



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİYOKÜTLE TABANLI KARBON ELDESİ VE YÜKSEK
PERFORMANSLI LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALARI İÇİN
ZnNi₂S₄/C KATOT TASARIMI

EBRU KÖROĞLU

DANIŞMAN

DOÇ. DR. RECEP TAŞ

BARTIN-2025



T.C.

**BARTIN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI**

**BİYOKÜTLE TABANLI KARBON ELDESİ VE YÜKSEK PERFORMANSLI
LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALARI İÇİN $ZnNi_2S_4/C$ KATOT TASARIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru KÖROĞLU

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman : Doç. Dr. Recep TAŞ
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hamza DÜNYA
Üye : Prof. Dr. Ali KARAIPEKLİ

BARTIN-2025

KABUL VE ONAY

Ebru KÖROĞLU tarafından hazırlanan “BİYOKÜTLE TABANLI KARBON ELDESİ VE YÜKSEK PERFORMANSLI LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALARI İÇİN $ZnNi_2S_4/C$ KATOT TASARIMI ” başlıklı bu çalışma, 06.01.2025 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye :

Bu tezin kabulü Lisansüstü Eğitimi Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK
Enstitü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Doç. Dr. Recep TAŞ danışmanlığında hazırlamış olduğum “BİYOKÜTLE TABANLI KARBON ELDESİ VE YÜKSEK PERFORMANSLI LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALARI İÇİN $ZnNi_2S_4/C$ KATOT TASARIMI ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

06.01.2025

Ebru KÖROĞLU

ÖN SÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince bana değerli bilgileri ve deneyimleriyle rehberlik eden, her konuda bilgi ve desteğini eksik etmeyen, araştırma sürecimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, beni teşvik ederek yönlendiren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Recep TAŞ'a içtenlikle teşekkür ederim.

Laboratuvar imkanları konusunda değerli bilgilerini ve deneyimlerini benimle paylaşan, her konuda desteklerini sunan, tezimin tüm aşamalarında ve deneylerimde birebir yardımcı olan, araştırmanın planlanmasından yazım sürecine kadar her aşamada desteğini esirgemeyen, beni teşvik edip yönlendiren kıymetli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Hamza DÜNYA ve Dr. Öğr. Üyesi Mahir GÜLEN'e şükranlarımı sunarım.

Bu tezde gerçekleştirdiğim çalışmalar sırasında hem maddi hem manevi destekleriyle yanımda olan TÜBİTAK 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme burs programına ve TÜBİTAK 2210-C yurt içi öncelikli alanlar yüksek lisans burs programına teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, her türlü desteğini esirgemeyen annem Senem KÖROĞLU, babam Şaban KÖROĞLU, kardeşlerim Ahmet Can KÖROĞLU, Esra KÖROĞLU 'na ve nişanlım Abdulsamet KOÇAK'a; ayrıca tez sürecinde benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Vedat Emin AYAZ'a, Abdurrahman OBAID'e, Abdurrazzak HANAN'na, Ayşenur OĞUZYER'e ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda gösterdikleri anlayış ve sundukları yardımlar için Bartın Biyoteknoloji Bölümü ile Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nın yönetici ve araştırmacılarına derin teşekkürlerimi ifade ederim.

Ebru KÖROĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLE TABANLI KARBON ELDESİ VE YÜKSEK PERFORMANSLI LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALARI İÇİN $ZnNi_2S_4/C$ KATOT TASARIMI

Ebru KÖROĞLU

Bartın Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Biyoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Recep TAŞ

Bartın-2025, sayfa: 98

Dünya nüfusunun hızla artmasıyla teknoloji gelişmiş ve enerjiye olan talep artış göstermiştir. Fosil yakıtların yeryüzünde hızlı tükenmesiyle birlikte, yüksek performanslı enerji depolama teknolojilerine olan talep gittikçe artmaktadır. Enerji depolamada ticari olarak kullanılan Lityum-iyon pilleri büyük ölçüde geliştirilmiştir. Ancak bu pillerinin katot malzemesinin sınırlı kapasitesinden ileri gelen düşük enerji kapasitesine (150-200 Wh/kg) ve yüksek maliyete sahip olmasından dolayı modern taşınabilir elektronik aygıtların ve özellikle elektrikli araçların kullanım süreleri kısıtlanmakta ve maliyetleri yükselmektedir. Lityum-iyon pillerinin dezavantajlarını göz önüne aldığımız zaman alternatif olarak birçok enerji depolama aygıtı geliştirilmektedir. Bunlar arasında, teorik olarak yüksek enerji kapasiteli (2600 Wh/kg), düşük maliyetli ve toksik olmayan lityum-sülfür batarya teknolojisi yer almaktadır. Lityum-sülfür bataryaları mevcut enerji ve çevre sorunlarının çözülmesinde büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak, sülfürün yalıtkan olması, çevirim esnasında oluşan polisülfür gibi yan ürünlerin anot ile katot arasında serbestçe dolaşması (PSS etkisi) ve çevirim boyunca sülfürün hacimce genişlemesinden (%80) dolayı bataryanın enerji kapasitesi ve kararlılığı beklenenden çok düşük seviyelerde kalmaktadır. Bu sorunları bertaraf edebilmek için karbon temelli malzemeler, metal oksitler, iletken polimerler, metal sülfürler kullanılarak sülfür-katot tasarımları geliştirilmektedir. Bunların arasından,

yüksek elektriksel iletkenliğine, geniş aktif yüzey alanına ve oluşan polisülfürlerin yapısında güçlü bir şekilde tutabilme yeteneğine sahip metal sülfürlerin lityum-sülfür bataryasının ticarileşmesinde en büyük potansiyele sahip olabileceği aktif karbonlar kullanılabilir. Aktif karbonlar, değişken boyutlu yapısı, yüksek iletkenliği ve tokluğu, büyük gözenek hacmi, spesifik yüzey alanı ve düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilen bir maddedir. Aktif karbonlar organik atıklardan elde edilebilmektedir. En çok tercih edilenler arasında keten bitkisi yer almaktadır. Keten lignin içeriğinin yüksek olmasından kaynaklı gözenekli bir yapı oluşturmaktadır ve aktif karbon içeriği fazla bulunmaktadır.

Yapılan literatür araştırmalarına baktığımız zaman sülfür-katot tasarımında genellikle ikili metal sülfürler (binary) kullanılmıştır. İkili metal sülfürlere kıyasla, daha yüksek elektriksel iletkenlik, aktif yüzey alanı ve katyon yoğunluğuna sahip üçlü metal sülfürler, lityum-sülfür bataryalarında sülfür-katot yapımında sadece birkaç çalışmanın yapıldığı görülmüştür. Buradan hareket ile Nikel-Sülfür ikili metal sülfür matrisine çinko (Zn^{+2}) metal katyonları ayrı ayrı eklenerek $ZnNi_2S_4$ yapılı tiyospinel üçlü metal sülfür sentezlenmiştir. Bu tez çalışması ile biyokütle kullanılarak aktif karbonların elde edilmesi, $ZnNi_2S_4$ 'ün mikrodalga yöntemi ile sentezlenmesi ve yüksek performanslı lityum-sülfür bataryaları için AK/S/ $ZnNi_2S_4$ karbon katot çalışılmıştır.

Bu çalışma ile, S/ $ZnNi_2S_4$ elektrotun 0,24 C'de kısa vadeli çevrim stabilitesi incelendi. 0.24 C akım yoğunluğundan sonraki ilk çevrim katot kapasitesi 617.18 mAhg^{-1} olarak ölçüldü. 50., 100. ve 200. çevrimlerde katot kapasiteleri sırasıyla 395.91, 343.22 ve 288.13 mAhg^{-1} olarak belirlendi. S/ $ZnNi_2S_4$ elektrotunun kapasitesi 0,24 C akım yoğunluğunda ilk çevrimden 100. çevrime %44,38 oranında kapasitesini korurken, 100 ile 200'e ise %83,63 oranında kapasitesini korumuştur.

AK/S/ $ZnNi_2S_4$ elektrotun 0,24 C'de kısa vadeli çevrim stabilitesi test edildi. 0.24 C akım yoğunluğundan sonraki ilk çevrim katot kapasitesi 847.44 mAhg^{-1} olarak ölçüldü. 50., 100. ve 200. çevrimlerde katot kapasiteleri sırasıyla 404.36, 344.66 ve 307.49 mAhg^{-1} olarak belirlendi. AK/S/ $ZnNi_2S_4$ elektrotunun kapasitesi 0,24 C akım yoğunluğunda ilk çevrimden 100. çevrime %59,3 oranında kapasitesini korurken, 100 ile 200 arasındaki çevrimde %89,2 kapasitesini korumuştur.

Bu bulgular, aktif karbonun gözenekli yapısı ve yüksek elektriksel iletkenliği, çalışmada kapasite artışı sağladığını ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, enerji verimliliği, lityum-sülfür bataryaları, nanomalzemeler

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

ZnNi₂S₄/C CATHODE DESIGN FOR BIOMASS-BASED CARBON SESSION AND HIGH PERFORMANCE LITHIUM-SULFUR BATTERIES

Ebru KÖROĞLU

Bartın University

Graduate School

Department of Biotechnology

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Recep TAS

Bartın-2025, pp: 98

With the rapid increase in the world population, technology has advanced and the demand for energy has increased. With the rapid depletion of fossil fuels on earth, the demand for high performance energy storage technology is increasing. Lithium-ion batteries used commercially for energy storage have been greatly improved. However, the low energy capacity (150-200 Wh/kg) and high cost of these batteries due to the limited capacity of the cathode material limit the lifetime of modern portable electronic devices, especially electric vehicles, and increase their cost. Considering the disadvantages of lithium-ion batteries, many alternative energy storage devices are being developed. Among these is lithium-sulfur battery technology, which has a theoretically high energy capacity (2600 Wh/kg), low cost and non-toxic. Lithium-sulfur batteries have great potential to solve current energy and environmental problems. However, due to the insulating nature of sulfur, the free movement of by-products such as polysulfide between the anode and cathode (PSS effect), and the volume expansion of sulfur (80%) during the cycle, the energy capacity and stability of the battery are much lower than expected. In order to overcome these problems, sulfur-cathode designs are being developed using carbon-based materials, metal oxides, conductive polymers and metal sulfides. Among these, activated carbons, which have high electrical

conductivity, large active surface area and the ability to strongly retain the formed polysulfides in their structure, may have the greatest potential for the commercialization of metal sulfides in the lithium-sulfur battery. Activated carbons are a preferred material due to their variable size structure, high conductivity and toughness, large pore volume, specific surface area and low cost. Activated carbon can be obtained from organic waste. Flax plant is among the most preferred ones. Flax creates a porous structure due to its high lignin content and has a high activated carbon content.

When we look at the literature studies, binary metal sulfides (binary) are generally used in sulfur-cathode design. Compared to binary metal sulfides, ternary metal sulfides, which have higher electrical conductivity, active surface area and cation density compared to binary metal sulfides, have only a few studies on sulfur-cathode construction in lithium-sulfur batteries. Therefore, ZnNi_2S_4 structured thiospinel ternary metal sulfide was synthesized by adding zinc (Zn^{+2}) metal cations separately to nickel-sulfur binary metal sulfide matrix. In this thesis, activated carbons using biomass, synthesis of ZnNi_2S_4 by microwave method and ZnNi_2S_4 -carbon cathode for high performance lithium-sulfur batteries were studied.

In this study, the short-term cycling stability of the S/ ZnNi_2S_4 electrode at 0.24 C was investigated. The first cycle cathode capacity after 0.24 C current density was measured as 617.18 mAhg⁻¹. At the 50th, 100th and 200th cycles, the cathode capacities were 395.91, 343.22 and 288.13 mAhg⁻¹, respectively. At a current density of 0.24 C, the capacity of the S/ ZnNi_2S_4 electrode maintained 44.38% from the first cycle to the 100th cycle and 83.63% from 100 to 200 cycles.

The short-term cycling stability of the AK/S/ ZnNi_2S_4 electrode at 0.24 C was tested. The first cycle cathode capacity after 0.24 C current density was 847.44 mAhg⁻¹. At the 50th, 100th and 200th cycles, the cathode capacities were 404.36, 344.66 and 307.49 mAhg⁻¹, respectively. The capacity of the AK/S/ ZnNi_2S_4 electrode maintained 59.3% from the first cycle to the 100th cycle at a current density of 0.24 C, while it maintained 89.2% capacity between 100 and 200 cycles.

These findings revealed that the porous structure and high electrical conductivity of activated carbon provided capacity increase in the study.

Keywords: Activated carbon, energy efficiency, lithium-sulfur batteries, nanomaterials

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	ii
BEYANNAME	iii
ÖN SÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
KISALTMALAR.....	xviii
GİRİŞ.....	1
1.1. Yenilenebilir Enerji.....	1
1.2. Yenilenebilir Enerjinin Sınıflandırılması.....	3
1.2.1. Güneş Enerjisi	3
1.2.2. Rüzgâr Enerjisi	4
1.2.3. Hidroelektrik enerjisi, ...	4
1.2.4. Jeotermal Enerji.....	5
1.2.5. Biyokütle Enerjisi.....	5
1.2.6. Deniz Enerjisi	5
1.2.7. Hidrojen Enerjisi.....	5
1.3. Enerji Depolama Sistemleri.....	6
1.3.1. Süperkapasitörler.....	6
1.3.2. Lityum İyon Piller	7
1.3.3. Lityum Sülfür Piller	8
1.3.3.1. Katot	11
1.3.3.2. Anot.....	11
1.3.3.3. Seperatör	12
1.3.3.4. Elektrolit.....	12
1.4. Biyokütle.....	13
1.4.1. Biyokütle Tanımı ve Bileşimi.....	13
1.4.2. Lignoselülozik organik maddeler	14

1.4.3.	Lignoselülozik Biyokütle Türleri	15
1.4.4.	Lignoselülozdan Karbon Malzeme Hazırlanması	15
1.5.	Şarj Edilebilir Lityum-Sülfür Piller (LSB'ler)	18
1.5.1.	Lityum-Sülfür Pillerin Yapısı ve Prensipleri.....	19
1.5.2.	Lityum-Sülfür Pillerdeki Zorluklar ve Karşılaşılan Başlıca Problemler	21
1.5.3.	Sülfür ve Li_2S 'in Yalıtkan Doğası.....	22
1.5.4.	Hacim Genişlemesi.....	22
1.5.5.	Hızlı Kapasite Azalması ve Kendi Kendine Deşarj.....	23
1.5.6.	Metal Sülfür Yapılarının Sentezinde Kullanılan Yöntemler	24
1.5.6.1.	Bilyalı Değirmen Katı Hal Metatez Reaksiyonu	24
1.5.6.2.	Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD).....	24
1.5.6.3.	Termal Ayrıştırma	25
1.5.6.4.	Hidrotermal Yöntem	25
1.5.6.5.	Solvotermal Yöntem	25
1.5.6.6.	Sonokimyasal Yöntem.....	26
1.5.6.7.	Elektrokimyasal Yöntem.....	26
1.5.6.8.	Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem	26
	LİTERATÜR ÖZETİ.....	28
	MATERYAL VE METOT	35
3.1.	Sentez Kodlamaları:	35
3.1.1.	Süre Optimizasyonu	36
3.1.2.	Güç Optimizasyonu	36
3.2.	Sentezlerde kullanılan kimyasallar	37
3.3.	Mikrodalga Yöntemi ile ZnNi_2S_4 Üçlü Metal Sülfürünün Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu.....	37
3.4.	S/ $\text{Zn Ni}_2\text{S}_4$ Kompozitin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	38
3.4.1.	Karbon Eldesi	38
3.5.	AK/S/ ZnNi_2S_4 Kompozitin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	38
3.6.	Polisülfür Çözünürlük Çalışması	38
3.7.	S/ $\text{Zn Ni}_2\text{S}_4$ Kompozit Katotun ve Düğme Pilin Hazırlanması	39
3.9.	Hazırlanan Düğme Pillerin Elektrokimyasal Ölçümleri.....	40
	BULGULAR VE TARTIŞMA	41
4.1.	Süre Optimizasyonu ile Mikrodalga yöntemi kullanılarak ZnNi_2S_4 üçlü metal	

sulfürlerin sentez koşullarının belirlenmesi	41
4.2. Güç Optimizasyonu ile Mikrodalga yöntemi kullanılarak $ZnNi_2S_4$ üçlü metal	
sulfürlerin sentez koşullarının belirlenmesi	43
4.3. $ZnNi_2S_4$ üçlü metal sülfürünün karakterizasyonu	47
4.4. $ZnNi_2S_4$ yapılı üçlü metal sülfürünün iletkenlik karakterizasyonu	51
4.5. Polisülfür Çözünürlüğü.....	52
4.6. S/$ZnNi_2S_4$ kompozitinin Karakterizasyonu	55
4.7. S/$ZnNi_2S_4$ Kompozitinin Termal Karakterizasyonu.....	57
4.8. S/$ZnNi_2S_4$ kompozitin hazırlanması	57
4.9. S/$ZnNi_2S_4$ Malzemesinin Düğme Pillerinin Hazırlanması ve Elektrokimyasal	
Ölçümleri	58
4.10. Karbonlaştırılmış Ketenin Sentez Koşullarının Belirlenmesi ve	
Karakterizasyonu.....	61
4.11. S/AK /$ZnNi_2S_4$ Süre ve Güç Optimizasyonlarının Belirlenmesi	64
4.12. Polisülfür Çözünürlüğü.....	68
4.13. AK /S/$ZnNi_2S_4$ Üçlü Metal Sülfürünün Karakterizasyonu	70
4.14. AK/S/$ZnNi_2S_4$ Malzemesinin Düğme Pillerinin Hazırlanması ve Elektrokimyasal	
Ölçümleri	73
SONUÇ VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR.....	79
ÖZGEÇMİŞ	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Sayfa No
1.1: Lityum-sülfür pillerin tipik şarj-deşarj eğrisi.....	10
1.2: a) Li-S hücresiin şarj-deşarj süreci, b) Li-S hücresinin tipik bir şarj-deşarj voltaj görünümü	20
1.3: Hacim genişlemesi	23
2.2: Yüksek düzene sahip CMK-3/Skompozitinin şematik diyagramı	30
2.3: Kükürt/CNT'lerin şablon yönlendirmeli sentezi	32
2.4: a) Hidrojenle indirgenmiş TiO_2 ters opalinin üretim süreçlerinin şemaları b) LiPS türlerinin Ti_4O_7 ve TiO_2 yüzeyindeki adsorpsiyonunun DFT analizi	33
2.5: $NiCo_2S_4$ NW/NF oluşumunun şematik gösterimi.....	34
4.1: Zn-Ni tuzlarının a) 30 dk sonike edildikten sonra ve b) 5 dk, c) 10 dk, d) 15 dk ve e)30 dk mikrodalga ışımasından sonraki fotoğrafı.....	41
4.2: $ZnNi_2S_4$ sentezi için sülfür eklendikten sonraki süre optimizasyonu fotoğrafları	42
4.3: Elde edilen $ZnNi_2S_4$ nanopartiküllerinin kurutulduktan sonraki fotoğrafları	42
4.4: Elde edilen $ZnNi_2S_4$ nanopartiküllerinin XRD kırınım desenleri.....	43
4.5: $ZnNi_2S_4$ sentezi için sülfür eklendikten sonraki güç optimizasyonu fotoğrafları.....	44
4.6: Güç optimizasyonunda elde edilen $ZnNi_2S_4$ nanopartiküllerinin kurutulduktan sonraki fotoğrafları.....	44
4.7: Güç optimizasyonunda elde edilen $ZnNi_2S_4$ nanopartiküllerinin XRD kırınım desenleri	45
4.8: a)500, b)700, c)900 ve d)1200 W mikrodalga ışımasında elde edilen $ZnNi_2S_4$ nanopartiküllerinin güç optimizasyonu SEM görüntüleri.....	46
4.9: $ZnNi_2S_4$ üçlü metal sülfürlerin a) genel, b) $Zn2p$, c) $Ni2p$ ve d) $S2p$ yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	48
4.10: $ZnNi_2S_4$ üçlü metal sülfürlerin TGA grafiği.....	49
4.11: $ZnNi_2S_4$ üçlü metal sülfürlerin TEM görüntüsü	50
4.12: $ZnNi_2S_4$ üçlü metal sülfürlerin (a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek boyutu dağılım eğrisi.....	50
4.13: Li_2S_6 reaksiyon başlangıcı ve (b) reaksiyon başladıktan 24 saat sonra	53
4.14: (A) Metanol ile seyreltilmiş Li_2S_6 çözeltileri ve (B), (C), (D), (E) ZnB_3-7 eklenmiş ve 5 gün oda sıcaklığında beklemiş malzemeler.	54

4.15: Zn serisi ve NiA2-7 eklenmiş, destek malzemesi eklenmemiş Li_2S_6 çözeltileri	55
4.16: Sülfür yüklemesi yapılan S/ ZnNi_2S_4 nanopartikülün XRD kırınım desenleri	56
4.17: Elde edilen S/ ZnNi_2S_4 nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.....	56
4.18: S/ ZnNi_2S_4 kompozitinin TGA eğrisi	57
4.19: (A) Elementel kükürt ve ZnNi_2S_4 malzemelerinin havanda öğütülmesinin, (B) çamurun ultrasonikatörle ile karıştırılmasının, (C) hazırlanan çamur karışımının, (D) çamurun Dr. Blade yöntemiyle karbon kaplı Al folyo üzerine kaplanmasının, (E) hazırlanan katotların 1 cm çapa sahip disklerle kesilmesinin ve (F) ZnNi_2S_4 katot disklerinin resimleri	58
4.20: (A) glovebox içinde düğme pillerin hazırlanması ve (B) hazırlanan CR2032 düğme piller	59
4.21: (A) S/ ZnNi_2S_4 katodunun dönüşümlü voltametresi (CV) ve (B) S/ ZnNi_2S_4 katodunun 0,24-0,36- 0,60-1,2-2,4-3,6 farklı akım performansları	60
4.22: S/ ZnNi_2S_4 katodunun (A) 0.24 C akım yoğunluğunda uzun ömür çevrim performansı ve (B) 0.24 C akım yoğunluğunda 1., 50., 100. ve 200. çevrimlerde deşarj/şarj profili	61
4.23: Keten bitkisinin ZnCl_2 ile karbonlaştırılması A ve B 1/1 oranında, C ve D 1/2 oranında, E ve F 1/3 oranında	62
4.24: Keten bitkisinin 1/2 oranındaki XRD Kırınımı	63
4.25: Aktif Karbonun (a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek boyutu dağılım eğrisi	64
4.26: ZnNi_2S_4 sentezi için sülfür eklendikten sonraki süre optimizasyonu fotoğrafları	65
4.27: Güç optimizasyonunda elde edilen ZnNi_2S_4 nanopartiküllerinin kurutulduktan sonraki fotoğrafları.....	65
4.28: Aktif karbon ile elde edilen S/ ZnNi_2S_4 nanopartiküllerinin A) S/ ZnNi_2S_4 karışımı B) AK/S/ ZnNi_2S_4 karıştırılmış otoklava konulma anı C) Otoklavdan çıktıktan sonraki D) Kurutulduktan sonraki fotoğrafları	66
4.29: Elde edilen AK/S/ ZnNi_2S_4 nanopartikülün XRD kırınım desenleri.....	67
4.30: AK/S/ ZnNi_2S_4 nanopartikülünün SEM görüntüleri.....	68
4.31: Li_2S_6 reaksiyon başlangıcı ve (b) reaksiyon başladıktan 24 saat sonra	69
4.32: (a) Metanol ile seyreltilmiş Li_2S_6 çözelti ve (b) AK/S/ ZnNi_2S_4 eklenmiş ve 5 gün oda sıcaklığında beklemiş malzemeler.	69

4.33: Zn serisine NiA2-7 eklenmiş hali ve ZnNi_2S_4 serisine sülfür ve aktif karbon destek malzemesi eklenmemiş Li_2S_6 çözeltileri.....	70
4.34: AK/S/ ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin TGA grafiği.....	72
4.35: AK/S/ ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin TEM görüntüsü	73
4.36: (A) glovebox içinde düğme pillerin hazırlanması ve (B) hazırlanan CR2032 düğme piller	74
4.37: (A) S/ ZnNi_2S_4 katodunun dönüşümlü voltametri (CV) ve (B) S/ ZnNi_2S_4 katodunun 0,24-0,36- 0,60-1,2-2,4-3,6 farklı akım performansları	75
4.38: AK/S/ ZnNi_2S_4 katotunun (A) 0.24 C akım yoğunluğunda uzun ömür çevrim performansı ve (B) 0.24 C akım yoğunluğunda 1., 50., 100. ve 200. çevrimlerde deşarj/şarj profili	76

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
1. 1: Lityum iyon ve lityum sülfür hücrelerinin özelliklerinin karşılaştırılması	19
3.1: Süre optimizasyon parametreleri.....	35
3.2: Güç optimizasyon parametreleri	35
3.3: Elde edilen numunelerin kodları	36
4.1: Four-probe (dört nokta) tekniği ile ölçülen kuru iletkenlik sonuçları.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Derece
mAH	: Mili Amper Saat
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
µL	: Mikrolitre
nm	: Nanometre
mmol	: Milimol
W	: Watt
cm ³	: Santimetre küp
cm ²	: Santimetre kare
g	: Gram
m ²	: Metre kare
Wh/kg	: Kilogram başına Watt-saat
mAh/g	: Gram başına miliamper-saat

KISALTMALAR

Zn	: Çinko
Ni	: Nikel
Cu	: Bakır
Co	: Kobalt
Na	: Sodyum
NiCl ₂ .6H ₂ O	: Nikel Nitrat
C ₆ H ₉ Na ₃ O ₉	: Trisodyum sitrat dihidrat
Na ₂ S	: Sodyum sulfur
Li ₂ S	: Lityum sülfür
LiPS	: Lityum polisülfür
PSS	: Polisülfid shuttle
LiNO ₃	: Lityum nitrat
CE	: Coulomb verimliliği
XRD	: X-ışını difraksiyon spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDX	: Enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
HR-TEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda
TGA	: Termogravimetrik analiz
DME	: Dimetoksietan
CV	: Dönüşümlü voltametri
GCD	: Galvanostatik şarj/deşarj
PVDF	: Polivinidilen florür
NMP	: N-Metil 2-Pirolidon

GİRİŞ

Yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin bir şekilde kullanımı, enerji depolama çözümlerine olan ihtiyacı artırmaktadır. Günümüzde yaygın olarak tercih edilen lityum iyon bataryalar, güvenilir ve etkili bir depolama teknolojisi sunarken; lityum sülfür bataryalar, daha yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyet ve çevre dostu özellikleriyle öne çıkmaktadır. Lityum sülfür bataryaların uzun ömürlü yapısı ve yüksek enerji depolama kapasitesi, yenilenebilir enerji sistemlerinin sürdürülebilirliğini artırmakta ve bu bataryalar, gelecekteki enerji taleplerine yönelik güçlü bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda, yenilenebilir enerji, lityum iyon bataryalar ve lityum sülfür bataryalar çeşitli yönleriyle ele alınarak araştırmalar yapılmıştır.

1.1.Yenilenebilir Enerji

Günümüzde çevresel bozunma ve küresel ısınma gibi çevresel sorunları, sürdürülebilir enerji kaynakları dünya genelinde kullanımı önem kazanmaktadır. Yenilenebilir enerji, doğanın yenilenen ve tükenme riski taşımayan kaynaklardan elde edilen enerji biçimine denilmektedir. Bu enerji kaynakları, fosil yakıtlarından farklı olarak karbon salınımını azaltarak çevresel sürdürülebilirliği sağlamaktadır (Jones, S., Smith, R., 2022). Sürdürülebilir kalkınmanın temel unsurlarında biri olan, yenilenebilir enerji, enerji ihtiyacını karşılayabilmek ve çevresel etkileri en aza indirmek için son yıllarda daha fazla tercih edilen bir olanak haline gelmektedir. Bu enerji türünün, doğal kaynaklarla sürekli yenilenen kaynaklardan elde edildiğinden dolayı tükenme riski taşımamaktadır (Maka, A. O. M., Alabid, J. M., 2022). Birçok ülkelerde yenilenebilir enerji, enerji politikalarında fosil yakıtlar yerine daha önemli bir hale gelmektedir (Green, T., Brown, J., 2021). Fosil yakıtların yetersiz rezervleri ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri, yenilenebilir enerjinin önemini artırmaktadır. Günümüz de fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan çevresel sorunlar, iklim değişikliği, hava kirliliği, özellikle sera gazı salınımı ve su kaynaklarının kirlenmesi gibi sorunlar, yenilenebilir enerjiye olan ilgiyi artırmaktadır. Bununla birlikte, fosil yakıtların sınırlı rezervlerine de sahip olması ve fiyat değişikliklerine neden olması, ekonomik açıdan da yenilenebilir enerjiye geçişini önem kazandırmaktadır (United Nations 2022). Yenilenebilir enerji kaynakları, karbon ayak izini azaltan özellikleri ile çevreye minimum zarar vermesiyle dikkat çekmektedir. Bu tür enerji kaynaklarının kullanımı,

şehirleşmenin yoğun olduğu bölgelerde ve özellikle endüstriyel faaliyetlerde hava kalitesini iyileştirerek toplum sağlığına doğrudan katkıda bulunmaktadır (Uría-Martínez, R., vd., 2023). Aynı zamanda, bu enerji türü, enerji arz güvenliğini artırmak için stratejik bir öneme sahip olduğu düşünülmektedir. Sıklıkla kullanılan geleneksel enerji kaynaklarına bağımlı ülkeler, yenilenebilir enerjiye yönelerek dışa bağımlılıklarını azaltabilmektedir (Brown, R. C., 2019). Günümüz araştırmaları, fosil yakıt kullanımının küresel karbondioksit emisyonlarının en büyük kaynağı olduğunu ve böylece iklim değişikliğini ciddi boyutlara ulaştığını ortaya koymaktadır (Lee, S., vd., 2020). Böylece, sürdürülebilir kalkınma hedeflerinde de yenilebilir enerji kaynaklarına önem artmaktadır (United Nations Environment Programme., 2020). Aynı zamanda, yenilenebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesi ve uygulanması birçok avantaj sunmasına rağmen bazı zorlukları da birlikte getirmektedir. Örneğin, yenilenebilir enerji üretiminin genellikle doğa koşullarına bağlı olması, sürekli bir enerji kaynağı sağlayamama riskini doğurabilmektedir. Güneş enerjisinde güneş ışığına, rüzgâr enerjisinde ise rüzgâr hızına bağlılık, enerji üretiminin tutarlılığı üzerinde etkili olabilmektedir (DiPippo, R., 2012). Rüzgâr, güneş, jeotermal ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları, günümüzün enerji ihtiyaçlarını karşılayabilecek sürdürülebilir alternatifler sunmaktadır. Örneğin, rüzgâr enerjisi geniş coğrafi alanlarda elde edilirken güneş enerjisi ise, gün boyunca sürekli olarak yenilenebilmektedir (Chen, H., Zhang, Y., Liu, W., 2019). Bu çeşitlilik, enerji arz güvenliğini sağlamada önemli bir rol oynamaktadır ve ülkelerin enerji politikalarını çeşitlendirme yönünde motive etmektedir (Nguyen, M., Tran, Q., 2021). Yenilenebilir enerji, sadece çevreyi koruma açısından değil, aynı zamanda ekonomik gelişim için de önemli olmaktadır. Yenilenebilir enerjiye yapılan yatırımlar, yeni istihdam olanakları oluşturmakta ve ülkelerin enerji bağımsızlığını güçlendirmektedir (Garcia, D., Li, T., 2021). Ayrıca, temiz enerji kaynaklarının teşvik edilmesi, temiz hava kalitesini artırarak halk sağlığına olumlu katkılarda bulunmaktadır (Brown, L., Taylor, M., 2021). Bu yüzden, yenilenebilir enerji kullanımı hem çevresel sürdürülebilirliği hem de toplumsal refahı desteklemektedir. Aynı zamanda, yenilenebilir enerjiye geçiş süreci, ekonomik büyümeyi destekleyen bir dönüşümü de beraberinde getirmektedir. Yenilenebilir enerji sektörü, yeni iş alanları oluşturarak istihdama katkı sağlamaktadır ve yerel ekonomilerin güçlenmesine olanak tanımaktadır. Örneğin, rüzgâr türbini kurulum ve bakımı gibi alanlar, güneş paneli üretimi gibi çeşitli meslek dallarında iş imkânları sunmaktadır (Global Wind Energy Council (GWEC). 2022). Aynı zamanda, yenilenebilir enerji projelerinin uygulanması, yerel toplulukların enerji ihtiyaçlarını

karşlamak için daha bağımsız ve sürdürülebilir çözümler geliştirmesine yardımcı olmaktadır. Bununla birlikte, yenilenebilir enerji projelerinin sosyal etkileri de dikkat çekmektedir. Böylece, çevre koruma bilincini artırmanın yanı sıra toplumların enerji tüketim alışkanlıklarını dönüştürmelerine olanak tanımaktadır. Özellikle kırsal bölgelerde, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, elektrik şebekesine erişimi olmayan topluluklara enerji sağlama fırsatı sunarak yaşam standartlarını iyileştirmektedir (McKendry, P., 2002). Bunun yanı sıra, enerji tasarrufu konusunda farkındalık oluşturmak ve enerji tüketimini optimize etmek için yürütülen eğitim programları, bireylerin ve işletmelerin daha bilinçli kararlar almasını sağlamaktadır. Yenilenebilir enerji, sadece çevresel sürdürülebilirlik açısından değil, aynı zamanda ekonomik ve sosyal faydalarıyla da geleceğin enerji stratejilerinde kilit bir rol oynamaktadır. Bu alanda yapılacak teknolojik yenilikler ve politika destekleri, yenilenebilir enerji kaynaklarının daha geniş kitleler tarafından benimsenmesini sağlayarak küresel enerji dönüşümüne önemli katkılarda bulunacaktır (United Nations, 2022).

1.2. Yenilenebilir Enerjinin Sınıflandırılması

Yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırması, modern enerji sistemlerinin sürdürülebilir kalkınma hedefleri doğrultusunda dönüştürülmesinde büyük önem taşımaktadır. Bu sınıflandırma, enerji türlerinin çevresel etkilerini ve teknolojik uygulanabilirliklerini dikkate alarak, geleceğin enerji stratejilerinin temel unsurlarını oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlardan farklı olarak doğal süreçlerle sürekli yenilenebilmektedir ve karbon emisyonlarını önemli ölçüde azaltma potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir. Bu kaynaklar, ekonomik kalkınmayı desteklerken enerji arz güvenliğini artırma yeteneği ile de ön plana çıkarmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları aşağıdaki kategorilere ayrılabilir:

1.2.1. Güneş Enerjisi

Güneş ışınlarının fotovoltaik hücreler aracılığıyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi veya termal kolektörlerle ısı enerjisi elde edilmesiyle elde edilmektedir. Fotovoltaik (PV) paneller, güneş enerjisinden elektrik üretmek için çok sık kullanılan teknolojilerden biri olarak bilinmektedir. PV sistemleri, düşük bakım maliyetleri ve uzun ömürlü kullanım avantajlarıyla dikkat çekmektedir. Ayrıca, güneş termal sistemleri, konut

ve sanayi alanlarında ısıtma ve soğutma uygulamaları için ideal bir kullanım sağlamaktadır. Güneş enerjisinin potansiyeli, özellikle yüksek güneşlenme sürelerine sahip bölgelerde oldukça büyük olduğu bilinmektedir (Maka, A. O. M., Alabid, J. M., 2022). Gelişmiş ülkelerde bu enerji kaynağının maliyet etkinliği artarken, gelişmekte olan ülkelere de bu teknolojinin benimsenme oranı hızla yükselmektedir (International Renewable Energy Agency (IRENA), 2023). Bu enerji türü özellikle çevre dostu olması ve kullanım maliyetlerinin düşük olması nedeniyle önem kazanmaktadır (Kalogirou, S. A., 2019).

1.2.2. Rüzgâr Enerjisi

Hava akımlarının kinetik enerjisinin türbinler aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle elde edilen ve rüzgâr türbinlerinin hava akımlarının kinetik enerjisinin türbinlerin hareketini elektrige dönüştüren bir yenilenebilir enerji türüdür. Rüzgâr türbinleri kara ve deniz alanlarında kurulabilmektedir. Özellikle kıyı bölgelerinde yüksek verim sağlanmaktadır. Deniz türbinleri, daha güçlü ve sürekli rüzgâr koşullarından yararlanarak yüksek verimlilik sağlamaktadır. Modern türbin tasarımları, enerji üretim kapasitesini artırmak için aerodinamik olarak optimize edilmektedir (Global Wind Energy Council (GWEC), 2022). Rüzgâr enerjisi, düşük karbon ayak izine sahip olması ve enerji üretim maliyetlerindeki düşüşle, dünya genelinde en hızlı büyüyen yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olmaktadır. Rüzgâr enerjisi teknolojileri, çevresel etkilerinin düşük olması nedeniyle sürdürülebilir enerji de önem taşımaktadır (Wiser, R., vd., 2020).

1.2.3. Hidroelektrik enerjisi,

Suyun potansiyel enerjisinin türbinler aracılığıyla elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlamaktadır. Barajlar, nehirler ve su akıntıları, hidroelektrik enerji üretiminde başlıca kaynaklarından oluşmaktadır. Özellikle, barajlar aracılığıyla büyük ölçekte enerji üretimi olanak sağlamaktadır (Gleick, P. H., 2018). Küçük ölçekli hidroelektrik projeler, kırsal alanların enerji ihtiyaçlarını karşılamada etkili bir çözüm sunmaktadır. Aynı zamanda, büyük ölçekli projeler ekosistemler üzerinde olumsuz etkiler yaratabilmektedir. Modern hidroelektrik sistemler, enerji depolama özellikleriyle yenilenebilir enerji sistemlerini desteklemektedir (International Energy Agency (IEA), 2023).

