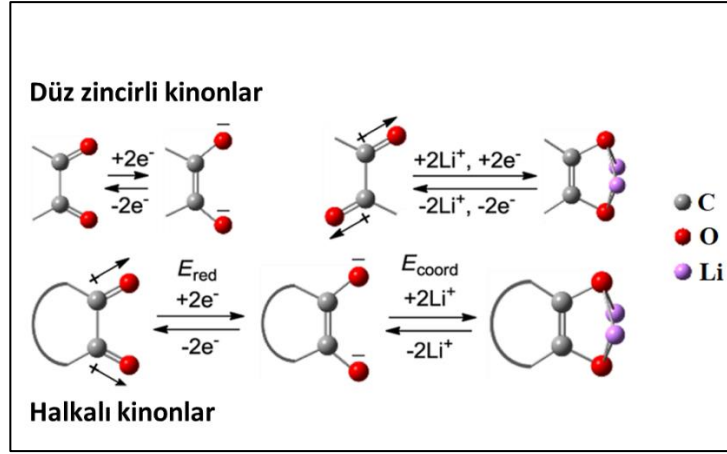
Çoğu karbonil bileşiği, şarj/deşarj işlemi sırasında en az iki elektron aktarabilen n-tipi organik bileşiklerdir. n-tipi organikler reaksiyon sırasında indirgenmeye eğilimlidir, bu da elektrolit tuzundan türetilen uygun bir karşıt iyon ile etkileşmesini sağlar [36]. Karbonil bileşiklerinde şarj/deşarj işlemi, anot ve katottaki tersinir redoks reaksiyonuna bağlıdır. Enolasyon oluşumu ile şarj-desarj sırasında karbonil çift bağlarının stabilizasyonu sağlanır. Organik karbonil grubunda yer alan konjuge karboksilatlar yapıları, karboksil grupları konjuge bir sistem oluşturabilen aromatik bir halkaya bağlanır. Bununla birlikte, karbonil gruplarıyla bağlantılı elektron verici gruplar nedeniyle genellikle anot veya katot malzemeleri olarak uygulanırlar. İmitler, aromatik bir yapıya doğrudan bağlı olan ve $O=C-N$ bağı oluşturmak için azot atomuna bağlanan bileşik sınıfıdır. Genellikle büyük aromatik eşlenik düzlemlere ve elektrokimyasal aktiviteye sahip yapılarda dört karbonil grubuna sahiptirler. Şarj vedeşarj reaksiyonları sırasında malzemenin yapısal kararlılığını sağlamak amacıyla yapı üzerindeki sadece iki karbonil grubu indirgenebilir. Bu durum oluşan yükün dengelenerek yapının bozulmasını engellemektedir. Organik karbonil bileşiklerinin bir diğer üyesi olan kinonlar yapılarında ise, karbonil grupları doğrudan konjuge aromatik halkaya bağlıdır ve genellikle halkaların orto veya para pozisyonunda bulunur. Bu durum yapının indirgeme yoluyla ek bir aromatik sistem oluşturabilmesine imkan vermektedir. Kinon yapılarının, diğer karbonil bileşiklerine göre daha yüksek teorik kapasite ve yüksek enerji yoğunluklarına sahip olmasından dolayı gelecek vaat eden organik katot malzemeleri arasında yer almaktadır [9, 36, 37]. Şekil 2.8’de başlıca organik karbonil malzemelerinindeşarj potansiyeli ve teorik kapasiteleri verilmiştir [38] .



Şekil 0.8: Başlıca organik karbonil malzemelerinin deşarj potansiyeli ve teorik kapasitesinin karşılaştırılması.

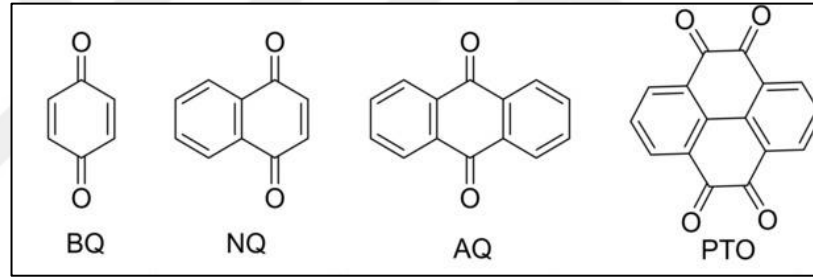
2.5.1. Organik Kinon Bileşikleri

Organik kinon bileşikleri yüksek deşarj potansiyelleri ve yüksek kapasiteleri değerleri ile alternatif katot malzemesi olarak özel bir yere sahiptir. Düz zincirli veya halkalı yapılar şeklinde kararlı halde bulunabilirler. Düz zincirli ve halkalı kinon yapılarının redoks davranışları incelendiğinde, düz zincirli yapıda bulunan kinonlar, halkalı yapıdaki kinonlara nazaran düşük molekül ağırlıkları ile yüksek teorik kapasite sağlamaları öngörülmektedir. Ancak düz zincirli yapıda, indirgenme-yükseltgenme sırasında oksijen üzerinde oluşan iki negatif yükün birbirlerine itmesi sonucu trans yapılar oluşabilir. Bu durum, oluşan yükün lokalize olmasını ve pilin düşük voltaj değerlerinde çalışmasına sebep olabilmektedir. Ancak halkalı yapıda, bu itme durumunda yük delokalize olarak pilin daha yüksek voltajlarda çalışmasına olanak sağlamaktadır (Şekil 2.9) [39]. Bu sebeple halkalı kinon yapıları pil uygulamalarında tercih edilmektedir.



Şekil 0.9: Düz zincirli ve halkalı kinon yapılarının yükseltgenme-indirgenme reaksiyonunda sırasında lityum ile etkileşimi.

En bilinen kinon yapılarına örnek olarak; benzokinon (BQ), naftakinon (NQ), antrakinon (AQ) ve piren-4,5,9,10-tetron (PTO) vb. yapıları verilebilir (Şekil 2.10).



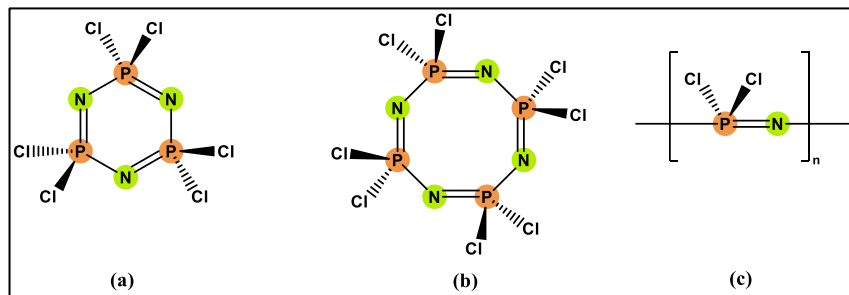
Şekil 0.10: Benzokinon (BQ), naftakinon (NQ), antrakinon (AQ), piren-4,5,9,10-tetron (PTO) yapısı.

Kinon bileşikleri pil sistemlerinde şarj/deşarj sırasında aktif C=O bağlarının metal ile etkileşimi sonucunda metali geri dönüşümlü olarak depolayabilme/salabilme özelliğini sahiptir. Dolayısıyla bu özelliği sayesinde sisteme elektrokimyasal tersinirlik sağlayabilmektedir. En basit halkalı kinon yapısı olarak kabul edilen benzokinon (BQ) yapısı örnek alındığında,deşarj işlemi sırasında yapısal birimdeki iki karbonil grubu sırasıyla birer elektron kazanarak metal katyonu (Li, Na veya K) yakalayabilen iki değerlikli bir anyon oluşturur [36, 40-42]. Gerçekleşen enolizasyon reaksiyonu pil sisteminin daha hızlı çalışmasına katkıda bulunurken, sistemin yüksek elektrokimyasal tersinirliğe sahip olmasını sağlar. Bu mekanizmaya dayanarak, kinon bileşikleri için yüksek kapasite özelliği gösterebilen ve uzun süreli kararlı döngü elde edilebilmesine olanak sağlayan katot malzemeler oldukları söylenebilmektedir [43].

Kinonlar pil sistemlerinde katot malzemeleri olarak kullanıldığında geri dönüşümlü olarak çalışabilmelerine rağmen, hızlı kapasite kaybı ve kısa çevrim ömrüne sebep olabilecek çözünme problemi ve hız performansını sınırlayan düşük iletkenlik gösterebilir [9]. Çözünme probleminde özellikle düşük molekül kütleye sahip kinon bileşiklerinin, organik elektrolit içerisinde ya da sulu pil sistemlerinde deşarj ürünlerinin çözünmesi kaynaklı problemler ile karşılaşmaktadır. Bu problemin çözülmesi amacıyla elektrolit modifikasyonunu, seçici membran kullanımı ve polimerik yapıli sistemler kullanılmaktadır. İletkenlik problemi için ise, yüksek iletkenliği sahip karbon temeli malzemeler ile kompozit oluşturma yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir [44-48].

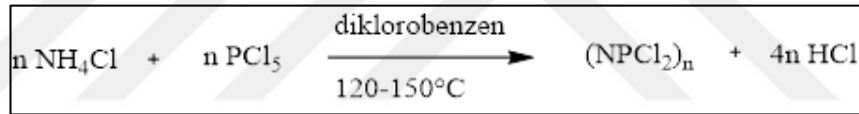
2.6. Fosfazenler

Halkalı ve doğrusal zincirli anorganik bileşikler sınıfında yer alan fosfazenler, fosfor ve azot atomlarının (P–N) sıralı şekilde bağlanması ve tekrarlanmasıyla oluşan, organo fosfor bileşiklerinin en ilgi çekici sınıflarından biridir [49]. Halkalı ve doğrusal zincirli (lineer) yapıdaki fosfazenlerin yaygın olarak kullanılan üyeleri, sırasıyla heksaklorosiklotrifosfazen (a), oktaklorosiklotetrafosfazen (b) ve poli(dikloro)fosfazen (c) dir (Şekil 2. 11). Fosfor üzerine çeşitli fonksiyonel gruplar ile nükleofilik süstitüsyon yöntemi kullanılarak nispeten kolay ve çok yönlü fonksiyonlandırılabilmelerinden dolayı yaklaşık 50 yıldır hem bilimsel hem de endüstriyel alanlarda büyük ilgi görmüştür. Son on yılda, halkalı ve/veya polimerik fosfazenler, Web of Science'a (2022) göre çeşitli temel ve uygulamalı bilim disiplinleri için 1500'den fazla araştırma makalesine konu olmuştur.



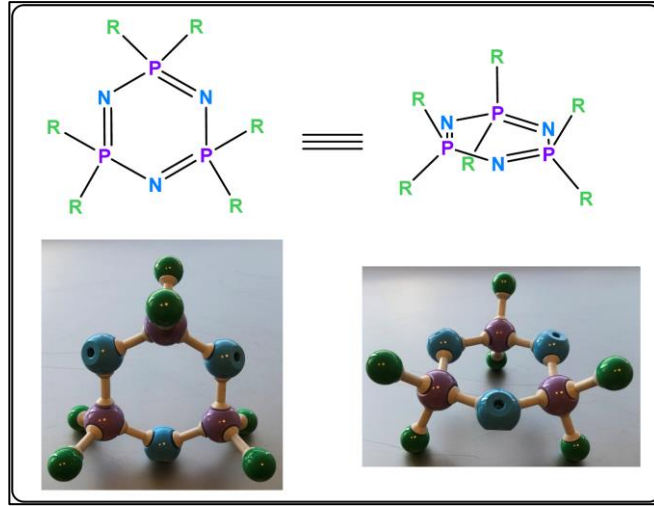
Şekil 0.11: Fosfazen bileşiklerin genel gösterimi.

Fosfazenler ile ilgili ilk çalışma Liebig ve Wöhler tarafından 1874 yılında yapılmıştır [50]. Fosfor pentaklorürün amonyak ile reaksiyonu sonucu ilk fosfazen bileşiği sentezlenmiş ancak karakterize edilememiştir (Şekil 2.12). Daha sonraki yıllarda sırasıyla, fosfazen bileşiğinin NPCl_2 ampirik formülüne sahip olduğu (Gerhardt ve Laurent), molekül formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ yapısında bulunduğu (Wichelhaus, Holmes ve Glodstone), $(\text{NPCl}_2)_n$ yapıdaki fosfazenlerden $n:4-7$ siklik yapıda olduğu (Stokes) açıklanmıştır [51-53]. Schenck ve Römer tarafından yapılan çalışmada ise, amonyum klorür (NH_4Cl) ve fosforpentaklorürden (PCl_5) kullanılarak $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ fosfazen bileşikler yüksek verimle elde edilmiştir [54]. Fosfazen bileşiklerinin yapılarının belirlenebilmesi amacıyla X-ışınları (1943), infrared ve raman (1959) spektroskopisi teknikleri ile birçok çalışma yapılmıştır [49, 55]. 1960 yılında fosfazen yapısındaki halojenin organik gruplarla yer değiştirme reaksiyonları sonucunda birçok yeni fosfazen türevi bileşik sentezlenmiştir. Sonraki yıllarda fosfazenlerin yer değiştirme, hidroliz ve polimerleşme reaksiyonları gibi birçok reaksiyon türüne ait çalışmalar literatürde mevcuttur [56, 57].



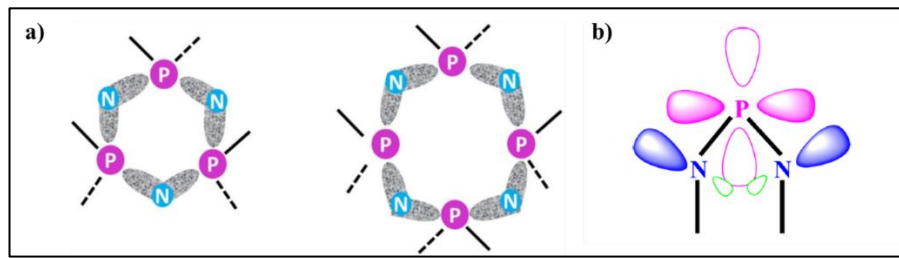
Şekil 0.12: Fosfazen bileşiklerinin genel reaksiyon şeması.

Halkalı fosfazen yapılarının en yaygın kullanılan türevi olan heksaklorosiklotrifosfazatrien $(\text{NPCl}_2)_3$ (trimer) bileşiğinde fosfor atomları tetrahedral geometri (Th) ve düzlemseldir (Şekil 2.13). D_{3h} nokta grubunda, rombik yapıda, erime noktası $114,6^\circ\text{C}$, yoğunluğu 1.98 g/cm^3 olan beyaz renkli bileşiktir. Havada oldukça kararlı olan trimer yapısı hekzan ve petrol eterinde kristallendirilebilir [58, 59].



Şekil 0.13: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien(trimer) yapısı.

Halkalı fosfazen yapıları her bir P-atomu üzerinde iki bağlanma yeri olan alternatif tek ve çift bağ içeren P-N bağlarından oluşmaktadır. Bununla birlikte, yapısal olarak P atomlarında, farklı gruplar yer almadığı sürece tüm P-N bağları eşittir ve P-N bağ uzunluğu kovalent tek bağ için beklenenden daha kısadır ve genellikle 158 ± 2 pm aralığındadır. Fosfazen molekülleri üzerindeki eşit P-N bağ uzunluklarını üç merkezli π -bağlarının oluşumuna yol açan, kısmen delokalize bir döngüsel halka sistemine dayanan bir model ile açıklanmaktadır (Şekil 2.14). Eşit ve kısa P-N bağları, düzlemsellik (N_3P_3 için), yüksek stabilite ve indirgenmeye karşı direnç gibi özellikleri ile aromatik bileşik yapılarına benzemektedir [60].

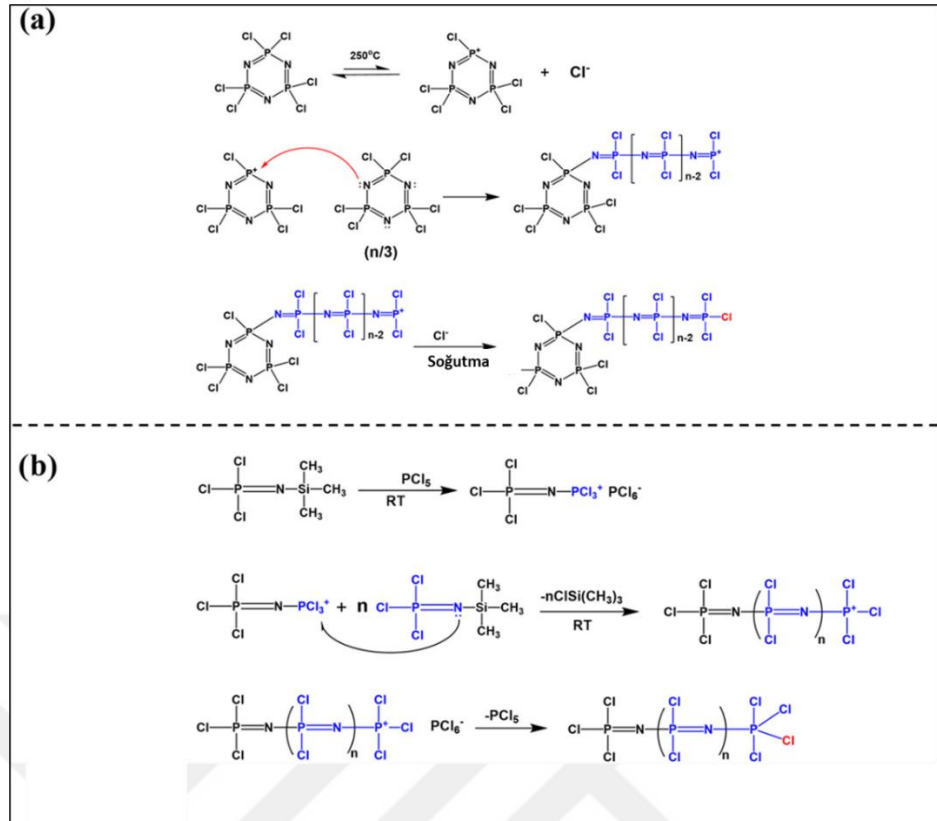


Şekil 0.14: a) Halkalı b) Polimerik fosfazen yapılarının elektronik yapısı.

Halkalı fosfazen bileşiklerinin elektronik yapılarını açıklamak için önerilen zwitter iyonik modeline göre, fosfor atomundan azot atomuna bir elektron transferinin söz konusu olduğu bilinmektedir [60]. Ancak Chaplin tarafından fosfazen bileşiklerinin P-N bağ uzunlukları ile doğal bağ orbitalleri arasında bir ilişki olduğu ve fosfazen halkasındaki P-N bağına d orbitallerinin katkısı araştırılmıştır. Çalışmada

sonucunda yapı üzerindeki P-N bağı oluşumunda negatif hiper konjugasyonun önemli bir katkısı olduğu, fosfor atomundan azot atomuna doğru gerçekleşen yük transferinin dolayı bu bağı baskın iyonik karakter gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, P-X (X=Cl,F) gibi elektron çekici gruplar bağlı olduğunda, bağı kovalent karakter gösterdiği ve zayıfta olsa bir delokalizasyondan bahsedilmiştir. Sonuç olarak halkalı fosfazen yapılarının potansiyel anorganik benzen halkası adayı olabileceği önerilmiştir [61].

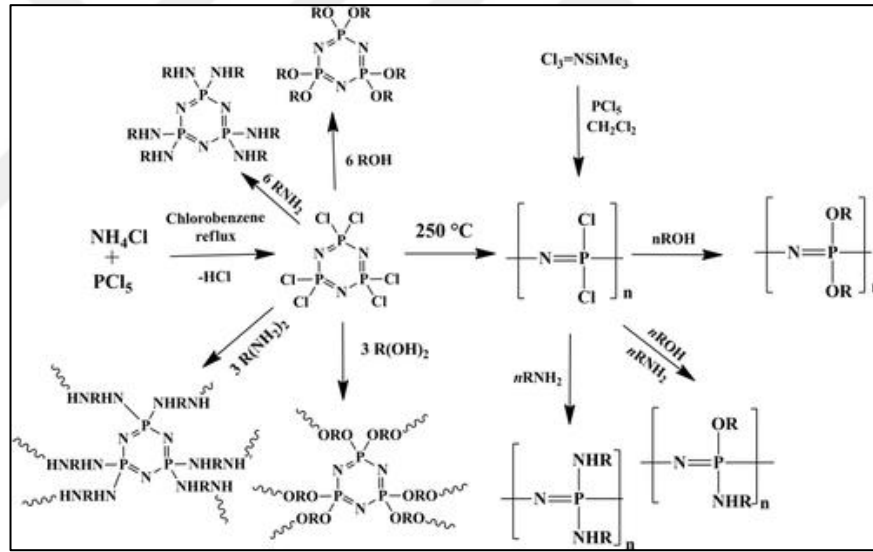
Polifosfazen yapısı ise, çeşitli poli(organo)fosfazenlerin elde edilmesi amacıyla kullanılan fosfor-azot ana zincirine (P=N) sahip makromolekül olarak tanımlanmaktadır [62]. Uzun bir geçmişe sahip olan polifosfazen yapıları, fosfor ve azot ana zincirine sahip çapraz bağlı elastomerik bir malzeme (inorganik kauçuk) olarak ilk kez 1890 yılının başlarında rapor edilmiştir [62]. İnorganik kauçukların temelini oluşturan bu yapıdan, çözünür poli(dikloro)fosfazen $[\text{NPCl}_2]_n$ yapısının izolasyonu ise 1964-1965 Allcock ve Kugel tarafından gerçekleştirilmiştir [63]. Temel olarak, çapraz bağlı inorganik kauçuk yapısı, $[\text{NPCl}_2]_n$ polimerinin sentezi sırasında eser miktarda H_2O ile reaksiyonu nedeniyle oluşmaktadır. Atmosferik nemin ortamdan uzaklaştırılması sonucunda çözünür $[\text{NPCl}_2]_n$ makromolekülleri hazırlanabilmiştir. Sıcaklık-zaman kontrolü ve yüksek saflıkta başlangıç maddesi kullanılmasıyla benzen, tetrahidrofuran gibi çözücüler içerisinde çözünebilen doğrusal polimerler elde edilmiştir. Fakat bu polimerlerin daha yüksek sıcaklıklara ısıtılması çapraz bağlı türevlerin oluşumuna neden olabilmektedir [55, 64, 65]. Doğrusal polifosfazen yapılarının sentezlenmesi için kullanılan en yaygın yöntemler; halka açılma polimerizasyonu ve $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ türevi monomer üzerinden kondenzasyon polimerizasyonu (living cationic polymerization) olarak sıralanmaktadır (Şekil 2.15)[64].



Şekil 0.15: Polifosfazen sentezinde kullanılan a) Halka açılma b) Kondenzasyon polimerizasyon mekanizması.

Genel olarak halka açılma polimerizasyonlarında, katalizörlerin kullanılması, yüksek verimli, kontrol edilebilir polimerizasyon tekniğinin geliştirilmesi tercih edilen bir yöntemdir . Boron triklorür (BCl_3) ve alüminyum klorür (AlCl_3) gibi katalizörler, trimer yapısı üzerindeki klor atomunun ayrılmasını kolaylaştıran ve halkalı trimerin aktivasyonunu sağlayan güçlü lewis asitleridir. Ayrıca BCl_3 katalizörü, polimerizasyon ortamında B(OH)_3 yapısı oluşturarak eser miktardaki suyu tutulmasını ve böylece çapraz bağlanma olasılığını azaltmaktadır [66]. Ayrıca Sohn ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada AlCl_3 'ün trimerin polimerizasyonunda bir katalizör olarak kullanılabileceğini ve elde edilecek polifosfazenin ortalama molekül kütlesi (Mw) 10-100 k Da arasında olduğunu rapor etmiştir [67]. Kondenzasyon polimerizasyon yönteminde ise trikloro(trimetilsilil)fosforaninin ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) gibi siklik olmayan monomerler ve katalitik miktarda fosfor pentaklorür (PCl_5) varlığında polidiklorofosfazen sentezlenmektedir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonda, düşük polidispersite ile kontrol edilebilir moleküler kütle gibi avantajlarının yanında özellikle blok kopolimerler hazırlamak için tercih edilmektedir [68, 69].

Çözünür $[\text{NPCl}_2]_n$ zinciri üzerindeki klor atomları, kararlı poli(organo)fosfazenler vermek üzere kolayca farklı nükleofiller ile yer değiştirilebilir. Böylece çok çeşitli özelliklere sahip polimerlerin elde edilebilmektedir. Yan gruplar olarak fonksiyonel çeşitlilikleri nedeniyle polifosfazen temelli malzemeler, elastomerler [70], alev geciktirici malzemeler [71], membranlar [72], pil teknolojileri [73-76] ve ilaç dağıtım sistemleri [77, 78] gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Aynı zamanda, bir siklofosfazen merkezli çok sayıda küçük molekül ve dendrimer yapıda benzer uygulamalar için tasarlanıp sentezlendiği de rapor edilmiştir [65, 79]. Esas olarak halkalı/polimerik fosfazen yapılarının ariloksi, alkoksi ve aminler gibi birçok farklı fonksiyonel grup ile reaksiyon vermesi, termal olarak kararlı yapısı, bağlanan fonksiyonel gruba göre özelliklerinin ayarlanabilmesi birçok farklı uygulama alanında fosfazenlere olan ilgiyi arttırmıştır. Fosfazenler ve amino/alkoksi türevleri için genel sentez şeması Şekil 2.16'da verilmiştir [80] .



Şekil 0.16: Fosfazenler ve amino/alkoksi türevleri için genel sentez şeması.

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR ve TEZİN AMACI

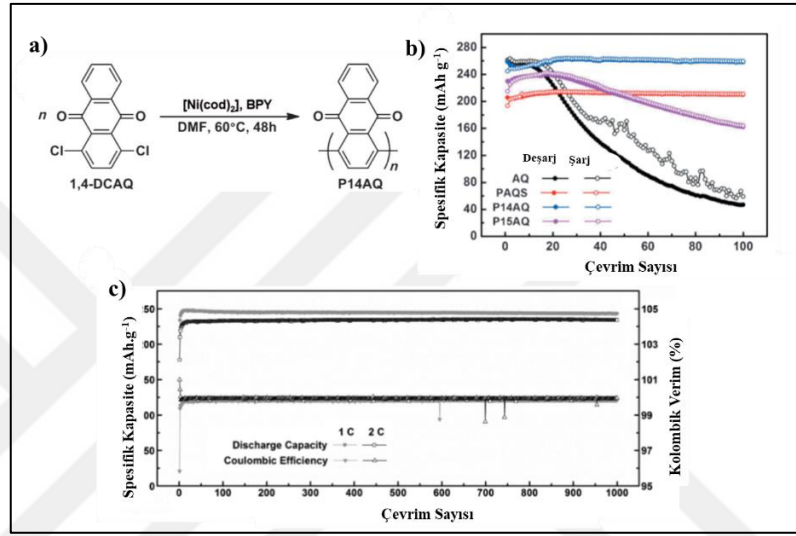
Kinonların elektro-aktif malzeme olarak batarya uygulamalarında katot olarak kullanımı ile ilk çalışma 1969 yılında Williams tarafından gerçekleştirilmiştir [81]. Yapılan çalışmada katot malzemesi olarak kullanılan dikloroizosiyanürik asit çözünme probleminden dolayı ideal performansa ulaşamamıştır [81]. Devam eden yıllarda farklı türde birçok kinon türevi katot ve anot olarak çeşitli pil uygulamalarında kullanılmıştır. Kinonlar arasında 9,10-antrakınon (AQ) ve piren-4,5,9,10-tetron(PTO) yapıları çok elektronlu sistemler oluşturabilen, nispeten düşük molekül ağırlıklı ve yüksek redoks merkez taşıyan konjuge yapılardır. Sırasıyla iki ve dört aktif karbonil yapısı bulunduran AQ ve PTO yapıları, yüksek teorik kapasite değerleri nedeniyle de ilgi çekmektedir. Ayrıca 9,10-antrakınon ve türevlerinin ticari olarak elde edilebilir olması da tercih sebebidir.

3.1. Organik Kinon Bileşiklerinin Lityum İyon Pil Uygulamaları

Lityum iyon piller yüksek enerji-güç yoğunlukları, uzun pil ömrü ve ticari olarak kullanılmasından dolayı ön plana çıkmaktadır. Ancak güvenlik, maliyet ve sürdürülebilirlik konularında karşılaşılan sorunlar nedeniyle alternatif elektrot malzemelerine olan ilgi giderek artmaktadır. Organik kinon bileşikleri yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmesi, yapısal çeşitlilikleri ve yüksek kapasite değerleri nedeniyle LIB sistemlerinde alternatif katot malzemesi olarak tercih edilmektedir.

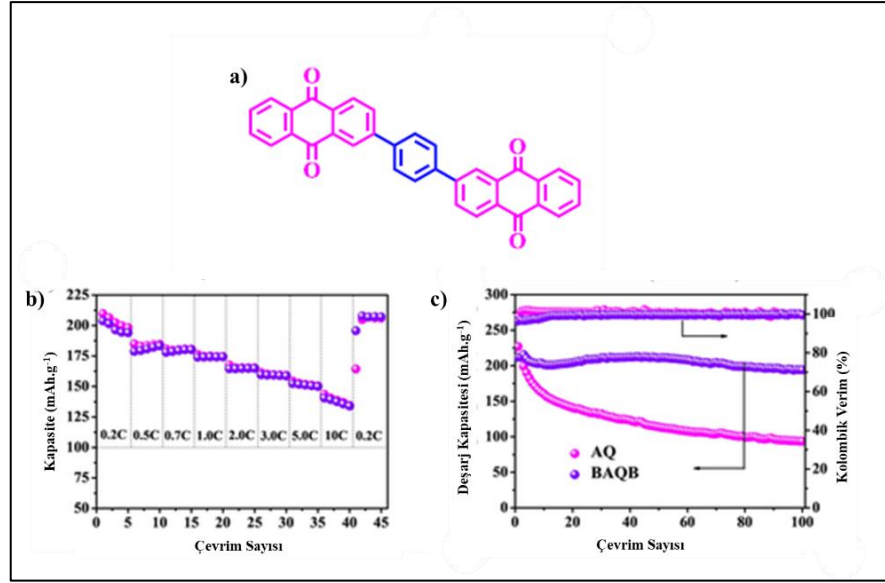
Organik kinon bileşiklerinde elektrolit içerisinde çözünme probleminin giderilmesi ve elektro-aktif bölge kullanımını arttırmak amacıyla kinon yapılarının polimerleri sentezlenmiştir. Kinon temelli polimerlerde araya herhangi bir grup eklenmeksizin elde edilen polimerlerin, teorik kapasitelerinin oldukça yüksek olacağına yaklaşımla, 2015 yılında Song tarafından gerçekleştirilen çalışmada (1,4) ve (1,5) antrakınon monomerleri üzerinden Nikel katalizli polikondenzasyon metodu ile 3 farklı poliantrakınon türevi sentezlenmiş ve LIB sisteminde katot olarak kullanımları araştırılmıştır (Şekil 3.1a) [82]. Elde edilen sonuçlara göre (1,4) ve (1,5) antrakınon (P14AQ -P15AQ) ve C-S bağı içeren poliantrakınon (PAQS) polimerlerinden P14AQ ve PAQS polimerlerinin elektrolit içerisinde çözünürlüğünün

düşük olmasına bağlı olarak 0.2 C akım yoğunluğunda, kapasite değerleri karşılaştırılmıştır (Şekil 3.1b). Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, P14AQ yapısının diğer polimer türlerine göre molekül kütlesi ve sterik engel durumundan yola çıkılarak daha yüksek ve stabil kapasite değerlerine sahip olduğu görülmüştür. P14AQ polimerinin özellikle PAQS polimerine göre aynı akım yoğunluğunda çalışıldığında daha yüksek kapasite göstermiş ve 1000 çevriminde 1C ve 2C akım yoğunluğunda ortalama 235 mAh.g⁻¹ kapasite değeri elde edilmiştir (Şekil 3.1c) [82].



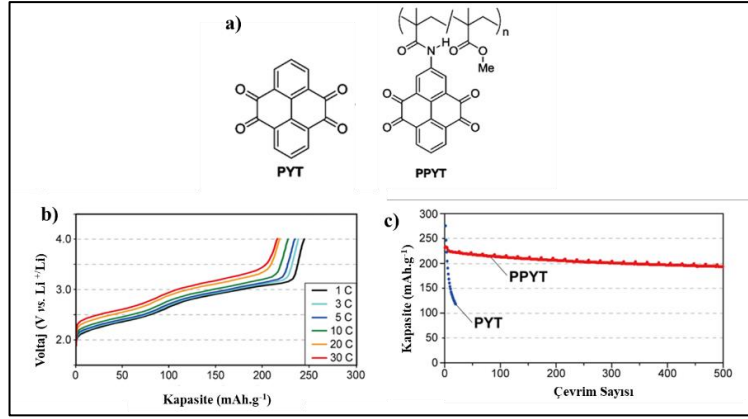
Şekil 3.1: a) P14AQ polimer sentez şeması b) AQ, PAQS, P14AQ ve P15AQ yapılarının kapasite-çevrim grafiği (0.2C, 1.5V–3.0V) c) P14AQ için kapasite-çevrim sayısı grafiği (1C-2C).

AQ ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada düzlemsel yapıda dimer AQ bileşiği olan 1,4-bis(9,10-antrakinonil)benzen (BAQB) sentezlenmiş ve LIB sistemler için elektrokimyasal performansı incelenmiştir (Şekil 3.2a) [83]. Yapılan çalışmada düzlemsel yapıya yakın tasarlanan malzeme, moleküller arası $\pi - \pi$ etkileşiminden yararlanılarak kısmi konjugasyonu ile çözünmeyen bir katot malzemesi olarak elde edilmesi amaçlanmıştır. BAQB katodu için farklı akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ölçümlerde özellikle 0.2 C akım yoğunluğunda 100 çevrim sonrasında %91,6'lık yüksek bir kapasite tutma değeri elde edilmiştir (195 mAh.g⁻¹) (Şekil 3.2b). Ayrıca BAQB katot malzemesi AQ ile karşılaştırıldığında kapasite kaybının ve çözünme oranının iyileştiği rapor edilmiştir (Şekil 3.2c). Katot bileşiminin aktif malzeme: MWCNT (Çok duvarlı karbon nanotüp): SA (sodyum aljinat) oranlarının 6:3:1 olarak hazırlandığı görülmektedir.



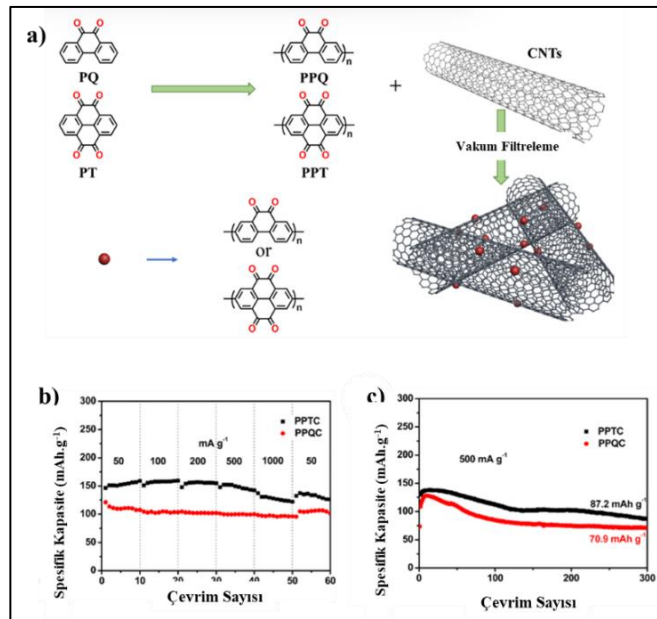
Şekil 3.2: a) BAQB molekül yapısı b) BAQB için hıza bağlı kapasite grafiği (C-rate) (0.2C-10C) c) BAQB ve AQ için deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

Katot aktif malzeme uygulamalarında çözünürlük problemini çözümü amacıyla başvurulan bir başka yöntem ise polimer zinciri üzerinde yan grup olarak bulunan kinon birimlerinden oluşan yapılardır. Yapısında dört aktif redoks merkezi bulunduran piren-4,5,9,10-tetron molekülünün lityum iyon pillerde katot olarak kullanımı ile ilgili öncü çalışma Nokami ve arkadaşları tarafından 2012 yılında gerçekleştirilmiştir [39]. Polimetilmetakrilat ile 2-amino-piren-4,5,9,10-tetronun reaksiyonundan elde edilen PPYT polimeri ve PYT (piren-4,5,9,10-tetron) yapıları sentezlenmiştir (Şekil 3.3a). Farklı akım yoğunluklarında elde edilen kapasite-voltaj grafiği incelendiğinde özellikle düşük hızlarda daha yüksek kapasite değerleri elde edildiği görülmüştür (Şekil 3.3b). 1C akım yoğunluğunda, PPYT ve PYT yapılarının elektrokimyasal performansları karşılaştırıldığında polimerik yapının daha yüksek ve stabil kapasite gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 3.3c). Ayrıca ölçümler sırasında hazırlanan katot bileşimi, aktif malzeme: asetilen siyahı: PVDF (Poliviniliden Florür) oranlarının kütlece 1.5:4:1 olduğu görülmektedir.



Şekil 3.3: a) PYT ve PPYT yapısı b) PPYT için farklı akım yoğunluğunda voltaj-kapasite grafiği c) 1C akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.

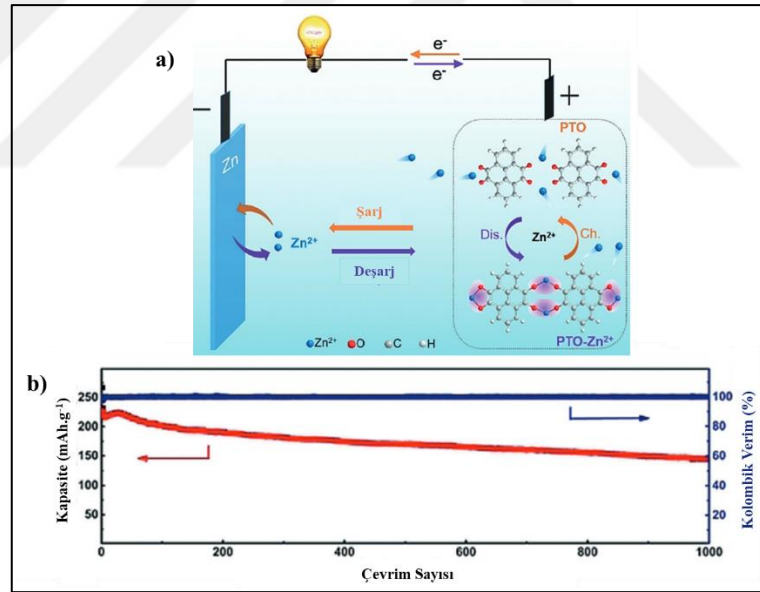
Li ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada elektrolit içerisinde çözünmeyen, esnek yapıda ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip konjuge karbonil katot malzemelerinin hazırlanması amacıyla poli(fenantren-9,10-dion) (PPQ) ve poli(piren-4,5,9,10-tetron) (PPT) polimerleri sentezlenmiş ve karbon nanotüp ile kompozitleri hazırlanmıştır (PPQC-PPTC) (Şekil 3.4a) [84]. Farklı (Şekil 3.4b) ve aynı akım yoğunluklarında (Şekil 3.4c) gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde, monomer birimleri üzerinde dört aktif karbonil grubu bulunduran PPTC polimerinin daha yüksek kapasite gösterdiği rapor edilmiştir



Şekil 3.4: a) PPQ ve PPT sentez şeması b) PPQC ve PPTC polimerlerinin farklı akım yoğunluklarında kapasite-çevrim sayısı grafiği c) PPQC ve PPTC polimerleri için 500 mA.g⁻¹ kapasite-çevrim sayısı grafiği.

3.2. Organik Kinon Bileşiklerinin Sulu Çinko Pil Uygulamaları

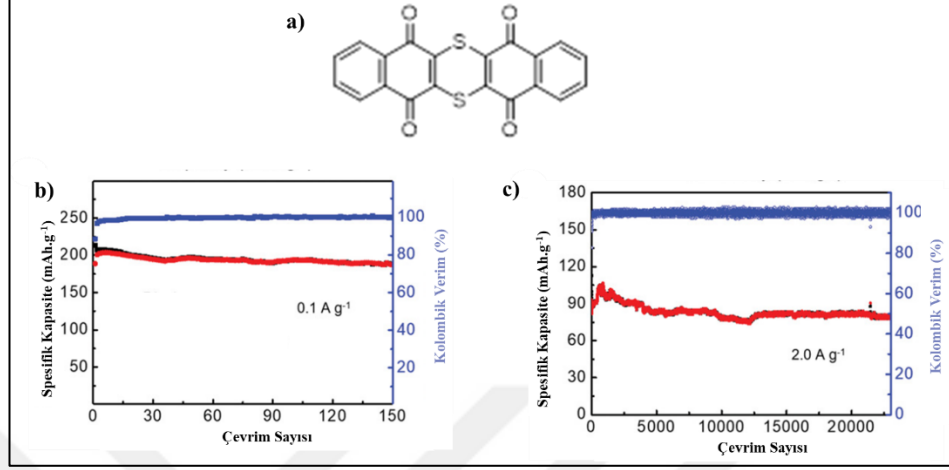
Sulu çinko iyon piller (AZIB), hızlı, düşük maliyeti, yüksek hacimsel enerji yoğunluğu (5851 mAh.m^{-3}) ve yüksek teorik kapasite (820 mAh.g^{-1}) değeri sahip Zn anodu ve özellikle çevresel ve güvenilir olmasından dolayı popüler alternatif pil sistemi arasındadır. Diğer pil sistemlerinden olduğu gibi AZIB sistemlerde organik katot malzemelerinin kullanımı oldukça yaygındır. Bu alanda PTO yapısının katot maddesi olarak kullanıldığı ilk çalışma 2018 yılında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5a) [85]. Yapılan çalışmada katot malzemesi olarak kullanılan PTO ile hazırlanan sistem farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucunda $336\text{--}162 \text{ mAh.g}^{-1}$ aralığında kapasite değerleri elde edilmiştir. Ayrıca %100'e yakın kolombik verimle birlikte 3 A.g^{-1} akım yoğunluğunda $0.36\text{--}1.46$ Voltaj aralığında 1000 pil çevrimine ulaşılmıştır (Şekil 3.5b).



Şekil 3.5: a) Hazırlanan pil sisteminin şematik gösterimi b) PTO için kapasite-çevrim sayısı grafiği (3 A.g^{-1}).

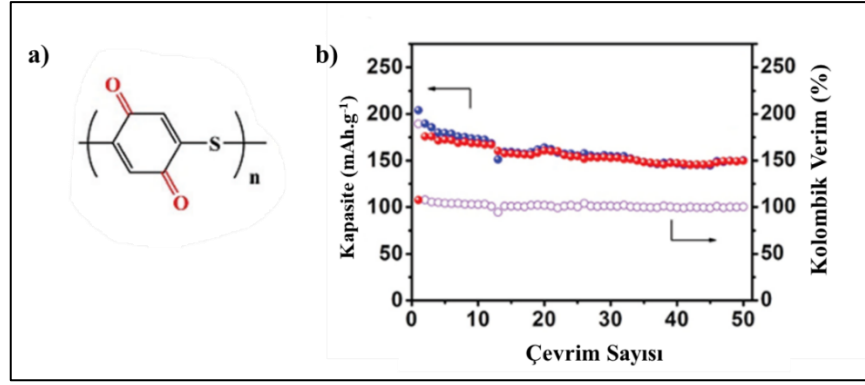
2020 yılında yapılan bir başka çalışmada C-S bağı içeren küçük molekül yapısına sahip Dibenzo[b,i]tiantren-5,7,12,14-tetron (DTT) sulu çinko pil sistemlerinde katot olarak kullanılmıştır (Şekil 3.6a) [86]. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda yavaş hızda ortalama (0.1 A.g^{-1}) 193 mAh.g^{-1} kapasite değerine (Şekil 3.6b) elde edilirken daha yüksek hızlarda (2 A.g^{-1}) 23.000 çevrimde kapasite değeri

ortalama 93 mAh.g⁻¹(Şekil 3.6c) olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca çalışmada katot malzemesinin pil sisteminde Zn²⁺ iyonları ile H⁺ iyonlarını da depolayabildiği teorik ve deneysel çalışmalar ile kanıtlanmıştır.



Şekil 3.6: a) DTT yapısı b) 0.1 A.g⁻¹ c) 2 A.g⁻¹ akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Polimerik kinon yapılarının AZIB sistemler için katot malzemesi olarak kullanılması amaçlı çalışmada benzokinon monomeri kullanılarak yapısında C-S bağı bulunduran poli(benzokinonil sülfid) (PBQS) polimeri sentezlenmiştir (Şekil 3.7a) [87]. Kullanılan polimerik katot malzemesi 0.2 C akım yoğunluğunda 166 mAh.g⁻¹'lik kapasite değerine ulaşmasının yanında 50 çevrim sonrasında kapasitesinin %86'nı koruduğu görülmüştür (Şekil 3.7b). Polimerik katot malzeme elektrokimyasal ölçümler sonucunda beklenen çevrim sayısına ulaşamamasına rağmen 50 çevrimde stabil kapasite değerinin yanında %100 yakın kolombik verim değerine sahip olduğu görülmüştür.



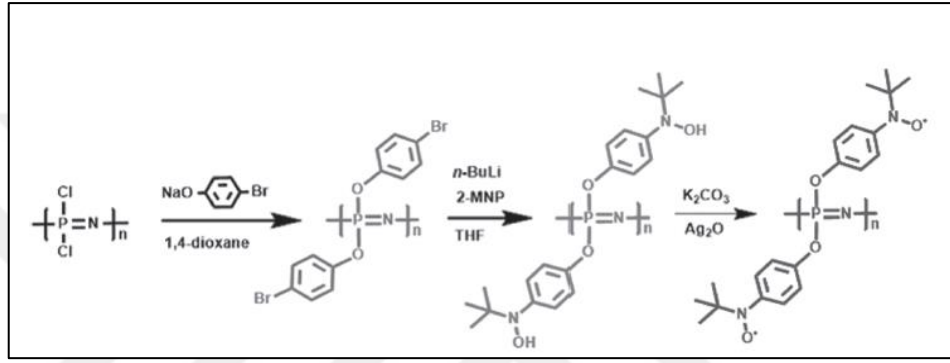
Şekil 3.7: a) PBQS polimer yapısı c) 0.2 C hızda kapasite-çevrim sayısı grafiği

3.3. Fosfazen Bileşiklerinin Pil Uygulamalarında Kullanımı

Fosfazen yapıları ardışık azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu kararlı bir iskelet yapıya sahip bileşiklerdir. Fosfazen omurgasının yüksek termal oksidatif stabilitesi, ana iskelet atomlarının yüksek oksidasyon durumu ile açıklanmıştır, bu da oksidatif iskelet bölünmesi için termodinamik itici gücün oldukça zayıf olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, yapı üzerindeki klor atomu oldukça reaktiftir ve çeşitli özellikleri iyileştirmek amacıyla fiziksel ve kimyasal modifikasyonla kolayca değiştirilebilir [88]. Alishılmadık yapısı ve özelliklerinden dolayı fosfazen yapıları özellikle enerji sistemi uygulamalarında elektrolitler [89, 90] süper kapasitörler [91-93], pil uygulamalarında katot [73, 74, 76, 94] ve anot [95, 96] olarak kullanılmaktadır.