1.2.4. Jeotermal Enerji

Yerkabuğunun derinliklerinden elde edilen sıcak su ve buhar rezervuarlarından elde edilen ısı enerjisidir. Elektrik üretiminde veya ısıtma amaçlı kullanılmaktadır. Jeotermal enerji, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha düşük çevresel etkilere sahip olarak bilinmektedir ve sürekli enerji sağlama kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir. Özellikle volkanik bölgelerde jeotermal enerjinin potansiyeli oldukça yüksektir (DiPippo, R., 2012). Bu kaynaktan, sürekli üretim sağlama kapasitesi ile diğer yenilenebilir kaynaklardan ayırmaktadır (Lund, J. W., 2021).

1.2.5. Biyokütle Enerjisi

Organik atıkların veya bitkisel materyallerin yanması veya biyokimyasal dönüşüm süreçleriyle elde edilmektedir. Bu dönüşüm, doğrudan yakma, gazlaştırma, piroliz veya biyolojik süreçler (örneğin, biyogaz üretimi) yoluyla gerçekleştirilmektedir. Biyokütle, tarımsal ve endüstriyel atıkların enerji kaynağı olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır ve atık yönetimini desteklemektedir. Ayrıca, karbon döngüsü açısından nötr bir kaynak olarak kabul edilmektedir. Çünkü yakma sırasında salınan karbon, fotosentez yoluyla tekrar atmosferden alınmaktadır (McKendry, P., 2002). Özellikle tarımsal atıkların geri dönüştürülmesi açısından önemli olmaktadır (Scarlat, N., vd., 2019).

1.2.6. Deniz Enerjisi

Okyanusların gelgit, dalga ve akıntılarından elde edilen enerjiye dayanmaktadır. Gelgit enerjisi, özellikle kıyı bölgelerinde enerji üretimi için dikkat çekici bir teknoloji olarak bilinmektedir. Dalga enerjisi, okyanus yüzeyinin hareketinden yararlanarak enerji üretilmektedir. Ancak bu teknolojiler, yüksek maliyetler ve teknik zorluklar nedeniyle geniş çapta uygulanmaya henüz hazır değildir. (Ocean Energy Europe, 2021).

1.2.7. Hidrojen Enerjisi

Enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir ve yenilenebilir kaynaklardan üretildiğinde çevresel açıdan son derece avantajlı olarak dikkat çekmektedir. Elektroliz yöntemiyle suyun ayrıştırılması yoluyla hidrojen üretimi, yenilenebilir enerji kaynakları ile birleştirildiğinde karbon emisyonlarını sıfıra yaklaştırabilmektedir. Hidrojenin depolama kapasitesi, enerji şebekelerinin dengeleyici unsuru olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Uría-Martínez, R.,

vd., 2023).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının sınıflandırılması, enerji dönüşüm süreçlerinin optimize edilmesinde önemli bir seçenek oluşturmaktadır. Bu enerji türleri, ekonomik kalkınma, enerji güvenliği ve çevresel sürdürülebilirlik arasında bir denge kurmaya yardımcı olmaktadır. Her bir enerji türü, farklı coğrafi ve ekonomik koşullara uyum sağlayarak, enerji sektörünün daha çevre dostu bir geleceğe çevrilmesini desteklemektedir.

1.3.Enerji Depolama Sistemleri

Günümüzde farklı teknolojiler kullanılarak enerji verimliliğini artırmaya yönelik çalışmalar hızla artmaktadır. Süperkapasitörler, hızlı şarj ve deşarj özellikleri ile kısa süreli enerji ihtiyaçları için ideal sistemlerdir ancak kapasite açısından lityum iyon pillerden daha düşük kalmaktadır. Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömürleri ile geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen daha uzun şarj süresi gerektirir. Lityum sülfür piller ise potansiyel olarak daha düşük maliyetli ve çevre dostu oldukları için araştırmalarda yeni yaklaşım sunmaktadır. Ancak hala geliştirilme aşamasında ve enerji yoğunluğu ile ömrü konusunda iyileştirmelere ihtiyaç duyulmaktadır.

1.3.1. Süperkapasitörler

Enerji depolama sistemleri arasında süperkapasitörler, yüksek güç yoğunlukları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Geleneksel kapasitörlere kıyasla daha fazla enerji depolayabilmesi, pillerden daha yüksek güç sağlayabilmesi, çok sayıda şarj/deşarj döngüsüne dayanabilmesini sağlayan geri dönüşümlü enerji depolama yeteneğine sahip olması ve pillerden daha hızlı şarj/deşarj olabilmesi gibi avantajlı özellikleri sayesinde, enerji depolama cihazı olarak oldukça cazip bir seçenek haline gelmiştir (Sharma, P., ve Bhatti, T. S., 2010). Bir süperkapasitör hücresi iki elektrot, elektrotlar arasında bir ayırıcı ve bir elektrolitten oluşmaktadır. Süperkapasitörler, elektrik yüklerini elektrostatik olarak veya yüzey redoks reaksiyonları yoluyla depolayan yüksek yüzey alanlı elektrotlara sahiptir. Süperkapasitör için elektrot malzemeleri genellikle üç türe ayrılabilir: yüksek özgül yüzey alanına sahip karbon malzemeler; iletken polimerler ve metal oksitler (Frackowiak, E., 2007, Chen, X. Y., 2014).

Süperkapasitörler, yük depolama mekanizmaları ve kullanılan aktif malzemelere göre ayırt edilebilir.

- **Psödo-kapasitörler** veya redoks süperkapsitörler, yük depolama için hızlı ve geri dönüşümlü yüzey veya yüzeye yakın redoks reaksiyonları kullanır. Geçiş metal oksitleri ve elektriksel iletken polimerler, psödo-kapasitif aktif malzemelere örnek olarak verilebilir (Simon, P., ve Gogotsi, Y., 2008).
- **Hibrit kapasitörler**, kapasitif veya pseudo-kapasitif bir elektrodu bir pil elektroduyla birleştiren hibrit kapasitörler hem kapasitörün hem de pilin özelliklerinden faydalanan süperkapsitörlerdir.
- **Elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EDLC)**, elektrolit iyonlarının elektrokimyasal olarak kararlı ve yüksek yüzey alanına sahip aktif malzemeler üzerine geri dönüşümlü adsorpsiyonunu kullanarak yükü elektrostatik olarak depolayan elektrokimyasal kapasitörlerdir. Yük ayrımı, elektrot-elektrolit arayüzünde polarizasyonda meydana gelir ve çift katmanlı bir kapasitans üretir. Bu tür süperkapsitörler, yüksek yüzey alanına sahip karbon bazlı aktif malzemeler kullanır (Simon, P., ve Gogotsi, Y., 2008). Bu malzemelerin temel avantajları arasında hafiflik, yaygın bulunma, kolay işlenebilme, düşük maliyet, yüksek iletkenlik, geniş yüzey alanı, toksik olmama, geniş sıcaklık aralığında çalışma kapasitesi ve yüksek stabilite yer almaktadır.

Elektrodun gözenekliliği ve gözenek boyutu dağılımı temel özelliklerdir ve elektrotların mezo gözenekleri (2-50 nm) elektrokimyasal yük depolaması için çok önemlidir. Gözenekler içindeki iyonların hareketliliği, elektrolitik çözeltinin büyük kısmındaki iyonların hareketliliğinden farklıdır ve gözenek boyutundan büyük ölçüde etkilenir (Sharma, P., ve Bhatti, T. S., 2010). Genel olarak, karbonun özgül yüzey alanı ne kadar büyükse, elektrot/elektrolit arayüzünde yük birikimi yeteneği o kadar yüksektir (Frackowiak, E., 2007). Gözenekler elektrolit iyonlarına kolay erişime izin vermeyecek kadar küçükse çift katmanlı kapasitansa katkıda bulunmayacaktır. Bu nedenle gözenek boyutu elektrolite uyacak şekilde seçilmeli ve böylece gözenek boyutu dağılımının iyonların boyutuna göre optimum olduğundan emin olunmalıdır (Sharma, P., ve Bhatti, T. S., 2010).

1.3.2. Lityum İyon Piller

Li-iyon piller, diğer şarj edilebilir pil sistemleriyle karşılaştırıldığında yüksek enerji yoğunluğu, hafiflik, yüksek voltaj ve uzun çevrim ömrü gibi avantajlar sunmaktadır. Li-iyon pilin iç elektrokimyasal reaksiyonu çok karmaşıktır ve doğrusal olmayan davranışa sahip

karmaşık bir sistemdir (Linden, D., ve Reddy, T. B., 2002).

Bir hücrenin temel işlevi, içerdği kimyasal enerjiyi, elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonu yoluyla elektrik enerjisine dönüştürmektir. Tipik bir Li-iyon hücresi dört ana bileşenden oluşur. I. Akım toplayıcıya bağlı aktif bir malzemeden oluşan anot (negatif elektrot). II. Yine akım toplayıcıya bağlı aktif bir malzemeden oluşan katot (pozitif elektrot). III. İki elektrot arasında iyonların transferi için bir yol sağlayan iyonik iletken olan elektrolit. IV. Elektrotları fiziksel olarak birbirinden ayırmak için kullanılan, aynı zamanda Li-iyonların geçişine olanak sağlarken elektrotlar arasında doğrudan elektron transferini önleyen bir ayırıcı (Nazri, G. A., ve Pistoia, G., 2008).

Li-iyon pilindeki pozitif elektrot malzemesi genellikle katmanlı veya tünelli bir yapıya sahip bir metal oksittir (LiMO_2 , $M = \text{Co, Ni, Mn}$). Negatif elektrot malzemesi ise genellikle grafit benzer katmanlı bir yapıya sahip grafit karbonudur. Bir lityum iyon iletken elektrolit, pozitif ve negatif elektrotlar arasında iyonik bir yol görevi görür. Döngü sırasında, Li^+ iyonları aktif malzeme içindeki atom katmanları arasındaki boşluklara geri dönüşümlü olarak yerleşir veya bu boşluklardan çıkar. Pil çalışırken, şarj işlemi sırasında Li^+ iyonları elektrokimyasal oksidasyon yoluyla metal oksitten ayrılırken, deşarj işlemi sırasında elektrokimyasal indirgeme ile tekrar metal okside dahil edilir (Linden, D., ve Reddy, T. B., 2002; Matsuki, K., ve Ozawa, K., 2009).

Li-iyon piller esnek tasarımıdır. Güç sağladıkları cihazlardaki mevcut alana verimli bir şekilde sığmaları için çok çeşitli şekil ve boyutlarda oluşturulabilirler. Li-iyon piller, tipik Ni bazlı pillerin değerlerinin neredeyse üç katı voltajlara sahiptir. Yüksek tek hücreli voltaj, belirli bir çıkış voltajına sahip bir pil modülünde veya paketinde gereken hücre sayısını azaltır ve buna bağlı donanım ihtiyacını en aza indirir. Bu da parça sayısının azalması sayesinde pil modülünün veya paketinin güvenilirliğini artırabilir ve ağırlık tasarrufu sağlar. Li iyon pillerin sağladığı avantajlara rağmen, artan enerji depolama talebini karşılamak amacıyla, iyileştirilmiş özgül enerji ve hacimsel enerji yoğunluğu, çevrimlenebilirlik, şarj hızı, kararlılık ve güvenlik gibi önemli performans parametrelerinde belirgin iyileşmeler sağlayan yeni nesil Li-iyon pillerin geliştirilmesi için yoğun araştırmalara ihtiyaç vardır (Makuza, B., vd., 2021; Chen, Z., 2021).

1.3.3. Lityum Sülfür Piller

Yenilenebilir enerji kaynaklarını mümkün kılmak için elektrikli araçların ve şebeke tabanlı

depolamanın yükselişiyile birlikte, mevcut lityum iyon interkalasyon teknolojisi artık yeterli değildir. Bu yeni uygulamalar, lityum-iyonun sağlayabileceğinin ötesinde hem hacimsel hem de kütle bazlı enerji yoğunluklarının yanı sıra ekonomik uygulanabilirliği sağlamak için daha fazla malzeme bolluğu gerektirmektedir. Bu durum, yeni nesil lityum iyon sistemlerine yönelik araştırmaları tetiklemiştir. Bu tür birkaç sistem olsa da en umut verici olanlardan biri, sırasıyla anot ve katotta aktif malzemeler olarak lityum metal ve sülfür kullanan hücreleri kapsayan lityum-sülfür (Li-S) sistemidir. Şarj edilebilir Li-S pillerin önemli bir avantajı, yüksek özgül kapasiteli katotlarıdır. Katmanlı lityum metal oksit katotlar kullanan günümüz lityum iyon pillerinin teorik 250 mAh/g kapasitesine karşılık (Manthiram, A., vd., 2014; Ji, X., ve Nazar, L., 2010), Li-S pilleri 1675 mAh/g gibi son derece yüksek bir teorik özgül katot kapasitesine sahiptir (Kang, W., vd., 2016). Ayrıca Li/S sistemi, elementel sülfürün bolluğu ve toksik olmaması nedeniyle çevre dostu ve düşük maliyetli olabilir. Dahası, Li-S batarya geniş bir sıcaklık aralığında, özellikle de düşük sıcaklıklarda çalıştırılabilir (Yin, Y.-X., vd., 2013; Mikhaylik, Y. V., ve Akridge, J. R., 2003), bu da elektrikli araçlar için batarya sistemleri ve bazı havacılık uygulamaları gibi soğuk ortamlardaki güç kaynakları talepleri için gereklidir.

Bir Li-S bataryası, aktif bileşenleri için anotta lityum metali ve katotta sülfür kullanır. Diğer tüm bataryalarda olduğu gibi, bu aktif malzemeler bir hücredeki akım toplayıcılara monte edilir ve aralarında bir ayırıcı ile konumlandırılır. Sülfür tipik olarak yalıtkan yapısının üstesinden gelmek için iletken karbon siyahı ve poliviniliden florür kombinasyonu gibi iletken bağlayıcılarla karıştırılır. Bu bileşenler daha sonra iyonların elektrotlar arasında iletilmesini sağlamak için uygun bir elektrolit içinde yıkanır.

Li-S bataryanın şarj-deşarj reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Deşarj sırasında,

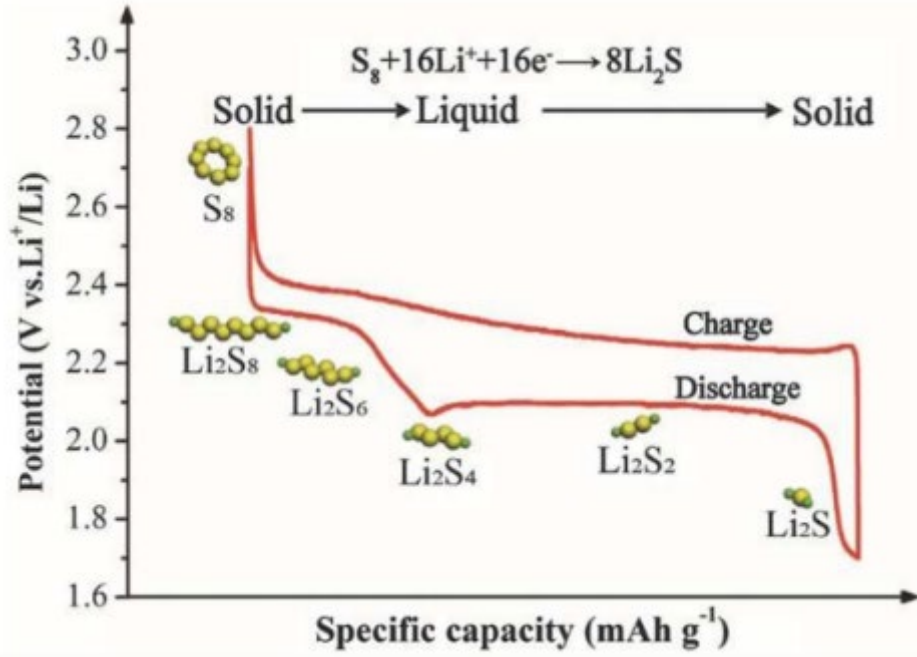
Negatif elektrot/Düğüm: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

Pozitif elektrot/Katot: $\text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$

Şarj sırasında:

Negatif elektrot/Düğüm: $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$

Pozitif elektrot/Katot: $8\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^-$



Şekil 1. 1: Lityum-sülfür pillerin tipik şarj-deşarj eğrisi (Fang, R. P., vd., (2017)).

Deşarj sürecinin üç ana adımda gerçekleştiği düşünülmektedir (I) katı sülfürün çözünür polisülfürlere dönüşümü; (II) polisülfürlerin zincir uzunluğunun kısalması ve katı Li_2S_2 'ye dönüşümü; (III) katı Li_2S_2 'nin katı Li_2S 'ye dönüşümü. Bu genellikle oda sıcaklığında deşarj sırasında iki plato ile sonuçlanır (Barchasz, C., vd., 2012). Bu reaksiyonlar sırasında Li^+ iyonları lityum-metal anotta üretilir ve elektrolit boyunca sülfür katoda doğru hareket ederken elektronlar dış devreden akarak katotta nihai deşarj ürünü olarak Li_2S üretir (Manthiram, A., vd., 2015; Fang, R., vd., 2017).

Li-S'nin avantajlarına rağmen, uygulanabilirliği, hücre bileşenlerinin malzeme, kimyasal ve elektronik özelliklerinden kaynaklanan çeşitli sınırlamalarla kısıtlanmaktadır. İlk olarak, sülfür bir elektrik yalıtkanıdır, bu da hücrede önemli bir direnç oluşturmaktadır ve yükün çıkarılmasını zorlaştırmaktadır. Bir diğer sorun ise lityum-sülfür reaksiyon ara ürünlerinin elektrolitte çözünme, hücre boyunca yayılma ve anotla kimyasal reaksiyona girerek dahili bir kısa devreye neden olma eğilimi nedeniyle ortaya çıkan polisülfür mekik etkisinden oluşmaktadır. Ayrıca, sülfürün şarj edilmiş ve deşarj edilmiş formları arasında önemli bir hacim farkı göstermektedir ve bu da bataryada tahribata yol açan mekanik stresler oluşturmaktadır. Son olarak, deşarj ve şarj sırasında meydana gelen çok aşamalı reaksiyonlar kinetik olarak yavaşlatmaktadır ve hücrenin hız kapasitesini sınırlandırmaktadır (Manthiram, A., vd., 2014; Song, M. K., vd., 2013).

1.3.3.1. Katot

Sülfür katot ile üretilen Li-S batarya, en umut verici yüksek enerji yoğunluklu sistem olarak bilinmektedir. Geleneksel katot, iletken karbon ve bağlayıcı ile karıştırılmış saf sülfür içermektedir (Shim, J., Striebel, K. A., Cairns, E. J., 2002). Bununla birlikte, sülfür-karbon bağlayıcı karışımlarıyla hazırlanan saf sülfür katotta, aktif malzemeyi etkili bir şekilde kullanmak ve stabilize etmek zorluk oluşturmaktadır. Yalıtkan sülfür partiküllerinin kümeleri veya aglomeraları, katodun redoks reaksiyonunu sınırlayan sülfür-karbon bağlayıcı karışımları içinde inaktif çekirdekler oluşturmaktadır. Ara deşarj/şarj durumlarında oluşan çözünmüş polisülfidler, düşük deşarj/şarj verimliliğine ve aktif malzeme kaybına yol açmaktadır (Cheon, S. E., vd., 2003).

Bu zorlukları çözmek için, sülfürün fiziksel/kimyasal özelliklerinin ve morfolojisinin değiştirilmesi, Li-S teknolojisinin geliştirilmesinde ilk adımı oluşturmaktadır. Katot karışımlarındaki saf sülfür, katot iletkenliğini artırmak ve polisülfid göçünü bastırmak için çeşitli sülfür-gözenekli-karbon nanokompozitler veya sülfür-iletken-polimer nanokompozitler ile değiştirilmektedir (Han, S. C., vd., 2003). Örneğin, aktif malzeme karışımı macunu hazırlamak için çok sık kullanılan karbon siyahı, katot direncini azaltmak için yüksek elektrik iletkenliğine sahip olmaktadır (Shim, J., vd., 2002). Aktif karbon, polisülfid çözünmesini sınırlandırmak için gerekli olan aktif malzemeyi emmek için yüksek bir yüzey alanına ve bol miktarda mikro gözeneklere sahip olduğu bilinmektedir (Wang, J. L., vd., 2002). Bununla birlikte, ekstra iletken katkı maddelerinin eklenmesi kompozit katottaki kükürt içeriğini azaltılabilmektedir ve yaygın kullanım için karmaşıklığı artırabilmektedir. Bu nedenle, sülfür yüklemesi ile batarya performansı arasında bir denge kurulması gerekmektedir.

1.3.3.2. Anot

Geleneksel şarj edilebilir Li /S'nin negatif elektrotu lityum metal folyodan oluşturmaktadır. Metalik lityum anodun yaklaşık 3860 mAhg⁻¹'lik yüksek kapasitesine rağmen, lityum-metal anodun pratik faydası, zayıf döngü verimliliği ve güvenlik tehlikeleri nedeniyle engellenmektedir. Zayıf çevrim verimliliği ve güvenlik endişeleri, lityum-metal yüzeyindeki dendritik yeniden biriken lityum ve eşit olmayan dağılımlı elektrolit ayrışma ürünlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, metalik lityumun korozyonu Li-S bataryalarda daha şiddetli hale gelmektedir (Dudney, N. 2000).

Son zamanlarda lityum-metal koruması büyük ilgi görmektedir. Li-S piller için çeşitli lityum-metal koruma stratejileri arasında, çabaların çoğu Li_3N gibi lityum-metal yüzeyinde kararlı bir pasivasyon katmanı oluşturmaya odaklanılmaktadır.

Metal lityum folyoya alternatif yöntemler arasında elektrot konfigürasyonundaki yenilikler ve alternatif Li/M (M= Si, Sn, C, vb.) alaşımlarının kullanılması yer almaktadır. Bu alaşımların negatif elektrot malzemeleri olarak kullanılması, şarj sırasında dendrit oluşumunu ortadan kaldırmak için bir yol oluşturmaktadır (Manthiram, A., vd., 2015).

1.3.3.3. Seperatör

Bataryanın temel bileşenlerinden biri olan ayırıcı, katot ve anot arasındaki elektriksel izolasyonu sağlamaktadır, bataryanın elektriksel kısa devrelerden korunmasını sağlamaktadır ve içindeki gözenekler aracılığıyla iyonları transfer etme kabiliyetine sahip olmaktadır (Arora, P., ve Zhang, Z. 2004).

Ayırıcının kendisi bataryanın şarjı veya deşarjı sırasında aktif bir bileşen olmamasına rağmen, ayırıcının özellikleri bataryanın performansını ve dayanıklılığını önemli ölçüde etkilemektedir (Xiang, Y., vd., 2016). Büyük gözeneklere, hidrofobik yüzeye ve tamamen iletken olmayan özelliklere sahip ayırıcılar, uzun döngülü Li-S piller için uygun değildir ve pil performanslarını ciddi şekilde bozmaktadır (Li, C., vd., 2021).

İdeal bir ayırıcı, uzun bir çalışma süresini sürdürebilmek için yüksek kimyasal/elektrokimyasal ve termal kararlılığa sahip olmaktadır. Ayırıcının gözenekli özellikleri, dahili kısa devreyi önlemek ve elektrolitin yeterli miktarda sızmasını sağlamak için uyarlanmaktadır. Elektrolite karşı yüksek ıslanabilirlik ve separatörün iyi geçirgenliği de verimli iyon taşınımı için gerekmektedir. Ayırıcı, mekanik özellikleri ile Li-iyon taşıma özellikleri arasında bir denge sağlamak için uygun bir kalınlığa sahip olması gerekmektedir. Buna ek olarak, ayırıcı bazı özel uygulamalarda elektrot bileşenlerinin veya katot ürünlerinin difüzyonunu önlem alınması gerekmektedir (Xiang, Y., vd., 2016).

1.3.3.4.Elektrolit

Literatürde, Li/S hücresinin elektrokimyasal performansını optimize etmek için elektrolitin optimizasyonu da dahil olmak üzere farklı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Li/S hücre elektrokimyasal performansının büyük ölçüde elektrolite bağlı olduğu bilinmektedir (Sun, J., vd., 2008). Sadece iyonik iletken olarak değil, aynı zamanda elektroaktif bileşenlerin

çözünürlüğünü de belirlemektedir: S ve lityum polisülfidler. Lityum polisülfidler oldukça reaktiftir ve esterler, karbonatlar ve fosfatlar gibi yaygın elektrolit çözücülerin çoğuyla reaksiyona girdikleri bilinmektedir (Gao, J., vd., 2011).

Geleneksel Li-iyon bataryalarda en yaygın elektrolitler, organik çözücülerdeki lityum tuzu çözeltilerinden, yani etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC) ve dimetil karbonat (DMC) gibi karbonat çözücülerinin bir karışımında çözünmüş lityum hekzaflorofosfattan (LiPF_6) oluşan sıvı oluşmaktadır. Bununla birlikte, bu tür sıvı organik elektrolit, karbonatların polisülfid ara ürünlerine karşı kimyasal olarak kararlı olmadığı öne sürüldüğü için Li/S pillerinde yaygın olarak kullanılmamaktadır.

Polar polisülfidlerin çözülebilirliği, lityum metal anoda karşı kararlılığı ve uygun iyon hareketliliği nedeniyle, birçok araştırma grubu tarafından Li/S hücreleri için kabul edilen en yaygın elektrolitler, çoğunlukla 1,3-dioxolane (DOL) ve tetraetilen glikol dimetileter (tetraglyme, TEGDME) olmak üzere farklı eterlerin ikili karışımlarına dayanmaktadır (Yermukhambetova, A. 2017).

1.4. Biyokütle

İstatistiklere göre, dünya çapındaki biyokütle, başta bitkiler olmak üzere yılda $4,5 \times 10^{11}$ tona ulaşmaktadır (Bar-On, Y. M., vd., 2018).

Kaynak israfını azaltmak için, daha değerli amaçlar için büyük miktarlarda bitki kullanılabilir. Mevcut ana bitki bileşenleri, bol kaynaklar ve benzersiz içsel gözenek yapısı ile düşük maliyetli olan karbohidratlar ve diğer biyopolimer formlarıdır ve elektrot malzemeleri için güçlü adaylar haline gelmektedir. Bitki türevli aktif karbonun hazırlama süreci genellikle sadece iki adımı; karbonizasyon ve aktivasyon prosedürlerini içermektedir. Bu nedenle bitki karbonu, geniş yüzey alanı, poroziteleri ve bol fonksiyonel grupları nedeniyle süperkapasitörlerde elektrot olarak birçok araştırmacı için büyük ilgi görmektedir (Liu, W. J., vd., 2019).

1.4.1. Biyokütle Tanımı ve Bileşimi

Biyokütle, ekosisteme kısmen entegre olan abiyotik organik madde ve canlı organizmalara uygulanan genel bir terimdir. Biyokütle, tarım (bitkisel ve hayvansal maddeler dahil), ormancılık ve ilgili endüstrilerden elde edilen ürünlerin, atıkların ve kalıntıların biyolojik olarak parçalanabilir kısmının yanı sıra endüstriyel ve belediye atıklarının biyolojik olarak

parçalanabilir kısımdır. Biyokütle temel olarak karbon (~%50), oksijen (~%40), hidrojen (~%6), az miktarda nitrojen (%0,4-1,2) ve mineral maddeden oluşur. Lignoselülozik biyokütlenin bileşimi bir bitki türünden diğerine değişir.

1.4.2. Lignoselülozik organik maddeler

Bitkiler veya bitki kaynaklı biyokütle genellikle üç ana bileşenden oluşmaktadır: selüloz, hemiselüloz ve lignin. Tipik olarak, lignoselülozik biyokütle yaklaşık %10-25 lignin, %20-30 hemiselüloz ve %40-50 selülozdan oluşmaktadır (Anwar, Z., vd., 2014).

- **Selüloz** ($C_6H_{10}O_5$) uzun zincirli bir polisakkarittir. Homojendir, yani yalnızca tek bir monomerden oluşmaktadır: β -1,4 glikozidik bağlarla bağlanmış β -glukoz ([1,4]-D-glukopiranoz). Yapı doğrusaldır ve 10.000'den fazla birim içerir, bu da yüksek moleküler ağırlık anlamına gelmektedir. Biyokütlerdeki selüloz makromolekülleri, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile bir arada tutularak demetler oluşturmaktadır ve bunlar da mikrofibriller halinde toplanmaktadır (Harane, R. S., vd., 2014).
- **Hemiselülozlar**, esas olarak glukuronoksilan (sert ağaçta), galaktoglukomannan (yumuşak ağaçta), arabinoglukuronoksilanlar (otlarda) ve diğer polisakkaritleri içeren amorf bir yapıya sahip heterojen bir polimer sınıfını oluşturmaktadır. Tipik bileşim, omurga olarak pentoz veya heksoz şekerden, yani β -1,4 glikosidik bağlarla bağlanmış ksilan, glukan veya mannandan oluşmaktadır. Ayrıca, galaktanlar, arabinanlar veya glukuronik ve galakturonik asit gibi üronik asit gibi diğer şekerlerle dallanma meydana gelmektedir. Hemiselüloz, selüloz mikrofibriline kovalent olmayan bağlarla bağlanmaktadır. Biyolojik kökenlerine bağlı olarak, hücre duvarı matrisinde farklı hemiselülozlar bulunabilmektedir.
- **Lignin**, fenilpropanlar, metoksi grupları ve karbonhidrat olmayan polifenolik maddelerin eter bağlarıyla bağlandığı karmaşık, amorf, üç boyutlu, uzun zincirli, heterojen aromatik bir polimer bilinmektedir. Fenolpropanlar monomerlerdir. Hangi metoksi grubunun bağlı olduğuna bağlı olarak, üç farklı yapıya ayrılmaktadır. Biri sert ağaç, biri yumuşak ağaç ve biri de otlar için spesifik olmaktadır. Lignin, kovalent ve hidrojen bağları nedeniyle hemiselüloz ve selüloz arasında bir dolgu maddesi görevi görür ve bitkiye mekanik güç sağlamaktadır (Ponnusamy, V. K., vd., 2019).

1.4.3. Lignoselülozik Biyokütle Türleri

Bu üç ana bileşenin tam karışımı seçilen türe bağlı olarak değişebilse de farklı lignoselülozik biyokütle türlerini vurgulamak mümkündür: ahşap, otlar, tarımsal kalıntılar ve atık malzeme. Ahşap ayrıca iki ana aileye ayrılabilir: yumuşak ağaç ve sert ağaç. Yumuşak ağaç, genellikle iğne benzeri yaprakları olan herdem yeşil olarak adlandırılan açık tohumlu bitkilerden oluşmaktadır. Sert ağaç geniş yapraklı angiospermdir ve çiçekli bitkiler olarak adlandırılmaktadır. Sert ağaçtaki lignin içeriği yumuşak ağaçtan daha düşük bilinmektedir. Buna ek olarak, sert ağaç hemiselülozları esas olarak heksozlardan oluşurken, yumuşak ağaç hemiselülozları esas olarak pentozlardan oluşmaktadır. Otlar otsu bitkilerden oluşmaktadır. Temel özelliği odunsu biyokütleyle kıyasla daha düşük lignin içeriğine sahip olmaktadır. Tarımsal atıklar gıda üretiminin yan ürünlerinden oluşmaktadır. Bu kategori, saman, kabuk, sap, koçan, küspe gibi birçok farklı bitki atığı ile tamamlanmaktadır. Bu büyük çeşitlilik, bileşenlerin bileşiminde ortak özellikler bulmanın imkânsız olduğu anlamına gelmektedir (Shrestha, S., vd., 2021).

1.4.4. Lignoselülozdan Karbon Malzeme Hazırlanması

Karbon malzemeleri doğrudan lignoselülozdan veya türevlerinden hazırlanabilmektedir (selüloz, lignin ve hemiselüloz gibi). Biyokütleyle karbona dönüştürmek için piroliz gibi farklı karbonizasyon yöntemleri ve aktivasyon yöntemleri (fiziksel ve kimyasal aktivasyonlar) kullanılabilmektedir.

1.4.4.1. Piroliz

Piroliz, inert bir atmosferde bitki maddesinin termal ayrışması (600 ila 1000°C arasında) olarak tanımlanmaktadır. Atomik veya moleküler yeniden düzenleme yoluyla yeni maddelerin oluşmasına yol açmaktadır. Piroliz ürünleri temel olarak karbon ve uçucu maddeler oluşmaktadır (su, gaz, katran, metanol, asitler, vb.) (Orfão, J. J., vd., 1999). Piroliz sırasında, bitki hücre duvarının üç ana bileşeni ısı etkisi altında farklı davranmaktadır. Birçok kişi selüloz, hemiselüloz ve ligninin iyi tanımlanmış sıcaklık aralıklarında termal ayrışmaya uğradığını kabul etmektedir (Rao, T. R., ve Sharma, A., 1998). Ayrışan ilk bileşen 200 ila 260°C arasında hemiselülozdur, bunu 240 ila 350°C arasında selüloz takip etmektedir. Lignin ayrışan son bileşenden oluşmaktadır. Bozunması yaklaşık 300°C'de başlar ve 500°C'nin ötesine geçer, böylece piroliz sırasında kömür verimini büyük ölçüde

etkilemektedir (Ouensanga, A., vd., 2003). Kullanılan prekürsörün bileşimine ek olarak, piroliz sonuçlarını etkileyen başka faktörler de vardır: piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve piroliz süresi. Isıtma hızı ve son işlem sıcaklığı piroliz sonuçlarını büyük ölçüde etkilemektedir. Daha yavaş ısıtma hızları için, genellikle az sayıda uçucu bileşik elde edilmektedir ve öncülün orijinal yapısı bir dereceye kadar korunmaktadır, daha yüksek hızlar için ise tam tersi bir durum gözlenmektedir ve karbon veriminde bir düşüşe yol açmaktadır (Zhao, B., vd., 2018).

1.4.4.2. Aktivasyon

Biyokütleyi karbon malzemelere aktarmak için hem fiziksel hem de kimyasal araçlar veya her ikisinin bir kombinasyonu literatürde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Biyokütleden karbon eldesi sürecinde yer alan sıcaklık, zaman ve reaktif gibi parametreler kontrol edilerek farklı gözeneklere, yüzey özelliklerine, morfolojilere ve maliyetlere sahip karbon malzemeler elde edilebilmektedir.

Aktivasyon, piroliz sırasında gözenekleri veya gözenek açıklıklarını tıkayan düzensiz karbonu gidererek karbonize malzemede maksimum gözeneklilik oluşturma ve böylece aromatik katmanları aktive edici maddelere maruz bırakma işlemine denilmektedir. Hem fiziksel hem de kimyasal aktivasyon araçları kullanılabilir (Zhang, L. L., ve Zhao, X. S. 2009).

Fiziksel aktivasyon, genellikle buhar veya CO₂ atmosferinde yüksek sıcaklıklarda (1200 °C'ye kadar) piroliz adımından hemen sonra gerçekleştirilmektedir (Sevilla, M., ve Mokaya, R. 2014).

Kimyasal aktivasyon, tipik olarak 450 ile 900 °C arasında değişen bir sıcaklıkta bir kimyasal madde ile gerçekleştirilmektedir. Yaygın olarak kullanılan kimyasal aktivasyon ajanları arasında KOH, NaOH, ZnCl₂, FeCl₃, H₃PO₄ ve K₂CO₃ bulunur. Spesifik yüzey alanını ve gözenek hacmini arttırmak için biyokütleden karbon malzeme eldesinde genellikle piroliz ve hemen ardından aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir (Amin, M., vd., 2023).

Bu iki yöntemle üretilen aktif karbonlar mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2- 50 nm) ve makro gözenekler (> 50 nm) içermektedir. Kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonlar genellikle daha fazla oranda mezo gözeneklere sahipken, fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlar daha mikro gözenekler içermektedir. Bu malzemelerin bir dezavantajı, bunların doğal hammaddelerden elde edilmesi ve bu nedenle istenmeyen reaksiyonları katalize edebilen nispeten büyük miktarlarda (öncüye bağlı olarak ağırlıkça

%20'ye kadar) mineral yabancı maddeleri içerebilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle öncüyü iyice yıkamak gerekmektedir (Figueiredo, J. L., ve Pereira, M. F. R. 2013).

1.4.4.3.Keten (Linum usitatissimum)

Genellikle keten tohumu veya keten tohumu olarak bilinen *Linum usitatissimum*, zengin lignoselülozik bileşimi nedeniyle aktif karbon üretimindeki potansiyeli nedeniyle önemli ilgi görmektedir. *Linum usitatissimum* lifleri, selüloz, hemiselülozlar, lignin, pektin ve mumlar dahil olmak üzere heterojen bir kimyasal bileşimle karakterize edilmektedir. Bu bileşenler, keten liflerinin özelliklerini ve aktif karbon sentezi için uygunluğunu belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Birincil bileşen olan selüloz (%64,1-76'sını oluşturmaktadır), liflere hidrofilite kazandıran bol miktarda hidroksil grubu içeren bir polisakkaritten oluşmaktadır. Birincil ve ikincil hücre duvarlarındaki selüloz fibrilleri arasındaki boşlukları dolduran ve lifin yapısal esnekliğini artıran %11-20,6'yı oluşturan hemiselülozlar rol oynamaktadır. Kompozisyonun %2-5'ini oluşturan lignin, kimyasal bozunmaya karşı sertlik ve direnç sağlarken, pektin ve mumlar lif matrisi içinde bağlayıcı madde görevi görmektedir (Lazić, B. D., vd., 2018).