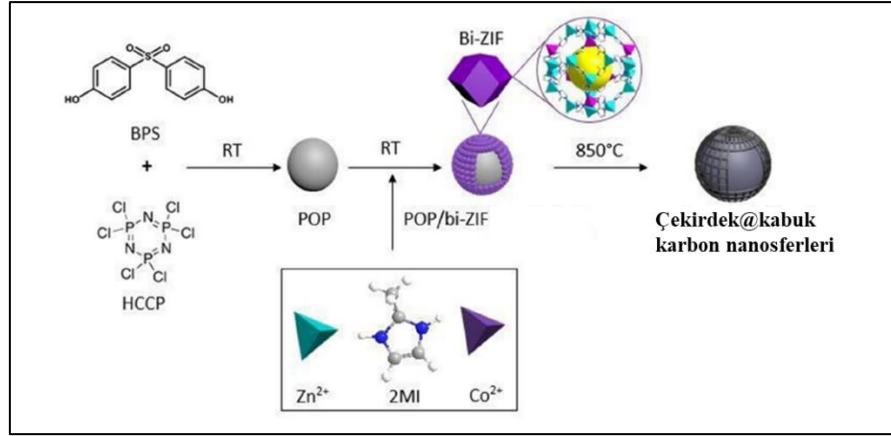
2006 yılında gerçekleşen çalışmada fosfazen temelli inorganik polisülfid yapısı sentezlenmiş ve katot aktif malzeme olarak özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.8a) [40]. Çalışmada redoks aktif malzeme olarak kararlı yapıda, yüksek spesifik kapasiteye ve çevrim kararlılığına sahip, geniş çalışma sıcaklığı aralığı sağlayan organo sülfür bileşiklerinden polisülfid ile kolaylıkla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu veren, alev geciktirici olarak modifiye edilebilen ve kararlı fosfazen bileşiği (trimer) kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen inorganik polisülfid polimerinin $[(NPS_2)_3]_n$, yapıdaki S-S bağının redoks potansiyelinin, spesifik kapasite ve şarj/deşarj çevrim değerlerini pozitif yönde etkilediği rapor edilmiştir (Şekil 3.8b).

2017 yılında gerçekleşen polifosfazenlerin LIB sistemlerde katot olarak kullanılmasıyla ilgili yapılan ilk çalışmada, lineer polifosfazen yapısı üzerinden nükleofilik süstitüsyon yoluyla nitroksil radikal grubu bağlanması ile sentezlenen yapının katot aktif madde olarak özellikleri irdelenmiştir (Şekil 3.10) [94]. Çalışma sonucunda anorganik-organik malzeme olarak, uygun değerlerde elektrokimyasal özellik, kapasite ve çevrim sayısı değerine ulaşılmıştır (Şekil 3.10). Sonuç olarak katot malzemesi olarak polifosfazen türevlerinin, LIB sistemlerinde potansiyel alternatif elektrot malzemeleri olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.



Şekil 3.10: Nitroksil radikal süstitüe polifosfazenlerin sentez şeması.

Katot malzemesi dışında fosfazen yapılarının anot olarak kullanıldıkları çalışmalar literatürde mevcuttur. Örneğin; Zhou ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada siklomatriks poli(organofosfazen) (POP) nanoküreler ve kabuk olarak ZIF ile çekirdek-kabuktan oluşan bir malzeme hazırlanmıştır (Şekil 3.11) [98]. Yapı içerisinde POP, tek kap yöntemiyle hazırlanan yüksek heteroatom içeriğine sahip kovalent olarak çapraz bağlı bir yapıdır. Elde edilen malzeme üzerinde bulunan N, P, S ve O gibi heteroatomlar elektrot yüzey alanının arttırmasının yanı sıra ıslanabilirlik, proton ve elektronların taşınmasını arttıracağı düşünülmektedir. Oluşan çekirdek@kabuk karbon nanosferleri mezo-gözenekli yapılara sahiptir. Elde edilen bu malzeme LIB sistemlerinde anot olarak kullanılmış, sonuç olarak 595 mAhg⁻¹ şarj kapasitesine ve 546 mAh.g⁻¹ deşarj kapasitesine sahiptir. 140 çevrimden sonra tersinir şarj/deşarj kapasitesinin %83'ünü koruduğu ve iyi bir çevrim kararlılığı elde edildiği rapor edilmiştir.



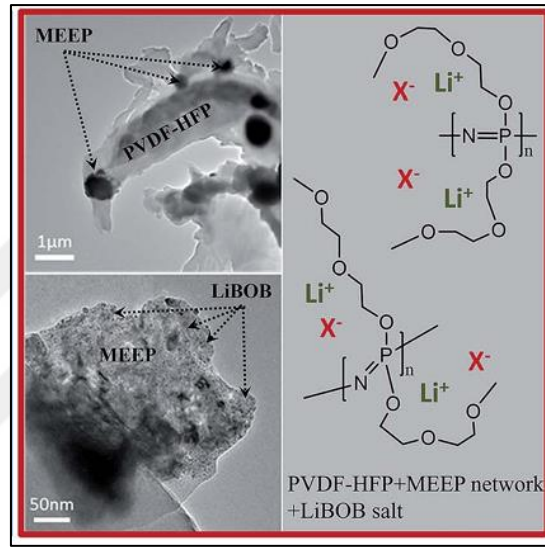
Şekil 3.11: Siklomatriks poli(organofosfazen) (POP) nanoküreler ile hazırlanan çekirdek@kabuk karbon nanosferlerinin hazırlanma şeması.

Yapılan bir başka çalışmada heksaklorosiklotrifosfazenin grafen oksit ile termal polimerizasyonu yoluyla kararlı nanoyapı sahip polifosfazen/GN nanokompoziti elde edilmiştir [99]. Elektron çekici olarak polifosfazen ilavesi ile grafen nanoparçacıkları üzerinde çok sayıda aktif bölgenin verimli bir şekilde oluşturulması ve aromatik grafen katmanlarının istiflenmesinin önlenmesi amaçlanmıştır. Bu durum lityumun depolanması için daha fazla alan oluşturmalarının yanı sıra, hızlı bir şarj-deşarj döngüsünün oluşturabileceği düşünülmüştür. Sonuç olarak metal içermeyen LIB sistemi anodu olarak test edilen yapıda, yüksek bir hız performansı (5 A.g^{-1} 'de 321 mAh.g^{-1}) ile yüksek tersinir kapasite (1002 mAh.g^{-1}) değerleri elde edilmiştir.

Pil sistemlerinde fosfazenlerin en yaygın kullanım alanı elektrolit uygulamalarıdır. Elektrolit uygulamalarında sıklıkla 1984 yılında Allcock tarafından modifiye edilen lineer poli (dietilen glikol monometil eter) fosfazen türevi olan MEEP (Poli [2-(2-metoksietoksi)etoksifosfazen]) polimeri ve türevleri kullanılmaktadır [100]. Camı geçiş sıcaklığı (T_g) yaklaşık 80°C olan polimerin oda sıcaklığında iletkenliği $10^{-4}/\text{cm}^2$ düzeyine ulaşabilmektedir. Yapılan çalışmalarda iyonik iletkenliğinin geliştirilmesi ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla farklı gruplar ile modifiye edilerek kullanılmaktadır [101].

Yu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada seramik yapıda bir elektroliti kaplamak amacıyla koruyucu katmanlı bir hibrit katı elektrolit hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolit yüksek oranda iyonik iletken sağlayan oligoetilen oksit grubu bulunduran MEEP polimeri ile mekanik olarak oldukça kararlı poli(viniliden florür-ko-hekzafloropropilen) (PVDF-HFP) kullanılmıştır (Şekil 3.12) [102]. Yapılan çalışmada iyonik iletken bir polimer yapısı, polimer tabakasındaki

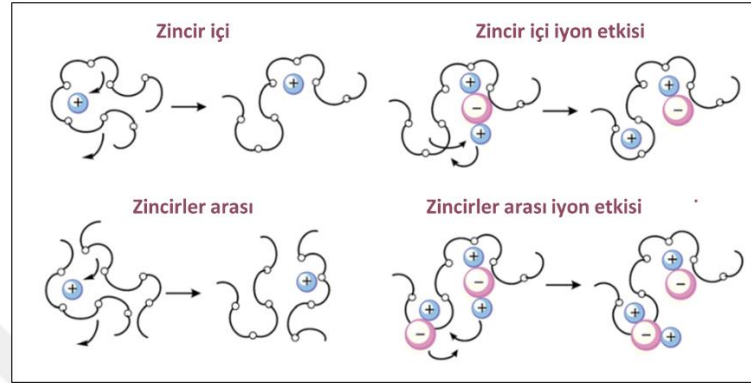
hareketli lityum iyonlarının sağlandığı LiBOB (lityum bis(okzalato) borat) yapısı ve uygun seramik bileşenlerle elde edilmiş hibrit elektrolit ile hazırlanan sistem esnek bir yüzey, yüksek kimyasal kararlılığın yanı sıra yüksek iyonik iletkenlik ve kapsamlı elektrokimyasal kararlılık penceresi (4,7 V) dahil olmak üzere elektrokimyasal olarak olumlu özellikler sergilemiştir. Pil sistemi tamamen katı bileşenlerden oluşturulmuştur. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CNT}$ katodu ile metalik lityum anotlu üretilen tamamen katı hal pil, yüksek kapasitenin yanı sıra olağanüstü döngü performansı ve 50°C'de 500 döngü üzerinde ihmal edilebilir bir kapasite kaybı göstermiştir.



Şekil 3.12: Polifosfazen/ PVDF–HFP (Poli(viniliden florür–ko–hekzafloropropilen) /LiBOB içeren elektrolit yapısı.

Verilen örnekler dışında termal olarak kararlı yapıda bulunan fosfazen yapıları farklı organik-anorganik yapılarla hibrit polimerlerinin oluşturulmasıyla güvenilir elektrolit sistemleri içerisinde yer almaktadır. Bu konuyla ilgili birçok yeni çalışma literatürde mevcuttur [103-105]. Günümüzde özellikle lityum iyon pil sistemlerinde elektrolit olarak karbonat veya eter temelli solventler içerisinde çözülerek hazırlanan lityum tuzları ve karbonat veya eter temelli solventlere alternatif jel polimerler ile hazırlanabilecek poli etilen oksit (PEO) temelli solventler ticari ve akademik çalışmalarda oldukça yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [106, 107]. PEO temelli solventler ile hazırlanan elektrolitlerde lityum iyonunun katot ve anot arasındaki hareketi eter zincirleri boyunca moleküler arası ve molekül içi olmak temelde iki hareket ile oluşmaktadır. Polimer matriksi içerisindeki iyonlar PEO zincirleri

üzerindeki eter oksijenlerine koordine olarak iyon taşınımı oluşmaktadır (Şekil 3.13). Lityum iyonların hızlı taşınımı(hareketi) pilin elektrolit iç direncinin azalmasına ve yüksek hızlarda çevrimine imkan vermektedir. Bu bağlamda redoks aktif merkez bulunduran katot malzemelerin kullanıldığı polimerlerde eter gruplarının etkisini araştıran literatürde çalışmalar mevcuttur [108-110].



Şekil 3.13: Lityum iyonun polietilen oksit matriksi içerisindeki difüzyon hareketi .

3.4. Tezin Amacı

Yukarıda özetlenen çalışmalardan yola çıkılarak bu tez kapsamında halkalı/polimer fosfazen yapısı üzerine nükleofilik süstitüsyon yoluyla farklı kinon türevleri sentezlenmiştir. Ayrıca iyon difüzyonuna katkı sağlayabilen dietilen glikol mono metil eter (DEGME) grupları kullanılarak iki farklı fonksiyonel grup bulunduran polimerlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen fosfazen temelli kinon yapılarının karakterizasyonları, uygun spektroskopik yöntemler (MALDI-TOF, FT-IR ve NMR) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan molekül yapılarında termal, kimyasal ve oksidatif olarak kararlı fosfazenler üzerinden, farklı formda ve sayıda redoks aktif merkez içeren kinon türevlerinin pil uygulamaları için uygunluğu ve performansları incelenmiştir. Tez kapsamında elde edilen halkalı ve polimerik fosfazen bileşiklerinin, pil uygulamalarında karşılaşılan problemler için alternatif bir katot malzemesi olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

4. MALZEME ve YÖNTEM

4.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler: 2-amino-9,10-antrakinon, Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), Piren, Sodyum hidrür, Diklorometan, Nitrik asit, Alüminyum klorür, Sodyum hidroksit, Tetrahidrofuran, N,N-dimetilformamit, Sodyum periyodat, Asetonitril, Sodyum tiyosülfat, Sezyum karbonat, Rutenyum klorür hidrat, Çinko sülfat heptahidrat, Lityum hekzaflorofosfat, Etilen karbonat, Dimetil karbonat ve İletken karbon(ketjgen black) Merck (Darmstadt, Almanya), Fluka (Buch, İsviçre) ve Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, ABD) firmalarından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır.

4.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

Tablo 4.1: Tez kapsamında kullanılan cihazlar

Cihaz Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	500 MHz-Varian	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker	GTÜ
FT-IR	Bio-Rad FTS 175C	GTÜ
Döngüsel Voltametri (CV)	IVIUM-XR ^e	GTÜ
DSC	Mettler Toledo DSC822 ^e	GTÜ
TGA	Mettler Toledo TGA851	GTÜ
Galvanostatik Potansiyostat	VMP3	GTÜ
SEM(Taramalı elektron mikroskobu)	Philips XL 30 SFEG	GTÜ
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	GTÜ
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	GTÜ
Etüv	Nüve FN500	GTÜ

Tablo 4.1. devam

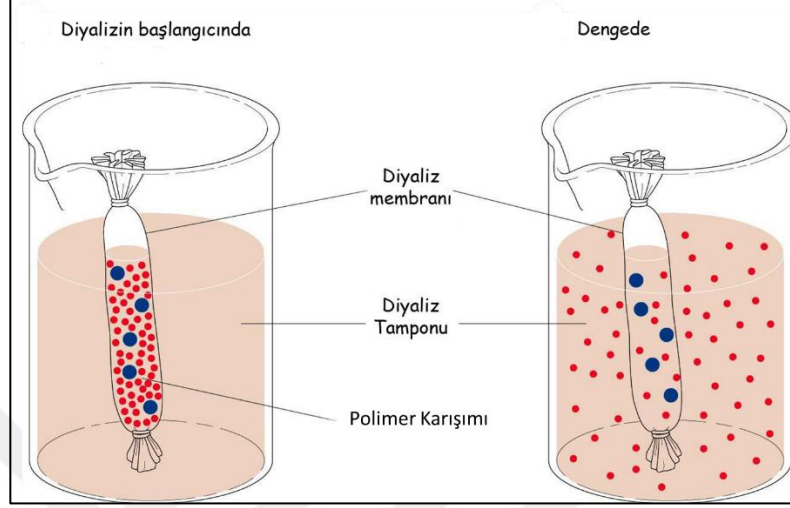
Hassas Terazı	Mettler Toledo	GTÜ
Manyetik Karıştırıcı	Corning/ Heidolph	GTÜ
Çeker Ocak	-	GTÜ
XRD	Rigaku X-Ray Diffractometer D-Max 2200 Pci Device	GTÜ
XPS	Thermo Scientific K-Alpha	Dokuz Eylül Üniversitesi

Elektrokimyasal analizler sonrasında gerçekleştirilen analizlerde FT-IR ve XPS yöntemi kullanılmıştır. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, molekül yapısındaki bağların tanımlanması ve fonksiyonel grupların belirlenmesi için kullanılan spektroskopik yöntemidir. Temel olarak, madde üzerine düşürülen kızılötesi ışınlar, molekül içi bağların titreşim ve dönme hareketleri ile soğurulur. Bu soğurulan enerjiye karşılık gelen frekans değerleri ile toplam spektrum oluşturulur. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), yüksek bir yüzeye duyarlı, dış yüzey tabakasını oluşturan elementlerin, kimyasal durumu analiz edebilen bir spektroskopi yöntemidir. XPS, X ışınları ile ışınlanmış bir malzemenin yüzeyinden çıkarılan fotoelektronların ölçümüdür. Katı numune X-ışını fotonlarına maruz kaldığında elektronlar, katı fazdan dışarı yayılır. Yayılan fotoelektronların kinetik enerjisi doğrudan ana atom içindeki bağlanma enerjileriyle ilişkili olarak ölçülür. Kinetik enerji ile yüzeyden ayrılan elektronların enerjisi, elektronları bağlayan enerji, X-ışını foton enerjisi ve malzemenin çalışma enerjilerinin toplamına eşittir.

4.3. Genel İşlemler

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, sentez için kullanılan kimyasalların havada bulunan nem ve oksijenden etkilenmemesi için sentez işlemleri argon gazı atmosferinde gerçekleştirildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler, çöktürme, ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi, kristallendirme ve diyaliz membran (cut off 12000Da-Şekil 4.1) teknikleri kullanılarak saflaştırıldı. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan heksaklorosiklotrifosfazen bileşiği süblimleştirme yöntemi kullanılarak

saflaştırıldı. Sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{31}P -NMR ölçümlerinde CDCl_3 , DMSO-d_6 ve D_2O çözücülerinden uygun olanı seçilerek (dış standart olarak H_3PO_4 , iç standart olarak TMS) kullanıldı.



Şekil 4.1: Diyaliz membran saflaştırma sistemi.

4.4. Katot Malzemelerinin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Ölçümler

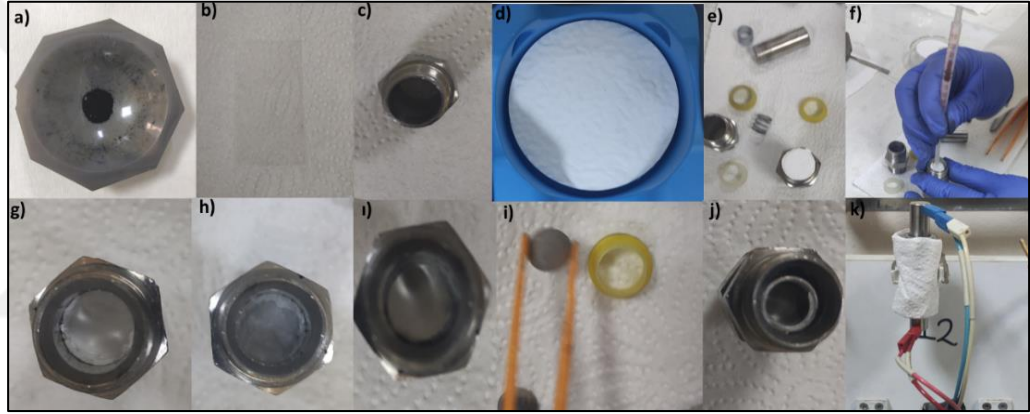
Bu tez kapsamında sentezlenen fosfazen temelli organik katot malzemelerinin hazırlanmasında gerçekleştirilen basamaklar aşağıda verilmiştir.

LIB sistem için; Hazırlanacak malzeme belirlenen oranlarda katkı malzemesi olarak iletken karbon (ketjen black) ile havan içerisinde 30 dk karıştırıldı. Hazırlanan elektrotlar vakumlu etüvde 60°C sıcaklıkta 16 saat kurutuldu. Sistem içine yüklenecek aktif madde miktarı $4,5\text{--}5,0\text{ mg/cm}^2$ olacak şekilde ayarlanır. 11 mm disk şeklinde kesilen elektrotlardan Argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kabin (glove box) içerisinde hücreler hazırlandı. Metal folyo referans ve karşıt elektrot olarak kullanıldı. Elektrolit, LiPF_6 tuzunun 1M konsantrasyonunda EC: etilen karbonat/ DMC : dimetil karbonat (1:1 v/v) ile hazırlandı. Separatör olarak ise cam fiber (Whatman) ve akım toplayıcı kullanıldı.

AZIB sistem için; Havan içerisine aktif malzeme:iletken karbon belirli oranlarda eklenerek homojen şekilde karıştırıldı (a) Swagelok hücre içerisine hücre dışından gelebilecek akımı önlemek için polietilen temelli malzeme uygun ölçüde kesilerek yerleştirildi (b). Daha sonra hücre içerisine hazırlanan aktif malzeme:iletken karbon

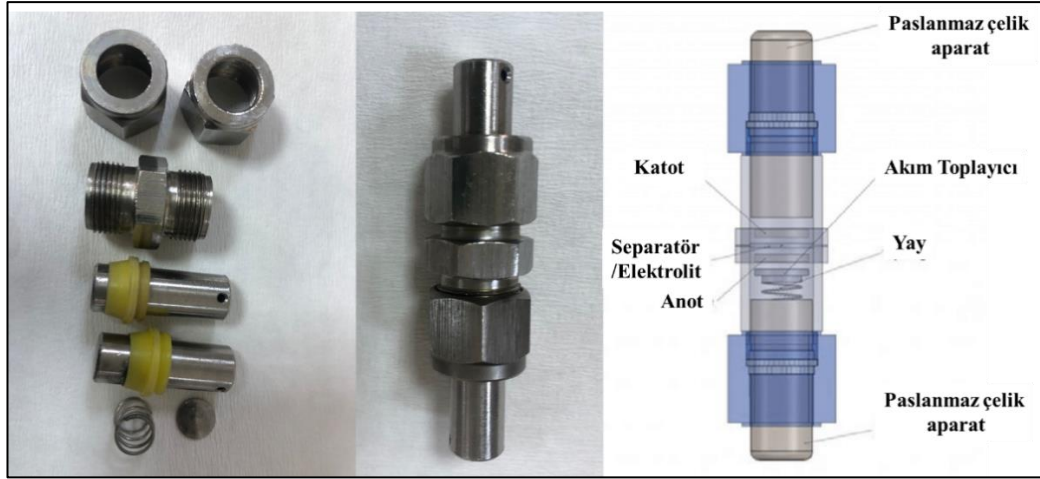
karışımından yaklaşık 4-5 mg/cm² olacak şekilde eklendi ve homojen şekilde yerleşmesi sağlandı (c) Separatör uygun ölçülerde kesilerek hücreye eklendi (d,e,f) ve üzerine 0.12 ml elektrolit (çinko sülfat tuzlarının su içerisinde 2M'lık çözeltileri kullanıldı) eklenerek separatör tarafından emilmesi sağlandı (g,h) Daha sonra üzerine çinko metal plakadan kesilen parça (i) ve akım toplayıcı yerleştirildi (i).

Son bölümde her iki sistem için hücre içerisine yay eklenerek diğer Swagelok hücre aparatı kullanılarak sistem kapatıldı (j). Mavi ve beyaz renkte görülen elektrotlar sırasıyla karşıt ve referans elektrot tarafına bağlanırken, kırmızı renkte görülen çalışma elektrotu aktif malzemenin olduğu tarafa bağlanarak sistem tamamlanır (h). 1C için akım değeri hesaplanarak, kullanılan aktif malzemenin toplam elektron sayısı ve voltaj değerleri girilerek ölçüm başlatıldı (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Swagelok hücre hazırlama aşamaları.

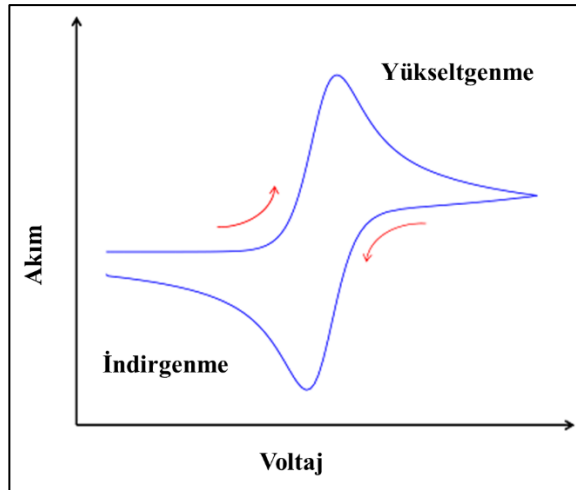
Döngüsel voltametri (CV), kapasite ölçümü ve galvanostatik şarj-deşarj testleri için swagelok tipi hücreler kullanılmıştır (Şekil 4.3). Kapasite ölçümü ve galvanostatik şarj-deşarj testleri farklı akım yoğunluklarında 2,0-4,0 V (LIB)/ 0,1-1,7 (AZIB) voltaj aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu testlere ek olarak, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), hız performans (C-rate) testleri yapılmıştır. EIS analizinde (1 mHz ila 10 mHz frekans aralığında ve 5 mV voltaj şiddeti) ise Biologic Battery Tester kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3: Pil ölçümlerinde kullanılan SwagelokTM-tipi hücre.

Genel Kavramlar:

Voltametri, akım, potansiyel ve derişim değerleri arasındaki elektrokimyasal davranışlarını inceleyen elektro analitik yöntemdir. Elektrokimyasal tepkimeye yol açan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamanla değişimi sinyalin dalga şeklini oluşturur. Uygulanan sinyalin şekline göre voltametri türleri oluşmaktadır. Bunlardan biri olan dönüşümlü voltametri, çalışma elektroduna belli bir tarama hızında potansiyelin, katodik yönde sonra anodik yönde (ters de mümkündür) uygulanması temeline dayanır.



Şekil 4.4: Döngüsel voltametri grafiği.

Potansiyostat, elektrokimyasal hücre içerisinde bulunan Çalışma Elektrodu ve Referans Elektrot arasındaki potansiyel farkını kontrol eden elektronik cihazdır.

Potansiyostat bu kontrolü hücreye Harici/Karşıt elektrot üzerinden akım göndererek sağlamaktadır. Bu metotta, hücreye verilen akım sonucu oluşan voltaj gözlenir. Verilen akım, kullanılan aktif malzemenin kütlesi ile ilişkilidir. Galvanostatik ölçümlerde belirli bir şarj veya deşarj hızı (C-rate) verilecek olan akım miktarı ile kontrol edilebilir.

Kapasite: Pilin depolayabildiği enerji miktarıdır. Ah ile ölçülür. 1 Ah 3600 Columb'a karşılık gelmektedir. Genellikle, pilin kapasitesi, çalışma elektrotunun ağırlığı başına veya hacmi başına göre gravimetrik veya volumetrik kapasite olarak ifade edilir. Bir bataryanın şarj ve deşarj hızları, C ile ifade edilir. 1C akım yoğunluğu, deşarj akımının 1 saat içinde tüm pili deşarj (pilin boşaltılması) edeceğini göstermektedir. Pilin 1 C sabit akım yoğunluğunda test edilmesi, 1 Ah'de tamamen şarj edilmiş pilin 1 saat boyunca 1 A akım sağlayacağı anlamına gelir. Akım yoğunluğunu bağlı bazı deşarj süreleri Şekil 4.5'te verilmiştir.

C/10	C/5	C/4	C/3	C/2	1C	2C	3C	4C
10 saat	5 saat	4 saat	3 saat	2 saat	1 saat	30 dk	20 dk	15 dk

Şekil 4.5: Pil sisteminde deşarj akımına bağlı süreler.

Teorik kapasite: Pillerde bir bileşiğin iyon depolama kapasitesini belirlemek için kullanılan bir ölçüttür. Teorik kapasite değeri aşağıda verilmiş olan denklem (4.1) kullanılarak hesaplanmaktadır [111].

$$C_{teorik} = \frac{n \times F}{3600 \times M} \quad (4.1)$$

Verilen denklemde n: transfer edilen elektron sayısını, F: Faraday sabitini (F=96485 C/mol) ve M: aktif malzemenin molekül kütlesini ifade etmektedir.

Çevrim ömrü: Pilin bir kez deşarj-şarj olması bir çevrim olarak adlandırılır. Çevrim ömrü ise pilin yapabileceği çevrim sayısını gösteren bir ölçüttür.

Enerji yoğunluğu: Pilin enerji depolamasını hacimsel olarak gösteren ölçüt değeridir (Wh/l).

Güç yoğunluğu: Pilin güç depolamasının hacimsel gösterimidir (W/l).

Kolombik verim: Elektronların pile aktarıldığı şarj verimliliğini ifade etmek için kullanılan bir ölçüttür. Tam bir döngü boyunca pillin toplam deşarjının, toplam şarja oranı olarak tanımlanmaktadır.

4.5. LOI (Loss on Ignition) – Limit Oksijen İndeksi Hesaplanması

Tutuşma işlemi gerçekleşen yanıcı maddelerin yanıcılık özelliği, oksijen indeks testi ile belirlenmektedir. Bu değer yanmanın devam edebilmesi için ortamda bulunması gereken oksijen miktarını ifade etmektedir. Limit Oksijen İndeksi (LOI), tutuşma olayı gerçekleşmesinden sonra yanmaya devam eden malzemenin yanıcılığının ölçülmesinde kullanılmaktadır. Malzemelerin kimyasal yapıları özellikle atom veya molekül gruplarının sayısı LOI değerlerini önemli ölçüde etkilemektedir. Yanıcı olma özelliğini etkileyen hidrojen ve karbon oranı ne kadar yüksek olursa materyallerin yanma özelliği o kadar çok artmaktadır. Uzun zincir yapısındaki doymuş hidrokarbonlar, aromatik yapılardan daha yanıcıdır. Yanma özelliği yüksek olan materyaller düşük oksijen indeksi değerlerine sahip olurken, yanma özelliği düşük materyaller ise yüksek oksijen indeksi değerlerine sahip olmaktadır. Malzemelerin LOI değerleri TGA analizi sonucunda elde edilen veriler ile Van Krevelen-Hoftyzer's denklemi (4.2) kullanılarak hesaplanabilmektedir [112].

$$LOI = 17.5 + 0.4 * \% \text{ Bozunmadan Kalan Malzeme} \quad (4.2)$$

Herhangi bir malzemenin LOI değerinin yüksek olması atmosferik ortamda yanıcı olma özelliğinin zor olduğunu ifade etmektedir. Bu nedenle LOI değeri 20,95 ten küçük olan materyaller havada çok kolay yanabilmekte iken LOI değeri 100'den büyük olanlar ise havada kendiliğinden yanmayan malzemeler sınıfında yer alır (Şekil 4.6) [113, 114]. LOI değerlerinin yanında malzemelerin yanıcılığı ile ilgili olarak SIT (tutuşma zamanı) ve SET (Kendi kendine sönme zamanı) değerleri de kullanılmaktadır. LOI değeri ve yakma testlerinden elde edilen bu veriler malzemelerin yanıcılığı, termal olarak kararlılığı ile ilgili bilgi vermektedir.

LOI <20,95	Yanıcı
21<LOI<28	Yavaş yanan
28<LOI<100	Kendi kendine sönebilen
LOI>100	Kendiliğinden yanmayan (termal olarak stabil)

Şekil 4.6: LOI değerlerine göre maddelerin sınıflandırılması

Bu tez çalışmasında hesaplanan LOI değerleri, malzemelerinin TGA analizinden elde edilen veriler ile Van Krevelen-Hoftyzer's denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. SIT ve SET değerleri ise temiz bakır bir tel ile yaklaşık olarak 1-2 mg örnek alınarak bunzen beki yardımıyla elde edilmiştir.

4.6. Teorik Çalışmalar

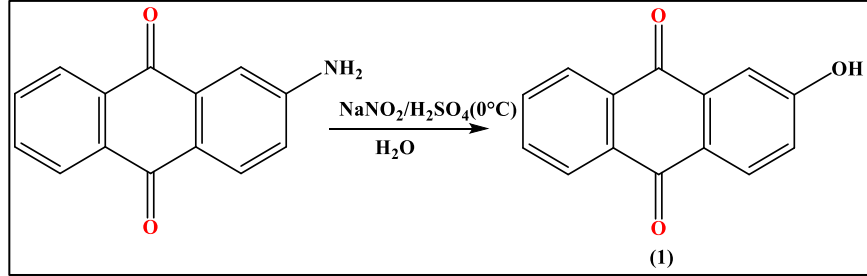
Tez kapsamında sentezlenen halkalı ve polimerik fosfazen yapılarının optimize geometrilerini incelemek amacıyla yoğunluk fonksiyon teorisinden (density functional theory-DFT) yararlanıldı. Bütün teorik hesaplamalar Gaussian 16 programı kullanılarak gerçekleştirildi [115]. Yapıların ve bağlanan grupların geometrik optimizasyonu yapıda yer alan atomlara ve literatüre uygun olarak DFT metotlarından B3LYP/6-31G(d, p), wB97XD/6-31G (d, p) ve B3LYP/LANL2DZ ile gerçekleştirildi [87, 116-118]. Ayrıca elde edilen optimize geometriler üzerinden moleküler elektrostatik potansiyel analizleri için (Molecular electrostatic potential analysis-MESP) Gauss view 6 programı kullanıldı.

AZIB ve LIB uygulamalarında olası elektrokimyasal mekanizmanın açıklanması ve metallerin olası bağlanma mekanizmalarını incelenmesi amacıyla literatür verilerinden yararlanılarak sırasıyla B3LYP/LANL2DZ [117] ve B3LYP/6-31G(d, p) [116] metotları kullanıldı.

Bu araştırmada yer alan tüm/kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirildi.

5. SENTEZ ÇALIŞMALARI

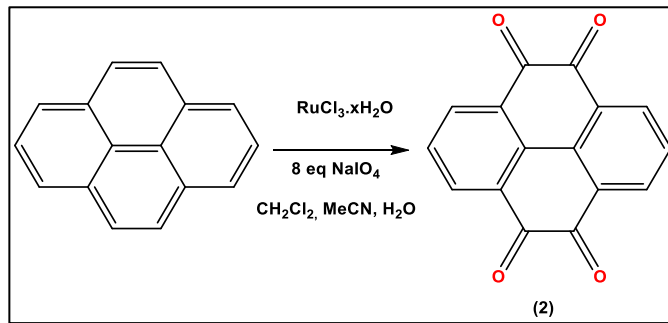
5.1. 2-hidroksi-9,10-antrakinon (2HAQ) Sentezi



Şekil 5.1: 2-hidroksi 9,10-antrakinon sentez şeması.

2-hidroksi-9,10-antrakinon bileşiği literatür verilerine göre sentezlendi (Şekil 5.1) [119]. İki boyunlu reaksiyon balonu içerisinde, 0,3 g (1,35 mmol) 2-aminoantrakinon, 4 ml H₂SO₄ (%96) içerisinde çözüldü. Karışım tuz-buz banyosu içerisinde 0°C'ye soğutularak 0,144 g NaNO₂ (1,65 mmol) eklendi. Karışım oda şartlarında 3,5 saat karıştırıldıktan sonra, 15 g buz eklenerek 30 dakika boyunca geri soğutucu altında 100 °C'de kaynatıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün basit süzme işlemi ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen sarı çökelek 3 kez su ile yıkandı. 2-hidroksi-9,10-antrakinon (1) 0,27 g (1,20 mmol, verim %89), sarı renkli ürün izole edildi.

5.2. Piren-4,5,9,10-tetron (PTO) Sentezi

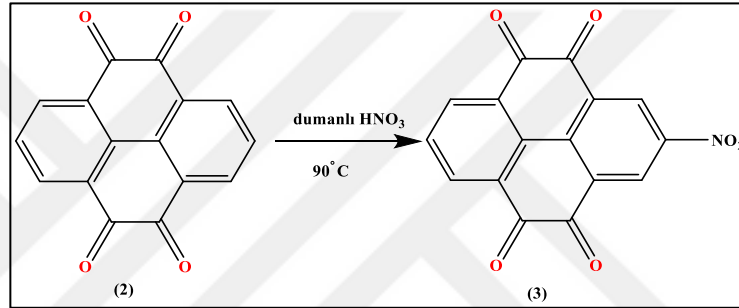


Şekil 5.2: Piren-4,5,9,10-tetron sentez şeması.

Piren-4,5,9,10-tetron bileşiği literatür verilerine göre sentezlendi (Şekil 5.2) [39]. İki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 50 mg piren (0,25 mmol) 1 mL

CH₂Cl₂ ve 1 mL CH₃CN eklenerek çözünmesi sağlandı. Karışım içerisine 438 mg NaIO₄ (2,05 mmol) 6,25 mg RuCl₃.xH₂O (0,03 mmol) ve 1.25 mL su eklenerek iki fazlı sarı-kahve bir reaksiyon karışımı oluşturuldu. Reaksiyon 24 saat sürede 30-40°C’de gerçekleştirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra içerine 10 mL su eklenerek CH₂Cl₂ (diklorometan) ile ekstrakte edildi. Organik fazdan elde edilen reaksiyon karışımı CH₂Cl₂ sistemi mobil fazının ve silika jel (70-230 mesh) sabit fazının kullanıldığı kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırıldı. Piren-4,5,9,10-tetron (PTO) (2) 15 mg (0,06 mmol, verim %24), turuncu renkli ürün izole edildi.

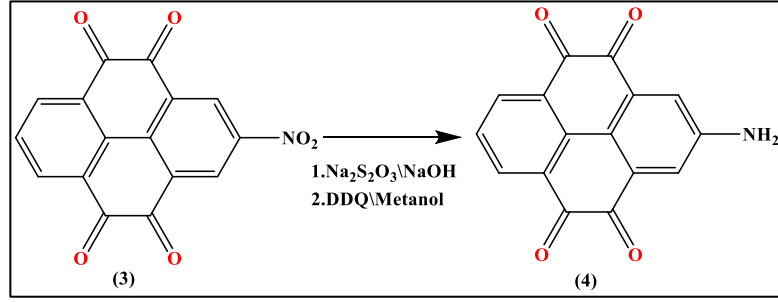
5.3. 2-nitro piren-4,5,9,10-tetron (PTO-NO₂) Sentezi



Şekil 5.3: 2-nitro piren-4,5,9,10-tetron sentez şeması.

2-nitro piren-4,5,9,10-tetron bileşiği literatür verilen yöntemle göre sentezlendi (Şekil 5.3) [39]. İki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonu içerisine 3,2 mL dumanlı nitrik asit (~90%) ve 100 mg PTO (2) (0,38 mmol) eklendi. Ortam sıcaklığı 90-95 °C gelene kadar ısıtmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı, 1,5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı içerisine saf su/buz karışımı eklenerek çökelti oluşumu sağlandı. Elde edilen sarı çökelti süzülerek 2 kez su ile yıkandıktan sonra 60 °C’de vakum etüvünde kurutuldu. 2-nitro-piren-4,5,9,10-tetron (3) 80 mg (0,261 mmol, verim % 68,5), sarı renkli ürün izole edildi.

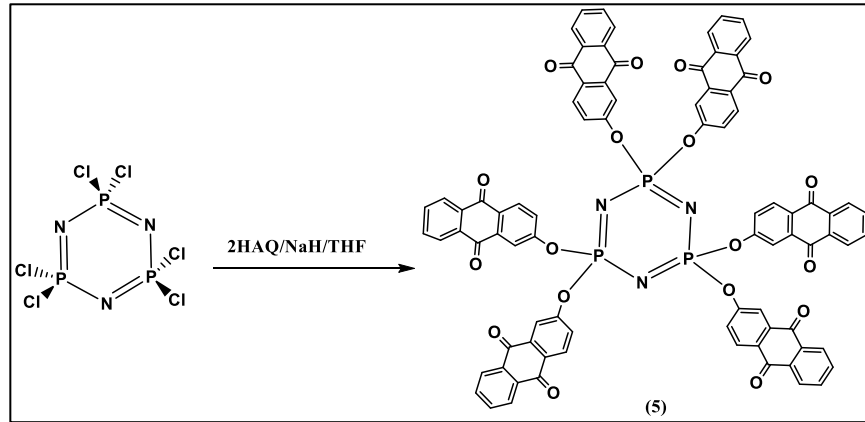
5.4. 2-amino piren-4,5,9,10-tetron (PTO-NH₂) Sentezi



Şekil 5.4: 2-amino piren-4,5,9,10-tetron sentez şeması.

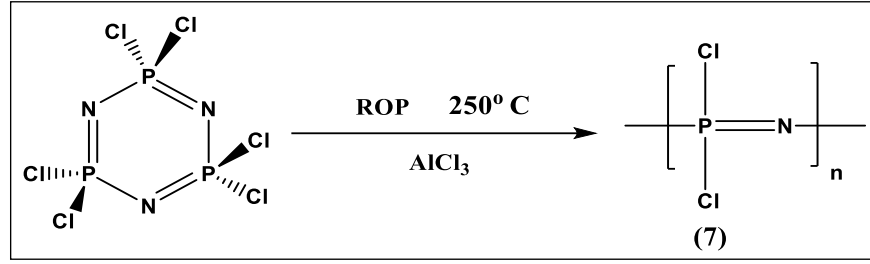
2-amino piren-4,5,9,10-tetron bileşiği literatürde verilen yönteme göre sentezlendi (Şekil 5.4) [39]. İki boyunlu reaksiyon balonuna, 100 mg (0,3 mmol) 1-nitro piren-4,5,9,10-tetron (3) ve 0,3 g (1,4 mmol) Na₂S₂O₃ eklenerek 1,6 M NaOH çözeltisi içerisinde çözüldü. Elde edilen karışım 50 °C’de 15 dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamına doymun amonyum klorür (NH₄Cl) çözeltisi eklendi. Oluşan çökelti süzülerek su ile yıkama yapıldı. Elde edilen ürün, 60 °C’de vakum etüvünde kurutuldu. Ürün miktarı tartılarak belirlendikten sonra eşdeğer miktar 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ) ile kuru metanol içerisinde çözülerek 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonucunda oluşan ürün, etil asetat içerisinde 3 kez santrifüjlenerek ayrıldı. 2-amino piren-4,5,9,10-tetron (4) 50 mg (0,180 mmol, verim %57), mor-siyah renkli ürün izole edildi.

5.5. Bileşik (5) Sentezi



Şekil 5.5: Bileşik (5) sentez şeması.

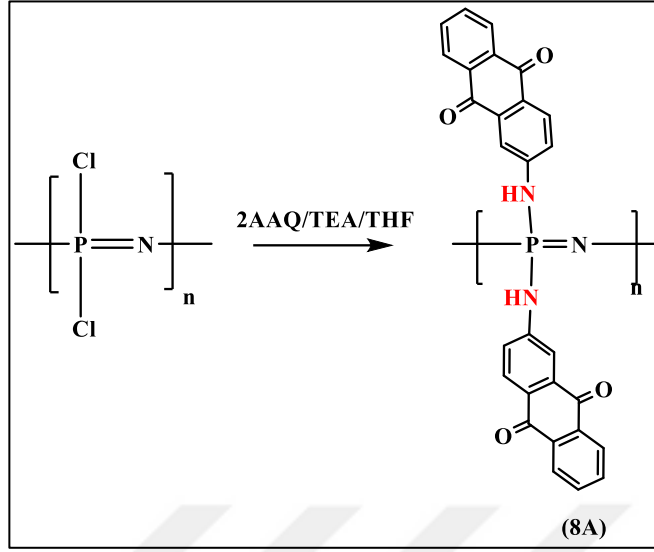
5.7. Polidiklorofosfazen (7) Sentezi



Şekil 5.7: Polidiklorofosfazen sentez şeması.

Halka açılma polimerizasyonu sonucu polidiklorofosfazen polimerinin sentezi literatürde belirtilen yöntemle göre gerçekleştirildi (Şekil 5.7) [120]. Öncelikle heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) vakum süblimasyon düzeneği yardımıyla süblimleştirilerek saflaştırıldı. Saf trimer (4 g, 11,50 mmol) ve lewis bazı (AlCl₃) (0,075 g, 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 (~1 mmHg). 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 polidiklorofosfazen (7) konsantrasyonu hesaplanmasında kullanıldı (1,72 g /100 mL, %43).

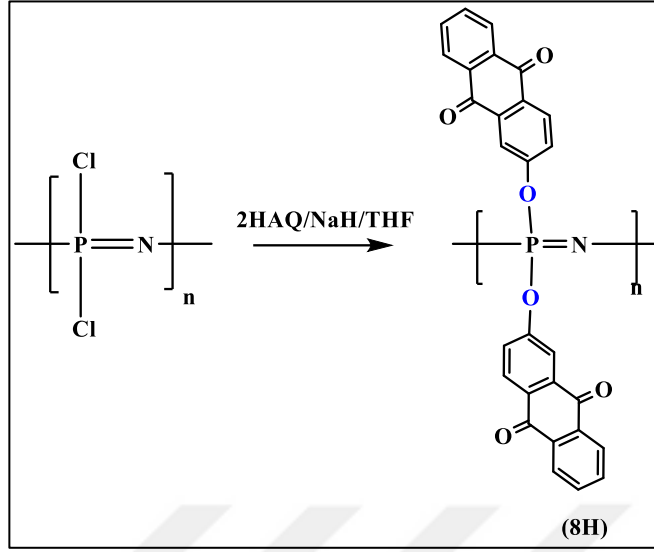
5.8. Polibis[2-aminoantrakinon]fosfazen (8A) Sentezi



Şekil 5.8: Polimer (8A) sentez şeması.

İki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 423 mg 2AAQ (2,2 mmol) ile 4 ml THF çözücüsü eklenerek çözünmesi sağlandı. Karışım 0,26 mL (2,2 mmol) trietilamin bazı ile etkinleştirildi. Daha sonra içerisine THF ortamında elde edilen polidiklorofosfazen (0,862 mmol, 100 mg) eklenerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Elde edilen karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Diyaliz membran içerisinde (cut off:12000Da) sırasıyla su ve etanol karşı diyaliz edilerek saflaştırma işlemleri gerçekleştirildi. Membran içerisinde alınan polimerin döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer vakum etüvünde 60 °C'de kurutuldu. Polibis[2-aminoantrakinon]fosfazen (8A) elde edildi (Şekil 5.8).

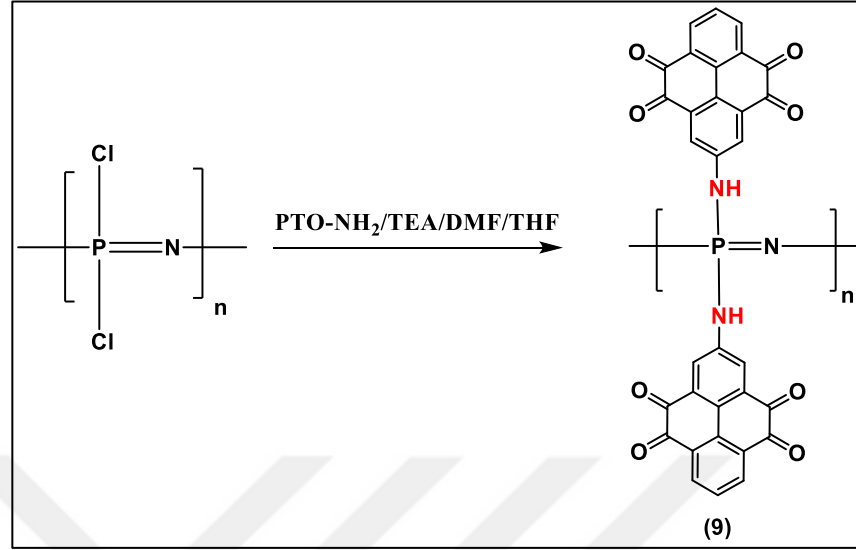
5.9. Polibis[2-hidroksiantrakinon]fosfazen (8H) Sentezi



Şekil 5.9: Polimer (8H) sentez şeması.

İki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balona 425 mg 2HAQ (2,2 mmol) eklenerek 4 ml THF çözücüsü içerisinde çözünmesi sağlandı. Karışım 8 mg NaH (2,2 mmol) bazı ile etkinleştirildi. Daha sonra içerisine THF ortamında elde edilen polidiklorofosfazen (0,862 mmol, 100 mg) eklenerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 5 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Diyaliz membran içerisinde (cut off:12000Da) sırasıyla su ve etanol karşı diyaliz edilerek saflaştırma işlemleri gerçekleştirildi. Membran içerisinde alınan polimer döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer vakum etüvünde 60 °C'de kurutuldu. Polibis[2-hidroksiantrakinon]fosfazen (8H) elde edildi (Şekil 5.9).

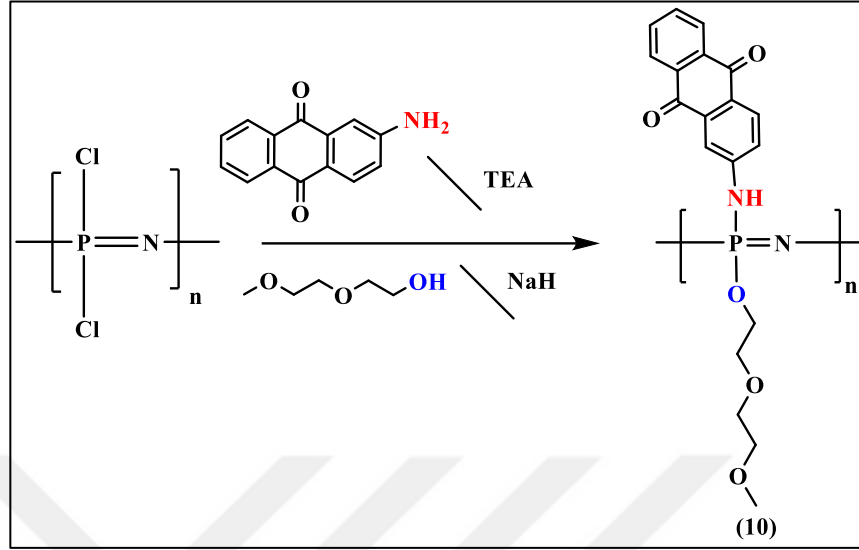
5.10. Polibis[2-amino-piren-4,5,9,10-tetron]fosfazen (9) Sentezi



Şekil 5.10: Polimer (9) sentez şeması.

İki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonunda 262 mg PTO-NH₂ (0,948 mmol) bileşiği 2 mL DMF çözücüsü eklenerek çözünmesi sağlandı. Karışım TEA bazı (0,132 mL, 0,948 mmol) ile etkinleştirildikten sonra içerisine THF ortamında elde edilen 50 mg polidiklorofosfazen (0,431 mmol) eklenerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra 7 gün geri soğutucu altında ~100 °C’de karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Diyaliz membran içerisinde (cut off:12000Da) sırasıyla su ve etanol karşı diyaliz edilerek saflaştırma işlemleri gerçekleştirildi. Membran içerisinde alınan polimer döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer vakum etüvünde 60 °C’de kurutuldu. Polibis[2-amino 4,5,9,10 pirentetron]fosfazen (9) elde edildi (Şekil 5.10).

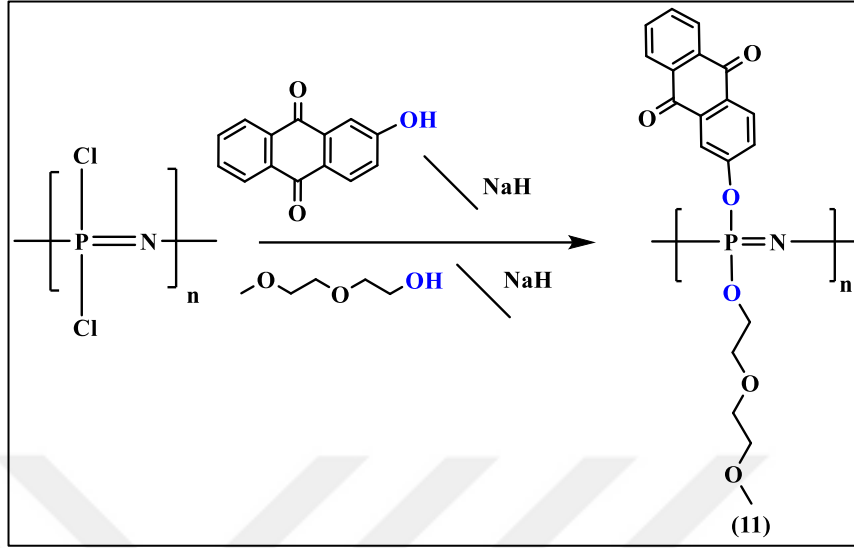
5.11. Poli[2-aminoantrakinon-o-2-(2-metoksietoksi)-etoksi]fosfazen (10) Sentezi



Şekil 5.11: Polimer (10) sentez şeması.

İki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna 2 mL THF içerisinde çözünmüş 35 mg NaH (0.862 mmol) ile etkinleştirilen 0,11 mL dietilen glikol monometil eter (DEGME) (0.862 mmol) eklendi. THF ortamında elde edilen 100 mg (0.862 mmol) polidiklorofosfazen buz banyosu altında eklenerek 24 saat karıştırıldı. Diğer reaksiyon balonu içerisine 192 mg 2AAQ (0.862 mmol), 4 mL THF çözücüsü ve 0,12 mL (0.948 mmol) TEA bazı eklenerek 1 saat karıştırıldı. TEA varlığında etkinleştirilen 2AAQ karışımı reaksiyon ortamına eklendi. Elde edilen karışım 3 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Diyaliz membran içerisinde (cut off:12000Da) sırasıyla su ve etanol karşı diyaliz edilerek saflaştırma işlemleri gerçekleştirildi. Membran içerisinde alınan polimer döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer vakum etüvünde 60 °C'de kurutuldu. Poli [2-aminoantrakinon-o-2-(2-metoksietoksi)etoksi] fosfazen (10) elde edildi (Şekil 5.11).

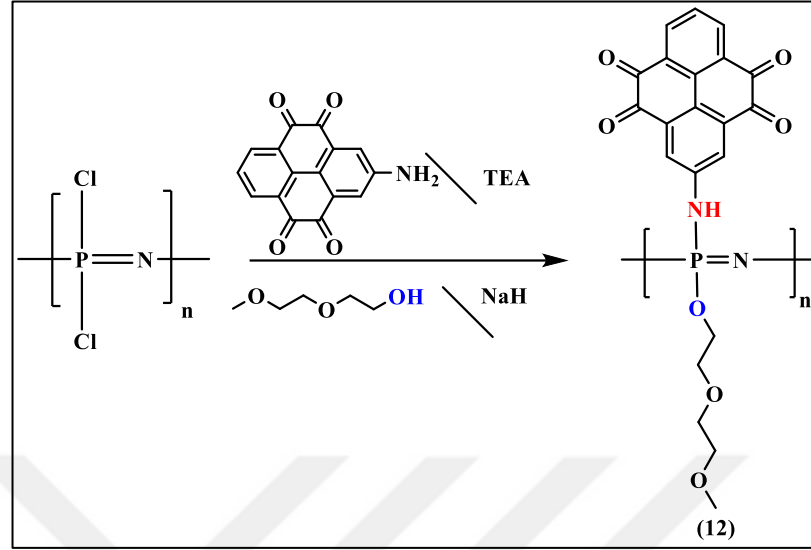
5.12. Poli[2-hidroksiantrakinon-o-2-(2-metoksietoksi)-etoksi]fosfazen (11) Sentezi



Şekil 5.12: Polimer (11) sentez şeması.

İki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna 2 ml THF içerisinde çözünmüş 35 mg NaH (0,862mmol) ile etkinleştirilen 0.11 mL DEGME (0,862 mmol) eklendi. THF ortamında elde edilen 100 mg (0,862 mmol) polidiklorofosfazen buz banyosu altında eklenerek 24 saat karıştırıldı. Diğer reaksiyon balonu içerisine 193 mg 2HAQ (0,862 mmol), 4 ml THF çözücüsü ve 35 mg NaH (0,862mmol) bazı eklenerek 1 saat karıştırıldı. Baz varlığında etkinleştirilen 2HAQ karışımı reaksiyon ortamına eklendi. Elde edilen karışım 3 gün THF'in kaynama noktasında geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi. Diyaliz membran içerisinde (cut off:12000Da) sırasıyla su ve etanol karşı diyaliz edilerek saflaştırma işlemleri gerçekleştirildi. Membran içerisinde alınan polimer döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer vakum etüvünde 60°C'de kurutuldu. Poli [2-hidroksiantrakinon-o-2-(2-metoksietoksi)etoksi] fosfazen (11) elde edildi (Şekil 5.12).

5.13. Poli[2-aminopiren-4,5,9,10-tetron-o-2-(2-metoksi-etoksi)fosfazen (12) Sentezi



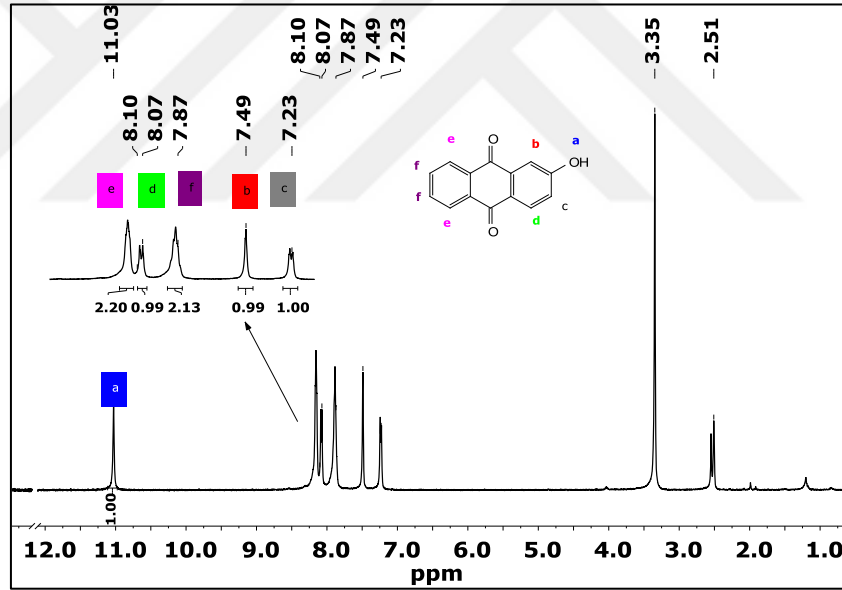
Şekil 5.13: Polimer (12) sentez şeması.

İki boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna 2 mL THF içerisinde çözülmüş 35 mg NaH (0,862 mmol) ile etkinleştirilen 0,11 mL DEGME (0,862 mmol) eklendi. THF ortamında elde edilen 100 mg (0,862 mmol) polidiklorofosfazen buz banyosu altında eklenerek 24 saat karıştırıldı. Bir diğer reaksiyon balonu içerisine 238 mg PTO-NH₂ (0,862 mmol) bileşiği ve 5 mL DMF çözücüsü eklenerek çözünmesi sağlandı. Karışım 0,12 mL TEA bazı (0,862 mmol) ile etkinleştirilerek polimer karışımına eklendi. Elde edilen reaksiyon karışımı 3 gün geri soğutucu altında ~100 °C’de karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmi vakum uygulanarak konsantre edildi Diyaliz membran içerisinde (cut off:12000Da) sırasıyla su ve etanol karşı diyaliz edilerek saflaştırma işlemleri gerçekleştirildi. Membran içerisinde alınan polimer döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer vakum etüvünde 60 °C’de kurutuldu. Poli[2-amino piren-4,5,9,10-tetron-o-2-(2-metoksietoksi)etoksi] fosfazen (12) elde edildi (Şekil 5.13).

6. YAPI AYDINLATMA ÇALIŞMALARI

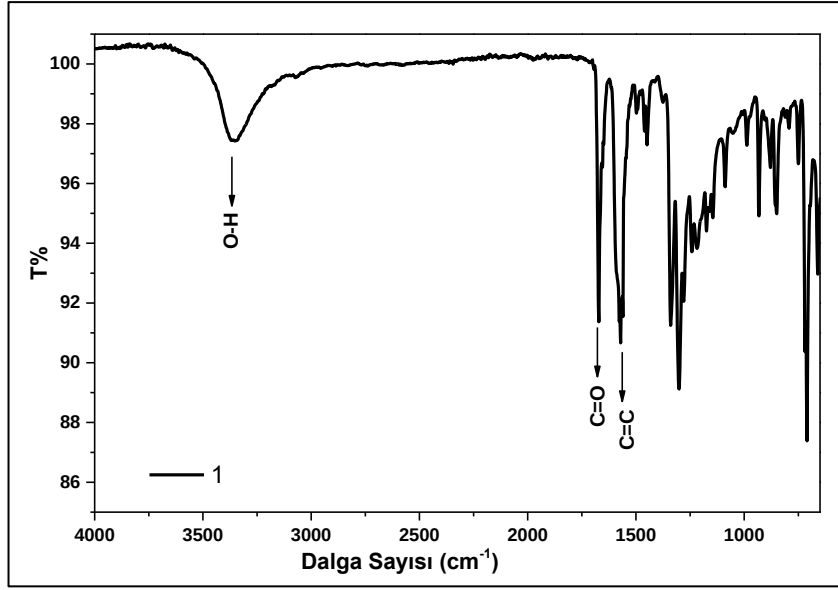
6.1. 2-hidroksi 9,10-antrakinon (2HAQ) Yapı Analizi

2HAQ yapısının ^1H -NMR ve FT-IR spektrumlarından elde edilen bilgileri aşağıda verilmiştir. 2HAQ oda sıcaklığında DMSO- d_6 çözücüsünde alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, $\delta = 11,03$ ppm'de Ar-OH (1H) ait tekli pikin rezonansa geldiği görülmektedir. Yapıdaki aromatik protonlara ait $\delta = 7,23$ (1H) ppm'de ikili, $\delta = 7,49$ (1H) ppm'de tekli, $\delta = 7,87$ (2H) ppm'de çoklu, $\delta = 8,07$ (1H) ppm'de ikili ve $\delta = 8,10$ (2H) ppm'de çoklu pikler şeklinde rezonansa gelmiştir. İntegrasyon oranları sırasıyla, 1:1:1:2:2 protona karşılık gelmekte ve önerilen yapının elde edilen ^1H NMR spektrumu literatür verileri ile uyum içinde olduğunu görülmektedir (Şekil 6.1) [121].



Şekil 6.1: 2HAQ yapısının ^1H NMR spektrumu.

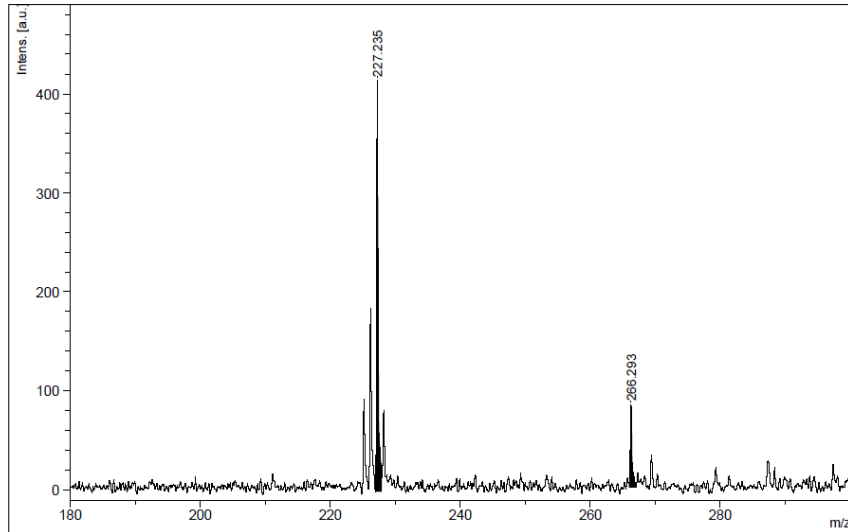
2HAQ yapısının FT-IR spektrumu incelendiğinde, $\nu = 1684$ cm^{-1} C=O, $\nu = 1566$ cm^{-1} aromatik C=C ve $\nu = 3334$ cm^{-1} hidroksi grubunun yayvan bant şeklindeki O-H gerilme titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2: 2HAQ yapısının FT-IR spektrumu.

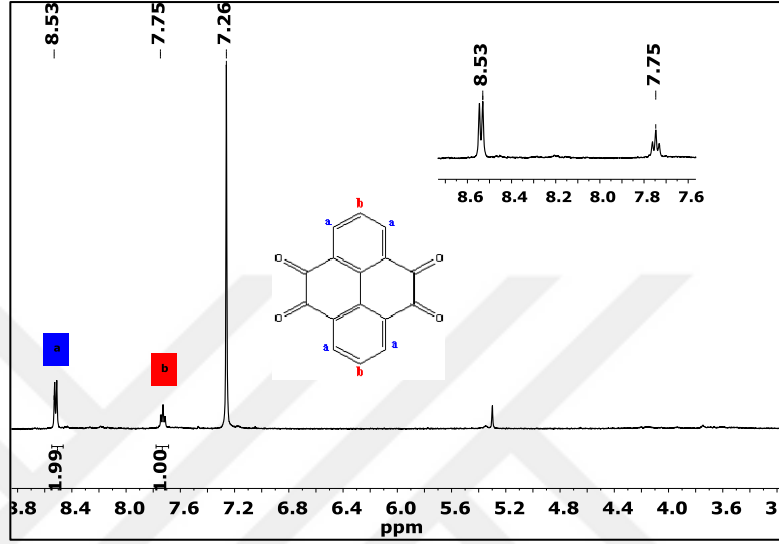
6.2. Piren-4,5,9,10-tetron (PTO) Yapı Analizi

PTO yapısı için MALDI-TOF, FT-IR ve ^1H NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir. PTO yapısının kütle analizi, Ditranol (DIT) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+4\text{H}^+]$ piki 266.293 m/z 'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_4$, 262.22 g/mol) (Şekil 6.3).



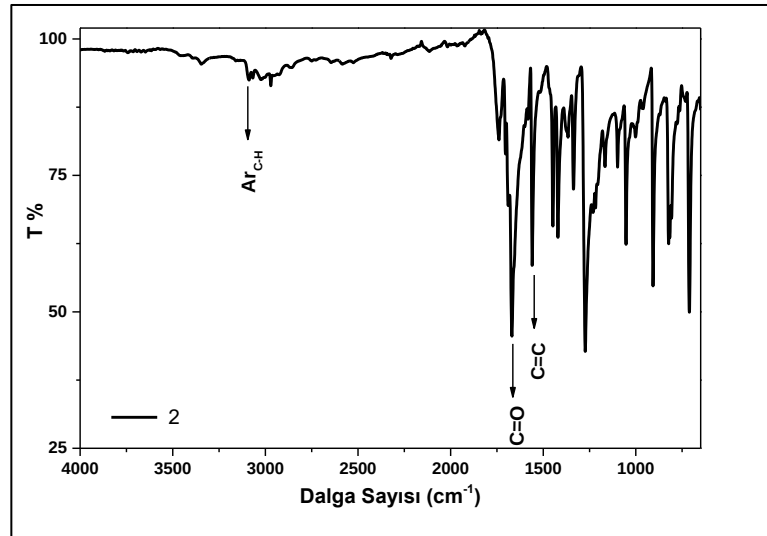
Şekil 6.3: PTO yapısının Kütle spektrumu.

PTO yapısının oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; yapıdaki aromatik protonlara ait $\delta = 7.75$ (1H) ppm’de üçlü pik ve $\delta = 8.53$ (2H) ppm’de ikili piklerin rezonansa geldiği görülmektedir. İntegrasyon oranları sırasıyla, 2:1 protona karşılık gelmektedir. Önerilen yapı, literatür verileri ve ^1H NMR spektrumu ile uyum içindedir (Şekil 6.4) [39].



Şekil 6.4: PTO yapısının ^1H NMR spektrumu.

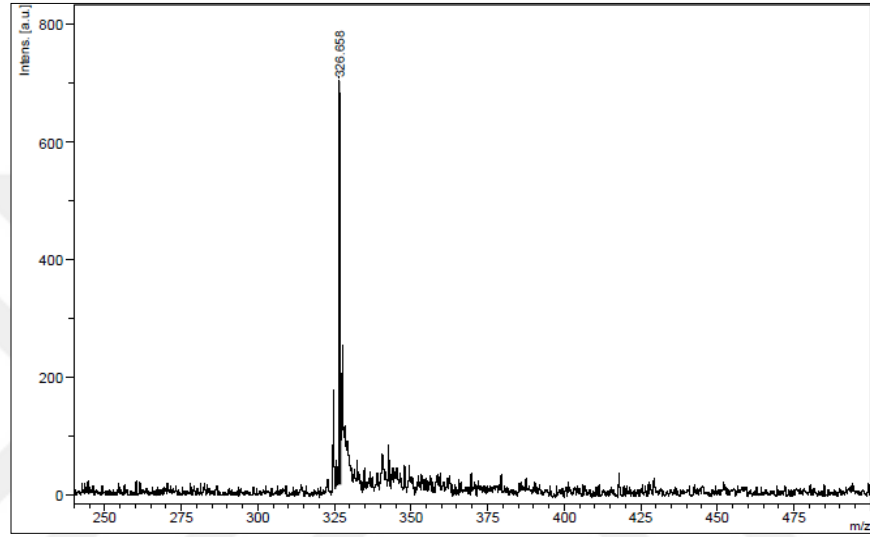
PTO yapısının FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda; $\nu = 1677 \text{ cm}^{-1}$ C=O, $\nu = 3089\text{-}2961 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H , $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5: PTO yapısının FT-IR spektrumu.

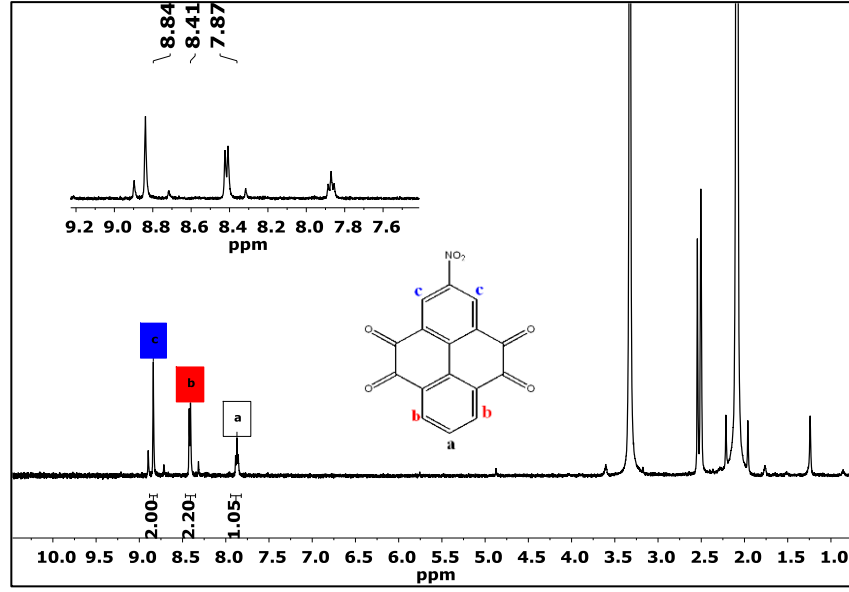
6.3. 2-nitro piren-4,5,9,10-tetron (PTO-NO₂) Yapı Analizi

PTO-NO₂ yapı analizi için MALDI-TOF, FT-IR ve ¹H NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir. Kütle analizi, MALDI-TOF tekniğiyle ditranol (DIT) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen kütle spektrumunda [M+H₂O]⁺ piki 326.658 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir (C₁₆H₅NO₆, 307.22 g/mol) (Şekil 6.6).



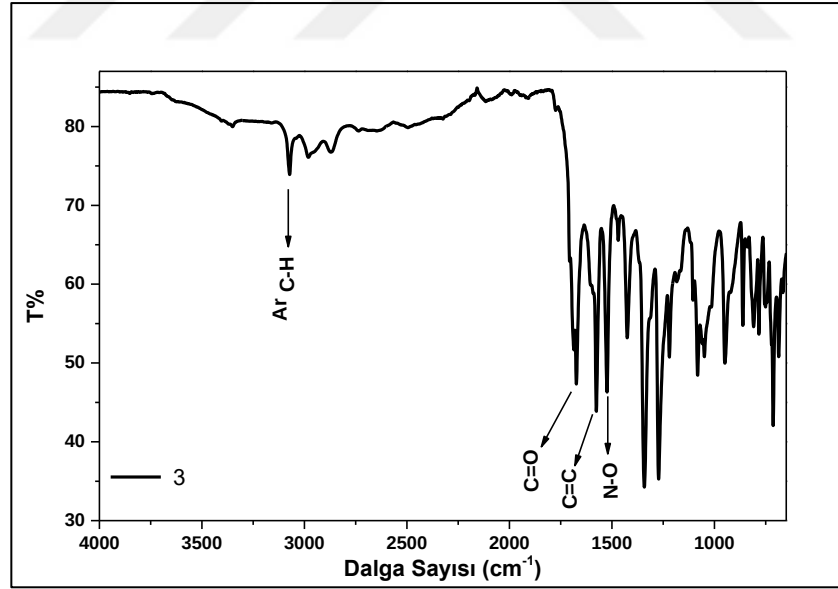
Şekil 6.6: PTO-NO₂ yapısının kütle spektrumu.

PTO-NO₂ yapısının oda sıcaklığında DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu incelendiğinde; yapıdaki aromatik protonlara ait $\delta = 7.87$ (1H) ppm'de üçlü pik, $\delta = 8.41$ (2H) ppm'de ikili pik ve $\delta = 8.84$ (2H) ppm'de tekli pik olarak rezonansa gelmiştir. İntegrasyon oranları sırasıyla, 1:2:2 protona karşılık gelmektedir. Önerilen yapı, literatür verileri ve ¹H NMR spektrumu ile uyum içindedir (Şekil 6.7) [39].



Şekil 6.7: PTO-NO₂ yapısının ^1H NMR spektrumu.

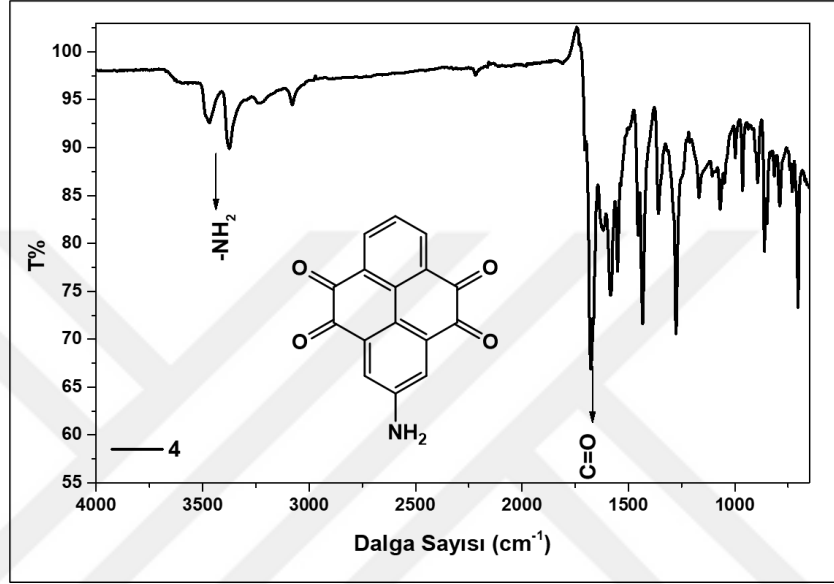
PTO-NO₂ yapısının FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumunda; $\nu=1673\text{ cm}^{-1}$ C=O, $\nu=3072\text{-}2927\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H, $\nu=1576\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C ve $\nu=1524\text{ cm}^{-1}$ N-O gerilme titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.8).



Şekil 6.8: PTO-NO₂ yapısının FT-IR spektrumu.

6.4. 2-aminopiren-4,5,9,10-tetron (PTO-NH₂) Yapı Analizi

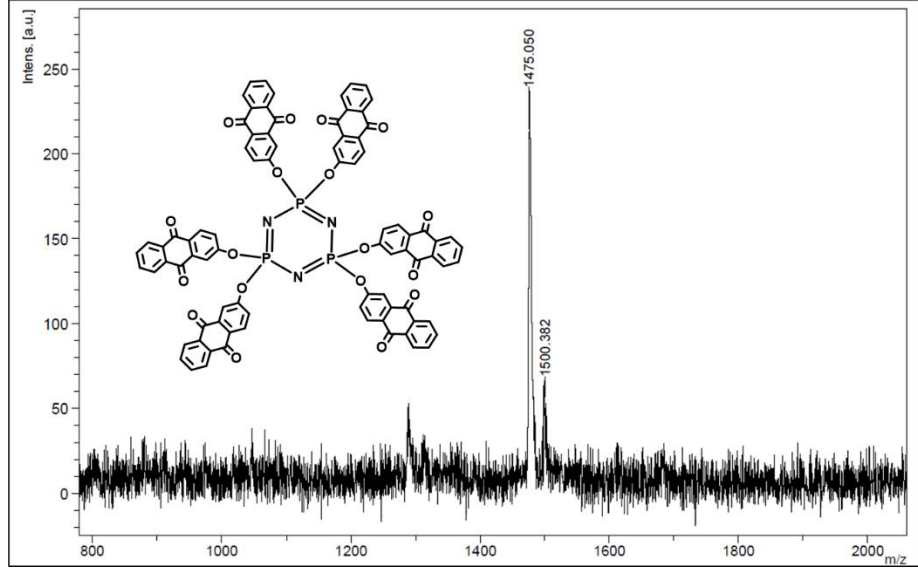
PTO-NH₂ yapı analizi için FT-IR spektrumundan elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir. FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumunda; $\nu=1685\text{ cm}^{-1}$ C=O, $\nu=3092\text{-}2957\text{ cm}^{-1}$ ¹ aromatik C-H , $\nu=1575\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C ve $\nu=3427\text{-}3352\text{ cm}^{-1}$ primer amin - NH₂) gerilme titreşimlerine ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.9).



Şekil 6.9: PTO-NH₂ yapısının FT-IR spektrumu.

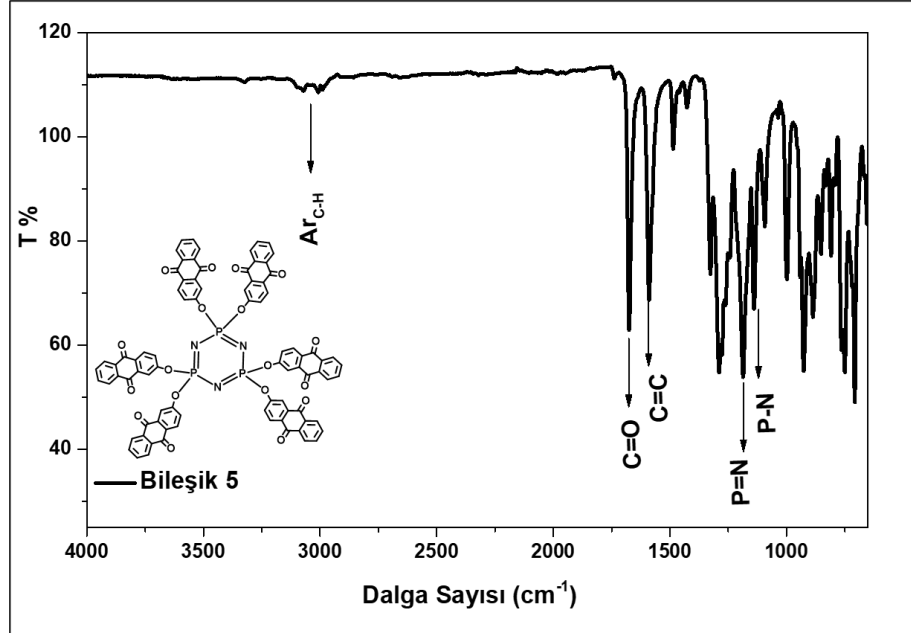
6.5. Bileşik 5'in Yapı Analizi

Bileşik 5'in MALDI-TOF, FT-IR ³¹P ve ¹H NMR spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir. Bileşik 5'nin kütle analizi, MALDI-TOF tekniğiyle ditranol (DIT) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen kütle spektrumunda sırasıyla [M+H]⁺ ve [M+Na]⁺ pikleri 1475,050 ve 1500,382 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir (C₈₄H₄₂N₃O₁₈P₃, 1474,18 g/mol) (Şekil 6.10).



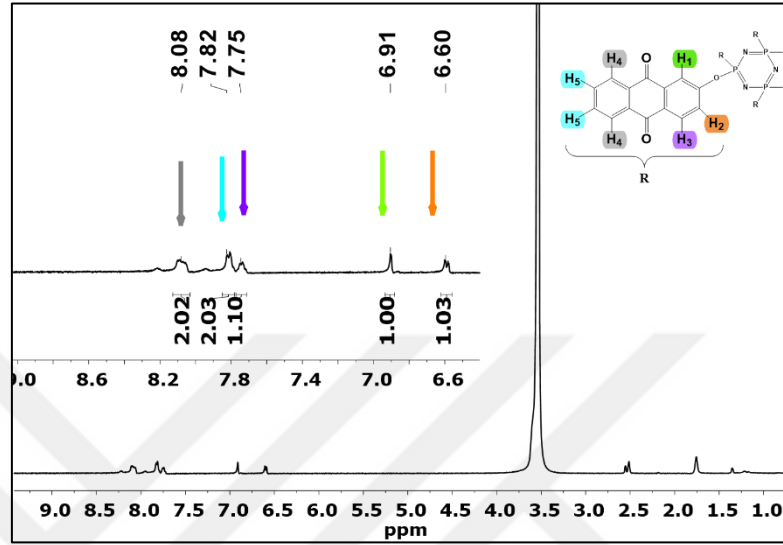
Şekil 6.10: Bileşik 5'in Kütle spektrumu.

Bileşik 5'in FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde $\nu=1673 \text{ cm}^{-1}$ C=O, $\nu=1575 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C, $\nu=1183\text{-}1025 \text{ cm}^{-1}$ gözlenen çoklu piklerin sırasıyla P=N ve P-N gerilme titreşimlerine ait olup, 2HAQ grubunun $\nu=3353 \text{ cm}^{-1}$ gözlenen O-H gerilmelerine ait titreşimlerinin kaybolduğu ve spektrumunun önerilen yapıyı desteklediği görülmektedir (Şekil 6.11).



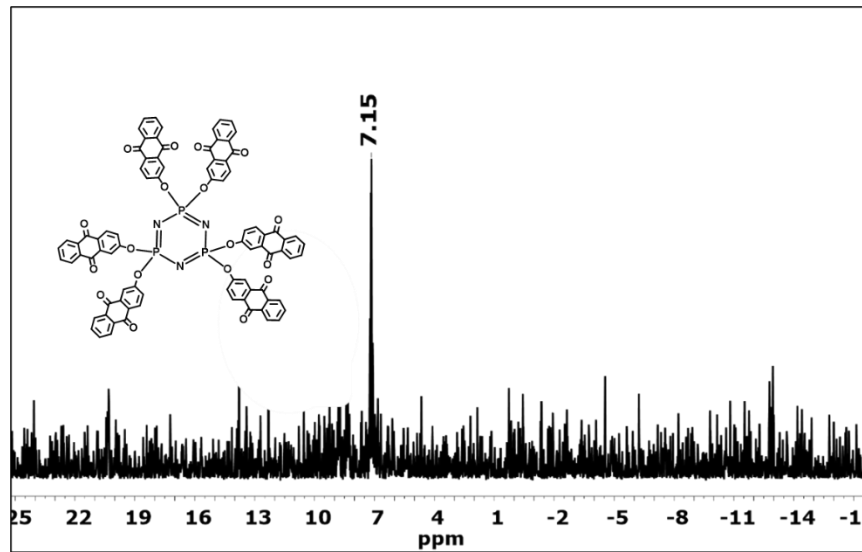
Şekil 6.11: Bileşik 5'in FT-IR spektrumu.

Bileşik 5'in oda sıcaklığında d_6 -DMSO içerisinde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; yapıdaki aromatik protonlara ait sırasıyla $\delta = 6.37$ - 8.23 ppm aralığında antrakinin birimleri üzerindeki aromatik pikler (H1-H5) rezonansa gelmiştir. Elde edilen spektrum önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12: Bileşik 5'in ^1H NMR spektrumu.

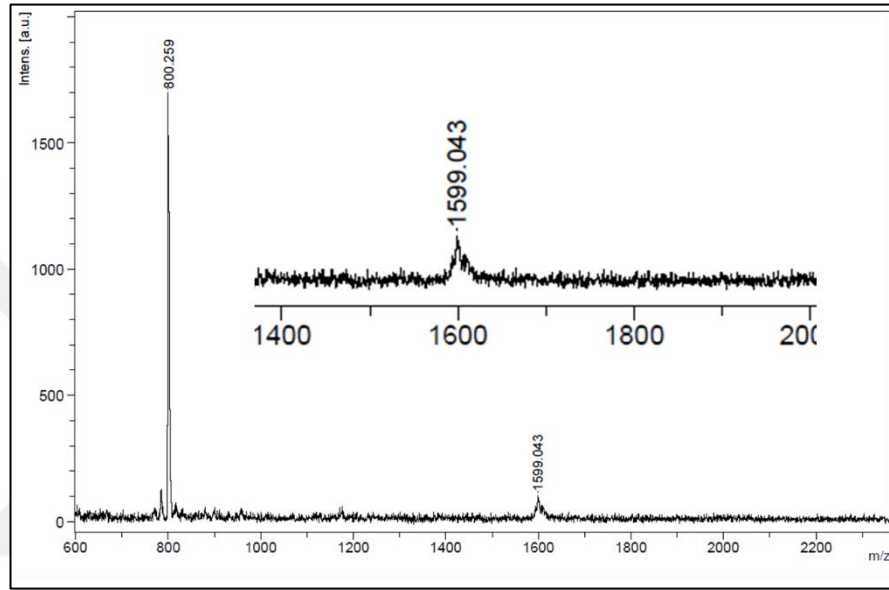
Bileşik 5'in oda sıcaklığında $DMSO-d_6$ çözücüsünde alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, yapıda aynı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomunu nedeniyle $\delta = 7.15$ ppm'de tekli pik gözlenmekte olup yapı A_3 spin sistemindedir (Şekil 6.13).



Şekil 6.13: Bileşik 5'in ^{31}P NMR spektrumu.

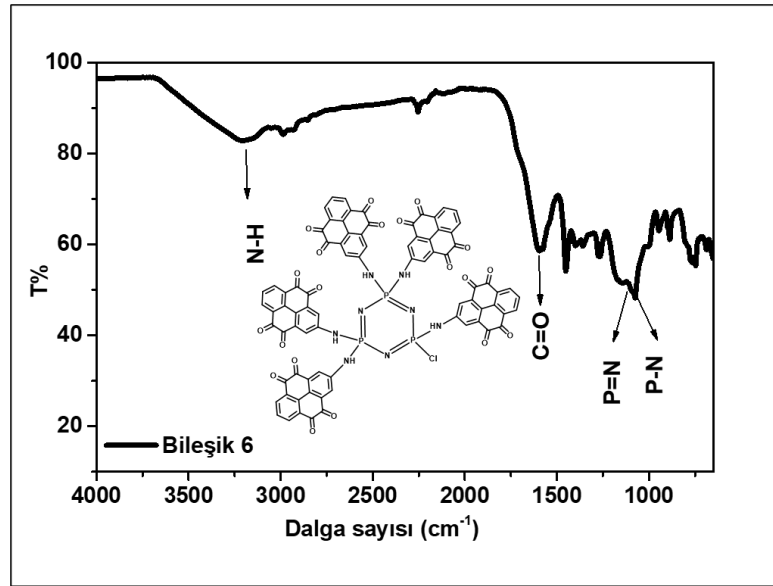
6.6. Bileşik 6'nın Yapı Analizi

Bileşik 6'nın MALDI-TOF, FT-IR ^{31}P spektrumlarından elde edilen bilgiler aşağıda verilmiştir. Bileşik 6'nın kütle analizi, MALDI-TOF tekniğiyle Trifloroasetik asit (TFA) matriksi kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen kütle spektrumunda $[\text{M}+2\text{Na}^+]$ piki 1599.043 m/z'de görülmekte ve teorik olarak hesaplanan değer ile uyum içindedir ($\text{C}_{80}\text{H}_{30}\text{ClN}_8\text{O}_{20}\text{P}_3$, 1552.53 g/mol) (Şekil 6.14).



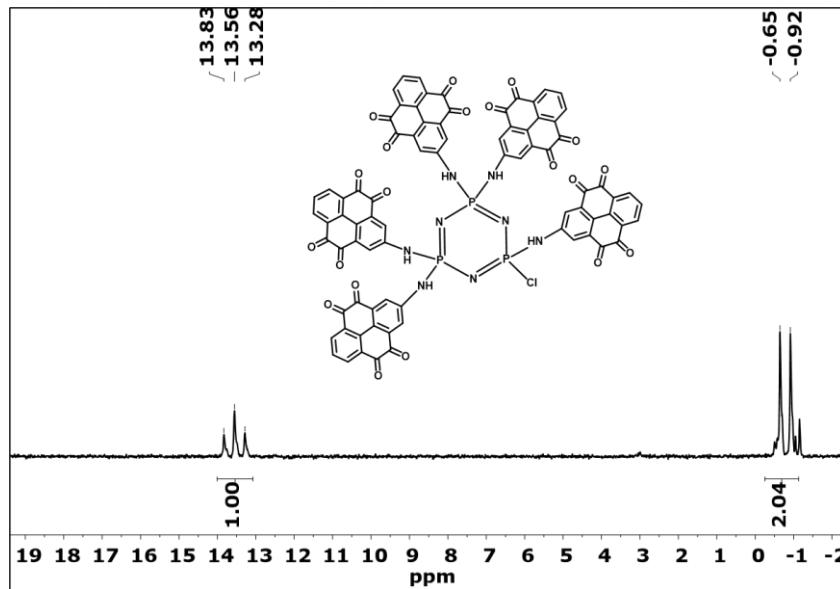
Şekil 6.14: Bileşik 6'nın Kütle spektrumu.

Bileşik 6 yapısının FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde; $\nu = 1673 \text{ cm}^{-1}$ C=O, $\nu = 3005\text{-}2915 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H, $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C, $\nu = 3366 \text{ cm}^{-1}$ sekonder amin grubunun tek bant şeklindeki N-H, $\nu = 1163\text{-}1078 \text{ cm}^{-1}$ gözlenen piklerin sırasıyla P=N ve P-N gerilme titreşimlerine ait olup, önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.15).



Şekil 6.15: Bileşik 6'nın FT-IR spektrumu.

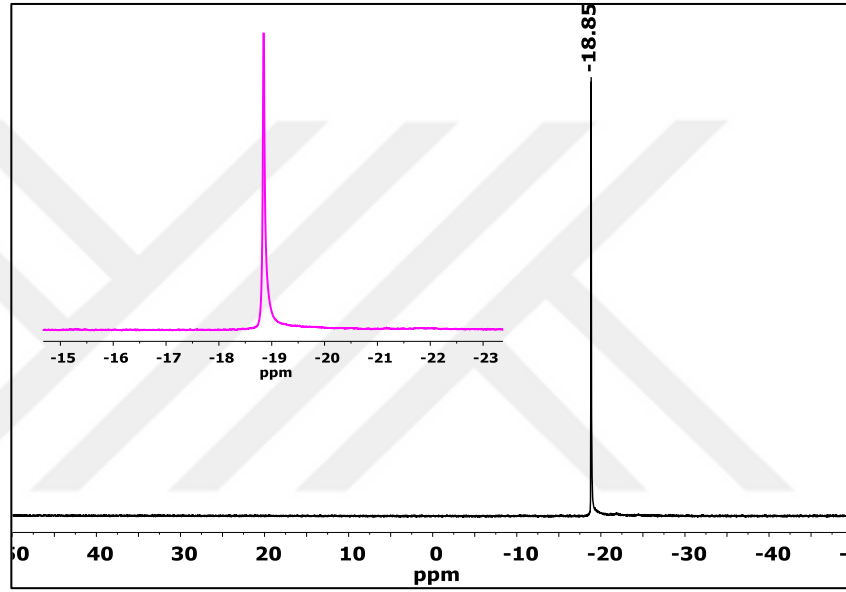
Bileşik 6'nin oda sıcaklığında DMSO-d₆ çözücüsüne alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, yapıda (PN(R)Cl) ait fosforun $\delta=13.56$ ppm'de üçlü pik, (PN(R)₂)₄ yapısına ait fosfor atomunun $\delta= -0.65$ ve -0.92 ppm'de ikili pik olarak gözlenmekte ve AX₂ spin sistemindedir (Şekil 6.16).



Şekil 6.16: Bileşik 6'nın ³¹P NMR spektrumu.

6.7. Polidiklorofosfazen (7)'in Yapı Analizi

Poli(dikloro)fosfazen polimerinin yapısı (7) ^{31}P NMR spektrumundan elde edilen verilerle aydınlatıldı. 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, başlangıç maddesi olarak kullanılan halkalı fosfazen yapısı, çok üyeli siklik fosfazen türevleri ve oligomerik fosfazen türevlerine ait herhangi bir pik gözlenmemektedir (Şekil 6.17).

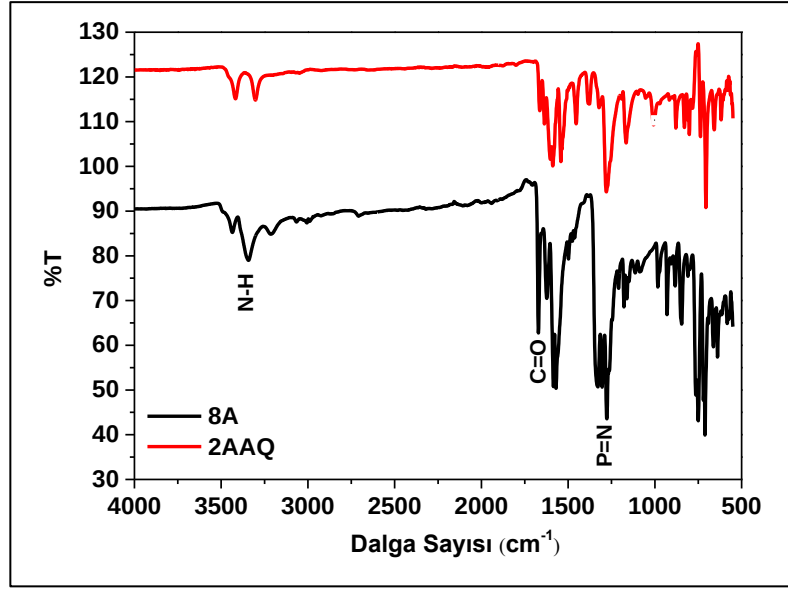


Şekil 6.17: Polidiklorofosfazen yapısının ^{31}P NMR spektrumu.