Ketenin coğrafi kökeni, yetiştirme koşulları ve birincil işlenmesi, kimyasal bileşimini ve bu bileşenlerin oranlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek selüloz içeriği ve hemiselülozların açık yapısı, mükemmel gözenekliliğe ve geniş bir yüzey alanına sahip aktif karbonun geliştirilmesine katkıda bulunmaktadır (Tian, W., vd., 2023). Bu özellikler, yüksek enerji yoğunluğunun, döngü kararlılığının ve elektrokimyasal performansın kritik olduğu lityum iyon piller (LIB'ler) gibi enerji depolama uygulamalarında özellikle avantaj sağlamaktadır. Keten liflerinin kontrollü karbonizasyon ve aktivasyon süreçleri yoluyla aktif karbona dönüştürülmesi, bu özelliklerin optimize edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, keten gibi tarımsal yan ürünlerin sürdürülebilir kullanımı, çevre dostu ve uygun maliyetli malzemeler yaratma yönündeki küresel çabalarla uyum sağlamaktadır. Hemiselüloz ve lignin matrisine gömülü ultra ince selüloz fibrillerinden oluşan bir ağdan oluşan keten liflerini kullanarak, araştırmacılar gelişmiş yapısal ve işlevsel özelliklere sahip aktif karbon üretebilmektedir. Bu yenilikçi yaklaşım yalnızca tarımsal kalıntılara değer katmakla kalmaz, aynı zamanda yenilenebilir enerji teknolojilerinin ilerlemesini de destekleyerek keten tohumundan elde edilen aktif karbonu gelişmiş enerji depolama sistemleri alanında umut vadeden bir malzeme haline getirmektedir.

1.5. Şarj Edilebilir Lityum-Sülfür Piller (LSB'ler)

Fosil yakıtların tükenmesi ve CO₂ emisyonlarının yol açtığı çevresel sorunlar, insanları sürdürülebilir enerji çözümleri arayışına sevk etmektedir (Hoffert, M. I., vd., 2002). Bu sorunları çözmek için şarj edilebilir bataryaların önemi giderek artmaktadır (Armand, M., ve Tarascon, J. M. 2008; Tarascon, J. M., ve Armand, M., 2001). 1991 yılında piyasaya sunulan lityum-iyon (Li-iyon) piller, taşınabilir elektronik cihazlar ve hibrit elektrikli araçlar (HEV'ler) gibi alanlarda büyük bir pazar payı elde etmektedir. Ancak, bu pillerin yüksek maliyetleri ve düşük enerji yoğunlukları, elektrikli araçların (EV'ler) geniş çapta üretimini engelleyen faktörler arasında yer almaktadır. Bugün, HEV'lerden EV'lere geçişin en önemli engellerinden biri, mevcut batarya teknolojisinin uzun mesafeli sürüş gereksinimlerini karşılayamamasıdır; zira bu teknoloji enerji yoğunluğu açısından mevcut sınırlarına ulaşmaktadır (Lin, Z., ve Liang, C. D. 2015).

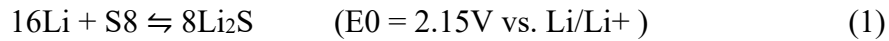
Lityum-sülfür (Li-S) pilleri, mevcut enerji depolama sorunlarına çözüm sunabilecek potansiyel taşıyan bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır. Elemental sülfürün katot malzemesi olarak kullanılması fikri, ilk kez 1960'lı yıllarda gündeme gelmektedir (Cairns, E. J., ve Shimotake, H. 1969). Günümüz lityum-iyon pillerinde genellikle ağır interkalasyon katotları (örneğin LiCoO₂ ve LiFePO₄) tercih edilirken, Li-S pillerinde elemental sülfür katodu, daha yüksek spesifik enerji sunma kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir (Bruce, P. G., vd., 2011). Elemental sülfür, 1675 mAh g⁻¹ ve 2500 Wh kg⁻¹ gibi oldukça yüksek teorik spesifik kapasite ve enerji değerlerine sahiptir; bu da lityum-iyon pillerin kapasitesinin yaklaşık beş katını oluşturmaktadır (Tablo 1.1) (Bruce, P. G., vd., 2011). Yüksek teorik enerji kapasitesinin yanı sıra, elemental sülfür toksik olmayan, ucuz ve doğada bol bulunan bir malzemelerden biri olarak bilinmektedir. Bu avantajlar, bilim insanlarını bu alanda derinlemesine araştırmalar yapmaya yönlendirilmektedir ve konuya dair yayınlar son yıllarda hızla artmaktadır (Fang, R. P., vd., 2017).

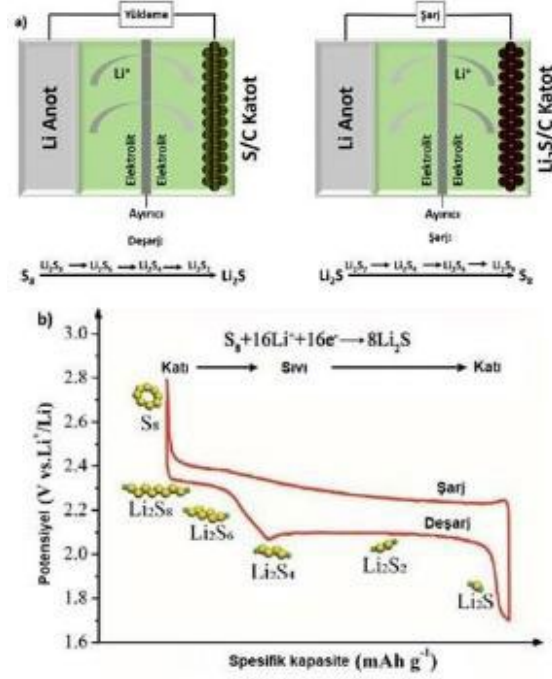
Tablo 1. 1: Lityum iyon ve lityum sülfür hücrelerinin özelliklerinin karşılaştırılması
(Song, M. K., Cairns, E. J., Zhang, Y. G. (2013))

Özellikler	Lityum-iyon hücresi ($0.5C_6Li + Li_{0.5}CoO_2 \leftrightarrow 3C + LiCoO_2$)	Lityum-sülfür hücresi ($2Li + S \leftrightarrow Li_2S$)
Voltaaj	3.8 V	2.15 V
Katot spesifik enerji	142 mAh/g	1675 mAh/g
Teorik spesifik enerji	380 Wh/kg	2600 Wh/kg
Pratik spesifik enerji	150-200 Wh/kg	700 Wh/kg (tahmin edilen)

1.5.1. Lityum-Sülfür Pillerin Yapısı ve Prensipleri

Tipik bir lityum-sülfür pili, bir sülfür/karbon kompozit katot ile bir lityum anotundan oluşur. Bu iki elektrot arasına yerleştirilen gözenekli bir ayırıcı, iyonlar için geçirgenken elektronların geçişine izin vermemektedir (Lin, T. Q., vd., 2013; Zhang, C. F., vd., 2012; Zheng, G. Y., vd., 2013). Katot ve anot arasında, iyonların hareketini sağlarken elektronların geçişini engelleyen, su içermeyen bir elektrolit bulunmaktadır (Şekil 1.2). Li-S pillerinin Li-iyon pillerinden en önemli farkı, bu pillerin tam dolu halde başlıyor olmaktadır. Deşarj sırasında, lityum iyonları anot üzerinden elektrolit aracılığıyla katoda doğru hareket ederken, elektronlar dış devreye geçmektedir ve elemental sülfür (S_8), lityum iyonları ile reaksiyona girerek lityum sülfür (Li_2S) oluşturmaktadır. Şarj sırasında bu reaksiyon tersine dönmektedir (Şekil 1.2 b). Tipik bir lityum-sülfür dönüşüm reaksiyonu şu şekilde gerçekleşmektedir:





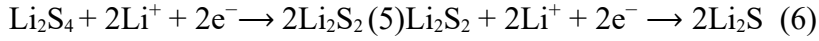
Şekil 1. 2: a) Li-S hücreinin şarj-deşarj süreci (Borchardt, L., vd., (2016)), b) Li-S hücresinin tipik bir şarj-deşarj voltaj görünümü (Fang, R. P., vd., (2017)).

Oda sıcaklığında sülfür en kararlı allotropik formunda (α -S₈) bulunmaktadır. Bu form ortorombik yapıda halkalı oktasülfürden oluşmaktadır. Deşarj esnasında, sülfür, Li₂S_n ($3 \leq n \leq 8$) gibi yüksek dereceli polisülfidlere indirgeme yapmaktadır. Bu ara ürünler, organik çözücülerde çözünmektedir. Şekil 1.2 'de gösterildiği gibi, deşarj sırasında 2.3 V ve 2.1 V'da iki plâtolar bulunmaktadır. Bu plâtolar, katı (S₈)- sıvı (Li₂S_n)- katı (Li₂S₂/Li₂S) süreçlerine karşılık gelir ve sülfür zincirleri kademeli olarak küçülmektedir. İlk plâtoda (2.3 V), S₈, lityum iyonları ile reaksiyona girererek önce Li₂S₈ oluşturmaktadır. Ardından lityum iyonları, Li₂S₈ ile reaksiyona girerek Li₂S₆ ve Li₂S₄ oluşumu sağlanmaktadır (Borchardt, L., vd., 2016):

2,3 V platformunda, S₈²⁻, S₆²⁻ ve S₈ geçici olarak dengeye ulaşmaktadır, ana elektrokimyasal reaksiyon, S₈ ve Li₂S₈ arasındaki iki fazlı geçiş sağlamaktadır. Daha sonra Li₂S₆'nın dönüşümü esas olarak kimyasal reaksiyonla gerçekleştirilmektedir. Voltaj azalmaya devam ettikçe, S₈²⁻/S₆²⁻ elektrokimyasal reaksiyonla S₄²⁻'e indirgenmektedir. Daha düşük bir platforma (~2,1 V) indirgendiğinde, Li₂S₄ elektrokimyasal olarak Li₂S₂'ye ve sonra Li₂S'ye indirgenmektedir. 2,1 V'nin altındaki eğim indirgeme süreci, Li₂S₂'den Li₂S'ye katı-katı dönüşüm süreci olarak düşünülebilmektedir.



İkinci plâto (2.1 V), Li_2S_4 ve lityum iyonları arasındaki reaksiyon devam ederek çözölemeyen Li_2S_2 ve Li_2S oluşturmaktadır (Yuan, L. X., vd., 2009):



Deşarj sırasında, ilk platonun teorik kapasitesi S atomu başına 0.5 elektrona dayalı olarak 418 mAhg⁻¹ olurken, ikinci platonun kapasitesi S atomu başına 1.5 elektrona dayalı olarak 1254 mAhg⁻¹'dir. İlk plato, yüksek dereceli polisülfid ara maddelerinin yüksek çözünürlüğü nedeniyle hızlı reaksiyon kinetiği göstermektedir. İkinci deşarj platosundaki reaksiyon kinetiği, Li_2S_2 ve Li_2S arasındaki dönüşüm reaksiyonu nedeniyle birincisinden çok daha yavaş bir şekilde gerçekleşmektedir.

1.5.2. Lityum-Sülfür Pillerdeki Zorluklar ve Karşılaşılan Başlıca Problemler

Li-S bataryaların avantajları olmasına rağmen dezavantajları da bulunmaktadır. Li-S bataryalar, yüksek teorik kapasite ve enerji yoğunlukları sayesinde enerji depolama sistemleri arasında büyük bir potansiyel sunmaktadır. Ancak, bu bataryaların ticarileştirilmesi, performanslarını ve uzun vadeli güvenilirliklerini sınırlayan çeşitli teknik ve yapısal zorluklarla engellenmektedir. Li-S bataryalarının mevcut avantajlarına rağmen, bu teknolojinin geniş çapta uygulanabilir hale gelmesi için çözülmesi gereken birçok kritik sorun bulunmaktadır. Bu zorluklar, bataryanın kimyasal ve fiziksel yapısından kaynaklanmakta olup, elektrot malzemelerinin yapısal bütünlüğünü, aktif materyal kullanımını ve çevrim ömrünü doğrudan etkilemektedir.

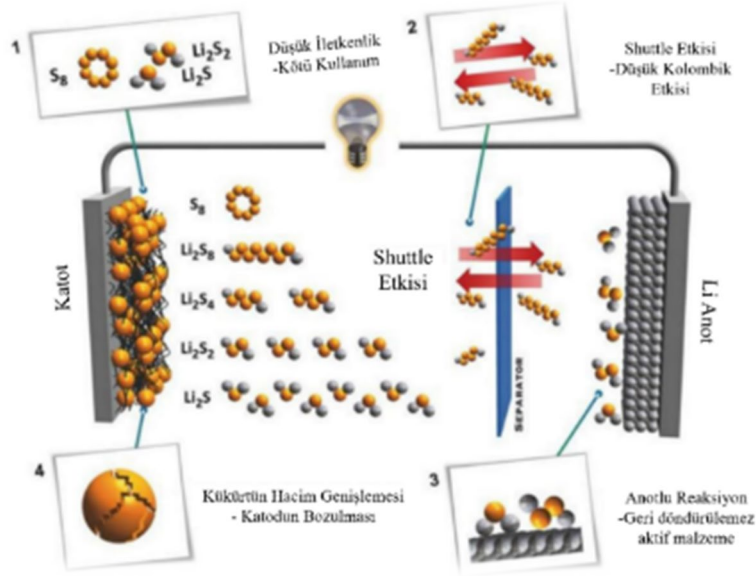
Karşılaşılan ilk sorun Li_2S_2 ve Li_2S 'in iletken olmamaktadır. Sadece bu bileşik değil birçok farklı sülfür bileşiği yalıtkandır veya yüksek dirence sahip olmaktadır (5×10^{-30} cm⁻¹ yüksek direnç). Buradaki yüksek direnç, lityumun düşük aktif kullanımına yol açmaktadır. Bu da iç direncini artırmaktadır ve ömrünü azaltmaktadır. Bu, akünün daha erken çevrim ömrünün bitmesine ve ayrıca pil içerisinde polarizasyona neden olmaktadır.

1.5.3. Sülfür ve Li₂S'in Yalıtkan Doğası

En önemli zorluklardan biri kükürt ve Li₂S'nin hem elektriksel hem de iyonik olarak yalıtkan doğasında olduğu bilinmektedir. Bu çok düşük iletkenlik (sülfürün elektronik iletkenliği RT'de 5×10^{-30} S/cm'dir) aktif malzemenin düşük kullanımıyla sonuçlanmaktadır. Yukarıda belirtildiği gibi, sülfürün yüksek dereceli polisülfürlere indirgenmesi 418 mAhg⁻¹ teorik kapasiteye sahip olmaktadır, ancak ilk deşarj platosu hızlı bir reaksiyon kinetiği olmasına rağmen bu değeri elde etmek çok zor olduğu bilinmektedir. İkinci deşarj platosunda, Li₂S₂'nin Li₂S'ye dönüşüm reaksiyonu çok yavaş bir reaksiyon kinetiği oluşturmaktadır. Dolayısıyla, polisülfitlerin Li₂S'e tamamen indirgenmesi çok zor olmaktadır. Bu zorluğun üstesinden gelmek için, sülfür ile bir kompozit yapmak üzere karbon ve iletken polimerler gibi iyi elektrik iletken malzemeler gerekmektedir.

1.5.4. Hacim Genişlemesi

Sülfür yüksek bir kütle yoğunluğuna (2.03 g cm⁻³) sahip olduğu bilinmektedir ve deşarj sırasında genişlemektedir. Nihai deşarj ürünleri (Li₂S) oluştuğunda, yoğunluğu daha da düşmeye başlamaktadır (1.66 g cm³). Sülfür katotlar tasarlanırken, batarya içinde gerilime neden olmaktadır ve lityum polisülfitler ayrılır. Bu da döngünün düşük verimliliğine ve hızlı kapasite düşüşüne neden olmaktadır. Her döngüden sonra, bu hacim değişikliği aktif malzemede çatlak oluşumuna ve karbon matrisinden sülfürün uzaklaştırılmasına neden olmaktadır. Katot kompozitinin rasyonel tasarımında, hacim genişlemesini karşılamak için yeterli bir alana ihtiyaç oluşturmaktadır. Bu tasarım, sülfürün toz haline gelmesini ve iletken malzeme matrisinden ayrılmasını önlenmektedir.



Şekil 1. 3: Hacim genişlemesi (Zhang J., vd., (2018))

1.5.5. Hızlı Kapasite Azalması ve Kendi Kendine Deşarj

Lityum sülfür pillerde hızlı kapasite azalması ve kendi kendine deşarj, ticarileştirmeyi engelleyen en önemli önemli faktörlerden oluşmaktadır. Sülfürün indirgenmesiyle oluşan yüksek dereceli polisülfürler yaygın organik elektrolitlerde yüksek oranda çözünürlük göstermektedir. Bu yüksek çözünürlük, hızlı kapasite azalması ve kendi kendine deşarjın yanı sıra düşük kolombik verimliliği ile sonuçlanmaktadır. Bu sorunların ana nedeni, çözünebilir polisülfitlerin anot ve katot arasında ileri geri serbest göçü olan polisülfid mekik hareketlerden oluşmaktadır. Deşarj işlemi, çözünebilir polisülfidler lityum anoda göç etmektedir. Bu ara ürünler Li metali ile reaksiyona girerek çözünmeyen Li_2S 'e dönüşmektedir ve anot yüzeyinde birikmektedir. Bu birikim anodun pasifleşmesine ve aktif malzemenin de kaybına neden olmaktadır. Bu işlemin tekrarlanması katodun pasifleşmesine yol açmaktadır. Ancak, Li-S bataryalarda yüksek sülfür kullanımının sağlanması için polisülfidler dengeli bir şekilde çözünmesi gerekli olmaktadır. Bu nedenle, katot malzemesinin rasyonel tasarımında veya yeni elektrolit formülasyonu kullanıldığında, polisülfürlerin çözünmesi yüksek sülfür kullanımı için dengelenmektedir. Bunun yanı sıra sülfür oranı, elektrokimyasal sistemlerde hücrenin performansını etkilemektedir. Sülfürün yalıtkan bir özellik göstermesi, yalnızca sülfür oranı değil, aynı zamanda iletkenliği artırmak amacıyla eklenen diğer malzemeler de performansı etkileyebilmektedir. Bu ek bileşenler, katot hazırlama sürecinin ardından yapılan pil testlerinde kapasite kaybının hızlanmasına neden olabilmektedir

1.5.6. Metal Sülfür Yapılarının Sentezinde Kullanılan Yöntemler

Metal sülfür yapılarının sentezlenmesi için pek çok farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında yüksek sıcaklıkta kuvars tüpü kullanılarak gerçekleştirilen doğrudan element reaksiyonu (Henshaw vd., 1996), bilyalı değirmenle yapılan katı hal metatez reaksiyonu (Matteazzi & Lecaer., 1992), kimyasal buhar biriktirme tekniği (Biswas et al., (1986)), termal ayrıştırma işlemi (Verma ve Rauchfuss, 1995), hidrotermal yöntem (Yu, Yang, vd., 1998), solvotermal sentez (Yu, Qian vd., 1998), sonokimyasal reaksiyonlar (Zhu vd., 2000) ve elektrokimyasal yöntemler (Routkevitch vd., 1996) gibi çeşitli stratejiler yer almaktadır. Bu yöntemlerin her biri, farklı reaksiyon koşulları ve proses parametreleri kullanarak metal sülfürlerin özelliklerini kontrol etmek için avantajlar sunmaktadır.

1.5.6.1. Bilyalı Değirmen Katı Hal Metatez Reaksiyonu

Bilyalı değirmenle gerçekleştirilen katı hal metatez reaksiyonu, katı fazda reaksiyonların yürütülmesi için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik, metal sülfürlerin sentezinde, reaktif malzemelerin mekanik olarak ezilmesi ve öğütülmesi ile gerçekleştirilir. Bilyalı değirmenler, yüksek enerji yoğunluğu sağlayarak, toz halindeki reaktantların etkileşimlerini artırır ve bu sayede reaksiyon verimliliğini yükseltir. Ayrıca bu yöntem, katı hal reaksiyonlarını hızlandırarak, malzemelerin homojen bir şekilde birleşmesini ve daha etkili bir şekilde reaksiyona girmesini sağlamaktadır.

1.5.6.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

CVD, gaz veya buhar halindeki maddelerin, gaz-katı ara yüzünde reaksiyona girerek katı malzemenin yüzeyine birikmesiyle gerçekleşir. Süreç, genellikle yüksek sıcaklıklarda (900°C'nin üzerinde) ve vakum altında yapılan reaksiyonlar ile gerçekleştirilir. Isıtılmış bir reaksiyon odasında, buhar biriktirme işlemleri sırasında reaktantlar birbirleriyle etkileşime girer ve nanometrik partikül kümeleri oluşur. CVD işleminde, taşıyıcı gaz sürekli olarak, öncüllerle birlikte gaz iletimi yoluyla reaksiyon odasına yönlendirilir. Reaksiyon odasının çıkışına yakın bölgelerde, çift fazlı gaz akımının hızla patlatılması, partikül büyümesinin ve kümelenmesinin önlenmesine yardımcı olur.

1.5.6.3. Termal Ayırıştırma

Termal ayrıştırma, bir bileşiğin belirli bir sıcaklıkta ısıtılarak kimyasal parçalanmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu süreç, metal oksit nanopartiküllerinin üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal ayrıştırma işlemi, maliyet açısından etkin, zaman verimli ve karmaşık ekipman ya da pahalı malzemelere ihtiyaç duymaz. Ayrıca, organik çözücüler, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler veya katalizörler gerektirmeksizin hem çözelti hem de katı faz yöntemleriyle gerçekleştirilebilir. Metal sülfürlerin sentezinde, başlangıç bileşenleri belirli bir sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulur ve bu işlem sırasında istenmeyen bileşikler uzaklaştırılarak istenilen ürün elde edilir.

1.5.6.4. Hidrotermal Yöntem

Yüksek sıcaklık ve basınç altında su ortamında gerçekleştirilen heterojen bir kimyasal reaksiyon sürecidir. Bu yöntemde, su çözücü olarak kullanılarak reaktantların çözülmesine ve kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine yardımcı olur. Kapalı bir sistemde gerçekleştirilen hidrotermal reaksiyon, ortam sıcaklığının üstündeki sıcaklık ve basınç koşullarında, reaktantların daha etkin bir şekilde etkileşime girmesini sağlar. Bu koşullar, karmaşık yapıları malzemelerin sentezine olanak tanır ve reaksiyonun verimliliğini artırmaktadır.

1.5.6.5. Solvotermal Yöntem

Organik veya susuz çözücünün kapalı bir sistemde, belirli bir sıcaklık ve basınç altında kullanıldığı bir kimyasal sentez tekniğidir. Bu süreç, çözücünün reaktantlarla etkileşime girerek ince yapıları malzemelerin sentezini mümkün kılar. Yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında gerçekleştirilen solvotermal reaksiyonlar, özellikle belirli kristal yapıları ve nano boyutlu malzemelerin elde edilmesi için tercih edilir. Bu yöntem, çözücünün reaktantlarla etkileşimini optimize ederek, istenen malzeme özelliklerini geliştirmeye olanak tanımaktadır.

1.5.6.6. Sonokimyasal Yöntem

Sonokimyasal yöntem, ultrasonik dalgaların kullanıldığı kimyasal reaksiyonları ifade eder ve sıvılarda ultrasonik dalgaların başlattığı kimyasal süreçleri kolaylaştırır. Ultrason, akustik spektruma ait bir dalga türüdür ve frekans aralığı 20 kHz ile 10 MHz arasında değişir. Bu ses dalgaları, içinden geçtiği ortamda bulunan moleküllerin titreşim hareketlerini indükleyerek, sıvı içindeki moleküller üzerinde mekanik etkiler yaratır ve böylece kimyasal reaksiyonların hızını artırır.

1.5.6.7. Elektrokimyasal Yöntem

Elektrokimyasal yöntem, elektrik akımını kullanarak kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesini sağlayan bir tekniktir. Bu süreç genellikle elektrokimyasal hücrelerde, reaktantların elektrot yüzeylerinde etkileşime girerek reaksiyonları başlatarak ilerlemektedir.

Ancak, bu sentez stratejilerinin çoğu, belirli zorluklar ve sınırlamalarla karşı karşıyadır. Örneğin, hidrotermal ve solvotermal yöntemlerde, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarının yanı sıra uzun süreli işlem gereksinimleri, genellikle elde edilen ürünün nano boyutlarda değil, mikron seviyesinde olmasına yol açmaktadır. Ayrıca, bu yöntemler, karmaşık işlemler ve gelişmiş ekipmanlar ile öncü malzemelerin hazırlanması için yüksek teknik beceri gerektirmektedir. Katı hal reaksiyonlarında ise yüksek sıcaklık gerekliliği ve sülfürizasyon işlemi, çevre ve ürün kalitesi üzerinde olumsuz etkilere yol açabilir. Elektrokimyasal yöntemde de benzer şekilde, sülfürizasyon işlemi gerekli olabilmektedir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde ise yüksek sıcaklık, inert ortam oluşturmak için Ar/N₂ gazı kullanımı ve sülfürizasyon süreci gibi ek zorluklarla karşılaşilmektedir (Chandrasekaran vd., 2019).

1.5.6.8. Mikrodalga Destekli Hidrotermal Yöntem

Geleneksel harici ısıtma yöntemlerine kıyasla mikrodalga ısıtma, ısı iletimi gereksinimi olmaksızın hacimsel ve homojen bir ısıtma sağlayarak sentez reaksiyonlarının çok kısa bir sürede gerçekleşmesine olanak tanır (Luo vd., 2014). Mikrodalga ısınması, dielektrik malzemeler, sıvılar veya katıların mikrodalgalarla etkileşmesi sonucu dielektrik ısıtma

olarak bilinen olayı başlatır. Bu malzemelerdeki elektrik dipolleri, uygulanan elektrik alanına tepki verir ve sıvılar içinde moleküllerin sabit yönelim değiştirmesi (re-orientation) sonucu sürtünme meydana gelir, bu da ısı üretir (Rao vd., 1999). Bu mekanizma, reaksiyon sürelerini önemli ölçüde kısaltarak kristalleşme kinetiğini artırır ve sentez verimini yükseltir, böylece mikrodalga ısıtma, büyük ölçekli üretim için oldukça avantajlı bir seçenek haline gelir (Yin vd., 2015).

Örneğin, Skorupska ve arkadaşları, azot katkılı grafen köpüklerinin üretimi için hızlı ve basit bir mikrodalga yöntemi geliştirmiştir. Bu çalışmada kullanılan hammadde genleştirilmiş grafitti ve azot kaynağı olarak *Chlorella vulgaris* kullanılmıştır. Mikrodalga reaktörü, etanol ve dimetilformamid gibi farklı çözücülerle test edilmiştir. Mikrodalga işleminden sonra numuneler karbonize edilmiş ve grafen köpüğü oluşturmak için işlenmiştir. Elde edilen malzeme yüksek kaliteye sahip olup, daha pahalı metalik malzemelere alternatif olarak kullanılabilecek özellikler göstermektedir.

Benzer şekilde, D. Xiao ve diğerleri, 3D NiCo_2O_4 çiçek benzeri mikro kürelerini sentezlemek için mikrodalga destekli hızlı ve şablonsuz bir ısıtma yöntemi kullanmışlardır. Bu yöntem, mükemmel bir özgül yüzey alanı ($148,5 \text{ m}^2/\text{g}$), 1000 döngü sonrasında %93,2 kapasite tutma, 1 A/g'de 1006 F/g'lik maksimum özgül kapasitans ve iyileştirilmiş hız kapasitesine sahip elektrokimyasal kararlılık sergileyen elektrot malzemeleri elde edilmesini sağlamıştır. Sonuç olarak, mikrodalga destekli sentez, ultra ince çiçek şeklindeki nano yapraklar ve mikro kürelerle, yaklaşık 15 nm kalınlığında ve dar bir gözenek dağılımına sahip malzemelerle sonuçlanmıştır.

Gerçekleştirilen çalışmalar, mikrodalga destekli sentez yönteminin basit, verimli ve ekstra tavlama ya da sülfürizasyon işlemlerine gerek duymadığını, bunun yanında malzeme sentezinin hem maliyetini düşürebileceğini hem de zamandan tasarruf sağlayabileceğini göstermektedir.

LİTERATÜR ÖZETİ

Elektrik enerjisi, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında yüksek verimlilik, düşük maliyet, kolay iletim imkânı ve özellikle güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına daha iyi erişim sağlama avantajına sahiptir (Obama, B., 2017). Bu özellikleri, büyük ölçekli bir elektrifikasyonun, küreselleşen fosil yakıt tüketimi ve giderek sıkılaştan sera gazı emisyonları arasındaki çelişkiye çözüm sunma potansiyeline sahip olmasını sağlar (Li, M., vd., 2018; Liu, T. 2019). Bu bağlamda, lityum kükürt piller (LSB), yüksek enerji yoğunluğu ve düşük malzeme maliyetleri nedeniyle önemli bir ilgi görmektedir (Cano, Z. P., 2018). Kükürt, bol miktarda bulunan ve kolayca temin edilebilen bir madde olarak, lityum ile dönüşüm elektrokimyasına dayalı çok elektronlu bir reaksiyon gerçekleştirerek 1672 mAh g⁻¹ gibi yüksek bir teorik kapasite sunabilir (Ogoke, O., vd., 2017) Ayrıca, kükürt, ortalama 2,15 V (Li/Li⁺ya karşı) hücre voltajı sağlayarak katot işlevi görmek için uygundur. Bu özellikleri göz önünde bulundurulduğunda, lityum metal anotla (3860 mAh g⁻¹) eşleştirilen bir LSB, 2600 Wh kg⁻¹ gibi yüksek bir teorik enerji yoğunluğuna ulaşabilir [(Liu, J., vd., 2017). Ancak, ticari açıdan uygulanabilir LSB'lerin geliştirilmesi, kükürt katot etkileşimlerinin bazı zorlukları bulunmaktadır (Manthiram, A., vd., 2014). Bu zorluklar arasında; elektriksel olarak izole edilmiş kükürt ve Li₂S'nin katı indirgenme ürünleri, sıvı elektrolitte çözünür lityum polisülfidin (LiPS) yol açtığı ciddi mekik etkisi ve büyük hacim değişiklikleri sonucu elektrot çatlaması ve toz haline gelme sorunları yer almaktadır. Bu nedenlerle, enerji yoğunluğu ve döngüsel dayanıklılık açısından kükürt katot araştırmaları, her zaman ilgi uyandıran bir alan olmuştur.

2009 yılından itibaren, kükürt bazlı katotlar için iletken nanogözenekli ana malzemelerin tasarlanması, Li-S pillerinin gelişimi için temel bir yaklaşım olmuştur. Bu bağlamda, tek boyutlu (1D) karbon nanotüpler (CNT'ler)/karbon nanofiberler (CNF'ler) (Yuan, L., vd., (2009)) iki boyutlu (2D) grafen/karbon nanosayfalar (Cao, Y., ve Li, X. 2011) ve üç boyutlu (3D) gözenekli karbon (He, G., vd., 2013) gibi nanokarbon ya da nanogözenekli karbon malzemeleri ve bunların hibrit yapıları (Zhao, M., vd., 2012) üstün elektriksel iletkenlikleri, yüksek yüzey alanları, ayarlanabilir gözenekli yapıları ve mükemmel kimyasal/elektrokimyasal kararlılıkları sayesinde kükürt ana malzemeleri olarak dikkat çekmektedir.

Nano-karbon konakçı malzemeleri üzerine önemli çabalar sarf edilmesine ve Li-S pillerinin kapasitesini, çevrim kararlılığını ve hız performansını iyileştirmek için kaydedilen büyük

ilerlemelere rağmen (Lv, W., vd., 2016) araştırılan karbon/kükürt kompozit katotların çoğunda alansal kükürt yüklemesi 2 mg cm^{-2} 'den düşük kalmaktadır. Kükürt yüklemesi arttıkça, bu tip karbon/kükürt kompozit katotlar, polisülfürlerin önemli ölçüde çözünmesi ve hızlı kapasite kaybı gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu nedenle, kabul edilebilir özgül enerji ve çevrim kararlılığına sahip yüksek kapasiteli Li-S pillerine ulaşmayı hedefleyen yeni konakçı malzemelerin tasarımına yönelik araştırmalar sürdürülmektedir.

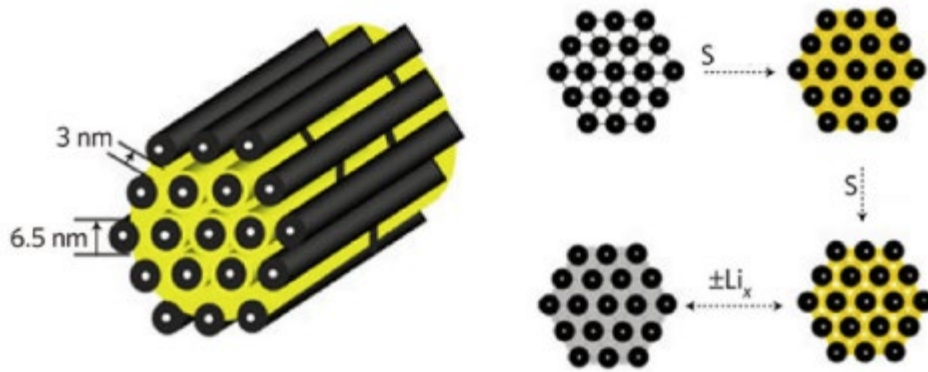
Polar olmayan yüzeylerdeki polisülfürlerin içsel yavaş dönüşümü ve elektrolitte aktif malzemelerin önemli ölçüde kaybı, polar polisülfürler ile polar olmayan karbon malzemeler arasındaki zayıf etkileşimlerden kaynaklanmaktadır (Peng, H. J., vd., 2016). Bu nedenle, kükürt kompozit katotlarda polar ve iletken konakçı malzemelerin tasarlanması, Li-S pil araştırmalarında hızla gelişen bir alan haline gelmiştir (Liu, M., vd., 2016). Bu tür polar ve iletken konakçılar arasında, heteroatom (O, N, S, vb.) içeren konjuge polimerler (Chen, H., vd., 2013), heteroatom mono-/çift katkılı karbonlar (Yang, C. P., vd., 2014), geçiş metal oksitleri (Liang, X., vd., 2015) ve geçiş metal sülfürleri (Pang, Q., vd., 2016) yer almaktadır.

Yapılan araştırmalar, kükürt katotunun elektrokimyasal davranışlarını stabilize etmek ve iyileştirmek amacıyla tasarlanmış uygun bir konakçı malzeme gerekliliğini vurgulamaktadır. Bu konakçı, kükürt ve Li_2S 'nin elektriksel iletkenliğini artırarak, LiPS'yi elektrot içinde yoğun bir şekilde hapsedip kükürt ile Li_2S arasındaki dönüşüm reaksiyonlarını hızlandırmaya yardımcı olmaktadır. Bu yaklaşım, kükürt katot geliştirme konusundaki farklı önerilen kavramları ön plana çıkarmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon, kükürt ve karbon arasındaki zayıf etkileşimleri açıklayarak, polar olmayan S_8 'in van der Waals kuvvetiyle karbon yüzeyine bağlanmasını sağlar (Wang, D. W., vd., 2013). Ana malzemelerin gözeneklerinde elementel kükürdün etkili bir şekilde sızması ve düzgün dağılımı önem taşımaktadır. Lityumlama işlemi sırasında, çeşitli zincir uzunluklarından oluşan polar LiPS'ler katotta kademeli olarak birikir ve elektrolitte yavaşça çözünür. Polar adsorpsiyon, LiPS'ler ile ana malzeme arasındaki güçlü etkileşimi artırır (Tao, X., vd., 2016). LiPS'leri kimyasal olarak ana bileşik yüzeyine (örneğin, heteroatom katkılı karbon veya metal bazlı ana bileşik) bağlamak, bileşik kaybını engellemektedir. LiPS'lerin büyük miktarlarda tedarigi göz önünde bulundurulduğunda, Li_2S 'nin nihai ürüne hızlı indirgenmesini teşvik etmek için katalitik dönüşümün başlatılması gerekmektedir (Yuan, Z., vd., 2016).

2009 yılına kadar, sülfür/karbon (S/C) kompozitleri, katot malzemesinin iletkenliğini artırmak amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bu alanda kaydedilen önemli bir atılım, Nazar ve çalışma arkadaşlarının 155°C'de eriyik difüzyon yöntemiyle yüksek düzenliliğe sahip mezogözenekli karbon-sülfür kompozit katotları tasarlamalarıyla gerçekleşmiştir (Ji, X. L., vd., 2009). Sülfür, karbonun gözeneklerine sızarak bu malzemelerle yakın bir temas oluşturmuş ve bu sayede kükürt malzemesinin karbon çerçevesine mükemmel erişilebilirliği sağlanmıştır. Araştırmalarında, 6.5 nm çapında içi boş karbon nanorodlar ve 3 ila 4 nm genişliğinde kanal boşluklarına sahip CMK-3 kullanılmıştır (Şekil 2.1). CMK-3'ün gözenekli yapısı, polisülfitlerin tuzaklanmasını sağlamış ve çözünürlüklerini sınırlandırarak elektrokimyasal performansı iyileştirmiştir. Elde edilen sonuçlar, 0.1C akım yoğunluğunda kararlı bir şekilde 20 döngü boyunca 1005 mAh g⁻¹'lik yüksek bir spesifik kapasite sunduğunu göstermiştir. Bu çalışma, Li-S bataryaları alanında bilim insanlarına ilham vererek, alandaki araştırmaların hızlı bir şekilde artmasına katkı sağlamıştır.