6.8. Polimer 8A Yapı Analizi

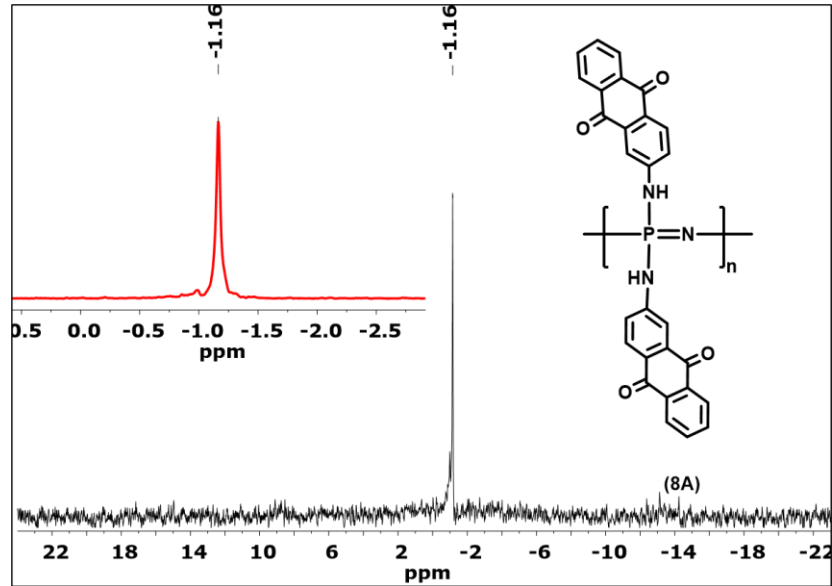
Polimer 8A yapısı FT-IR ^{31}P ve ^1H NMR yöntemleri ile aydınlatıldı. Termal özelliği DSC tekniği ve yüzey özellikleri SEM tekniği kullanılarak incelendi.

Polimer 8A'nın FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde ve başlangıç bileşiği olan 2AAQ spektrumu ile karşılaştırıldığında; $\nu=1678$ cm^{-1} C=O, $\nu=3096$ - 2926 cm^{-1} aromatik C-H, $\nu=1573$ cm^{-1} aromatik C=C, $\nu=3354$ cm^{-1} sekonder amin grubunun tek bant şeklindeki N-H, $\nu=1254$ cm^{-1} gözlenen çoklu piklerin P=N gerilme titreşimlerine ait olup, önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.18).



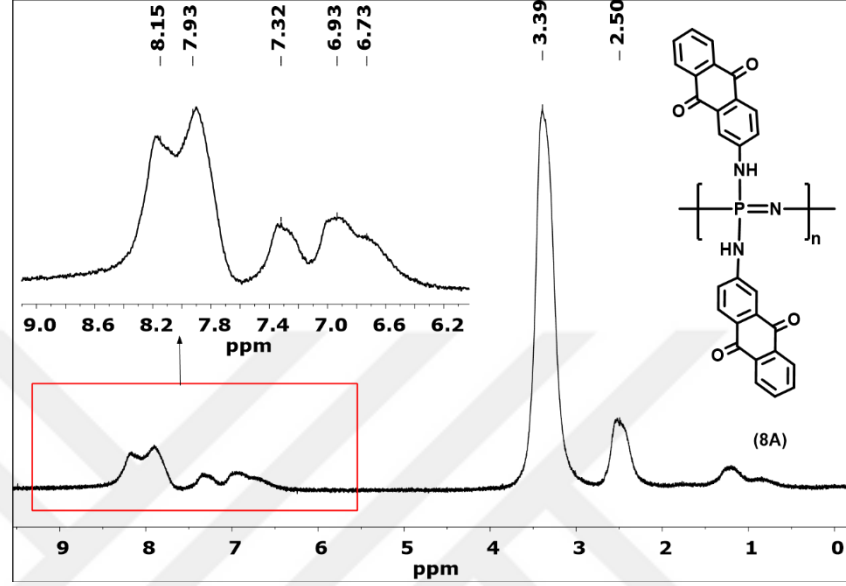
Şekil 6.18: 2AAQ ve Polimer 8A'nın FT-IR spektrumları.

Polimer 8A'nın oda sıcaklığında DMSO- d_6 içerisinde alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, 2AAQ gruplarının süstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları $[\text{N}\text{P}(\text{NHAr})_2]_n$ $\delta = -1.16$ ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir. Spektrum üzerinde polidiklorofosfazen yapısına ait herhangi bir pik gözlenmemesi 2AAQ gruplarının polimer zincirine tamamen bağlandığını desteklemektedir (Şekil 6.19).



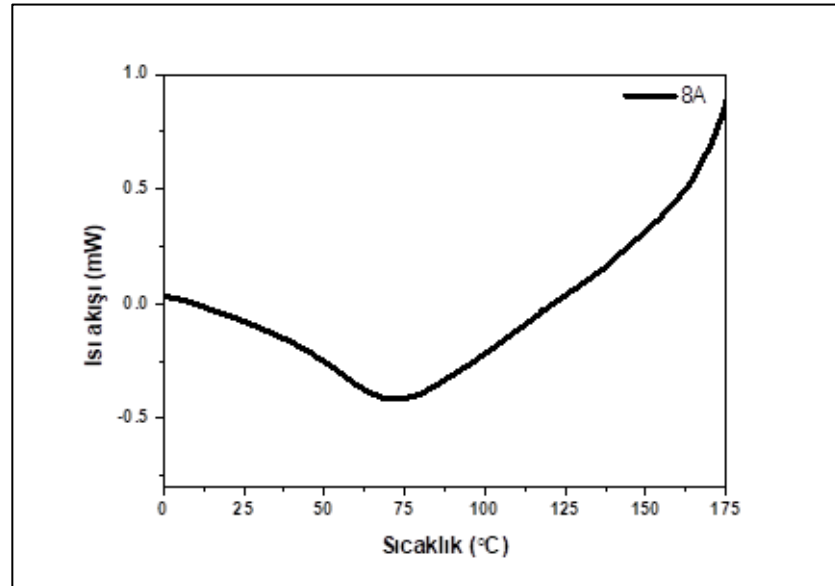
Şekil 6.19: Polimer 8A'nın ^{31}P NMR spektrumu.

Polimer 8A'nın oda sıcaklığında DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrum incelendiğinde; 2AAQ birimleri üzerindeki aromatik protonların $\delta=6.73$ -8.15 ppm aralığında çoklu yayvan pikler olarak rezonansa geldiği gözlenmektedir. Elde edilen spektrum, önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.20).



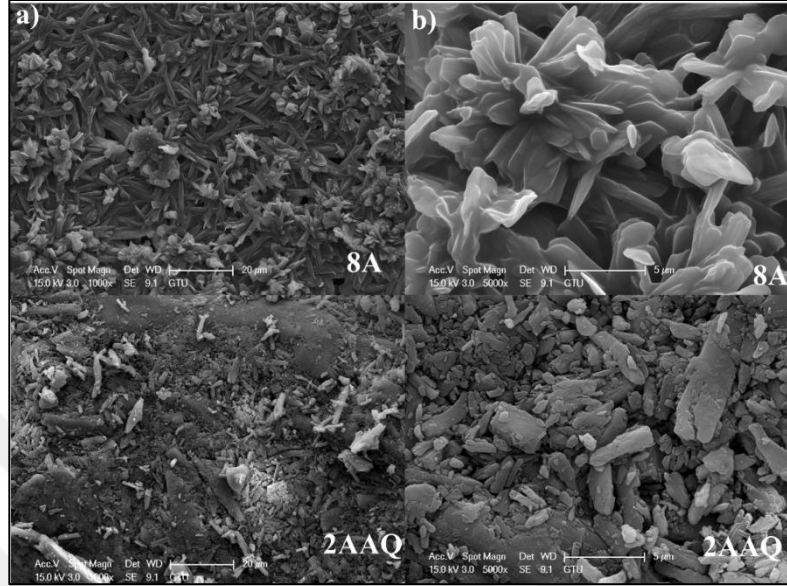
Şekil 6.20: Polimer 8A'nın ¹H NMR spektrumu.

Polimer 8A'nın DSC analizinde camı geçiş sıcaklığı (T_g) 75,38°C olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.21).



Şekil 6.21: Polimer 8A'nın DSC termogramı.

Polimer 8A ve 2AAQ yapısının 20µm ve 5 µm SEM fotoğrafları Şekil 6.22’de verilmiştir. Makromoleküler süstitüsyon reaksiyon sonucunda, polimerin yüzey morfolojisinde değışme olduğu gözlenmiştir.

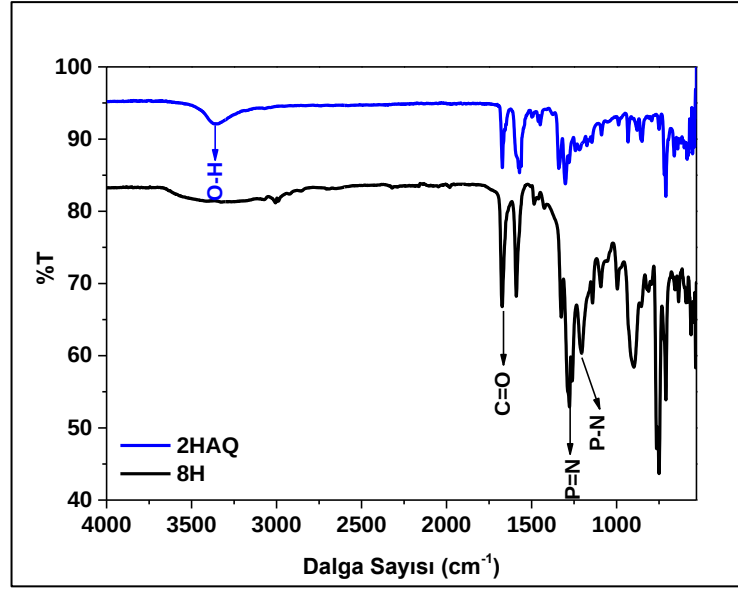


Şekil 6.22: Polimer 8A ve 2AAQ yapısının a) 20µm b) 5 µm SEM fotoğrafları

6.9. Polimer 8H Yapı Analizi

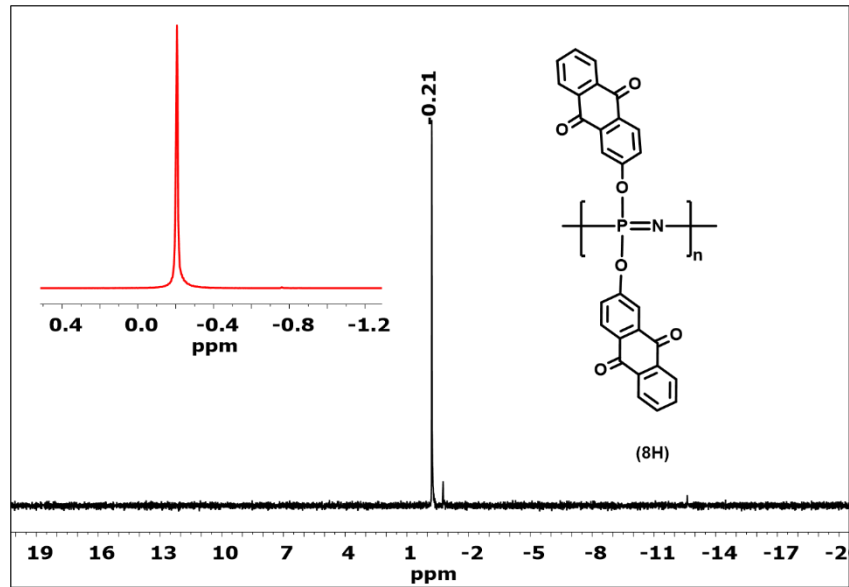
Polimer 8H’ın FT-IR, ³¹P ve ¹H NMR yöntemleri ile aydınlatıldı. Termal özelliği DSC tekniği ve yüzey özellikleri SEM tekniği kullanılarak incelendi.

Polimer 8H’ın FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde ve başlangıç bileşii olan 2HAQ spektrumu ile karşılaştırıldığında; $\nu=1675\text{ cm}^{-1}$ C=O, $\nu=3018\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H, $\nu=1593\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C, $\nu=1261-1186\text{ cm}^{-1}$ gözlenen çoklu piklerin sırasıyla P=N ve P-N gerilme titreşimlerine ait olup, $\nu=3353\text{ cm}^{-1}$ hidroksi grubunun tek bant şeklindeki O-H pikinin gözlenmemesi önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.23).



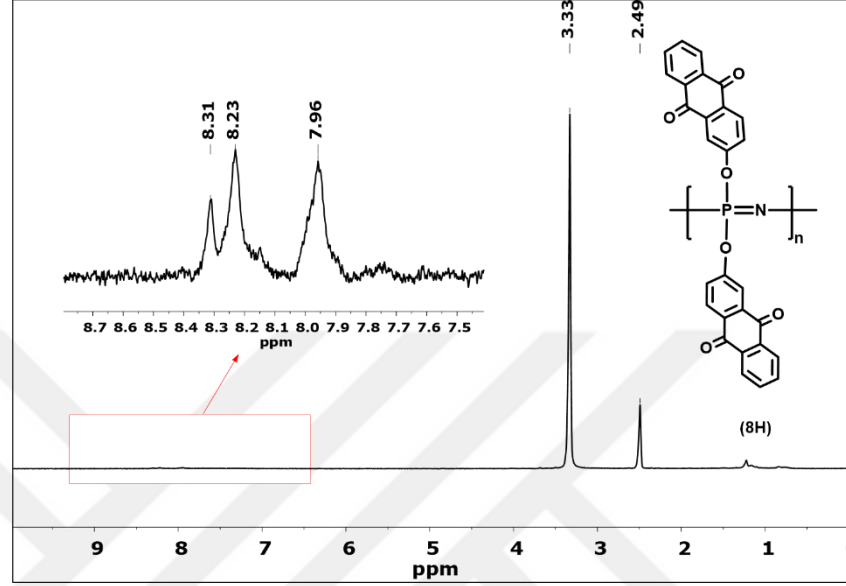
Şekil 6.23: 2HAQ ve Polimer 8H'in FT-IR spektrumları.

Polimer 8H'in oda sıcaklığında DMSO-d₆ içerisinde alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumunda, 2HAQ gruplarının süstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları [NP(OAr)₂]_n δ=-0.21 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir. Spektrum üzerinde polidiklorofosfazen yapısına ait herhangi bir pik gözlenmemesi 2HAQ gruplarının polimer zincirine tamamen bağlandığını desteklemektedir (Şekil 6.24).



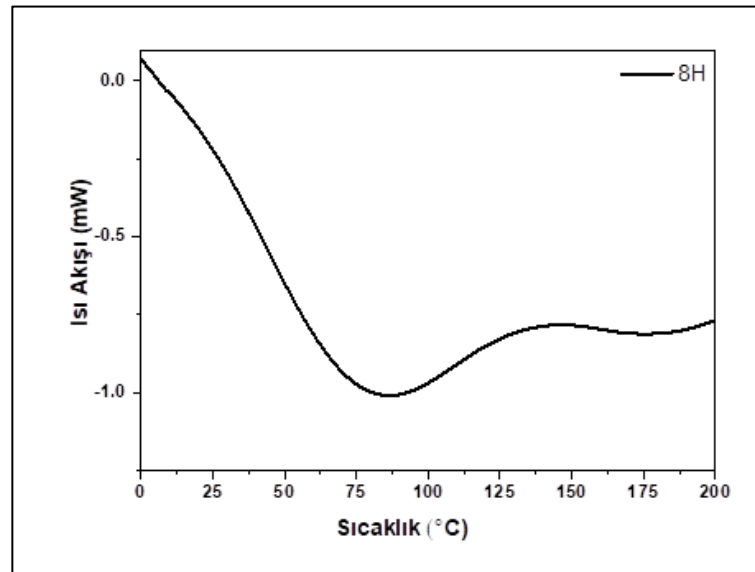
Şekil 6.24: Polimer 8H'in ³¹P NMR spektrumu.

Polimer 8H'nin oda sıcaklığında DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR spektrum incelendiğinde; 2HAQ birimleri üzerindeki aromatik protonların $\delta=7.96$ - 8.31 ppm aralığında çoklu pikler olarak rezonansa geldiği gözlenmektedir. Elde edilen spektrum önerilen yapıyı desteklemektedir. (Şekil 6.25).



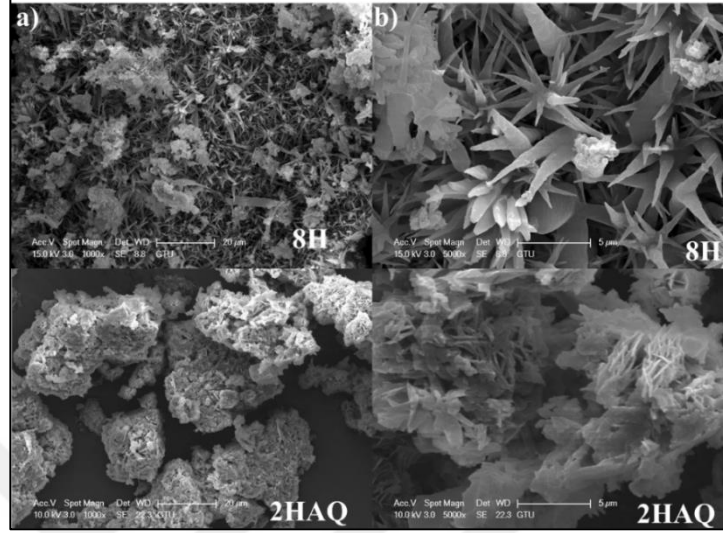
Şekil 6.25: Polimer 8H'nin ¹H NMR spektrumu.

Polimer 8H'nin DSC analizinde camı geçiş sıcaklığı (T_g) 80,12°C olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.26).



Şekil 6.26: Polimer 8H'nin DSC termogramı.

Polimer 8H ve 2HAQ yapısının 20µm ve 5 µm SEM fotoğrafları şekil 6.27’de verilmiştir. Makromoleküler süstitüsyon reaksiyon sonucunda polimerin yüzey morfolojisinde değışme olduğu gözlenmiştir.

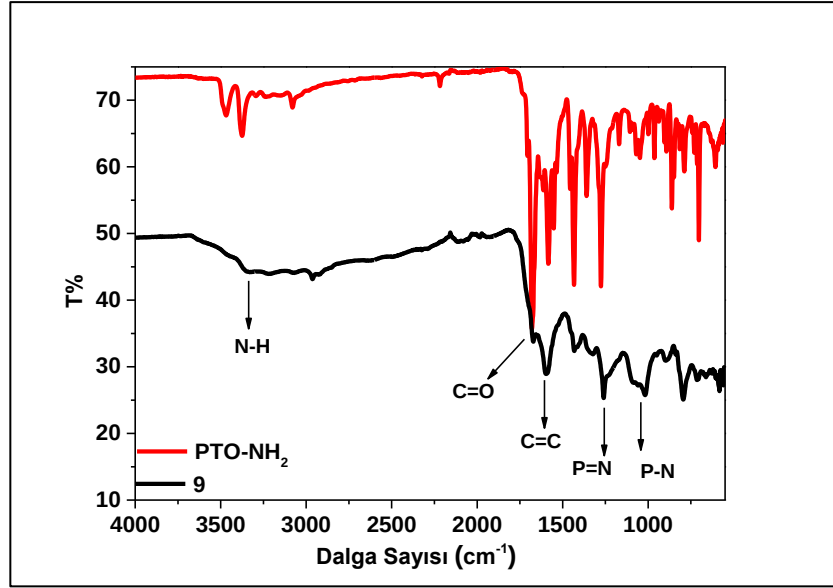


Şekil 6.27: Polimer 8H ve 2HAQ yapısının a) 20µm b) 5 µm SEM fotoğrafları

6.10. Polimer 9’un Yapı Analizi

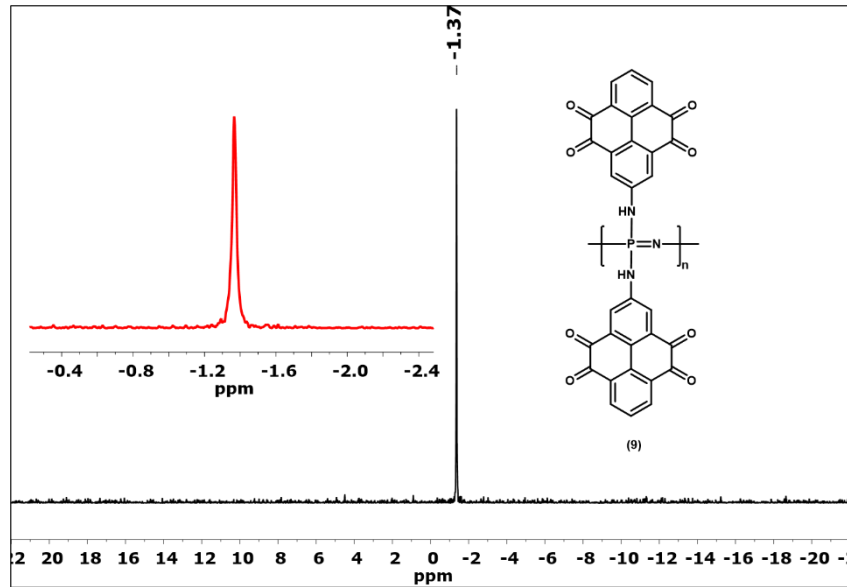
Polimer 9’un FT-IR, ³¹P NMR yöntemleri ile aydınlatıldı. Termal özelliği DSC tekniği ve yüzey özellikleri SEM tekniği kullanılarak incelendi.

Polimer 9’un FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde ve başlangıç bileşiiği olan PTO-NH₂ spektrumu ile karşılaştırıldığında; $\nu=1671\text{ cm}^{-1}$ C=O, $\nu=3068\text{-}2996\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H , $\nu=1595\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C, $\nu=3329\text{ cm}^{-1}$ sekonder amin grubunun tek bant şeklindeki N-H, $\nu=1261\text{-}1078\text{ cm}^{-1}$ gözlenen çoklu piklerin sırasıyla P=N ve P-N gerilme titreşimlerine ait olup, önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.28).



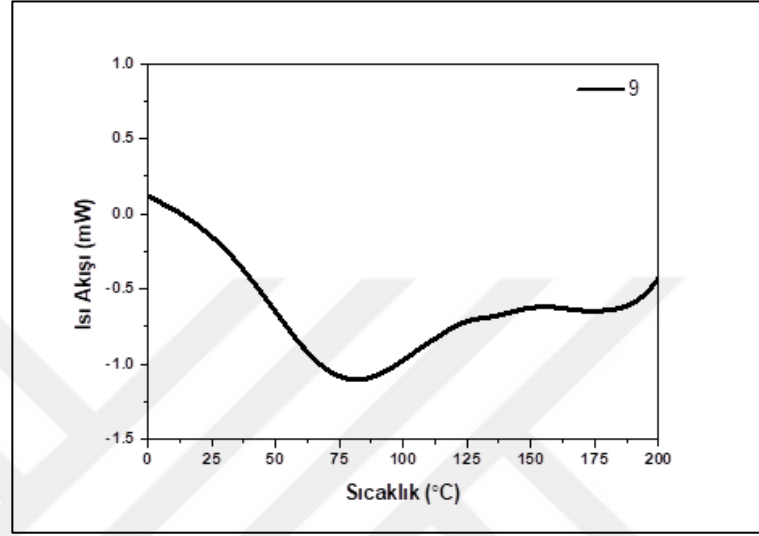
Şekil 6.28: PTO-NH₂ ve Polimer 9'un FT-IR spektrumları.

Polimer 9'un oda sıcaklığında DMSO-d₆ içerisinde alınan proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumunda, PTO-NH₂ gruplarının süstitüe olduğu lineer polimer zincirindeki fosfor atomları [NP(NHAr)₂]_n δ=-1.37 ppm'de tek pik olarak gözlenmektedir. Spektrum üzerinde polidiklorofosfazen yapısına ait herhangi bir pik gözlenmemesi PTO-NH₂ gruplarının polimer zincirine tamamen bağlandığını desteklemektedir (6.29).



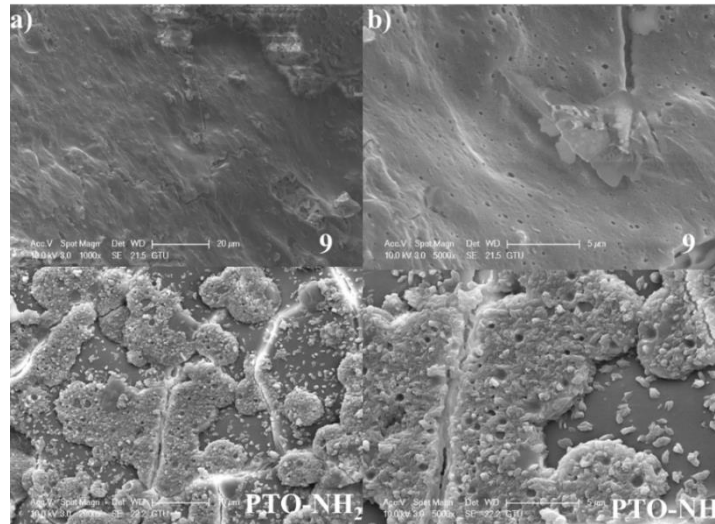
Şekil 6.29: Polimer 9'un ³¹P NMR spektrumu.

Reaksiyon ortamından alınan örnek ile ^{31}P NMR elde edilmesine rağmen, reaksiyon sonucunda elde edilen karışımın diyaliz membran yöntemi ile saflaştırılması sonrasında, kısmi çözünürlükten dolayı ^1H NMR spektrumu elde edilememiştir. Yapı analizi uygun diğer teknikler ile desteklenmiştir. Polimer 9'un DSC analizinde camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 77,35 °C olarak tespit edilmiştir(Şekil 6.30).



Şekil 6.30: Polimer 9'un DSC termogramı.

Polimer 9 ve PTO-NH₂ yapısının 20 µm ve 5 µm SEM fotoğrafları Şekil 6.31'de verilmiştir. Makromoleküler süstitüsyon reaksiyon sonucunda polimerin yüzey morfolojisinde değişme olduğu gözlenmiştir.

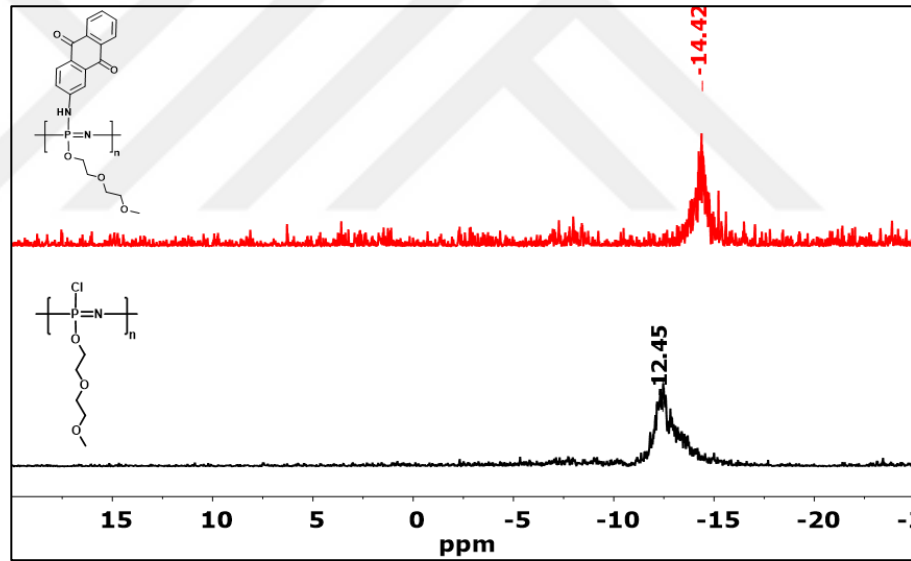


Şekil 6.31: Polimer 9 ve PTO-NH₂ yapısının a) 20 µm b) 5 µm SEM fotoğrafları.

6.11. Polimer 10'un Yapı Analizi

Polimer 10'un yapısı ^{31}P , ^1H -NMR ve FT-IR yöntemleri ile aydınlatıldı. Termal özelliği DSC tekniği ve yüzey özellikleri SEM tekniği kullanılarak incelendi.

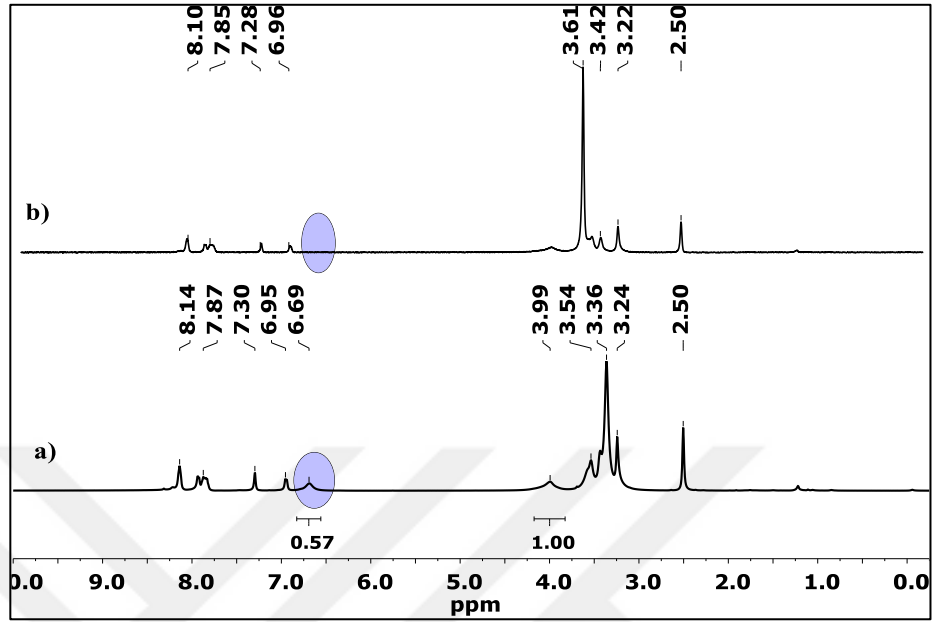
Polimer 10'un oda sıcaklığında DMSO- d_6 içerisinde alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, sentez aşamasında 1.basamakta oluşan dietilen glikol mono metil eter (DEGME) grubu bulunan polimer zincirindeki fosfor atomları ($[\text{PN}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{Cl}]_n$ $\delta=-12.45$ ppm'de yayvan tek pik olarak gözlenmekte ve elde edilen spektrum literatür verileri ile desteklenmektedir (Şekil 6.32a) [122]. Devam edilen reaksiyonda 2AAQ gruplarının süstitüe olması sonucunda lineer polimer zincirindeki fosfor atomları ($[\text{PN}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{R}]_n$ $\delta=-14.42$ ppm'de yayvan tek pik olarak gözlenmektedir (Şekil 6.32b). Elde edilen veriler önerilen polimer yapısını desteklemektedir.



Şekil 6.32: a) ($[\text{PN}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{Cl}]_n$) b) Polimer 10'un ^{31}P NMR spektrumları.

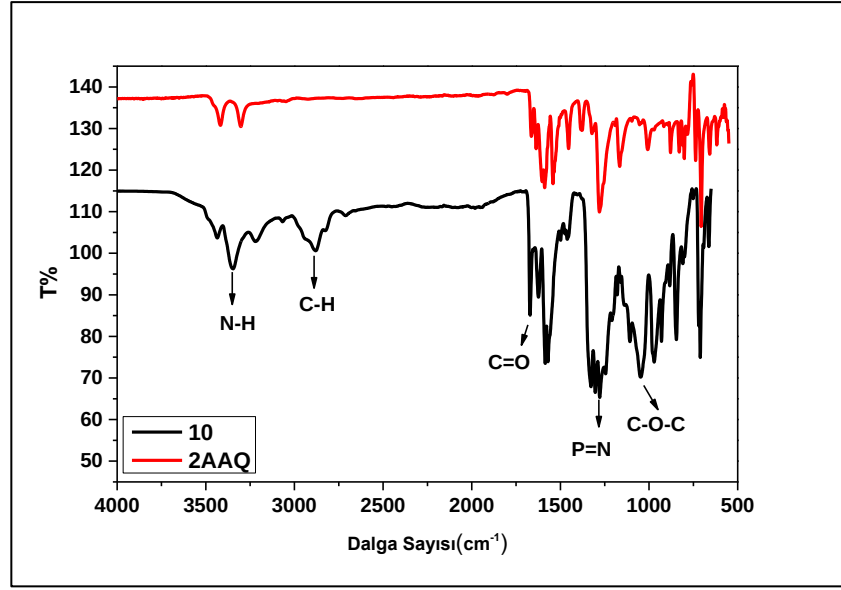
Polimer 10'un oda sıcaklığında DMSO- d_6 çözücüsüne alınan ^1H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, 2AAQ yapısında bulunan $-\text{NH}-$ ve DEGME yapısında bulunan alifatik $-\text{CH}_2-$ protonları sırasıyla $\delta= 6.69$ ppm'de ve $\delta= 3.22-3.64$ ppm'de çoklu pik şeklinde rezonansa gelirken, 2AAQ grubunda bulunan aromatik protonlar $\delta= 8.14-6.96$ ppm arasında çoklu pik şeklinde rezonansa gelmiştir (Şekil 6.33a). Yapının D_2O ile muamele edilmesinden sonra elde edilen ^1H NMR spektrumu incelendiğinde ise $\delta= 6.69$ ppm'deki $-\text{NH}$ protonlarına ait olan pikin kaybolduğu,

alifatik ve aromatik protonlar arasındaki oranın belirtilen integrasyon oranı (1:2) ile uyumlu olduğu ve önerilen yapıyı desteklediği görülmektedir (Şekil 6.33b).



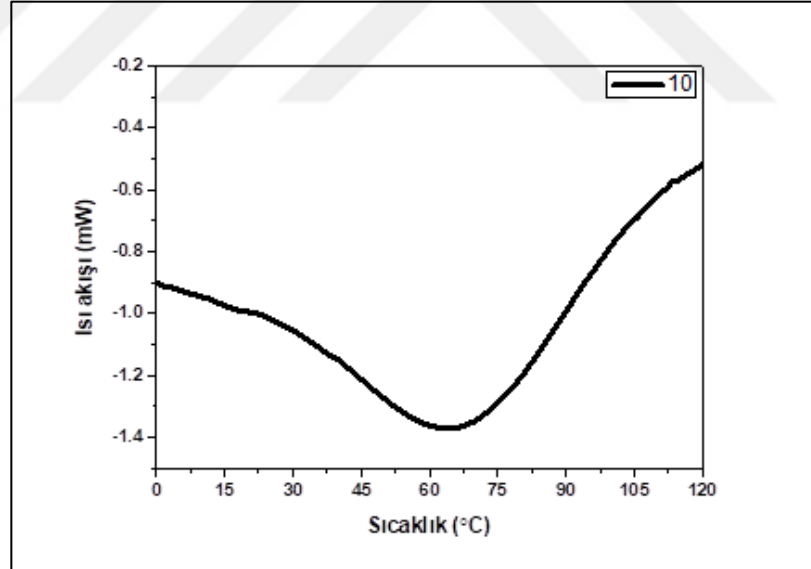
Şekil 6.33: Polimer 10'un a) DMSO-d₆ ve b) DMSO-d₆ + D₂O içinde alınan ¹H NMR spektrumları.

Polimer 10'nun FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumu ve başlangıç bileşiği olan 2AAQ spektrumu ile karşılaştırıldığında; $\nu=1677\text{ cm}^{-1}$ C=O, $\nu=3014\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H, $\nu=2878\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H, $\nu=1566\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C, $\nu=3348\text{ cm}^{-1}$ sekonder amin grubunun N-H titreşimleri, $\nu=1286\text{ cm}^{-1}$ gözlenen çoklu piklerin P=N, $\nu=1060\text{ cm}^{-1}$ eter gruba ait C-O-C gerilme titreşimlerine ait olup, önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.34).



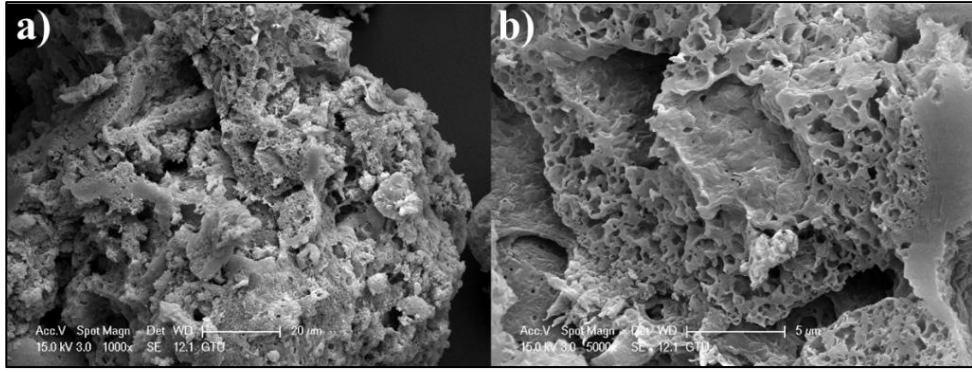
Şekil 6.34: 2AAQ ve Polimer 10'un FT-IR spektrumları.

Polimer 10'un DSC analizinde camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 60,32 °C olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.35).



Şekil 6.35: Polimer 10'un DSC termogramı.

Polimer 10'un 20 μm ve 5 μm SEM fotoğrafları Şekil 6.36'da verilmiştir. Bağlanan gruplar nedeniyle polimerin yüzey morfolojisinde değişme sebep olduğu gözlenmiştir

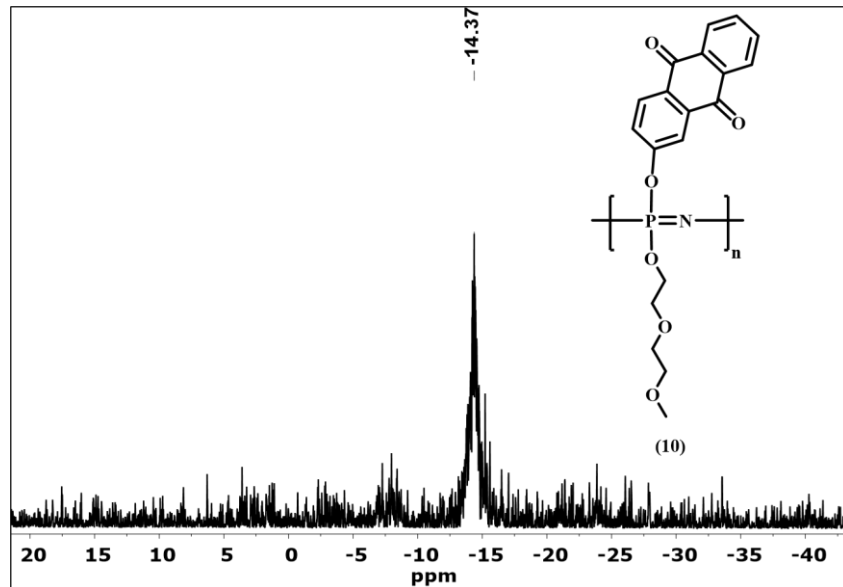


Şekil 6.36: Polimer 10'un a) 20µm b) 5 µm SEM fotoğrafları.

6.12. Polimer 11'in Yapı Analizi

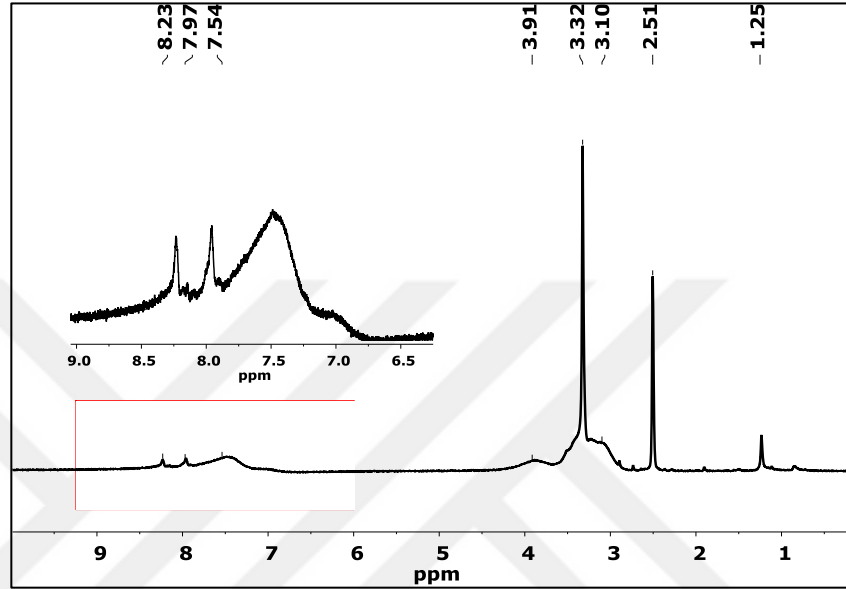
Polimer 11'in yapısı ^{31}P , ^1H NMR ve FT-IR yöntemler ile aydınlatıldı. Termal özelliği DSC tekniği, yüzey özellikleri SEM tekniği kullanılarak incelendi.

Polimer 11'in oda sıcaklığında DMSO- d_6 içerisinde alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, $([\text{PN}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{Cl}]_n \delta=-12.31 \text{ ppm'de}$ (Şekil 6.32a) ait piklerin kaybolduğu ve aynı ortamında gerçekleştirilen reaksiyonda 2HAQ grubunun polimer zincirinde bağlanması sonucunda fosfor atomlarının $([\text{PN}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{R}]_n \delta=-14.37 \text{ ppm'de}$ yayvan tek pik olarak rezonansa geldiği gözlenmiştir. Elde edilen veriler önerilen polimer yapısını desteklemektedir (Şekil 6.37).



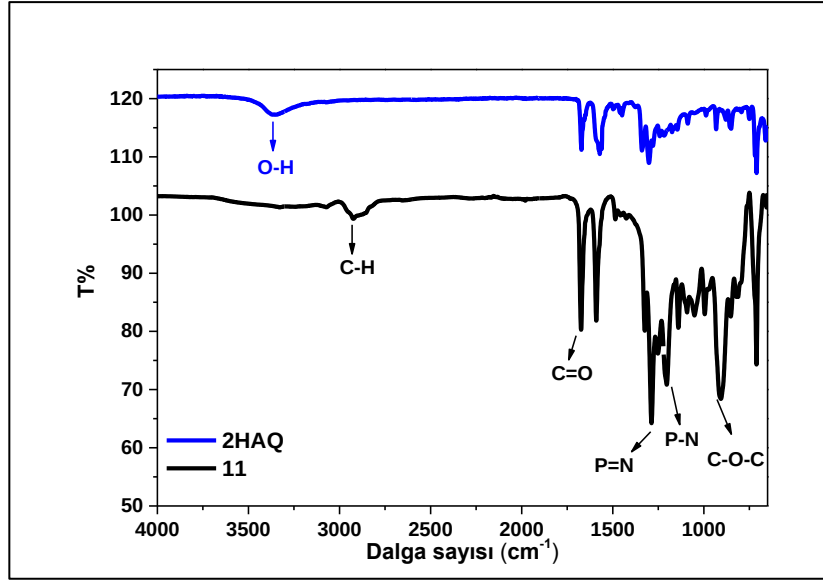
Şekil 6.37: Polimer 11'in ^{31}P NMR spektrumu.

Polimer 11'in DMSO-d₆ içerisinde alınan ¹H NMR (500 MHz) spektrumu incelendiğinde, yapıdaki 2HAQ grubunda bulunan aromatik protonlar δ=8.23-7.54 ppm arasında çoklu yayvan pik şeklinde rezonansa gelmiştir. DEGME grubuna ait alifatik protonlar sırasıyla 3.91-3.10 ppm aralığındır. Elde edilen veriler önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.38).



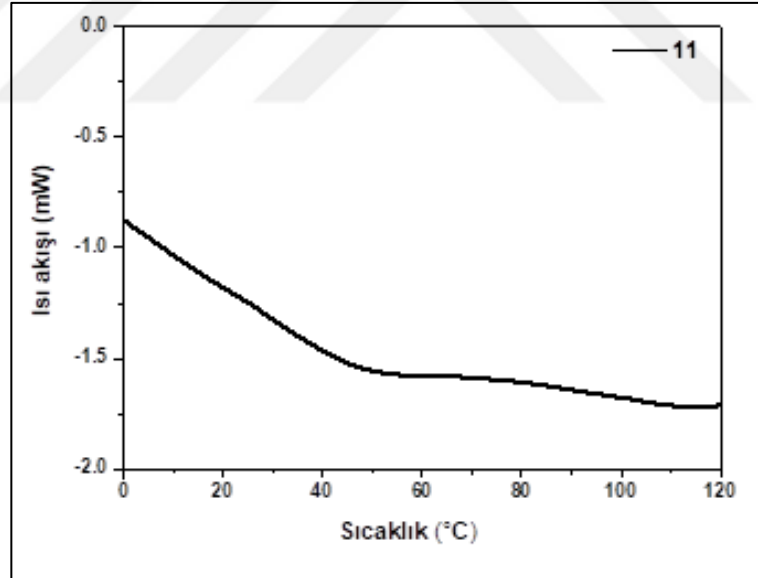
Şekil 6.38: Polimer 11'in ¹H NMR spektrumu.

Polimer 11'in FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde ve başlangıç bileşiği olan 2HAQ spektrumu ile karşılaştırıldığında; ν=1666 cm⁻¹ C=O, ν= 3050 cm⁻¹ aromatik C-H , ν= 2859 cm⁻¹ alifatik C-H, ν=1582 cm⁻¹ aromatik C=C, ν=1270 cm⁻¹ P=N gözlenen çoklu piklerin P=N gerilme titreşimlerine, ν=929 cm⁻¹ C-O-C titreşimlerine a ait olup, ν= 3380 cm⁻¹ gözlenen O-H ait titreşimlerinin kaybolduğu ve spektrumunun önerilen yapıyı desteklediği görülmektedir (Şekil 6.39).



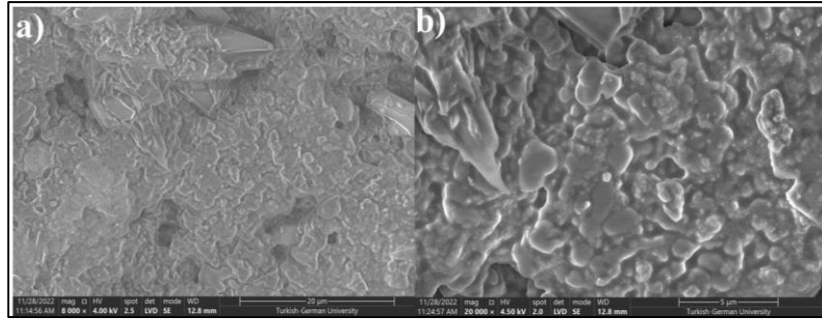
Şekil 6.39: 2HAQ ve Polimer 11'in FT-IR spektrumları.

Polimer 11'in DSC analizinde camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 50,77°C olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.40).



Şekil 6.40: Polimer 11'in DSC termogramı.

Polimer 11'in 20 μm ve 5 μm SEM fotoğrafları Şekil 6.41'de verilmiştir. İki farklı grup bulunduran polimerin yüzey morfolojisinde değişme olduğu gözlenmiştir.

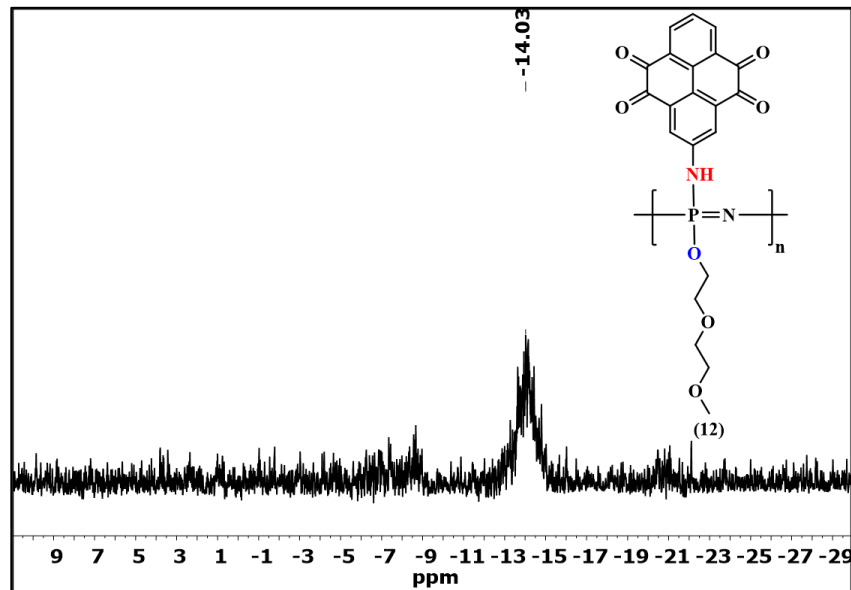


Şekil 6.41: Polimer 11'in a) 20μm b) 5 μm SEM fotoğrafları.