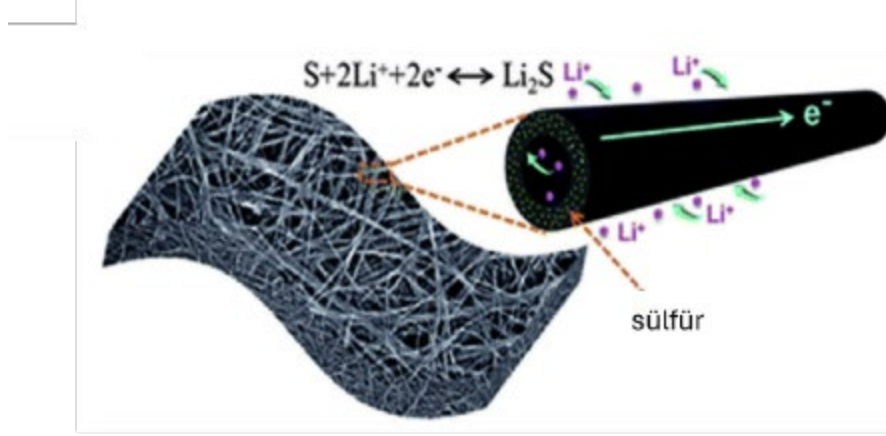
Ayrıca, kükürt/karbon kompozitlerinin özellikleri üzerine yapılan kapsamlı araştırmalar, üç önemli bulguyu ortaya koymuştur: ı) 1976 m² g⁻¹'ye kadar yüksek özgül yüzey alanına (SSA) sahip gözenekli karbon, kompozitteki yüksek kükürt içeriği (%70) ile bile kükürt malzemesinin karbon çerçevesine mükemmel erişilebilirliğini sağlamaktadır; ıı) Kükürt/karbon kompozitinin sentetik sürecinde termal işlemin (en az 155°C) önemli olduğu ve bu işlemin gelişmiş elektrokimyasal davranışlarla sonuçlandığı vurgulanmıştır; ııı) Polietilen glikol (PEG), LiPS'lerin elektrolite kaybını en aza indirerek döngü kararlılığını artırmaya yardımcı olmak üzere tasarlanmıştır. Bu yöntemler ve parametreler, kükürt konakçılarının sonraki çalışmaları için önemli bir referans teşkil etmektedir.



Şekil 2. 1: Yüksek düzene sahip CMK-3/Skompozitinin şematik diyagramı (Ji, X. L., vd., (2009))

Gözenekli karbon konakçılarının etkinliği, kullanılan öncüllerin özelliklerine büyük ölçüde bağlıdır. Tao ve arkadaşları, biyokütleden türetilen karbon konakçılarının özellikle yüksek oranda mezogözenekli karbon köpüğü (MCF) kullanılarak tasarlandığı önemli bir çalışmaya imza atmışlardır (Tao et al., 2013). Hazırlanan MCF, $1478,55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ gibi yüksek bir özgül yüzey alanına (SSA) sahip olup, kükürt emme konusunda oldukça etkili bir gözenek boyutu dağılımı sunmaktadır. %57,22 ağırlıkça kükürt içeren MCF/kükürt nanokompoziti, başlangıçta 1285 mAh g^{-1} lik yüksek bir deşarj kapasitesi sağlamış ve 50 döngü sonrasında 878 mAhg^{-1} lik bir kapasiteyi başarıyla korumuştur. Biyokütle, zengin kaynaklara sahip, düşük maliyetli, erişimi kolay ve çevre dostu bir malzeme olarak önemli avantajlar sunmaktadır. Ayrıca, biyokütlenin doğal morfolojileri, gözenek boyutu ve hacmi açısından da önemli faydalar sağlamaktadır; bu da karbon konakçısı sentezini karmaşık bir işlem gerektirmeden daha basit hale getirmektedir. Bu özellikler, biyokütle türevlerinin karbon konakçı malzemeleri olarak kullanılması amacıyla yapılan büyük ölçekli araştırmaların artmasına katkı sağlamaktadır (Qu vd., 2015).

Kükürt katotlarında kullanılan karbon malzemelerinin sonraki geliştirilmesi, karbon konakçılarının farklı boyutlarına odaklanmaktadır. Karbon nanotüpler (CNT) (Cheng vd., 2012) ve karbon nanofiberler (CNF), mezogözenekli karbona kıyasla daha sağlam sp^2 karbon çerçevelerine sahip olmaları nedeniyle, hızlı elektriksel iletim yolları sağlamak amacıyla sıklıkla araştırılmıştır. Cheng ve çalışma arkadaşları, kükürt/CNT kompozitlerinin şablon yönlendirmeli bir sentezini sunmuşlardır (Cheng vd., 2012). CNT ağı, kükürt katodu için hızlı bir elektron transferi sağlayarak önemli bir performans artışı sunmaktadır (Şekil 2.2). Kükürt/CNT katodu, 6 A g^{-1} akım yoğunluğunda 520 mAh g^{-1} lik bir spesifik deşarj kapasitesine ulaşmıştır. Bu çalışmalar, CNT'nin kükürt katotları için önemli bir iletken malzeme olarak potansiyelini ortaya koymaktadır.



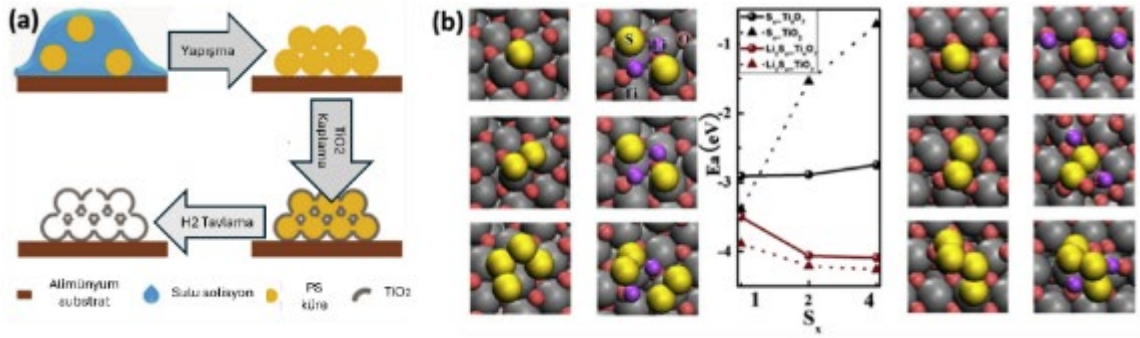
Şekil 2. 2: Kükürt/CNT'lerin şablon yönlendirmeli sentezi (Cheng vd., 2012)

Grafen, mükemmel elektrik iletkenliği ve yüksek yüzey alanı sayesinde yüksek performanslı elektrot malzemeleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, ticari sülfürün (S) grafen yapıları içerisinde kapsüllenmesi, gözenekli bir yapı olmadan oldukça zordur. Bu nedenle, Zheng ve arkadaşları, grafen yapılarının sülfürle daha etkin bir şekilde etkileşime girmesini sağlamak amacıyla, üç boyutlu (3D) hiyerarşik gözenekli grafen benzeri nano tabakalar geliştirmiştir (Zheng vd., 2016). Bu tasarımda, şablon olarak dikey yönlendirilmiş Mg (OH)₂ nanosheet'lerden oluşan hiyerarşik mikrorodlar sentezlenmiş ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile bu yapıların üzerine grafen benzeri nanosheet'ler büyütülmüştür. Daha sonra, şablon aşındırılarak çıkarılmış ve dikey olarak yönlendirilmiş gözenekli grafen benzeri nano tabakalar (HPCR) ile inşa edilen hiyerarşik gözenekli karbon çubuklar, sülfür barındırıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Bu tasarımın sunduğu başlıca avantajlar 1) yüksek yüzey alanı ve geniş gözenek hacmi; sülfürün elektrot yapısı içerisinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak aktif malzeme kullanımını artırır, 11) hızlı iyon ve elektron taşınım yolu; bu tasarım, bataryanın şarj ve deşarj süreçlerinde hızlı iyon ve elektron taşınmasını mümkün kılarak performansı artırır, 111) sülfür hacimsel değişimi için yeterli alan; hacimsel genişlemeyi dengelemek ve çevrim stabilitesini artırmak için yapıda yeterli boşluk sunar. Sonuç olarak, S/hiyerarşik gözenekli grafen benzeri nano tabakalar, hız performansını ve çevrim kararlılığını artırarak 1C'de 300 çevrim sonunda %72 kapasite tutma oranıyla 970 mAh g⁻¹ gibi yüksek bir spesifik kapasite sergilemiştir.

Nano boyutlu inorganik malzemeler, yüksek özgül yüzey alanı ve deşarj ürünlerine yüksek afinite gibi birçok avantaj sunar. Oksijen, nitrojen ve sülfür bakımından zengin olmaları, bu malzemeleri lityum polisülfürleri (LiPS) kimyasal olarak hapsetmek için uygun hale getirir. Li-S bataryalarındaki ilk çalışmalarda, katkı maddesi olarak magnezyum nikel oksit (Mg_{0,6}Ni_{0,4}O) (Song vd., 2004), alüminyum oksit (Al₂O₃) (Choi, Y. J., vd. 2007) ve

mezogözenekli silikon dioksit (SiO_2 ; SBA15) (Ji, X. L., vd., 2011) gibi metal oksitler kullanılmıştır. Ancak, bu örneklerde kaplama malzemeleri kullanılmadığı için, ara ürünlerin elektrolite sızması önlenememiştir. Bu sorunu çözmek amacıyla, Cui ve arkadaşları, hacimsel kükürt değişimini karşılamak ve deşarj ürünlerine güçlü bir adsorpsiyon kapasitesi sağlamak için yumurta sarısı kabuğundan türetilmiş kükürt-titanyum oksit (S- TiO_2) yapısını tasarlamışlardır.

TiO_2 türleri, LiPS'lerle bağlanmayı artırarak elektrolitte çözünmelerini azaltmak için hidrojen indirgemesi yoluyla kimyasal reaksiyon gerçekleştirebilir (Şekil 2.3'a) (Cui, Y., vd., 2014). TiO_2 /kükürt katotları, 0,2 C oranında 200 döngü sonrasında yaklaşık %81'lik yüksek bir tutma) kapasitesi sergilemiştir ve Coulomb verimliliği (CE) döngü boyunca yaklaşık %99,5'te tutulmuştur. Daha sonra, Ti_4O_7 'nin LiPS'lerle daha etkili bir şekilde bağlandığı keşfedilmiştir. TiO_2 ile karşılaştırıldığında, Ti_4O_7 , düşük koordineli Ti bölgelerinde LiPS'lerle daha güçlü bir adsorpsiyon gösterdiği ve bu bulgunun yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) analiziyle desteklendiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.3 b). Sonuç olarak, Ti_4O_7 konakçısı, 0,5 C akım yoğunluğunda 1342 mAh g^{-1} gibi yüksek bir özgül kapasiteye sahip olmuş ve 0,1 C'de 100 döngüde %99'luk dikkat çekici bir kapasite tutumu sergilemiştir.

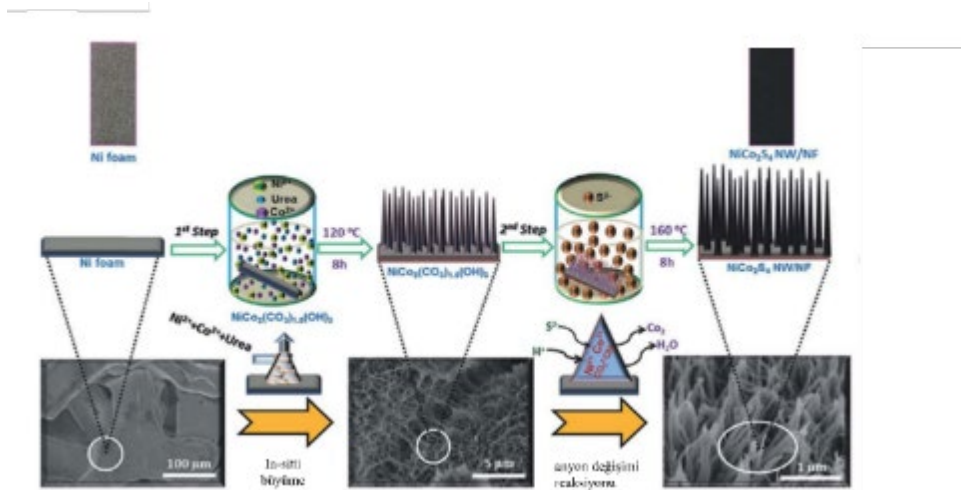


Şekil 2. 3: a) Hidrojenle indirgenmiş TiO_2 ters opalinin üretim süreçlerinin şemaları b) LiPS türlerinin Ti_4O_7 ve TiO_2 yüzeyindeki adsorpsiyonunun DFT analizi (Cui, Y., vd., 2014)

Diğer çalışmalarda, NiCo_2S_4 , Ni/CoMoS_4 , Cu_3SnS_4 ve CuInS_2 gibi farklı stokiometrik oranlara sahip üçlü metal sülfür yapıları incelenmiştir. Bu tür kompozisyonlardan spinel kristal yapısını benimseyen metal sülfürler, tiyospineller olarak adlandırılmaktadır. Üçlü metal sülfür tiyospinellerinin, A ve B sırasıyla genellikle iki değerlikli ve üç değerlikli metal katyonlardan oluşan ideal kimyasal formülleri AB_2S_4 şeklindedir (Hou, W. J., vd., 2017). Tiyospinel kristal yapısına bakıldığında, iki farklı metal katyonu, kapalı bir sülfür (S)

anyonik kafesin sırasıyla oktahedral ve tetrahedral bölgelerinde yer alır. Bu yapı, farklı değerlik durumlarındaki katyonlar arasında düşük enerjili elektron sıçramalarına olanak tanıyarak yüksek elektriksel iletkenlik sağlar ve aynı zamanda bol miktarda yüzey redoks merkezi sunar (Fu, G. T., ve Lee, J. M., 2019).

Örneğin, Lu ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, CoS_2 , NiS_2 ve NiCo_2S_4 yapıları hidrotermal yöntemle sentezlenerek Li-S bataryalarında katot tasarımında kullanılmıştır. Elektrokimyasal analizler, üçlü metal sülfürlerden NiCo_2S_4 ile yapılan katotun, ikili metal sülfürlere (CoS_2 ve NiS_2) kıyasla daha yüksek enerji kapasitesi ve çevrim kararlılığı gösterdiğini ortaya koymuştur (Lu, X. L., 2019). Bu nedenle, üçlü metal sülfürlerin yüksek elektriksel iletkenlikleri ve polisülfür yan ürünlerini güçlü bir şekilde tutma kapasitesi, Li-S bataryalarında sülfür bazlı katot tasarımları için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. 4: NiCo_2S_4 NW/NF oluşumunun şematik gösterimi (Hou, W. J., vd., 2017).

MATERYAL VE METOT

Lityum sülfür bataryalarında hidrotermal sentez, batarya performansını iyileştirmek için önemli bir yöntemdir. Bu çalışmada, lityum sülfür ve aktif karbon belirli sıcaklık ve basınç altında reaksiyon oluşturulur. Deney basamakları, kimyasallar, kullanılan parametreler detaylandırılmıştır.

3.1.Sentez Kodlamaları:

ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfür nanoyapısı mikrodalga yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu tamamlanmıştır. Sentez aşamaları her bir nanomalzeme için ayrıntılı bir şekilde aşağıda anlatılmıştır. Elde edilen maddeler için bir kodlama sistemi oluşturulmuştur. Kodlama sisteminde, A, B, C ve D birinci süre optimizasyonunu (iki metalin mikrodalga ışımasına maruziyet süreleri), 1, 2, ve 3 ikinci süre optimizasyonunu (iki metal tuzu çözeltisine Na₂S eklendikten sonra uygulanan mikrodalga ışıma süreleri) ve 5, 7, 9 ve 12 ise güç optimizasyonunu temsil etmektedir.

Tablo 3. 1: Süre optimizasyon parametreleri

	Birinci Süre Optimizasyonu				İkinci Süre Optimizasyonu		
Süre Optimizasyonu	A	B	C	D	1	2	3
Süreler (dk)	5	10	15	30	5	10	20

Tablo 3. 2: Güç optimizasyon parametreleri

Güç Optimizasyonu	5	7	9	12
Watt	500	700	900	1200

Tablo 3. 3: Elde edilen numunelerin kodları

	Metal Tuzu	
Süre Optimizasyonu (700 watt)	ZnA1-7	ZnC1-7
	ZnA2-7	ZnC2-7
	ZnA3-7	ZnC3-7
	ZnB1-7	ZnD1-7
	ZnB2-7	ZnD2-7
	ZnB3-7	ZnD3-7
Güç Optimizasyonu	ZnB3-5	
	ZnB3-9	
	ZnB3-12	

Çalışmada bilimsel ve teknik gelişmeler iki ana kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda mikrodalga yöntemi ile ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin belirtilen koşullar altında sentezlenerek süre optimizasyonunun yapılması ve uygun sentez koşulların belirlenmesi; ikinci kısımda ise ZnNi_2S_4 üretiminde güç optimizasyonunun yapılması ve karakterizasyon çalışmaları anlatılmıştır. Çalışmalar ZnNi_2S_4 yapılarının sentezinde hem Zn-Ni metal-süre optimizasyonu hem de ortama sülfür eklendikten sonraki güç optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Süre Optimizasyonu

ZnNi_2S_4 yapıların sentezinde; nikel kaynağı olarak $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Zn^{+2} metal katyonlarının kaynağı olarak nitratlı tuzları; $\text{C}_6\text{H}_9\text{Na}_3\text{O}_9$ (trisodyum sitrat dihidrat), çözücü olarak; de-iyonize su ve sülfür kaynağı olarak; Na_2S (sodyum sülfür) kullanılmıştır. Ayrıca, sentezlerin yıkanması için etanol kullanılmıştır. Kimyasalların tümü analitik saflıkta olduğundan herhangi bir saflaştırılma yapılmadan kullanılmıştır.

3.1.2. Güç Optimizasyonu

En uygun güç değerinin belirlenmesi için ise; belirlenen en uygun sentez süreleri baz alınarak 500, 900 ve 1200Watt güç değerlerindeki mikrodalga ışıınımları altında ayrı ayrı

sentezler yapılmıştır. Buradan, elde edilen malzemeler XRD ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilip en uygun güç değeri belirlenmiştir.

3.2. Sentezlerde kullanılan kimyasallar

ZnNi₂S₄ yapıların sentezinde; nikel kaynağı olarak NiCl₂.6H₂O, Zn⁺² metal katyonunun kaynağı olarak nitrat tuzu; C₆H₉Na₃O₉ (trisodyum sitrat dihidrat), çözücü olarak; de-iyonize su ve sülfür kaynağı olarak; Na₂S (sodyum sülfür) kullanılmıştır. Ayrıca, sentezlerin yıkanması için etanol kullanılmıştır. Kimyasalların tümü analitik saflıkta olduğundan herhangi bir saflaştırılma yapılmadan kullanılmıştır.

3.3. Mikrodalga Yöntemi ile ZnNi₂S₄ Üçlü Metal Sülfürünün Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada ZnNi₂S₄ yapıları, Wang ve ark., tarafından yapılmış olan mikrodalga ile mezo göznegli CuCo₂S₄ nanopartikül sentezindeki aşamalar izlenerek sentezlendi (Wang, F. P., vd., 2018). İlk olarak, 0,67 mmol NiCl₂.6H₂O, 0,33 mmol Zn(NO₃)₂.6H₂O ve 2 mmol indirgen ve aglomerasyonu engelleyici ajan olarak C₆H₉Na₃O₉ (sodyum sitrat) 60 ml'lik de-iyonize suda çözülerek şeffaf bir çözelti elde edilene kadar sonikatöre tabi tutuldu. Elde edilen çözeltiler biri 5, ikincisi 10, üçüncüsü 15 ve dördüncüsü 30 dakika boyunca 700 W'lık mikrodalga ışımasına maruz bırakıldı. Daha sonra, her bir çözeltiye 30 ml de-iyonize suda hazırlanan 9 mmol Na₂S çözeltisi mikrodalga radyasyonuna tabi tutulan Zn-Ni çözeltilerine yavaşça damlatılarak eklendi. Elde edilen 6 farklı çözeltinin her biri 3'e bölündü, birincisi 5, ikincisi 10 ve üçüncüsü 20 dakika mikro dalga ışımasına tabi tutuldu. Daha sonra, elde edilen sentezler N₂ gaz akışı ile hızlıca oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Deney sonucunda, ZnNi₂S₄ için toplam 12 farklı sentez elde edildi. Sentezler filtrelendikten sonra, de-iyonize su ve etanol ile santrifüj yardımıyla 3 defa yıkandı. Son olarak, elde edilen ürünler 70°C'de 3 saat boyunca vakumlu fırında kurutuldu. Elde edilen toz numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) gerçekleştirildi sonuçlar analiz edilerek ilk aşama (Zn-Ni) ve ikinci aşama (ZnNi₂S₄) için en ideal sentez süreleri belirlendi.

3.4. S/Zn Ni₂S₄ Kompozitin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Elementel sülfür ve ZnNi₂S₄ belirli oranlarda agata havanda karıştırılarak teflon tabanlı otoklava aktarıldı. Kapağı kapatılmadan önce 1 dakika boyunca kabın içinden inert gaz geçirildi ve önceden 155°C ısıtılmış fırında 12 saat bekletildi. Otoklav oda sıcaklığına geldikten sonra ZnNi₂S₄/S kompoziti katot için kullanıma hazır hale getirildi.

Sülfürün üçlü metal sülfür yapılarındaki dağılımı ve S/ZnNi₂S₄ kompozitin morfolojik özellikleri EDX, TEM ve SEM ile incelendi. Kristal faz ise XRD ölçümleri ile belirlendi. Termogravimetrik Analiz (TGA) ile metal sülfite kütlece ne kadar sülfür yüklemesi yapıldığı gösterildi.

3.4.1. Karbon Eldesi

Keten bitkisinden 10 gr tartıldı, fırın içerisinde kurutuldu ve havan içerisinde iyice toz haline getirildi. Tüp fırın içerisinde argon gazı altında 900°C’de 2 saat yakma işlemine tabi tutuldu. ZnCl₂ 1/1, 1/2, 1/3 oranında eklendi ve tekrardan tüp fırını içerisinde argon gazı atmosfer altında 900°C’de 2 saat yakma işlemi uygulandı.

3.5. AK/S/ZnNi₂S₄ Kompozitin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Elementel sülfür, ZnNi₂S₄ ve aktif karbon belirli oranlarda agata havanda karıştırılarak teflon tabanlı otoklava aktarıldı. Kapağı kapatılmadan önce 1 dakika boyunca kabın içinden inert gaz geçirildi ve önceden 155°C ısıtılmış fırında 12 saat bekletildi. Otoklav oda sıcaklığına geldikten sonra AK/S/ZnNi₂S₄ kompoziti katot için kullanıma hazır hale getirildi.

Sülfürün üçlü metal sülfür yapılarındaki dağılımı ve AK/S/ZnNi₂S₄ kompozitin morfolojik özellikleri EDX, TEM ve SEM ile incelendi. Kristal faz ise XRD ölçümleri ile belirlendi. Termogravimetrik Analiz (TGA) ile metal sülfite kütlece ne kadar sülfür yüklemesi yapıldığı gösterildi.

3.6. Polisülfür Çözünürlük Çalışması

Elementel sülfür (S₈) ve lityum sülfür (Li₂S), dimetoksietan (DME) çözücü ortamında karıştırılarak Li₂S₆ elde edildi. Yaklaşık 24 saatlik reaksiyon sonrası çözücü rengi koyu kırmızıya döndü ve son aşamada işlem sonlandırıldı. Li₂S yüksek derecede nem kapalı bir

malzeme olduğundan dolayı reaksiyon oksijensiz ortam (glovebox) içinde gerçekleştirildi. Elde edilen aşırı doymuş Li_2S_6 çözeltisi oksijensiz ortam dışına alındı ve bundan sonraki işlemler atmosfer ortamında gerçekleştirildi. Çözeltiden 1 mL alındı DME ile 2 mL'ye seyreltilti. Bu çözeltiye önceden sentezlenmiş olan 20 mg ZnNi_2S_4 eklendi ve 24 saat oda sıcaklığında bekletildi. Bekleme süresince çözelti içindeki lityum polisülfürler metallere tutunarak çökeltme meydana geldi ve çözeltinin rengi şeffaflaşmaya başladı. 1 günlük beklemenin ardından çözeltiden 20 μL alınarak susuz metanol ile 2 mL'ye seyreltilerek 200-800 nm aralığında UV-görölçümü gerçekleştirildi.

3.7. S/Zn Ni_2S_4 Kompozit Katotun ve Düğme Pilin Hazırlanması

S/Zn Ni_2S_4 kompozitin hazırlanmasından sonra, NMP (N-Metil 2-Pirolidon) çözücü ortamında 7:2:1 oranında sırasıyla; S/Zn Ni_2S_4 , süper P (Karbon) ve bağlayıcı olarak PVDF (polivinidilen florür) karıştırıldı ve çamur kıvamında bir karışım elde edildi. Bu karışım, Doctor Blade yardımıyla karbon kaplı alüminyum folyo üzerine kaplandı ve vakumlu fırında 60°C'de 12 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen S/Zn Ni_2S_4 kompozit katot disk geometrisi şeklinde kesildi ve düğme pil hazırlanması için glovebox içerisine konuldu.

Düğme pil parçaları birleştirilmeden önce elektrolit şu şekilde hazırlandı: 1 M LiTFSI (Lityum bis (triflorometansülfonil)imid) tuzu eşit hacimli DME (dimetoksietan)/DOL (1,3-dioksalan) karışımında hazırlandı ve Li anot yüzeyinde kararlı SEI (elektrot-elektrolit ara yüzey) tabakası oluşturmak için %2 oranında LiNO_3 (lityum nitrat) eklendi. 2032 tipi düğme pil birleştirme aşamaları ilk olarak tabana katot (+) kapağı konuldu ve daha sonra sırasıyla metal disk, S/Zn Ni_2S_4 kompozit katot disk (çalışma elektrotu), Celgrad membran, sıvı elektrolit, Li metal disk (karşıt elektrot), boşluk tamamlayıcı metal disk, O-ring ve anot (-) kapağı yerleştirildikten sonra pres cihazı ile preslenerek düğme pil, ölçümler için hazır hale getirildi.

3.8. AK /S/Zn Ni_2S_4 Kompozit Katotun ve Düğme Pilin Hazırlanması

AK/S/Zn Ni_2S_4 kompozitin hazırlanmasından sonra, NMP (N-Metil 2-Pirolidon) çözücü ortamında 7.2:1 oranında sırasıyla; ZnNi_2S_4 /S/AK, süper P (Karbon) ve bağlayıcı olarak PVDF (polivinidilen florür) karıştırıldı ve çamur kıvamında bir karışım elde edildi. Bu karışım, Doctor Blade yardımıyla karbon kaplı alüminyum folyo üzerine kaplandı ve vakumlu fırında 60°C'de 12 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen AK/S/Zn Ni_2S_4 kompozit

katot disk geometrisi şeklinde kesildi ve düğme pil hazırlanması için glovebox içerisine konuldu.

Düğme pil parçaları birleştirilmeden önce elektrolit şu şekilde hazırlandı: 1 M LiTFSI (Lityum bis (triflorometansülfonil)imid) tuzu eşit hacimli DME (dimetoksietan)/DOL (1,3-dioksalan) karışımında hazırlandı ve Li anot yüzeyinde kararlı SEI (elektrot-elektrolit ara yüzey) tabakası oluşturmak için %2 oranında LiNO₃ (lityum nitrat) eklendi. 2032 tipi düğme pil birleştirme aşamaları ilk olarak tabana katot (+) kapağı konuldu ve daha sonra sırasıyla metal disk, AK/S/ZnNi₂S₄ kompozit katot disk (çalışma elektrotu), Celgrad membran, sıvı elektrolit, Li metal diski (karşıt elektrot), boşluk tamamlayıcı metal disk, O-ring ve anot (-) kapağı yerleştirildikten sonra pres cihazı ile preslenerek düğme pil, ölçümler için hazır hale getirildi.

3.9. Hazırlanan Düğme Pillerin Elektrokimyasal Ölçümleri

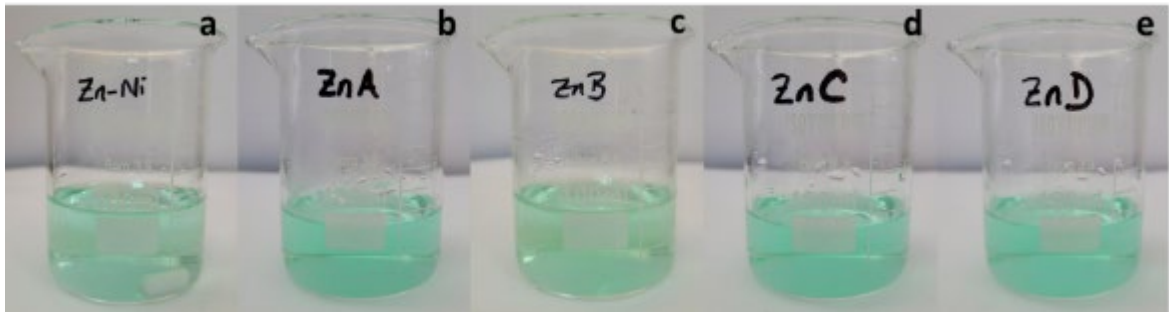
Hazırlanan düğme piller, elektrotların yeteri derece sıvı elektrolit ile ıslanmaları amacıyla yaklaşık olarak 12 saat oda koşullarında bekletildi. Daha sonra, açık devre voltajı (OCV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri gerçekleştirildi. Galvanostatik deşarj/şarj ölçümleri 3 ana kısımda incelendi. Birincisi, hücrenin akım yoğunluğu uygulanan her bir akım yoğunluğunda 10 çevrim olacak şekilde düşük akımdan yüksek akıma kademeli olarak arttırıldı. Akım artışı 0.1 C (1C = 1675 mAh/g)'den başlayarak 5 C'ye kadar 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 3 C ve 5 C şeklinde ve 5 C'den sonra akım 0.2 C'ye düşürülerek hücrenin elektrokimyasal davranışı ölçüldü. İkincisi, düşük akım yoğunluğunda yaklaşık 100 çevrim yapılarak voltaj profili incelendi ve son olarak, yüksek akım yoğunluğunda uzun süreli çevrim (>1000) uygulanarak hücrenin çevrim kararlılığı test edildi. Elektrokimyasal davranışlar, düşük akımlı çalışmalarda testten önce ve testten sonra olmak üzere iki defa yapıldı. Yüksek akımlı ve uzun çevrimli çalışmalarda ise testten önce ve ardından her 500 çevrimden sonra ölçümler gerçekleştirildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

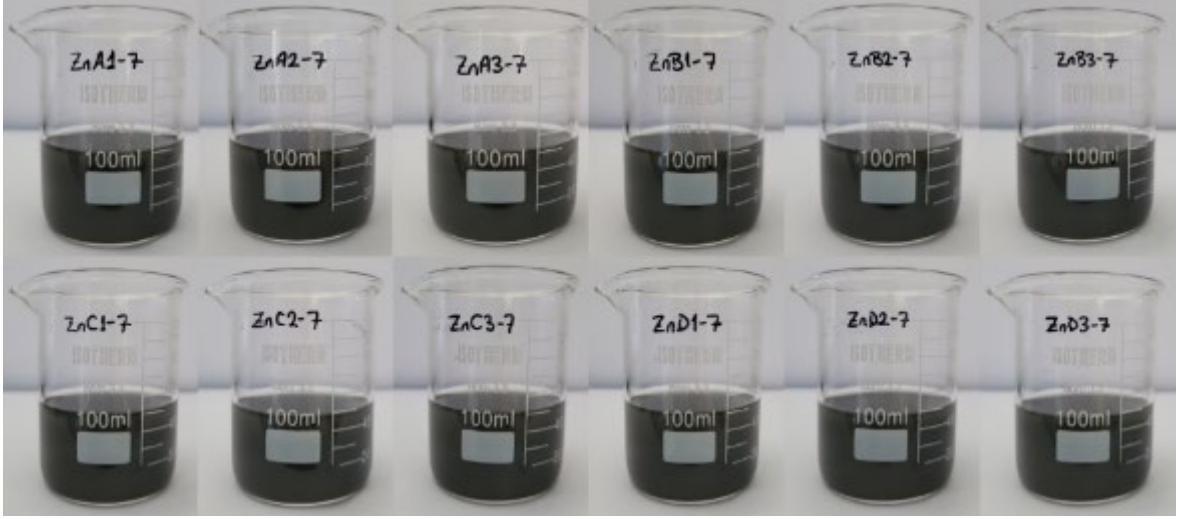
Yapılan çalışmada, Li-S pillerinde kullanılan ZnNi_2S_4 sentezlenmiş ve üzerine kükürt yüklemesi yapılarak S/ ZnNi_2S_4 yapısı elde edilmiştir. Aktif karbon ile bu malzeme birleştirilerek AK/S/ ZnNi_2S_4 yapısı oluşturulmuş ve şarj-deşarj profilleri incelenmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin etkinliği karakterize edilip analiz edilmiştir.

4.1. Süre Optimizasyonu ile Mikrodalga yöntemi kullanılarak ZnNi_2S_4 üçlü metal sulfürlerin sentez koşullarının belirlenmesi

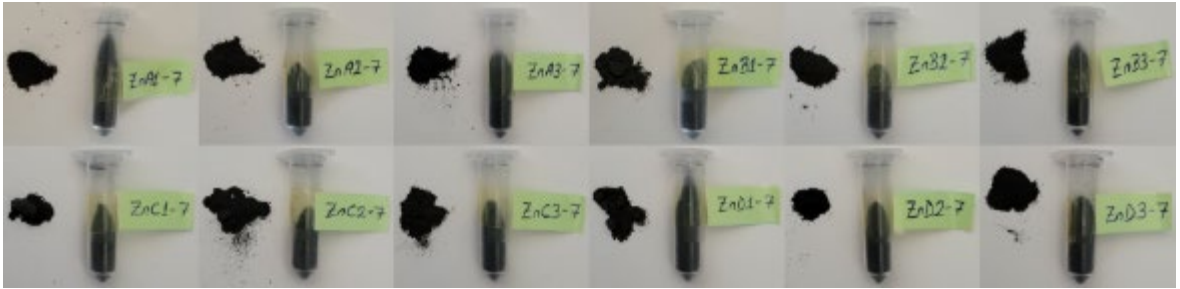
İlk aşamada genel yöntemdeki parametreler ile 0.33 mmol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0.67 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ karışımı, 2 mmol $\text{C}_6\text{H}_9\text{Na}_3\text{O}_9$ (sodyum sitrat) 60 mL deiyonize suda şeffaf renk elde edilene kadar karıştırıldı (Şekil 4.1.a) ve çözeltiler mikrodalga kaplarına konuldu. Elde edilen çözeltilerin birincisi 5 (Şekil 4.1. b), ikincisi 10 (Şekil 4.1. c), üçüncüsü 15 (Şekil 4.1. d) ve dördüncüsü 30 (Şekil 4.1.e) dakika boyunca 700 W'lık mikrodalga ışınlamaya maruz bırakıldı. 4 farklı Zn-Ni çözeltisi elde edildi. Her çözelti için 30 ml de-iyonize suda hazırlanmış Na_2S çözeltisi teflonlar içerisine eklendi ve mikrodalga radyasyonuna tabi tutuldu. Her çözelti 3'e bölündü ve elde edilen çözeltilerin birincisi 5, ikincisi 10, üçüncüsü 20 dakika mikrodalga ışınlamaya maruz bırakıldı (Şekil 4.2.). Elde edilen maddeler oda sıcaklığında soğutuldu. Deneyin sonucunda Tablo 3.3' de gösterildiği gibi toplamda 12 madde sentezlendi. Bu sentezlenen maddeler, üç kez de-iyonize su ve etanol kullanılarak santrifüj yöntemiyle yıkandı. Elde edilen ürünler 70°C 'de 3 saat vakumlu fırında kurutuldu (Şekil 4.3.). Elde edilen nanopartiküllerün kırınım desenleri XRD ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4. 1: Zn-Ni tuzlarının a) 30 dk sonike edildikten sonra ve b) 5 dk, c) 10 dk, d) 15 dk ve e) 30 dk mikrodalga ışınlamasından sonraki fotoğrafı

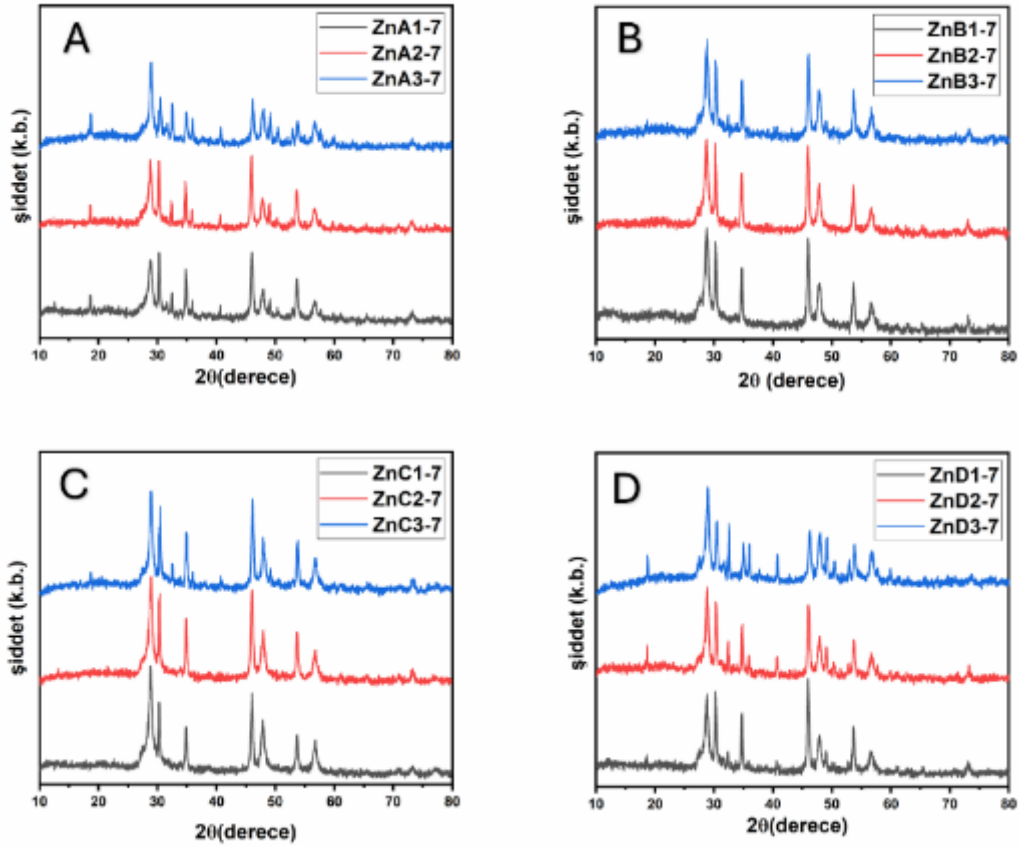


Şekil 4. 2: ZnNi₂S₄ sentezi için sülfür eklendikten sonraki süre optimizasyonu fotoğrafları



Şekil 4. 3: Elde edilen ZnNi₂S₄ nanopartiküllerinin kurutulduktan sonraki fotoğrafları

En iyi sentez koşullarını belirlemek amacı ile farklı sürelerde elde edilen örneklerin yapısal özellikleri, XRD ölçümleri Rigaku marka Smart Lab model cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD kırınım desenleri, 1°/dk adım açısı kullanılarak $2\theta=10-90^\circ$ aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.4 'te ZnNi₂S₄ için farklı sürelerde sentezlenen üçlü metal sülfürlerin XRD kırınım desenleri sergilenmiştir. Tüm süre optimizasyonun da elde edilen örneklerin XRD grafiklerinde yaklaşık olarak $2\theta=56.74, 53.79, 48.04, 46.13, 34.84, 31.48, 30.44, 29.00$ açılarında pikler merkezlenmiştir. Bu pikler, literatürde de bulunan ZnS ve NiS yapılarıyla örtüşmemektedir (Sun, K. J., vd., 2021). Şekil 4.4'te görüldüğü üzere, tüm numunelerinin XRD mikro grafiği incelendiğinde, Zn-Ni metallerinin 10 dk ve daha sonra Zn-Ni-S'lerin ise 20 dk mikrodalga ışınlamına maruz bırakılması sonucu en uygun yapısal özelliğe sahip ZnNi₂S₄ (ZnB₃) metal sülfürün olduğu söylenebilir.



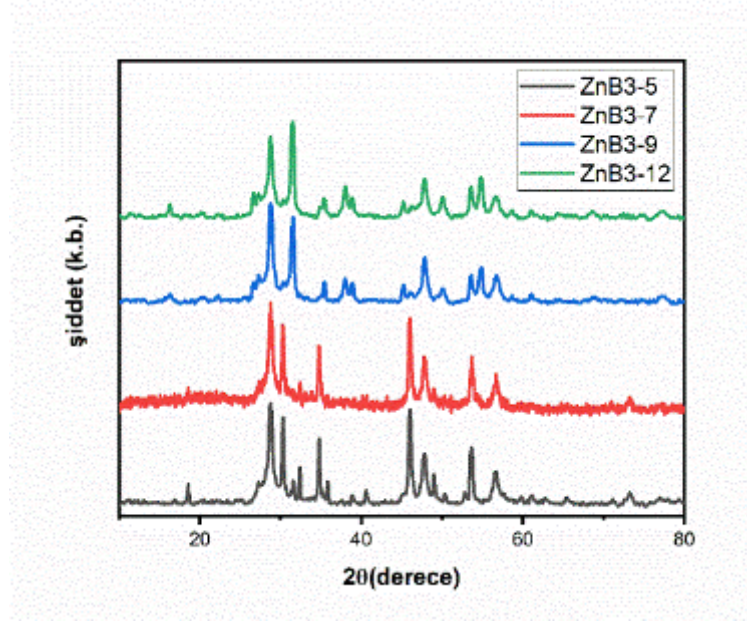
Şekil 4. 4: Elde edilen ZnNi_2S_4 nanopartiküllerinin XRD kırınım desenleri

4.2. Güç Optimizasyonu ile Mikrodalga yöntemi kullanılarak ZnNi_2S_4 üçlü metal sulfürlerin sentez koşullarının belirlenmesi

En uygun güç değerinin belirlenmesi için ise; belirlenen en uygun sentez süreleri baz alınarak 500, 900 ve 1200 Watt güç değerlerindeki mikrodalga ışıınımları altında ayrı ayrı sentezler yapılmıştır. Buradan, elde edilen malzemeler XRD ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilip en uygun güç değeri belirlenmiştir.

ZnNi_2S_4 sentezi için öncelikle $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.67 mmol), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33 mmol) ve trisodyum sitrat dihidrat (2 mmol) 60 mL deiyonize suda çözündürülmüş ve daha sonra şeffaf bir çözelti elde etmek için çözelti oda sıcaklığında 30 dakika sonike edilmiştir. Aynı çözeltiden 2 adet daha hazırlanarak her bir çözeltiye aynı işlemler uygulanmıştır. Bu çözeltiler mikrodalga kaplarına aktararak her bir çözeltiye belirlenen sürelerde (10 dk) sırasıyla 500, 900 ve 1200 W mikrodalga ışıması uygulanmıştır. Böylelikle ZnNi_2S_4 sentezi için Zn-Ni metal güç optimizasyonu denenmiş olmaktadır. Daha sonra Zn-Ni çözeltisine 30 ml suda çözündürülmüş Na_2S (9 mmol) ilave edilerek yine 500, 900 ve 1200 W güçte 20 dk

Şekil 4.7 'de ZnNi_2S_4 için dört farklı mikrodalga ışıması altında (500, 700, 900 ve 1200 W) sentezlenen üçlü metal sülfürlerin XRD kırınım desenleri sergilenmiştir. Güç optimizasyonunda elde edilen örneklerin XRD grafiklerinde yaklaşık olarak $2\theta=56.74$, 53.79 , 48.04 , 46.13 , 34.84 , 31.48 , 30.44 , 29.00 açılarında pikler görülmektedir (Sun, K. J., vd., 2021). 700 W mikrodalga ışımasını uygulanarak sentezlenen ZnB3-7'nin kristal pikleri diğerlerine kıyasla daha belirgin olduğu için ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin sentezi için en uygun mikrodalga ışıma gücü, 700 W olarak seçildi. Ayrıca bu sonuçlar SEM görüntüleri ile de uyum içerisindedir.

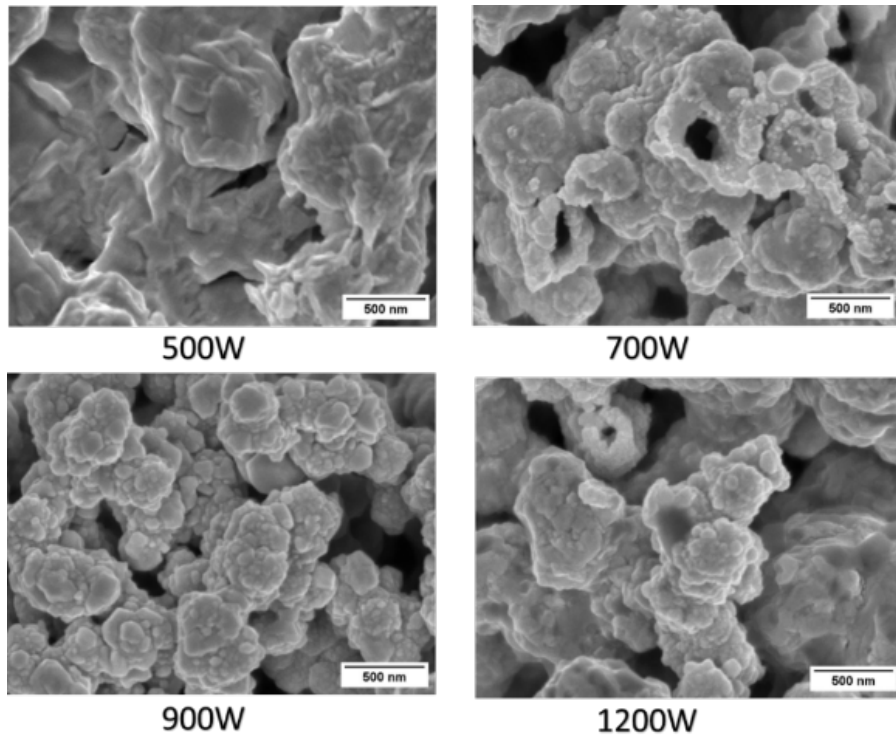


Şekil 4. 7: Güç optimizasyonunda elde edilen ZnNi_2S_4 nanopartiküllerinin XRD kırınım desenleri

Üçlü metal sülfürlerin yüzey özelliklerinin ve uygulanan mikrodalga ışıma gücünün yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini araştırmak amacı ile taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri TESCAN MAIA3 marka model bir cihazla ile alınmıştır.

Toz numunelerin SEM mikro grafikleri sırasıyla, Şekil 4.8.(a), (b), (c) ve (d)' de sergilenmiştir. SEM görüntülerinden anlaşılabileceği üzere, ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürleri, nano-parçacıklı yoğun bir oluşum görülmektedir. Her numune kendi içerisinde değerlendirildiğinde, oluşan parçacıkların boyutları ortalama olarak birbirlerine yakındır. Bu durum, mikro-dalganın yüksek nüfuz derinliğinin olması, homojen hacimsel ısıtma sağlaması ve yüksek reaksiyon seçiciliğinin olması sebebi ile sentez reaksiyonlarının çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesine neden olarak homojen-çekirdeklenmenin meydana gelmesine

atfedilebilir (Sun, K. J., vd., 2021). 500 Watt mikrodalga ışıını uygulananarak sentezlenen ZnB3-5'in morfolojisi, kümelenmiş (agglomerate), parçacık haline gelememiş ve ortalama 200 nm' nin üzerinde boyuta sahip parçacıklardan oluşurken, ışıını gücü 700 Watt'a çıkartıldığında, kümelenme azalarak boşluklu parçacık boyutları ortalama 30 nm'ye kadar küçülmüştür. Ancak, 900 ve 1200 Watt ışıını gücünde sentezlenen ZnB3-9 ve ZnB3-12'nin parçacık boyutu ortalama 30 nm olmasına rağmen, parçacıklar yeniden kümelenmeye başlamıştır. Bunların nedeni, 500 Watt mikrodalga ışıını uygulandığında çekirdeklenme hızı, diğer güç değerlerinde (700, 900 ve 1200 Watt) sentezlenen örneklere kıyasla daha yavaş meydana gelmesi olarak gösterilebilir. Dahası, 1200 Watt güç uygulandığında ise çekirdeklenme hızı yüksek olmasına rağmen, diğer güç değerlerine nazaran daha yüksek ısı enerjisi olduğundan dolayı parçacıklar birleşerek kümelenmenin yeniden arttığı söylenebilir (Deduytsche, D., vd., 2005). Bu yüzden, ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürlerin sentezi için en uygun mikrodalga ışıını gücü, 700 Watt olarak seçilebilir. Elde edilen sonuçlar, yüksek basınç ve sıcaklık uygulanmadan sadece sentez süresi ve mikrodalga gücü değiştirilerek ürünün morfolojisi ve parçacık boyutunun kolayca kontrol edilebileceğine işaret etmektedir (Pang, H., vd., 2014).



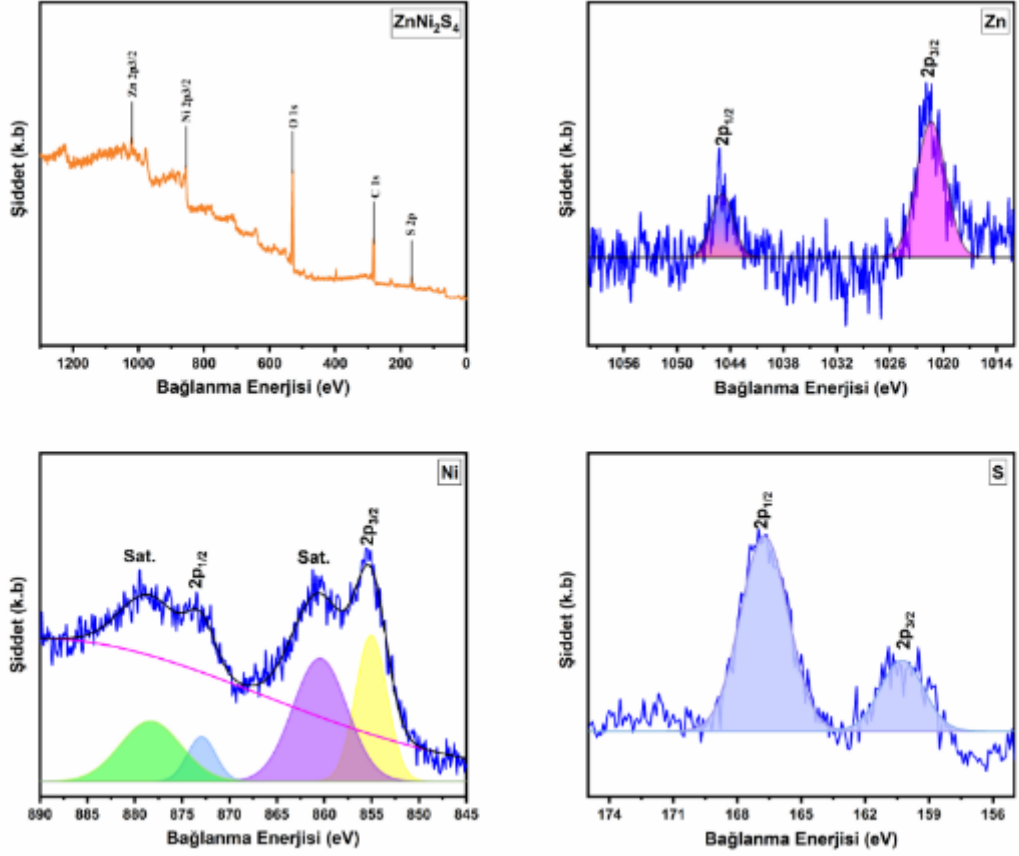
Şekil 4. 8: a)500, b)700, c)900 ve d)1200 W mikrodalga ışıınısında elde edilen ZnNi₂S₄ nanopartiküllerinin güç optimizasyonu SEM görüntüleri

4.3. ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürünün karakterizasyonu

ZnNi₂S₄ metal sülfürünün sentezlendiğini doğrulamak amacı ile X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri gerçekleştirilmiş olup, yapıların kimyasal bileşimi ve değerlik durumları detaylı bir şekilde incelenmiştir. XPS analizleri, Specs-Flex X-ray Fotoelektron Spektrometre marka model bir cihazla yapılmıştır. Yapılar içerisindeki her bir element için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarında yer alan pikler, çoklu “Gaussian fit” fonksiyonu kullanılarak fit edilmiştir. Nanometre mertebesindeki ince alanlar üzerinden milyon katı büyütme yapılarak malzemenin kristalagrofik ve morfolojik yapılarının incelenmesine olanak sağlayan geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile sentezlenen üçlü metal sülfürler incelenmiştir. TEM ölçümleri Hitachi marka HighTech HT7700 model bir cihazla yapılmıştır. Üçlü metal sülfürlerin termal özelliklerini incelemek için termal gravimetrik analiz (TGA) gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri, Seiko Exstar marka SII TG/DTA 6300 model bir cihazla gerçekleştirilmiştir. Her bir üçlü metal sülfür için gerçekleştirilen tüm analizler aşağıdaki bölümde yorumlanmıştır.

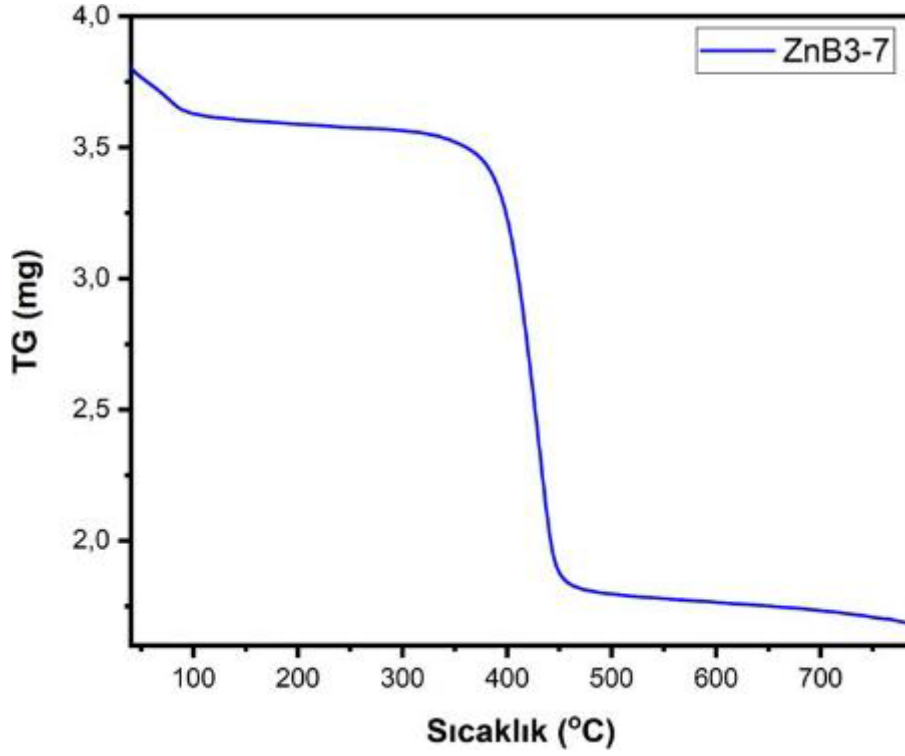
ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürün genel XPS spektrumu 0-1300 eV arasında, Zn, Ni ve S elementlerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları ise sırasıyla, 1017-1060, 845-890 ve 157-175 eV aralıklarında gerçekleştirilmiştir. ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürleri için elde edilen XPS spektrumları Şekil 4.9 'da sergilenmiştir. Şekil 4.9'da gösterildiği gibi, Zn, Ni, O, C ve S elementlerinin spektrumda yer alması ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürün safsızlık içermediğini göstermektedir. Şekil 4.9. incelendiğinde, 1021.4 ve 1044.9 eV'de merkezlenmiş keskin pikler, sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} orbitallerine atfedilebilir, bu da Zn elementinin ZnNi₂S₄ yapısında +2 değerlikli olarak bulunduğuna işaret etmektedir (Cheng, S. Y., vd., 2017; Li, P., vd., 2021) Diğer taraftan, Şekil 4.9 incelendiğinde, 855 ve 872.9 eV bağlanma enerjilerine yerleşmiş pikler, sırasıyla Ni 2p^{3/2} ve Ni 2p^{1/2} orbitallerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, 860.4 ve 878.4 eV bağlanma enerjilerinde beliren iki pikin, sırasıyla, 855 ve 872.9 eV'deki piklerin uyduları (grafikte "Sat." olarak işaretlenmiştir) olduğu söylenebilir. Ni 2p orbitali için elde edilen 855 ve 872.9 eV'deki bağlanma enerjileri, Ni elementinin +2 değerlikli olduğuna ve 860.4 ve 878.4 eV'dekiler ise +3 değerlikli olduğuna işaret etmektedir (Zhang, X. J., vd., 2017). Şekil 4.9.'da görüldüğü üzere, 160.3 eV'deki pik, ZnNi₂S₄ yapısındaki metal-sülfür etkileşiminden dolayı oluşurken, 168.6 eV'deki pik ise

SO_4^{2-}/HSO_4^- 'ün varlığına işaret ettiği söylenebilir (Zhang, P., vd., 2021). XPS analizinden elde edilen sonuçlar, $ZnNi_2S_4$ yapısının mikrodalga destekli yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlendiğine işaret etmektedir.



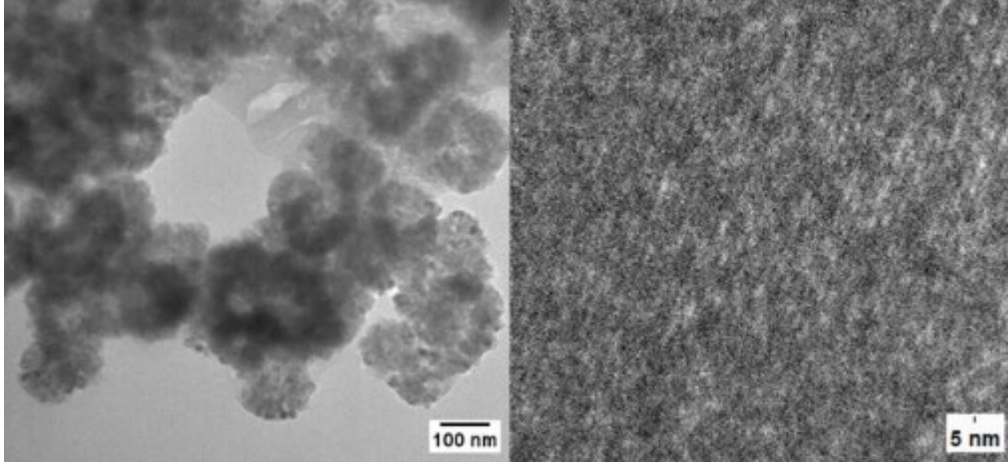
Şekil 4. 9: $ZnNi_2S_4$ üçlü metal sülfürlerin a) genel, b) Zn2p, c) Ni2p ve d) S2p yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları

$ZnB3-7$ üçlü metal sülfür nanoyapısının TGA eğrisi Şekil 4.10 'da verilmiştir. 300°C'den önceki ağırlık kaybı, yapıdaki suyun uzaklaşmasına ve bazı organik türlerin yapıdan ayrışmasına atfedilebilir. 300°C'nin üzerindeki ikinci ağırlık kaybı, $ZnNi_2S_4$ 'ün $ZnCo_2O_4$ 'e dönüşmesini göstermektedir (Zhang, H. K., vd., 2020).



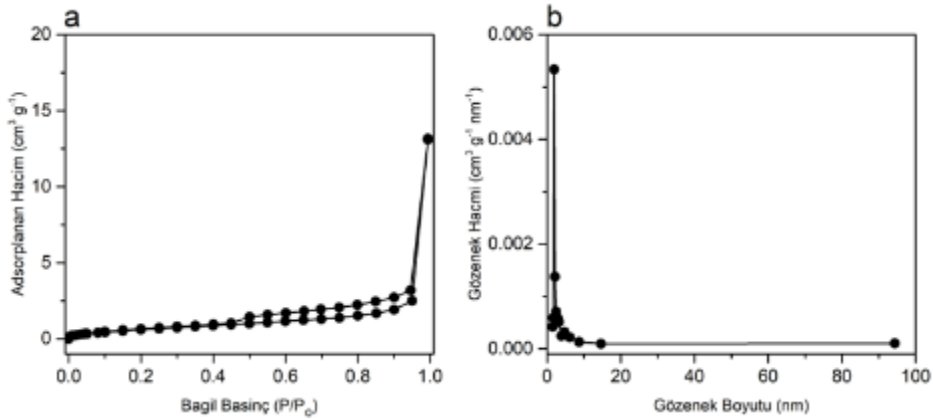
Şekil 4. 10: ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin TGA grafiği

ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin daha detaylı morfolojileri hakkında bilgi alabilmek için TEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.11). Farklı büyütmelerdeki Şekil 4.8 incelendiğinde, SEM görüntülerine benzerlik göstermektedir. HR-TEM görüntüsü incelendiğinde kristallenmenin olduğu görülmektedir ancak lokal kusurların varlığı da görülmektedir. Bunun nedeni olarak çinkonun atomik yarıçapının büyük olması kristal yapıyı az da olsa olumsuz etkilediği söylenebilir (Sun, L., vd., 2016). HR-TEM analizi ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin XRD sonuçları ile uyum içerisindedir.



Şekil 4. 11: ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin TEM görüntüsü

ZnB3-7 nano-malzemenin yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı sırasıyla Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemleri kullanılarak belirlendi. Şekil 4.12 a'da görüldüğü gibi, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi tip IV davranış sergilemekte ve bir histerezis döngüsü göstermektedir, bu da malzemenin mezo-gözenek yapısına sahip olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 4.12 b'de görüldüğü gibi, gözenek dağılımı nispeten dar ve genellikle 1.5-6 nm aralığında yoğunlaşmıştır. Ayrıca, ZnB3-7 malzemesinin BET spesifik yüzey alanı, N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminde $2.49 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Spesifik yüzey alanı, nispeten düşük olsa da gözenek dağılımı diğer malzemelerle benzer davranış göstermektedir. Bu da lityum-sülfür bataryaların yan ürünlerini adsorbe etmek için uygun bir malzeme olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 12: ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin (a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek boyutu dağılım eğrisi

4.4. ZnNi₂S₄ yapılı üçlü metal sülfürünün iletkenlik karakterizasyonu

Four-probe (dört nokta) tekniği ile yapılan iletkenlik ölçüm sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir. Üçlü tiyospinel kristal yapı perspektifinden bakıldığında, iki tip metal katyonu, kapalı bir sülfür (S) anyonik kafesin sırasıyla oktahedral ve tetrahedral bölgelerini işgal ederler. Böyle bir yapı, farklı değerlik durumunda bulunan katyonlar arasında sıçrayan düşük enerjili elektrondan dolayı üçlü yapıların elektriksel iletkenliği ikili yapılara nazaran daha yüksek olur ve bunun yanında, bol miktarda yüzey redoks merkezleri sağlayabilirler. Diğer bir değişle, BS₂ yapısına A katyonunun ilavesi ile birlikte katyonun işgal edeceği yeni tetrahedral bölgeleri ile B katyonunun işgal edeceği oktahedral bölgeleri arasında daha fazla yüklerin atlamasına (hopping) olanak sağlar. Bu durumda, ikili yapılara kıyasla üçlü yapıların elektriksel iletkenliklerinin artmasına neden olur. Katyon veya anyonların elektronegatiflik değeri arttıkça yapıdaki katmanlar arasındaki mesafenin uzamasına ve böylece bozunmasına yani yapısal kusurlar oluşmasına neden olur. Bu yapısal kusurlar ise katmanlar arası mesafenin uzamasından dolayı elektronların taşınmasını zorlaştırır ve böylece elektriksel iletkenlik azalabilir. Tiyospinel üçlü sülfür yapılarda A katyonu ile S anyonu tetrahedral bölgelerini, B katyonu ile S anyonu ise oktahedral bölgelerini oluşturmaktadır. S anyonunu her iki bölge içinde aynı olduğundan dolayı göz ardı edilebilir ve oktahedral bölgelerini işgal eden Ni⁺³ ün (B elementi) elektronegatiflik değeri 1.91 civarındadır. Bu durumda, katmanlar arası yapının uzamasını engellemek ve böylece elektronun transferinin hızlanmasını sağlamak yani elektrik iletkenliğini arttırmak için tetrahedral bölgelerini işgal edecek olan A katyonlarının elektronegatiflik değerlerinin daha düşük seçilmesi avantaj sağlayabileceği söylenebilir. NiS₂ yapısına katılan Zn⁺² elementinin elektronegatiflik değerleri sırasıyla, 1.65 olduğundan dolayı üçlü metal sülfürünün iletkenlik değerlerinin sıralaması Tablo 4.1’deki gibi olabileceği söylenebilir.

Tablo 4. 1: Four-probe (dört nokta) tekniği ile ölçülen kuru iletkenlik sonuçları

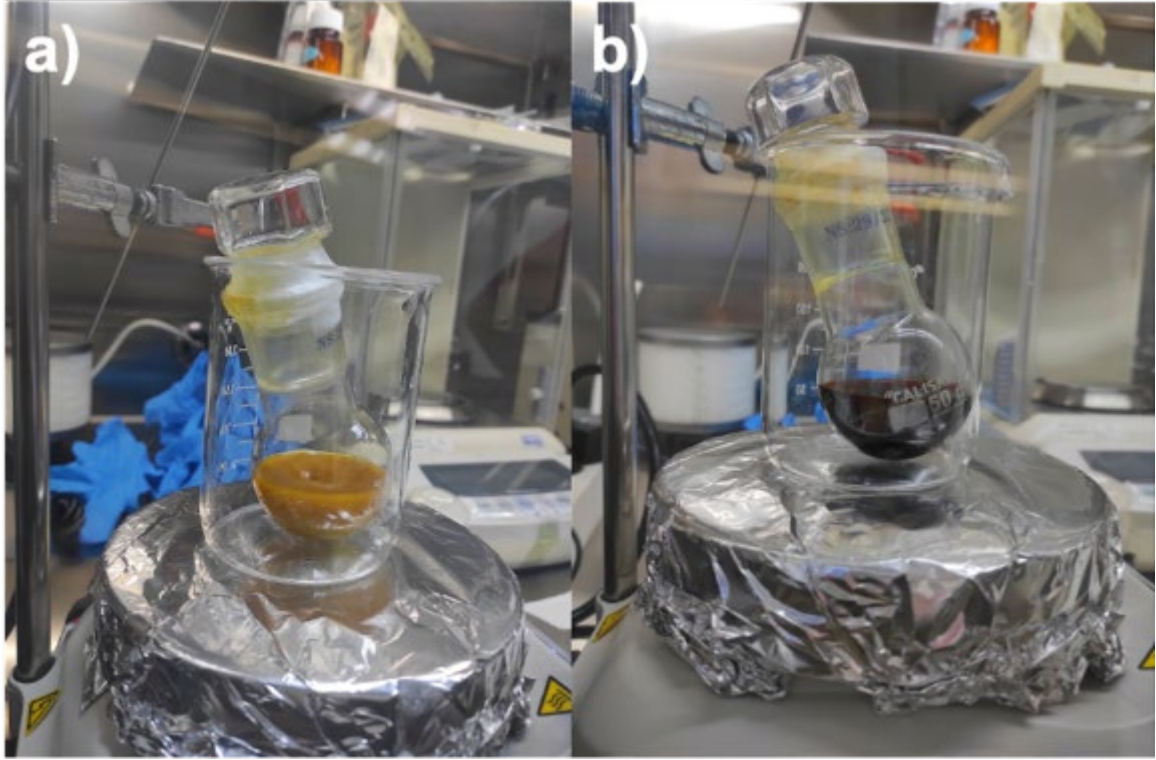
Örnekler	İletkenlik, S cm ⁻¹
ZnNi ₂ S ₄	7,34 x 10 ³
ZnNi ₂ S ₄ /S/AK	2,41x10 ³

Çalışmada süre ve güç optimizasyonu tamamlandıktan sonra belirlenen uygun şartlarda üçlü metal sülfürler sentezlenerek SEM, XRD, XPS, TGA, BET ve TEM analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ilgili kısımlarda tartışılmıştır. Elde edilen ZnNi_2S_4 üçlü metal sülfürlerin XPS analizlerinden yüksek saflıkta belirlenen stokiyometrilere sentezlendiği, SEM ve TEM görüntülerinden malzemenin nano ölçekte (50 nm ve altında) olduğu ve yapılan dört nokta iletkenlik analizinden yüksek elektriksel iletkenliğe ($>2.49 \times 10^3 \text{ S/cm}$), XRD ve HR-TEM analizlerinden ise sentezlenen tüm malzemelerin yüksek kristaliteye sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen fiziksel, kimyasal ve elektriksel karakterizasyon çalışmaları ilgili malzemelerin başarılı bir şekilde elde edilebildiğini göstermektedir.

4.5. Polisülfür Çözünürlüğü

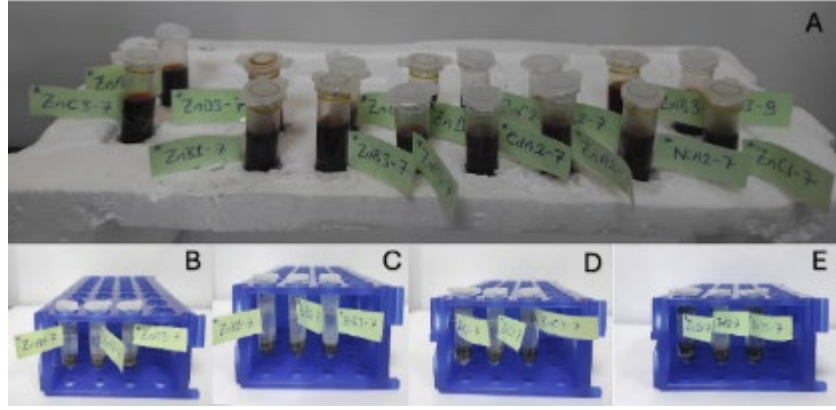
Lityum-sülfür bataryaların ticarileşmesinin önündeki en büyük engellerden birisi lityum polisülfürlerin *shuttle* etkisinden dolayıdır. Redoks reaksiyonu sırasında elemental kükürt katıdan sıvıya ve tekrar katıya geçiş yapar ve bu süreçte organik çözücülerde kolaylıkla çözünen LiPS'ler destek malzemesinden ayrılır ve konsantrasyon farkından dolayı ayırıcıdan doğru anota doğru göç edip negatif elektrot yüzeyine çökeltme yapar. Bu da aktif malzemenin kaybına yol açar. Özellikle yüksek kükürt yüklemelerinde ve uzun çevrim analizlerinde bataryanın aktif madde miktarını azaltıp kapasitesinin ciddi oranda düşmesine neden olur. Bu nedenle destek malzemesinin elektrokimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan yan ürünlerin adsorbe edilmesine katkı verecek malzemelerden elde edilmesi gereklidir. LiPS'lerin adsorpsiyonu üç farklı şekilde olur: (i) fiziksel adsorpsiyon, (ii) kimyasal adsorpsiyon ve (iii) LiPS'lerin adsorpsiyon-kataliz sinerjisi. Fiziksel adsorpsiyon zayıf Van der Waals ve elektostatik etkileşim yoluyla gerçekleşir ve apolar karbon malzemeler ile polar LiPS'ler arasındadır. Bu zayıf etkileşim, LiPS'lerin kısa süre matrisin içinde tutarken tekrardan sistemin dışına çıkıp shuttle etkisini göstermektedir. Bu nedenle kimyasal adsorpsiyon sağlayabilecek polar malzemeler önem kazanmıştır. Kimyasal adsorpsiyon, güçlü kimyasal bağlar oluşturarak aktif kükürt maddelerini katodun bölgesi içinde etkili bir şekilde hapseder, bu da LiPS'lerin difüzyonunu büyük ölçüde bastırır ve böylece çevrim kararlılığını ve Coulomb verimliliğini artırır. Basit bir ifadeyle, "fiziksel adsorpsiyon" moleküler arası kuvvetlerle etkileşim sağlarken, "kimyasal adsorpsiyon" kimyasal bağ kuvvetlerine dayanmaktadır. Bu nedenle LiPS'leri kimyasal olarak tutmak için, daha fazla aktif kısmı bulunan ikili metal sülfürlerle LiPS'lerin göstereceği etki lityum-sülfür bataryalarında elektrokimyasal performansın artırılmasına katkıda bulunacaktır.

Bu sebeplerden ötürü, seçtiğimiz ana malzeme ve referans malzemesinin adsorpsiyon testleri yapılmış ve UV spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. İlk olarak, elemental sülfür (S_8) ve lityum sülfür (Li_2S), dimetoksietan (DME) ve 1,3-dioksalan (DOL) çözücü ortamında karıştırıldı. Yaklaşık 24 saatlik reaksiyon sonrası çözücü rengi koyu kırmızıya döndükten sonra reaksiyon sonlandırıldı ve Li_2S_6 elde edildi (Şekil 4.13).