6.13. Polimer 12'nin Yapı Analizi

Polimer 12'nin yapısı ^{31}P NMR ve FT-IR yöntemleri ile aydınlatıldı. Termal özelliği DSC tekniği, yüzey özellikleri SEM tekniği kullanılarak incelendi.

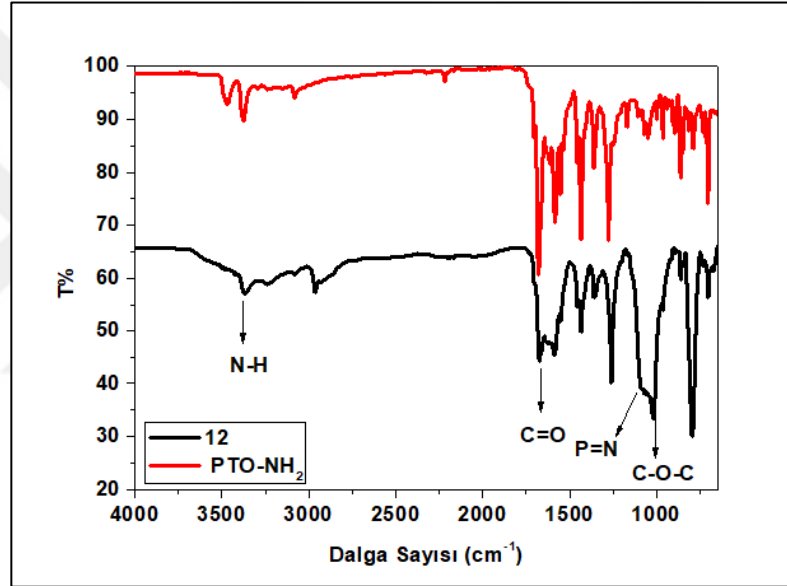
Polimer 12'nin oda sıcaklığında DMSO- d_6 içerisinde alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, ilk basamakta DEGME grubunun bağlanması sonucu oluşan $[\text{PN}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{Cl}]_n$ polimer zincirine ait $\delta = -12,31$ ppm'de gözlenen pikin kaybolduğu ve PTO-NH₂ polimer zincirine bağlanması sonucunda $[\text{PN}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3)\text{R}]_n$ yapısına ait fosfor atomlarının $\delta = -14,03$ ppm'de yayvan tek pik olarak rezonansa geldiği gözlenmektedir. Elde edilen veriler önerilen polimer yapısını desteklemektedir (Şekil 6.42).



Şekil 6.42: Polimer 12'nin ^{31}P NMR spektrumu.

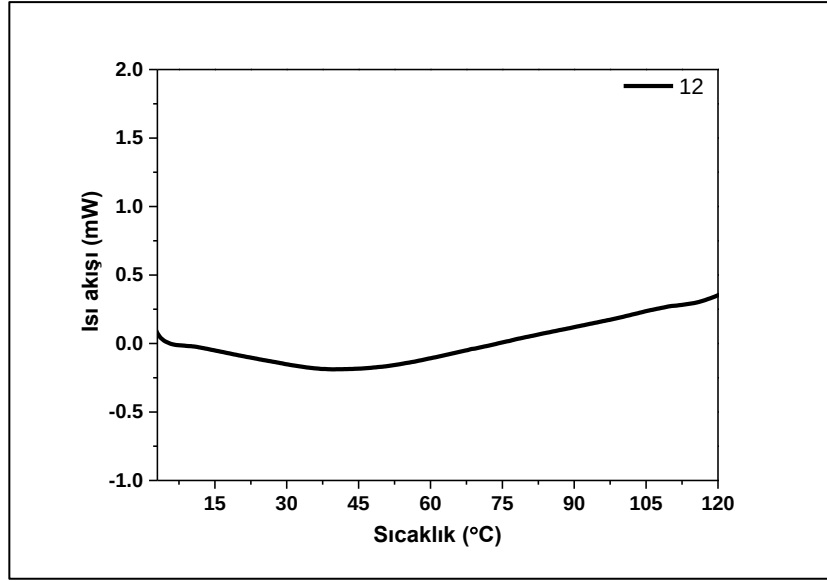
Polimer yapısının reaksiyon ortamından alınan örnek ile ^{31}P NMR elde edilmesine rağmen, reaksiyon sonucunda elde edilen karışımın diyaliz membran yöntemi ile saflaştırılması sonrasında, kısmi çözünürlükten dolayı ^1H NMR spektrumu elde edilememiştir. Yapı analizi uygun diğer teknikler ile desteklenmiştir.

Polimer 12'nin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu ve başlangıç bileşiği olan PTO- NH_2 spektrumu ile karşılaştırıldığında; $\nu=1680 \text{ cm}^{-1}$ C=O, $\nu=3099 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H, $\nu=2898 \text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H, $\nu=1559 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C, $\nu=3361 \text{ cm}^{-1}$ sekonder amin grubunun N-H gerilme titreşimleri, $\nu=1126 \text{ cm}^{-1}$ gözlenen piklerin P=N, $\nu=1020 \text{ cm}^{-1}$ eter gruba ait C-O-C gerilme titreşimlerine ait olup, önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 6.43).



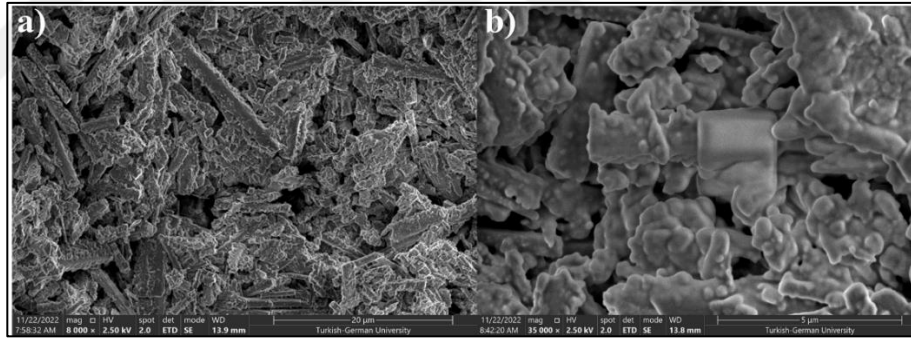
Şekil 6.43: PTO- NH_2 ve Polimer 12'nin FT-IR spektrumları.

Polimer 12'nin DSC analizinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) $45,49^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.44).



Şekil 6.44: Polimer 12'nin DSC termogramı.

Polimer 12'nin 20 μm ve 5 μm SEM fotoğrafları Şekil 6.45'te verilmiştir. İki farklı grup bulunduran polimerin yüzey morfolojisinde değişme olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.45: Polimer 12'nin a) 20 μm b) 5 μm SEM fotoğrafları.

7. BULGULAR VE SONUÇLAR

7.1. Termal Analiz Sonuçları

Pil sistemleri için termal olarak güvenilir malzeme kullanımı oldukça önemlidir. Pil bileşenlerinin termal kararlılığı kullanım ömrünün azalması ($T > 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve termal kaçak ($T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) gibi durumların oluşumuna sebep olabilirken düşük sıcaklıkta çalışılan pil sistemlerinde kapasite azalması, elektrot yüzeylerinde metal kaplama ve dendrit oluşumu gibi sorunlar kısa devreye neden olabilmektedir [123]. Bu sebeple katot malzemesi olarak kullanılan fosfazen temelli kinon yapılarının termal özellikleri incelenmiştir.

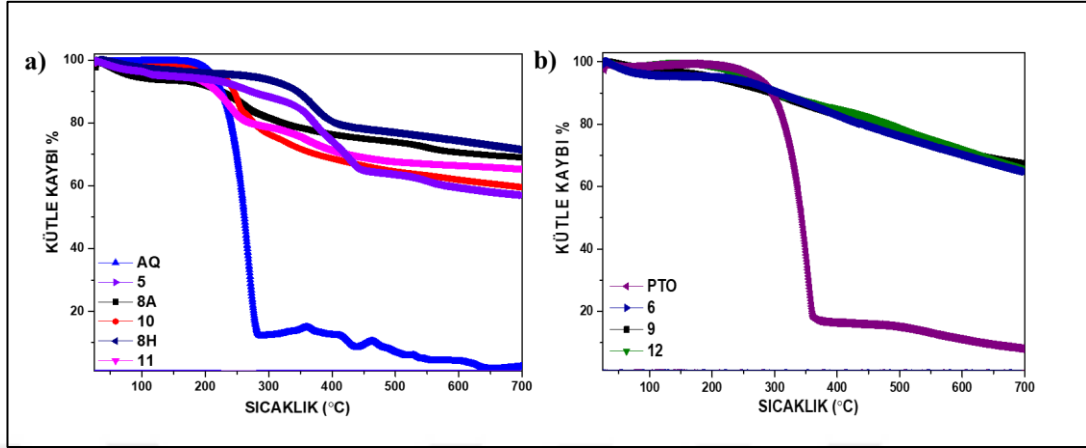
Başlangıç maddeleri olarak kullanılan antrakınon ve piren-4,5,9,10-tetron yapıları ve bu bileşiklerden elde edilen halkalı/polimerik yapıların (5-6, 8-12) termal analiz sonuçları Şekil 7.1 a-b ve Tablo 7.1’de verilmiştir.

Antrakınon birimleri içeren fosfazen temeli yapılarda halkalı (5) ve polimerik (8A, 8H, 10, 11) yapıların termal özellikleri incelendiğinde (TGA-DSC) polimerik yapıların halkalı fosfazen yapısına göre ilk bozunma sıcaklıklarının ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den sonra bozunmadan kalan madde miktarlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ana zincirinde iki farklı grup bulunduran polimer yapılar arasında ise, (10, 11) zincir üzerindeki alifatik gruplar (DEGME) nedeniyle ilk bozunma sıcaklıklarında düşüş gözlenirken, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den sonra bozunmadan kalan madde miktarlarında da aynı azalma gözlenmektedir. Bu durum polimer ana zincirinde yer alan alifatik organik zincirlerin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir [122]. Benzer azalma eğilimi camsı geçiş sıcaklığı değerlerinde de gözlenmektedir.

Termal analizlerinde antrakınon grupları içeren yapılara benzer şekilde değişimler piren-4,5,9,10-tetron bulunduran yapılarda da gözlenmiştir. Polimer (9, 12) ve halkalı yapının (6) termal kararlılıkları karşılaştırıldığında, benzer yönde değişimler gözlenmiş, polimer yapılarından sadece piren-4,5,9,10-tetron birimleri taşıyan 9 polimerinin ilk bozunma sıcaklığı ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den sonra bozunmadan kalan madde miktarının yüksek olduğu görülmüştür. İki farklı grup bulunduran polimer (12) yapısında da ilk bozunma, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den sonra bozunmadan kalan madde miktarları ve camsı geçiş sıcaklığı değerlerinde benzer bir azalma ile karşılaşılmıştır.

Sonuç olarak elde edilen tüm fosfazen temelli yapılarda, bağlanan organik kinon gruplarına göre (AQ ve PTO) termal kararlılıklarının yüksek olduğu ve $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den

sonra %50'den fazla oranda bozunmadan kaldığı görülmüştür. Elde edilen yapılar termal olarak kararlı ve yüksek bozunma sıcaklığına sahip malzemelerdir.



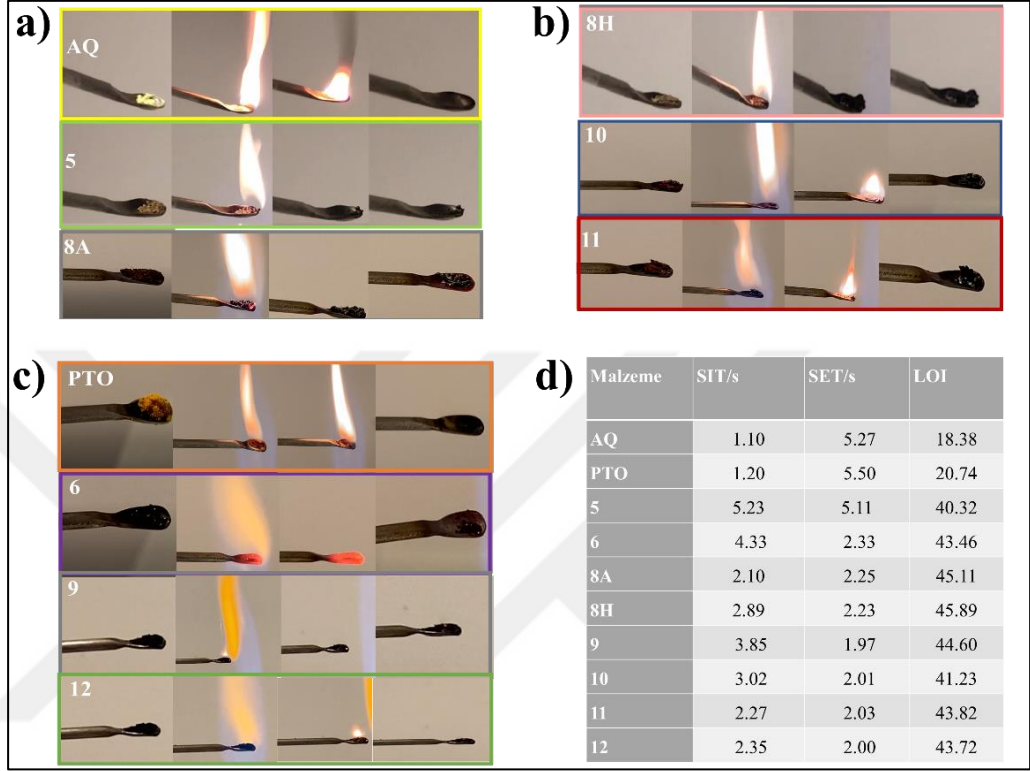
Şekil 7.1: a) Antrakinon ve DEGME b) Piren tetron ve DEGME grupları bulunan halkalı/polimerik fosfazen yapıların TGA termogramları.

Tablo 7.1: Halkalı/polimerik yapıların ilk bozunma sıcaklıkları (Td) ve 700 °C sonrasında % kalan miktarları.

	Td/°C	% Kalan	Tg(°C)
AQ	195	2,2	-
PTO	275	8,1	-
5	242	57,2	-
6	337	64,3	-
8A	252	69,2	75,38
8H	348	70,9	79,12
9	353	65,6	77,35
10	225	59,4	60,32
11	202	65,8	50,77
12	306	64,1	45,49

Ayrıca sentezlenen fosfazen temelli tüm maddelerin TGA verilerinden hesaplanan LOI değerleri 40 değerinin üstünde olduğundan kendi kendine sönebilen malzemeler sınıfında yer almaktadırlar. SIT ve SET değerleri incelendiğinde (Şekil 7.2) ise fosfazen yapısının dahil olduğu malzemelerin tutuşma süresinin (SIT) organik

malzemelere göre daha uzun sürede gerçekleştiği ve tutuşma sonrasında sönme sürelerinin (SET) de oldukça kısa olduğu görülmektedir. Tüm bu sonuçlar doğrultusunda fosfazen temelli malzemeler pil sistemleri için termal olarak kararlı ve güvenilir malzeme sınıfında yer almaktadır.



Şekil 7.2: a) AQ ve AQ/DEGME grubu içeren fosfazen yapıları b) PTO ve PTO/DEGME grubu içeren fosfazen yapılarının yakma fotoğrafları c) AQ, PTO ve fosfazen temelli kinon yapılarının SIT, SET ve LOI değerleri.

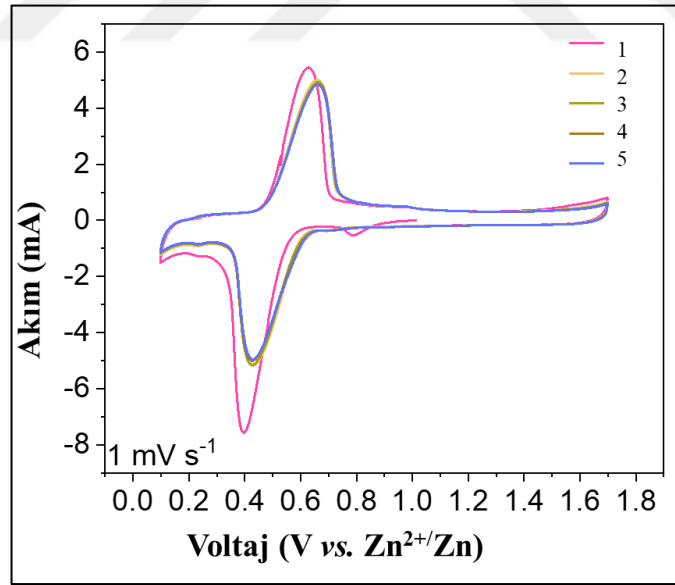
7.2. Elektrokimyasal Ölçümler

AZIB ve LIB sistemleri için gerçekleştirilen ölçümlerde paslanmaz çelikten üretilmiş SwagelokTM-tipi hücreler kullanılmıştır (Şekil 4.2). Tüm elektrokimyasal performans testleri ve döngüsel voltametri analizi (CV) belirlenen voltaj aralığında (AZIB için Zn^{2+}/Zn 'ye karşı, LIB için Li^+/Li karşı) Biologic VMP-3 galvanostat/potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), 1 MHz ila 10 mHz frekans aralığında, 5 mV potansiyel genliğiyle çalışıldı. Ölçümler AZIB sistemler için çinko ya da LIB sistemleri için lityum metalinin hem çalışma hem de referans elektrot olarak kullanıldığı iki elektrotlu

Swagelok hücrelerde gerçekleştirildi. CV analizinde belirlenen voltaj aralığında farklı tarama hızlarında analizler yapılmıştır.

7.2.1. Bileşik 5 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

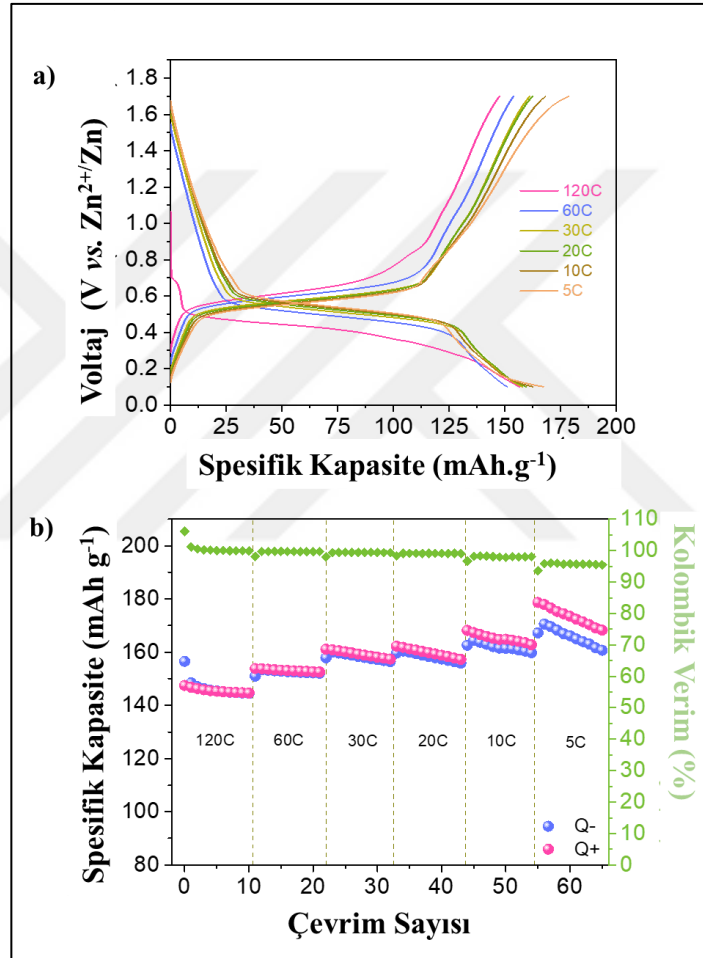
AZIB sistemi için Bileşik 5 ile hazırlanan katot malzemesinde 5/KB ağırlıkça oranı 30:70 olarak belirlendi. Elde edilen katodunun redoks davranışı, Zn^{2+}/Zn 'ye karşı 0,1-1,7 V voltaj aralığında 1 mV.s^{-1} tarama hızında döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak değerlendirildi (Şekil 7.3). İndirgeme ve yükseltgenme için sırasıyla 0,42 ve 0,65 V değerinde bir çift redoks tepesi gözlemlendi. İlk CV döngüsünden sonra, 5. çevrime kadar üst üste binen ardışık CV eğrileri, karakteristik kinon grubunun davranışı ile benzerdir ve 5/KB elektrotunun yüksek stabilitesini göstermektedir [116]. Ayrıca, 5/KB katodunun redoks davranışını karşılaştırmak amacıyla, aynı karbon miktarına sahip AQ ile hazırlanmış sistemin literatürde verilen CV eğrileri ile benzer özelliklere sahip olduğu, elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [124].



Şekil 7.3: 5/KB katodunun 1 mV.s^{-1} tarama hızında CV grafiği.

5/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin, Galvanostatik deşarj-şarj işlemi sırasında farklı akım yoğunluklarında kapasite-voltaj eğrileri, CV grafiğinde elde edilen indirgeme-yükseltgeme mekanizmasını desteklemektedir (Şekil 7.4a). Ayrıca

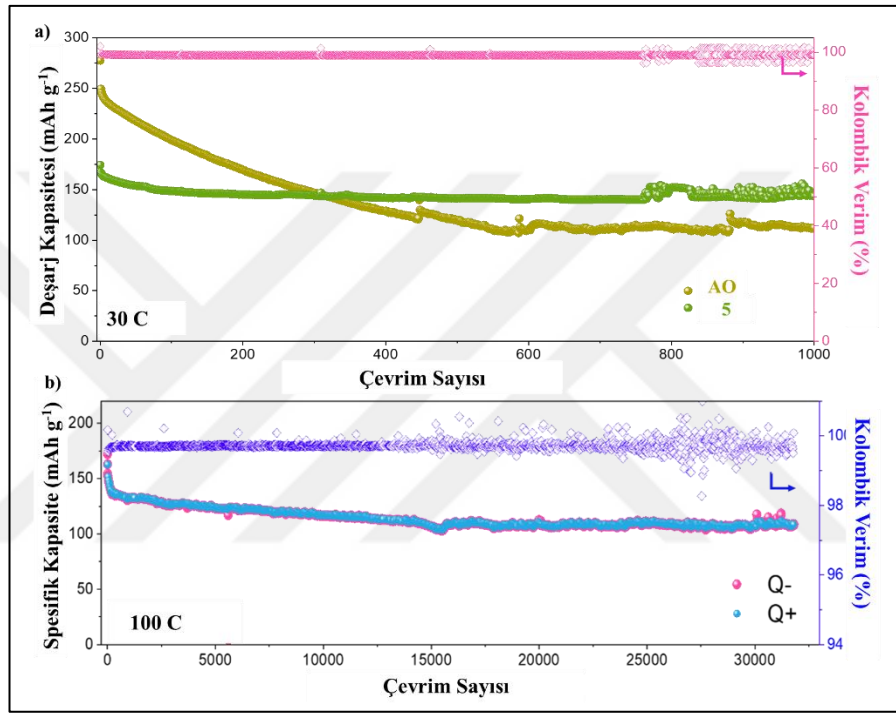
farklı akım yoğunlukları ile gerçekleştirilen kapasite ölçümlerde (C-rate) 120C, 60C, 30C, 20C, 10C ve 5C akım yoğunluklarında sırasıyla 157, 150, 158, 160, 163 ve 167 mAh.g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir (Şekil 7.4b). Ölçüm sonrasında, yüksek deşarj kapasitesinin yanı sıra yüksek kolombik verimlilik (CE) (~%99) değerine ulaşılmıştır. Nispeten daha düşük akım yoğunluğunda (5C akım yoğunluğunda ~%95) elde edilen düşük CE değerlerinin, sulu batarya sistemlerinde H⁺ iyonunun sisteme dahil olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir [125].



Şekil 7.4: 5/KB katot malzemesi ile hazırlan pil hücresinin a) Voltaj- Kapasite grafiği b) Farklı akım yoğunluklarında kapasite grafiği.

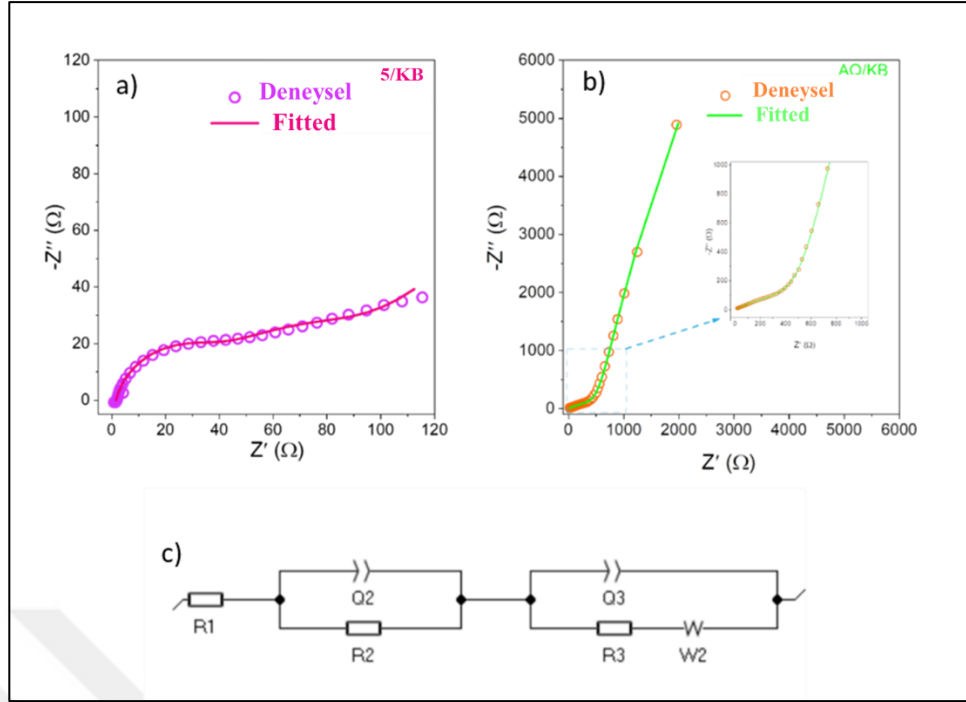
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, 30C akım yoğunluğunda, aynı oranlarda hazırlanan AQ/KB katodunun pil çevrim performansları, Şekil 7.5a'da karşılaştırmıştır. AQ/KB'nin ilk deşarj kapasitesi (277 mAh.g⁻¹), 5/KB'den (174 mAh.g⁻¹) daha yüksek olmasına rağmen düşük bir döngü performansı sergilemiştir. 5/KB ile hazırlanan pil sisteminde, 144 mAh.g⁻¹ deşarj kapasitesini 1000 çevrim

sonrasında %82,5 koruduğu görülmüştür. 5/KB sistemi ile karşılaştırıldığında, AQ/KB sisteminde bozulan döngü performansının aktif malzemenin sulu ortamda çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, 5/KB'ye uygulanan ultra hızlı akım yoğunluğunda, uzun süreli çevrim sırasında (>30000) 100 C hızda 100 mAh.g⁻¹ üzerinde bir kapasite göstermiştir (Şekil 7.5b). Sonuç olarak 5/KB katodunun uzun süreli çevrimde (30000 döngü) ve yüksek akım yoğunluğunda (3600 mA.g⁻¹/100C) kapasite tutma oranı % 63 olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.5: a) AQ/KB ve 5/KB katotlarının 30 C akım yoğunluğunda Deşarj Kapasitesi-Çevrim Sayısı grafiği b) 5/KB katodunun 100C akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.

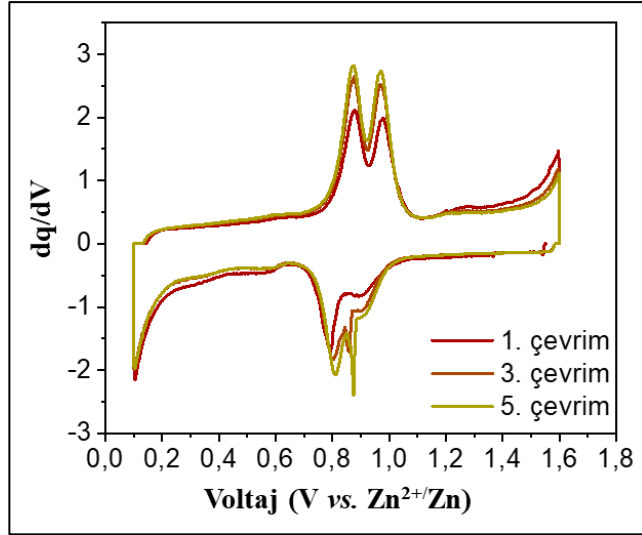
Ticari AQ ile Bileşik 5'in elektrokimyasal performanslarının araştırılması amacıyla Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılmıştır. Şekil 7.6c'de önerilen eşdeğer devrenin R1, R2, R3 bileşenleri sırasıyla elektrolit direncini (R_e), katı elektrolit arayüz direncini (R_{SEI}) ve yük transfer direncini (R_{ct}) göstermektedir. 5/KB ve AQ/KB için EIS verilerinden elde edilen yük transfer dirençleri sırasıyla 38,4 Ω ve 903,3 Ω olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar elektrokimyasal performansa uygun olarak deşarj/şarj işlemleri sırasında 5/KB'nin daha hızlı iyon taşınmasına izin veren, oldukça düşük yük transfer direnci sahip olduğunu desteklemektedir.



Şekil 7.6: a) 5/KB Katodu b) AQ/KB Katodu empedans spektrumları c) EIS verileri için kullanılan eşdeğer devrenin Nyquist grafikleri.

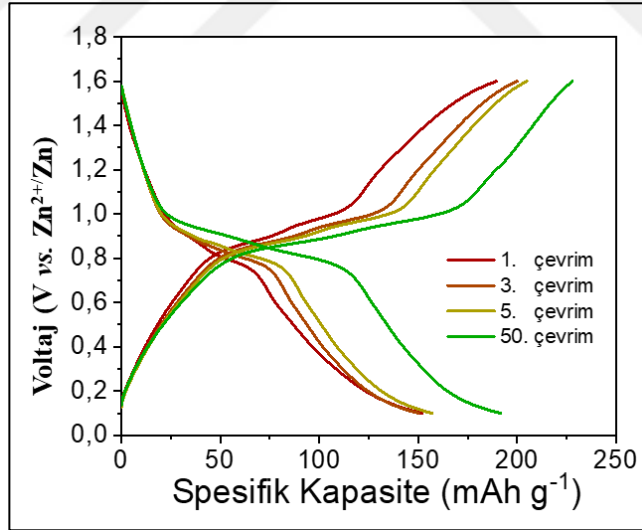
7.2.2. Bileşik 6 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Bileşik 6 ile hazırlanan katot malzemesinde 6/KB ağırlık oranı 30:70 olarak belirlendi. Elde edilen katodunun redoks davranışı, 0,1-1,7 V voltaj aralığında 1 mV.s^{-1} tarama hızında $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}'$ ye karşı dq/dv yöntemi kullanılarak değerlendirildi (Şekil 7.7). İndirgeme ve yükseltgenme için sırasıyla 0.80-0.89 V ile 0.98-0.92 değerinde ikili redoks tepeleri gözlemlendi. İlk döngü sonrasında, 5.çevrime kadar elde edilen eğriler, 6/KB elektrotunun yüksek stabilitesini göstermektedir. Ayrıca, 6/KB katodunun ikili indirgeme ve yükseltgenme tepe noktası sahip olması, PTO yapısı üzerindeki 4 aktif $\text{C}=\text{O}$ grubunun karakteristik redoks pikleri ve literatür ile uyumludur [85].



Şekil 7.7: 6/KB katodunun dq/dv karşı voltaj grafiği.

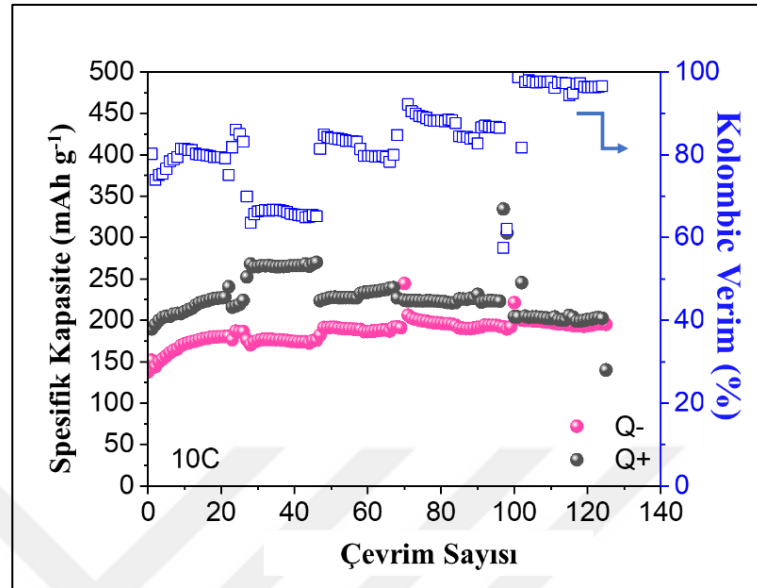
6/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin, farklı akım yoğunluklarında kapasite voltaj profilleri Şekil 7.8’de verilmiştir. Hazırlanan sistem için 10C akım yoğunluğunda 50 çevrime kadar CV eğrileri ile uyumlu kapasite-voltaj profilleri elde edilmiştir.



Şekil 7.8: 6/KB katodunun voltaj-kapasite grafiği.

10C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen performans testinde, 120 çevrime kadar ortalama 150 mAh.g⁻¹ deşarj kapasite değeri elde edilmiştir (Şekil 7.9). Ancak şarj-deşarj sırasında gözlenen polarizasyon nedeniyle stabil bir kapasite değeri elde

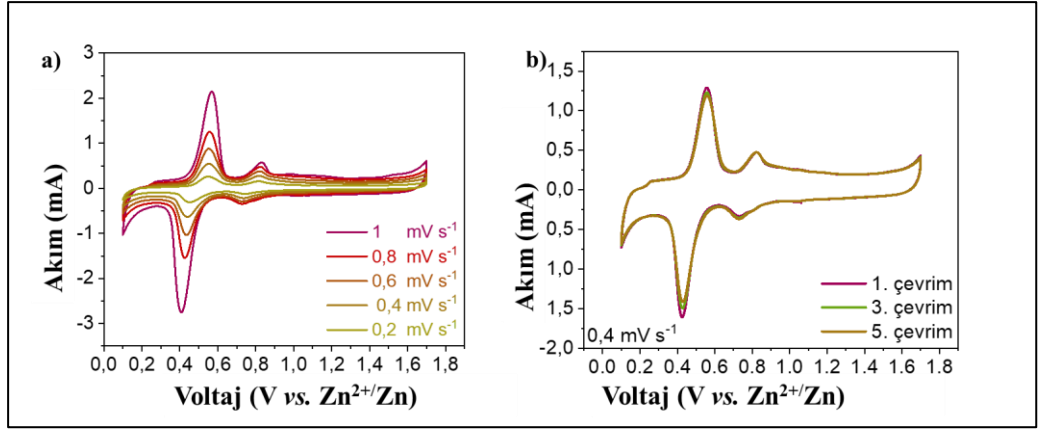
edilememiştir. Şarj döngüsü sırasında artan polarizasyondan dolayı nispeten düşük kolombik verimlilik (CE) (~%70) değerine ulaşılmıştır.



Şekil 7.9: 6/KB için Kapasite-çevrim sayısı grafiği.

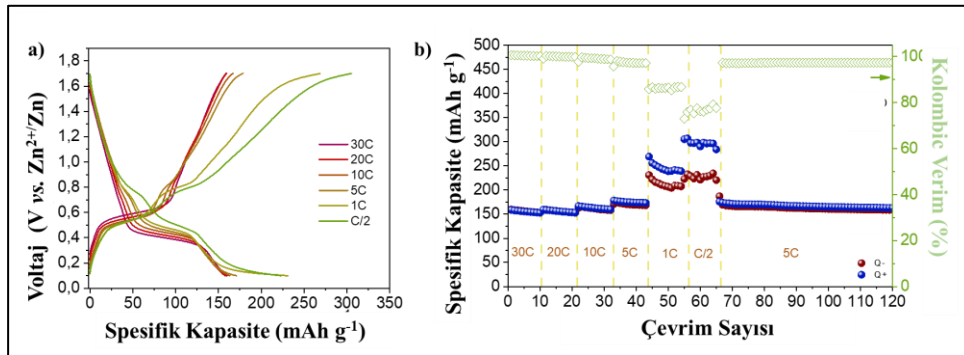
7.2.3. Polimer 8A için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Polimer 8A ile hazırlanan katot malzemesinde 8A/KB ağırlık oranı 30:70 olarak belirlendi. Elde edilen katodun redoks davranışı, Zn^{2+}/Zn' 'ye karşı 0,1-1,7 V voltaj aralığında, farklı tarama hızlarında (Şekil 7.10a) ve 5 çevrime kadar 0.4 mV.s^{-1} tarama hızında (Şekil 7.10b) döngüsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak incelendi. İndirgenme ve yükseltgenme için sırasıyla 0,42 ve 0,53 V değerinde bir çift redoks tepesi gözlemlendi. Elde edilen CV grafikleri, antrakinin yapısının karakteristik redoks davranışı ile benzer ve literatürle uyumludur [124].



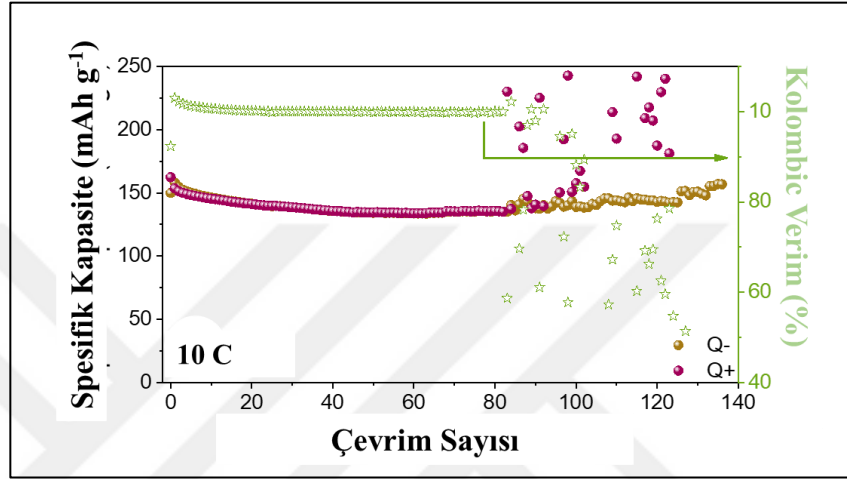
Şekil 7.10: 8A/KB katodunun a) 0.2-1 mV.s⁻¹ b) 0.4 mV.s⁻¹ tarama hızında CV grafiği.

8A/KB katodu elektrokimyasal performansı ile ilgili ölçümler Şekil 7.11'de verilmiştir. Hazırlanan pil hücresinin, Galvanostatik deşarj-şarj işlemi sırasındaki farklı akım yoğunluklarında (C/2-30C) elde edilen voltaj eğrileri, CV sonuçları ile uyumlu kapasite-voltaj profili sergilemiştir (Şekil 7.11a). Farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen kapasite ölçümlerinde (C-rate) sırasıyla 30C, 20C, 10C, 5C, 1C ve C/2 akım yoğunluğunda 150, 153, 155, 160, 163 ve 197 mAh.g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir (Şekil 7.11b). Akım yoğunluğuna bağlı kapasite performans testi sırasında, yüksek deşarj kapasitesinin yanı sıra özellikle yüksek akım yoğunluklarında yüksek kolombik verimlilik (CE) (~%98) değerine ulaşılmıştır. Elde edilen CE değerlerine göre, 1C ve C/2 gibi düşük akım yoğunluklarında şarj-deşarj sırasında polarizasyonun artmasına veya yapısal bozunmalardan kaynaklanabilen nispeten düşük CE değerleri (~%85) elde edilmiştir.



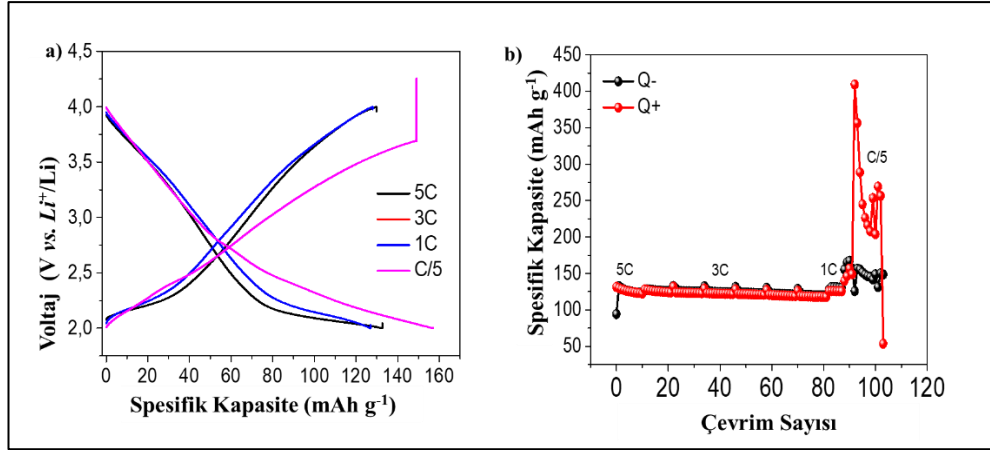
Şekil 7.11: 8A/KB katot malzemesi ile hazırlan pil hücresinin a) Voltaj-Kapasite grafiği b) Farklı akım yoğunluklarında kapasite-çevrim sayısı grafiği.

10C akım yoğunluğunda, 8A/KB elektronun çevrim kararlılık performansı incelenmiştir (Şekil 7.12). Yaklaşık 90 çevrime kadar $\sim 150 \text{ mAh.g}^{-1}$ kapasite değerini korurken, 100 çevrim sonrasında olası deşarj ürünlerinde gözlenen çözünme veya yapısal bozunma kaynaklı kapasite ve CE değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Elde edilebilen deşarj kapasitesi 140 çevrim sonucunda $\sim 140 \text{ mAh.g}^{-1}$ iken CE değerinin %50 altına düştüğü görülmüştür.



Şekil 7.12: 8A/KB katodunun 10C akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.

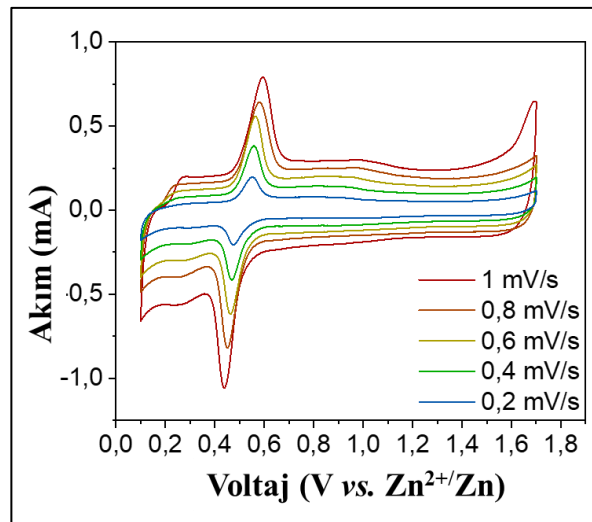
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ağırlıkça 50:50 (a/a) oranında 8A/KB katot malzemesi hazırlanmış, LIB sistemleri için elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. 8A/KB elektrodunun elektrokimyasal performansı ile ilgili ölçümler Şekil 7.13'te verilmiştir. 8A/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin, farklı akım yoğunluklarında (5C-C/5), 2-4 V aralığında, Galvanostatik deşarj-şarj işlemi sırasında uyumlu kapasite-voltaj profilleri sergilemiştir (Şekil 7.13a). Ayrıca farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen kapasite ölçümlerinde (C-rate) sırasıyla 5C, 3C, 1C ve C/5 akım yoğunluğunda ortalama $\sim 120 \text{ mAh.g}^{-1}$ kapasite değeri elde edilmiştir (Şekil 7.13b). Ancak özellikle düşük akım yoğunluğunda (C/5), deşarj-şarj polarizasyonunun arttığı ve uygun tersinir kapasite değerlerinin elde edilemediği gözlenmiştir.



Şekil 7.13: 8A/KB katot malzemesi ile hazırlanan lityum iyon pil hücresinin a) Voltaj- Kapasite grafiği b) Farklı akım yoğunluklarında kapasite sayısı grafiği.

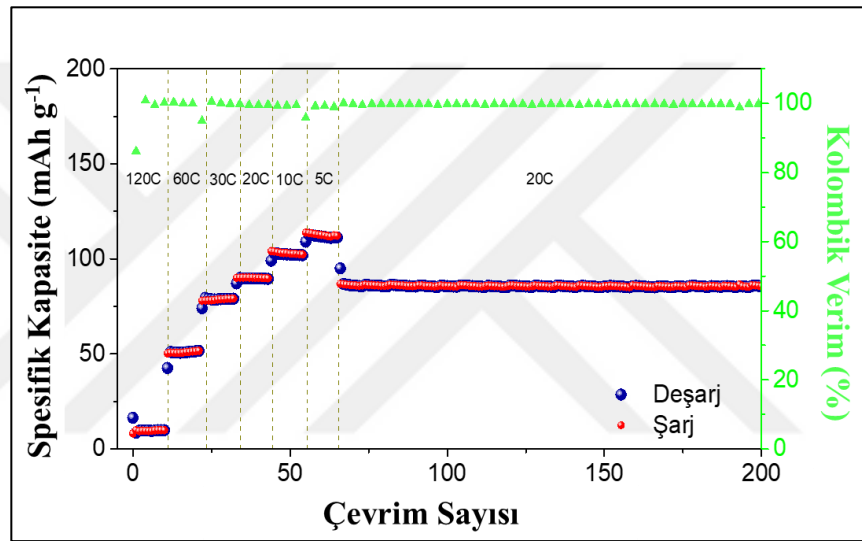
7.2.4. Polimer 8H için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Polimer 8H ile hazırlanan katot malzemesinde 8H/KB ağırlıkça oranı 30:70 olarak belirlendi. Elde edilen katodun redoks davranışı, Zn^{2+}/Zn 'ye karşı 0,1-1,7 V voltaj aralığında farklı tarama hızlarında ($0,2\text{-}1\text{mVs}^{-1}$) döngüsel voltametri (CV) kullanılarak değerlendirildi (Şekil 7.14). İndirgeme ve yükseltgenme için sırasıyla 0,43 ve 0,58 V değerinde bir çift redoks tepesi gözlemlendi. Elde edilen CV eğrileri, antrakinon yapısının karakteristik redoks davranışı ile benzer ve literatürle uyumludur. Farklı hızlarda ardışık CV eğrileri ile yüksek stabilite göstermiştir [116].



Şekil 7.14: 8H/KB katodunun farklı tarama hızlarında CV grafiği.

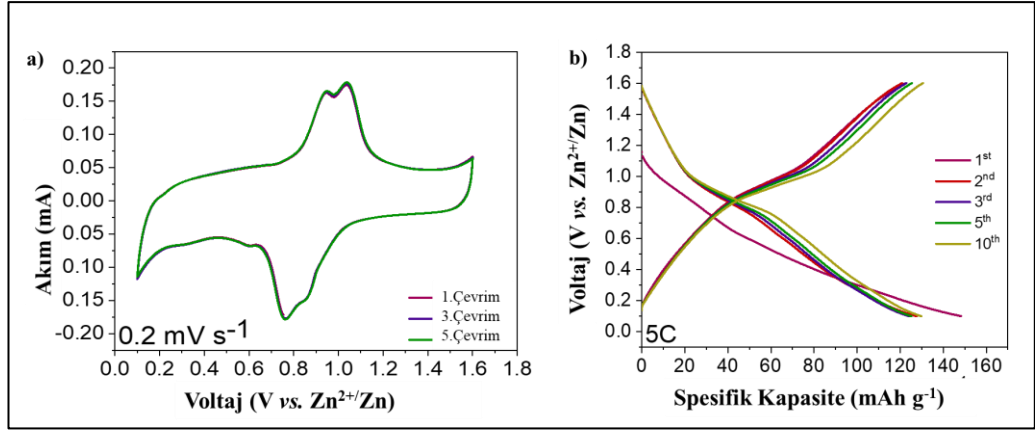
8H/KB katodunun elektrokimyasal performansı ile ilgili ölçümler Şekil 7.15’de verilmiştir. Farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen kapasite ölçümlerinde (C-rate) sırasıyla 120C, 60C, 30C, 20C, 10C ve 5C akım yoğunluğunda 10, 50, 79, 90, 103 ve 113 mAh.g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir. Akım yoğunluğuna bağlı kapasite performans testi sırasında, 20C, 10C ve 5C hızlarında yüksek deşarj kapasitesinin yanı sıra yüksek kolombik verim (CE) (~%99) değerine ulaşılmıştır. Daha yüksek hızlarda ise (120C, 60C ve 20C) nispeten düşük kapasite değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca akım yoğunluğu 20C’ye getirildiğinde, 200 çevrim sonucunda ortalama 85 mAh.g⁻¹’lik stabil kapasite değeri elde edilmiştir.



Şekil 7.15: 8H/KB katot malzemesi ile hazırlanan pil hücresinin kapasite grafiği.

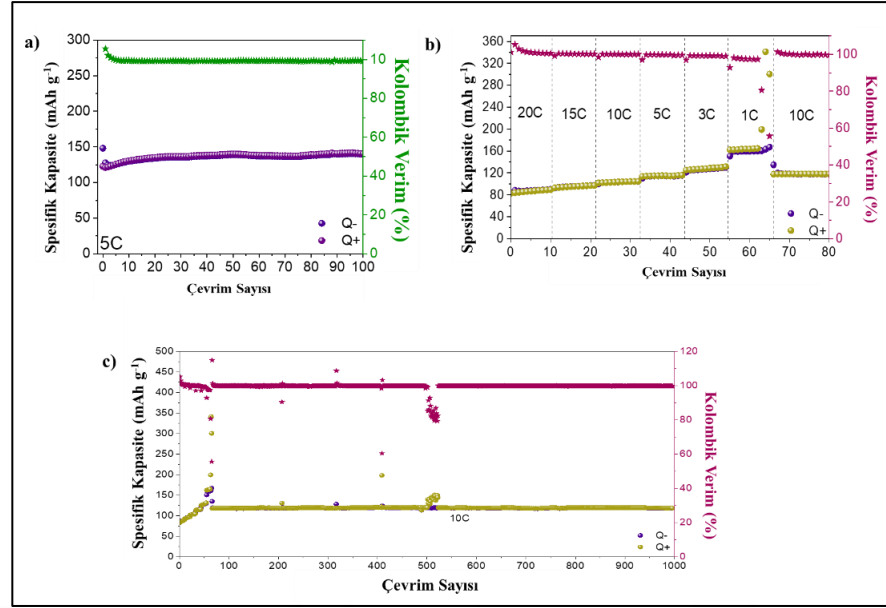
7.2.5. Polimer 9 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Polimer 9 ile hazırlanan katot malzemesinde 9/KB ağırlıkça oranı 30:70 olarak belirlendi. Elde edilen katodun redoks davranışı, Zn²⁺/Zn’ye karşı 0,1-1,6 V voltaj aralığında 0,2 mV.s⁻¹ tarama hızında döngüsel voltametri (CV) kullanılarak değerlendirildi (Şekil 7.16a). İndirgeme ve yükseltgenme için sırasıyla 0,85/0,76 ve 0,94/1,04 V değerinde ikili redoks tepeleri gözlemlendi. İkili indirgeme ve yükseltgenme tepe noktası sahip olması, PTO yapısı üzerinde 4 aktif C=O grubunun karakteristik redoks pikleri ve literatür verileriyle uyumludur [85]. Ayrıca Galvanostatik deşarj-şarj işlemi sırasında 5C akım yoğunluğunda uyumlu kapasite-voltaj eğrileri Şekil 7.16b’de gözlenmiştir.



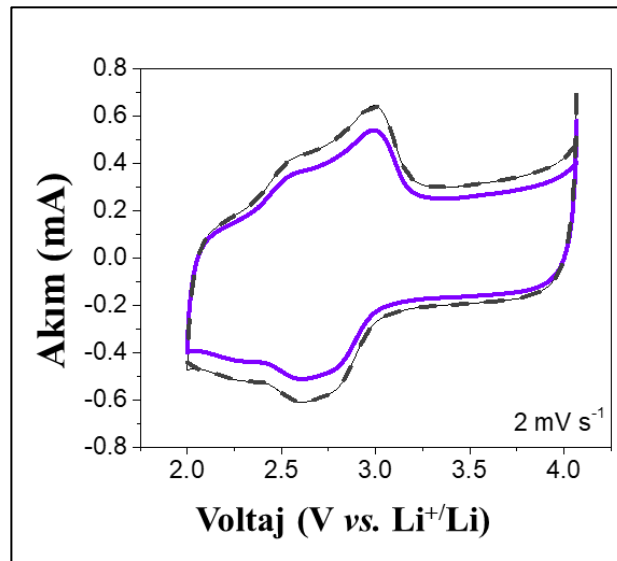
Şekil 7.16: a) 9/KB katodunun 0.2 mV.s⁻¹ tarama hızında CV grafiği b) Voltaj-Kapasite grafiği (5C).

9/KB katodunun elektrokimyasal performans sonuçları Şekil 7.17’de verilmiştir. Şekil 7.17a’da görüldüğü gibi başlangıç kapasitesi 5C’de 148 mAh.g⁻¹ olarak ölçülmüştür. 100 çevrim sonunda döngü boyunca %99 CE değeri ile ortalama 139 mAh.g⁻¹ kapasitesi elde edilmiştir. 9/KB katodunun farklı akım yoğunluklarında kapasite performans testleri Şekil 7.17b’de verilmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında 83 mAh.g⁻¹ deşarj kapasitesi sağlarken, akım yoğunluğu 1 C’ye düşürüldüğünde 162 mAh.g⁻¹ ile en yüksek deşarj kapasitesini göstermiştir. 20C, 15C, 10C, 5C, 3C ve 1C akım yoğunluklarında sırasıyla 83, 93, 102, 114, 125 ve 162 mAh.g⁻¹ kapasite değerleri göstermiştir. Performans testi sırasında 10C akım yoğunluğuna geri dönüldüğünde (Şekil 7.17c), 1000 çevrimde 118 mAh.g⁻¹ kapasite değeri elde edildi. Sonuç olarak 9/KB katodunun 1000 çevrim sonunda kararlı bir döngü performansı sergilediği görülmüştür.



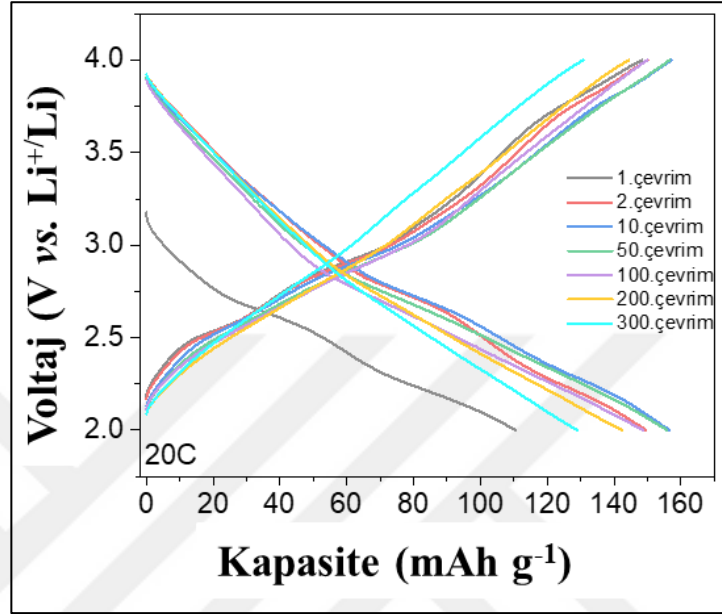
Şekil 7.17: 9/KB katodunun a) Kapasite-çevrim sayısı grafiği b) Farklı akım yoğunluklarında kapasite grafiği c) 10C akım yoğunluğunda kapasite-çevrim sayısı grafiği.

9/KB katodu ağırlık oranı 30:70 olarak hazırlanarak LIB sistemleri için elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen katodunun redoks davranışı, Li^+/Li' e karşı 2-4 V voltaj aralığında 2 mV.s^{-1} tarama hızında döngüsel voltametri (CV) yöntemi kullanılarak değerlendirildi. İndirgeme ve yükseltgenme için sırasıyla 2,72/2,33 V ve 2,91/2,45 V değerinde karakteristik ikili redoks tepeleri gözlemlendi (Şekil 7.18).



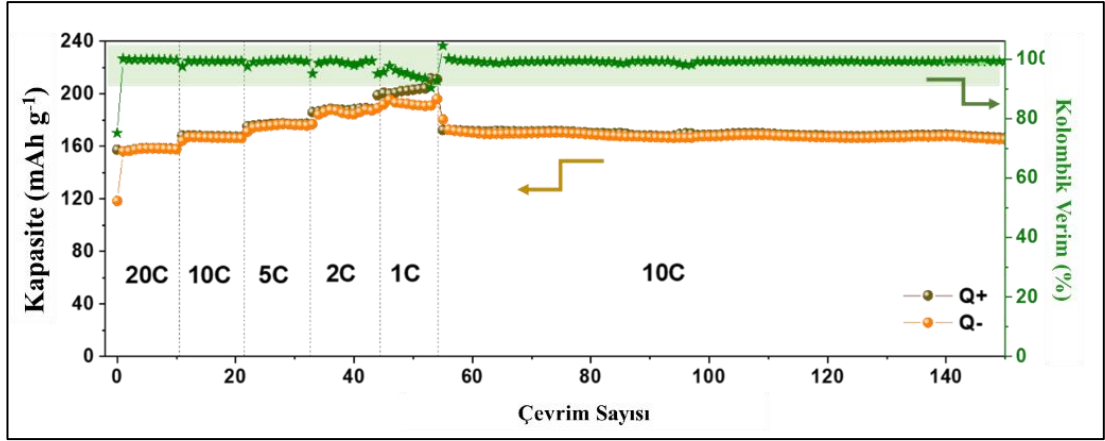
Şekil 7.18: 9/KB katodunun 2 mV.s^{-1} tarama hızında CV grafiği.

Ayrıca 20C akım yoğunluğunda 300 çevrime kadar CV verileriyle uyumlu kapasite-voltaj eğrileri elde edilmiştir (Şekil 7.19). Galvanostatik deşarj-şarj işlemi sırasındaki voltaj eğrileri, CV grafiğinde gösterildiği gibi 9/KB'nin iki aşamalı indirgeme-yükseltgeme mekanizmasını desteklemektedir.

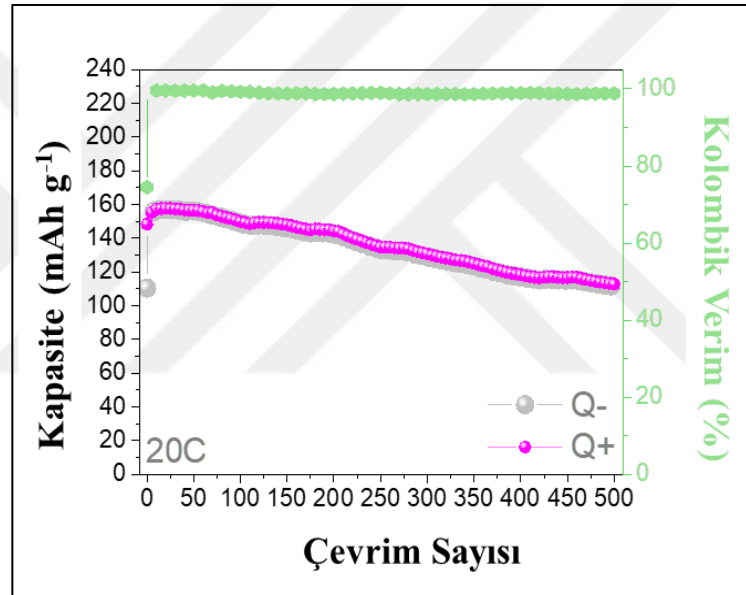


Şekil 7.19: 9/KB katodunun Voltaj-Kapasite Grafiği.

9/KB katodunun çeşitli akım yoğunluklarında (20C-1C) kapasite performansı incelenmiştir. Şekil 7.20'de görüldüğü gibi sırasıyla 20C, 10C, 5C, 2C ve 1C'de 118, 164, 171, 184 ve 192 mAh.g⁻¹ kapasite değerleri sergilemiştir. Akım yoğunluğu 10C'ye ayarlandığında, 172 mAh.g⁻¹ kapasite değeri ve kararlı çevrim performansı elde edilmiştir. Ayrıca, 9/KB katodu, 20C akım yoğunluğunda 500 çevrimde %72'lik kapasite tutma oranı ile uzun süreli çevrim kararlılığı sergilemiş (Şekil 7.21) ve çevrim sırasında Kolombik verimliliği (CE) yaklaşık %98,8 olarak belirlenmiştir.

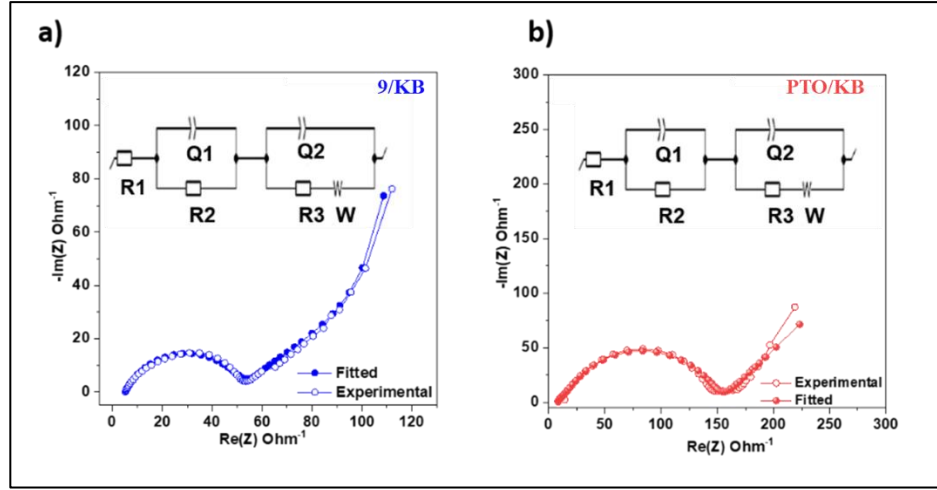


Şekil 7.20: 9/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin farklı akım yoğunluklarında kapasite grafiği.



Şekil 7.21: 9/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin 20C’de kapasite-çevrim sayısı grafiği.

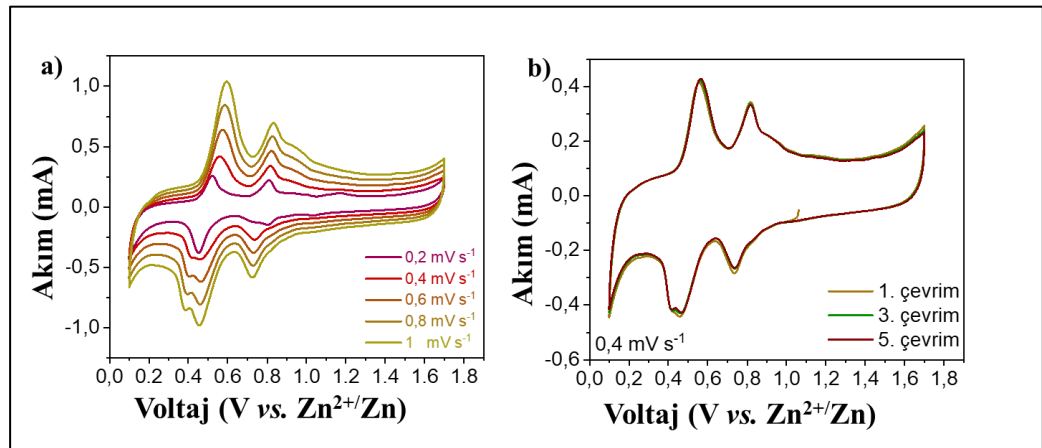
PTO ile Polimer 9’un elektrokimyasal performanslarının araştırılması amacıyla Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi kullanılmıştır Şekil 7.22’de önerilen eşdeğer devrenin R1, R2, R3 bileşenleri sırasıyla elektrolit direncini (R_e), katı elektrolit arayüz direncini (R_{SEI}) ve yük transfer direncini (R_{ct}) göstermektedir. PTO ile karşılaştırıldığında sentezlenen Polimer 9’un EIS verilerinden elde edilen direnç değerleri sırasıyla 130.5Ω ve 152.0Ω olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar elektrokimyasal performansa uygun olarak deşarj/şarj işlemleri sırasında 9/KB’nin daha hızlı iyon taşınmasına izin veren, düşük yük transfer direnci olduğunu desteklemektedir.



Şekil 7.22: a) 9/KB b) PTO/KB katotlarının empedans spektrumları ve Nyquist grafikleri

7.2.6. Polimer 10 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

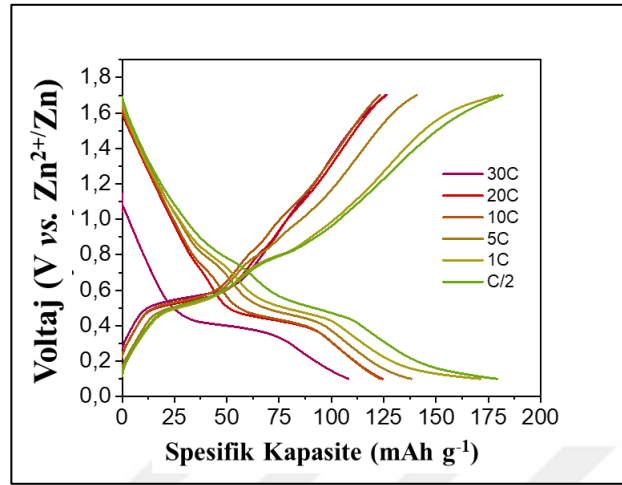
Polimer 10 ile hazırlanan katot malzemesinde 10/KB ağırlıkça oranı 30:70 olarak belirlendi. Elde edilen katodunun redoks davranışı, Zn^{2+}/Zn 'ye karşı 0,2-1,6 V voltaj aralığında farklı hızlarda (Şekil 7.23a) ve 0,4 $mV.s^{-1}$ (Şekil 7.23b) tarama hızında döngüsel voltametri (CV) kullanılarak değerlendirildi. İndirgeme ve yükseltgenme için sırasıyla 0,41/ 0,75V ve 0,59/ 0,80 V değerinde ikili redoks tepeleri gözlemlendi. Farklı hızlarda ardışık CV eğrileri ile de yüksek stabilite göstermiştir.



Şekil 7.23: 10/KB Katodunun 0.4 mVs^{-1} tarama hızında CV grafiği

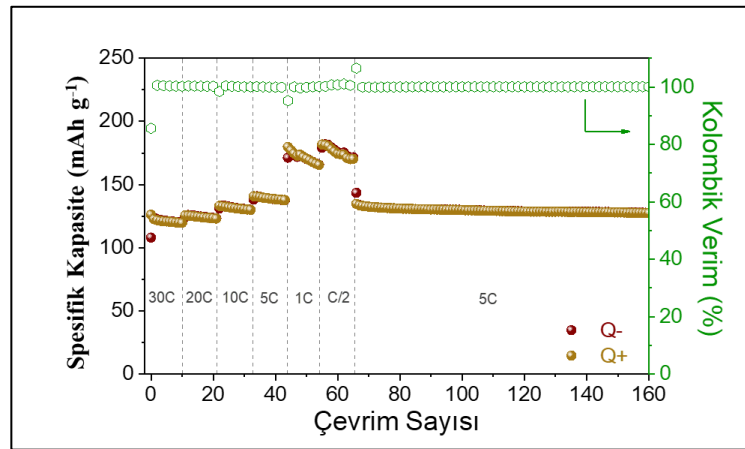
10/KB katodunun farklı akım yoğunluğundaki Galvanostatik deşarj-şarj işlemi sırasındaki voltaj eğrileri (Şekil 7.24), CV grafiğinde için gösterildiği gibi 10/KB'nin

iki aşamalı indirgeme-yükseltgeme mekanizmasını desteklemektedir. Ayrıca 10/KB farklı hızlarda uyumlu kapasite-voltaj eğrileri sergilemiştir.

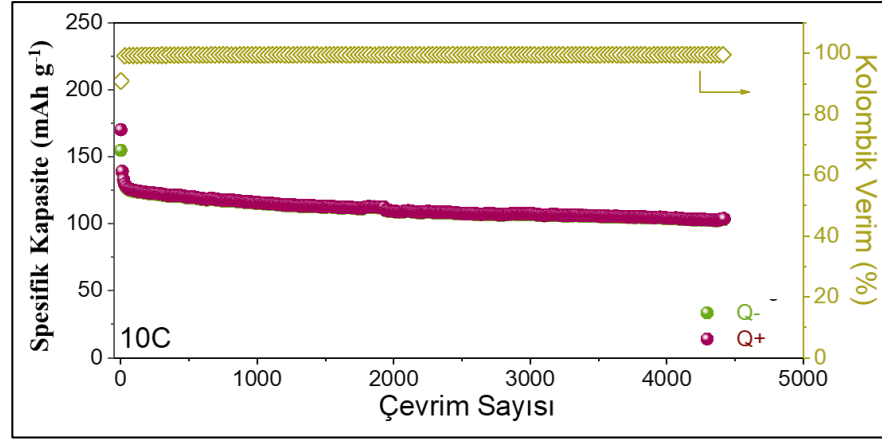


Şekil 7.24: 10/KB Katodunun farklı tarama hızlarında kapasite-voltaj grafiği.

10/KB katodu ile hazırlanan hücrenin çeşitli akım yoğunluklarında kapasite performansı incelenmiştir. Şekil 7.25'te görüldüğü gibi 30C, 20C, 10C, 5C, 1C ve C/2'de akım yoğunluğunda sırasıyla 125, 130, 132, 140, 174 ve 175 mAh.g⁻¹ kapasite değerleri elde edilmiştir. Akım yoğunluğu 5C'ye ayarlandığında, 125 mAh.g⁻¹ kapasite değeri ve kararlı çevrim performansı elde edilmiştir. Ayrıca, 10C akım yoğunluğunda 4000 çevrim üzerinde yaklaşık ~125 mAh.g⁻¹ kapasite değeri ile uzun süreli çevrim kararlılığı sergilemiştir. Ek olarak, çevrim sırasında CE değeri yaklaşık %99,9'dur (Şekil 7.26).



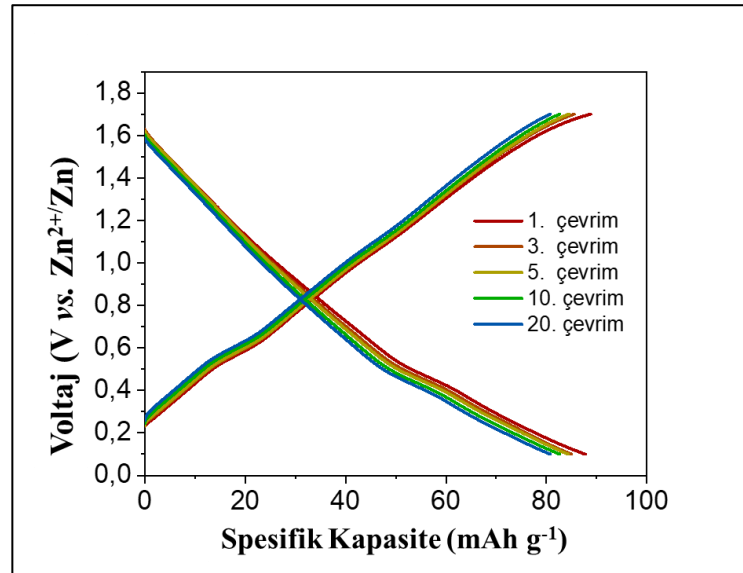
Şekil 7.25: 10/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin farklı akım yoğunluklarında kapasite grafiği.



Şekil 7.26: 10/KB katodu ile hazırlanan pil hücresinin 10C'de kapasite-çevrim sayısı grafiği.

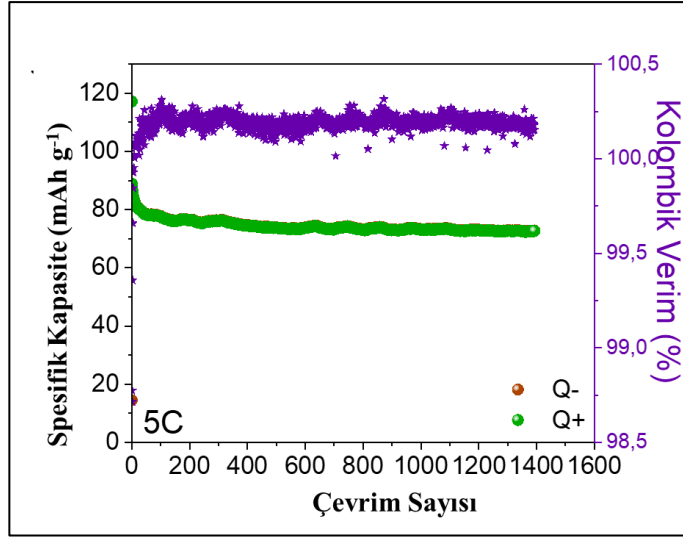
7.2.7. Polimer 11 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Polimer 11 ile hazırlanan katot malzemesinde 11/KB ağırlıkça oranı 30:70 olarak belirlendi. 11/KB katodunun galvanostatik deşarj-şarj işlemi sırasındaki, Zn^{2+}/Zn 'ye karşı 0,2-1,6 V aralığında voltaj eğrileri 20 çevrime uyumlu voltaj-kapasite profili sunmuştur (Şekil 7.27).



Şekil 7.27: 11/KB Katodunun farklı tarama hızlarında kapasite-voltaj grafiği.

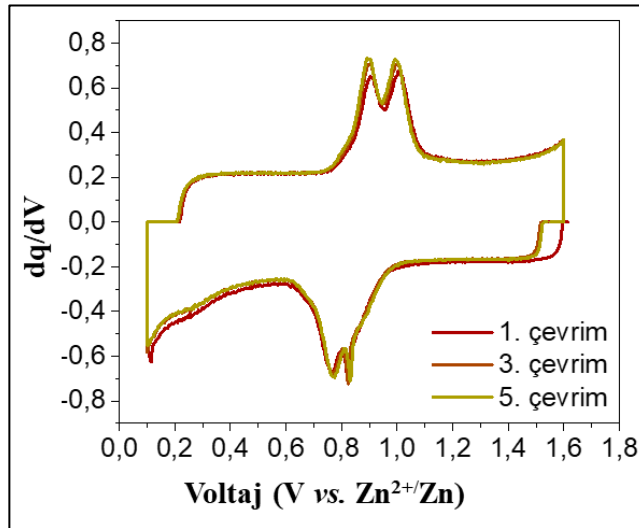
Ayrıca, 11/KB ile hazırlanan pil hücresinin 5C akım yoğunluğunda 1400 çevrim üzerinde yaklaşık 79 mAh.g⁻¹ kapasite değeri ile uzun süreli çevrim kararlılığı sergilemiş ve çevrim sırasında CE) değeri yaklaşık %98,9'dur (Şekil 7.28).



Şekil 7.28: 10/KB ile hazırlanan pil hücresinin 5C’de kapasite-çevrim sayısı grafiği.

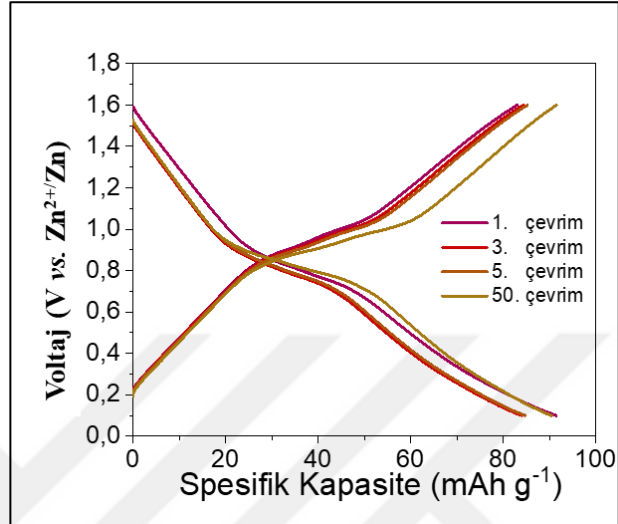
7.2.8. Polimer 12 için Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Polimer 12 ile hazırlanan katot malzemesinde 12/KB ağırlık oranı 30:70 olarak belirlendi. Elde edilen katodunun redoks davranışı, 0,1-1,6 V voltaj aralığında 0.2 mV.s⁻¹ tarama hızında dq/dv karşı Zn²⁺/Zn ölçümleri kullanılarak değerlendirildi (Şekil 7.29). İndirgeme ve yükseltgenme için sırasıyla 0,82/0,78 ve 0,91/1,02 V değerinde ikili redoks tepeleri gözlemlendi.



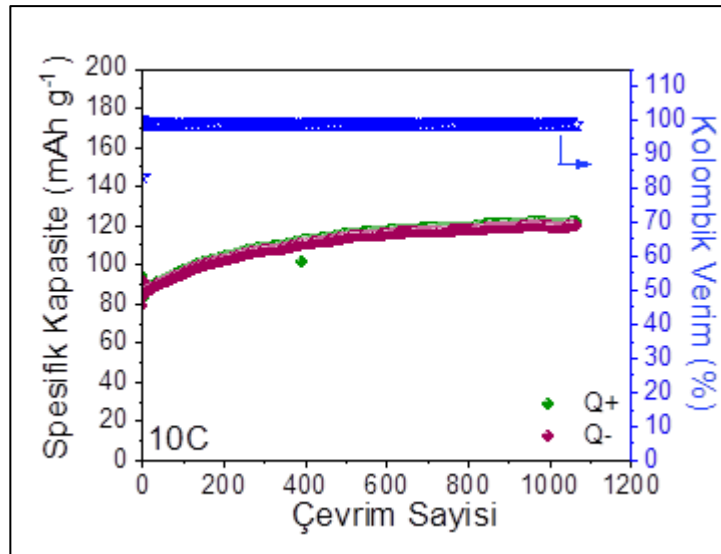
Şekil 7.29: 12/KB Katodunun 0.2 mVs⁻¹ tarama hızında dq/dv-voltaj grafiği

12/KB katodunun 10C akım yoğunluğundaki kapasite-voltaj grafiği Şekil 7.30'da sunulmuştur. Galvanostatik deşarj-şarj işlemi sırasındaki voltaj eğrileri, CV grafiğinde gösterildiği gibi 12/KB'nin iki aşamalı indirgeme-yükseltgeme mekanizmasını desteklemektedir.



Şekil 7.30: 12/KB Katodunun 10C akım yoğunluğunda voltaj-kapasite grafiği.

12/KB katodu ile hazırlanan sistemde 10C akım yoğunluğunda 1000 çevrim üzerinde ortalama 100 mAh.g⁻¹ kapasite değeri ile uzun süreli çevrim kararlılığı sergilemiştir. Ek olarak, çevrim sırasında CE değeri yaklaşık %99.9'dur (Şekil 7.31).



Şekil 7.31: 10C akım yoğunluğunda 12/KB'nin kapasite-çevrim sayısı grafiği.

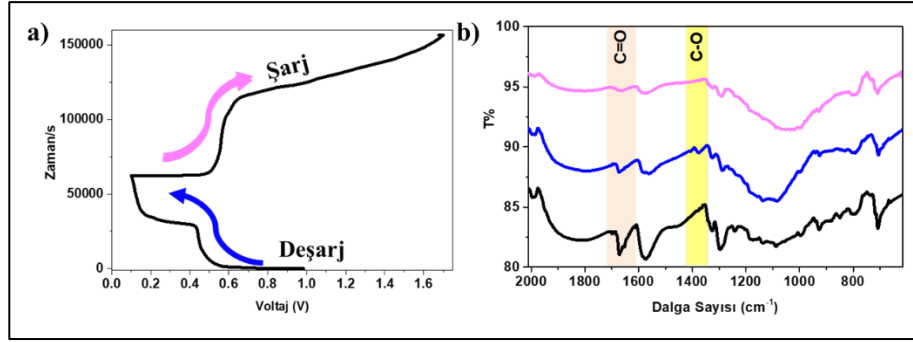
7.3. Elektrokimyasal Ölçüm Sonrası (ex-situ) Analizler

Katot olarak kullanılan kinon temelli malzemelerin ana yapılarında aktif olarak metaller ile etkileşimi olan C=O bağları üzerinde, pil çevrimi sırasında yapısal değişimler gözlemlenebilmektedir [126, 127]. Bu değişimleri incelemek amacıyla, fosfazen-kinon temelli yapıların FT-IR ve XPS analiz yöntemi kullanılarak fonksiyonel gruplar üzerindeki değişimleri incelenmiştir. AZIB sistemleri için halkalı (Bileşik 5), polimerik (Polimer 9) ve iki farklı grup bulunduran polimer yapılardan (Polimer 10) alınan örnekler ile çalışılırken LIB sistemleri için uygun olarak kullanılan polimerik yapı üzerinden (Polimer 9) yapısal değişimler incelenmiştir.

FT-IR ve XPS analizlerinde metal ile kinon türleri arasındaki etkileşimin detaylı şekilde incelenmesi amacıyla aktif malzeme: Ketjen black (80:20) olan malzemeler ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. XPS analizlerde hazırlanan katot malzemelerin C/5 akım yoğunluğunda ilk şarj ve deşarj döngüsü sonrası alınan numuneler ile çalışılmıştır.

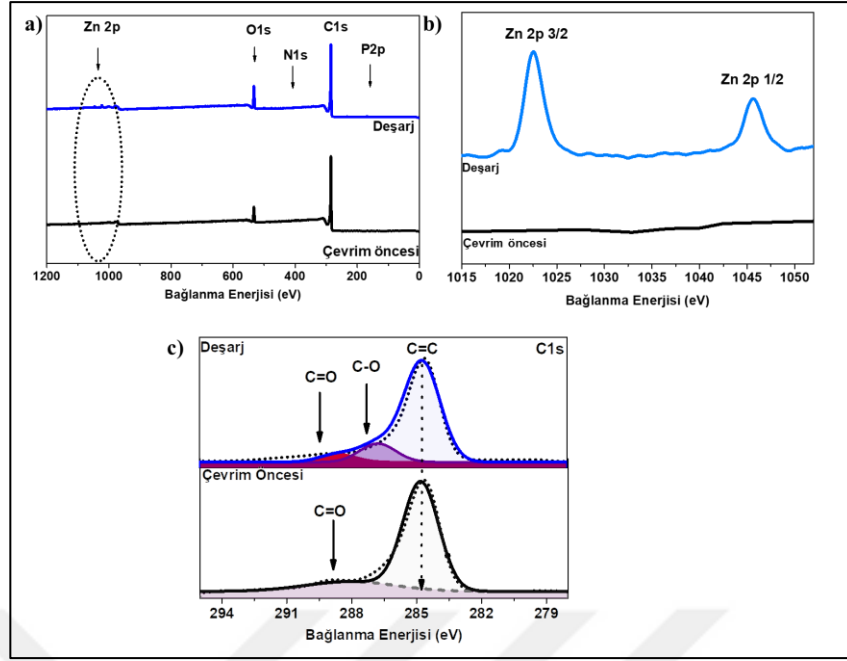
AZIB sistemleri için:

Kinon yapılarında elektro-aktif bölge olarak kabul edilen C=O bağlarının pil çevrimi sırasında metal iyonları ile olan etkileşime bağlı olarak gerçekleşen yapısal değişimler FT-IR ve XPS analizleri ile belirlenebilmektedir. Halkalı fosfazen temelli bileşik 5 için; zamana bağlı şarj-deşarj grafiğine bağlı olarak çevrim öncesi (Şekil 7.32a), ilk deşarj (0.1V) ve şarj döngülerinde (1.7 V) FT-IR analizi yapıldı (Şekil 7.32b). Çevrim öncesinde yapıda yer alan karakteristik C=O bağ titreşimlerinin (1677 cm^{-1}) ilk deşarj (0.1 V) sonrasında azaldığı ve bunun yanında 1379 cm^{-1} 'deki C-O bağ titreşimlerinin ise daha belirgin hale geldiği görülmektedir. İlk şarj çevriminden sonra ise (1.7 V) ise C=O ve C-O sırasıyla artma ve azalma oluşmaktadır. Sonuç olarak şarj-deşarj çevrimi sırasında C=O ve C-O bağları arasında tersinir şekilde bir değişim gözlenmektedir.



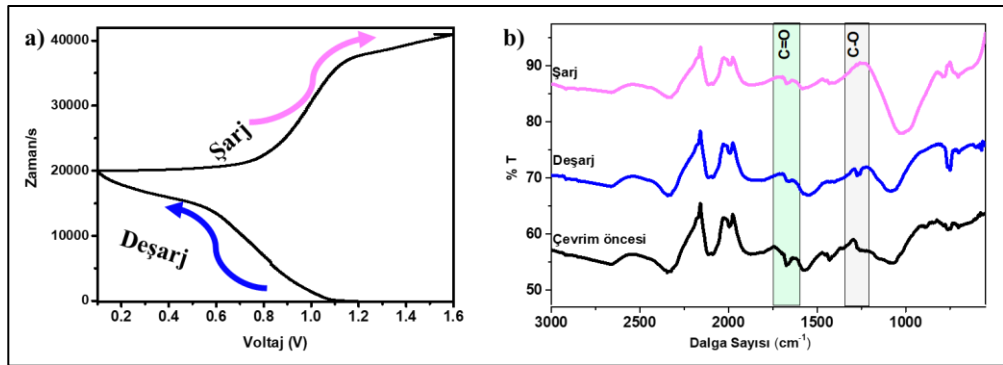
Şekil 7.32: Bileşik 5'in a) Zamana bağlı ilk şarj-deşarj grafiği b) Çevrim öncesi, ilkdeşarj ve şarj çevrimleri için FT-IR spektrumu.

Bu değişimleri daha detaylı incelemek amacıyla çevrim öncesi ve ilkdeşarj sonrası alınan numuneler ile XPS analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.33). Genel spektrumlar karşılaştırıldığında yapı içerisinde beklenen bileşimde C,O,P,N atomlarının bulunduğu ve ilkdeşarj çevrimi sonrasında ise Zn atomları yapı içerisinde yer aldığı görülmektedir (Şekil 7.33b). Kısmi Zn2p XPS spektrumları, çevrim öncesinde Zn atomları bulunmazken 0,1 V'a kadar ilkdeşarjdan sonra Zn atomunun yapı içerisinde (1045.6-1022.6 eV) bulunduğu görülmektedir (Şekil 7.33c) [128]. Ayrıca, Şekil 7.32'de çevrim öncesi C1s XPS spektrumları, antrakinon gruplarına ait C=O (288,6 eV) , C=C (284,7 eV) bağlarına atfedilen iki ana pik görülmektedir [129]. 0,1 V'da ilkdeşarjdan sonra, C=O piki yoğunluğunda azalma gözlenirken, 287,2 eV'da bulunan Zn metali ile etkileşim sonucunda oluşması beklenen C-O bağına karşılık gelen pikler daha belirgin hale gelmektedir. XPS ve FT-IR spektrumlarında özellikle çevrim öncesi ve ilkdeşarj sonrasında elde edilen spektrumlarda C=O bağlarında gözlenen değişim, pil çevrimi sırasında Zn iyonları ile C=O bağlarının etkileşimini ve tersinirliğini kanıtlar niteliktedir. Her iki analiz yönteminde elde edilen veriler birbirleri ile uyumludur.



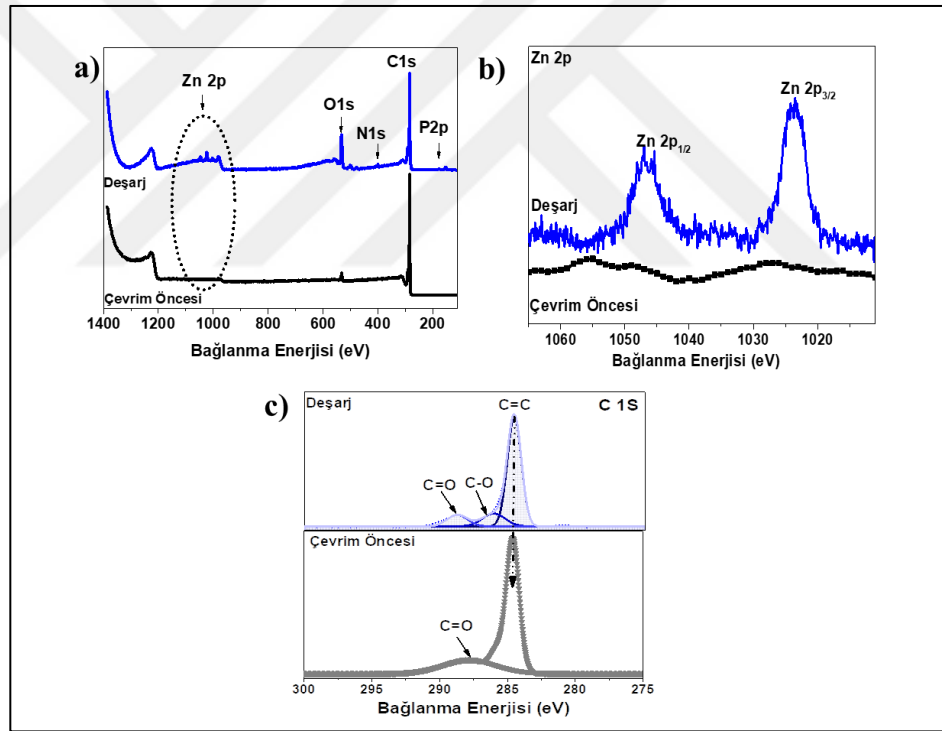
Şekil 7.33: 5/KB için Çevrim öncesi, ilk deşarj çevrimleri için a) Genel XPS spektrumu b) Kısmi Zn2p spektrumu c) Kısmi C1s spektrumu.

Polifosfazen temelli polimer 9 için; zamana bağlı şarj-deşarj grafiğine bağlı olarak çevrim öncesi (Şekil 7.34a), ilk deşarj (0.1V) ve şarj döngülerinde (1.6 V) FT-IR analizi yapıldı (Şekil 7.34b). Çevrim öncesi, ilk deşarj-şarj durumları sırasında C=O ve C-O'nun pik yoğunluk değişimleri incelenmiştir. Polifosfazen yapısı üzerinde yer alan PTO gruplarına ait karakteristik C=O bağının 1673 cm^{-1} 'deki titreşimlerinin deşarj sürecinde azaldığı ve şarj sonrasında ise çevrim öncesi benzer şekilde arttığı görülmektedir [130]. Ayrıca, deşarj durumunda Zn ile C=O gruplarının etkileşimine bağlı olarak C-O bağının 1391 cm^{-1} 'de bulunan titreşimleri ortaya çıkmaktadır [85].



Şekil 7.34: 9/KB için a) Zamana bağlı ilk şarj-deşarj grafiği b) Çevrim öncesi, ilk deşarj ve şarj çevrimleri için FT-IR spektrumu.

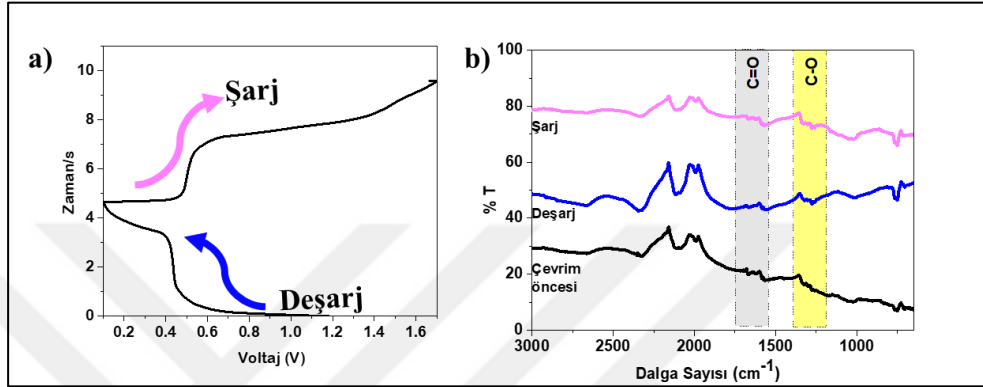
XPS analizlerinde ise çevrim öncesi ve ilk deşarj sonrası alınan örneklerden gerçekleştirilen analizlerde genel spektrumlar karşılaştırıldığında yapı içerisinde beklenen bileşimde C, O, P, N atomlarının bulunduğu ve ilk deşarj çevrimi sonrasında ise Zn atomları yapı içerisinde yer aldığı görülmektedir (Şekil 7.35a). Kısmi Zn2p spektrumu incelendiğinde deşarj durumunda C=O grupları ile Zn atomlarının koordinasyonu sebebiyle 1046.9 ve 1023.5 eV' da görülmektedir (Şekil 7.35b) [131]. Kısmi C1s spektrumunda temel olarak C=C ve C=O bağlanmalarına ait pikler yer almaktadır[131]. Deşarj durumunda C-O bağ oluşumu (286.1 eV) gözlenirken, çevrim öncesi C=O piklerinde (287.7 eV) ilk deşarj sonrasında (288.2 eV) bir azalma oluşmuştur (Şekil 7.35c). Sonuç olarak, XPS verileri FT-IR spektrumlarının sonuçlarıyla tutarlıdır. Elde edilen spektrumlar C=O bağlarının tersinir değişimini ve Zn ile koordinasyonunu desteklemektedir.



Şekil 7.35: 9/KB için Çevrim öncesi, ilk deşarj çevrimleri için a) Genel XPS spektrumu b) Kısmi Zn2p spektrumu c) Kısmi C1s spektrumu.

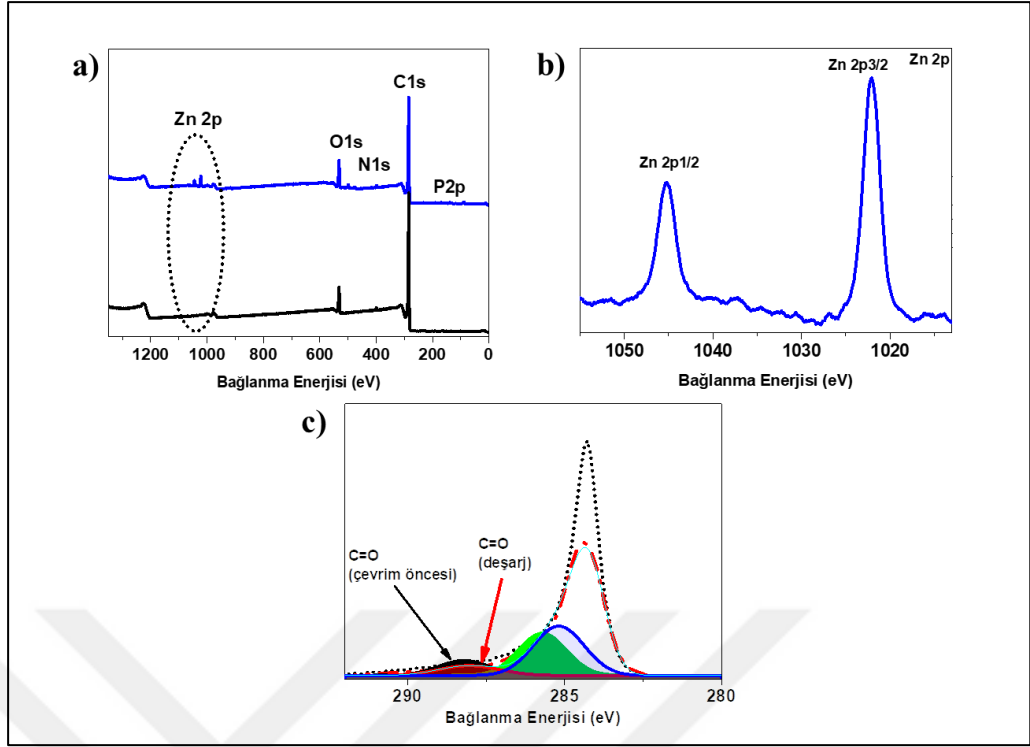
Polifosfazen temelli yan gruplarında DEGME ve antrakinon birimleri bulunduran 10 polimeri için; zamana bağlı şarj-deşarj grafiğine bağlı olarak çevrim öncesi (Şekil 7.36a), ilk deşarj (0.1V) ve şarj döngülerinde (1.6 V) FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.36b). Ana polimer yapısı üzerinde C=O ve C-O bağlarının

bulunması nedeniyle çevrim öncesi, ilk deşarj-şarj durumları sırasında özellikle C=O bağlarının değişimleri incelenmiştir. Polimer ana zincirinde yer alan AQ gruplarına ait karakteristik C=O bağının 1667 cm^{-1} 'deki titreşimlerinin deşarj sürecinde azaldığı ve şarj sonrasında ise çevrim öncesi benzer şekilde arttığı görülmektedir [132]. Ayrıca, deşarj durumunda Zn ile C=O gruplarının etkileşimine bağlı olarak C-O bağının 1356 cm^{-1} 'de bulunan titreşim yoğunluğu artmıştır.



Şekil 7.36: 10/KB için a) Zamana bağlı ilk şarj-deşarj grafiği b) Çevrim öncesi, ilk deşarj ve şarj çevrimleri için FT-IR spektrumu.

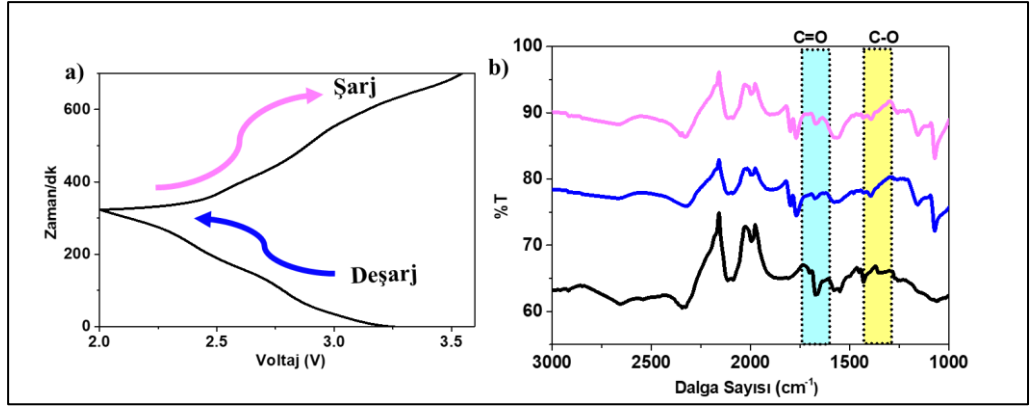
XPS analizlerinde ise çevrim öncesi ve ilk deşarj sonrası alınan örneklerden gerçekleştirilen analizlerde genel spektrumlar karşılaştırıldığında yapı içerisinde beklenen bileşimde C,O,P,N atomlarının bulunduğu ve ilk deşarj çevrimi sonrasında ise Zn atomları yapı içerisinde yer aldığı görülmektedir (Şekil 7.37a). Kısmi Zn2p spektrumu incelendiğinde deşarj durumunda C=O grupları ile Zn atomlarının koordinasyonu sebebiyle Zn 2p_{1/2} ve Zn 2p_{2/3} pikleri sırasıyla 1045.2 ve 1022.1 eV'da görülmektedir (Şekil 7.37b) [86]. Kısmi C1s spektrumunda çevrim öncesinde temel olarak C=C (284.3 eV), C=O (288.3 eV) ve C-O (285.8 eV) bağlanmalarına ait pikler yer almaktadır. Deşarj durumunda C-O bağ oluşumu (286.1 eV) gözlenirken, çevrim öncesi C=O piklerinde ilk deşarj sonrasında (288.2 eV) bir azalma oluşmuştur (Şekil 7.37c). Sonuç olarak, XPS verileri FT-IR spektrumlarının sonuçlarıyla tutarlıdır. Elde edilen spektrumlar C=O bağlarının tersinir değişimini ve Zn ile koordinasyonunu desteklemektedir.



Şekil 7.37: 10/KB'nin Çevrim öncesi, ilk deşarj çevrimleri için a) Genel XPS spektrumu b) Kısmi Zn2p spektrumu c) Kısmi C1s spektrumu.

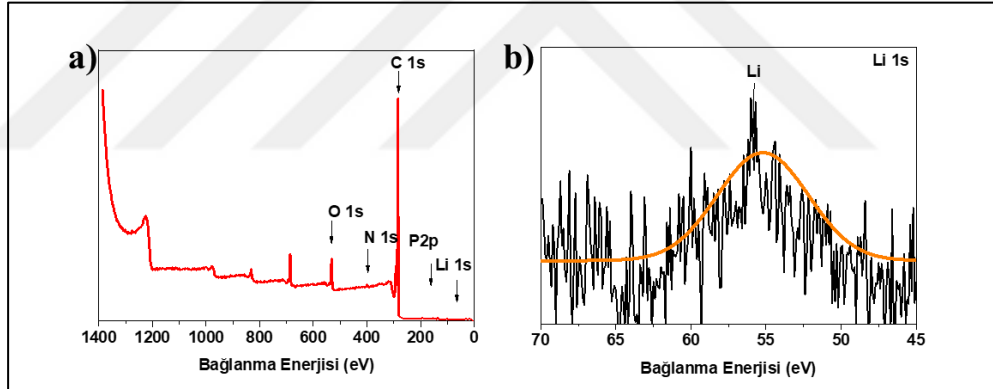
LIB sistemleri için:

LIB pil sistemleri için analiz edilen Polimer 9 için zamana bağlı şarj-deşarj grafiğine bağlı olarak çevrim öncesi (Şekil 7.38a), ilk deşarj (2V) ve şarj döngülerinde (3.5 V) FT-IR analizi yapıldı (Şekil 7.38b). Çevrim öncesi, ilk deşarj-şarj durumları sırasında C=O ve C-O'nun pik yoğunluk değişimleri incelenmiştir. Yapı üzerinde yer alan karakteristik C=O bağının 1673 cm^{-1} 'deki titreşimlerinin deşarj sürecinde azaldığı ve şarj sonrasında ise çevrim öncesi benzer şekilde döndüğü görülmektedir. Ayrıca, deşarj durumunda Li ile C=O gruplarının etkileşimine bağlı olarak 1391 cm^{-1} 'de C-O bağına ait titreşimler oluşmaktadır.



Şekil 7.38: Polimer 9'un a) Zamana bağlı ilk şarj-deşarj grafiği (LIB sistemi için) b) Çevrim öncesi, ilkdeşarj ve şarj çevrimleri için FT-IR spektrumu.

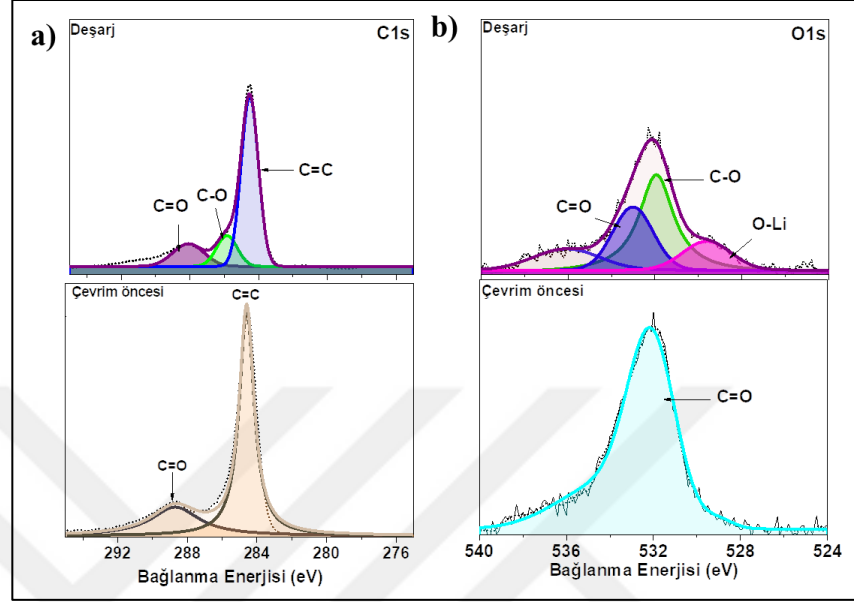
Genel XPS analizi öncelikle ilkdeşarj sonrası alınan örnekten gerçekleştirilmiştir. Genel spektrumda beklenen bileşimde C,O,P,N atomları ile Li atomlarının (55.3 eV-Şekil 7.39b) yapı içerisinde yer aldığı görülmektedir (Şekil 7.39a).



Şekil 7.39: 9/KB için a) Genel XPS spektrumu (Deşarj) b) Kısmi Li1s Spektrumu (Deşarj).

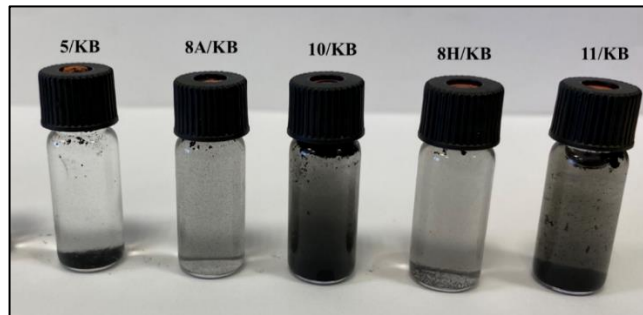
C1s ve O1s analizlerinde çevrim öncesi ve ilkdeşarj sonrası örnekler kullanılarak XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Kısmi C1s spektrumunda temel olarak C=C (284.2 eV) ve C=O (288.7 eV) bağlanmalarına ait pikler yer almaktadır [118]. Deşarj durumunda C-O bağ oluşumu (286.2 eV) gözlenirken, C=O piklerinde ilkdeşarj sonrasında azalma oluşmuştur (Şekil 7.40a). Kısmi O1s spektrumunda (Şekil 7.40b) ise benzer şekilde çevrim öncesi temel pik olarak yer alan C=O bağlarının (532.4 eV), ilkdeşarj sonrasında azaldığı ve Li ile C=O bağlarının etkileşimine bağlı olarak C-O (531.86 eV) ve O-Li (530.7 eV), bağlanmalarının oluştuğu görülmüştür[118]. Sonuç

olarak, XPS verileri FT-IR spektrumlarının sonuçlarıyla tutarlıdır. Elde edilen spektrumlar C=O bağlarının tersinir değişimini ve Li ile koordinasyonunu desteklemektedir.

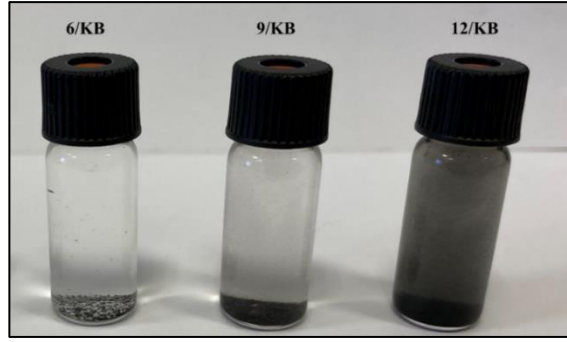


Şekil 7.40: 9/KB için a) Çevrim öncesi-ilk deşarj sonrası a) kısmi C1s spektrumu b) kısmi O1s spektrumu.

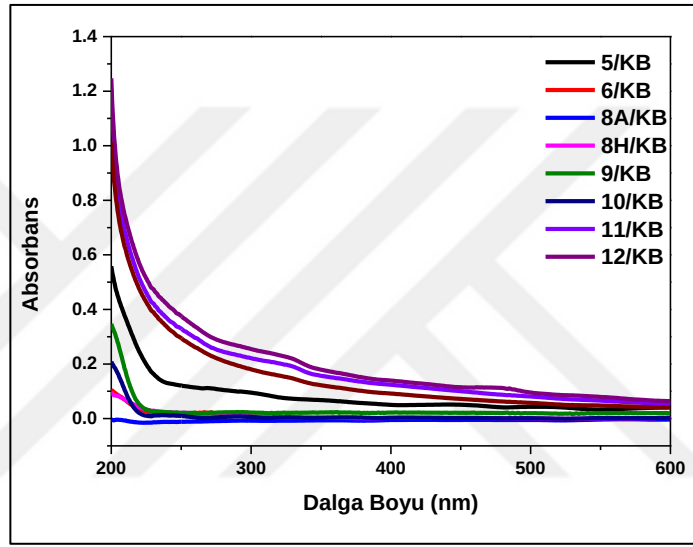
Ayrıca katot olarak hazırlanan malzemelerin çevrim öncesi hazırlanan çözeltilerinin çözünürlük çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sulu çinko pil ölçümlerinde 2M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltileri kullanılmıştır. Çalışılan malzemelerin çözeltileri, pil sistemi içerisinde kullanılan oranları temel alınarak (Aktif madde:KB 30:70), 2 mg örnek/5 mL elektrolit çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltiler fotoğrafları ve UV-Vis spektrumları verilmiştir.



Şekil 7.41: AQ ve AQ-fosfazen temelli katot malzemelerin 2M ZnSO_4 içinde çözeltileri.



Şekil 7.42: PTO ve PTO-fosfazen temelli katot malzemelerin 2M ZnSO₄ içerisindeki çözeltileri.



Şekil 7.43: Fosfazen temelli kinon yapılarının 2M ZnSO₄ içerisinde UV-Vis spektrumları.

Elde edilen sonuçlarda pil sistemleri için hazırlanan fosfazen temelli kinon bileşiklerinin sulu elektrolit sistemi içerisinde herhangi bir renk değişimi göstermediği (Şekil 7.41-Şekil 7.42) ve UV-Vis spektrumlarında da çözünme kaynaklı herhangi bir absorpsiyon piki oluşmadığı görülmektedir (Şekil 7.43). Bu durum, malzemelerin AZIB sistemler için kullanılabilecek elektrot malzemeleri olduğunu kanıtlar niteliktedir.

7.4. Teorik Çalışmalar

Katot malzemesi olarak kullanılan fosfazen temelli organik katot malzemelerinin yapısal düzenlemelerinin daha iyi anlaşılması ve metal iyonlarının koordinasyon mekanizmasının tahmin edilmesi amacıyla yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak teorik hesaplamalar yapılmıştır.

Kullanılan kinon türevlerinden AQ ve PTO birimleri ile elde edilen halkalı/polimerik yapıdaki maddelerin yapısal düzenlemeleri, HOMO-LUMO ve enerji bandı aralıkları belirlenmiştir. Elde edilen optimize geometrideki yapıların elektro-aktif bölgelerini belirlemek için elektron yoğunluk haritalama (MESP) yöntemi kullanılmıştır.

Yapılan çalışmalarda; düşük LUMO enerji seviyesi, daha yüksek bir elektron afinitesini, dolayısıyla daha iyi oksitlenebilirliği gösterirken, yüksek HOMO, daha küçük iyonlaşma potansiyelini ve daha iyi indirgenebilirliği göstermektedir. LUMO ve HOMO enerji seviyeleri arasındaki enerji bandı boşluğu (E_g) ise elektriksel iletkenlik göstergesi olarak kullanılabilir. Bu amaçla elde edilen yapıların bu değerlerinin bilinmesi iletkenlik ve indirgenme potansiyeli ile ilgili olarak bilgi sahibi olunmasını sağlamaktadır [133]. Ayrıca elektro-aktif bölgelerini belirlemek için kullanılan MESP haritalama yönteminde yapıda daha pozitif bölgelerin (mavi renge doğru) bir nükleofil reaktif ile reaksiyona girmeye eğilimli olduğunu, daha negatif bölgelerin (kırmızımsı renk) ise bir elektrofil ile reaksiyona girmeyi tercih edebileceğini göstermektedir. Bu durum katot malzemesi olarak kullanılacak yapılarda aktif katyon ile etkileşime girebilecek bölgelerin tahmin edilmesi için kullanılmaktadır [116].

Bu amaçla tez kapsamında elde edilen fosfazen temelli kinon bileşiklerinin optimize geometrilerinin belirlenmesi amacıyla gaz fazında B3LYP (Becke 3-parameter, Lee–Yang–Parr)/ 6-31G (d,p) metodu kullanılmıştır.

Tablo 7.2: Fosfazen Temelli Organik Katot Malzemelerinin Enerji Değerleri

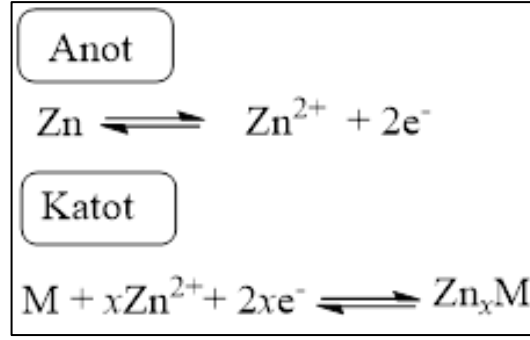
Maddeler	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Enerji Bant Aralığı (eV)
AQ	-7.0028	-2.7997	4.2031
PTO	-7.0607	-3.5630	3.4977
5	-6.8063	-3.0550	3.7396
6	-6.7215	-3.4607	3.2608
8A	-6.1135	-3.0727	3.0408
8H	-6.3992	-3.0748	3.3243
9	-6.4780	-3.7180	2.7600
10	-6.9630	-3.9472	3.2969
11	-6.5590	-3.0520	3.5070
12	-6.4795	-3.3562	3.1233
a.u: atomik birim (atomic unit) 1 a.u= 27.21132 eV			

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda halkalı/polimerik fosfazen yapılarda bağlanan AQ ve PTO gruplarına göre LUMO değerlerinde gözlenen düşüş eğilimi elektron afinitesinin artmasına ve buna bağlı olarak yapıların yüksek indirgenme potansiyeli gösterebilmesi olarak yorumlanmaktadır [118]. Ayrıca enerji bant aralığında gözlenen azalma, elektriksel olarak daha iletken yapıların elde edilebileceği olgusunu desteklemektedir .

Hazırlanan malzemelerin uygulanan pil sistemlerinde metal ile olan etkileşimleri ve organik kinon malzemelerinde gözlenen metal-karbonil grubu koordinasyonunun araştırılması ve olası bağlanma mekanizmalarının açıklanması amacıyla teorik çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle AZIB sistemler için halkalı (Bileşik 5), polimer (polimer 9) ve iki farklı grup bulunduran polimer yapıları (polimer 10) ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. LIB sistemleri için ise uygun sonuçlar elde edilebilen polimer 9 için olası elektrokimyasal mekanizma araştırılmıştır.

AZIB sistemler:

AZIB sistemlerde tersinir Zn^{2+}/Zn iyonlarının sistem içerisindeki yaygın reaksiyonları Şekil 7.44'te verilmiştir.

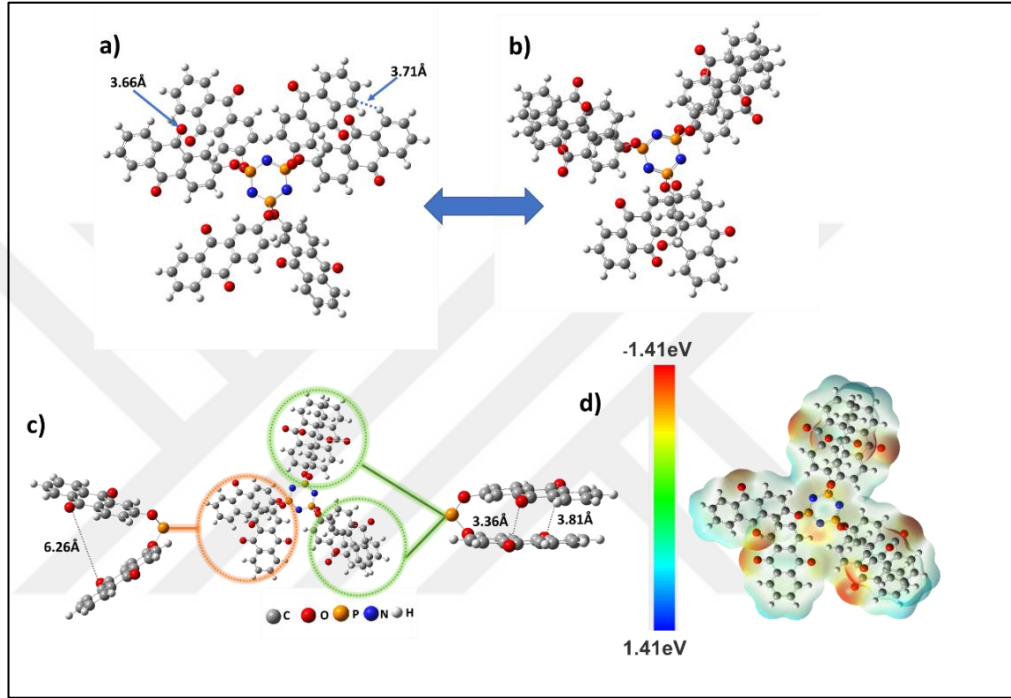


Şekil 7.44: AZIB sistemlerde gerçekleşen genel anot-katot reaksiyonları.

Genel olarak reaksiyonlarda deşarj durumunda çinko iyonları (Zn) yükseltgenerek katot ile etkileşime girer, şarj sırasında ise elektriksel alanın etkisiyle oksidasyon durumu azalır ve Zn iyonu elektron alır; böylece katot Zn^{2+} iyonlarını serbest bırakır. Katmanlı, tünel tipi veya diğer anorganik temelli katot malzemelerde çinko iyonunun interkalasyonu (araya girme) gözlenirken organik katot malzemelerde bu durum çinko iyonunun koordinasyonu ile gerçekleşmektedir. Sulu elektrolitlerin kullanıldığı sistemlerde elektrolitin yüksek proton verme yeteneği metal iyonunun yüksek Lewis asitliğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Metal iyonu ne kadar asidikse, O-H bağı o kadar zayıf olacağından H^+ verme eğilimi o kadar yüksek olacaktır. Bunun dışında metal iyonlarının yüksek desolvasyon enerjisine sahip olması durumunda solvasyonun gerçekleşmesi termodinamik ve kinetik olarak zordur ve bu da metal iyonunun redoks işlemine katılmasını zorlaştırır veya metal iyonu redoks reaksiyonuna dahil olması H^+ 'ın gerisinde kalır. H^+ ve metal iyonlarının eşzamanlı olarak koordine olduğu sistemlerde, metal iyonlarının desolvasyon enerjisinin H^+ 'nın enerjisine yakın olduğu düşünülebilir. Son olarak, kararlı deşarj ürünleri yüksek reaksiyon potansiyeline sahiptir ve sistem içerisinde ilk oluşanlardır. Katot malzemelerinin kararlı protonlanmış ürünlerinin oluşumu, metal iyonlarının yüksek çözünme enerjisi kaynaklı olarak proton bağlanmasını kolaylaştırır. Tüm bu faktörler, metal iyonu ile beraber H^+ iyonunun da sisteme koordine olabilmesini sağlar [134]. Bu nedenle Zn^{2+} ve H^+ iyonları koordinasyon basamaklarında beraber değerlendirilmiştir.

AZIB sistemlerde halkalı fosfazen yapılarından bileşik 5 yapısı için optimize geometrisinden yola çıkılarak elde edilen yapıda AQ birimleri arasındaki uzaklık değeri yaklaşık 3-4 Å'dur (Şekil 7.45a). Bu durum olası bir π - π etkileşiminin olduğunu gösterir niteliktedir. Bu sebeple B3LYP-6,31G (d,p) yöntemi kullanılarak elde edilen geometri üzerinden olası etkileşimlerin açıklanması amacıyla wB97XD/6-31G (d,p)

metodu kullanılarak yapı tekrar optimize edilmiştir (Şekil 7.45b). Elde edilen yapıda bileşik 5 üzerindeki AQ birimlerinin iki farklı düzenleneme bulunabileceği görülmektedir (Şekil 7.44c). Ayrıca Şekil 7.45d’de verilen MESP haritasında beklenildiği gibi antrakinon birimleri üzerindeki C=O gruplarının elektron yoğunluğunun en yüksek olduğu ve kation bağlanmaları için yapı üzerindeki elektro aktif bölgeleri oluşturdukları görülmektedir.



Şekil 7.45: Bileşik 5 yapısı için a) B3LYP/6-31G (d,p) yöntemi kullanılarak elde edilen olası geometri b) wB97XD/6-31G (d,p) yöntemi kullanılarak elde edilen olası geometri c) wB97XD/6-31G (d,p) yöntemine göre yan grupların düzenlenmesi d) MESP haritası.

Zn^{2+}/H^+ iyonlarının olası koordinasyon mekanizmasının araştırılması amacıyla çok fazla atom bulunduran bileşik 5 için basitleştirilmiş bir T* yapısı kullanılmıştır (Şekil 7.46a) (Diğer atomlar dondurulmuştur). Elde edilen yapıların tek nokta enerjisi (single point energy) üzerinden ΔG değerleri karşılaştırılmış ve değerler Tablo 7.3’te verilmiştir. Hesaplamalarda B3LYP/LANL2DZP yöntemi [117] kullanılmış ve aşağıda verilen eşitlik (7.1) üzerinden ΔG (Eb) değerleri elde edilmiştir [132]. Zn^{2+}/H^+ iyonlarının koordinasyonunda MESP sonuçları ve literatür verilerinden yararlanılmıştır [86].

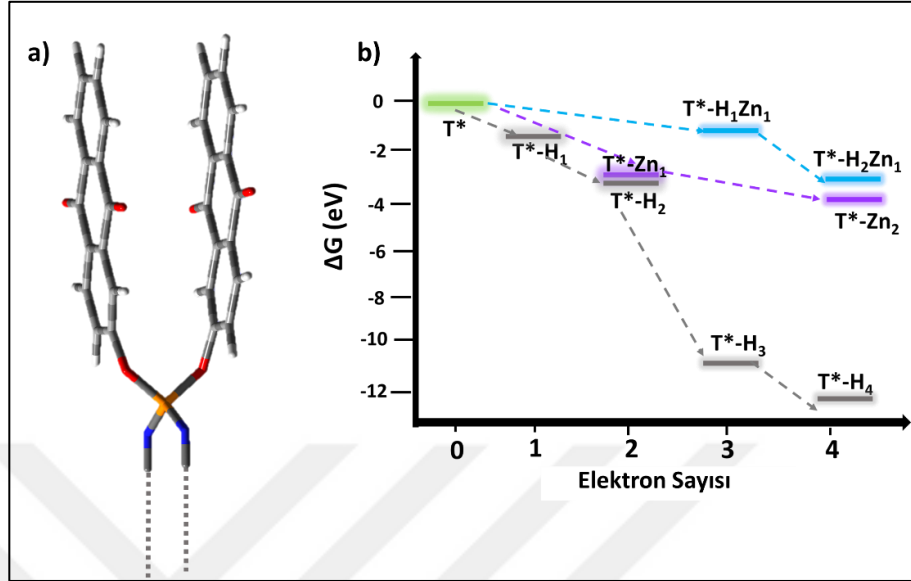
$$Eb = \Delta G = (G_{T^*HxZny}) - (G_{T^*}) - xG_{H^+} - yG_{Zn^{2+}} \quad (7.1)$$

Tablo 7.3: T* yapısı için ΔG değerleri

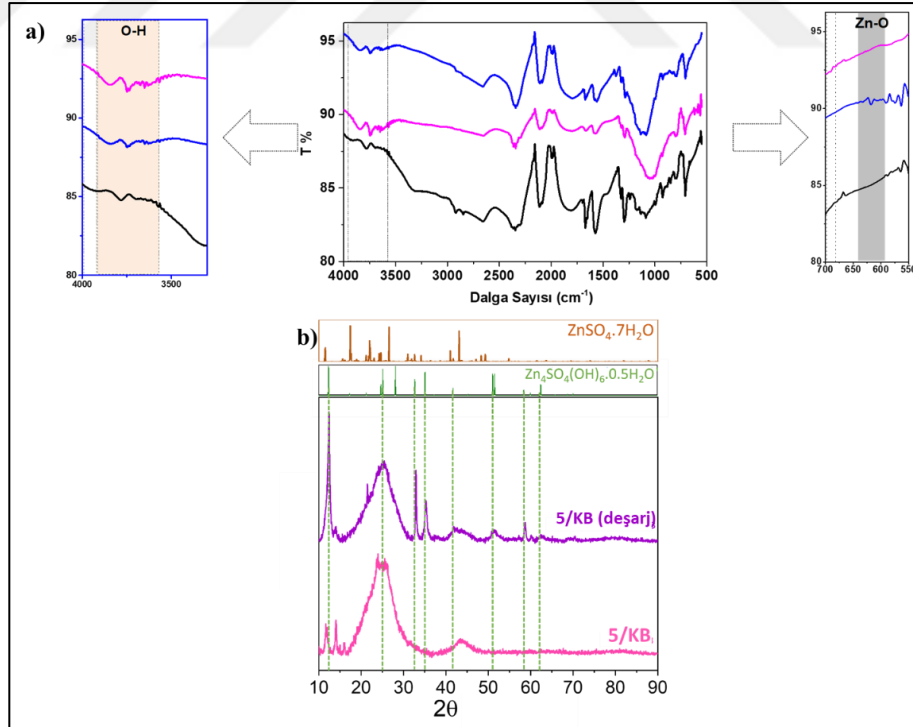
	ΔG /(a.u)	E _b (eV) (ΔG)
Zn	-65.595805	-
H	-0.498911	-
T*	-4762.871298	-
T*-H ₁	-4763.423953	-1.473
T*-Zn ₁	-4828.566502	-2.70
T*-H ₂	-4763.969063	-2.72
T*-H ₃	-4764.788525	-11.44
T*-H ₁ Zn ₁	-4828.993471	-0.747
T*-H ₂ Zn ₁	-4829.584217	-3.24
T*-H ₄	-4765.311200	-12.088
T*-Zn ₂	-4894.198266	-3.68 eV

AZIB sistemleri için organik katot malzemelerinde 3 ana tür iyon koordinasyonu gerçekleşebilmektedir. Bunlar; sadece H⁺, sadece Zn²⁺ ve H⁺/Zn²⁺ birlikte olduğu mekanizmalardır. Bileşik 5 için de bu 3 tür koordinasyon üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. Şekil 7.46b’de görüldüğü gibi, enerjilerine göre koordinasyon basamakları özellikle T*-H₁ (-1.43 eV) ile T*-H₄ (-12.088 eV) için sadece H⁺ iyonunun olduğu basamaklar oldukça baskındır. H⁺ ile karşılaştırıldığında sadece Zn²⁺ iyonunun koordinasyon olasılığı ise daha düşüktür. Elde edilen veriler doğrultusunda Zn²⁺ ya da sadece H⁺ iyonlarını içeren basamaklarda oluşma olasılığı iki iyonlu sistemlerden daha baskın olduğu görülmektedir. Sonuç olarak T*-H₄ bağlanmasının, diğer Zn²⁺ içeren konfigürasyonlardan daha olasıdır. Ancak deneysel şartlar altında, Zn²⁺ ve H⁺ arasında bir rekabete yol açan 2 M ZnSO₄ elektrolitindeki Zn²⁺ konsantrasyonunun H⁺ dan çok daha yüksek olduğu yerlerde Zn iyonlarının koordinasyonu daha olasıdır. Ayrıca ölçümler sonrası gerçekleştirilen FT-IR analizinin genişletilmiş spektrumunda Zn-O (~600 cm⁻¹) ve O-H (3450 cm⁻¹) titreşimleri (Şekil 7.47a) ve XRD analizinde H⁺ iyonlarının şarj-deşarj sürecine katılımını işaret eden Zn₄(OH)₆SO₄.0.5H₂O

oluşumu (Şekil 7.47b) deneysel olarak her iki iyon koordinasyonunun mümkün olduğunu göstermektedir [132, 135].

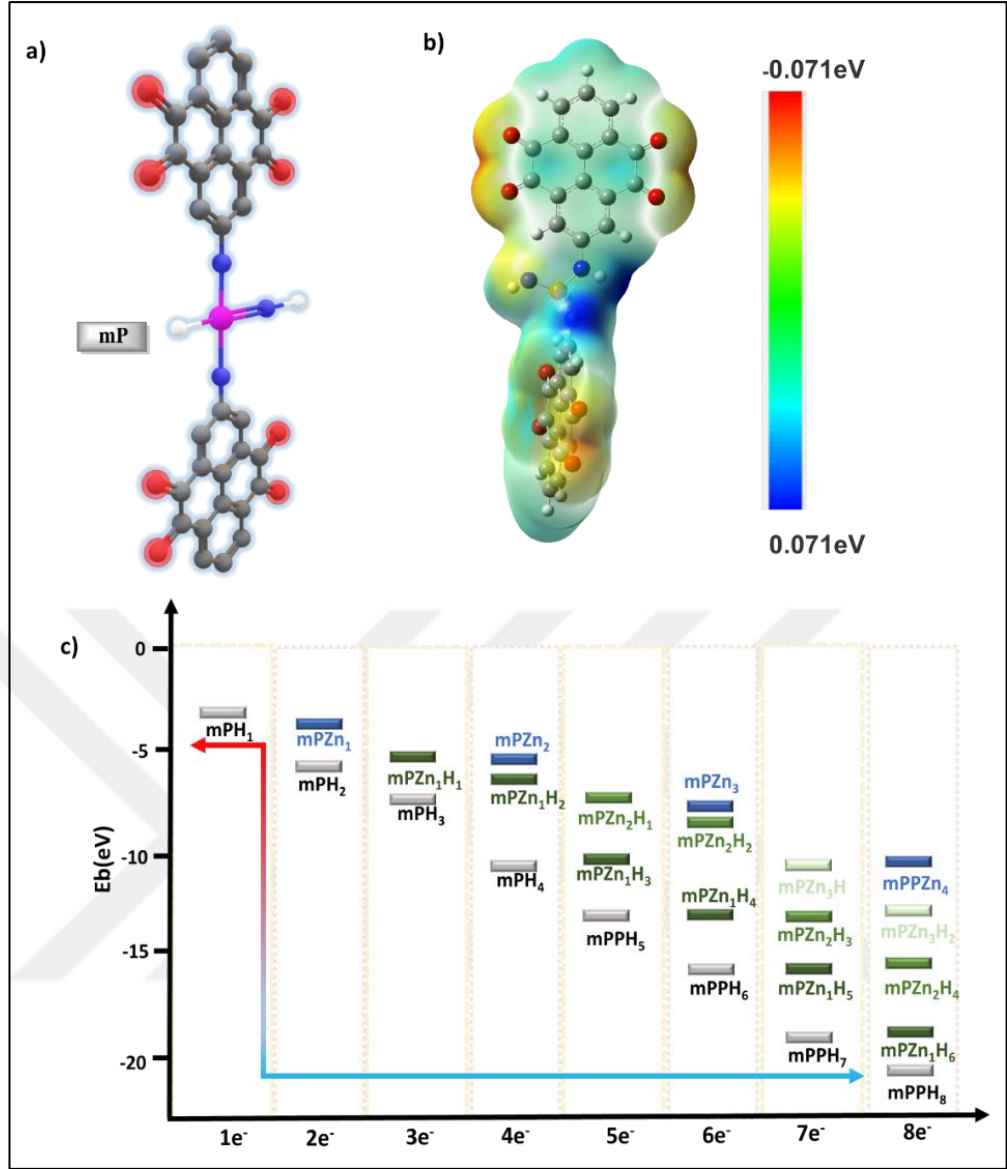


Şekil 7.46: a) Basitleştirilmiş T* yapısı b) Zn^{2+}/H^{+} iyonlarının koordinasyonuna bağlı $\Delta G(E_b)$ grafiği.



Şekil 7.47: a) 5/KB için Çevrim öncesi, ilk deşarj ve şarj konumunda genişletilmiş FT-IR spektrumları b) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 0.5H_2O$ ve 5/KB (Deşarj) XRD spektrumları.

AZIB sistemlerde polimerik fosfazen yapılarında polimer 9 için teorik çalışmalar yapılmıştır. Hesaplamalarda polimer yapısının tekrarlanan monomer(mP) birimleri üzerinden çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Halkalı fosfazen sistemine benzer olarak B3LYP-6,31(d,p) ve B3LYP/LANL2DZP yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca çözücü sistemi etkisinin incelenmesi için IEFPCM (Polarizable Continuum Model) sistemi ile çözücü olarak su seçilmiştir. Hesaplamalarda eşitlik (7.1) yararlanılmıştır. Çok basamaklı koordinasyon basamaklarının hesaplamaları için mP monomerinin optimize edilmiş geometrisi kullanılmıştır (Şekil 7.48a). Yapı üzerine Zn^{2+} ve/veya H^+ iyonlarının koordinasyonu için 1-8 elektron aralığında tüm moleküllerin bağlanma enerjisi negatiftir. Bu nedenle çinko ve hidrojen iyonlarının bu monomer molekülleri ile bağlanma enerjileri, farklı kombinasyonlar uygulanarak araştırılmıştır ve sonuçlar Tablo 7.4’ de verilmiştir. mP yapısı, halkalı fosfazen sisteminde bahsedildiği üzere üç ana koordinasyon tipine (yalnızca H^+ , Zn^{2+} veya her ikisi) ve sekiz ana koordinasyon adımına sahiptir. Her bir iyonun eklenmesiyle oluşan bağlanma enerjileri, katyon koordinasyonunun MESP haritasında da (Şekil 7.48b) görüldüğü üzere PTO grubu üzerindeki C=O üzerinden yapıda çok aşamalı bir koordinasyon yolu ile gerçekleşebileceğini göstermektedir. Şekil 7.48c’de görüldüğü gibi sekiz basamaklı H^+ iyonunun koordinasyon süreci mP yapısı için en ideal yol olarak görülürken katyon koordinasyonunda sadece Zn^{2+} koordinasyonu en az olası yol olarak görülmektedir. Bununla birlikte, hem H^+ hem de Zn^{2+} koordinasyonu, sadece Zn^{2+} koordinasyonundan daha yüksek olasılıktadır. Sonuç olarak teorik hesaplamalar sadece H^+ iyonunun koordinasyonun yüksek olasılıkla gerçekleşebileceğini göstermektedir. Ancak deneysel sonuçlar ile düşünüldüğünde benzer parametrelerden dolayı hem Zn^{2+} ’nın hem de H^+ iyonu yapı üzerine birlikte koordine olabilmesi mümkündür. XRD spektrumunda $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 0.5H_2O$ yapısına ait karakteristik pul şeklindeki morfolojik yüzey özelliği bu durumu desteklemektedir (Şekil 7.49a-b) [136, 137].



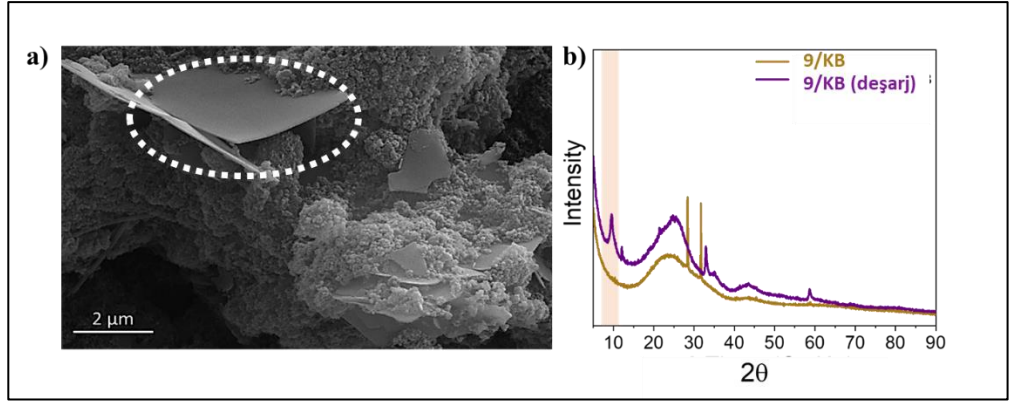
Şekil 7.48: a) Polimer 9 için belirlenen basitleştirilmiş polimer yapısı (mP)
b) MESP haritası c) Elektron sayısına bağlı olarak olası bağlanma enerjileri.

Tablo 7.4: Olası moleköl geometrilerine göre bağlanma enerjileri

	Molekül	ΔG (a.u)	E_b (eV)
	mP	-2334.868696	-
1e ⁻	mP-H ₁	-2335.464794	-2.671
2e ⁻	mP-H ₂	-2336.068739	-5.556
	mP-Zn ₁	-4114.066710	-2.817
3e ⁻	mP-H ₃	-2336.631676	-7.325
	mP-Zn ₁ H ₁	-4114.646069	-5.022

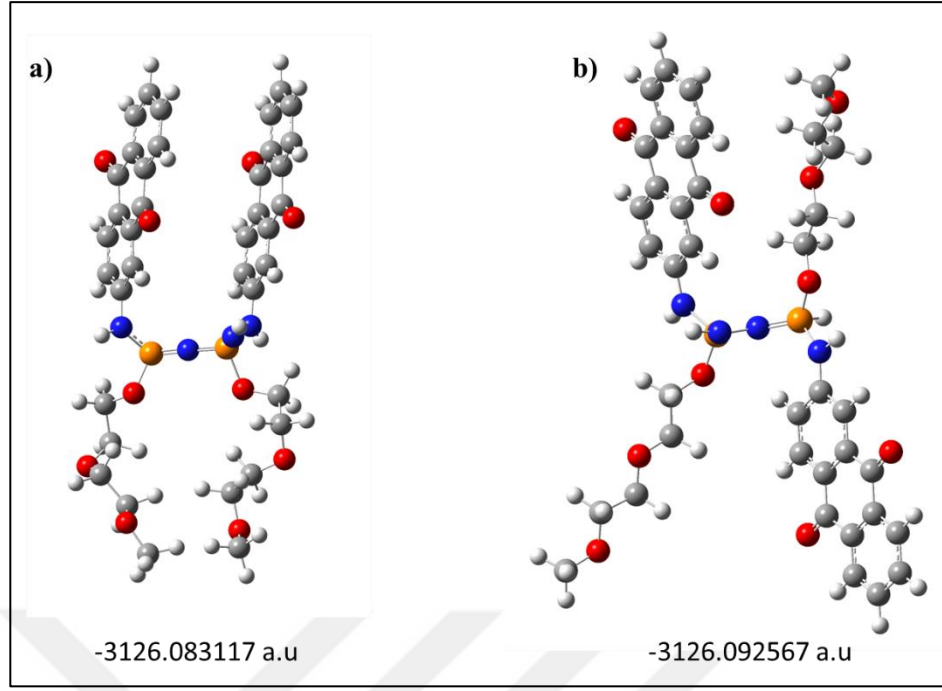
Tablo 7.4: devam

4e-	mP-H ₄	-2337.269270	-11.102
	mP-Zn ₁ H ₂	-4115.192202	-6.498
	mP-Zn ₂	-5893.263290	-5.574
5e-	mP-H ₅	-2337.858549	-13.612
	mP-Zn ₁ H ₃	-4115.847038	-10.604
	mP-Zn ₂ H ₁	-5893.827039	-7.365
6e-	mP-H ₆	-2338.460199	-16.435
	mP-Zn ₁ H ₄	-4116.453262	-13.551
	mP-Zn ₂ H ₂	-5894.379165	-8.840
	mP-Zn ₃	-7672.442501	-7.869
7e-	mP-H ₇	-2339.0464423	-18.836
	mP-Zn ₁ H ₅	-4117.046352	-16.105
	mP-Zn ₂ H ₃	-5895.033020	-13.084
	mP-Zn ₃ H ₁	-7673.032400	-10.391
8e-	mP-H ₈	-2339.648082	-21.661
	mP-Zn ₁ H ₆	-4117.631234	-18.507
	mP-Zn ₂ H ₄	-5895.631955	-15.832
	mP-Zn ₃ H ₂	-7673.625853	-12.927
	mP-Zn ₄	-9451.621504	-10.159



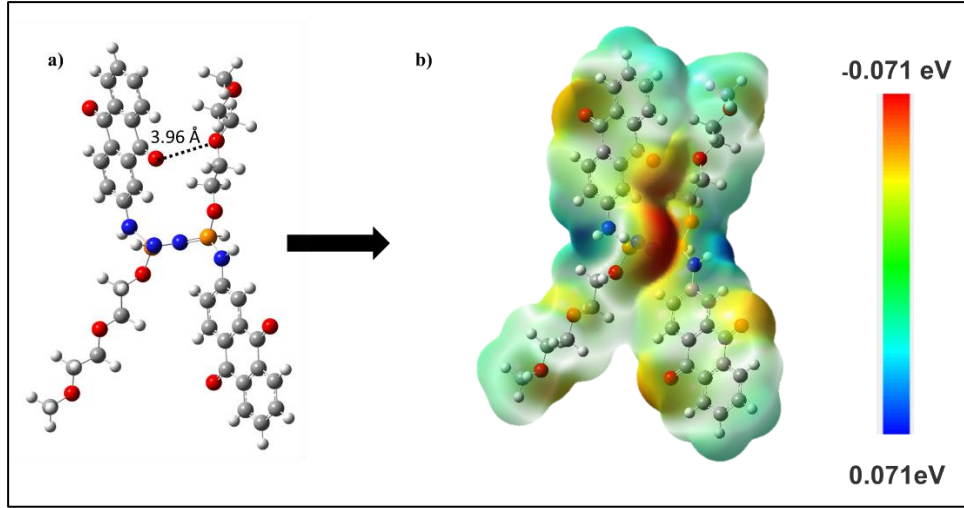
Şekil 7.49: 9/KB katodunun a) ilkdeşarj çevrimi sonrasında SEM görüntüsü b) çevrim öncesi ve ilkdeşarj sonrası XRD spektrumları.

AZIB sistemlerde kullanılan iki farklı grup bulunduran polimer yapıları için teorik çalışmalar olası bağlanma noktalarının belirlenmesi ve MESP haritalarının incelenmesi olarak gerçekleştirilmiştir. İki farklı grup bulunduran polimer yapılarında zinciri üzerinde farklı yapısal düzenlemeler oluşabilir. Bu nedenle 2AQ ve DEGME grupları bulunduran Polimer 10'un monomer ve dimer yapıları için optimize geometrileri belirlenmiş ve özellikle katyonlar için olası bağlanma noktaları göz önüne alınmıştır. Bu polimer üzerindeki grupların sıralanma durumları oldukça karmaşık olacağından dimer yapı üzerinden varsayımlar değerlendirilmiş ve iki olası yapının enerji değerleri karşılaştırılmıştır (Şekil 7.50).



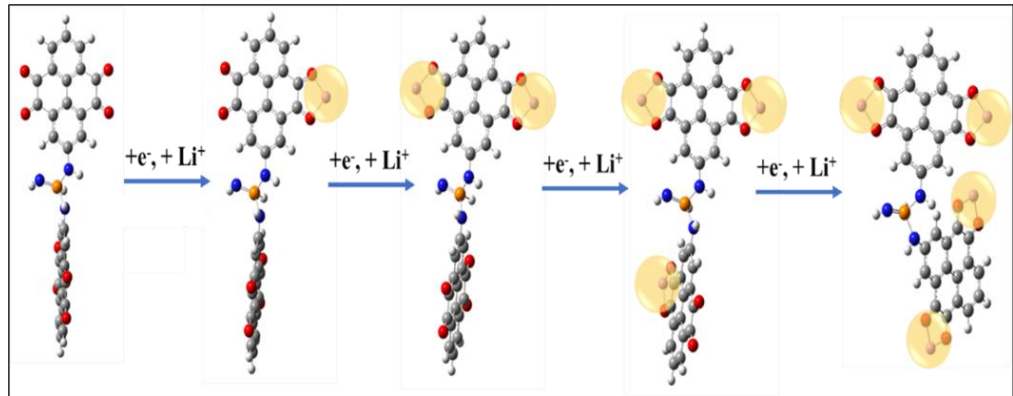
Şekil 7.50: Dimer yapıdaki Polimer 10 yapısının farklı konfigürasyonları.

Elde edilen veriler sonucunda AQ birimleri ile alifatik etoksi (DEGME) birimlerinin karşıt pozisyonda durduğu yapıların daha düşük enerji seviyesine ve daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 7.50b). AQ ve DEGME birimlerinin karşıt pozisyonda bulunduğu dimer yapısının MESP haritası incelendiğinde hem literatür verilerinden hem de halkalı fosfazen yapısı üzerindeki AQ birimlerinin MESP haritası ile karşılaştırıldığında AQ üzerindeki C=O gruplarının elektron yoğunluğunun yüksek olduğu bilinmektedir (Şekil 7.44d) [116]. Etoksi birimlerinden oluşan alifatik DEGME yapısının alkil zinciri üzerindeki oksijen atomları da elektron yoğunluğu yüksek olan bölgelerdendir (Şekil 7.51b). Ayrıca dimer yapıda düzenlenme incelendiğinde AQ ve alifatik etoksi birimleri arasındaki uzaklık $3.96\text{\AA}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 7.51a). Bu mesafeden yararlanılarak özellikle Zn iyonları için koordinasyona uygun bir bölge oluşturulabileceği öngörülmektedir (Zn-O koordinasyonu için bağ uzaklığı $1.8\text{-}2.4\text{\AA}$) [116]. DEGME gruplarının iyon difüzyonunu ve elektrolit ile etkileşimi arttırmasının yanı sıra yapı üzerinde katyon koordinasyonuna da etki edebileceği açıktır.



Şekil 7.51: a) Dimer yapıdaki Polimer 10 yapısının optimize geometrisi b) MESP haritası.

LIB sistemi için uygulanabilir sonuç elde edilebilen 9/KB için özellikle olası lityum bağlanma mekanizması ve redoks potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla teorik çalışmalar gerçekleştirmiştir. Benzer şekilde optimize mP yapısı üzerinden lityum içeren moleküller ($mP-xLi(x=1-4)$) için optimize geometriler belirlenerek toplam enerjileri hesaplanmıştır. En düşük enerji sahip yapılar üzerinden MESP sonuçları göz önüne alındığında, polimer 9 yapısının olası lityum mekanizması verilmiştir (Şekil 7.52).

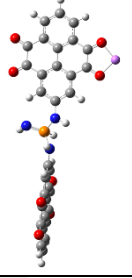
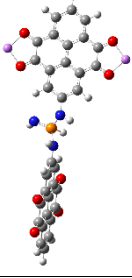
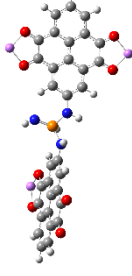


Şekil 7.52: Polimer 9 yapısının mP birimi üzerinden olası lityum bağlanma mekanizması.

Optimize edilmiş en düşük enerjili lityum içeren yapıların bağlanma enerjileri ($\Delta G(Eb)$) Tablo 7.5’de verilmiştir. Bağlanma enerjileri karşılaştırıldığında; mP-1Li (-3.27 eV) ve mP-3Li (-3.27 eV) bağlanmalarının mP-2Li (-2.79 eV) ve mP-4Li (-2.83

eV) göre daha zayıftır. Bu durum hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen ikili indirgeme potansiyelini açıklamaktadır.

Tablo 7.5: mP-xLi(x=1-4) yapıları için enerji değerleri ve olası geometrileri

	Toplam Enerji (au)	En düşük enerjili geometri
mP-1Li	-2342.489427	
mP-2Li	-2350.098595	
mP-3Li	-2357.725387	
mP-4Li	-2365.335747	

Ayrıca teorik redoks potansiyelleri verilen eşitlik (7.2) üzerinden hesaplanmıştır.

$$E_{Redox}^{\circ} = -(G_f^{\circ} - G_{Li}^{\circ})/nF \quad (7.2)$$

G_f° ve G_{Li}° değerleri sırasıyla elde edilen yapıların sonuç ve başlangıç Gibbs Serbest enerji değerleridir. n sayısı yapıdaki lityum atom sayısı, F ise Faraday sabitidir (23.061 kcal V⁻¹ mol⁻¹). Hesaplanan mP-1Li (2,92) mP-3Li (2,93 V) ve mP-2Li (2,40V) - mP-4Li (2,47 V)'da redoks potansiyel değerleri, deneysel CV verileri ile uyumludur.



8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, katot malzeme özelliği gösterebilecek yeni fosfazen temelli kinon bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda kinon türevlerinin halkalı fosfazen yapısı üzerine süstitüsü sonucu halkalı fosfazen merkezli yapılar (5, 6) ile polifosfazen zinciri üzerine süstitüe kinon türevleri ve DEGME gruplarının reaksiyonu sonucunda oluşan lineer polifosfazen temelli kinon yapılarının sentezleri (8A, 8H, 9, 10, 11 ve 12) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapılar, sentez işlemleri gerçekleştirildikten sonra uygun spektroskopik yöntemler kullanılarak (^{31}P , ^1H NMR, FT-IR, MALDI) karakterize edilmiş, yüzey özellikleri (SEM) ve termal özellikleri (DSC, TGA) incelenmiştir. Daha sonra elde edilen yapılar elektrokimyasal ölçümler için katot malzemesi olarak hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerin değerlendirilmesi için fosfazen yapılarının öncelikle sulu çinko pil sistemleri için döngüsel voltametri, voltaj-kapasite grafiği, farklı akım yoğunluklarında kapasite testleri, kapasite-çevrim sayısı grafikleri ve uygun yapılar için empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

AQ grubu içeren halkalı ve polimerik malzemeler katot malzemesi olarak uygun AZIB ve LIB sistemlerinde kullanılmıştır. Halkalı fosfazen temelli bileşik 5 için 120C-5C aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerde ortalama 150 mAh.g^{-1} kapasite değerine ulaşılmıştır. Ayrıca 30C akım yoğunluğunda AQ ile karşılaştırıldığında 144 mAh.g^{-1} deşarj kapasitesi ve %82,5 kapasite tutma oranı ulaşılmıştır. Ultra hızlı 100C akım yoğunluğunda ise 30.000 çevrimden fazla 100 mAh.g^{-1} üzerinde kapasite değerini koruduğu görülmüştür. AQ grubu bulunduran 8A ve 8H polimeri ile hazırlanan katot malzemelerinde 8A için 30C-C/2 aralığında, 8H için ise 120C-5C elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Özellikle 8A ile hazırlanan sistemde 20C akım yoğunluğunda 100 çevrim sonrasında yapısal bozunma/çözünme kaynaklı olabileceği düşünülen kapasite kaybı ve bozunmalar gözlenmiştir. 8H ile hazırlanan sistemde ise aynı akım yoğunluğunda gerçekleştirilen kapasite testinde 200 çevrimde 85 mAh.g^{-1} lik stabil kapasite değerine ulaşılmıştır. İyon difüzyonunu ve çevrim kararlılığını iyileştirme amacıyla hazırlanan AQ-DEGME grupları bulunduran polimer yapılarında (10, 11) beklenildiği gibi 8A ve 8H yapılarına göre daha yüksek çevrim kararlılığına ulaşılmıştır. Polimer 11 ile hazırlanan sistemde 30C-C/2 aralığında 100

mAh.g⁻¹ üzerinde kapasite değerleri elde edildi. Ayrıca akım yoğunluğu 10C olarak ayarlandığında 4000 çevrim üzerinde 125 mAh.g⁻¹ kapasite değerine ulaşılmıştır. Benzer şekilde, polimer 11 ile hazırlanan AZIB sisteminde, 5C akım yoğunluğunda 1400 çevrim üzerinde stabil 79 mAh.g⁻¹ kapasite değeri elde edilmiştir. AQ grupları ile oluşturulan fosfazen temelli yapılarda yüksek kapasite değerlerine ulaşabilen, ultra hızla çalışabilen, uzun ömürlü ve yüksek kolombik verim değerlerine de sahip malzemeler elde edilmiştir. Ayrıca oluşturulan iki farklı grup bulunduran polimer yapılarında beklenen ölçüde çevrim sayısında iyileştirme gerçekleşmiştir.

PTO grubu bulunduran halkalı ve polimerik malzemeler katot malzemesi olarak uygun AZIB ve LIB sistemlerinde kullanılmıştır. AZIB sisteminde halkalı fosfazen temelli bileşik 6 için 10C akım yoğunluğunda ~150 mAh.g⁻¹ üzerinde deşarj kapasitesine ulaşılmıştır. Elde edilen kapasite değerleri yüksek olmasına rağmen muhtemel yapısal bozunma/çözünme kaynaklı problemlerden dolayı stabil kapasite değerlerine ulaşamamış ve şarj-deşarj döngüleri sırasında polarizasyon ile karşılaşmıştır. Polimerik yapıda tasarlanan Polimer 9 ile hazırlanan AZIB sisteminde 20C-1C aralığında 80 mAh.g⁻¹ üzerinde kapasite değeri elde edilmiştir. Ayrıca akım yoğunluğu 10C ayarlandığında 1000 çevrimde 118 mAh.g⁻¹ kapasite değerine ulaşılmıştır. Ana zincirinde PTO-DEGME grupları bulunan Polimer 12 beklenildiği gibi çevrim sayısında gelişme gözlenmiş 1000 çevrim üzerinde ~100 mAh.g⁻¹ stabil kapasite değerine ulaşılmıştır.

Lityum iyon batarya sistemleri için uygun CV grafikleri ve kapasite değeri elde edilebilen 8A ve 9 polimerleri test edilmiştir. AQ grubu bulunduran 8A polimerinin 5C-C/5 aralığında ortalama 130 mAh.g⁻¹ kapasite değerine ulaşılmıştır. Ancak özellikle düşük akım yoğunluklarında polarizasyonun arttığı ve stabil kapasite değerinin elde edilemediği görülmüştür. PTO grubu bulunduran Polimer 9 ile gerçekleştirilen elektrokimyasal ölçümlerde ise 118-192 mAh.g⁻¹ kapasite değerlerine ulaşılmıştır. Akım yoğunluğu 10C'ye ayarlandığında 500 çevrimde stabil 172 mAh.g⁻¹ kapasite değerinin yanı sıra %72 kapasite tutma oranı ve yüksek kolombik verim değerine ulaşılmıştır.

Fosfazen temelli kinon yapılarının termal kararlılıkları farklı metotlar kullanılarak incelenmiştir. Özellikle polimer yapılarının TGA verilerinden elde edilen Td-%kalan miktarları ve hesaplanan LOI değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle SIT ve SET değerleri incelendiğinde kısa sürede tutuşma göstermeyen,

tutuşma gerçekleştikten sonra oldukça kısa süre de sönebilen yapılar elde edilmiştir. Organik katot malzemeleri (AQ-PTO) ile karşılaştırıldıklarında fosfazen temelli yapıların termal olarak kararlı ve güvenilir katot malzemeleri sınıfında yer alabileceği söylenebilir.

AZIB ve LIB sistemleri için uygulanan yapıların olası elektrokimyasal mekanizmasının incelenmesi, şarj-deşarj sırasında gerçekleşmesi beklenen yapısal değişimlerin incelenmesi amacıyla elektrokimyasal ölçümler sonrasında ex-situ FT-IR ve XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. AQ ve PTO grupları bulunduran yapılarda özellikle grupların üzerinde bulunan elektro-aktif karbonil gruplarında (C=O) şarj-deşarj sırasında gerçekleşen değişimleri incelenmiştir. Yapılan her iki analizde de C=O gruplarında tersinir şekilde değişimler gözlenmiştir. Ayrıca özellikledeşarj durumunda yapı içerisinde metal-C=O koordinasyon oluşumu desteklenmiştir. Olası elektrokimyasal mekanizmanın açıklanması amacıyla teorik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Halkalı ve polimer yapıların HOMO, LUMO ve bant aralıkları uygun yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca AZIB sistemler için Zn^{2+}/H^+ koordinasyonu araştırılmış ve deneysel veriler ile uygunluğu karşılaştırılmıştır. LIB sistemi için kullanılan polimerik yapının olası lityum bağlanma mekanizması açıklanmış ve uygun eşitlikler kullanılarak hesaplanan redoks potansiyelleri deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. İki farklı grup bulunduran polimer yapıları için ise olası elektro-aktif alanları MESP haritalama yöntemi kullanılarak açıklanmıştır.

Sonuç olarak elde edilen fosfazen temelli kinon bileşikler AZIB ve LIB sistemlerinde pil ölçümleri için önemli parametreler olan kapasite, çevrim sayısı, kolombik verim parametrelerinde başarılı sonuçlara ulaşılmıştır. Bu tez çalışmasında amaçlanan termal, kimyasal ve oksidatif olarak kararlı fosfazenler üzerinden, farklı formda ve sayıda redoks aktif merkez içeren kinon türevleri ile elde edilen yapıların AZIB ve LIB sistemleri için alternatif anorganik-organik hibrit malzemeleri olarak kullanılabileceği görülmüştür.

Ayrıca farklı oranlarda karbon nanotüp malzemeler kullanılarak hazırlanabilecek kompozit malzemeler ile elektrokimyasal performanslarının geliştirebileceği ve bazı malzemelerde karşılan çözünürlük ve iletkenlik problemleri için alternatif bir çözüm bulunabileceği düşünülmektedir. Bu amaç ile TÜBİTAK destekli 222Z216 numaralı 1002-B Acil Destek Modülü projesi ile ileri çalışmalar yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Sarmah S., Lakhanlal, Kakati B. K., Deka D., (2022), "Recent advancement in rechargeable battery technologies", WIREs Energy and Environment, e461.
- [2] Liang Y., Zhao C.-Z., Yuan H., Chen Y., Zhang W., Huang J.-Q., Yu D., Liu Y., Titirici M.-M., Chueh Y.-L., Yu H., Zhang Q., (2019), "A review of rechargeable batteries for portable electronic devices", InfoMat, 1 (1), 6-32.
- [3] Zhu Z., Jiang T., Ali M., Meng Y., Jin Y., Cui Y., Chen W., (2022), "Rechargeable Batteries for Grid Scale Energy Storage", Chemical Reviews, 122 (22), 16610-16751.
- [4] Fichtner M., Edström K., Ayerbe E., Berecibar M., Bhowmik A., Castelli I. E., Clark S., Dominko R., Erakca M., Franco A. A., Grimaud A., Horstmann B., Latz A., Lormann H., Meeus M., Narayan R., Pammer F., Ruhland J., Stein H., Vegge T., Weil M., (2022), "Rechargeable Batteries of the Future—The State of the Art from a BATTERY 2030+ Perspective", Advanced Energy Materials, 12 (17), 2102904.
- [5] Zhang X., Li L., Fan E., Xue Q., Bian Y., Wu F., Chen R., (2018), "Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries", Chemical Society Reviews, 47 (19), 7239-7302.
- [6] Kim H., Ji H., Wang J., Ceder G., (2019), "Next-Generation Cathode Materials for Non-aqueous Potassium-Ion Batteries", Trends in Chemistry, 1 (7), 682-692.
- [7] Cui J., Guo Z., Yi J., Liu X., Wu K., Liang P., Li Q., Liu Y., Wang Y., Xia Y., Zhang J., (2020), "Organic Cathode Materials for Rechargeable Zinc Batteries: Mechanisms, Challenges, and Perspectives", ChemSusChem, 13 (9), 2160-2185.
- [8] Zhang H., Gao Y., Liu X.-H., Yang Z., He X.-X., Li L., Qiao Y., Chen W.-H., Zeng R.-H., Wang Y., Chou S.-L., (2022), "Organic Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: From Fundamental Research to Potential Commercial Application", Advanced Functional Materials, 32 (4), 2107718.
- [9] Lyu H., Sun X.-G., Dai S., (2021), "Organic Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Past, Present, and Future", Advanced Energy and Sustainability Research, 2 (1), 2000044.
- [10] Borah R., Hughson F. R., Johnston J., Nann T., (2020), "On battery materials and methods", Materials Today Advances, 6, 100046.
- [11] Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G., (2015), "Li-ion battery materials: present and future", Materials Today, 18 (5), 252-264.

- [12] Whittingham M. S., (1976), "Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry", *Science*, 192 (4244), 1126-1127.
- [13] Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B., (1981), "Li_xCoO₂ (0<x≤1): A new cathode material for batteries of high energy density", *Solid State Ionics*, 3-4, 171-174.
- [14] Thackeray M. M., David W. I. F., Bruce P. G., Goodenough J. B., (1983), "Lithium insertion into manganese spinels", *Materials Research Bulletin*, 18 (4), 461-472.
- [15] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B., (1997), "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (4), 1188.
- [16] Lai X., Chen Q., Tang X., Zhou Y., Gao F., Guo Y., Bhagat R., Zheng Y., (2022), "Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective", *eTransportation*, 12, 100169.
- [17] Kwade A., Haselrieder W., Leithoff R., Modlinger A., Dietrich F., Droeder K., (2018), "Current status and challenges for automotive battery production technologies", *Nature Energy*, 3 (4), 290-300.
- [18] Liu Y., Zhang R., Wang J., Wang Y., (2021), "Current and future lithium-ion battery manufacturing", *iScience*, 24 (4), 102332.
- [19] Li H., Ma L., Han C., Wang Z., Liu Z., Tang Z., Zhi C., (2019), "Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives", *Nano Energy*, 62, 550-587.
- [20] Zhang N., Chen X., Yu M., Niu Z., Cheng F., Chen J., (2020), "Materials chemistry for rechargeable zinc-ion batteries", *Chemical Society Reviews*, 49 (13), 4203-4219.
- [21] Huang S., Zhu J., Tian J., Niu Z., (2019), "Recent Progress in the Electrolytes of Aqueous Zinc-Ion Batteries", *Chemistry – A European Journal*, 25 (64), 14480-14494.
- [22] Xu W., Wang Y., (2019), "Recent Progress on Zinc-Ion Rechargeable Batteries", *Nano-Micro Letters*, 11 (1), 90.
- [23] Fang G., Zhou J., Pan A., Liang S., (2018), "Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries", *ACS Energy Letters*, 3 (10), 2480-2501.
- [24] Liang H., Cao Z., Ming F., Zhang W., Anjum D. H., Cui Y., Cavallo L., Alshareef H. N., (2019), "Aqueous Zinc-Ion Storage in MoS₂ by Tuning the Intercalation Energy", *Nano Letters*, 19 (5), 3199-3206.

- [25] Wan F., Wang X., Bi S., Niu Z., Chen J., (2019), "Freestanding reduced graphene oxide/sodium vanadate composite films for flexible aqueous zinc-ion batteries", *Science China Chemistry*, 62 (5), 609-615.
- [26] Chao D., Zhu C., Song M., Liang P., Zhang X., Tiep N. H., Zhao H., Wang J., Wang R., Zhang H., Fan H. J., (2018), "A High-Rate and Stable Quasi-Solid-State Zinc-Ion Battery with Novel 2D Layered Zinc Orthovanadate Array", *Advanced Materials*, 30 (32), 1803181.
- [27] Sun W., Wang F., Hou S., Yang C., Fan X., Ma Z., Gao T., Han F., Hu R., Zhu M., Wang C., (2017), "Zn/MnO₂ Battery Chemistry With H⁺ and Zn²⁺ Coinsertion", *Journal of the American Chemical Society*, 139 (29), 9775-9778.
- [28] Chao D., Zhou W., Ye C., Zhang Q., Chen Y., Gu L., Davey K., Qiao S.-Z., (2019), "An Electrolytic Zn–MnO₂ Battery for High-Voltage and Scalable Energy Storage", *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (23), 7823-7828.
- [29] Xu C., Yang Z., Zhang X., Xia M., Yan H., Li J., Yu H., Zhang L., Shu J., (2021), "Prussian Blue Analogues in Aqueous Batteries and Desalination Batteries", *Nanomicro Lett*, 13 (1), 166.
- [30] Schon T. B., McAllister B. T., Li P.-F., Seferos D. S., (2016), "The rise of organic electrode materials for energy storage", *Chemical Society Reviews*, 45 (22), 6345-6404.
- [31] Zhang M., Zhang Y., Huang W., Zhang Q., (2020), "Recent Progress in Calix[n]quinone (n=4, 6) and Pillar[5]quinone Electrodes for Secondary Rechargeable Batteries", *Batteries & Supercaps*, 3 (6), 476-487.
- [32] Tie Z., Niu Z., (2020), "Design Strategies for High-Performance Aqueous Zn/Organic Batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (48), 21293-21303.
- [33] Zhu Q.-N., Wang Z.-Y., Wang J.-W., Liu X.-Y., Yang D., Cheng L.-W., Tang M.-Y., Qin Y., Wang H., (2021), "Challenges and strategies for ultrafast aqueous zinc-ion batteries", *Rare Metals*, 40 (2), 309-328.
- [34] Lu Y., Zhang Q., Li L., Niu Z., Chen J., (2018), "Design Strategies toward Enhancing the Performance of Organic Electrode Materials in Metal-Ion Batteries", *Chem*, 4 (12), 2786-2813.
- [35] Lu Y., Chen J., (2020), "Prospects of organic electrode materials for practical lithium batteries", *Nature Reviews Chemistry*, 4 (3), 127-142.
- [36] Häupler B., Wild A., Schubert U. S., (2015), "Carbonyls: Powerful Organic Materials for Secondary Batteries", *Advanced Energy Materials*, 5 (11), 1402034.

- [37] Du W., Du X., Ma M., Huang S., Sun X., Xiong L., (2022), "Polymer Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Advanced Functional Materials*, 32 (21), 2110871.
- [38] Zhu L., Ding G., Xie L., Cao X., Liu J., Lei X., Ma J., (2019), "Conjugated Carbonyl Compounds as High-Performance Cathode Materials for Rechargeable Batteries", *Chemistry of Materials*, 31 (21), 8582-8612.
- [39] Nokami T., Matsuo T., Inatomi Y., Hojo N., Tsukagoshi T., Yoshizawa H., Shimizu A., Kuramoto H., Komae K., Tsuyama H., Yoshida J.-i., (2012), "Polymer-Bound Pyrene-4,5,9,10-tetraone for Fast-Charge and -Discharge Lithium-Ion Batteries with High Capacity", *Journal of the American Chemical Society*, 134 (48), 19694-19700.
- [40] 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.
- [41] Wilkinson D., Bhosale M., Amores M., Naresh G., Cussen S. A., Cooke G., (2021), "A Quinone-Based Cathode Material for High-Performance Organic Lithium and Sodium Batteries", *ACS Applied Energy Materials*, 4 (11), 12084-12090.
- [42] Voropaeva D. Y., Safronova E. Y., Novikova S. A., Yaroslavtsev A. B., (2022), "Recent progress in lithium-ion and lithium metal batteries", *Mendeleev Communications*, 32 (3), 287-297.
- [43] Liang Y., Zhang P., Chen J., (2013), "Function-oriented design of conjugated carbonyl compound electrodes for high energy lithium batteries", *Chemical Science*, 4 (3), 1330-1337.
- [44] Wang X., Shang Z., Yang A., Zhang Q., Cheng F., Jia D., Chen J., (2019), "Combining Quinone Cathode and Ionic Liquid Electrolyte for Organic Sodium-Ion Batteries", *Chem*, 5 (2), 364-375.
- [45] Wu D., Jing F., Xi X., Ma L., Lu D., Yang P., Liu R., (2019), "An acid-pasting approach towards perylenetetracarboxylic diimide based lithium/sodium ion battery cathodes with high rate performances", *Journal of Colloid and Interface Science*, 538, 597-604.
- [46] Gao X., Yin W., Liu X., (2021), "Carbon nanotubes-based electrode for Zn ion batteries", *Materials Research Bulletin*, 138, 111246.
- [47] Shi R., Liu L., Lu Y., Li Y., Zheng S., Yan Z., Zhang K., Chen J., (2021), "In Situ Polymerized Conjugated Poly(pyrene-4,5,9,10-tetraone)/Carbon Nanotubes Composites for High-Performance Cathode of Sodium Batteries", *Advanced Energy Materials*, 11 (6), 2002917.

- [48] Zheng S., Sun H., Yan B., Hu J., Huang W., (2018), "High-capacity organic electrode material calix[4] quinone/CMK-3 nanocomposite for lithium batteries", *Science China Materials*, 61 (10), 1285-1290.
- [49] Chandrasekhar V., Chakraborty A. (2020), "Phosphazenes". "Organophosphorus Chemistry: Volume 49", The Royal Society of Chemistry.
- [50] Stokes H. N., (1899), "Über die Metaphosphimsäuren", *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 19 (1), 36-58.
- [51] Gladstone J. H., Holmes J. D., (1864), "XXVII.—On chlorophosphuret of nitrogen, and its products of decomposition", *Journal of the Chemical Society*, 17 (0), 225-237.
- [52] Stokes H., (1985), "On the chloronitrides of phosphorus", *Journal of the American Chemical Society*, 17, 275-291.
- [53] Stokes H., (1897), "On the Chloronitrides of Phosphorus (II)", *Journal of the American Chemical Society*, 19, 782-796.
- [54] Schenck R., Römer G., (1924), "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 57 (8), 1343-1355.
- [55] Gleria M., De Jaeger R., (2004), "Phosphazenes: A worldwide insight", Edition, Nova Publishers.
- [56] Uslu A., Tümay S. O., Yeşilot S., (2022), "Fluorescent materials based on phosphazene derivatives and their applications: Sensors and optoelectronic devices", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 53, 100553.
- [57] Allcock H. R., Cook W. J., Mack D. P., (1972), "Phosphonitrilic compounds. XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-substituent poly(aminophosphazenes)", *Inorganic Chemistry*, 11 (11), 2584-2590.
- [58] Allen C. W., (1991), "Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes", *Chemical Reviews*, 91 (2), 119-135.
- [59] Breza M., (2000), "The electronic structure of planar phosphazene rings", *Polyhedron*, 19 (4), 389-397.
- [60] Uslu A., Yeşilot S., (2015), "Chiral configurations in cyclophosphazene chemistry", *Coordination Chemistry Reviews*, 291, 28-67.
- [61] Chaplin A. B., Harrison J. A., Dyson P. J., (2005), "Revisiting the Electronic Structure of Phosphazenes", *Inorganic Chemistry*, 44 (23), 8407-8417.
- [62] Stokes A. C., (1897), "LXVII.—Some new forms of American Rotifera.—II", *Annals and Magazine of Natural History*, 19 (114), 628-633.

- [63] Allcock H. R., Kugel R. L., (1965), "Synthesis of High Polymeric Alkoxy- and Aryloxyphosphonitriles", *Journal of the American Chemical Society*, 87 (18), 4216-4217.
- [64] Mark J. E., Allcock H. R., West R. (2005), "Polyphosphazenes". In: J. E. Mark, H. R. Allcock and R. West J. E. Mark, H. R. Allcock and R. WestJ. E. Mark, H. R. Allcock and R. Wests, "Inorganic Polymers", Oxford University Press.
- [65] Rothmund S., Teasdale I., (2016), "Preparation of polyphosphazenes: a tutorial review", *Chemical Society Reviews*, 45 (19), 5200-5215.
- [66] Hsu W.-H., Csaba N., Alexander C., Garcia-Fuentes M., (2020), "Polyphosphazenes for the delivery of biopharmaceuticals", *Journal of Applied Polymer Science*, 137 (25), 48688.
- [67] Sohn Y. S., Cho Y. H., Baek H., Jung O.-S., (1995), "Synthesis and Properties of Low Molecular Weight Polyphosphazenes", *Macromolecules*, 28 (22), 7566-7568.
- [68] Weikel A. L., Cho S. Y., Morozowich N. L., Nair L. S., Laurencin C. T., Allcock H. R., (2010), "Hydrolysable polylactide–polyphosphazene block copolymers for biomedical applications: synthesis, characterization, and composites with poly(lactic-co-glycolic acid)", *Polymer Chemistry*, 1 (9), 1459-1466.
- [69] Qiu L. Y., Yan M. Q., (2009), "Constructing doxorubicin-loaded polymeric micelles through amphiphilic graft polyphosphazenes containing ethyl tryptophan and PEG segments", *Acta Biomaterialia*, 5 (6), 2132-2141.
- [70] Li Z., Chen C., McCaffrey M., Yang H., Allcock H. R., (2020), "Polyphosphazene Elastomers with Alkoxy and Trifluoroethoxy Side Groups", *ACS Applied Polymer Materials*, 2 (2), 475-480.
- [71] Rhili K., Chergui S., ElDouhaibi A. S., Siaj M., (2021), "Hexachlorocyclotriphosphazene Functionalized Graphene Oxide as a Highly Efficient Flame Retardant", *ACS Omega*, 6 (9), 6252-6260.
- [72] Radmanesh F., Sudhölter E. J. R., Tena A., Elshof M. G., Benes N. E., (2022), "Thin-Film Composite Cyclomatrix Poly(Phenoxy)Phosphazenes Membranes for Hot Hydrogen Separation", *Advanced Materials Interfaces*, n/a (n/a), 2202077.
- [73] Yeşilot S., Hacıvelioğlu 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.
- [74] 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.

- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] Onder A., Ozay H., (2021), "Synthesis and characterization of biodegradable and antioxidant phosphazene-tannic acid nanospheres and their utilization as drug carrier material", *Materials Science and Engineering: C*, 120, 111723.
- [78] Ustun-Karatop E., Cakır-Koc R., (2021), "Biocompatibility of Poly[di(carboxylatophenoxy)-phosphazene] Polymer: In Vitro Cytotoxicity in Cell Culture", *Journal of Pharmaceutical Innovation*.
- [79] Caminade A.-M., Hameau A., Majoral J.-P., (2016), "The specific functionalization of cyclotriphosphazene for the synthesis of smart dendrimers", *Dalton Transactions*, 45 (5), 1810-1822.
- [80] Ali Z., Basharat M., Wu Z., (2021), "A Review on the Morphologically Controlled Synthesis of Polyphosphazenes for Electrochemical Applications", *ChemElectroChem*, 8 (5), 759-782.
- [81] Williams D. L., Byrne J. J., Driscoll J. S., (1969), "A High Energy Density Lithium/Dichloroisocyanuric Acid Battery System", *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (1), 2.
- [82] Song Z., Qian Y., Gordin M. L., Tang D., Xu T., Otani M., Zhan H., Zhou H., Wang D., (2015), "Polyanthraquinone as a Reliable Organic Electrode for Stable and Fast Lithium Storage", *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (47), 13947-13951.
- [83] Yang J., Su H., Wang Z., Sun P., Xu Y., (2020), "An Insoluble Anthraquinone Dimer with Near-Plane Structure as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries", *ChemSusChem*, 13 (9), 2436-2442.
- [84] Li Q., Li D., Wang H., Wang H.-g., Li Y., Si Z., Duan Q., (2019), "Conjugated Carbonyl Polymer-Based Flexible Cathode for Superior Lithium–Organic Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (32), 28801-28808.
- [85] Guo Z., Ma Y., Dong X., Huang J., Wang Y., Xia Y., (2018), "An Environmentally Friendly and Flexible Aqueous Zinc Battery Using an Organic Cathode", *angewandte chemie*, 57 (36), 11737-11741.
- [86] Wang Y., Wang C., Ni Z., Gu Y., Wang B., Guo Z., Wang Z., Bin D., Ma J., Wang Y., (2020), "Binding Zinc Ions by Carboxyl Groups from Adjacent Molecules toward Long-Life Aqueous Zinc–Organic Batteries", *Advanced Materials*, 32 (16), 2000338.

- [87] Dawut G., Lu Y., Miao L., Chen J., (2018), "High-performance rechargeable aqueous Zn-ion batteries with a poly(benzoquinonyl sulfide) cathode", *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5 (6), 1391-1396.
- [88] Tong C., Tian Z., Chen C., Li Z., Modzelewski T., Allcock H. R., (2016), "Synthesis and Characterization of Trifluoroethoxy Polyphosphazenes Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Side Groups", *Macromolecules*, 49 (4), 1313-1320.
- [89] Ingber T. T. K., Liebenau D., Biedermann M., Kolek M., Diddens D., Wiemhöfer H.-D., Heuer A., Winter M., Bieker P., (2021), "Increasing the Lithium Ion Mobility in Poly(Phosphazene)-Based Solid Polymer Electrolytes through Tailored Cation Doping", *Journal of The Electrochemical Society*, 168 (7), 070559.
- [90] Chen-Yang Y. W., Hwang J. J., Chang F. H., (1997), "Polyphosphazene Electrolytes. 1. Preparation and Conductivities of New Polymer Electrolytes Based on Poly[bis(amino)phosphazene] and Lithium Perchlorate", *Macromolecules*, 30 (13), 3825-3831.
- [91] Zou W., Zhang S., Ali Z., Miao Z., Abbas Y., Liu W., Qiu M., Wu Z., (2022), "Structure control of heteroatoms' self-doped porous carbon materials derived from cyclomatrix polyphosphazene for high-performance supercapacitor application", *Ionics*, 28 (8), 3985-3999.
- [92] Liu W., Zhang S., Dar S. U., Zhao Y., Akram R., Zhang X., Jin S., Wu Z., Wu D., (2018), "Polyphosphazene-derived heteroatoms-doped carbon materials for supercapacitor electrodes", *Carbon*, 129, 420-427.
- [93] Xue R., Zheng Y.-P., Zhang L., Xu D.-Y., Qian D.-Q., Liu Y.-S., Rao H.-H., Huang S.-L., Yang G.-Y., (2021), "A novel 2D mesoporous phosphazene-anthraquinone-based covalent organic polymer: synthesis, characterization and supercapacitor applications", *New Journal of Chemistry*, 45 (40), 19125-19131.
- [94] 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.
- [95] 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.
- [96] Zhu T., Chen D., Liu G., Qi P., Gu X., Li H., Sun J., Zhang S., (2022), "A Facile Immobilization Strategy for Soluble Phosphazene to Actualize Stable and Safe Lithium–Sulfur Batteries", *Small*, 18 (38), 2203693.

- [97] Liu J. D., Zhang S. Q., Yang S. B., Shi Z. F., Zhang S. T., Wu L. K., (2013), "Phosphazene groups modified sulfur composites as active cathode materials for rechargeable lithium/sulfur batteries", *Ionics*, 19 (11), 1477-1482.
- [98] Zhou Y., Wemyss A. M., Brown O. B., Huang Q., Wan C., (2020), "Structure and electrochemical properties of hierarchically porous carbon nanomaterials derived from hybrid ZIF-8/ZIF-67 bi-MOF coated cyclomatrix poly(organophosphazene) nanospheres", *New Journal of Chemistry*, 44 (11), 4353-4362.
- [99] Zhou J., Xu R., Yin C., Li Z., Wu W., Wu M., (2016), "In situ growth of polyphosphazene nanoparticles on graphene sheets as a highly stable nanocomposite for metal-free lithium anodes", *RSC Advances*, 6 (66), 62005-62010.
- [100] Blonsky P. M., Shriver D. F., Austin P., Allcock H. R., (1984), "Polyphosphazene solid electrolytes", *Journal of the American Chemical Society*, 106 (22), 6854-6855.
- [101] Nazri G., MacArthur D. M., Ogara J. F., (1989), "Polyphosphazene electrolytes for lithium batteries", *Chemistry of Materials*, 1 (3), 370-374.
- [102] Yu S., Schmohl S., Liu Z., Hoffmeyer M., Schön N., Hausen F., Tempel H., Kungl H., Wiemhöfer H. D., Eichel R. A., (2019), "Insights into a layered hybrid solid electrolyte and its application in long lifespan high-voltage all-solid-state lithium batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (8), 3882-3894.
- [103] Li Y., An Y., Tian Y., Wei C., Xiong S., Feng J., (2021), "High-Safety and High-Voltage Lithium Metal Batteries Enabled by a Nonflammable Ether-Based Electrolyte with Phosphazene as a Cosolvent", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (8), 10141-10148.
- [104] Yusuf A., Sai Avvaru V., De la Vega J., Zhang M., Garcia Molleja J., Wang D.-Y., (2023), "Unveiling the structure, chemistry, and formation mechanism of an in-situ phosphazene flame retardant-derived interphase layer in LiFePO₄ cathode", *Chemical Engineering Journal*, 455, 140678.
- [105] Du L., Hou X., Zhao W., Haneke L., Wang J., Ju X., Liu X., Yang Y., Wrogemann J. M., Künne S., Winter M., Placke T., Li J., (2022), "Effective stabilization of NCM622 cathodes in aqueous/non-aqueous hybrid electrolytes by adding a phosphazene derivate as Co-solvent", *Journal of Power Sources*, 541, 231670.
- [106] Wang Q., Jiang L., Yu Y., Sun J., (2019), "Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect", *Nano Energy*, 55, 93-114.
- [107] Zhang S. S., (2006), "A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, 162 (2), 1379-1394.

- [108] Ihrig M., Dashjav E., Laptev A. M., Ye R., Grüner D., Ziegner M., Odenwald P., Finsterbusch M., Tietz F., Fattakhova-Rohlfing D., Guillon O., (2022), "Increasing the performance of all-solid-state Li batteries by infiltration of Li-ion conducting polymer into LFP-LATP composite cathode", *Journal of Power Sources*, 543, 231822.
- [109] Subramony J. A., Kulkarni A. R., (1994), "Synthesis and transport properties of mixed MEEP-PEO-NaSCN polymer electrolytes", *Materials Science and Engineering: B*, 22 (2), 206-210.
- [110] Iskandar S., Rabin B., Douglas C. D., Matthieu H. (2016), "Intercalation of Poly(bis-(methoxyethoxyethoxy)phosphazene) into Lithium Hectorite". In: Y. Faris, Editor, "Conducting Polymers", IntechOpen.
- [111] Shi J.-L., Xiang S.-Q., Su D.-J., He R., Zhao L.-B., (2021), "Revealing practical specific capacity and carbonyl utilization of multi-carbonyl compounds for organic cathode materials", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23 (23), 13159-13169.
- [112] Mallakpour S., Zeraatpisheh F., (2011), "Construction and Characterization of Bionanocomposites Based on Optically Active Poly(Ester-Imide) Containing L-Amino Acids Using Nano-ZnO Surface-Coupled by γ -Methacryloxypropyl-Trimethoxysilane", *Designed Monomers and Polymers*, 14 (5), 487-498.
- [113] Singh D. K. P., Mishra A., Kumar N., Chand T., (2019), "Synthesis and Characterization of Thermally Stable Flame Retardant Thermoplastic Polyphosphazenes", *Advanced Materials Letters*.
- [114] Younis A. A., (2016), "Evaluation of the flammability and thermal properties of a new flame retardant coating applied on polyester fabric", *Egyptian Journal of Petroleum*, 25 (2), 161-169.
- [115] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams, Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr. J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., (2016), "Gaussian 16 Rev. C.01", Gaussian, Inc., Wallingford CT, .
- [116] Zhao Q., Huang W., Luo Z., Liu L., Lu Y., Li Y., Li L., Hu J., Ma H., Chen J., (2018), "High-capacity aqueous zinc batteries using sustainable quinone electrodes", *Science Advances*, 4 (3), eaao1761.

- [117] Tie Z., Liu L., Deng S., Zhao D., Niu Z., (2020), "Proton Insertion Chemistry of a Zinc–Organic Battery", *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (12), 4920-4924.
- [118] Zheng S., Miao L., Sun T., Li L., Ma T., Bao J., Tao Z., Chen J., (2021), "An extended carbonyl-rich conjugated polymer cathode for high-capacity lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 9 (5), 2700-2705.
- [119] Škalamera Đ., Veljković J., Ptiček L., Sambol M., Mlinarić-Majerski K., Basarić N., (2017), "Synthesis of asymmetrically disubstituted anthracenes", *Tetrahedron*, 73 (40), 5892-5899.
- [120] Qiu L. Y., Wu X. L., Jin Y., (2009), "Doxorubicin-Loaded Polymeric Micelles Based on Amphiphilic Polyphosphazenes with Poly(N-isopropylacrylamide-co-N,N-dimethylacrylamide) and Ethyl Glycinate as Side Groups: Synthesis, Preparation and In Vitro Evaluation", *Pharmaceutical Research*, 26 (4), 946-957.
- [121] Rochlin E., Rappoport Z., (2003), "Stable Simple Enols. Resolution of Chiral 1-[9'-(2'-Fluoroanthryl)]-2,2-Dimesitylethenol. A Different Racemization Mechanism for the Enol and its Acetate¹", *The Journal of Organic Chemistry*, 68 (2), 216-226.
- [122] Weikel A. L., Lee D. K., Krogman N. R., Allcock H. R., (2011), "Phase changes of poly(alkoxyphosphazenes), and their behavior in the presence of oligoisobutylene", *Polymer Engineering & Science*, 51 (9), 1693-1700.
- [123] Lyu P., Liu X., Qu J., Zhao J., Huo Y., Qu Z., Rao Z., (2020), "Recent advances of thermal safety of lithium ion battery for energy storage", *Energy Storage Materials*, 31, 195-220.
- [124] Wang Q., Xu X., Yang G., Liu Y., Yao X., (2020), "An organic cathode with tailored working potential for aqueous Zn-ion batteries", *Chemical Communications*, 56 (79), 11859-11862.
- [125] Emanuelsson R., Sterby M., Strømme M., Sjödin M., (2017), "An All-Organic Proton Battery", *Journal of the American Chemical Society*, 139 (13), 4828-4834.
- [126] Zheng S., Shi D., Yan D., Wang Q., Sun T., Ma T., Li L., He D., Tao Z., Chen J., (2022), "Orthoquinone–Based Covalent Organic Frameworks with Ordered Channel Structures for Ultrahigh Performance Aqueous Zinc–Organic Batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 61 (12), e202117511.
- [127] Song Z., Qian Y., Zhang T., Otani M., Zhou H., (2015), "Poly(benzoquinonyl sulfide) as a High-Energy Organic Cathode for Rechargeable Li and Na Batteries", *Advanced Science*, 2 (9), 1500124.

- [128] Kumankuma-Sarpong J., Tang S., Guo W., Fu Y., (2021), "Naphthoquinone-Based Composite Cathodes for Aqueous Rechargeable Zinc-Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (3), 4084-4092.
- [129] Li Y., Liu L., Liu C., Lu Y., Shi R., Li F., Chen J., (2019), "Rechargeable Aqueous Polymer-Air Batteries Based on Polyanthraquinone Anode", *Chem*, 5 (8), 2159-2170.
- [130] Xie J., Chen W., Long G., Gao W., Xu Z. J., Liu M., Zhang Q., (2018), "Boosting the performance of organic cathodes through structure tuning", *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (27), 12985-12991.
- [131] Ma D., Zhao H., Cao F., Zhao H., Li J., Wang L., Liu K., (2022), "A carbonyl-rich covalent organic framework as a high-performance cathode material for aqueous rechargeable zinc-ion batteries", *Chemical Science*, 13 (8), 2385-2390.
- [132] Gao Y., Li G., Wang F., Chu J., Yu P., Wang B., Zhan H., Song Z., (2021), "A high-performance aqueous rechargeable zinc battery based on organic cathode integrating quinone and pyrazine", *Energy Storage Materials*, 40, 31-40.
- [133] Li K., Li Q., Wang Y., Wang H.-g., Li Y., Si Z., (2020), "An aromatic carbonyl compound-linked conjugated microporous polymer as an advanced cathode material for lithium-organic batteries", *Materials Chemistry Frontiers*, 4 (9), 2697-2703.
- [134] Zhou L., Liu L., Hao Z., Yan Z., Yu X.-F., Chu P. K., Zhang K., Chen J., (2021), "Opportunities and challenges for aqueous metal-proton batteries", *Matter*, 4 (4), 1252-1273.
- [135] Chen Y., Li J., Zhu Q., Fan K., Cao Y., Zhang G., Zhang C., Gao Y., Zou J., Zhai T., Wang C., (2022), "Two-Dimensional Organic Supramolecule via Hydrogen Bonding and π - π Stacking for Ultrahigh Capacity and Long-Life Aqueous Zinc–Organic Batteries", *Angewandte Chemie International Edition*, 61 (37), e202116289.
- [136] Wang W., Kale V. S., Cao Z., Lei Y., Kandambeth S., Zou G., Zhu Y., Abouhamad E., Shekhah O., Cavallo L., Eddaoudi M., Alshareef H. N., (2021), "Molecular Engineering of Covalent Organic Framework Cathodes for Enhanced Zinc-Ion Batteries", *Advanced Materials*, 33 (39), 2103617.
- [137] Pan H., Shao Y., Yan P., Cheng Y., Han K. S., Nie Z., Wang C., Yang J., Li X., Bhattacharya P., Mueller K. T., Liu J., (2016), "Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions", *Nature Energy*, 1 (5), 16039.

ÖZGEÇMİŞ

Nazmiye KILIÇ, İlköğretim eğitimini Kenan Evren İlköğretim Okulu'nda, Ortaöğretimini Marmaris Sabancı Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimine 2007 yılında başladığı Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünden 2012 yılında başarıyla tamamladı. Aynı yıl lisansüstü eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı. 2015 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı ve aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora eğitimine başladı.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Yeşilot S., Kılıç N., Sariye, S., Küçükköylü S., Kılıç, A., and 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, 12487-12498.