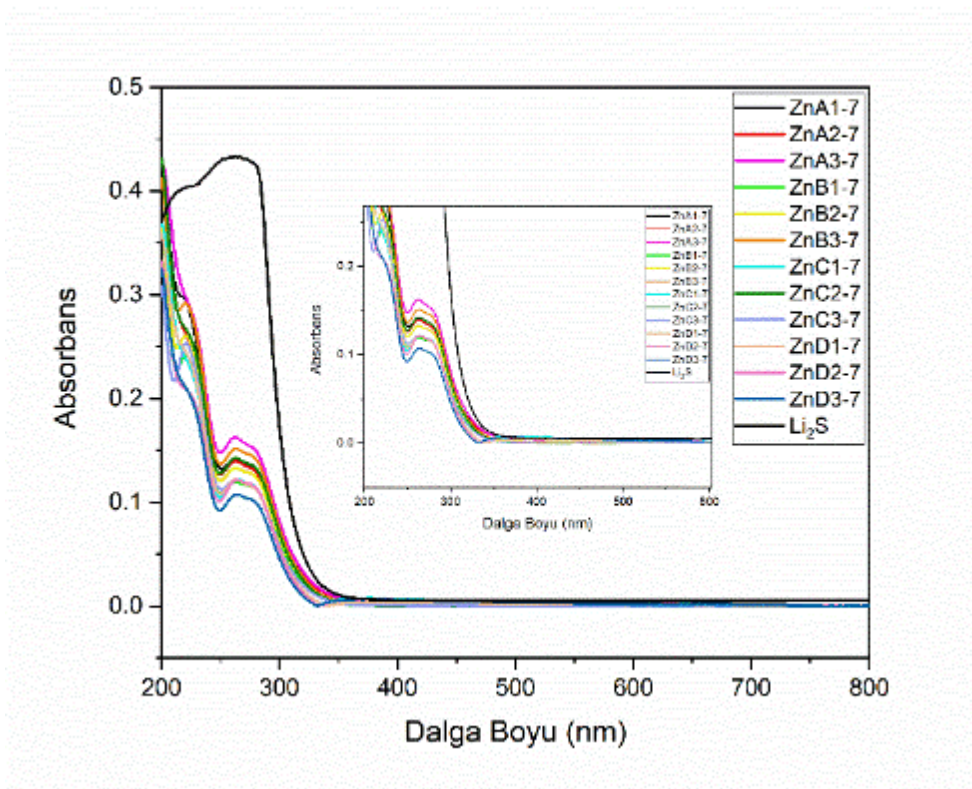
Şekil 4. 13: Li_2S_6 reaksiyon başlangıcı ve (b) reaksiyon başladıktan 24 saat sonra

Li_2S yüksek derecede nem kapalı bir malzeme olduğundan dolayı reaksiyon glovebox içinde gerçekleştirildi. Elde edilen aşırı doygun Li_2S_6 çözeltisi glovebox dışına alınarak bundan sonraki işlemler atmosfer ortamında yapıldı. Çözeltiden 0.1 mL alınıp metanol ile 2 mL'ye seyreltilti. Bu işlem on üç farklı tüplere yapıldı. Bu çözeltilere önceden sentezlenen 20 mg $ZnA1-7$, $ZnA2-7$, $ZnA3-7$, $ZnB1-7$, $ZnB2-7$, $ZnB3-7$, $ZnC1-7$, $ZnC2-7$, $ZnC3-7$, $ZnD1-7$, $ZnD2-7$, $ZnD3-7$ malzemelerine eklendi ve beş gün boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Bekleme süresince çözelti içindeki lityum polisülfürler metal sülfürlere tutunarak çökeltme meydana getirdi ve çözeltinin sarımsı rengi kaybolmaya başladı (Şekil 4.14).



Şekil 4. 14: (A) Metanol ile seyreltilmiş Li_2S_6 çözeltileri ve (B), (C), (D), (E) ZnB3-7 eklenmiş ve 5 gün oda sıcaklığında beklemiş malzemeler.

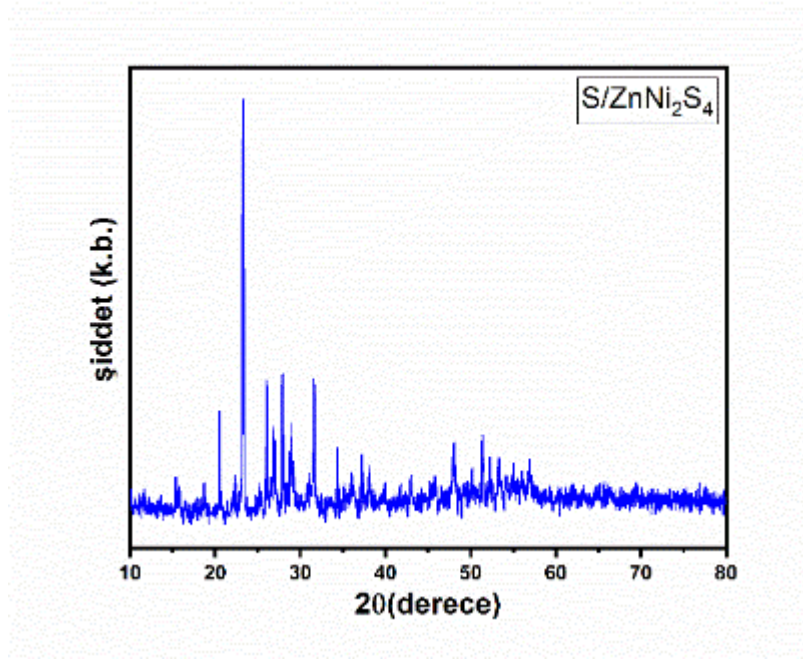
Beş günlük beklemenin ardından çözeltilerden $20 \mu\text{L}$ alınarak susuz metanol ile 2 mL 'ye seyreltilip $200\text{-}800 \text{ nm}$ aralığında UV-gör ölçümü yapıldı. S_6 anyonu organik çözücü içerisinde indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu vermesinden dolayı birkaç farklı S_x anyonları oluşur. Farklı S_x türlerinin UV-gör soğurum bantları şu şekildedir: S_8 için $490\text{-}500 \text{ nm}$, S_6 için $450\text{-}470 \text{ nm}$, S_4 için 420 nm , S_3 için 340 nm ve S_2 için 280 nm 'dir. Bu sayede polisülfürlerin, (Li_2S_x , $2 \leq x \leq 8$) metal sülfür malzemelere tutunma performansı incelendi. Şekil 4.15'ten görüldüğü üzere, herhangi bir metal sülfürün eklenmediği malzemenin spektrumu 280 nm civarında şiddetli pik vermiştir. Destek malzemeleri eklendikten sonra pik şiddetlerinde ciddi oranda azalma meydana gelmiştir. Bu durum, malzemelerin güçlü bir adsorban olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 15: Zn serisi ve NiA2-7 eklenmiş, destek malzemesi eklenmemiş Li_2S_6 çözeltileri

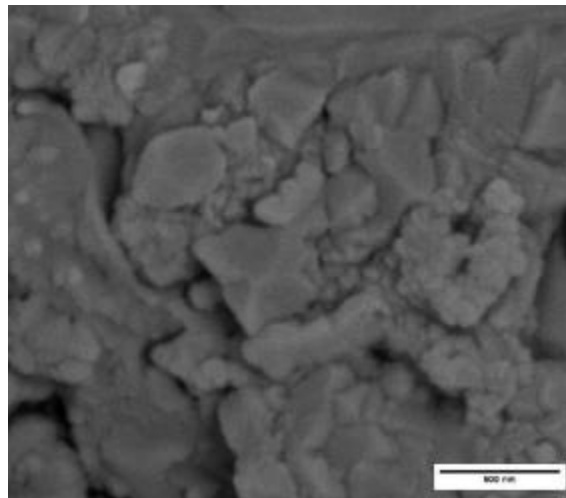
4.6. S/ ZnNi_2S_4 kompozitinin Karakterizasyonu

Üretilen katot malzemelerine sülfür yüklemesi yapıldıktan sonra, kristal yapıların detaylı bir şekilde incelenmesi amacıyla $2\theta=10-80^\circ$ aralığında XRD kırınım desenleri elde edilmiştir ve bu sonuçlar Şekil 4.16'da sunulmuştur. Şekil 4.16 incelendiğinde, $2\theta=23.150^\circ$ 'de yer alan belirgin bir ana pik ile birlikte, sülfür elementine ait bir dizi kırınım piki gözlemlenmiştir. Sülfürün kırınım piklerinin yüksek şiddeti nedeniyle, katot malzemelerine ait kırınım pikleri baskılanmış ve bu nedenle ZnNi_2S_4 bileşiğine ait pikler belirgin şekilde görülmemektedir. S/ ZnNi_2S_4 malzemelerinin XRD sonuçları, sülfür yükleme işleminin ZnNi_2S_4 katot malzemelerinde başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 4. 16: Sülfür yüklemesi yapılan S/ZnNi₂S₄ nanopartikülün XRD kırınım desenleri

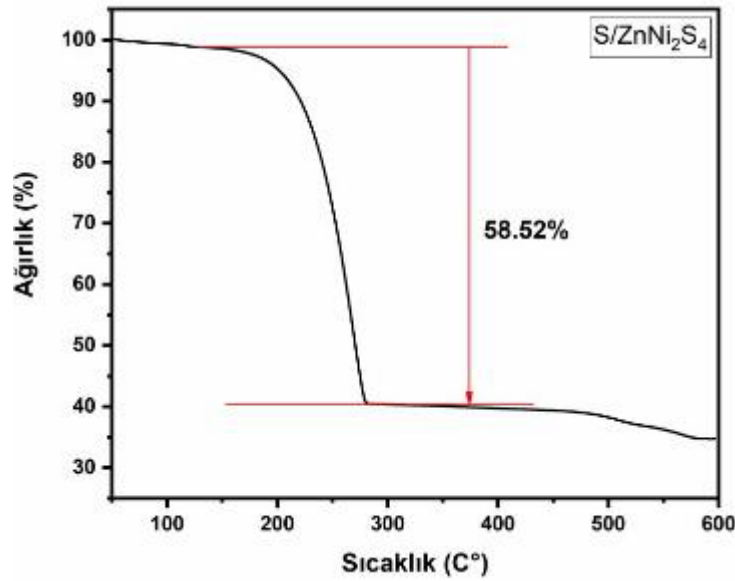
ZnNi₂S₄ katot malzemelerine sülfür yüklemesinin dağılımlarını ve morfolojik etkilerini incelemek amacıyla, S/ZnNi₂S₄ katalizörlerinin SEM görüntüleri yüksek büyütme oranlarında analiz edilmiştir. Şekil 4.17'de sunulan SEM görüntüleri incelendiğinde, sülfür elementinin ZnNi₂S₄ partiküllerinin etrafını sararak yüzeylerinde bir tabaka oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, sülfürün kümelenerek ayrı bir faz oluşturmadığı, aksine homojen bir dağılım sergilediği tespit edilmiştir. Bu bulgular, sülfür yükleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 17: Elde edilen S/ZnNi₂S₄ nanopartiküllerinin SEM görüntüleri

4.7. S/ZnNi₂S₄ Kompozitinin Termal Karakterizasyonu

Termogravimetrik Analiz (TGA), bir malzemenin ısındığı veya sabit bir sıcaklıkta tutulduğu süre boyunca kütlesindeki değişimlerin ölçüldüğü bir termal karakterizasyon yöntemidir. Bu analiz, malzemelerin bileşimini, termal stabilitesini ve bozunma süreçlerini anlamak için oldukça değerli bir tekniktir. Bu çalışmada, S/ZnNi₂S₄ malzemesinin kükürt içeriğini belirlemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz için, 10 mg S/ZnNi₂S₄ örneği, bir alümina kroze içine yerleştirilerek TGA cihazına alınmıştır. Numune, oda sıcaklığından 600°C'ye kadar, dakikada 10°C'lik bir artış hızında azot atmosferi altında ısıtılmıştır. Şekil 4.18'de görüldüğü üzere, 150°C'ye kadar olan düşük sıcaklık aralığında görülen ilk ağırlık kaybı, malzemedeki nemin buharlaşmasını yansıtmaktadır. Kükürtün ağırlık kaybı ise yaklaşık 180°C'den başlayarak, elementel kükürdün tam buharlaşması 300°C civarında tamamlanmıştır. 400°C'ye kadar önemli bir ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir. Sonuç olarak, kompozitteki kükürt miktarının %58,52 olduğu belirlenmiştir. Bu bulgu, literatürdeki elementel kükürt TGA eğrileri ile tutarlıdır (Liang, X., vd., 2015).



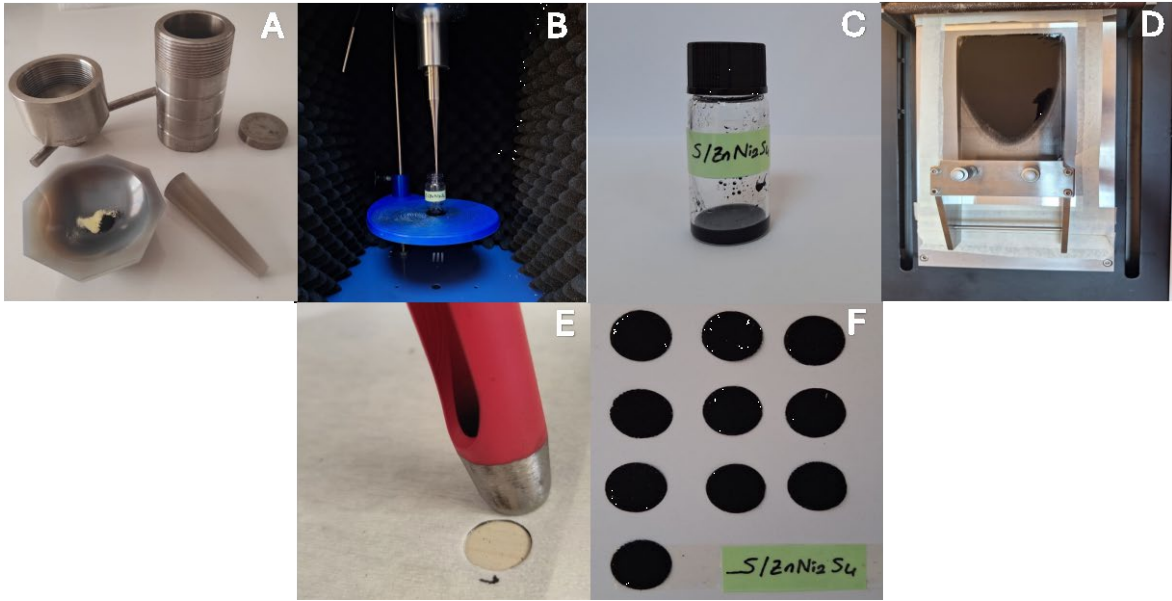
Şekil 4. 18: S/ZnNi₂S₄ kompozitinin TGA eğrisi

4.8. S/ZnNi₂S₄ kompozitin hazırlanması

S/ZnNi₂S₄ kompoziti, erime-difüzyon yöntemi kullanılarak hazırlandı. Elementel kükürt, metal sülfürle 7:3 ağırlık oranında havanda öğütülerek 20 dakika karıştırıldı. Sonrasında, bu kompozit bir teflon kaplı otoklava taşındı ve Argon gazı ile dolduruldu (Şekil 4.19 A). Kompozit, 155°C'de 12 saat süreyle önceden ısıtılmış bir kül fırınında bekletildi ve

sonrasında oda sıcaklığına doğal yollarla soğutuldu.

S/ZnNi₂S₄ katodu, %70 ağırlık oranında aktif malzeme, %20 ağırlık oranında Super P ve bağlayıcı olarak %10 poliviniliden florür (PVDF) ile uygun miktarda N-metil pirolidon (NMP) karışımı, ultrasonikatör kullanılarak yoğun bir çamur haline getirildi (Şekil 4.19 B ve C). Elde edilen çamur, karbon kaplı Al folyo akım toplayıcı üzerine Dr. Blade yöntemiyle uygulandı (Şekil 4.19 D). Uygulanan malzeme, 80°C'de gece boyunca vakumlu fırında kurutuldu. Daha sonra, Şekil 4.19 E ve F'de görüldüğü gibi, katotlar 10 mm çapında diskler halinde kesildi. Kükürt yüklemeleri 0.80–1,5 mg cm⁻² arasında değişiyordu.



Şekil 4. 19: (A) Elementel kükürt ve ZnNi₂S₄ malzemelerinin havanda öğütülmesinin, (B) çamurun ultrasonikatörle ile karıştırılmasının, (C) hazırlanan çamur karışımının, (D) çamurun Dr. Blade yöntemiyle karbon kaplı Al folyo üzerine kaplanmasının, (E) hazırlanan katotların 1 cm çapa sahip disklerle kesilmesinin ve (F) ZnNi₂S₄ katot disklerinin resimleri

4.9. S/ZnNi₂S₄ Malzemesinin Düğme Pillerinin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Ölçümleri

S/ZnNi₂S₄ kompoziti, Super P ve bağlayıcı olarak poliviniliden florür (PVDF) (kütle oranı, 7:2:1) havanda 20 dakika boyunca karıştırıldı. Ardından 1 mL N-metil-2-pirolidon (NMP) eklendi ve karışım ultrasonikatör yardımıyla homojen bir şekilde dağıtıldı. Son olarak, bu çamur, karbon kaplı Al folyo akım toplayıcı üzerine Dr. Blade yöntemiyle kaplandı ve 80°C'de vakumlu fırında gece boyunca kurutuldu. Katot parçaları, argon ile dolu bir

glovebox (Şekil 4.20 A ve B) içinde CR2032 tipi düğme piller monte edilmek üzere 10 mm çapında diskler halinde kesildi. Elektrotlara 0.8-1.5 mgcm⁻² aralığında kükürt yüklendi ve 13 mm çapında Li çipleri anot olarak kullanıldı. Elektrolit olarak, katot ve anot arasındaki polisülfid shuttle (PSS) etkisini azaltmak amacıyla 1 mol bis-(triflorometan) lityum sülfonamit (LiTFSI) ve %1 ağırlıkça lityum nitrat içeren 1,3-dioksalan ve 1,2-dimetoksimetan (V/V 1:1) çözeltisi kullanıldı. Her düğme pil için elektrolit miktarı 25 µL olarak ayarlandı. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testleri, farklı akım yoğunluklarında (1 C = 1675 mAh/g) ve 1.7 ile 2.8 V (Li⁺/Li'ye göre) voltaj aralığında batarya test sistemi kullanılarak gerçekleştirildi ve kapasite değerleri katot içindeki kükürt miktarına dayanarak hesaplandı. Dönüşümlü voltametri (CV) testleri, 0.1 mV s⁻¹ tarama hızı ve 2.80–1.70 V voltaj aralığında gerçekleştirildi. Tüm elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında tamamlandı.

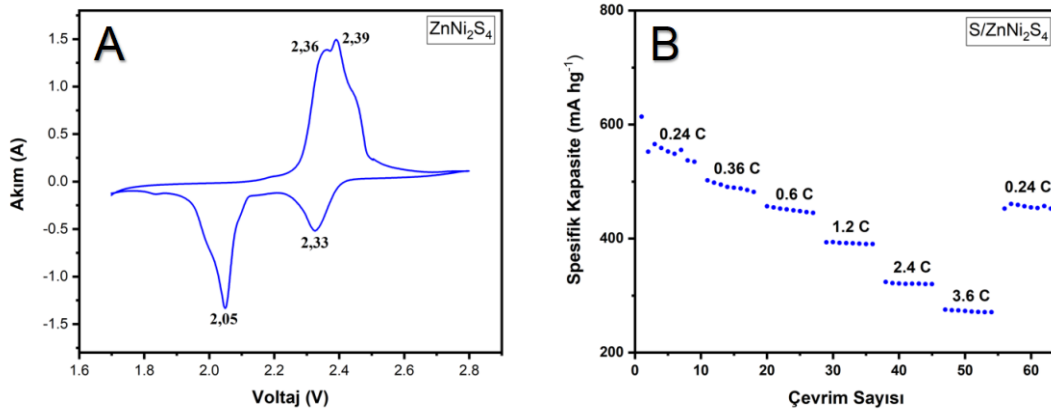


Şekil 4. 20: (A) glovebox içinde düğme pillerin hazırlanması ve (B) hazırlanan CR2032 düğme piller

Şekil 4.21.A, S/ZnNi₂S₄ elektrotunun ilk döngüsü için 1.7 ile 2.8 V potansiyel aralığında ve 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında tipik dönüşümlü voltametri (CV) profilini göstermektedir. Katodik tarama sırasında, yaklaşık 2.33 ve 2.05 V'de yer alan iki indirgeme tepe noktası, kükürdün tipik iki aşamalı indirgenmesini temsil eder; bu, S₈'den yüksek zincirli Li₂S_x'e (4 ≤ x ≤ 8) dönüşümü ve ardından Li₂S₂'ye ve son olarak Li₂S'ye indirgenmeyi ifade eder (He, Y. S., vd., 2020; Wang, W. J., vd., 2021). Öte yandan, 2.36 ve 2.39 V'deki oksidasyon tepe

noktaları, $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 'den uzun zincirli lityum polisülfürlere (LiPS) ve sonrasında kükürde dönüşümü olarak yorumlanır (Zhang, H. K., vd., 2020; Wang, W. J., vd., 2021).

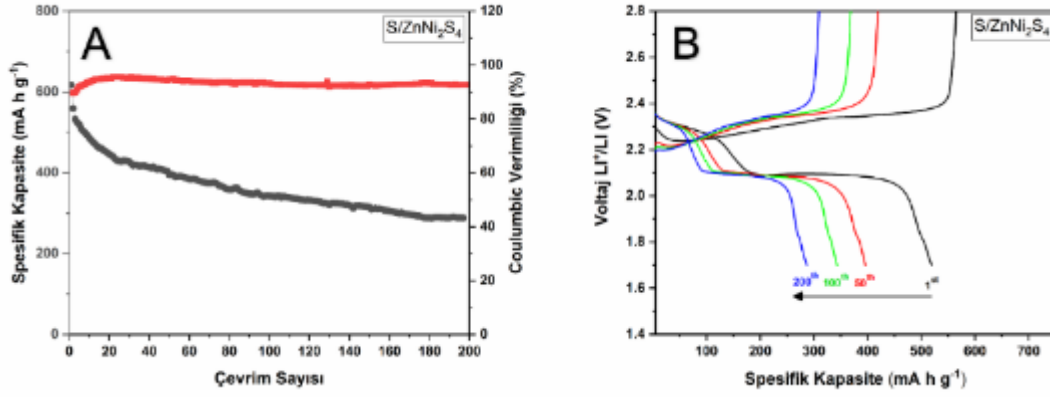
Şekil 4.21.B'de gösterildiği gibi, $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ katodu 0.24 C'den 3.6 C'ye kadar farklı akımlara tabi tutuldu. $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ kompozitinin 0.24, 0.36, 0.60, 1.2, 2.4 ve 3.6 C'de deşarj kapasiteleri sırasıyla 554, 502, 456, 393, 324 ve 275 mAhg^{-1} iken, $\text{S}/\text{NiCo}_2\text{S}_4$ elektrotunun kapasiteleri ise sırasıyla 1270.3, 988.1, 814.6, 660.9, 307.3 ve 187.9 mAhg^{-1} 'dir. Akım oranı doğrudan 0.24 C'ye geri döndürüldüğünde, $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ elektrotu 462 mAhg^{-1} 'lik yüksek bir tersinir kapasite kazandı. Bu, $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ elektrotunun nispeten hızlı redoks reaksiyon kinetiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4. 21: (A) $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ katodunun dönüşümlü voltametresi (CV) ve (B) $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ katodunun 0,24-0,36- 0,60-1,2-2,4-3,6 farklı akım performansları

Şekil 4.22.A ve B'de gösterildiği gibi, $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ elektrotun 0,24 C'de kısa vadeli çevrim stabilitesi incelendi. 0.24 C akım yoğunluğundan sonraki ilk çevrim katot kapasitesi 617.18 mAhg^{-1} olarak ölçüldü. 50., 100. ve 200. çevrimlerde katot kapasiteleri sırasıyla 395.91, 343.22 ve 288.13 mAhg^{-1} olarak belirlendi. $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ elektrotunun kapasitesi 0,24 C akım yoğunluğunda ilk çevrimden 100. çevrime %44,38 oranında kapasitesini korurken, 100 ile 200'e ise %83,63 oranında kapasitesini korumuştur. İlk 100 çevrimde hızlı düşüşün sebebi $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ malzemesinde gözenek hacmi yeteri kadar fazla olmadığından dolayı yüklenen kükürtler malzemenin yüzeyine serbest şekilde tutunmuşlardır. Bu da şarj/deşarj performanslarında oluşan yüksek zincirli polisülfitlerin hızlıca anota geçerek aktif madde kaybına sebebiyet verdiği için katot kapasitesinde hızlı düşüş olarak açıklanabilir (Dunya, H., vd., 2020). 0.24 C akım yoğunluğunda $\text{S}/\text{ZnNi}_2\text{S}_4$ elektrodu ile galvanostatik şarj-deşarj

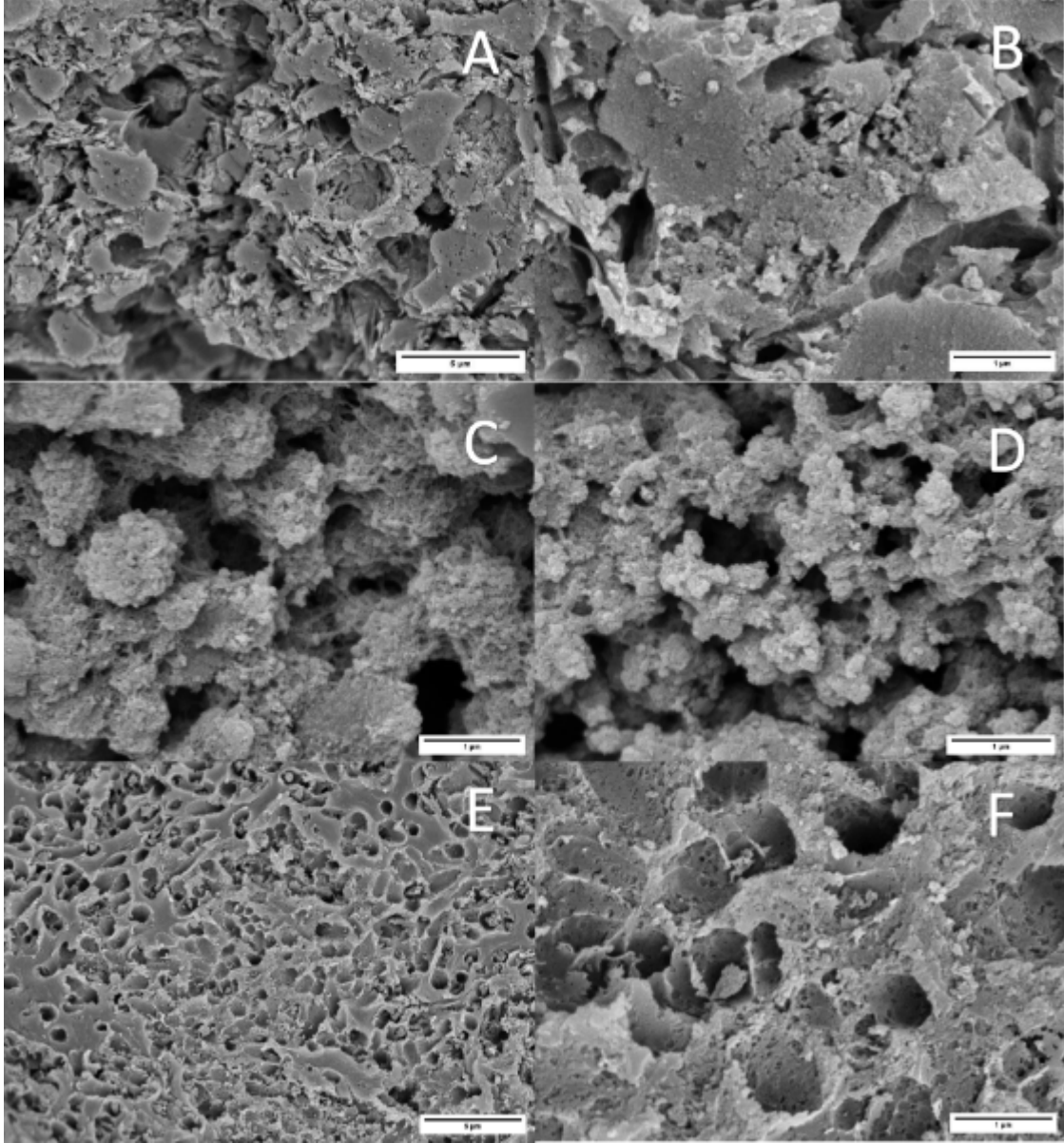
testi yapıldı ve 1., 50., 100. ve 200. çevrimlerin eğrileri Şekil 4.22 C ve D'de gösterilmektedir. Tüm eğriler, CV analiziyle uyumlu olarak yaklaşık 2.33 ve 2.05 V'de iki belirgin deşarj platoları ve yaklaşık 2.36 V'de bir şarj platosu göstermektedir.



Şekil 4. 22: S/ZnNi₂S₄ katotunun (A) 0.24 C akım yoğunluğunda uzun ömür çevrim performansı ve (B) 0.24 C akım yoğunluğunda 1., 50., 100. ve 200. çevrimlerde deşarj/şarj profili

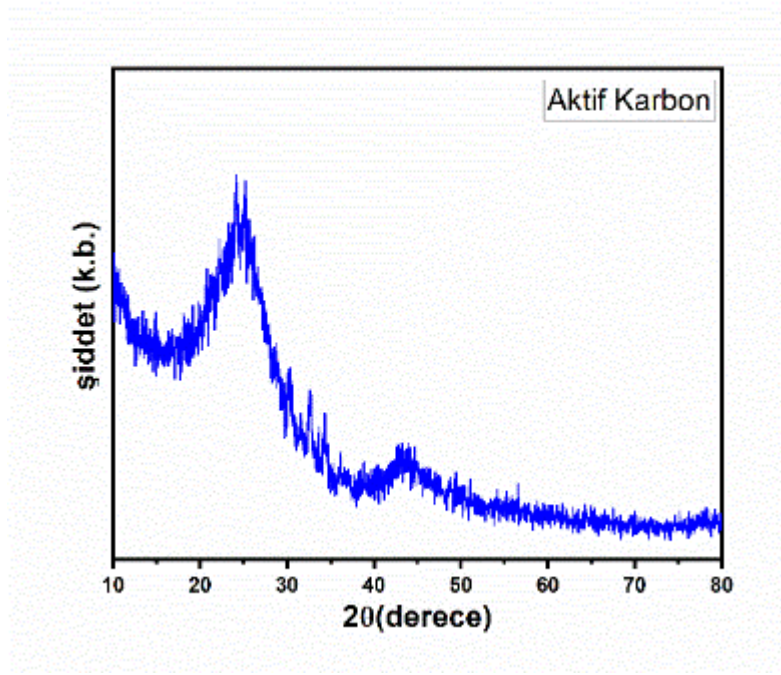
4.10. Karbonlaştırılmış Ketenin Sentez Koşullarının Belirlenmesi ve Karakterizasyonu

Keten bitkisi, öncelikle ZnCl ile birlikte farklı oranlarda (1/1, 1/2 ve 1/3) karıştırılarak 900°C'de 60 dakika süreyle piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonların morfolojik özellikleri, SEM ile incelenmiştir (Şekil 4.23). SEM görüntüleri, özellikle 1/2 oranındaki ZnCl ile işlenen aktif karbonun daha gelişmiş bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Bu gözlem, 1/2 oranındaki ZnCl bileşiminin, diğer oranlarla kıyaslandığında daha iyi bir gözenek yapısı sunduğunu ortaya koymuş ve bu nedenle sonraki sentez çalışmalarına 1/2 oranındaki bileşenle devam edilmesine karar verilmiştir. Elde edilen 1/2 oranındaki aktif karbonun XRD kırınım desenleri ve BET yüzay alanları incelenmiş ve aşağıda yorumlanmıştır.



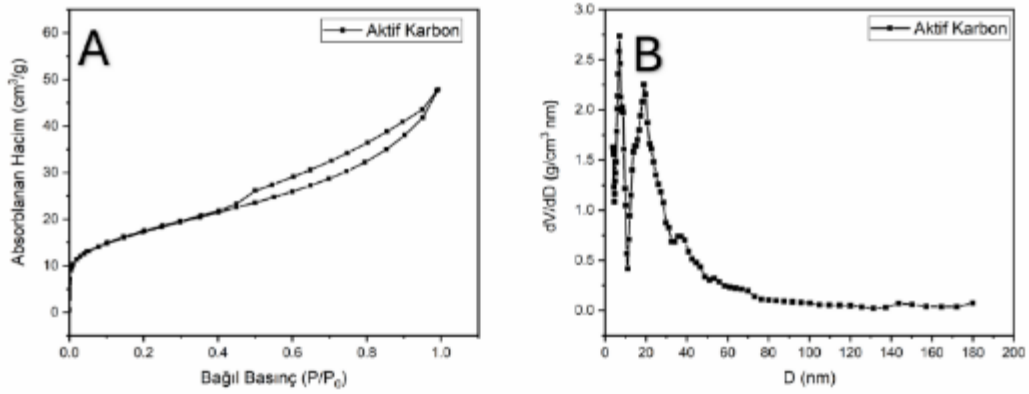
Şekil 4. 23: Keten bitkisinin $ZnCl_2$ ile karbonlaştırılması A ve B 1/1 oranında, C ve D 1/2 oranında, E ve F 1/3 oranında

Elde edilen numunenin X-ray difraksiyon (XRD) analizinde, yaklaşık olarak $2\theta = 24.04^\circ$, 25.26° , 26.10° , 30.46° , 32.89° ve 34.45° açılarında belirgin pikler Şekil 4.24'de gözlemlenmiştir. Bu pikler, numunenin kristal yapısına dair bilgi sunmaktadır. Özellikle, 26° 'de gözlenen pik, aktif karbonun amorf yapısını işaret etmektedir. Aktif karbonlar, biyokütle atıklarından elde edildiğinde genellikle amorf yapılar sergilemektedir, bu da onların düşük kristallinitesini ve heterojen yapısını yansıtmaktadır (Galiatsatou vd., 2001; Djiilani vd., 2012; Djeridi vd., 2016).



Şekil 4. 24: Keten bitkisinin 1/2 oranındaki XRD Kırınımı

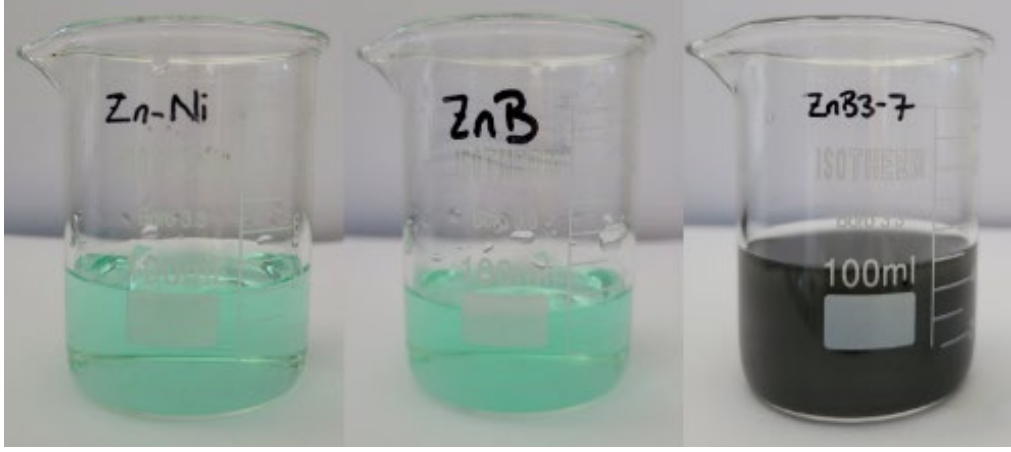
Aktif karbonun en belirgin özelliği, iç gözenek boşluklarını sınırlayan yüzeylerin oluşturduğu geniş yüzey alanıdır. İdeal koşullar altında üretilen bir aktif karbonda, gözenek hacmi genellikle 0.2-1.0 cm³/g arasında yer almakta iken, yüzey alanı 400-1000 m²/g aralığındadır. Bununla birlikte, belirli uygulamalar için özel olarak tasarlanmış aktif karbon üretimlerinde, bu yüzey alanı değerleri daha yüksek seviyelere ulaşabilmektedir (Morgan ve Fink, 1997). Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı, sırasıyla Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.25'de gösterildiği gibi, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi tip IV davranış sergilemekte ve bir histerezis döngüsü gözlemlenmektedir. Bu, malzemenin mezo-gözenek yapısına sahip olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 4.25 B'de yer alan gözenek dağılımı, nispeten dar bir aralıkta yoğunlaşmış olup, genellikle 335.562 m²/g arasında bir değer göstermektedir. Ayrıca, aktif karbon malzemesinin BET spesifik yüzey alanı, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden 618.674 m²/g olarak hesaplanmıştır. Bu değer, malzemenin lityum-sülfür bataryalarının yan ürünlerini adsorbe etme kapasitesine sahip olduğunu ve batarya uygulamaları için uygun bir adsorban malzeme olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 25: Aktif Karbonun (a) azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve (b) gözenek boyutu dağılım eğrisi

4.11. S/AK /ZnNi₂S₄ Süre ve Güç Optimizasyonlarının Belirlenmesi

ZnNi₂S₄ bileşiğinin sentezi için ZnB3-7 kodlu prosedür izlenmiştir. Bu prosedür kapsamında, 0,33 mmol Zn (NO₃)₂·6H₂O ve 0,67 mmol NiCl₂·6H₂O içeren karışım, 2 mmol C₆H₉Na₃O₉ (sodyum sitrat) ve 15 mL deiyonize su ile karıştırılmış ve homojen bir şeffaf çözelti elde edilene kadar işlem devam etmiştir (Şekil 4.26). Elde edilen çözeltiler, mikrodalga ışıınımı için özel olarak tasarlanmış kaplara alınmış ve 10 dakika boyunca 700 W güçle mikrodalga radyasyonuna maruz bırakılmıştır. Ardından, 30 mL deiyonize suda hazırlanan Na₂S çözeltisi, teflon kaplarına eklenmiş ve bu karışım tekrar mikrodalga ışıınımına tabi tutulmuştur. Çözelti, 20 dakika boyunca mikrodalga ışıınımına maruz kalmış ve Şekil 26’da gösterilen sonuç elde edilmiştir. Sonrasında, sentezlenen bileşik oda sıcaklığında soğutulmuştur. Elde edilen ZnNi₂S₄ bileşiği, saflaştırma amacıyla üç kez deiyonize su ve etanol ile santrifüj yöntemiyle yıkanmıştır. Son olarak, kurutma işlemi için ürün, 70°C’de 3 saat süreyle vakumlu fırında kurutulmuştur (Şekil 4.27). Elde edilen nanopartiküllerün kırınım desenleri XRD (Şekil 4.29) ile ve yüzey morfolojileri ise SEM (Şekil 4.30) ile karakterize edilmiştir.

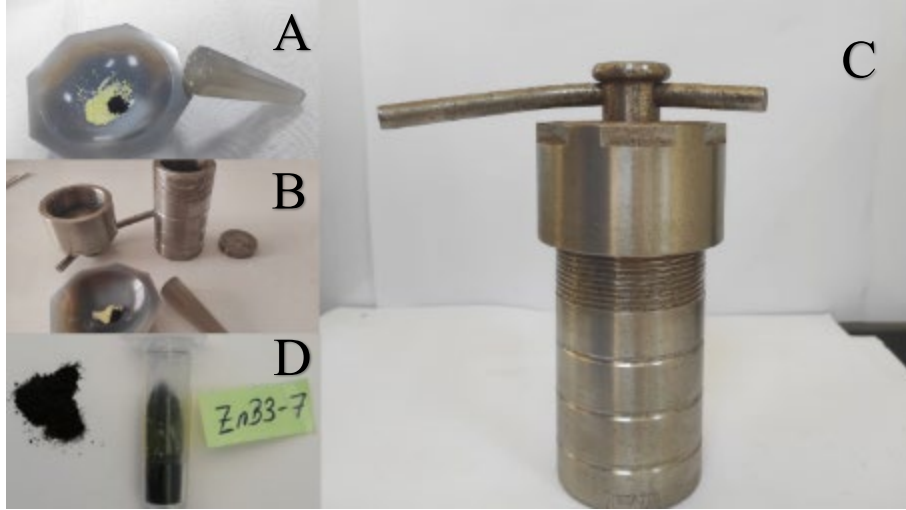


Şekil 4. 26: ZnNi_2S_4 sentezi için sülfür eklendikten sonraki süre optimizasyonu fotoğrafları



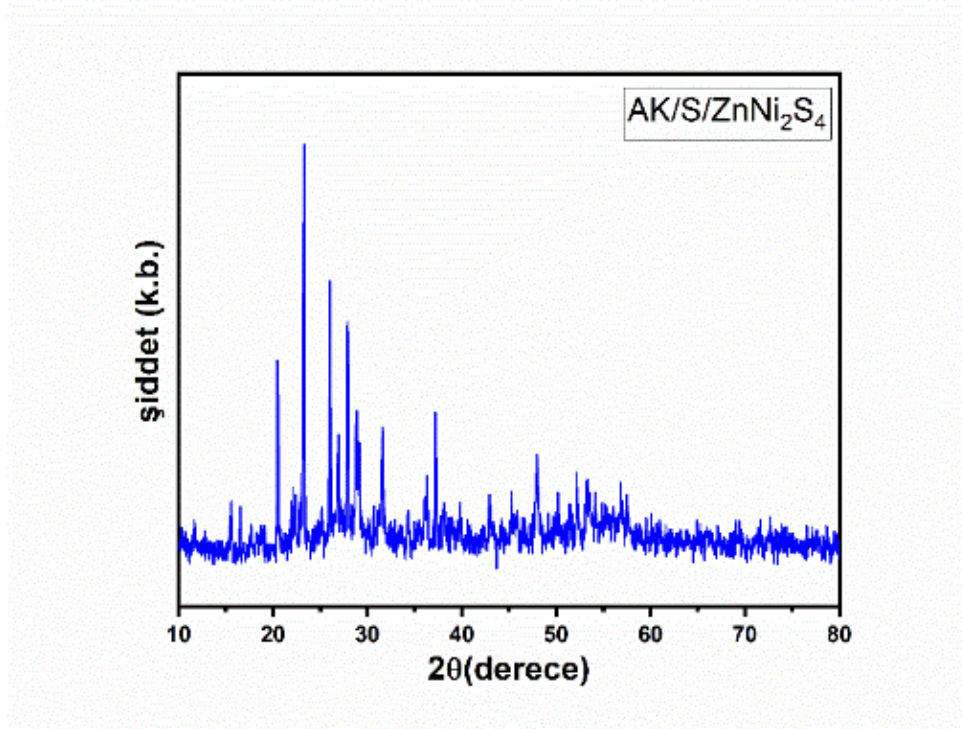
Şekil 4. 27: Güç optimizasyonunda elde edilen ZnNi_2S_4 nanopartiküllerinin kurutulduktan sonraki fotoğrafları

Optimum süreler belirlendikten sonra belirlenmiş olan 700 watt güç optimizasyonu için farklı mikrodalga ışımlarına maruz bırakılmış olan ZnB3-7 numunesi ile sülfür ve aktif karbonun da eklenmesiyle birlikte oluşan AK/S/ ZnNi_2S_4 numunesinin $1^\circ/\text{dk}$ adım açısı kullanılarak $2\theta=20-90^\circ$ aralığında XRD kırınım desenleri kaydedilmiştir. Elde edilen XRD grafikleri SEM görüntüleri ile birlikte değerlendirilmiştir. Numunenin ayrı ayrı XRD yorumları aşağıda verilmiştir.



Şekil 4. 28: Aktif karbon ile elde edilen S/ZnNi₂S₄ nanopartiküllerinin A) S/ZnNi₂S₄ karışımı B) AK/S/ZnNi₂S₄ karıştırılmış otoklava konulma anı C) Otoklavdan çıktıktan sonraki D) Kurutulduktan sonraki fotoğrafları

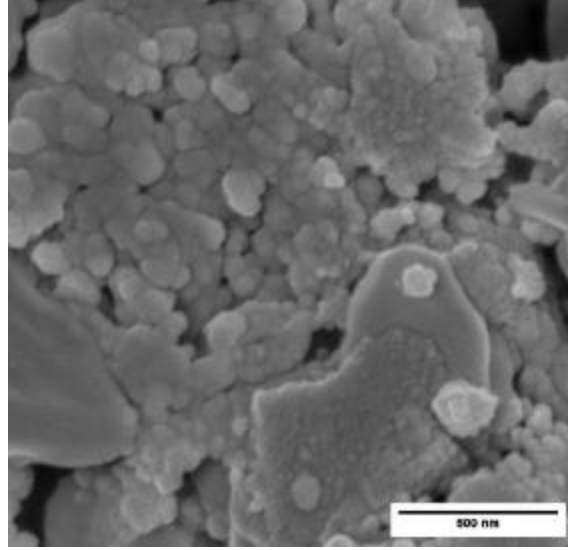
Şekil 4.29'da sentezlenen AK/S/ZnNi₂S₄ için üçlü metal sülfürün XRD kırınım desenleri sunulmuştur. Tüm optimizasyon sürelerinde elde edilen örneklerin XRD analizinde, yaklaşık olarak $2\theta = 56.96^\circ, 53.15^\circ, 48.23^\circ, 45.23^\circ, 37.15^\circ, 34.84^\circ, 31.48^\circ, 30.73^\circ$ ve 29.35° açılarında belirgin pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler, literatürde tanımlanan ZnS ve NiS yapılarının kırınım pikleriyle örtüşmemektedir (Sun, K. J., vd., 2021). Ayrıca, $2\theta = 36.22^\circ, 34.84^\circ, 31.48^\circ, 26.19^\circ$ ve 23.31° 'deki keskin pikler, aktif karbonun varlığını doğrulayan belirgin piktirlerdir (Kumar vd., 2016). Şekil 4.29'da görüldüğü üzere, tüm numunelerin XRD grafiklerinin incelenmesi sonucunda, Zn-Ni metallerinin 10 dakika, Zn-Ni-S bileşiklerinin ise 20 dakika mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılması ve 155°C 'de aktif karbon ve sülfür ile etkileşime girmesi sonucunda, uygun yapısal özelliklere sahip AK/S/ZnNi₂S₄ metal sülfür bileşiğinin oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 29: Elde edilen AK/S/ZnNi₂S₄ nanopartikülün XRD kırınım desenleri

Üçlü metal sülfürlerin yüzey özelliklerinin ve uygulanan mikrodalga ışınlam gücünün yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini araştırmak amacı ile taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri TESCAN MAIA3 marka model bir cihazla alınmıştır. Toz numunelerin SEM mikro grafikleri sırasıyla, Şekil 4.30'da sergilenmiştir. SEM görüntülerinden anlaşılabileceği üzere, AK/S/ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürleri, nano-parçacıklı yoğun bir oluşum görülmektedir. Numune kendi içerisinde değerlendirildiğinde, oluşan parçacıkların boyutları ortalama olarak birbirlerine yakındır. Ham numunenin SEM görüntüsüne bakıldığında, malzemenin dış yüzeyinin oldukça girinti ve çıkıntılara sahip pürüzlü bir yüzeyden oluştuğu Şekil 4.23. C ve D görülmektedir (Saygılı, 2015). ZnCl₂ ile yapılan kimyasal aktivasyon işlemi ve akabinde yapılan karbonizasyon işleminden sonra numunede bulunan uçucu bileşenlerin uzaklaştığı ve sonucunda çukurların oluştuğu Şekil 4.30'da görülmektedir. Aktif karbonun gözenekleri arasına yükleme yapılan sülfür ve ZnNi₂S₄ bu gözenekleri doldurduğu gözlemlenmiştir. Burada kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon işlemi süresince numunede gözeneklerin geliştiği ve yüzeyin heterojen bir yapıya kavuştuğu görülmektedir. Bu durum, ham yapının aktif karbona dönüştüğü ve gözeneklerin sülfür ve ZnNi₂S₄ ile doldurulduğunun göstergesidir ve SEM görüntüleri ile belirgin bir şekilde görülmektedir. SEM görüntülerine bakıldığında dış yüzeylerinin oldukça

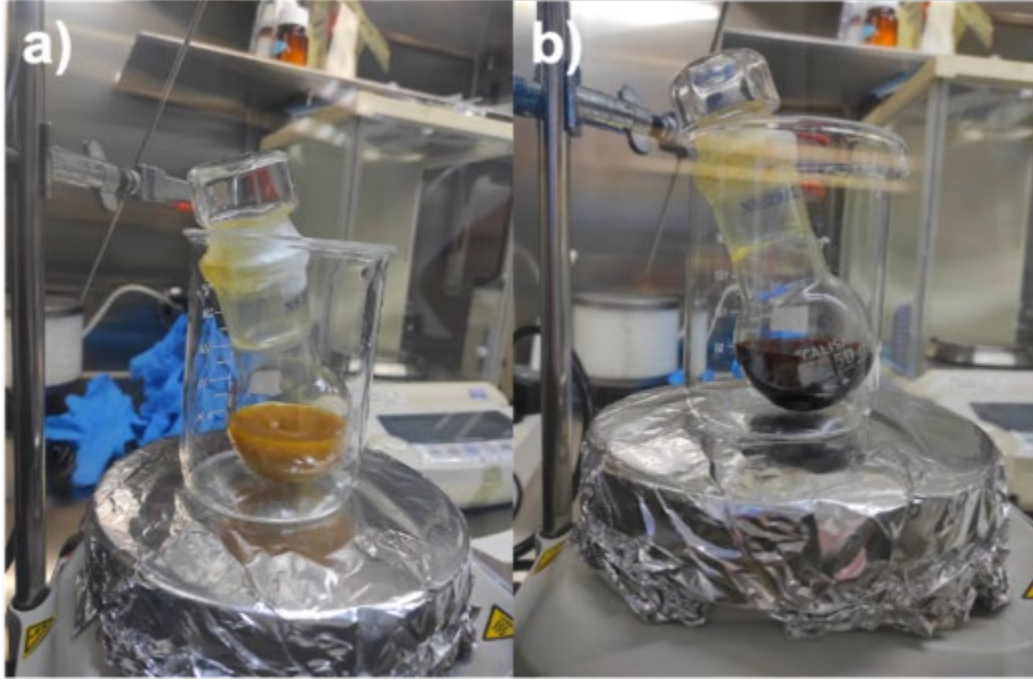
pürüzlü, girinti ve çıkıntılara sahip olduğu görülmektedir. Fakat herhangi bir gözenekli yapıya, kanallara ve boşluklara sahip olmadıkları görülmektedir.



Şekil 4. 30: AK/S/ZnNi₂S₄ nanopartikülünün SEM görüntüleri

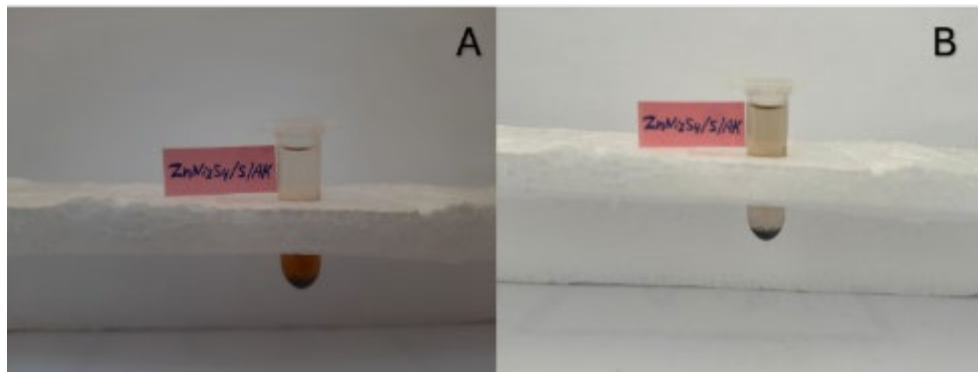
4.12. Polisülfür Çözünürlüğü

4.6. Polisülfür çözünürlüğü bölümünde yer alan açıklamaya istinaden, seçtiğimiz ana malzeme ve referans malzemesinin adsorpsiyon testleri yapılmış ve UV spektroskopi ile karakterize edilmiştir. İlk olarak, elemental sülfür (S₈) ve lityum sülfür (Li₂S), dimetoksietan (DME) ve 1,3-dioksalan (DOL) çözücü ortamında karıştırıldı. Yaklaşık 24 saatlik reaksiyon sonrası çözücü rengi koyu kırmızıya döndükten sonra reaksiyon sonlandırıldı ve Li₂S₆ elde edildi (Şekil 4.31).



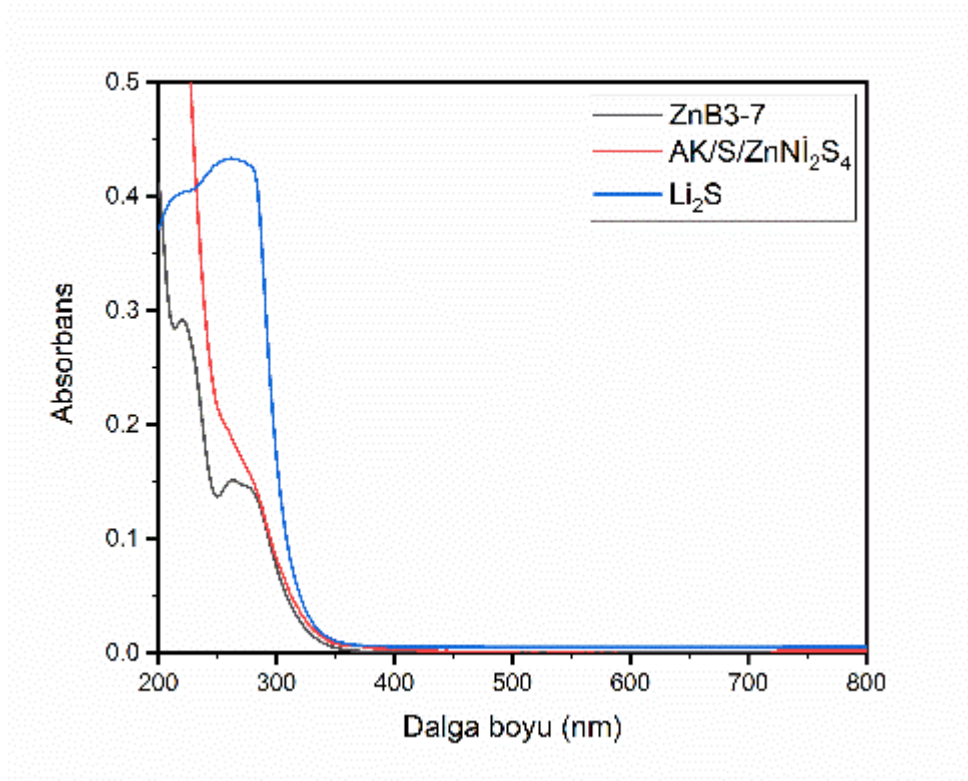
Şekil 4. 31: Li_2S_6 reaksiyon başlangıcı ve (b) reaksiyon başladıktan 24 saat sonra

Li_2S yüksek derecede nem kapalı bir malzeme olduğundan dolayı glovebox içerisinde reaksiyon gerçekleştirildi. Doygun olan Li_2S_6 çözeltisi glovebox dışına alınarak bundan sonraki işlemler atmosfer ortamında yapıldı. Çözeltiden 0.1 mL alınıp metanol ile 2 mL'ye seyreltildi. Bu işlem iki farklı tüplere yapıldı. Bu çözeltilere önceden sentezlenen 20 mg $\text{AK/S/ZnNi}_2\text{S}_4$ malzemelerine eklendi ve beş gün boyunca oda sıcaklığında bekletildi. Bekleme süresince çözelti içindeki lityum polisülfürler metal sülfürlere tutunarak çökeltme meydana getirdi ve çözeltinin sarımsı rengi kaybolmaya başladı (Şekil 4.32).



Şekil 4. 32: (a) Metanol ile seyreltilmiş Li_2S_6 çözeltileri ve (b) $\text{AK/S/ZnNi}_2\text{S}_4$ eklenmiş ve 5 gün oda sıcaklığında beklemiş malzemeler.

Beş günlük beklemenin ardından çözeltiden 20 μL alınarak susuz metanol ile 2 mL'ye seyreltilip 200-800 nm aralığında UV-gör ölçümü yapıldı. S_6 anyonu organik çözücü içerisinde indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu vermesinden dolayı birkaç farklı S_x anyonları oluşur. Farklı S_x türlerinin UV-gör soğurum bantları şu şekildedir: S_8 için 490-500 nm, S_6 için 450-470 nm, S_4 için 420 nm, S_3 için 340 nm ve S_2 için 280 nm'dir. Bu sayede polisülfürlerin, (Li_2S_x , $2 \leq x \leq 8$) metal sülfür malzemelere tutunma performansı incelendi. Şekil 4.33'ten görüldüğü üzere, herhangi bir metal sülfürün eklenmediği malzemenin spektrumu 280 nm civarında pik vermiştir. Destek malzemeleri eklendikten sonra pik şiddetlerinde belli oranda azalma meydana gelmiştir. Bu durum, malzemelerin güçlü bir adsorban olduğunu göstermektedir.

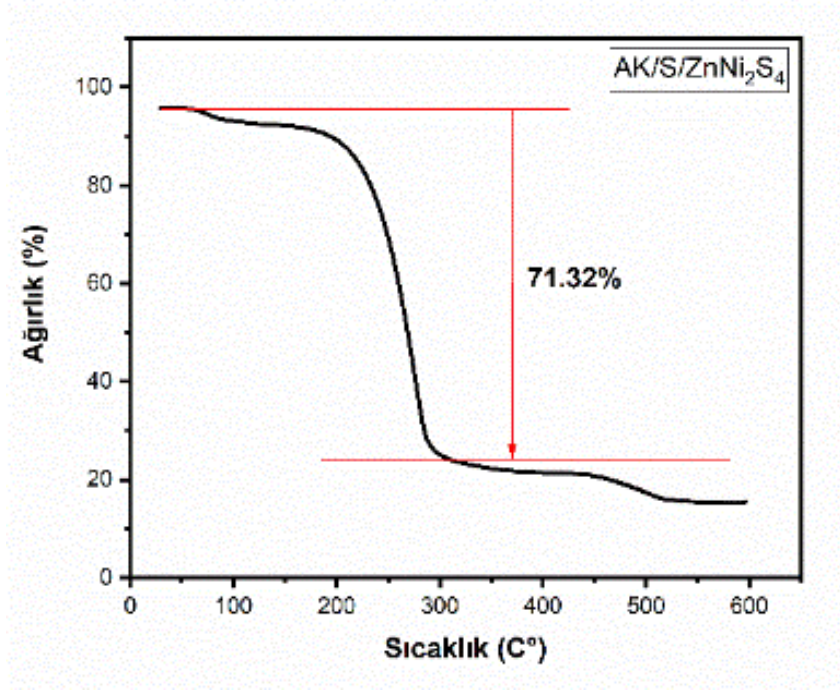


Şekil 4. 33: Zn serisine NiA2-7 eklenmiş hali ve ZnNi₂S₄ serisine sülfür ve aktif karbon destek malzemesi eklenmemiş Li₂S₆ çözeltileri

4.13. AK /S/ZnNi₂S₄ Üçlü Metal Sülfürünün Karakterizasyonu

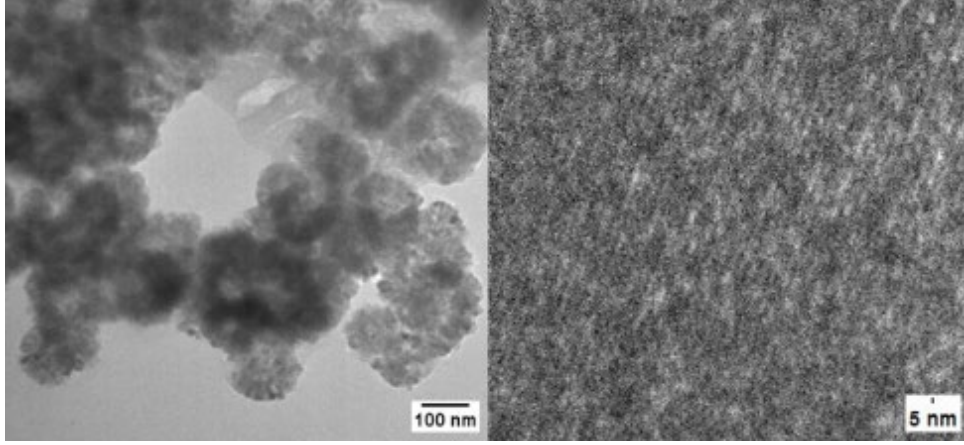
AK/S/ZnNi₂S₄ metal sülfür yapısı için X-ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi gerçekleştirilmemiştir. Ancak, ZnNi₂S₄ bileşiği için yapılan XPS analizlerinin sonuçları

Şekil 4.9'da sunulmaktadır. AK/S/ZnNi₂S₄ yapısında, ek olarak karbon elementinin kullanımı söz konusudur. XPS kimyasal kayma (bağlanma enerjilerindeki değişim) verileri, malzemelerin kimyasal durumlarını ve bağlanma enerjilerindeki farklılıkları belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda, AK/S/ZnNi₂S₄ yapısında yer alan karbon, XPS spektrumunda belirgin bir bağlanma enerjisi kayması ile gözlemlenmemektedir. Şekil 4.9'da gösterilen ZnNi₂S₄ bileşiği için yapılan XPS analizlerinin sonuçları, üçlü metal bileşenler açısından benzer bir kimyasal kayma deseni sergilemektedir. Bu sonuçlar, her iki bileşiğin yapısal özelliklerinin ve kimyasal durumlarının paralellik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada, AK/S/ ZnNi₂S₄ malzemesinin kükürt içeriğini belirlemek amacıyla TGA analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz için, 10 mg AK/S/ ZnNi₂S₄ örneği, bir alümina kroze içine yerleştirilerek TGA cihazında ölçüm tamamlanmıştır. Numune, oda sıcaklığından 600°C'ye kadar, dakikada 10°C'lik bir artış hızında azot atmosferi altında ısıtılmıştır. Şekil 4.34'te görüldüğü üzere, 150°C'ye kadar olan düşük sıcaklık aralığında görülen ilk ağırlık kaybı, malzemedeki nemin buharlaşmasını yansıtmaktadır. Kükürtün ağırlık kaybı ise yaklaşık 180°C'den başlayarak, elementel kükürdün tam buharlaşması 300°C civarında tamamlanmıştır. 475°C'ye kadar önemli bir ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir. Sonuç olarak, kompozitteki kükürt miktarının %71,32 olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, aktif karbonun yüzey alanının artırılmasıyla birlikte, bu malzeme üzerine yerleştirilen S/ ZnNi₂S₄ bileşiği ile kükürt yükleme oranı %58'den %71,31'e çıkarılmıştır. Elde edilen bu sonuç, aktif karbonun yüksek gözenekliliğe sahip olduğunu ve kükürt yüklemesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Bu bulgu, literatürdeki elementel kükürt TGA eğrileri ile tutarlıdır (Liang, X., vd., 2015).



Şekil 4. 34: AK/S/ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürlerin TGA grafiği

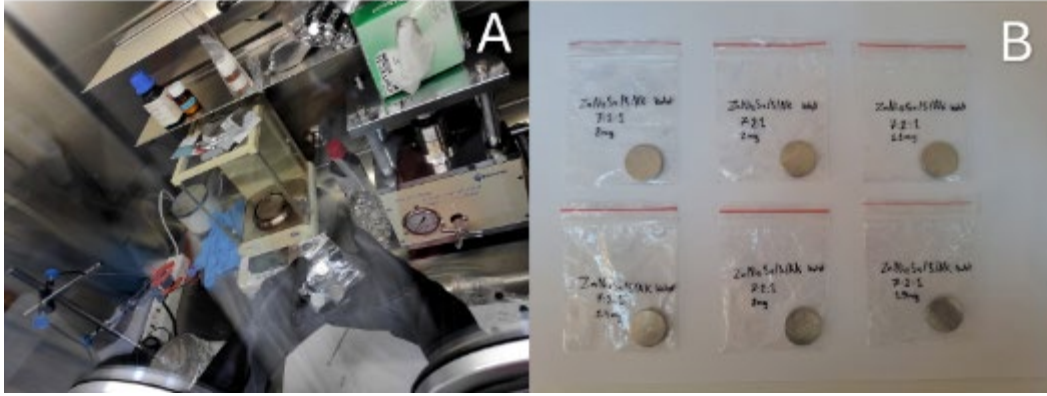
AK/S/ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürlerinin morfolojik özelliklerini daha ayrıntılı bir şekilde incelemek amacıyla TEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.35). Farklı büyütme seviyelerinde elde edilen TEM görüntüleri, SEM görüntüleriyle benzerlik göstermektedir. Yüksek çözünürlüklü TEM (HR-TEM) analizinde, kristallenme izleri açıkça gözlemlenmiş, ancak aynı zamanda bazı yerlerde lokal kusurlar tespit edilmiştir. Bu kusurların nedeni olarak, çinko atomunun atomik yarıçapının büyük olmasının kristal yapıyı kısmi olarak olumsuz yönde etkileyebileceği öne sürülebilir (Sun, L., vd., 2016). HR-TEM sonuçları, AK/S/ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürlerinin XRD analiz sonuçlarıyla uyumlu bir şekilde doğrulanmaktadır.



Şekil 4. 35: AK/S/ZnNi₂S₄ üçlü metal sülfürlerin TEM görüntüsü

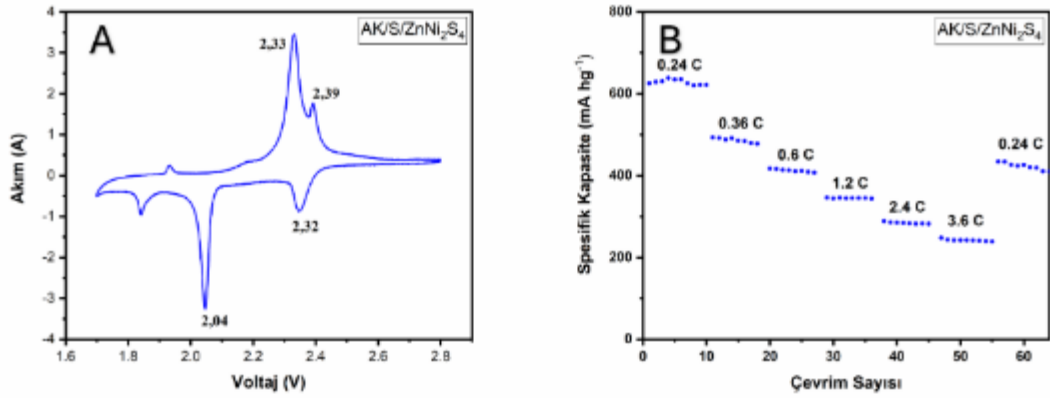
4.14. AK/S/ZnNi₂S₄ Malzemesinin Düğme Pillerinin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Ölçümleri

AK/S/ZnNi₂S₄ kompoziti, kütle oranı, 7:2:1 olacak şekilde Super P ve bağlayıcı olarak poliviniliden florür (PVDF) havanda 20 dakika boyunca karıştırıldı. Ardından 1 mL N-metil-2-pirolidon (NMP) eklendi ve karışım ultrasonikatör yardımıyla homojen bir şekilde karıştırıldı. Son olarak, bu çamur, karbon kaplı alüminyum folyo akım toplayıcı üzerine Dr. Blade yöntemiyle kaplandı ve 80°C'de vakumlu fırında gece boyunca kurutuldu. Katot parçaları, argon ile dolu bir glovebox (Şekil 4.36. A ve B) içinde CR2032 tipi düğme piller monte edilmek üzere 10 mm çapında diskler halinde kesildi. Elektrotlara 0.8-1.5 mgcm⁻² aralığında kükürt yüklendi ve 13 mm çapında Li çipleri anot olarak kullanıldı. Elektrolit olarak, katot ve anot arasındaki polisülfid shuttle (PSS) etkisini azaltmak amacıyla 1 mol bis-(triflorometan) lityum sülfonamit (LiTFSI) ve %1 ağırlıkça lityum nitrat içeren 1,3-dioksalan ve 1,2-dimetoksimetan (V/V 1:1) çözeltisi kullanıldı. Her düğme pil için elektrolit miktarı 25 µL olarak ayarlandı. Galvanostatik şarj/deşarj (GCD) testleri, farklı akım yoğunluklarında (1 C = 1675 mAh/g) ve 1.7 ile 2.8 V (Li⁺/Li'ye göre) voltaj aralığında batarya test sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. Kapasite değerleri katot içindeki kükürt miktarına dayanarak hesaplandı. Dönüşümlü voltametri (CV) testleri, 0.1 mV s⁻¹ tarama hızı ve 2.80–1.70 V voltaj aralığında gerçekleştirildi. Tüm elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında tamamlandı.



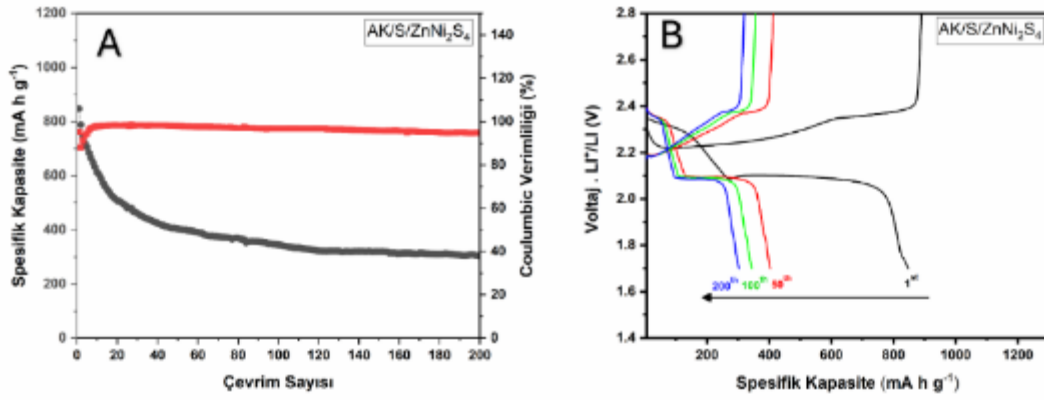
Şekil 4. 36: (A) glovebox içinde düğme pillerin hazırlanması ve (B) hazırlanan CR2032 düğme piller

Şekil 4.37, AK/S/ZnNi₂S₄ elektrotunun ilk döngüsü için 1.7 ile 2.8 V potansiyel aralığında ve 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında tipik dönüşümlü voltametri (CV) profilini göstermektedir. Katodik tarama sırasında, yaklaşık 2.33 ve 2.05 V'de yer alan iki indirgeme tepe noktası, kükürdün tipik iki aşamalı indirgenmesini temsil eder; bu, S₈'den yüksek zincirli Li₂S_x'e ($4 \leq x \leq 8$) dönüşümü ve ardından Li₂S₂'ye ve son olarak Li₂S'ye indirgenmeyi ifade eder (He, Y. S., vd., 2020); Wang, W. J., vd., (2021)). Öte yandan, 2.36 ve 2.39 V'deki oksidasyon tepe noktaları, Li₂S₂/Li₂S'den uzun zincirli lityum polisülfürlere (LiPS) ve sonrasında kükürde dönüşümü olarak yorumlanır (Zhang, H. K., vd., (2020); Wang, W. J., vd., (2021)). Şekil 4.37. B'de gösterildiği gibi, AK/S/ZnNi₂S₄ katotu 0.24 C'den 3.6 C'ye kadar farklı akımlara tabi tutuldu. S/ZnNi₂S₄ kompozitinin 0.24, 0.36, 0.60, 1.2, 2.4 ve 3.6 C'de deşarj kapasiteleri sırasıyla 629, 493, 413, 344, 244 ve 426 mAhg⁻¹ 'dir. Akım oranı doğrudan 0.24 C'ye geri döndürüldüğünde, AK/S/ZnNi₂S₄ elektrotu 420 mAhg⁻¹'lik yüksek bir tersinir kapasite kazandı.



Şekil 4. 37: (A) S/ZnNi₂S₄ katodunun dönüşümlü voltametresi (CV) ve (B) S/ZnNi₂S₄ katodunun 0,24-0,36- 0,60-1,2-2,4-3,6 farklı akım performansları

Şekil 4.38. A ve B'de gösterildiği gibi, AK/S/ZnNi₂S₄ elektrotun 0,24 C'de kısa vadeli çevrim stabilitesi test edildi. 0.24 C akım yoğunluğundan sonraki ilk çevrim katot kapasitesi 847.44 mAhg⁻¹ olarak ölçüldü. 50., 100. ve 200. çevrimlerde katot kapasiteleri sırasıyla 404.36, 344.66 ve 307.49 mAhg⁻¹ olarak belirlendi. AK/S/ZnNi₂S₄ elektrotunun kapasitesi 0,24 C akım yoğunluğunda ilk çevrimden 100. çevrime %59,3 oranında kapasitesini korurken, 100 ile 200 arasındaki çevrimde %89.2 kapasitesini korumuştur. İlk 100 çevrimde hızlı düşüşün sebebi AK/S/ZnNi₂S₄ malzemesinde karbonların iletkenlik sağlaması ve gözenek gözenek hacmi fazla olduğundan dolayı yüklenen kükürtler malzemenin yüzeyine serbest şekilde tutunmuşlardır. Bu da şarj/deşarj performanslarında oluşan yüksek zincirli polisülfidlerin hızlıca anota geçerek aktif madde kaybına sebebiyet verdiği için katot kapasitesinde hızlı düşüş olarak açıklanabilir (Dunya, H., vd., 2020). 0.24 C akım yoğunluğunda AK/S/ZnNi₂S₄ elektrodu ile galvanostatik şarj-deşarj testi yapıldı ve 1., 50., 100. ve 200. çevrimlerin eğrileri Şekil 4.22 C ve D'de gösterilmektedir. Tüm eğriler, CV analiziyle uyumlu olarak yaklaşık 2.33 ve 2.05 V'de iki belirgindeşarj platoları ve yaklaşık 2.36 V'de bir şarj platosu göstermektedir.



Şekil 4. 38: AK/S/ZnNi₂S₄ katotunun (A) 0.24 C akım yoğunluğunda uzun ömür çevrim performansı ve (B) 0.24 C akım yoğunluğunda 1., 50., 100. ve 200. çevrimlerde deşarj/şarj profili

SONUÇ VE ÖNERİLER

Lityum sülfür (Li-S) piller, bilindiği gibi teorik kapasitesi, özellikle lityum ve sülfür arasındaki reaksiyonlardan elde edilen yüksek kapasite potansiyeli sayesinde oldukça yüksektir. Bunun yanısıra Li-S pillerin uzun ömürlülüğü ve şarj-deşarj verimliliği sınırlı olduğu bilinmektedir. Sülfür, elektrokinetik özelliği ile çözünürlük ve aktif madde kaybı gibi bazı deavantajlar sunmaktadır. Bu da pillerin ticari uygulamalardaki verimliliğini kısıtlamaktadır.

Li-S pillerde karbon malzemeleri elektrot materyali olarak kullanılmaktadır. Karbon malzemelerin gözenekli yapıları, sülfürün elektrokatodik reaksiyonları sırasında geçici olarak depolanmasına olanak sağlamaktadır. Bu gözenekli yapılar, sülfürün karbon matrisine entegre olmasını sağlayarak, kapasite kaybını azaltmayı ve şarj-deşarj döngülerinde stabiliteyi iyileştirmektedir. Sülfürün bu gözenekli yapılara entegre olması, pilin enerji yoğunluğunu artırarak daha verimli bir depolama sağlamaktadır. Depolama kapasitesi karbon malzemenin etkinliği, yüzey özellikleri ve gözenek yapısının optimize edilmesiyle doğrudan ilişkilidir. Bu bağlamda, karbon malzemelerinin yapısal modifikasyonları, Li-S pillerin performansını arttırmada önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, Li-S pillerine yönelik yapılan araştırmalar incelenmiş ve keten bitkisi kullanılarak yakma işlemiyle aktif karbon elde edilmiştir. İlk olarak, ZnNi_2S_4 sentezlenmiş ve karakterize edilerek yapısı doğrulanmıştır. Ardından, bu malzemeye 7:1:1 oranında kükürt yüklemesi yapılmış ve S/ ZnNi_2S_4 yapısı elde edilmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin karakterizasyonu yapılmış ve şarj-deşarj profilleri incelenmiştir. Aktif karbonun etkinliğini değerlendirebilmek amacıyla, sentezlenen S/ ZnNi_2S_4 malzemesi aktif karbon içerisine yüklenerek AK/S/ ZnNi_2S_4 yapısı oluşturulmuş ve elde edilen sonuçlar analiz edilmiştir.

S/ ZnNi_2S_4 elektrotun 0,24 C'de kısa vadeli çevrim stabilitesi incelendi. 0.24 C akım yoğunluğundan sonraki ilk çevrim katot kapasitesi 617.18 mAhg^{-1} olarak ölçüldü. 50., 100. ve 200. çevrimlerde katot kapasiteleri sırasıyla 395.91, 343.22 ve 288.13 mAhg^{-1} olarak belirlendi. S/ ZnNi_2S_4 elektrotunun kapasitesi 0,24 C akım yoğunluğunda ilk çevrimden 100. çevrime %44,38 oranında kapasitesini korurken, 100 ile 200'e ise %83,63 oranında kapasitesini korumuştur.

AK/S/ ZnNi_2S_4 elektrotun 0,24 C'de kısa vadeli çevrim stabilitesi test edildi. 0.24 C akım yoğunluğundan sonraki ilk çevrim katot kapasitesi 847.44 mAhg^{-1} olarak ölçüldü. 50., 100. ve 200. çevrimlerde katot kapasiteleri sırasıyla 404.36, 344.66 ve 307.49 mAhg^{-1} olarak belirlendi. AK/S/ ZnNi_2S_4 elektrotunun kapasitesi 0,24 C akım yoğunluğunda ilk çevrimden

100. çevrime %59,3 oranında kapasitesini korurken, 100 ile 200 arasındaki çevrimde %89,2 kapasitesini korumuştur.

Bu bulgular, aktif karbonun gözenekli yapısı ve yüksek elektriksel iletkenliği, çalışmada kapasite artışı sağladığını ortaya koymuştur. Ancak aktif karbonun sistemdeki polisülfidleri yeteri kadar tutmadığı için hızlı kapasite düşüşüne yol açtığını göstermektedir. Bununla birlikte aktif karbon yüklenmemiş olan ZnNi_2S_4 nanopartiküllerinin polisülfid bağlanma kapasitelerinin aktif karbona oranla daha yüksek olduğu söylenebilir.

Gelecek çalışmalarda, üretilen karbonun tasarımsal bir karbon olması ve lityum polisülfidlerin fiziksel olarak hapsedilebileceği bir matris sistemi oluşturulması hedeflenmektedir. Ayrıca, tasarlanan malzemenin, ZnNi_2S_4 gibi yüksek aktif yüzey alanına sahip polar malzemelerle zenginleştirilerek hem kapasite artışının sağlanması hem de kapasite düşüşünün engellenmesi amacıyla bir sistem tasarlanması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Adhikari, B., Di Falco, S. ve Lovett, J.C. (2003). Household characteristics and forest dependency: evidence from common property forest management in Nepal. *Ecological Economics*, 48 (2): 245-257.
- Amin, M., Chung, E., Shah, H. H. (2023). Effect of different activation agents for activated carbon preparation through characterization and life cycle assessment. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(7), 7645–7656. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04472-6>
- Anwar, Z., Gulfraz, M., Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass: A key to unlock the future bio-energy—A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>
- Armand, M., Tarascon, J. M. (2008). Building better batteries. *Nature*, 451(7179), 652-657. <https://doi.org/10.1038/451652a>
- Arora, P., Zhang, Z. (2004). Battery separators. *Chemical Reviews*, 104(10), 4419-4462. <https://doi.org/10.1021/cr020738u>
- Bar-On, Y. M., Phillips, R., Milo, R. (2018). The biomass distribution on Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(25), 6506–6511. <https://doi.org/10.1073/pnas.1711842115>
- Biswas, S., Mondal, A., Mukherjee, D., & Pramanik, P. (1986). A Chemical Method for the Deposition of Bismuth Sulfide Thin-Films. *Journal of the Electrochemical Society*, 133(1), 48-52. <https://doi.org/10.1149/1.2108539>
- Borchardt, L., Oschatz, M., Kaskel, S. (2016). Carbon Materials for Lithium Sulfur Batteries-Ten Critical Questions. *Chemistry-a European Journal*, 22(22), 7324-7351. <https://doi.org/10.1002/chem.201600040>
- Brown, L., Taylor, M. (2021). The role of renewable energy in global sustainability. *Journal of Environmental Studies*, 35(2), 123–135. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111626>
- Brown, R. C. (2019). Biomass as a sustainable energy source for the future: Fundamentals of conversion processes. Wiley.
- Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., Tarascon, J. M. (2012). Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage *Nature Materials*, 11(2), 19-29. <https://doi.org/10.1038/Nmat3237>

- Bruce, P. G., Hardwick, L. J., Abraham, K. M. (2011). Lithium-air and lithium-sulfur batteries. *Mrs Bulletin*, 36(7), 506-512. <https://doi.org/10.1557/mrs.2011.157>
- Cairns, E. J., Shimotake, H. (1969). High-Temperature batteries. *Science*, 164(3886), 1347-1355. <https://doi.org/https://doi.org/10.1126/science.164.3886.1347>
- Cano, Z. P., Banham, D., Ye, S., Hintennach, A., Lu, J., Fowler, M., & Chen, Z. (2018). Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets. *Nature energy*, 3(4), 279-289.
- Cao, Y., & Li, X. (2011). I. a. Aksay, J. Lemmon, Z. Nie, Z. Yang and J. Liu. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 13, 7660-7665.
- Chandrasekaran, S., Yao, L., Deng, L. B., Bowen, C., Zhang, Y., Chen, S. M., Lin, Z. Q., Peng, F., & Zhang, P. X. (2019). Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond. *Chemical Society Reviews*, 48(15), 4178-4280. <https://doi.org/10.1039/c8cs00664d>
- Chen, H., Dong, W., Ge, J., Wang, C., Wu, X., Lu, W., & Chen, L. (2013). Ultrafine sulfur nanoparticles in conducting polymer shell as cathode materials for high performance lithium/sulfur batteries. *Scientific reports*, 3(1), 1910.
- Chen, H., Zhang, Y., Liu, W. (2019). Potential of renewable energy in addressing climate change. *Energy Policy Journal*, 29(3), 245–257. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139151153.005>
- Chen, Z., Shi, N., Ji, Y., Niu, M., & Wang, Y. (2021). Lithium-ion batteries remaining useful life prediction based on BLS-RVM. *Energy*, 234, 121269. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121269>
- Cheng, S. Y., Shi, T. L., Chen, C., Zhong, Y., Huang, Y. Y., Tao, X. X., Li, J. J., Liao, G. L., Tang, Z. R. (2017). Construction of porous CuCo₂S₄ nanorod arrays via anion exchange for high-performance asymmetric supercapacitor. *Scientific Reports*, 7. <https://doi.org/ARTN 6681 10.1038/s41598-017-07102-1>
- Cheon, S. E., Ko, K. S., Cho, J. H., Kim, S. W., Chin, E. Y., Kim, H. T. (2003). Rechargeable lithium sulfur battery: I. Structural change of sulfur cathode during discharge and charge. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(6), A796–A799. <https://doi.org/10.1149/1.1571532>
- Choi, Y. J., Jung, B. S., Lee, D. J., Jeong, J. H., Kim, K. W., Ahn, H. J., ... & Gu, H. B. (2007). Electrochemical properties of sulfur electrode containing nano Al₂O₃ for

- lithium/sulfur cell. *Physica Scripta*, 2007(T129), 62.
- Deduytsche, D., Detavernier, C., Van Meirhaeghe, R. L., & Lavoie, C. (2005). High-temperature degradation of NiSi films: Agglomeration versus NiSi₂ nucleation. *Journal of Applied Physics*, 98(3). [https://doi.org/Artn 033526 10.1063/1.2005380](https://doi.org/Artn%20033526%2010.1063/1.2005380)
- DiPippo, R. (2012). Geothermal power plants: Principles, applications, case studies and environmental impact (3rd ed.). Butterworth-Heinemann (Elsevier).
- Djeridi W, Ouederni A, Mansour NB, Llewellyn PL, Alyamanic A, El Mir L. Effect of the both texture and electrical properties of activated carbon on the CO₂ adsorption capacity. *Mater Res Bull* 2016; 73: 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.08.032>
- Djilani C, Zaghdoudi R, Modarressi A, Rogalski M, Djazi F, Lallam A. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chem Eng J* 2012; 189-190: 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.059>
- Dudney, N. (2000). Addition of a thin-film inorganic solid electrolyte (LiPON) as a protective film in lithium batteries with a liquid electrolyte. *Journal of Power Sources*, 89(1–2), 176–179. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00427-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00427-4)
- Dunya, H., Yue, Z., Ashuri, M., Mei, X. Y., Lin, Y. W., Kucuk, K., Aryal, S., Segre, C. U., Mandal, B. K. (2020). A new graphitic carbon nitride-coated dual Core-Shell sulfur cathode for highly stable lithium-sulfur cells. *Materials Chemistry and Physics*, 246. [https://doi.org/ARTN 122842 10.1016/j.matchemphys.2020.122842](https://doi.org/ARTN%20122842%2010.1016/j.matchemphys.2020.122842)
- Fang, R., Zhao, S., Sun, Z., Wang, D.-W., Cheng, H.-M., Li, F. (2017). More reliable lithium–sulfur batteries: Status, solutions, and prospects. *Advanced Materials*, 29(17), 1606823. <https://doi.org/10.1002/adma.201606823>
- Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R. (2013). Porous texture versus surface chemistry in applications of adsorption by carbons. In *ChemInform* (Vol. 44, No. 39). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097744-7.00015-6>
- Fu, G. T., & Lee, J. M. (2019). Ternary metal sulfides for electrocatalytic energy conversion. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(16), 9386–9405. <https://doi.org/10.1039/c9ta01438a>
- Galiatsatou P, Metaxas M, Kasselouri-Rigopoulou V. Mesoporous activated carbon from agricultural byproducts. *Mikrochim Acta* 2001; 136: 147–152. <https://doi.org/10.1007/s006040170045>

- Gao, J., Lowe, M. A., Kiya, Y., Abru, D. (2011). Effects of liquid electrolytes on the charge–discharge performance of rechargeable lithium/sulfur batteries: Electrochemical and in-situ X-ray absorption spectroscopic studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50), 25132–25137. <https://doi.org/10.1021/jp207714c>
- Garcia, D., Li, T. (2021). Renewable Energy and Socioeconomic Growth: A Global Perspective. *International Review of Sustainable Development*, 11(4), 402-418.
- Gleick, P. H. (2018). *The world's water volume 9: The biennial report on freshwater resources*. Island Press.
- Global Wind Energy Council (GWEC). (2022). *Global wind energy report 2022*.
- Gong, D. C., Yang, H. G., Yu, X. Z., Zhu, J., & Lu, B. A. (2019). High performance bimetal sulfides for lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 358, 955- 961. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.104>
- Green, T., Brown, J. (2021). Shifting to a Low Carbon Future: The Role of Renewable Resources. *Sustainability Reports*, 22(1), 78-92.
- Han, S. C., Song, M. S., Lee, H., Kim, H. S., Ahn, H. J., Lee, J. Y. (2003). Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium/sulfur rechargeable batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(7), A889–A892. <https://doi.org/10.1149/1.1576766>
- Harane, R. S., Mehra, N. R., Tayade, P. B., Adivarekar, R. V. (2014). A facile energy and water-conserving process for cotton dyeing. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 5, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s40095-014-0096-2>
- He, G., Evers, S., Liang, X., Cuisinier, M., Garsuch, A. ve Nazar, LF (2013). Lityum-kükürt pil katotları için karbon nanokürelerindeki gözenekliliğin uyarlanması. *ACS nano* , 7 (12), 10920-10930.
- He, Y. S., Li, M. J., Zhang, Y. G., Shan, Z. Z., Zhao, Y., Li, J. D., Liu, G. H., Liang, C. Y., Bakenov, Z., Li, Q. (2020). All-Purpose Electrode Design of Flexible Conductive Scaffold toward High-Performance Li-S Batteries. *Advanced Functional Materials*, 30(19). <https://doi.org/ARTN 2000613 10.1002/adfm.202000613>
- Henshaw, G., Parkin, I. P., & Shaw, G. (1996). Convenient, low-energy synthesis of metal sulfides and selenides; PbE, Ag(2)E, ZnE, CdE (E=S, Se). *Chemical Communications*(10), 1095-1096. <https://doi.org/DOI 10.1039/cc9960001095>
- Hoffert, M. I., Caldeira, K., Benford, G., Criswell, D. R., Green, C., Herzog, H., Jain, A. K., Kheshgi, H. S., Lackner, K. S., Lewis, J. S., Lightfoot, H. D., Manheimer, W.,

- Mankins, J. C., Mauel, M. E., Perkins, L. J., Schlesinger, M. E., Volk, T., Wigley, T. M. L. (2002). Advanced technology paths to global climate stability: Energy for a greenhouse planet. *Science*, 298(5595), 981-987. DOI: [10.1126/science.1072357](https://doi.org/10.1126/science.1072357)
- Hou, W. J., Xiao, Y. M., & Han, G. Y. (2017). An Interconnected Ternary MIn₂S₄ (M = Fe, Co, Ni) Thiospinel Nanosheet Array: A Type of Efficient Platinum-Free Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie-International Edition*, 56(31), 9146-9150. <https://doi.org/10.1002/anie.201705399>
<https://doi.org/10.1002/adfm.201601897>
- International Energy Agency (IEA). (2023). Hydropower special market report 2023. International Energy Agency.
- International Renewable Energy Agency (IRENA). (2023). Renewables 2023: Global status report.
- Ji, X. L., Evers, S., Black, R., Nazar, L. F. (2011). Stabilizing lithium-sulphur cathodes using polysulphide reservoirs. *Nature Communications*, 2. [https://doi.org/ARTN 325 10.1038/ncomms1293](https://doi.org/ARTN%2032510.1038/ncomms1293)
- Ji, X. L., Evers, S., Black, R., & Nazar, L. F. (2011). Stabilizing lithium-sulphur cathodes using polysulphide reservoirs. *Nature Communications*, 2. [https://doi.org/ARTN 325 10.1038/ncomms1293](https://doi.org/ARTN%2032510.1038/ncomms1293)
- Ji, X. L., Lee, K. T., & Nazar, L. F. (2009). A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nature Materials*, 8(6), 500-506. <https://doi.org/10.1038/Nmat2460>
- Ji, X., Nazar, L. (2010). Advances in Li-S batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 20(44), 9821-9826. <https://doi.org/10.1039/B925751A>
- Jones, S., Smith, R. (2022). Understanding Renewable Energy Sources and Their Environmental Impact. *Global Energy Review*, 40(6), 301-316.
- Kalogirou, S. A. (2019). Solar energy engineering: Processes and systems (2nd ed.). Academic Press
- Kang, W., Deng, N., Ju, J., Li, Q., Wu, D., Ma, X., Li, L., Naebe, M., & Cheng, B. (2016). Recent advances in carbon-based nanomaterials for fuel cell applications. *Nanoscale*, 8(34), 16541-16588. <https://doi.org/10.1039/C6NR04923K>
- Kumar, J. A., Amarnath, D. J., Jabasingh, S. A., & Sathish, S. (2016). Thermo-chemical sequestration of naphthalene using Borassus flabellifer Shell activated carbon: Effect of influencing parameters, isotherm and kinetic study. *African Journal of*

- Biotechnology, 15(48), 2703-2713. [10.5897/AJB2016.15650](https://doi.org/10.5897/AJB2016.15650)
- Lazić, B. D., Pejić, B. M., Kramar, A. D., Vukčević, M. M., Mihajlovski, K. R., Rusmirović, J. D., Kostić, M. M. (2018). Influence of hemicelluloses and lignin content on structure and sorption properties of flax fibers (*Linum usitatissimum* L.). *Cellulose*, 25, 697–709. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1575-4>
- Lee, S., Kim, Y., Park, J. (2020). Impacts of Fossil Fuel Use on Global Warming and Climate Change. *Journal of Climate Research*, 28(5), 490-504.
- Lei, Y., Li, J., Wang, Y., Gu, L., Chang, Y., Yuan, H., & Xiao, D. (2014). Rapid microwave-assisted green synthesis of 3D hierarchical flower-shaped NiCo₂O₄ microsphere for high-performance supercapacitor. *ACS applied materials & interfaces*, 6(3), 1773-1780.
- Li, C., Liu, R., Xiao, Y., Cao, F., Zhang, H. (2021). Recent progress of separators in lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 40, 439-460. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.05.034>
- Li, M., Lu, J., Chen, Z., & Amine, K. (2018). 30 years of lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 30(33), 1800561.
- Li, P., Liang, T. T., Liu, H., Li, J. Z., Duo, S. W., Xu, X., Qiu, L. F., Wen, X. Q., & Shi, R. Y. (2021). In₂O₃ microspheres decorated with ZnIn₂S₄ nanosheets as core-shell hybrids for boosting visible-light photodegradation of organic dyes. *Materials Research Express*, 8(2). <https://doi.org/ARTN 025505 10.1088/2053-1591/abe2e2>
- Liang, X., Hart, C., Pang, Q., Garsuch, A., Weiss, T., Nazar, L. F. (2015). A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries. *Nature Communications*, 6. <https://doi.org/ARTN 5682 10.1038/ncomms6682>
- Liang, Z., Zheng, G., Li, W., Seh, Z. W., Yao, H., Yan, K., ... & Cui, Y. (2014). Sulfur cathodes with hydrogen reduced titanium dioxide inverse opal structure. *ACS nano*, 8(5), 5249-5256.
- Lin, T. Q., Tang, Y. F., Wang, Y. M., Bi, H., Liu, Z. Q., Huang, F. Q., Xie, X. M., Jiang, M. H. (2013). Scotch-tape-like exfoliation of graphite assisted with elemental sulfur and graphene-sulfur composites for high-performance lithium-sulfur batteries. *Energy, Environmental Science*, 6(4), 1283-1290. <https://doi.org/10.1039/c3ee24324a>
- Lin, Z., Liang, C. D. (2015). Lithium-sulfur batteries: from liquid to solid cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(3), 936-958. <https://doi.org/10.1039/c4ta04727c>

- Linden, D., & Reddy, T. B. (2002). Handbook of Batteries, Third Eddition, McGraw-Hill.
- Liu, J., Galpaya, D. G., Yan, L., Sun, M., Lin, Z., Yan, C., ... & Zhang, S. (2017). Exploiting a robust biopolymer network binder for an ultrahigh-area-capacity Li-S battery. *Energy & Environmental Science*, 10(3), 750-755.
- Liu, M., Ye, F., Li, W., Li, H., & Zhang, Y. (2016). Chemical routes toward long-lasting lithium/sulfur cells. *Nano Research*, 9, 94-116.
- Liu, T., Zhang, Y., Jiang, Z., Zeng, X., Ji, J., Li, Z., ... & Liang, C. (2019). Elektrokimyasal enerji depolama için sabit sodyum iyon pillerinin rekabetçi özelliklerinin araştırılması. *Enerji ve Çevre Bilimi*, 12 (5), 1512-1533.
- Liu, W. J., Jiang, H., Yu, H. Q. (2019). Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 12(6), 1751–1779. <https://doi.org/10.1039/C9EE00206E>
- Lu, X., Zhang, Q., Wang, J., Chen, S., Ge, J., Liu, Z., ... & Lu, B. (2019). High performance bimetal sulfides for lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, 358, 955-961.
- Lund, J. W. (2021). The status of geothermal energy utilization worldwide. *Geothermics*, 90, 102007. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102007>
- Luo, F. L., Li, J., Yuan, H. Y., & Xiao, D. (2014). Rapid synthesis of three-dimensional flower-like cobalt sulfide hierarchitectures by microwave assisted heating method for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 123, 183-189.
- Lv, W., Li, Z., Deng, Y., Yang, Q. H., & Kang, F. (2016). Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: opportunities and challenges. *Energy Storage Materials*, 2, 107-138.
- Maka, A. O. M., Alabid, J. M. (2022). Solar energy technology and its roles in sustainable development. *Clean Energy*, 6(3), 476–483. <https://doi.org/10.1093/ce/zkac023>
- Makuza, B., Tian, Q., Guo, X., Chattopadhyay, K., & Yu, D. (2021). Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. *Journal of Power Sources*, 491, 229622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229622>
- Manthiram, A., Chung, S. H., Zu, C. (2015). Lithium–sulfur batteries: Progress and prospects. *Advanced Materials*, 27(12), 1980–2006. <https://doi.org/10.1002/adma.201405115>
- Manthiram, A., Fu, Y. Z., Chung, S. H., Zu, C., Su, Y. S. (2014). Rechargeable lithium–sulfur batteries. *Chemical Reviews*, 114(23), 11751–11787.

<https://doi.org/10.1021/cr500062v>

- Matsuki, K., & Ozawa, K. (2009). General concepts. *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications*, 1-9.
- Matteazzi, P., & Lecaer, G. (1992). Mechanically Activated Room-Temperature Reduction of Sulfides. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 156(2), 229-237. [https://doi.org/Doi 10.1016/0921-5093\(92\)90155-T](https://doi.org/Doi 10.1016/0921-5093(92)90155-T)
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- Mikhaylik, Y. V., Akridge, J. R. (2003). Low-temperature performance of Li/S batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(3), A306–A311. <https://doi.org/10.1149/1.1545452>
- Morgan, I., & Fink, C. E. (1989). Activated carbon production. *Chem. Ind. Eng*, 2, 219.
- Nazri, G. A., & Pistoia, G. (Eds.). (2008). *Lithium batteries: science and technology*. Springer Science & Business Media.
- Nguyen, M., Tran, Q. (2021). Diverse Sources of Renewable Energy and National Policy Implications. *Asian Journal of Environmental Science*, 37(2), 165-180.
- Obama, B. (2017). The irreversible momentum of clean energy. *Science*, 355(6321), 126-129.
- Ocean Energy Europe. (2021). Ocean energy: Key trends and insights.
- Ogoke, O., Wu, G., Wang, X., Casimir, A., Ma, L., Wu, T., & Lu, J. (2017). Effective strategies for stabilizing sulfur for advanced lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(2), 448-469.
- Orfão, J. J., Antunes, F. J., Figueiredo, J. L. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—Three independent reactions model. *Fuel*, 78(3), 349–358. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00156-2)
- Ouensanga, A., Largitte, L., Arsene, M. A. (2003). The dependence of char yield on the amounts of components in precursors for pyrolysed tropical fruit stones and seeds. *Microporous and Mesoporous Materials*, 59(2-3), 85–91. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00288-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00288-9)
- Pang, H., Wei, C., Li, X., Li, G., Ma, Y., Li, S., ... & Zhang, J. (2014). Microwave-assisted synthesis of NiS₂ nanostructures for supercapacitors and cocatalytic enhancing

- photocatalytic H₂ production. *Scientific reports*, 4(1), 3577.4.
<https://doi.org/10.1038/srep03577>
- Pang, Q., Kundu, D., & Nazar, L. F. (2016). A graphene-like metallic cathode host for long-life and high-loading lithium–sulfur batteries. *Materials Horizons*, 3(2), 130-136.
- Peng, H. J., Zhang, G., Chen, X., Zhang, Z. W., Xu, W. T., Huang, J. Q., & Zhang, Q. (2016). Enhanced electrochemical kinetics on conductive polar mediators for lithium–sulfur batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(42), 12990-12995.
- Ponnusamy, V. K., Nguyen, D. D., Dharmaraja, J., Shobana, S., Banu, J. R., Saratale, R. G., ... Kumar, G. (2019). A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresource Technology*, 271, 462–472.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.070>
- Qu, Y., Zhang, Z., Zhang, X., Ren, G., Lai, Y., Liu, Y., & Li, J. (2015). Highly ordered nitrogen-rich mesoporous carbon derived from biomass waste for high-performance lithium–sulfur batteries. *Carbon*, 84, 399-408.
- Rao, K. J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., & Ramakrishnan, P. A. (1999). Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry of Materials*, 11(4), 882-895.
<https://doi.org/DOI 10.1021/cm9803859>
- Rao, T. R., Sharma, A. (1998). Pyrolysis rates of biomass materials. *Energy*, 23(11), 973–978. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(98\)00037-1](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(98)00037-1)
- Routkevitch, D., Bigioni, T., Moskovits, M., & Xu, J. M. (1996). Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *Journal of Physical Chemistry*, 100(33), 14037-14047. <https://doi.org/DOI 10.1021/jp952910m>
- Saygılı, H. (2015). Bazı bitkisel posalardan nano-gözenekli aktif karbonlar üretilmesi ve Bazı adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin incelenmesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Dicle
- Scarlat, N., Dallemand, J. F., Monforti-Ferrario, F., Nita, V. (2019). The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts. *Environmental Development*, 30, 48-65. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2019.01.001>
- Sevilla, M., Mokaya, R. (2014). Energy storage applications of activated carbons: Supercapacitors and hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*, 7(4), 1250–1280. <https://doi.org/10.1039/C3EE43525C>
- Shim, J., Striebel, K. A., Cairns, E. J. (2002). The lithium/sulfur rechargeable cell: Effects

- of electrode composition and solvent on cell performance. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(10), A1321–A1325. <https://doi.org/10.1149/1.1503076>
- Shrestha, S., Kognou, A. L. M., Zhang, J., Qin, W. (2021). Different facets of lignocellulosic biomass including pectin and its perspectives. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 4805–4823. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01305-w>
- Skorupska, M., Ilnicka, A., & Lukaszewicz, J. P. (2021). N-doped graphene foam obtained by microwave-assisted exfoliation of graphite. *Scientific Reports*, 11(1), 2044.
- Song, M. K., Cairns, E. J., Zhang, Y. (2013). Lithium/sulfur batteries with high specific energy: Old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, 5(6), 2186–2204. <https://doi.org/10.1039/C2NR33044J>
- Sun, J., Huang, Y., Wang, W., Yu, Z., Wang, A., Yuan, K. (2008). Application of gelatin as a binder for the sulfur cathode in lithium–sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 53(24), 7084–7088. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.025>
- Sun, K. J., Wei, G. G., Zhu, Y. R., Qi, S. L., Cui, S. Z., Xu, Y. P., Peng, H., Ma, G. F. (2021). Design and assembly of a high stability asymmetric supercapacitor based on pseudocapacitive zinc-nickel sulfide nanosheets and fast ion-transport carbon nanosheets. *New Journal of Chemistry*, 45(3), 1301-1308. <https://doi.org/10.1039/d0nj05312k>
- Sun, L., Wang, D. T., Luo, Y. F., Kong, W. B., Wu, Y., Zhang, L. N., Jiang, K. L., Li, Q. Q., Zhang, Y. H., Wang, J. P., & Fan, S. S. (2016). Sulfur Embedded in a Mesoporous Carbon Nanotube Network as a Binder-Free Electrode for High-Performance Lithium Sulfur Batteries. *ACS Nano*, 10(1), 1300-1308. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b06675>
- Tao, X., Chen, X., Xia, Y., Huang, H., Gan, Y., Wu, R., & Chen, F. (2013). Highly mesoporous carbon foams synthesized by a facile, cost-effective and template-free Pechini method for advanced lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(10), 3295-3301.
- Tao, X., Wang, J., Liu, C., Wang, H., Yao, H., Zheng, G., ... & Cui, Y. (2016). Balancing surface adsorption and diffusion of lithium-polysulfides on nonconductive oxides for lithium–sulfur battery design. *Nature communications*, 7(1), 11203.
- Tarascon, J. M., Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861), 359-367. <https://doi.org/10.1038/35104644>

- Tian, W., Ren, P., Wang, J., Hou, X., Sun, A., Jin, Y., Chen, Z. (2023). Facile synthesis of dense porous carbon derived from *Linum usitatissimum* L. root for high mass loading supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 63, 107039. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107039>
- United Nations Environment Programme. (2020). Sustainable Energy and Climate Change Mitigation: Annual Report.
- United Nations. (2022). Sustainable Development Goals Report 2022.
- Uría-Martínez, R., Johnson, M. M., Schmidt, E. H., Oladosu, G., Sasthav, C., Desomber, K., Ham, K. D., Vezina, C. (2023). U.S. hydropower market report (2023 edition). Oak Ridge National Laboratory. DOE Water Power Technologies Office.
- Verma, A. K., & Rauchfuss, T. B. (1995). Chalcogenospecific Synthesis of 1,2-Se₂S₆ Using Zns₆(Tmeda). *Inorganic Chemistry*, 34(24), 6199-&. <https://doi.org/DOI10.1021/ic00128a035>
- Wang, D. W., Zeng, Q., Zhou, G., Yin, L., Li, F., Cheng, H. M., ... & Lu, G. Q. M. (2013). Carbon–sulfur composites for Li–S batteries: status and prospects. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(33), 9382-9394.
- Wang, F. P., Zheng, J. F., Li, G. F., Ma, J., Yang, C. X., & Wang, Q. Z. (2018). Microwave synthesis of mesoporous CuCo₂S₄ nanoparticles for supercapacitor applications. *Materials Chemistry and Physics*, 215, 121-126. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.05.026>
- Wang, J. L., Yang, J., Xie, J. Y., Xu, N. X., Li, Y. J. E. C. (2002). Sulfur–carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 4(6), 499–502. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00358-2](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00358-2)
- Wang, W. J., Li, J., Jin, Q. W., Liu, Y. Y., Zhang, Y. G., Zhao, Y., Wang, X., Nurpeissova, A., Bakenov, Z. (2021). Rational Construction of Sulfur-Deficient NiCo₂S_{4-x} Hollow Microspheres as an Effective Polysulfide Immobilizer toward High-Performance Lithium/Sulfur Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 4(2), 1687-1695.
- Wiser, R., Millstein, D., Bolinger, M., Jeong, S., Seel, J., Hoen, B., Lantz, E. (2020). The environmental and public health benefits of achieving high penetrations of wind and solar energy in the United States. *Environmental Research Letters*, 15(9), 094004. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab9ac1>

- Xiang, Y., Li, J., Lei, J., Liu, D., Xie, Z., Qu, D., ... Tang, H. (2016). Advanced separators for lithium-ion and lithium–sulfur batteries: A review of recent progress. *ChemSusChem*, 9(21), 3023-3039. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600943>
- Yang, C. P., Yin, Y. X., Ye, H., Jiang, K. C., Zhang, J., & Guo, Y. G. (2014). Insight into the effect of boron doping on sulfur/carbon cathode in lithium–sulfur batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 6(11), 8789-8795.
- Yermukhambetova, A. (2017). Development of lithium sulphur battery and insights into its failure mechanism (Doctoral dissertation, University College London).
- Yin, L., Wang, L. Q., Liu, X. H., Gai, Y. S., Su, L. H., Qu, B. H., & Gong, L. Y. (2015). Ultra-Fast Microwave Synthesis of 3D Flower-Like Co₉S₈ Hierarchical Architectures for High-Performance Supercapacitor Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*(14), 2457-2462. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500120>
- Yin, Y.-X., Xin, S., Guo, Y.-G., Wan, L.-J. (2013). Lithium–sulfur batteries: Electrochemistry, materials, and prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(36), 13186–13200. <https://doi.org/10.1002/anie.201304762>
- Yu, S. H., Yang, J., Wu, Y. S., Han, Z. H., Xie, Y., & Qian, Y. T. (1998). Hydrothermal preparation and characterization of rod-like ultrafine powders of bismuth sulfide. *Materials Research Bulletin*, 33(11), 1661-1666. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00161-5)
- Yuan, L. X., Yuan, H. P., Qiu, X. P., Chen, L. Q., Zhu, W. T. (2009). Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 189(2), 1141-1146. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.149>
- Yuan, Z., Peng, H. J., Hou, T. Z., Huang, J. Q., Chen, C. M., Wang, D. W., ... & Zhang, Q. (2016). Powering lithium–sulfur battery performance by propelling polysulfide redox at sulfiphilic hosts. *Nano letters*, 16(1), 519-527.
- Zhang, C. F., Wu, H. B., Yuan, C. Z., Guo, Z. P., Lou, X. W. (2012). Confining Sulfur in Double-Shelled Hollow Carbon Spheres for Lithium-Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie-International Edition*, 51(38), 9592-9595. <https://doi.org/10.1002/anie.201205292>
- Zhang, H. K., Liu, J. Y., Lin, X. R., Han, T. L., Cheng, M. Y., Long, J. W., & Li, J. J. (2020). A novel binary metal sulfide hybrid Li-ion battery anode: Three-

- dimensional ZnCo₂S₄/NiCo₂S₄ derived from metal-organic foams enables an improved electron transfer and ion diffusion performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 817. <https://doi.org/ARTN 153293 10.1016/j.jallcom.2019.153293>
- Zhang, J., Huang, H., Bae, J., Chung, S. H., Zhang, W., Manthiram, A., & Yu, G. (2018). Nanostructured host materials for trapping sulfur in rechargeable Li–S batteries: structure design and interfacial chemistry. *Small Methods*, 2(1), 1700279.
- Zhang, P., Hui, X. B., Wang, H. Y., Gao, X. P., & Yin, L. W. (2021). Porous hollow ZnCo₂S₄ nanosheet arrays derived from metal-organic framework as efficient cathode for lithium oxygen batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 860. <https://doi.org/ARTN 15765610.1016/j.jallcom.2020.157656>
- Zhang, X. J., Wang, S. W., Wang, G. S., Li, Z., Guo, A. P., Zhu, J. Q., Liu, D. P., Yin, P. G. (2017). Facile synthesis of NiS₂/MoS₂ core-shell nanospheres for effective enhancement in microwave absorption. *RSC Advances*, 7(36), 22454–22460. <https://doi.org/10.1039/c7ra03260a>
- Zhang, Y. H., Wang, J. P., Fan, S. S. (2016). Sulfur Embedded in a Mesoporous Carbon Nanotube Network as a Binder-Free Electrode for High-Performance Lithium Sulfur Batteries. *ACS Nano*, 10(1), 1300–1308. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06675>
- Zhao, B., O'Connor, D., Zhang, J., Peng, T., Shen, Z., Tsang, D. C., Hou, D. (2018). Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. *Journal of Cleaner Production*, 174, 977–987. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.013>
- Zhao, M. Q., Liu, X. F., Zhang, Q., Tian, G. L., Huang, J. Q., Zhu, W., & Wei, F. (2012). Graphene/single-walled carbon nanotube hybrids: one-step catalytic growth and applications for high-rate Li–S batteries. *ACS nano*, 6(12), 10759–10769.
- Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520–2531. <https://doi.org/10.1039/B813846J>
- Zheng, G. Y., Zhang, Q. F., Cha, J. J., Yang, Y., Li, W. Y., Seh, Z. W., Cui, Y. (2013). Amphiphilic Surface Modification of Hollow Carbon Nanofibers for Improved Cycle Life of Lithium Sulfur Batteries. *Nano Letters*, 13(3), 1265–1270. <https://doi.org/10.1021/nl304795g>
- Zheng, G., Yang, Y., Cha, J. J., Hong, S. S., & Cui, Y. (2011). Hollow carbon nanofiber-encapsulated sulfur cathodes for high specific capacity rechargeable lithium

batteries. *Nano letters*, 11(10), 4462-4467.

Zheng, Z. M., Guo, H. C., Pei, F., Zhang, X., Chen, X. Y., Fang, X. L., Wang, T. H., & Zheng, N. F. (2016). High Sulfur Loading in Hierarchical Porous Carbon Rods Constructed by Vertically Oriented Porous Graphene-Like Nanosheets for Li-S Batteries. *Advanced Functional Materials*, 26(48), 8952-8959.

Zhou, G., Wang, D. W., Li, F., Hou, P. X., Yin, L., Liu, C., ... & Cheng, H. M. (2012). A flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries. *Energy & environmental science*, 5(10), 8901-8906.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :
Doğum Yeri ve Tarihi :

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi :
Yüksek Lisans Öğrenimi :
Bildiği Yabancı Diller :
Bilimsel Faaliyet/Yayınlar :

İş Deneyimi

Stajlar

: 1. 2018-2019

Projeler ve Kurs Belgeleri :

Çalıştığı Kurumlar :

İletişim

E-Posta Adresi

:

Tarih

: