

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Li-S PİLLER İÇİN NANOKOMPOZİT KATOT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ŞAHİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Li-S PİLLER İÇİN NANOKOMPOZİT KATOT
ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Büşra ŞAHİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 10/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr. Ali Osman
AYDIN**



Jüri Başkanı

**Prof. Dr. Mustafa
GÜLFEN**



Üye

Doç. Dr. Mustafa CAN



Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Büşra ŞAHİN

10.06.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda yardımlarını esirgemeyen, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yanımda olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali Osman AYDIN’a sonsuz teşekkür ederim.

Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR’e ve Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve elemanlarına, ayrıca bu süreçte beni yalnız bırakmayan her adımda yanımda olan ve yardım eden Doç. Dr. Hilal KÖSE ve Arş. Gör. Şeyma DOMBAYCIOĞLU’na teşekkür ederim.

İstanbul Medipol Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Gülden Zehra OMURTAG’a, Dekan yardımcısı Dr. Öğr. Üye. Muhammed Davud ARPA’ya ve bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Dr. Öğr. Üye. Ümit Can ERİM’e teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca yanımda duran desteklerini maddi manevi esirgemeyen ŞAHİN ailesine ve tez süresince beni yalnız bırakmayan nişanlım Serkan KURT’a teşekkür ederim.

118M265 numaralı “Lityum Kükürt Esaslı Piller için Nanodolgu Takviyeli Hibrit Kompozit Membranların Geliştirilmesi ve Uygulaması” isimli proje ile çalışmalarımızı destekleyen TÜBİTAK MAG’a teşekkür ederim

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2018-50-01-005) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
PİLLER.....	3
2.1. Pil Çeşitleri	3
2.1.1. Birincil piller	4
2.1.2. İkincil piller	6
BÖLÜM 3.	
LİTYUM PİLLER	8
3.1. Lityum-İyon Pil	8
3.2. Lityum-Hava Pil	12
3.3. Lityum-Polimer Pil	14
3.4. Lityum-Kükürt Pil	15
3.4.1. Lityum kükürt piller için anot materyaller	19
3.4.2. Lityum kükürt piller için elektrolit ve seperatör materyaller ...	19

3.4.3. Lityum kükürt piller için katot materyaller	20
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT	28
4.1. Grafen Oksit Sentezi	28
4.2. Fonksiyonelleştirilmiş KNT Üretimi	30
4.3. S/rGO/KNT İçerikli Katot Sentezi	31
4.4. Li-S Pil Basımı	36
4.5. Katot Materyalinin Karakterizasyon Çalışmaları	37
4.5.1. İnfrared spektroskopisi (IR)	37
4.5.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)	37
4.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	38
4.5.4. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS)	38
4.5.5. Raman spektroskopisi	39
4.6. Pil Testleri	39
4.6.1. Dömeşümlü voltametri	40
4.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	40
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR	42
5.1. S/rGO/KNT Nanokompozit Katot Materyalinin Karakterizasyonu ...	42
5.2. S/rGO/KNT Nanokompozit Katot Materyallerinin Elektrokimyasal Pil Performansı	48
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE SONUÇ	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

λ	: Dalga boyu
θ	: X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı
Å	: Angstrom
μm	: Mikrometre
μL	: Mikrolitre
C	: Galvanostatik çevrim hızı
cm	: Santimetre
Dk	: Dakika
GO	: Grafen oksit
GWh	: Giga watt saat
KNT	: Karbon nanotüp
LGO	: Az kusurlu grafen oksit
LSB	: Lityum kükürt batarya
M	: Molarite
mAh/g	: Miliamper saat/gram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mrLGO	: Az indirgenmiş az kusurlu grafen oksit
nm	: Nanometre
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
V	: Volt
Wh/dm ³	: Watt saat/desimetre küp
Wh/L	: Watt saat/litre
Wh/kg	: Watt saat/kilogram
WS ₂	: Tungsten sülfür

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Basit bir hücre yapısı	4
Şekil 2.2.	Birincil pilin çalışma mekanizması	4
Şekil 2.3.	Birincil pillerin genel hücre yapısı	6
Şekil 2.4.	İkincil pilin çalışma mekanizması	6
Şekil 3.1.	Li pillerin diğer şarj edilebilir pillerle enerji yoğunluğu kıyaslaması	9
Şekil 3.2.	Yıllara göre Li-iyon pillerin kullanımları ile GWh grafiği	10
Şekil 3.3.	Li-iyon pillerin genel yapısı ve şarj-deşarj olayı	11
Şekil 3.4.	Lityum-hava pillerin diğer pillerle enerji yoğunluğu karşılaştırılması	12
Şekil 3.5.	Dört tip Lityum-hava pilin yapıları	13
Şekil 3.6.	Li-polimer pilin genel yapısı	15
Şekil 3.7.	Lityum kükürt pilin genel hücre yapısı ve reaksiyonu	17
Şekil 3.8.	Lityum kükürt pillerin şarj vedeşarj döngüsü	17
Şekil 3.9.	Grafen-kükürt kompozit için sentez adımları	21
Şekil 3.10.	Siyah karelerin işaretlediği alanda toplanan SEM görüntüsü ve EDS spektrumları. Bozulmamış ACF: a) yanal ve b) enine kesit; ACF-S: c) yanal ve d) enine kesit. Ölçek çubuğu = 10 µm	22
Şekil 3.11.	a) katodun hazırlanış şeması, b) TG eğrileri ve c) XRD örnekleri gözükmemektedir	23
Şekil 3.12.	mrLGO/S/KNT katodunun hazırlanmasının şematik gösterimi ...	24
Şekil 3.13.	(a) G/S ve (b) G/S-G ve (c) nin G/S-G döngülerinden sonraki yapısal değişikliklerinin şeması	24
Şekil 3.14.	(a) sentez işlemiyle ilgili şematik gösterim, (b) rGO/WS ₂ kompozitinde gözenek oluşum süreci ve (c) LSB nin performansını artırmak için rGO/WS ₂ -S elektrot tasarımının	

şematik gösterimi	25
Şekil 3.15. a) GO/S, b) rGO/S ve c) GO-KNT/S ün SEM resimleri ve d) daha yakın büyütmede kaydedilen GO-KNT/S ün SEM görüntüsü	26
Şekil 3.16. (a,d) S-GO, (b,e) S-GO/SP ve (c,f) S-GO/ÇDKNT kompozit kağıtların SEM görüntüleri ve (g) esnek bağlantısız S-GO kağıdı	27
Şekil 4.1. Ön işlem görmüş grafit	28
Şekil 4.2. Buz banyosu	29
Şekil 4.3. Peroksit ilavesi sonrası	30
Şekil 4.4. Ultrasonikasyon işlemi	32
Şekil 4.5. a) Vakum filtrasyon düzeneği ile süzme ve b) süzme sonunda elde edilen kağıt	32
Şekil 4.6. İndirgeme sonucu parçalanmış farklı ürünler	35
Şekil 4.7. Elde edilen indirgenmiş katot materyali	35
Şekil 4.8. CR 2032 düğme tipi hücrenin yapısı	36
Şekil 5.1. S/GO/KNT ve S/rGO/KNT numunelerine ait FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 5.2. Elementel kükürt, A grubu, B grubu ve C grubu S/rGO/KNT nanokompozit katotların XRD incelemeleri.....	44
Şekil 5.3. C grubu S/rGO/KNT katoda ait EDS analizi ve elementel haritalama.....	45
Şekil 5.4. a) A grubu ürün, b) B grubu ürün ve c) C grubu ürün için FEG-SEM yüzey görüntüleri	46
Şekil 5.5. a) A grubu ürün, b) B grubu ürün ve c) C grubu ürün için FEG-SEM kesit görüntüleri	47
Şekil 5.6. KNT/rGO, A grubu, B grubu ve C grubu ürünlerinin Raman spektrumları	48
Şekil 5.7. A, B ve C grubu katotların 100 çevrim için spesifik deşarj kapasitesi kıyası	49
Şekil 5.8. A, B ve C grubu katotlara ait galvanostatik şarj-deşarj voltaj eğrileri.....	50

Şekil 5.9. C grubu katoda ait 0,1 mV/s tarama hızında alınan CV voltamogramları.....	51
Şekil 5.10. A, B ve C grubu S-rGO-KNT katotlara ait Nyquist eğrileri.....	52



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 3.1. Li-iyon pillerin avantaj ve dezavantajlar	10
Tablo 4.1. Farklı kükürt oranlarında yapılan çalışmalar	31
Tablo 4.2. A grubu ürünlerin indirgeme çalışmaları	33
Tablo 4.3. B grubu ürünlerin indirgeme çalışmaları	33
Tablo 4.4. C grubu ürünlerin indirgeme çalışmaları	34

ÖZET

Anahtar kelimeler: Nanoboyutlu Katot Materyalleri, S/rGO/KNT İçerikli Katot, Lityum-Kükürt Piller

Günümüzde enerji tüketiminin hızla artmış olması çevre ve iklim değişikliği konusunda endişeler oluşturmaya başlamıştır. Bu sebepten çevre dostu ve enerji yoğunluğu fazla olan enerji kaynaklarına ihtiyaç giderek artmıştır. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarları, elektrikli arabalar ve birçok elektronik eşyalar için lityum piller tercih edilmeye başlanmıştır. Bu doğrultuda Lityum-Kükürt (Li-S) piller enerji kapasiteleri daha yüksek ve kükürtün doğada bulunma bolluğu, maliyetinin az olması gibi sebeplerden dolayı ilgi çekmektedir. Yapılan bu tez çalışmasında bu konu göz önüne alınarak Li-S piller için iletken karbon ve kükürt içerikli nanokompozit katot geliştirilmiştir.

Li-S pil için yapılacak katot, karbon nanotüp (KNT) sentezi ile grafen oksit (GO) sentezi yapıldıktan sonra sodyum tiyosülfat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) çözeltisiyle 2 saat boyunca ultrasonikasyon işlemine tabi tutulmuş ve sonrasında $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ den elementel kükürt eldesi için HCl asidi ile muamele edilmiştir. Elde edilen süspansiyon vakumda filtrasyon düzeneği ile süzülerek kağıt şeklinde elde edilmiştir. Elde edilen kağıtlardan kesitler alınarak hidrazin ile indirgenerek S/rGO/KNT nanokompozit kağıt katotları üretilmiştir.

Üretimi yapılan kağıtların karakterizasyon analizleri sonucunda istenilen özelliklere sahip katot materyalleri elde edildi. Li-S CR2032 düğme pil şeklinde basılan pillerin 1,5-3,0 V aralığında ve 0,1 C çevrim hızında yapılan pil testleri doğrultusunda 100 çevrim sonunda en yüksek kapasite olarak 900 mAh/g olarak deşarj kapasitesine ulaşılmıştır.

PRODUCTION OF NANOCOMPOSITE CATHODE FOR LI-S BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Nano-Sized Cathode Materials, S/rGO/CNT Containing Cathode, Lithium-Sulfur Batteries

Nowadays, the rapid increase in energy consumption has started to raise concerns about the environment and climate change. For this reason, the need for energy-efficient and energy-intensive energy resources has increased. Lithium batteries are preferred for mobile phones, laptops, electric cars and many electronic appliances. In this respect, Li-S batteries have higher energy capacities and draw attention due to the abundance of sulfur in the nature and low cost. In this thesis, considering this issue, conductive carbon and sulfur nanocomposite cathodes were developed for Li-S batteries.

To produce the cathode for Lithium-Sulfur (Li-S) battery, firstly graphene oxide (GO) and carbon nanotube (CNT) were synthesized. After this, their mixture was ultrasonicated for 2 h with sodium thiosulfate pentahydrate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) solution. Then, to obtain elemental sulfur from $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, HCl acid was titrated into the suspension. Final suspension was vacuum filtrated and paper was obtained. S/rGO/CNT nanocomposite paper cathodes were produced by reduction of these papers with hydrazine.

After the characterizations of the produced papers, cathode materials were obtained with desired properties. Li-S batteries assembled in the form of CR2032 button cell were tested between the voltage range of 1.5 and 3.0 V and at 0.1 C rate. At the end of 100 cycles, the discharge capacity of 900 mAh/g was reached as the highest yield.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Geçmişten bugüne kadar hayatın her alanında enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. İş yapabilmek için enerji gerekmektedir. İnsanlar eski zamanlarda enerjiyi kendi ve hayvan güçlerinden sağlamaktaydı. Zaman geçtikçe enerjiyi fosil yakıtlardan elde etmeye başlanmıştır. Örneğin trenlerde gemilerde kömür gibi yakıtlar kullanılarak enerji elde ediliyordu. Teknolojinin ilerlemesiyle yerini elektrik enerjisine bırakmaya başlamıştır. Son zamanlarda yakıt olarak gerek çevreye verilen zararlardan olsun gerek fosil yakıtların tükenmesi olsun yerini bataryalara yani pillere bırakmaya başlanmıştır. Yakın zamanda hibrit teknolojisine geçimiyle bu alanda çalışmalar artmıştır.

Enerji ihtiyacı sadece yakıt bazlı olmayıp kullanılan elektronik eşyalar içinde giderek daha fazla ihtiyaç doyumuştur. Masa üstü bilgisayarlar yerine diz üstü bilgisayarlara geçiş uzun ömürlü pillere gereksinimini arttırmıştır. Aynı şekilde akıllı telefonların gelişmesiyle kısaca teknolojinin gelişmesi insan yükünün azalması her zaman yeni enerji kaynaklarının aranmasına yol açmıştır.

İlk zamanlar enerji şarj edilebilir değildi. Tek kullanımlık ya da sürekli elektrik ile enerji elde edilmekteydi. Enerji kullanımının artması, zaman içerisinde yapılan çalışmalarla şarj edilebilir enerji sistemlerine geçilmiştir. Arabalar için aküler, telefon, dizüstü bilgisayarlar için bataryalar ve oyuncak, radyo gibi elektronik eşyalar içinse pillere geçilmeye başlanmıştır. Örneğin kol saatlerinde kullanılan düğme piller, motorlu araçlarda çalıştırma, aydınlatma ve ateşleme için kullanılan kurşun-asit pillerine kadar birçok farklı özellikte piller görülmektedir [1].

19. ve 20. yüzyılın başlarında pil yapımı için birçok elektrokimyasal çiftler sunulmuştur. Bunlardan en önemlisi birincil piller için çinko-mangan oksit ($Zn-MnO_2$) ve ikincil piller için de kurşun-asit ve nikel-kadmiyum (Ni-Cd) olmuştur. Zamanla önerilen piller yetersiz kalmaya başlamış yeni elektrokimyasal çiftler aranmaya

başlanmıştır [2]. Yakın geçmişte lityum (Li) esaslı piller çalışılmaya başlanmıştır. İlk olarak Li-iyon pil çalışılmış, daha sonları lityum hava pillerle ilgili araştırmalar ve çalışmalara yapılmaya başlanmıştır. Zamanla bu iki alandaki çalışmalar doygunluk seviyesine ulaşmıştır. Yerlerini de yeni bir öneri olan lityum-kükürt (Li-S) pil olmuştur.

Bu konuda da yapılan araştırmalar her geçen gün artmaktadır. Bu çalışmada, daha önce yapılan araştırmalar ışığında ikincil piller sınıfına giren Li-S piller için nanokompozit katot üretimi ele alınmıştır.



BÖLÜM 2. PİLLER

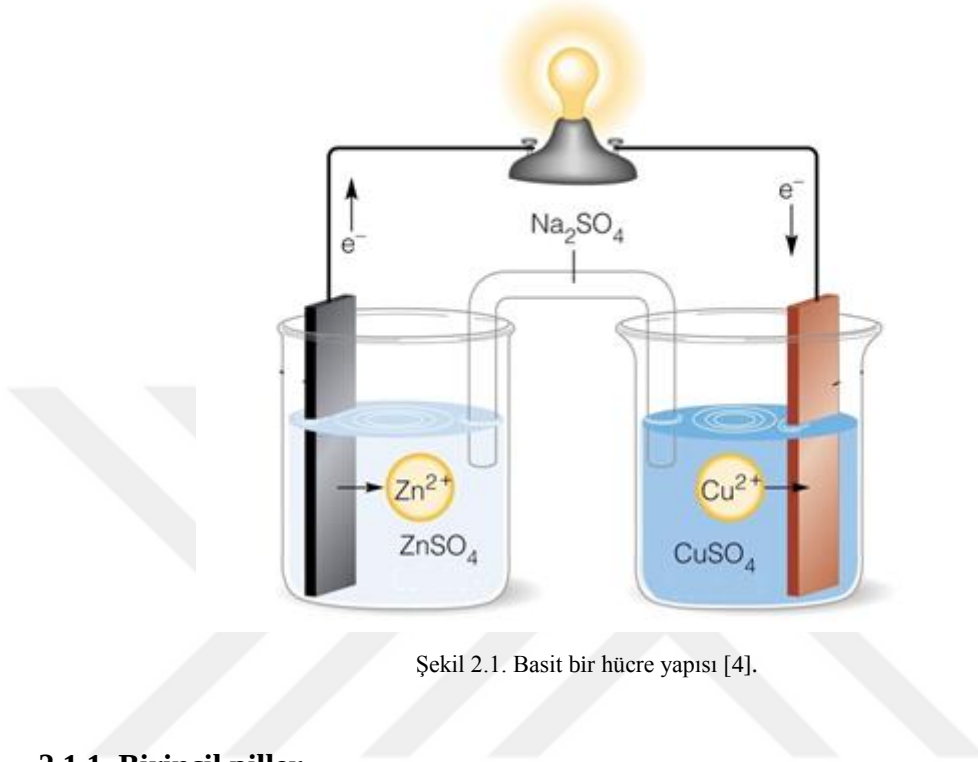
2.1. Pil Çeşitleri

Günümüzde geniş bir alana yayılan enerji kullanımı; piller, jeneratörler, aküler, hidroelektrik santralleri, doğalgaz, güneş panelleri ve rüzgâr türbinleri gibi farklı güç kaynaklarından sağlamaktadır. Burada bahsi geçen güç kaynaklarından en çok kullanılanlarından biri pillerdir. Piller, taşınabilir elektronik cihazların (bilgisayarlar, cep telefonları, ses ve görüntü cihazları vb.) kullanımının sıklaşmasıyla, daha uzun ömürlü ve yüksek kapasiteli pillere olan ihtiyaç büyük miktarda arttırmıştır. Hem nüfusun hem de tüketimin artmasıyla pillerin geliştirilmesi konusunda yapılan araştırmalar da yoğun bir şekilde artmıştır. Pillin kapladığı alanın daha küçük ancak performansının daha yüksek bir seviyede olmasını sağlayabilmek için araştırmalar yapılmaktadır.

Piller kimyasal tepkimeler sonucunda indirgeme ve yükseltgenmeyle yani redoks reaksiyonlarıyla ortaya çıkan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisi olarak depolayabilen kimyasal devrelerdir. Bu devreler hücre denilen birimlerden oluşur. Hücreler yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından oluşan kimyasal enerjiyi içerir [3]. Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştüğü hücre yapıları genel olarak Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi tasarlanmaktadır [4]. Şekilden de görüldüğü gibi bir galvanik hücre biri anot diğeri katot olmak üzere iki ayrı elektrot, bu elektrotların içine daldırıldığı bir elektrolit çözeltisi ve dış devreden elektron aktarımını sağlamak, yani devreyi tamamlamak için her iki çözeltinin birbirine temasını sağlamak amacıyla kullanılan tuz köprüsünden oluşmaktadır [5].

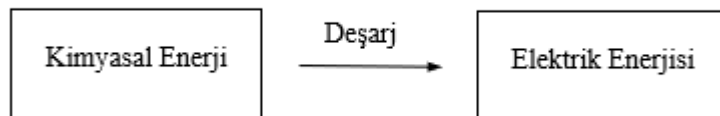
Bu şekilde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü piller; birincil piller, ikincil piller (şarj edilebilir piller) ve yakıt hücreleri olmak üzere üç ana gruba ayrılır

[6]. İlk zamanlar da şarj edilemeyen yani birincil piller üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu piller hakkında aşağıda kısaca bilgi verilmiştir.



2.1.1. Birincil piller

Birincil piller redoks reaksiyonlarında yer alan ve kullanım süresi içinde sürekli tükenebilen belli miktarda tepken içerir. Bu miktar sonlandığında pilin ömrü de tükenmiş olur ve tekrar kullanılamaz duruma gelir. Şekil 2.2.'de birincil pillerin çalışma mekanizması gösterilmiştir [6]. Şarj edilebili pillere göre daha ucuz ve boyut olarak küçük olduğu için yaygın kullanım alanlarına sahiptir [3]. Günlük hayatımızda kullandığımız birçok üründe birincil pilleri görmemiz mümkündür. Genellikle saatlerde, uzaktan kumandalarda, el fenerlerinde ve radyo gibi ürünlerde karşımıza çıkmaktadır.

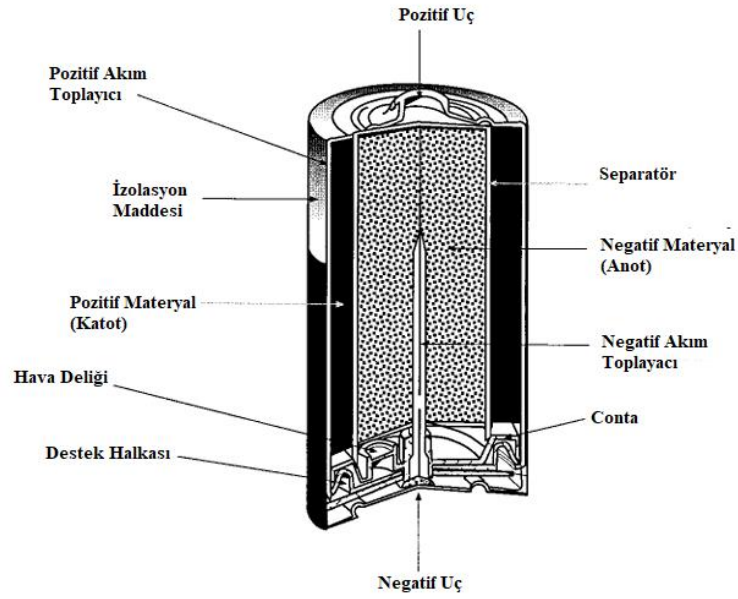


Şekil 2.2. Birincil pilin çalışma mekanizması [6].

Birincil pillere ait bazı türler aşağıda maddeler halinde verilmiştir [7, 8].

- a. Leaclanche pili: Kuru pil veya çinko-karbon pili olarak da bilinir. Pilin çalışması sırasında prensip olarak çinko anotta yükseltgenme ve grafit (karbon bazlı bileşik) katotta indirme olur.
- b. Çinko-hava pili: Bu tarz pil tiplerinde havanın oksijeni ile metal reaksiyona girer. Havanın oksijeni katot görevini üstlenirken çinko da anot olur.
- c. Gümüş-oksit pili: Genellikle düğme pil şeklinde basılırlar. Katot olarak gümüş oksit bulunurken anot olarak toz çinko bulunur. Genellikle kol saati gibi cihazlarda kullanılırlar. Ayrıca çinko-gümüş oksit pili olarak da bilinir.
- d. Çinko-alkali mangan dioksit pili: Bazı yönlerden çinko-karbon pillerden farklıdır. Kuru pillerden en temel farklı elektrolit çözeltisi olarak derişik potasyum hidroksit kullanılmasıdır. Hücrenin merkezindeki kapalı akım toplayıcısına sahip olması ve diğer fark ise hücre yapısında mangan dioksitin ve grafit tozunun katot karışımıyla separatör ve çinko anodunu sarması ve nikel kaplı çelik bir kutu ile çevrenmesidir.
- e. Çinko-civa oksit pili: Çinko-gümüş oksit piline benzerlik gösterir. Fakat bazılarında açık devre voltajı düşüktür.

Birincil pillerde çok çeşitli kimyasal malzeme kullanılmasına rağmen çalışma prensibi temel olarak aynıdır. Yani anot ve katot şeklinde iki elektrot bulunup, bunlardan anotta oksidasyon ve katotta da redüksiyon olmaktadır. Bu durum, genel bir hücre yapısı olarak aşağıda verilmiştir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Birincil pillerin genel hücre yapısı [8].

2.1.2. İkincil piller

İkincil pillerin, artan teknolojiye dolayı günümüzde kullanım alanları oldukça genişlemiştir. Genelde telefonlarda, diz üstü bilgisayarlar ve taşınabilen elektronik eşyalarda kullanılmaya başlanmıştır. Hücrede gerçekleşen redoks reaksiyonları birincil pillerin aksine tükenen değil dönüşümlüdür. Şekil 2.4.'de ikincil piller çalışma mekanizması görülmektedir.

Hücresinin geri dönüşümlü çalışma özelliğinden dolayı tekrar şarj edilebilir özelliği önemli bir husustur. Tek kullanımlık olmamalarından dolayı daha uzun süre kullanılabilirler [9, 10].



Şekil 2.4. İkincil pilin çalışma mekanizması.

Yüksek enerji depolama özellikleri, ömürlerinin uzun olması, hızlı şarj olma özellikleri gibi avantajları olmasına rağmen, fiyatlarının yüksek olması, yoğun şarj

sonucunda ısısal bozunuma veya depolama kabiliyetlerinde düşüşler olma gibi dezavantajları da vardır [9]. Yine de birincil pillere göre daha avantajlı olmaları onları bir adım öne çıkarmaktadır.

İkincil piller de kullanılan yapı malzemeleri ve tasarım bakımından kendi aralarında çeşitlere ayrılmaktadır. Bunlardan önemli olan bazı türler aşağıda maddeler halinde verilmiştir [11].

- a. Kurşun-asit pil: Akü olarak da bilinirler. İlk depolanabilir pildir. Kurşun ve kurşun oksit olmak üzere iki elektrottan oluşmaktadır ve elektrolit olarak asit çözeltisi kullanıldığı içinde kurşun-asit pil olarak adlandırılır.
- b. Nikel-kadmiyum pil: Nikel-kadmiyum pili de akü olması için tasarlanmıştır. Hücrenin içerisinde metal kadmiyum anot, nikel oksit hidroksit veya nikel (III) oksit (Ni_2O_3) olarak da katot bulunur.
- c. Nikel-metal hidrür pil: Daha çok metal alaşımlarla hidrojen depolamak için çalışmaya başlanmıştır. Nikel katot bulunurken, anot ise az bulunan metallerin alaşımından oluşmaktadır.
- d. Lityum (Li) içerikli piller: Anot kısmında lityum içerikli geçiş metallerinin oksidi, katot kısmında grafit gibi karbon içerikli malzemelerden oluşmaktadır. Yeniden şarj edilebilme özelliğinin olması ve nikel-metal hidrür gibi birçok şarj edilebilir pillere göre yüksek kapasite ile enerji yoğununa sahip lityum esaslı pillerdir. Daha sonra detaylı olarak Bölüm 3’de açıklanmıştır.

BÖLÜM 3. LİTYUM PİLLER

Çoklu döngülü yani şarj edilebilen piller üzerine çalışmalar yapıldıkça Li-iyon piller ön plana çıkmıştır. Dolayısı ile ikincil piller içinde en gözde olanları lityum esaslı pillerdir. Kapasite bakımında yüksek enerjili, iyi performanslı ve karakteristik özelliği olarak hafif olması diğerlerine göre avantajlı olmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarına da girmesinden dolayı tercih sırasında başta gelmektedir. Lityum piller burada saydığımız özelliklerinden dolayı, elektronik eşyalar dışında elektrikli araçlarda da kullanılmaya başlanmıştır. Lityum pillerin ömürleri de 1-3 yıl içerisinde değişiklik göstermektedir ve böylece daha uzun süre kullanılabilirler [12, 13].

Günümüzde çok kullanılan ve üzerinde araştırmalar yapılmakta olan lityum esaslı piller aşağıda maddeler halinde verilmiştir [10, 14, 15].

- a. Li-iyon,
- b. Li-hava,
- c. Li-polimer,
- d. Li-kükürt pilleri.

3.1. Lityum-İyon Pil

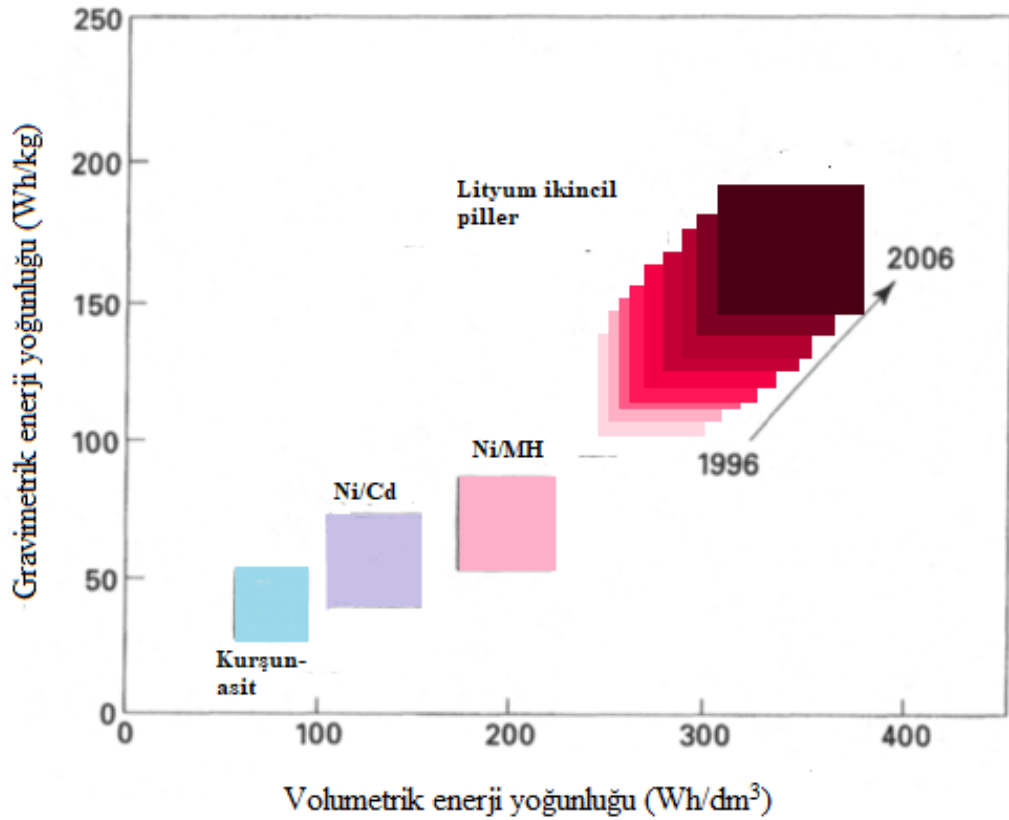
Son yıllarda gelinen durumda 1980’li yıllardan itibaren lityum pillerde kullanılan malzemelerde önemli ölçüde değişimler gözlemlenmiştir. Yaklaşık olarak son 20-30 yılda lityum iyon pillerin daha çok katot malzemelerinin geliştirilmesi açısından çalışmalar yapılmıştır [16].

Normal şartlarda çalışan şarj edilebilir lityum piller, klasik sulu pillere kıyasla, çeşitli üstünlükler sağlar.

Aşağıda bu üstünlükler verilmiştir.

- Daha yüksek enerji yoğunluğu (150 Wh/kg, 400 Wh/L'ye kadar),
- Daha yüksek hücre voltajı (hücre başına yaklaşık 4 V'a kadar),
- Daha uzun şarj tutma veya raf ömrü (5 ila 10 yıla kadar).

Lityum pillerin bu özellikleri göstermesinde en büyük katkı payı lityum metaline aittir. Lityum hafif bir metal olması ve iyi derece elektrokimyasal potansiyel göstermesinden dolayı lityum piller yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [2]. Lityum pillerin şarj edilebilen sulu elektrolit içeren pillerle enerji yoğunluğunun karşılaştırılması Şekil 3.1.'de verilmiştir [1]. Grafikten anlaşılacağı üzere kurşun-asit pillere ve diğer şarj edilebilen pillere göre enerji yoğunlukları daha fazladır.

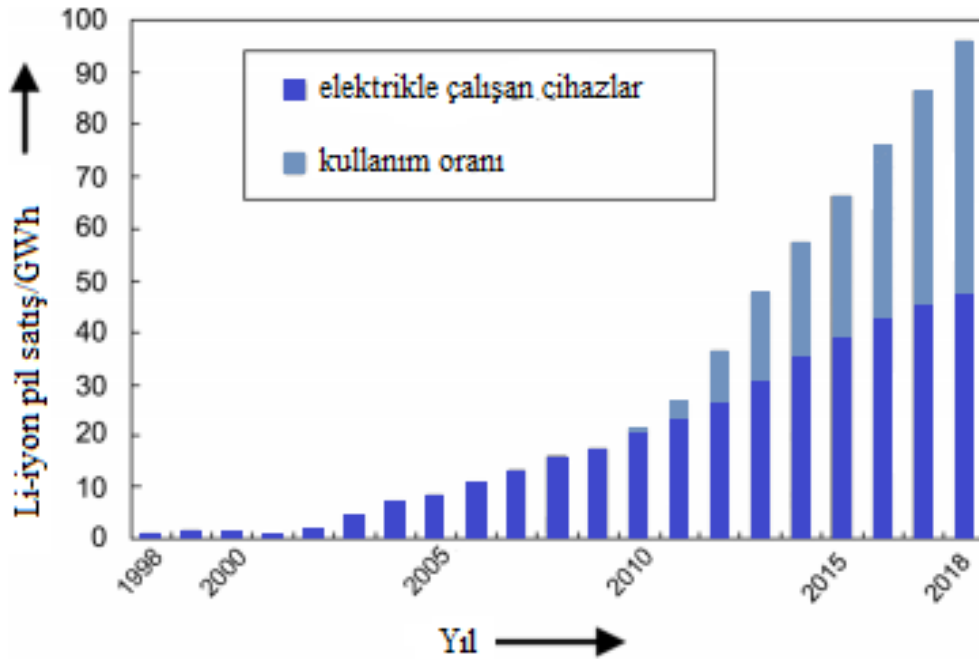


Şekil 3.1. Li pillerin diğer şarj edilebilir pillerle enerji yoğunluğu kıyaslaması [1].

Lityum iyon pillerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da mevcuttur. Tablo 3.1.'de bunları görmek mümkündür [3, 14].

Tablo 3.1. Li-iyon pillerin avantaj ve dezavantajlar [3,14].

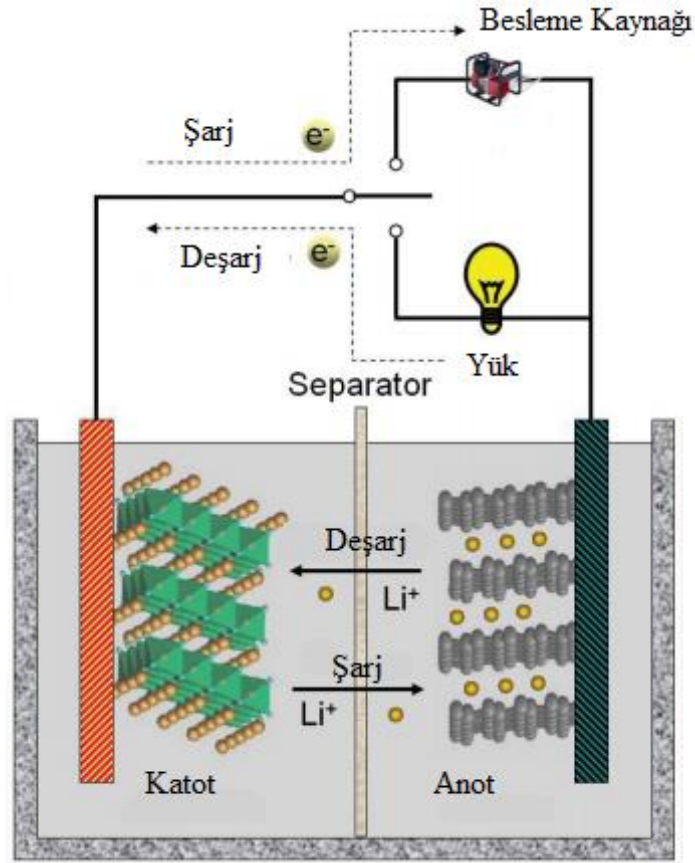
Avantajlar	Dezavantajlar
Bakıma ihtiyaç duymayan kapalı sistemli hücreler	Maliyeti
Uzun çevrim süresi	Yüksek sıcaklıklarda bozulma
Sıcaklık olarak geniş çalışma aralığı	Lityum elementinin aktifliğinden dolayı koruyucu devre ihtiyacı
Raf ömrünün uzunluğu	Çok fazla deşarj durumunda kapasite kaybı
Kendi kendine düşük deşarj olması	Isıl sızıntı olma ihtimali
Şarj olma süresinin kısa olması	Darbeye karşılaştığında açılma durumu
Yüksek hız ve güçte deşarj olabilmesi	Silindirik tiplerinde Ni-Cd ve Ni-MH' den düşük güç yoğunluğunun olması
Yüksek enerji yoğunluğu	
Kendine özgü yüksek enerji yoğunluğu	
Hafıza etkisinin olmaması	



Şekil 3.2. Yıllara göre Li-iyon pillerin kullanımları ile GWh grafiği [17].

Li-iyon pillerin zamanla kullanımları artmıştır ve günümüzdeki enerji talebinden dolayı artmaya devam etmektedir. Şekil 3.2.'de görüleceği gibi zamanla gelişen telefonlar, laptoplar, kameralar, dijital fotoğraf makineleri ve diğer çeşitli elektronik ürünlerin enerji talebine göre hazırlanmıştır. Lityum iyon pillerin kapasite, akım

boşalması ve çevrim süresi bakımından üstünlükleri sayesinde tükenmekte olan petrol yakıtlarına ek çevre dostu bir enerji sunması da kullanımının artmasında büyük katkıda bulunmuştur [17].



Şekil 3.3. Li-iyon pillerin genel yapısı ve şarj-deşarj olayı [18].

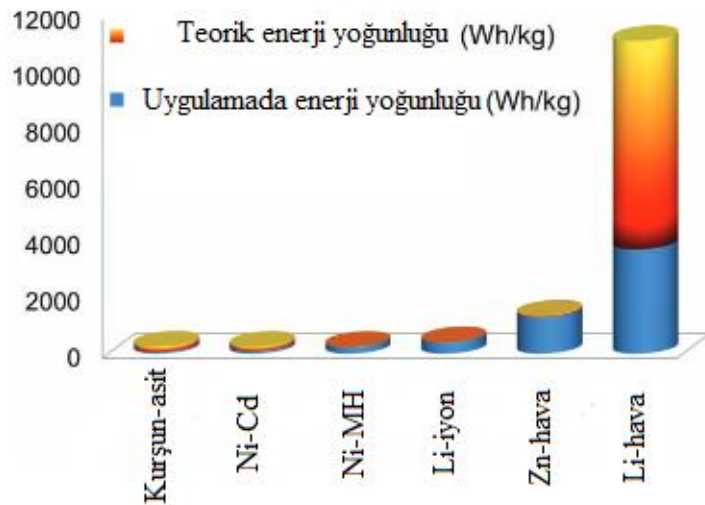
Genelde lityum iyon piller, enerji iletimini sağlamak için seri veya paralel bağlıdır. Temelde lityum iyon pillerde hücre yapısında anot kısım olarak lityumun geçiş metal içeren tuzlarından oluşur. Katot kısmında karbon içeren bileşikler genelde elektrik iletkenliği sağlamak için grafit kullanılır. Gözenekli bir membran ayıraç ve lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) tuzunun elektrolit çözeltisinden oluşur. Li-iyon pillerin genel yapısı ve şarj-deşarj olayı Şekil 3.3.'de verilmiştir [17]. Lityum-iyon hücresindeki hem anot hem de katot, nikel-metal hidrür (Ni-MH) pilinde ki gibi yerleştirilir. Ancak, lityum katyonları anottan katotta ve şarj işlemi sırasında da tersi yönde hareket eder. Bu durum Şekil 3.3.'de şematik olarak gösterilmiştir [18, 19].

Yeniden şarj edilebilen Li-iyon pillerde istenilen çalışma verimi, kapasite ile ölçülür. Hücrede etken olan malzeme miktarıyla belirlenen kapasite, belirli deşarj şartları altında elde edilen toplam amper saat (Ah) olarak tanımlanır. 1 gram eşdeğer malzemede 96500 C veya 26,8 Ah teorik kapasite olarak hesaplanır. Ticari olarak üretilen lityum pillerin güvenli ve uzun ömürlü olmaları yanı sıra yüksek kapasitelerde olmaları istenmektedir [9].

3.2. Lityum-Hava Pil

Lityum-hava piller 1976 yılında ilk kez Lockheed firması tarafından geliştirilmeye başlanmıştır. Şu da gerçektir ki lityum metalinin su ile girdiği istenmeyen tepkime projenin sonlandırılmasına neden olmuştur. Daha sonraki zamanlarda Abraham ve çalışma ekibi 1990'lı yıllarda susuz, lityum anot ve gözenekli karbon malzemeden oluşan katot ile hazırladıkları elektrokimyasal bir hücre ile yeniden lityum-hava pillerin adından söz ettirmeye başlamıştır [20, 21].

Şekil 3.4.'de görüleceği üzere şarj edilebilir piller arasından enerji yoğunluğu fazla olarak lityum iyon piller gelmekte denilmiştir [15]. Ancak hava pilleri açık sistemli olduğu içindir ki oksijeni sınırsız miktarda alırlar ve bu da daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olmalarını sağlar. Hava pilleri arasında ise enerji yoğunluğu ve kapasite bakımından önde olan lityum-hava pillerdir [22].



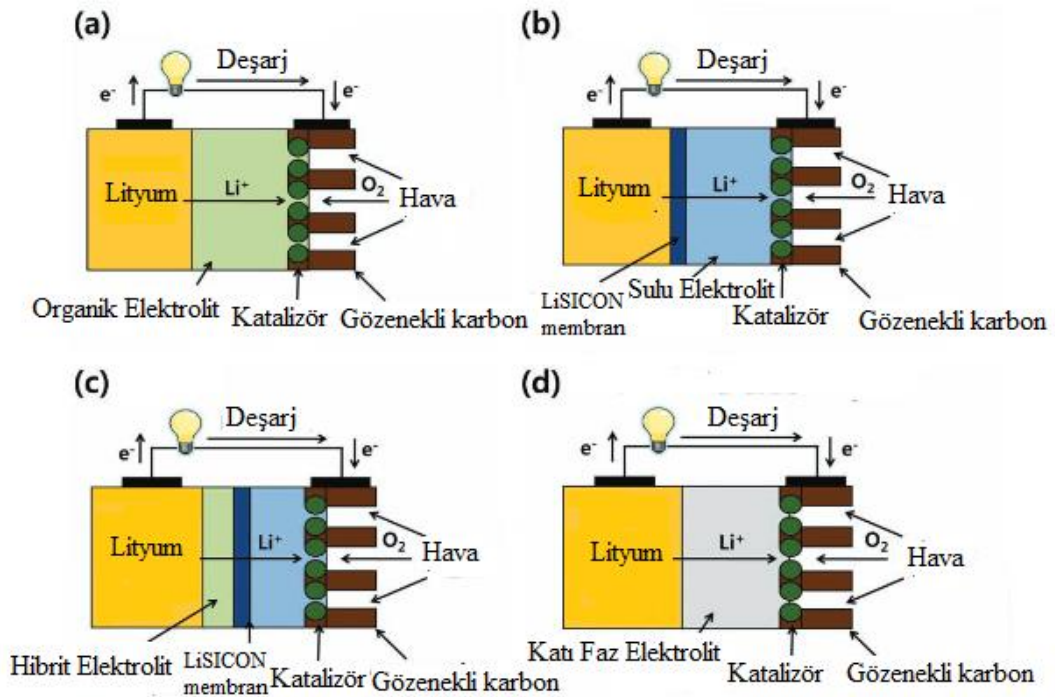
Şekil 3.4. Lityum-hava pillerin diğer pillerle enerji yoğunluğu karşılaştırılması [15].

Bu pillerde anot lityum olduğundan ayrıca oksijen temininde de sıkıntı duyulmadığı için 13000 Wh/kg'lık teorik bir kapasite söz konusudur [20]. Ayrıca, lityum metali suyla birlikte olduğunda patlayıcı etki gösterdiği için elektrolitin sulu olmaması gerekmektedir [23].

Farklı elektrolit tiplerine göre sınıflandırılmış lityum hava pilleri aşağıda maddeler halinde verilmiş olup bunlar şematik olarak Şekil 3.5.'de gösterilmiştir.

- Susuz (organik) Elektrolit
- Sulu Elektrolit
- Hibrit (susuz/sulu) Elektrolit
- Katı faz Elektrolit olarak sıralanabilir.

Buradaki dört tip lityum-hava pili anot ve katot olarak benzerdir. Sadece elektrolit bakımından farklılık gösterirler [15].



Şekil 3.5. Dört tip Lityum-hava pilin yapıları [23].

Şekil 3.5.(a)'da görülen pil tipi susuz elektrolit içermektedir. (b) de sulu, (c) de hem organik hem sulu yani hibrit elektrolit vardır. Son olan (d) de ise katı faz elektrolit içeren lityum hava pili görülmektedir.

Lityum-hava pillerin avantaj ve dezavantajlarından söz edecek olursak, daha öncede söylendiği gibi ilk olarak diğer hava pillerine göre yüksek enerji kapasitesine sahiptir. Kuramsal olarak lityum-hava pilleri 5000 Wh/kg daha fazla enerji depolama kapasitesine sahiptir [24]. Ayrıca ek malzemeye ihtiyaç duymadan oksijenle reaksiyona girerek hafif ve kullanışlı hale gelirler. Düşük pil maliyeti, küçük boyut, uzun süre kullanım ve yüksek enerji yoğunluğu gibi özellikler avantajları olarak sıralanabilir.

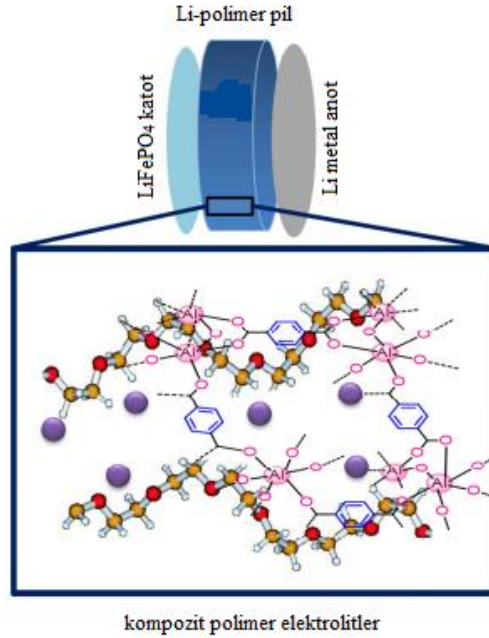
Dezavantajlarını da lityumun suyla reaksiyona girerek patlama riskinden dolayı sulu elektrolit içeren lityum-hava pilleri kullanım bakımından tercih edilmez. Diğer dezavantajları Li-iyon pillerle hemen hemen aynıdır ve Tablo 3.1.'de verildiği gibi lityum-iyon pillerin dezavantajları bulunmaktadır.

3.3. Lityum-Polimer Pil

1980'lerde Armand, katı polimer elektrolitlerin olduğunu savunmuştur ve bunları lityum içerikli pillerde kullanarak oda sıcaklığından yüksek iletkenliğe sahip piller üretilbileceğini öne sürmüştür. Böylelikle Armand lityum metal polimer pillerle ilgili (LMP) çalışmaların başlamasında öncü bir rol oynamıştır [10, 25, 26]. Zamanla söz konusu olan lityum metal polimer piller için elektrolit çalışmaları artmıştır.

Şarj edilebilir piller sınıfında lityum esaslı polimer içerikli piller isimlerinden söz ettirmeye başlamıştır. Lityum polimer piller 125 Wh/kg ve 250 Wh/L enerji yoğunluğuna sahiptirler. Çevrimleri 300 şarj/deşarj döngüsünü aşmaktır. Lityum polimer piller, yüksek enerji yoğunluğu, esnek geometri, elektrolit sızıntısı olmaması onları daha yüksek güvenlik gibi birçok avantaja sahibi yapmıştır [27]. Halen lityum piller için elektrolit polimer çalışmaları devam etmektedir.

Şekil 3.6.'da gösterildiği gibi lityum iyon piller, lityum metal anot, lityum içeren tuz ve kompozit polimer elektrottan oluşmaktadır [28].



Şekil 3.6. Li-polimer pilin genel yapısı [28].

3.4. Lityum-Kükürt Pil

Günümüzde enerji tüketiminin hızla artmış olması çevre ve iklim değişikliği konusunda endişeler oluşturmaya başlamıştır. Bu sebepten çevre dostu ve enerji yoğunluğu fazla olan enerji kaynaklarına ihtiyaç giderek artmıştır. Cep telefonları, dizüstü bilgisayarları, elektrikli arabalar ve birçok elektronik eşyalar için lityum-iyon piller tercih edilmeye başlanmıştır. Li-iyon pillere nazaran lityum-kükürt (Li-S) piller enerji kapasitesi ve enerji yoğunluğu bakımından daha yüksek olması ve kükürtün doğada daha çok bulunması, maliyetinin az olmasından dolayı ilgi çekmektedir.

Lityum-kükürt (Li-S) batarya, yüksek gravimetrik kapasiteler ve teorik enerji yoğunlukları olasılığı sunduğundan, yirmi yıldan uzun süredir yoğun bir inceleme altındadır. Kükürt, 1673 mAh/g özel özgül bir kapasiteye sahiptir [10]. Lityum iyon piller 200 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahipken lityum kükürt piller teorikte 2600 Wh/kg'lık oldukça yüksek bir kapasiteye sahiptir. Ancak lityum kükürt pillerin en

büyük dezavantajı katottan gelen polisülfürlerin anoda giderken indirgenerek çözünmeyen Li_2S oluşturarak anodu kaplamaları ve bunun sonucunda anot malzemesinin pasivasyona uğramasıyla birlikte düşük çevrim ömrü sorunu ortaya çıkar ve bu durum pratik uygulamalar için önemli bir zorluk teşkil etmektedir [29, 30, 31, 32].

Şekil 3.7.'de gözükeceği gibi lityum kükürt pilin genel yapısı, kükürt içerikli katot ve lityum metalinden oluşmaktadır. Ayrıca bir elektrolit çözeltisi ve seperatör de kullanılır [33].

Lityum kükürt pillerdeki anot ve katot reaksiyonları genel olarak eşitlik (3.1), (3.2) ve (3.3) de verildiği gibi gerçekleşmektedir ve geri tepkimeleri yani şarj sırasında gerçekleşecek olan reaksiyonlarda bunların tersi şeklinde gerçekleşmektedir [32].

Negatif elektrot: Anodik reaksiyon, (oksidasyon, elektron kaybı)



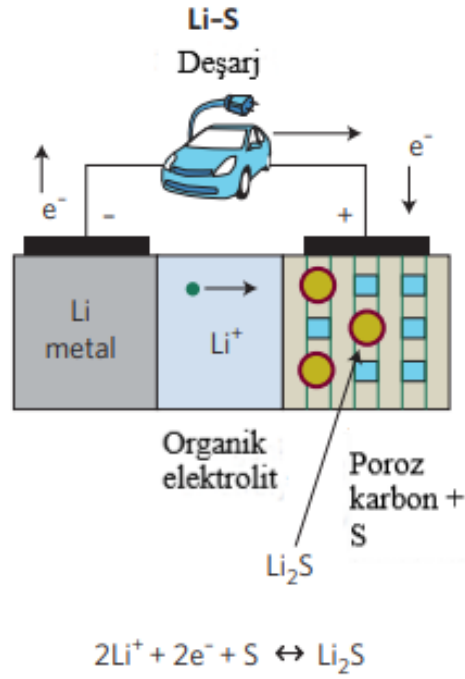
Pozitif elektrot: Katodik reaksiyonu, (indirgeme, elektron kazanma)



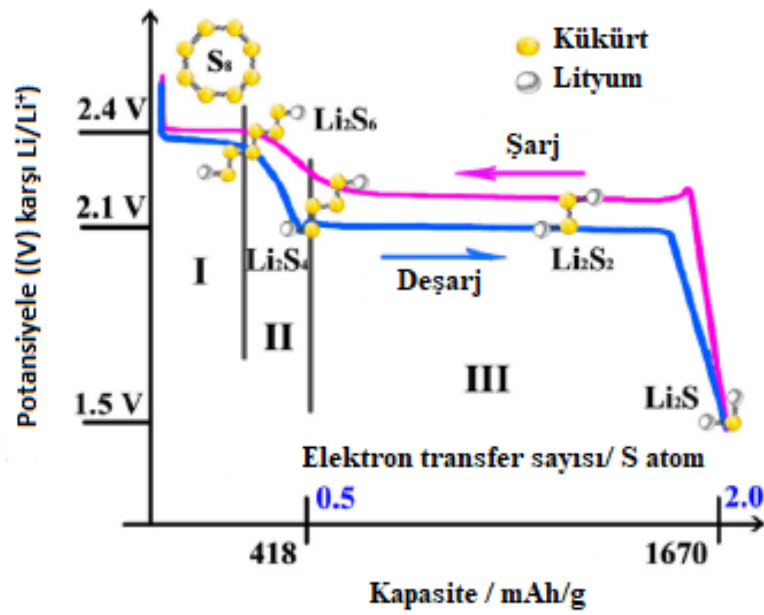
Deşarj durumunda genel hücre reaksiyonu şöyledir.



Eğer katot olarak Li_2S temelli kompozit kullanılmışsa, lityum iyonun ve kükürt oluşması için pil önce ilgili elektrotlarda şarj edilmektedir. Yani pil deşarj durumundadır. Şekil 3.7.'de bu durum görülmektedir. Farklı başlangıç elektrot materyallerine rağmen, bu sistemlerin elektrokimyasındaki farklılık sadece ilk şarj ya da deşarja dayanmaktadır ve ileri çevrimlerde hepsi Şekil 3.8.'deki şarj-deşarj grafiğinde ayrıntılarıyla verilmiştir [34].



Şekil 3.7. Lityum kükürt pilin genel hücre yapısı ve reaksiyonu [33].



Şekil 3.8. Lityum kükürt pillerin şarj ve deşarj döngüsü [34].

Şekil 3.8.'de görüldüğü gibi, I. kısımda yani deşarjın ilk aşamasında yaklaşık 2,4 V'da elementel kükürt (S_8) eşitlik (3.4) ve (3.5) deki gibi basamaklı olarak S_6^{2-} formuna indirgenir ve çözünebilen uzun zincirli polisülfürler oluşturur.



Bunu takiben, 2,4 V'dan 2,1 V'a keskin bir voltaj düşüşü meydana gelerek eşitlik (3.6) de gösterildiği gibi S_4^{2-} oluşur (Şekil 3.8. II. kısım).



İleriki aşamada 2,1 V civarında uzun zincirli lityum polisülfürler tekrar indirgenerek eşitlik (3.7) ve (3.8) daki gibi iki basamaklı proses ile çözünmeyen lityum sülfürleri oluşturur (Şekil 3.8. III. kısım).



Li_2S_2 ve Li_2S oluşturan yavaş katı-hal reaksiyonları sebebiyle eşitlik (3.7) ve (3.8) ile verilen son iki basamakta reaksiyon kinetikleri çok ağır işlemektedir [34].

Sonuç olarak, çoğu durumda Li_2S_2 ve Li_2S 'ün bir karışımı elde edilmektedir. Bu da gerçek katot kapasitesinin 1670 mAh/g olan teorik değerden daha düşük sonuç vermesine sebep olur. Şarj süreci sırasında Li/Li^+ 'a karşı şarj-deşarj profili (Şekil 3.8.) tersine dönerek sülfür oksidasyon reaksiyonları meydana gelmektedir [33, 34].

Bu sorunu çözebilmek için yeni katot malzemeleri ve yeni elektrolit çalışmaları yapılmaya başlanmıştır ve günümüzde halen bu çalışmalara devam edilmektedir. Bu tez de lityum kükürt piller için yüksek kapasiteli nanokompozit katot üretimi ele alınmıştır.

3.4.1. Lityum kükürt piller için anot materyaller

Lityum kükürt pillerin önemli kısmını anot oluşturmaktadır. Bunun nedeni anot ne kadar kararlı olursa lityum kükürt pillerin de o kadar uzun süreli çevrim kararlılığına sahip olur. Lityum piller için kullanılan ilk katot metalik lityum olmuştur ve yüksek enerji yoğunluğuyla birlikte yüksek kapasite sağlamıştır. Bundan dolayıdır ki lityum kükürt piller için de ilk kullanılan anot metalik lityum olmuştur. Bunların yanı sıra lityum metalinin güvenliğinden ve organik elektrolitlerle temas halindeyken kararsız olması alternatif anotların aranmasına yol açmıştır [32].

Genel olarak kullanılan anotlar,

- a. Karbon bazlı anotlar,
- b. Lityum metal anotlar,
- c. Silikon bazlı anotlar şeklinde sırlanabilir [32, 34, 35].

3.4.2. Lityum kükürt piller için elektrolit ve seperatör materyaller

Elektrolitler iyonların anot ve katot arasındaki iletimini sağlarlar. Li-S pillerde genel olarak sıvı elektrolitler ve jel elektrolitler kullanılır. Sıvı elektrolitler, iyon iletimi konusunda iyi olmalarından dolayı genelde en çok tercih edilen sıvı elektrolitlerdir. Ancak lityum kükürt pillerde polisülfürler sıvı elektrolitler içinde çözündüğünden dolayı pil performansı konusunda pek elverişli değildir [32].

Sıvı elektrolitler, genel olarak bir Li tuzu ile iyonik bir sıvı veya organik bir çözücü kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu malzemelere şu örnekleri vermek mümkündür.

Li tuzu: LiTFSI, (Lithium bis(triflorometilsülfonil)imit, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)

İyonik sıvılar: EMITFSI (1-etil-3-metil-imidazolum bis(trifloro metil sülfonil) imit), BMITFSI (1-bütül-3-metil-imizalum bis(trifloro metil sülfonil) imit), DMPITFSI (1,2-dimetil-3-propil-imizalum bis(trifloro metil sülfonil) imit)

Organik çözücüler: 1,3-dioksalan (DOL), 1,2-dimetoksietan (DME, monoglyme), Tetra(etilen glikol) dimetil eter (TGM, tetraglyme), 1,3-dioksolan (DOX) kullanılarak hazırlanır [30, 36, 37].

Sıvı elektrolitler kullanıldığında karşılaşılan problemler sebebiyle, araştırmacılar çok çeşitli polimerler (PEO (polietilen oksit) temelli) ya da jel (poliviniliden-florür temelli) elektrolitler veya Cu ve S kompozit elektrot ile kombine edilmiş inorganik cam-seramik elektrolitler ($\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$) kullanarak katı-hal lityum kükürt pilleri konusunda çalışılmıştır [33].

İki tür jel/polimer elektrolit mevcuttur. Bunlardan ilki, lityum kükürt pillerde kullanılan katı polimer elektrolitler (SPE) saf katı polimer elektrolitler olup katı çözelti rolündeki yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerde (PEO gibi) çözünen lityum tuzlarından (LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$) oluşmaktadır. İkinci tür olan jel polimer elektrolitler (GPE) katı polimer elektrolit (SPE) ile kıyaslandığında daha yüksek iyonik iletkenliğe ve daha zayıf mekanik özelliklere sahiptir. PEO, PVDF ve PVDF-HFP temelli jel polimer elektrolitler bunlara örnektir elektrolitlerle ilgili çalışmalar helan devam etmektedir [38].

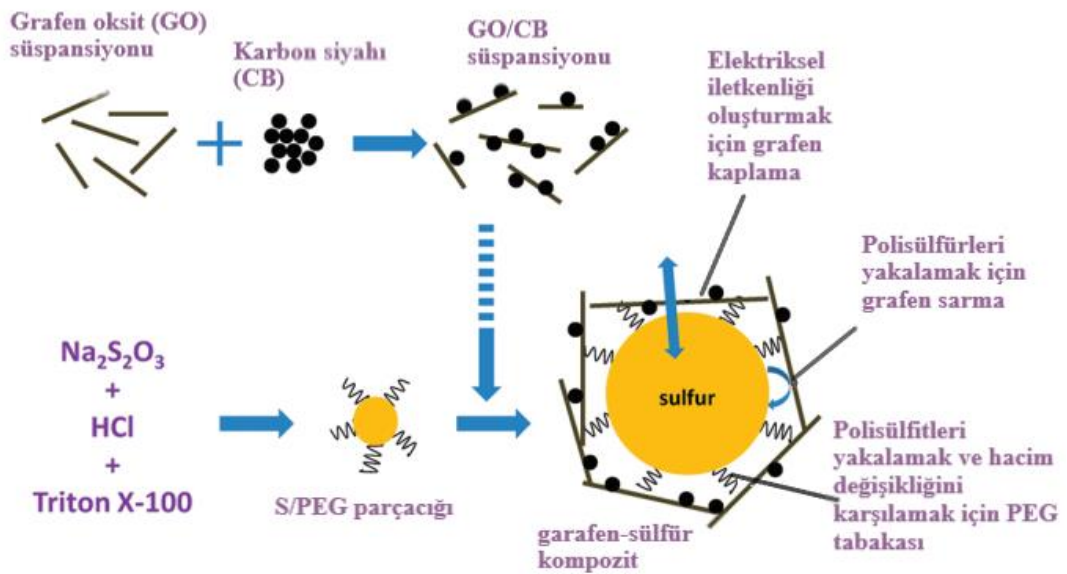
Seperatörler, iki elektrotu yani anot ve katodu fiziki açıdan ayırsalar da emdikleri elektrolitler sayesinde iyonlar her iki elektrot arasında hareketlerini sağlarlar. Genel olarak kullanılan gözenekli polipropilen (polimer) filmlerdir. Son zamanlarda, lityum pillerde polimer seperatörlerin yerine membranlarda oluşturulan lityumlanmış iyon iletken membranlar kullanılmaya başlanmıştır [32, 39].

3.4.3. Lityum kükürt piller için katot materyaller

Genellikle, karbon siyahı, grafen ve grafen oksit, karbon nanotüp gibi karbon bazlı olan katotlar kullanılmaktadır. Kullanılan katot malzemelerin farklı sentez yöntemleri vardır. Bunların bazıları bu tezde açıklanacaktır. Bu tezin konusu da farklı bir metotla kükürt ve karbon içerikli iletken, esnek bir katot üretimiyle ilgilidir.

Bir çalışmada, kükürt ile grafen kompozit materyal sentezi yapılarak polietilen glikol (PEG) kaplanmış kükürt partikülleri ve karbon siyahı ile birleştirilerek grafen oksit tabakalarıyla sarılan bir yapı oluşturulmuştur (Şekil 3.9.). PEG ve grafen kaplı tabakalar, deşarj sırasında kükürt parçacıklarının hacim genişlemesini bertaraf ederek çözünür polisülfür ara maddelerini yakalamak ve kükürt parçacıklarını elektriksel olarak iletmek için önemlidir. Ortaya çıkan grafen-kükürt kompoziti, yüksek enerji yoğunluğuna sahip şarj edilebilir lityum piller için ümit vaat eden bir katot malzemesini temsil eder. 100 den fazla döngü boyunca $\sim 600 \text{ mAh/g}$ 'ye kadar yüksek ve kararlı özgül kapasiteler çalışılmıştır [40].

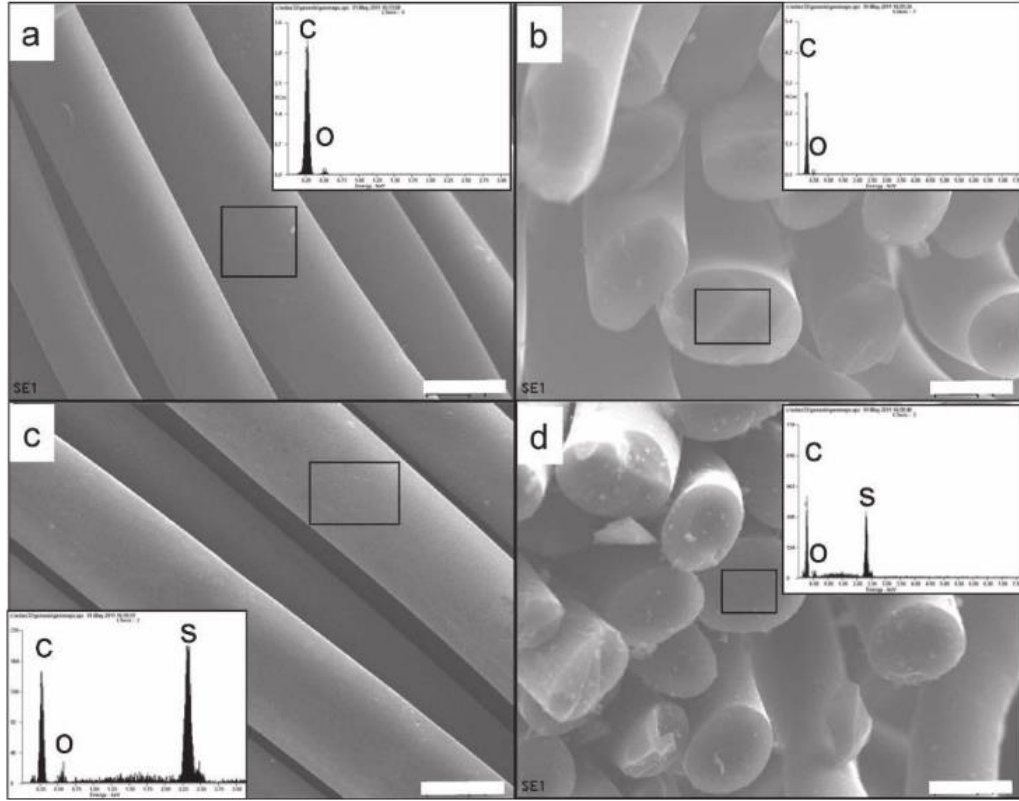
Buradaki çalışmada Li-S piller için üretilen katodun Li-iyon pillerden daha yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 3.9. Grafen-kükürt kompozit için sentez adımları [40].

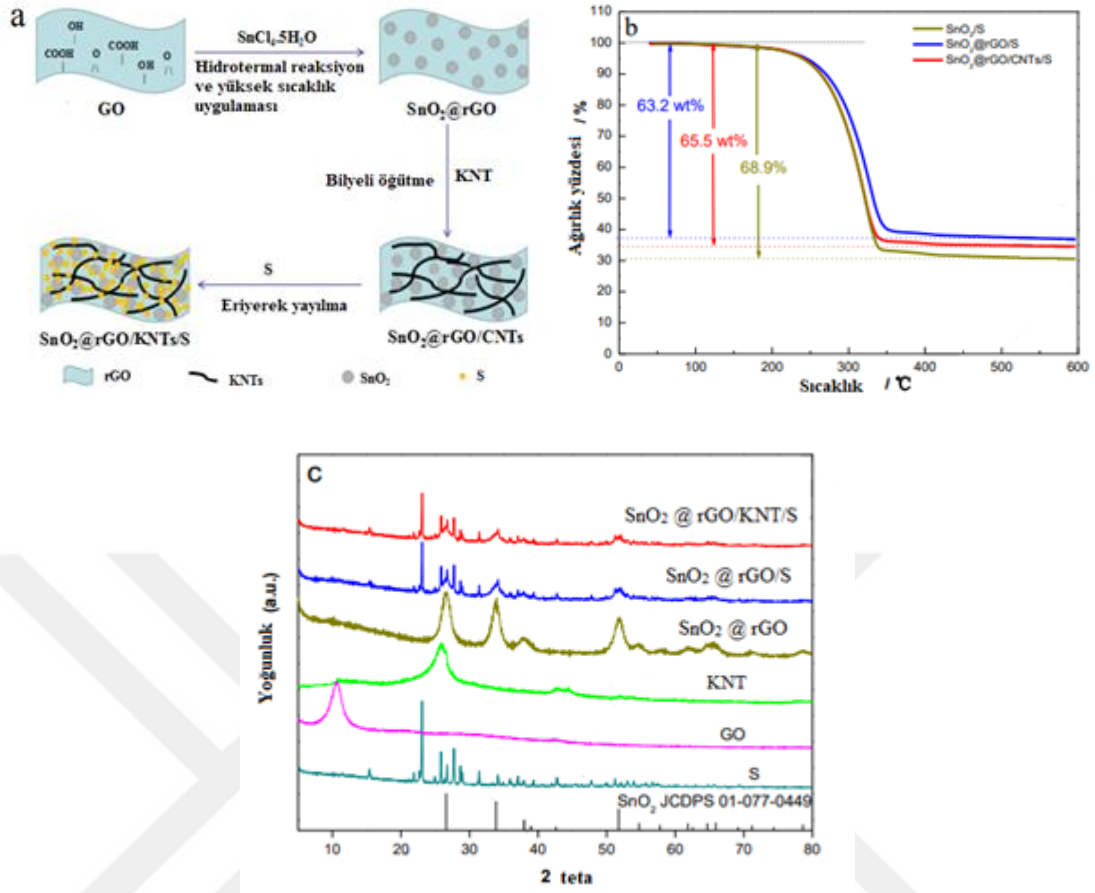
Aktif karbon fiberi (ACF) ve elementel kükürt (S) karışımıyla yapılan bir katot çalışması için Şekil 3.10.'daki SEM görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 3.10.a ve c'deki SEM görüntüleri karşılaştırıldığında kükürt emdirme işleminden sonra morfolojinin değişmediği görülmektedir. EDS spektrumu ACF-S fiberin bir kesitinin iç kısmından (siyah bir kare ile işaretlenmiş alanda) alınmış olup kükürdün fiber içinde olduğunu göstermektedir (Şekil 3.10.d). XRD, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, EDS ile

elde edilen verilerin özetlenmesi ve birkaç grafen tabaka ile ayrılan boşlukları (≤ 2 nm) temsil eden fiber yapısını ve morfolojisini dikkate alarak kükürdün fiber ve içindeki gözenekleri kapladığı görülmektedir [41].



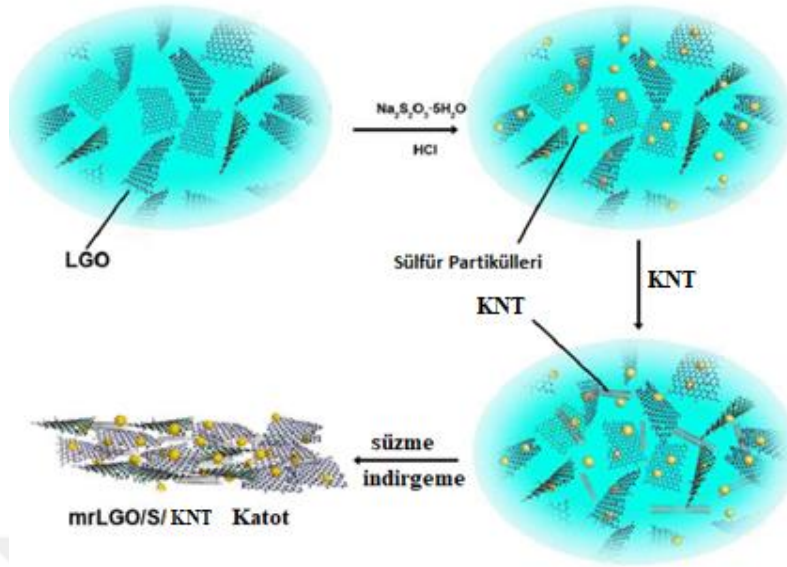
Şekil 3.10. Siyah karelerin işaretlediği alanda toplanan SEM görüntüsü ve EDS spektrumları. Bozulmamış ACF: a) yanıl ve b) enine kesit; ACF-S: c) yanıl ve d) enine kesit. Ölçek çubuğu = 10 μm [41].

Lityum kükürt pillerdeki polisülfür etkisini azatmak için Liu ve arkadaşları SnO_2 ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve karbon nanotüpler (KNT) den oluşan üçlü bir ağısı kompozit iletken katot yapmıştır. Elde ettikleri sonuçlarda, yapılan kompozit katodun ilk deşarj kapasitesi 0,1 C’da 1205,4 mAh/g’dı ve geri dönüşümlü 50 devirden sonra 958,6 mAh/g kapasiteye ulaştılar. Şekil 3.11.’de katodun hazırlanış şekli ile TG ve XRD sonuçları gözükmeğdir [42].



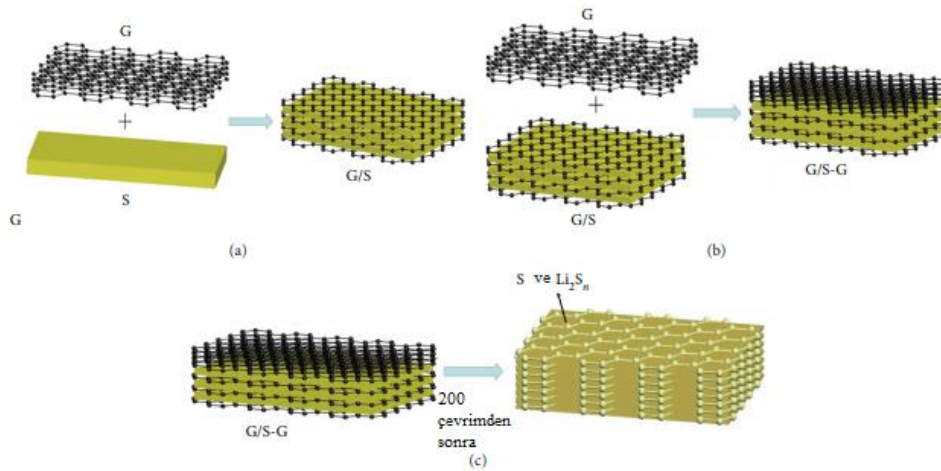
Şekil 3.11. a) katodun hazırlanış şeması, b) TG eğrileri ve c) XRD örnekleri gözükmemektedir [42].

Li ve arkadaşları lityum kükürt pillerin katotlarındaki karbon materyallerinin mikro yapıları ve özellikleri performanslarını etkilediğini söylediler. Bundan dolayı da lityum kükürt piller için hafif azalmış daha az kusurlu grafen oksit (mrLGO), kükürt ve karbon nanotüplerden (KNT) oluşan süzme yöntemiyle üçlü kompozit bir katot hazırladılar. Hazırlanan pil 0,2 C’de 1219 mAh/g başlangıçta spesifik bir yüksek kapasiteye ve % 99’luk bir kulombik verimle 200 döngüden sonra yaklaşık 1000 mAh/g civarında kararlı bir spesifik kapasite göstermiştir. Şekil 3.12.’de katodun üretimi şematik olarak verilmiştir. Anlaşılabacağı üzere ilk önce daha az kusurlu grafen oksit LGO ve daha sonra sodyum tiyosülfat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) eklenerek elementel kükürt eldesi için asit ekleniyor bu işlem sonrasında karbon nanotüp eklenerek karıştırma işlemi bittikten sonra süzülüyor ve LGO indirgemesi yapıldı [43].



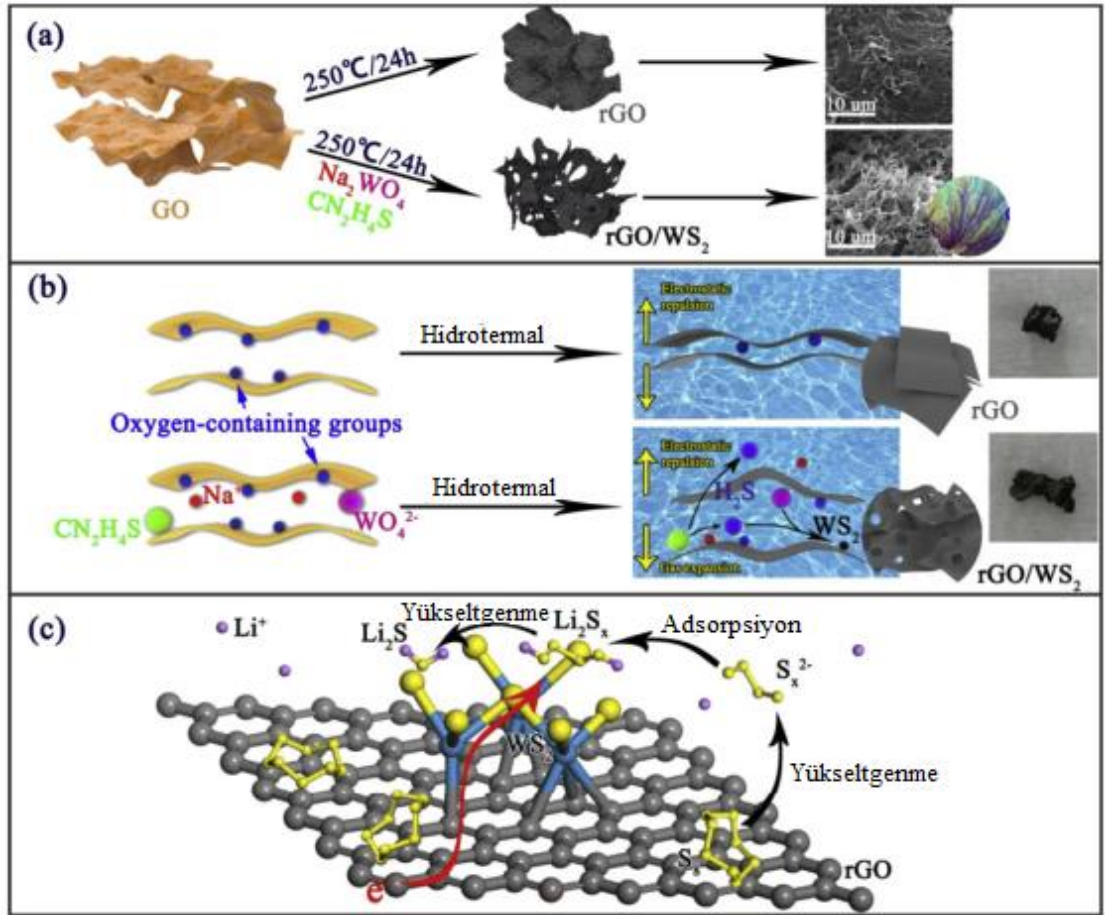
Şekil 3.12. mrLGO/S/KNT katodunun hazırlanmasının şematik gösterimi [43].

Tao ve arkadaşlarını yaptığı bir çalışmada grafen/kükürt@grafen yapısında bir katot polisülfür etkisini azaltmak için kolay bir yöntemle sentezlenmiştir (Şekil 3.13.). Kükürdün iletkenliğini arttıracak düşünülmesi için grafen kullanıldı. Yapılan katot ile hazırlanan pil ilk deşarj kapasitesi için denemesinde 0,1 C’da 1036 mAh/g’da ve geri dönüşümde kapasitesi 619 mAh/g’dı. 200 döngü olduktan sonra her bir döngüde % 0,2 C’luk bir düşüş söz konusu oldu. Batarya 0,5 C’da 200 devir sonunda 501 mAh/g deşarj kapasitesine sahip olduğu sonucuna ulaştıklarını sundular [44].



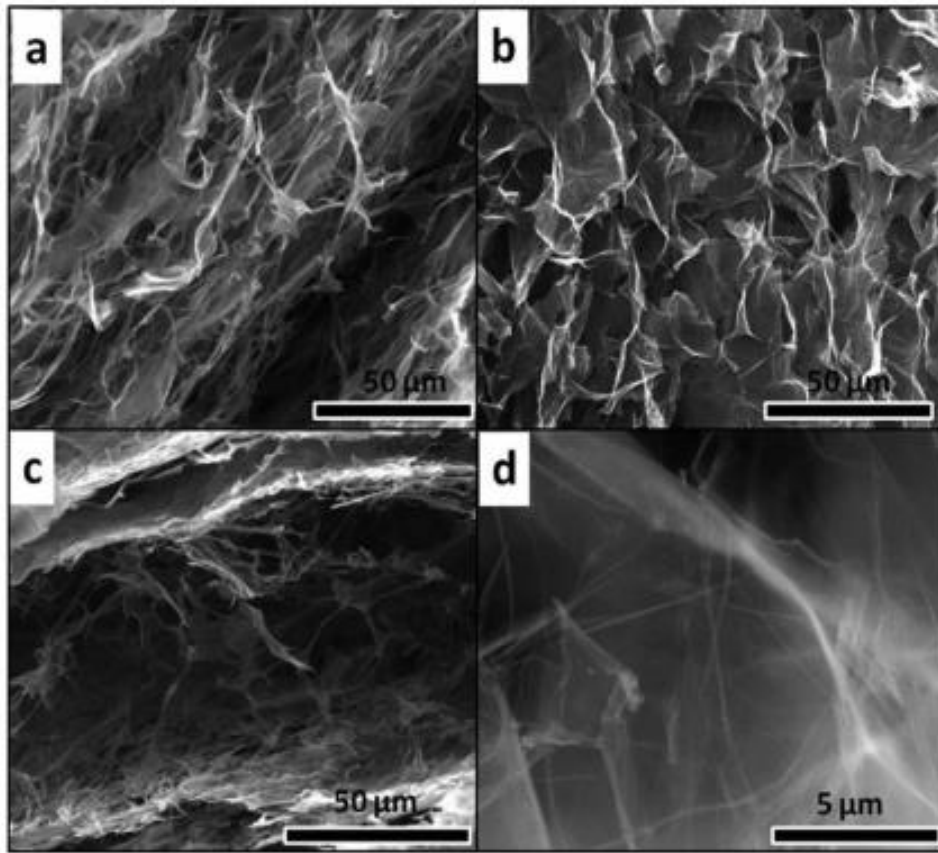
Şekil 3.13. (a) G/S ve (b) G/S-G ve (c) nin G/S-G döngülerinden sonraki yapısal değişikliklerinin şeması [44].

Li ve arkadaşları mercan benzeri indirgenmiş bir grafen oksit/tungsten sülfür (rGO/WS₂) melezi olan yeni bir kükürt katodu sundular. Bahsedilen katot indirgenmiş bir grafen oksit aerojel üzerinde yerinde büyüyen tungsten sülfür nano tanecikleri ile üretildi, sadece elektronik iletkenlik için üç boyutlu ağısı bir yapı sağlamakla kalmayarak aynı zamanda ara kimyasalları tutması için geniş yüzey alanı da sağladı. Yapılan test sonuçlarında 0,05 C’da 1531 mAh/g’lık yüksek deşarj kapasitesi ve %91,6’lık bir yüksek kükürt kullanımı sağladı. 1 C uygulandığında 883 mAh/g özel kapasiteye ve %0,086’lık döngü başına azalma oranı elde ettiler. Şekil 3.14.’de üretiminin şematik gösterimi verilmiştir [45].



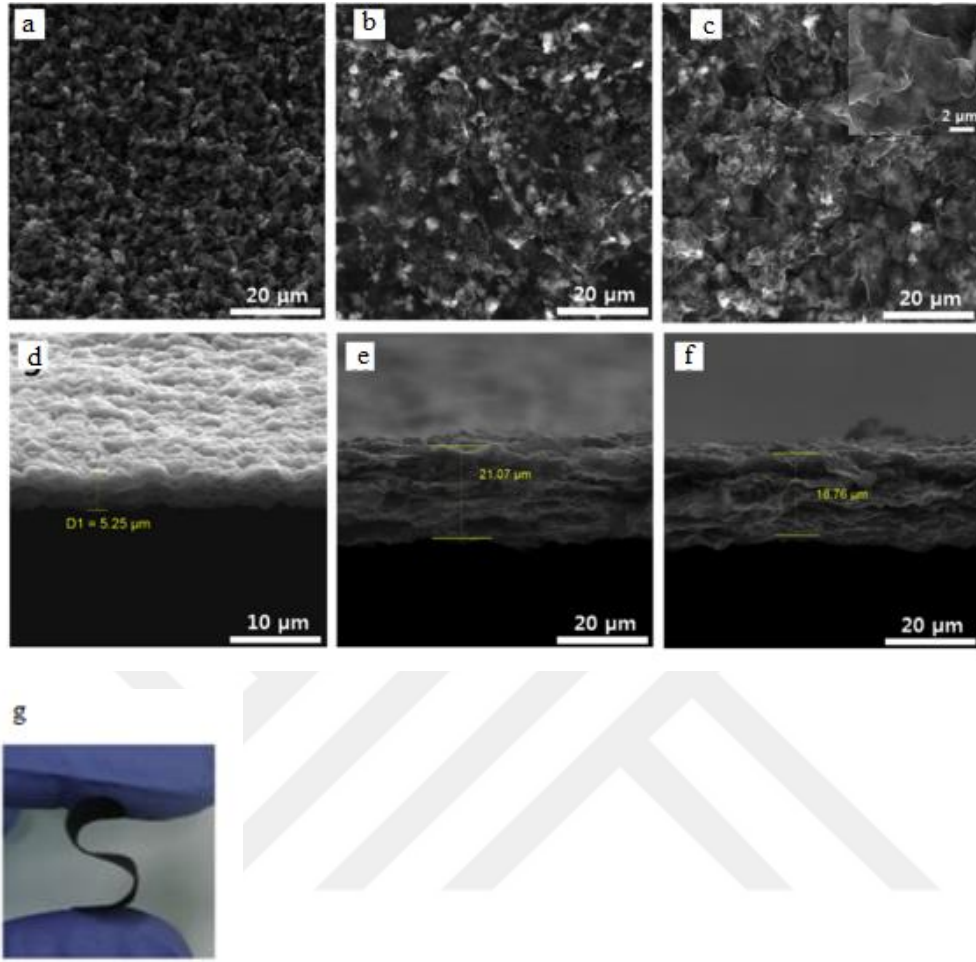
Literatürde yer alan çalışmalardan birinde, grafen oksit-karbon nanotüp-kükürt (GO-KNT/S) kompozitlerinden hazırlanan bir katotla ilgili yapılan çalışmada, elde edilen sonuçlara göre KNT’lerin %2’sinin kullanılmasıyla, KNT içermeyen numuneler

tarafından gösterilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Bu sonuca göre elde edilen verilerden yola çıkılarak hem spesifik kapasiteyi hem de kapasite tutma özelliğini önemli ölçüde geliştirdiği ve ısı olarak azaltılmış numunelerin performanslarının da geliştirdiğini göstermektedir. 100 şarj/deşarj döngüsünden sonra 100 C/100 devirden sonra 0,1 C hızında 500 mAh/g üzerinde tersine çevrilebilir kapasite değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Şekil 3.15.'de yapılan katotla ilgili SEM görüntüleri verilmektedir [46].



Şekil 3.15. a) GO/S, b) rGO/S ve c) GO-KNT/S ün SEM resimleri ve d) daha yakın büyütmede kaydedilen GO-KNT/S ün SEM görüntüsü [46].

Kim ve arkadaşları lityum kükürt pil için esnek bağlayıcı içermeyen üç boyutlu yüksek iletken karbon malzeme içeren katotlar hazırladılar (Şekil 3.16.). Elde edilen kükürt-karbon kompozit kağıt katodu, kükürt katodu veya kükürt-GO bileşiğinden oluşan katoda göre, 1386 mAh/g'lık yüksek geri dönüşlü spesifik kapasite, 5 C'a kadar iyi hız özelliği ve mükemmel döngü performansı (400 döngüden sonra %68 kapasite tutma) sergiledi [47].



Şekil 3.16. (a,d) S-GO, (b,e) S-GO/SP ve (c,f) S-GO/ÇDKNT kompozit kağıtların SEM görüntüleri ve (g) esnek bağlantısız S-GO kağıdı [47].

Hazırlanan bu tez kapsamında ise lityum kükürt piller için yüksek kapasiteli, esnek bir katot geliştirilmesi ele alınmıştır. Hazırlanan katot, kağıt şeklinde ve kükürt/indirgenmiş grafen oksit/karbon nanotüp (S/rGO/KNT) içerikli olacaktır.

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

Nano boyutlu kükürdün grafen ve karbon nanotüp (KNT) üzerine depozisyonu ve ardından filtrasyonu sonunda kükürt/indirgenmiş grafen oksit/karbon nanotüp içerikli (S/rGO/KNT) serbest kompozit kağıt katotların sentezi gerçekleştirildi. Bu kompozit yapının üretimi için öncelikle KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi ve grafitten grafen elde edilmesi gerekmektedir.

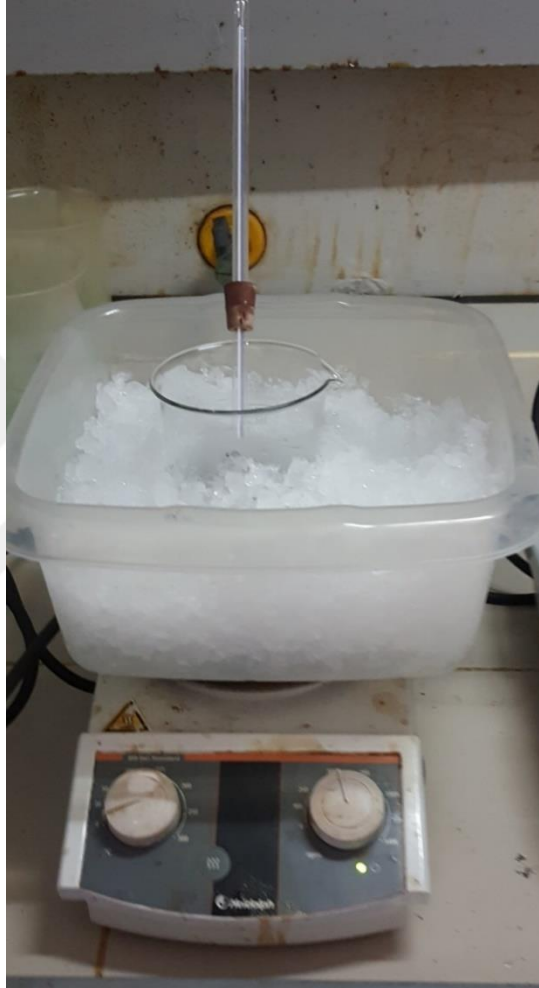
4.1. Grafen Oksit Sentezi

Kağıt nanokompozitlerde kullanılacak grafenin ön işleme tabi tutulmuş grafit tozlarından üretimi için modifiye Hummers metodu kullanılır [48]. Ön işlem prosesi için 1,0 g saf grafit tozu hacimce 1:3 oranında 50 mL nitrat asidi/sülfat asidi ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) çözeltisi ile 2 saat boyunca şiddetli karıştırmaya maruz bırakılır. Ardından pH nötral olana kadar saf su ile yıkanır. Yıkama işleminden sonra 80 °C'de hava atmosferinde 24 saat kurutmaya bırakılır. Kurutma sonrası ürün 800 °C'de 2 dk hava atmosferinde ısıl işleme maruz bırakılır.



Şekil 4.1. Ön işlem görmüş grafit.

Grafit oksit üretimi için 1,0 g ön işlem görmüş grafit tozu (Şekil 4.1.) ve 0,5 g katı sodyum nitrat (NaNO_3) 23 mL H_2SO_4 asit çözeltisine ilave edilir ve 2 saat magnetik karıştırıcıda homojen karışım elde edene kadar karıştırılır. Karışım buz banyosunda 0 °C'ye kadar soğutulur (Şekil 4.2.) ve reaksiyon sıcaklığı 20 °C altında tutularak karışıma 3,0 g katı potasyum permanganat (KMnO_4) yavaşça ilave edilir.



Şekil 4.2. Buz banyosu.

KMnO_4 ilavesinden sonra buz banyosu uzaklaştırılır ve karışım 35 °C'de 30 dk ısıtılır. 46 mL saf su yavaş yavaş karışıma ilave edilir ve ekzotermik reaksiyondan dolayı artan sıcaklık 98 °C'de 15 dk korunur. Sonra 140 mL sıcak su ve 10 mL sulu hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisi karışıma sırayla ilave edilir. 2 saat karıştırma sonunda koyu sarı renkli homojen süspansiyon elde edilir (Şekil 4.3.). Elde edilen ürün saf su ile pH 5 olana kadar yıkanır ve santrifüjlenir. Ürün 80 °C'de etüvde

kurutulur ve grafit oksit elde edilir. Grafit oksitten grafen oksit elde etmek için ultrasonikasyon ile grafit tabakaları arasındaki mesafe artırılmalıdır [49].



Şekil 4.3. Peroksit ilavesi sonrası.

4.2. Fonksiyonelleştirilmiş KNT Üretimi

KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesinde, ilk önce üretim yönteminden kaynaklı safsızlık, amorf karbon, grafit partikülleri ve demir, kobalt, nikel (Fe, Co, Ni) gibi katalizör metalleri gidermek amacıyla KNT'lere iki aşamalı saflaştırma işlemi uygulanır. İlk aşamada KNT'ler 350 °C'de 1 saat bekletilir. Ardından oda sıcaklığına soğutulan KNT'ler 1 saat derişik HCl çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Tozlar daha sonra saf su ile yıkanarak 80 °C'de kurutulur. Saflaştırma işlemi tamamlanan KNT'ler derişik hacimce (v/v) 3:1 oranında H₂SO₄/HNO₃ asit karışımında 5 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılarak kimyasal oksidasyona maruz bırakılır. Süzölen karışım saf su ile pH değeri 7 olana kadar defalarca yıkanır ve ardından 80 °C sıcaklıkta kurutulur. Asidik işlem ile fonksiyonel gruplar KNT yüzeyine bağlanarak grafitik ağlarının kimyasal reaktivitesi arttırılır [14, 49, 51].

4.3. S/rGO/KNT İçerikli Katot Sentezi

Nanokompozit katot sentezi sırasında içerdikleri kükürt miktarına göre 3 grup çalışma yapılmıştır ve bu çalışmalara ait detayı bilgiler Tablo 4.1.'de görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, genel olarak baz alınan sistem belli oranda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ içeren sulu çözeltiler hazırlamaktır. Bu çözelti içerisine 0,6 mg/mL GO olacak şekilde ağırlıkça 2:1 oranında grafit oksit ve KNT karışımı ilave edildi. Elde edilen karışım ultrasonikasyon işlemine (Şekil 4.4.) tabi tutulmadan evvel homojen dağılımın sağlanması yani kararlı bir süspansiyonun elde edilmesi amacıyla yüzey aktif madde ilavesi yapıldı [13, 34, 40, 52]. Bu nedenle, karışıma non-iyonik yüzey aktif madde olan Tween 80'den 1 mL ilave edildi. Ayrıca bu karışıma, KNT ve GO süspansiyonunun gözenekliliğini arttırmak için kağıt içine hapsedilecek ve kağıt kurutulurken uzaklaştırılacak olan kolay buharlaşan organik bileşiklerden olan 10 mL etanol ilave edildi [53]. 2 saat boyunca yüksek güçte ultrasonikasyon ile karışım iyice karıştırarak istenilen homojen dağılım sağlandı ve kararlı bir süspansiyon elde edildi. Bu homojen süspansiyon HCl ile yavaşça titre edilerek karıştırıldı. HCl eklenmesi esnasında yapıda bulunan sülfür anyonlarının kükürt nanopartikülleri şeklinde grafit oksit ve KNT'lerin yüzeyine komproporsiyon reaksiyonu yoluyla depozisyonu sağlandı ve S/GO/KNT nanokompoziti elde edildi.

Tablo 4.1. Farklı kükürt oranlarında yapılan çalışmalar.

Eklenen Maddeler	Grup A	Grup B	Grup C
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,18 gram	0,35 gram	0,52 gram
GO	30 mg	30 mg	30 mg
KNT	15 mg	15 mg	15 mg
Saf su	40 mL	40 mL	40 mL
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10 mL	10 mL	10 mL
Tween 80	1 mL	1 mL	1 mL
HCl	0,15 M - 11 mL	0,3 M - 11 mL	0,5 M - 11 mL

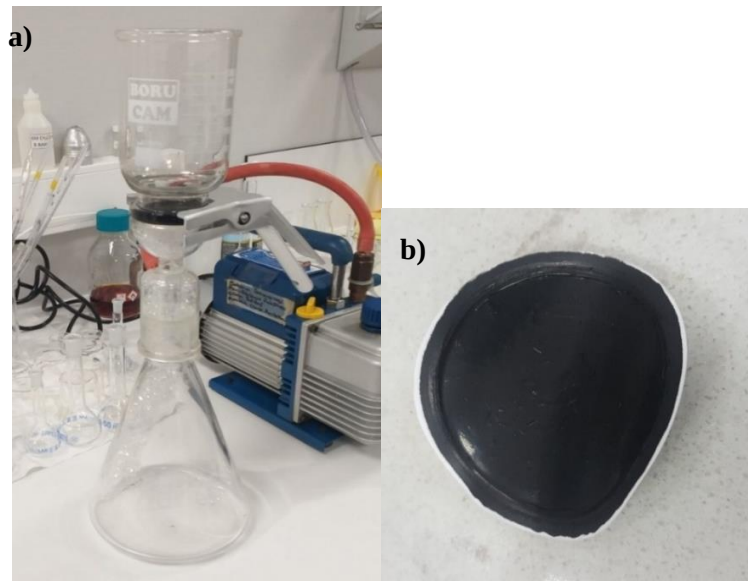
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve HCl arasındaki ilgili reaksiyon aşağıdaki denklemde (4.1) görülmektedir.



Bu karışım 18 saat manyetik karıştırıcıda 500 rpm’de karıştırıldıktan sonra 0,22 µm gözenekli polivinilidiflorür (PVDF) membran filtreden (Millipore, Durapore Membrane) vakum filtrasyon sistemiyle süzüldü (Şekil 4.5.). Saf su ve etanol ile üçer kez yıkama yapıldı. Filtrasyondan sonra kağıt 1 gün boyunca kurutmaya bırakıldı. Kuruyan kağıt kendiliğinden membrandan filtreden sıyrıldı. Böylece, esnek ve serbest yapıda S/GO/KNT kağıt üretimi gerçekleşmiş oldu.



Şekil 4.4. Ultrasonikasyon işlemi.



Şekil 4.5. a) Vakum filtrasyon düzeneği ile süzme ve b) süzme sonunda elde edilen kağıt.

Hazırlanan bu S/GO/KNT kağıt yapıdan S/rGO/KNT serbest kompozit kağıt katotları elde etmek için hidrazin (N_2H_4) gibi bir indirgen maddeyle her seferinde 15 mL saf su içerisine farklı hacimlerde hidrazin ilave edilerek indirgeme çalışmaları yapıldı (Tablo 4.2., 4.3., 4.4.). Yapılan indirme çalışmalarında grafen oksit indirgenmiş grafen oksit haline geldi. Ancak indirgeme işleminden önce, indirgeme esnasında aktif madde kaybının meydana gelmemesi ve kükürdün üç boyutlu hibrit karbon yapısına daha iyi emdirilmesi için elde edilen S/GO/KNT kağıtlar için belirli sıcaklıklarda ve farklı bekleme sürelerinde etüv çalışmaları yapıldı.

Tablo 4.2. A grubu ürünlerin indirgeme çalışmaları.

Ürün Adı	Etüv/dk	Hidrazin/mL	Bekleme süresi	Sonuç
A grubu 1. ürün	-	400 μ L	-	Parçalandı
A grubu 1. ürün	110 °C / 120 dk	400 μ L	2 gün	Parçalanma görülmedi.
A grubu 2. ürün	-	400 μ L	-	Parçalandı
A grubu 2. ürün	110 °C / 120 dk	400 μ L	3 gün	Parçalanma görülmedi.

Tablo 4.2.'de verilen A grubu indirgeme çalışmalarında 1. ürün ile 2. ürün arasındaki fark sodyum dodesilsülfat (SDS) varlığıdır. Yani ikinci ürünün hazırlanmasında sodyum dodesilsülfat içeren KNT kullanılmıştır. Bunun sebebi ilk üründe KNT ve GO'in yeterince iyi dağılmamasıydı. Ancak sonraki B ve C grubu ürünlerinde Tween 80 miktarı artırılarak bu sorun çözüldü. Tablo 4.3.'de gösterilen B grubu ürünleri için etüvde bekleme süresi, hidrazin miktarı ve hidrazin içerisinde bekleme süreleri için deneme çalışmaları yapıldı.

Tablo 4.3. B grubu ürünlerin indirgeme çalışmaları.

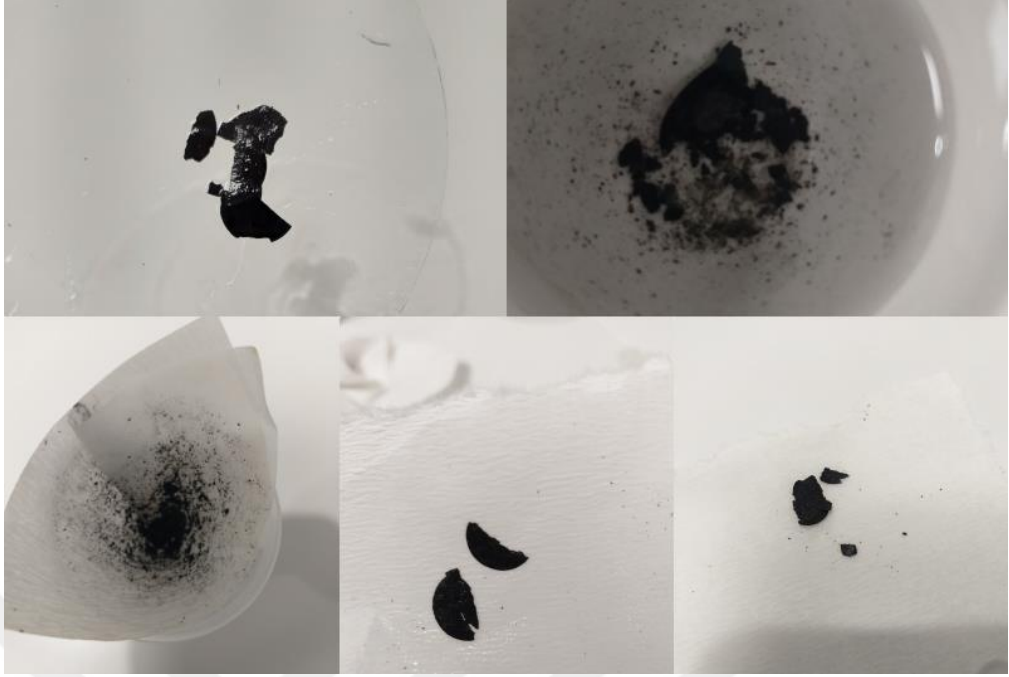
Ürün Adı	Etüv/dk	Hidrazin/mL	Bekleme süresi	Sonuç
B grubu 1. ürün	-	300 μ L	-	Parçalandı.
B grubu 1. ürün	110 °C / 30 dk	400 μ L	1 saat	Parçalanma görülmedi.
B grubu 1. ürün	110 °C / 60 dk	800 μ L	1 saat	Parçalanma görülmedi.
B grubu 1. ürün	110 °C / 90 dk	800 μ L	1 saat	Parçalanma görülmedi.
B grubu 1. ürün	110 °C / 120 dk	400 μ L	2 saat	Parçalanma görülmedi.

Şekil 4.6.'da farklı indirgeme çalışmaları sonucunda bazı katot malzemelerinin parçalanmış halleri gösterilmektedir.

C grubu çalışmalarında sıcaklık ve bekleme süresi çalışıldı. Tablo 4.4.'de verilmiştir. Önceki çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre hidrazin miktarları da 1 mL'ye kadar çıkartıldı.

Tablo 4.4. C grubu ürünlerin indirgeme çalışmaları.

Ürün Adı	Etüv/dk	Hidrazin/mL	Bekleme süresi	Sonuç
C grubu 1. ürün	110 °C / 60 dk	1 mL	1 saat	Parçalanma görülmedi
C grubu 2. ürün	110 °C / 60 dk	1 mL	1 saat	Parçalanma görülmedi
C grubu 2. ürün	50 °C / 60 dk	1 mL	20 dk	Parçalanma görüldü.
C grubu 2. ürün	80 °C / 60 dk	1 mL	15 dk	Parçalanma görüldü.
C grubu 3. ürün	-	150 µL	10 dk	Parçalanma oldu.
C grubu 3. ürün	50 °C / 60 dk	150 µL	20 dk	Parçalanma görüldü.
C grubu 3. ürün	80 °C / 60 dk	150 µL	15 dk	Parçalanma görüldü.
C grubu 3. ürün	80 °C / 120 dk	150 µL	20 dk	Parçalanmaya yeni başladı.
C grubu 3. ürün	110 °C / 15 dk	1 mL	14 saat	Parçalanma biraz oldu.
C grubu 4. ürün	110 °C / 15 dk	1 mL	20 saat	Parçalanma oldu.
C grubu 4. ürün	110 °C / 30 dk	1 mL	20 dk	Parçalanma olmadı.
C grubu 4. ürün	100 °C / 30 dk	1 mL	30 dk	Parçalanma görülmedi
C grubu 4. ürün	100 °C / 15 dk	1 mL	30 dk	Parçalanma görülmedi
C grubu 4. ürün	100 °C / 15 dk	1,5 mL	30 dk	Yıkarken parçalandı.
C grubu 4. ürün	100 °C / 15 dk	1 mL	60 dk	Yıkarken parçalandı.



Şekil 4.6. İndirgeme sonucu parçalanan farklı ürünler.



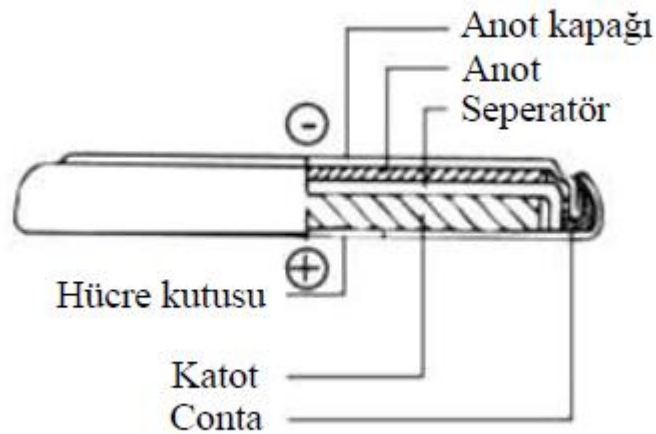
Şekil 4.7. Elde edilen indirgenmiş katot materyali

Sonuç olarak, S/rGO/KNT serbest nanokompozit kağıt katotlar bu üretim yöntemi ile çamur hazırlanmasına gerek olmadan, akım toplayıcı, iletken katkı maddeleri ve bağlayıcı kullanılmadan çevre dostu bir proses ile üretilmiş oldu (Şekil 4.7.). Elde edilen bu esnek ve serbest katotlar CR2032 Li-S düğme pillerin üretilmesinde kullanıldı.

4.4. Li-S Pil Basımı

Elde edilen esnek ve serbest S/rGO/KNT kağıtlar katot, metalik lityum anot, klasik polipropilen seperatör (Celgrad 2400) ve 1:1 oranında DOL-DME içerisinde hazırlanan 1 M LiTSFI ve 0,1 M LiNO₃ çözeltileri elektrolit olarak kullanıldı.

S/rGO/KNT nanokompozit kağıt katot olarak kullanıldığı için ayrıyeten iletken altlık üzerine hazırlık işlemi gerekmedi. Üretilen elektrot malzemelerinin test edilebilmesi için CR2032 düğme tipi hücreler MBraun-Labstar MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda (glove box) hazırlandı. Şekil 4.8. CR2032 düğme tipi hücrenin bileşenlerini göstermektedir. Hücre oluşturulduktan sonra bir zımba yardımıyla kapatılmıştır.



Şekil 4.8. CR 2032 düğme tipi hücrenin yapısı [14].

4.5. Katot Materyalinin Karakterizasyon Çalışmaları

4.5.1. İnfrared spektroskopisi (IR)

Moleküler yapıda olan maddeler için infrared absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları; atom veya atom gruplarının, titreşim veya dönme enerji seviyelerinden bir diğerine geçişleriyle sağlanan enerjinin değişiminden kaynaklanmaktadır. İnfrared spektroskopisi, daha çok kızılötesi ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyu aralığı 0,78-1000 μm olmasına rağmen infrared spektroskopisinde genellikle dalga boyu 2,5-25 μm arasında olan ışınlardan yararlanılır [54, 55].

Kızılötesi bölgesinde absorplanan enerji molekül içerisindeki bağları koparmaya yetmez ancak atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Soğurma bantları olarak görülen bu titreşmeler molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişim yapabilen titreşmelerdir. Bu nedenle, homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç bütün moleküller kızılötesi ışınlarını absorplar ve infrared spektrumu verirler. İnfrared spektroskopisi organik yapı analizinde kullanılan en önemli yöntemlerden birisidir [55, 56].

S/rGO/KNT içerikli katot için GO’lerde indirgeme işlemini incelenmek amacı ile Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) spektroskopisi kullanılmıştır. Bu amaçla sentezlenen grafen oksidin, indirgeme işlemi görmemiş S/GO/KNT kağıdı ve indirgeme yapılmış olan S/rGO/KNT kağıdının spektrumları 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Spectrum Two model PerkinElmer Fourier Transformation Infrared Spektrometresi ile alınarak optik özellikleri incelenmiştir.

4.5.2. X-ışını difraksiyonu (XRD)

Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi x-ışını difraksiyonu (XRD) ile sağlanabilir. Bu sayede pratik olarak XRD ile birlikte

kristal bileşiklerin kalitatif olarak tanınması mümkün olabilir. Bu metot da, x-ışınları içerisinde geçtiği maddenin elektronları ile etkileşerek saçılmalar meydana getirir [54].

Tez çalışması altında üretilen nanokompozit ince kağıt katot malzemesinin yapısı Rigaku D/MAX/2200/PC marka Cu/K α radyasyonu ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$) kullanılan x-ışını difraksiyon (XRD) cihazı ile karakterize edilmiştir. Taramalar $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında yapılmıştır.

4.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerindeki etkileşimlerinden yola çıkarak SEM görüntüsü oluşur. Elektron demetleri numune yüzeyini taraması sırasında oluşan ışımlar veya geri yansıyan elektronların uygun dedektörlerle sayımından sonra katot ışın tüpünün ekranında elde edilir.

Taramalı elektron mikroskobu, malzeme karakterizasyonu amacıyla birden fazla kullanım alanı olan bir cihazdır. Uygun fiyat aralığı ve geniş bilgi vermesinden dolayı diğer mikroskoplara göre daha çok tercih edilir. Taramalı elektron mikroskobu, katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlamaktadır [57, 58].

Elde edilen nanokompozit katodun yüzey morfolojisinin incelemek için FEI Quanta 450 FEG model alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) kullanılmıştır.

4.5.4. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDS)

Elde edilen katot içerisindeki kükürt varlığını gözlemleyebilmek için enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) tekniği kullanılmıştır.

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi ile yüzeydeki bileşenlerin nitel ve nicel olarak analizi yapılmaktadır. Ancak EDS, taramalı elektron mikroskobu ile birlikte kombineli şekilde çalışır. Bilindiği üzere taramalı elektron mikroskobu tekniğinde elektron demeti kullanılır ve katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. EDS ise elektron bombardımanına maruz kalan katı numunenin verdiği x-ışını emisyonunu ölçmektedir [58].

Yüzeyde bulunan türlere göre söz konusu x-ışını emisyonunun enerjisi ya da dalga boyu farklılık gösterir [14]. Numunelerin kimyasal bileşimi FEG-SEM (FEI Quanta 450 FEG) cihazına bağlı enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDS) ile belirlenmiştir.

4.5.5. Raman spektroskopisi

IR’de gözlenemeyen ya da oldukça zayıf absorpsiyon bandı veren titreşim modları çoğunlukla Raman spektroskopisinde görülebilir. Raman spektroskopisi ışının absorpsiyonu yerine daha çok saçılmasından kaynaklı bilgi verir Madde ile etkileşen ışının büyük bir kısmı elastik (Rayleigh), çok az bir kısmı ise elastik olmayan (Raman) saçılma yapar [56].

Yapılan çalışma sonrasında farklı grup katotların indirgenmesiyle ilgili bilgi edinebilmek için RAMAN RXN SYSTEMS raman spektroskopisi cihazı kullanıldı.

4.6. Pil Testleri

Pillerin elektrokimyasal performanslarını test edebilmek için pillerin oda sıcaklığında şarj-deşarj işlemi 1,5-3,0 V aralığında MTI BST8-MA Battery Analyzer cihazı ile 0,1C çevrim hızında sabit akım yoğunluğunda 100 çevrim yapıldı. Li-S pillerin basımında A, B ve C grubu şeklinde üretilen S/rGO/KNT katotlar çalışma elektrotu olarak kullanılarak Ar atmosferinde eldivenli kutuda (glove box) CR2032 düğme piller basılmıştır. Li-S pillerde, üretilen katotlara karşı anot olarak metalik Li kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1:1 DOL-DME içerisinde hazırlanan 1 M LiTFSI ve

0,1 M LiNO_3 çözeltisi, seperatör olarak ise polipropilen seperatör Celgrad 2400 kullanılmıştır. Üç farklı katot aktif madde içeren CR2032 düğme pillerin EIS, CV analizlerinin yanı sıra şarj-deşarj testleri yapılarak kapasite kıyaslamaları yapıldı.

4.6.1. Dönüşümlü voltametri

Bu yöntem, alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrotu ile bir karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan ve değeri zamanla değişen potansiyele bağlı olarak, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçümüne dayanır [54].

Dönüşümlü voltametrde (CV) potansiyel, bir başlangıç potansiyelinden başlanarak belirli bir tarama hızıyla bir dönüşüm potansiyeline kadar değiştirilir. Dönüşüm potansiyeline ulaşıldığında hiç ara verilmeden tekrar aynı tarama hızıyla başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu şekilde istenildiği kadar tarama yapılabilir. Dönüşümlü voltametrde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı olabileceği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak voltamogramlar değişik şekiller almaktadır. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü olabilir. Genel olarak elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen reaksiyonlar bir voltamogramın şeklini belirleyici unsurlardır [59].

Dönüşümlü voltametri (CV) çalışmaları OrigaFlex OGF500 model OrigaLys ElectroChem SAS cihazı ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri eğrileri 1,5–3,0 V aralığında $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında elde edilmiştir.

4.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Son yıllarda yaygın olarak uygulanan elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için etkili bir tekniktir [60]. Bir devredeki toplam dirence empedans denir. Empedans spektroskopisi ise alternatif akım uygulanarak polarizasyon direncinin

belirlenmesidir. Bir pilin empedans davranışı pilin çalışma karakteristikleri hakkında önemli oranda bilgi sağlayan ve yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Frekans değişimi ile empedans spektrumunda gözlenen yarıdairesel davranış aktif bir olayın gerçekleştiğini göstermektedir [6].

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları OrigaFlex OGF500 model OrigaLys ElectroChem SAS cihazı ile yapılmıştır. Empedans spektrumları 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01–1000 kHz frekans aralığında alınmıştır.



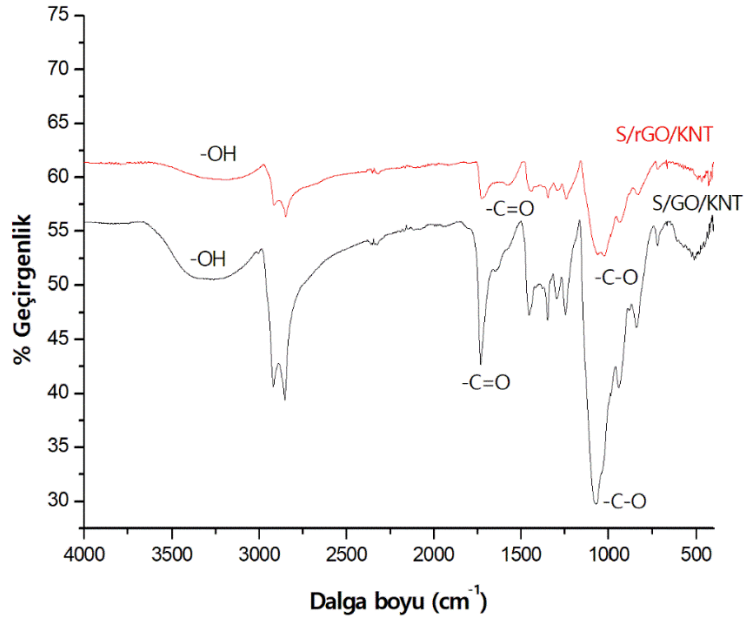
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR

5.1. S/rGO/KNT Nanokompozit Katot Materyalinin Karakterizasyonu

S/rGO/KNT nanokompozit kağıtlar üretildikten sonra malzemelerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları FT-IR, RAMAN, XRD, FEG-SEM ve EDS yöntemleriyle gerçekleştirildi.

Bu amaçla, öncelikle, indirgeme çalışmalarının istenildiği gibi olup olmadığını kontrol etmek için S/GO/KNT ve S/rGO/KNT arasındaki IR spektrumları karşılaştırıldı. IR spektrumları çalışması 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 8 kez tarama sayısında Spectrum Two model PerkinElmer Fourier Transformation Infrared Spektrometresi ile yapıldı.

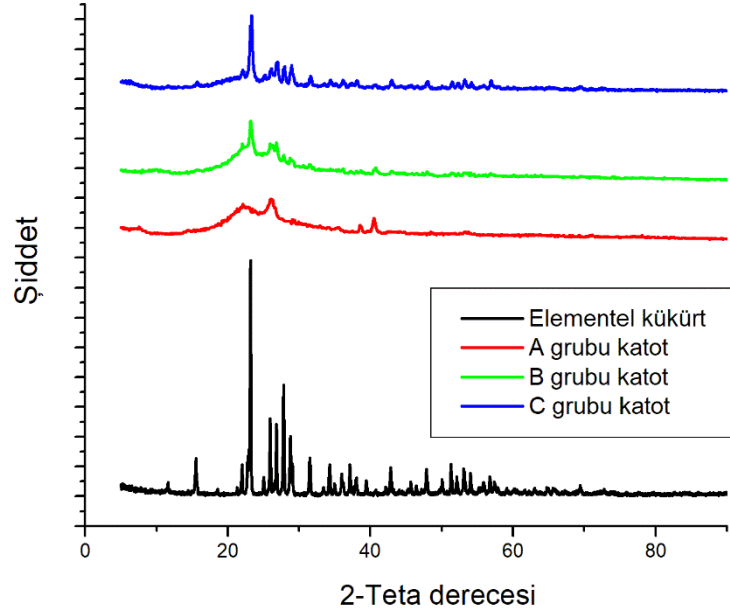
Şekil 5.1.'de her iki yapıya ait IR spektrumu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, S/GO/KNT içerikli kağıt numunesine ait spektrumda 3315,87 cm^{-1} 'de geniş bir -O-H titreşim bandı ile yaklaşık 1750 ve 1000 cm^{-1} 'de sırasıyla -C=O ile -C-O gruplarına ait gerilme titreşim bantları bulunmaktadır. 100 °C 15 dk etüvde ve 1 mL hidrazin içerisinde 30 dk bekletilerek indirgeme çalışması yapılmış olan S/rGO/KNT içerikli katot materyalinde ise -O-H, C=O ve -C-O gruplara ait piklerin şiddeti yok denebilecek düzeyde azalmaktadır. Buradaki spektrumlardan yola çıkarak yapıdaki grafen oksidin yeterli derecede indirgendiği ve S/rGO/KNT yapısının elde edildiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 5.1. S/GO/KNT ve S/rGO/KNT numunelerine ait FT-IR spektrumları.

S/rGO/KNT içerikli nanokompozit katotların kristal yapıları için farklı kükürt içeriğine sahip 3 grup çalışmadan XRD analizi yapıldı. Şekil 5.2.'de XRD difraktogramları görülmektedir.

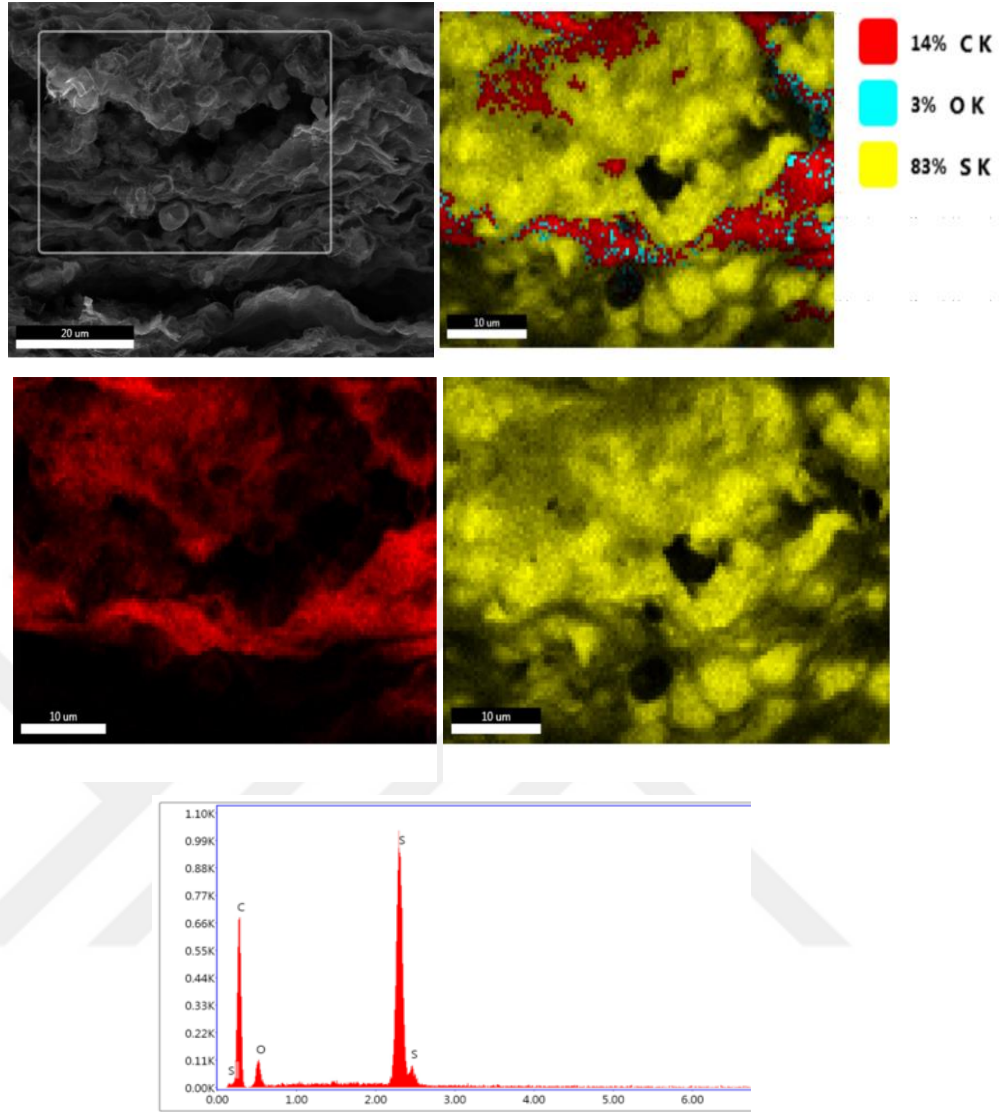
XRD çalışmaları Rigaku D/MAX/2200/PC marka Cu/K α radyasyonu ($\lambda = 1,54050$ Å) kullanılan x-ışını difraksiyon (XRD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Taramalar $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında yapılmıştır. XRD sonuçları çözümlenirken S için JCPDS 00-008-0247 kart numarası ile C için 00-026-1080 JCPDS kart numarası girilmiştir. Sırasıyla 23° ve 26° civarında S için (222) düzlemine ve karbon için de (002) düzlemine ait pikler görülmektedir. Sonuç olarak, S/rGO/KNT nanokompozit kağıtlara ait difraktogramlarda gözlemlendiği üzere, elde edilen pikler tamamen literatürle uyumlu olup başka herhangi bir safsızlık piki görülmemiştir [61-63].



Şekil 5.2. Elementel kükürt, A grubu, B grubu ve C grubu S/rGO/KNT nanokompozit katotların XRD incelemeleri.

XRD sonuçlarına göre, A grubundan C grubuna doğru kükürt piklerinin şiddetlerinde belirgin bir artış görülmektedir. Bu durum, kükürt içeriklerinin artışıyla doğru orantılı olup beklenen bir sonuçtur.

Numunelerin kimyasal bileşimi FEG-SEM (FEI Quanta 450 FEG) cihazına bağlı enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDS) ile belirlenmiştir. Şekil 5.3.'de EDS ile gerçekleştirilen elementel haritalama sonuçları görülmektedir. Şekilde sırasıyla C grubu katoda ait FEG-SEM kesit görüntüsü, toplam element dağılımı ve yüzdesini gösteren harita, C ve S haritası görülmektedir. Şekilden anlaşılabileceği üzere analizi yapılan katot materyalinin içeriğinde bulunan S, C ve O elementleri farklı renklerle temsil edilmekte ve yapının başka bir safsızlık içermediği görülmektedir. Renk dağılımlarına bakıldığında kükürt içeriğinin yoğun olduğu bölgelerde dahi homojen bir element dağılımı söz konusudur. Ayrıca, EDS analiz piki ve yüzde sonuçlar incelendiğinde S içeriği beklenen seviyeyi yakalamıştır. Sonuç olarak, numune bileşimindeki karbon, oksijen ve kükürdün atomik yüzdeleri S/rGO/KNT yapısıyla uyum göstermektedir.

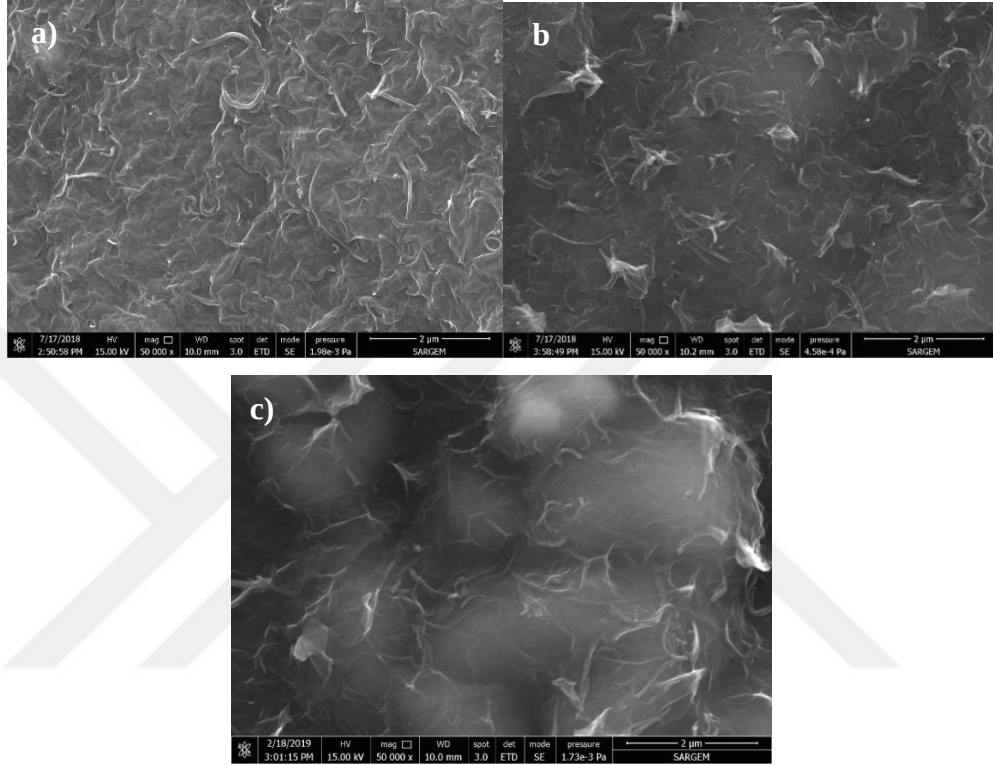


Şekil 5.3. C grubu S/rGO/KNT katoda ait EDS analizi ve elementel haritalama.

S/rGO/KNT içerikli katot yapılarının morfolojik değişimlerinin incelenmesi için farklı kükürt içeriklerine sahip, indirgeme işlemi görmüş numuneler için aynı büyüklükte FEG-SEM mikrografları alınmıştır. Elde edilen nanokompozit katodun yüzey morfolojisini incelemek için FEI Quanta 450 FEG taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.

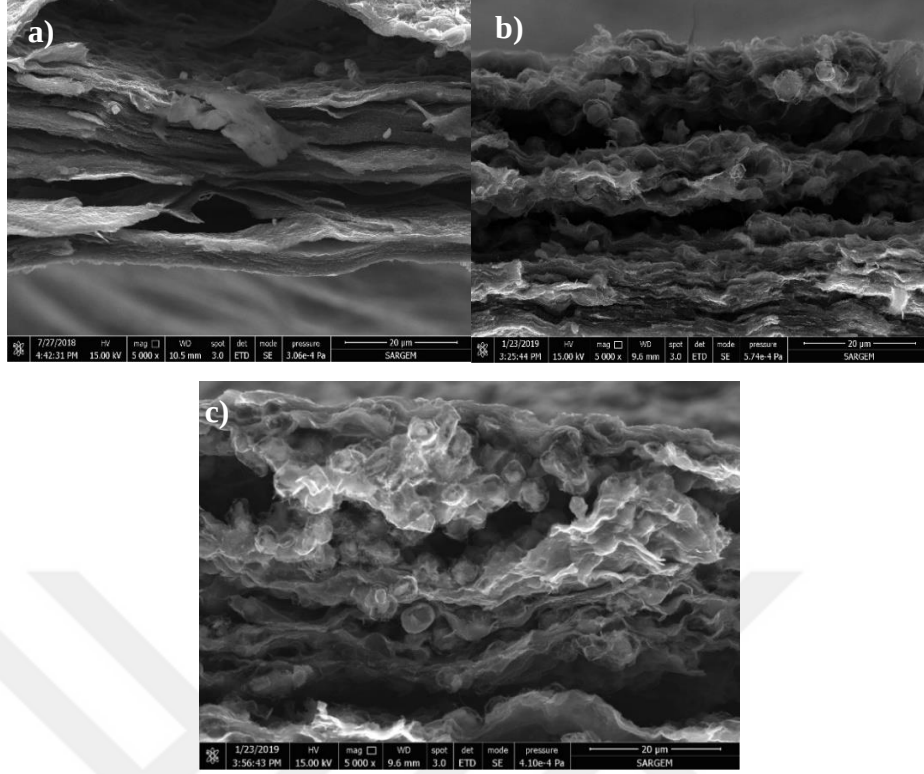
Şekil 5.4.'de 50000 büyütmede verilen FEG-SEM görüntülerinde her üç numuneye ait yüzey morfolojisi çatlaksız ve homojen dağılımlı gözükmektedir. Şekil 5.4.a)'da verilen A grubu katoda ait görüntüde kükürt miktarı çok az olduğu için yüzeyde çoğunlukla karbon nanotüpler ve grafen tabakaları ön planda gözükmektedir. Şekil

5.4.b)'de kükürt içeriğinin artışıyla yüzeyde değişiklik gözlenmeye başlanmış ve Şekil 5.4.c)'de kükürt partiküllerine ait görüntü tamamıyla belirginleşmiştir. Burada, kükürt partiküllerini perde şeklinde saran karbon nanotüp ve grafen tabakaları görülmektedir.



Şekil 5.4. a) A grubu ürün, b) B grubu ürün ve c) C grubu ürün için FEG-SEM yüzey görüntüleri.

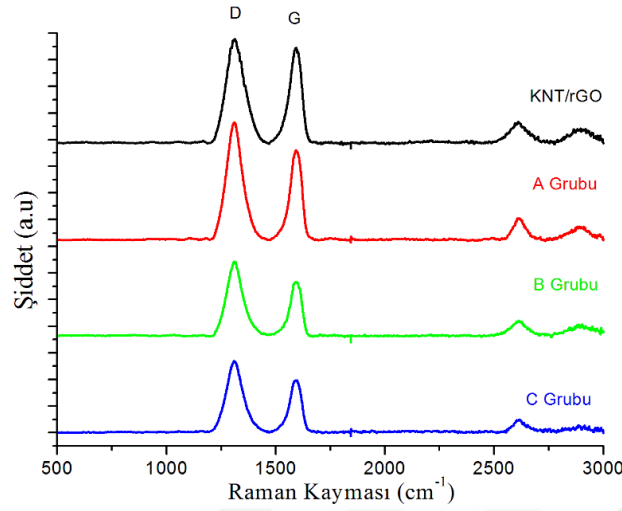
Şekil 5.5.'de bu üç numuneye ait verilen FEG-SEM kesit görüntülerinden Şekil 5.5.a)'da A grubu ürün daha dağınık yapıda gözükmemektedir. Her üç numunede de grafen katmanları görülmektedir. Şekil 5.5.b) ve c)'de ise sırasıyla B ve C grubu ürünlerin kesitleri görülmektedir. Her iki numunede de kükürt partikülleri grafen katmanları arasına yerleşmiştir. C grubu ürün kükürt içeriği açısından daha fazla olduğu için doğal olarak katmanlar arasında daha yoğun partikül bulunmaktadır. Elde edilen FEG-SEM yüzey ve kesit görüntüleri üretilen ürünlerden beklenen doğrultuda sonuçlar vermiştir.



Şekil 5.5. a) A grubu ürün, b) B grubu ürün ve c) C grubu ürün için FEG-SEM kesit görüntüleri.

Raman spektrumlarında, G bandı (yaklaşık 1590 cm^{-1}) düzenli yapıya ait sp^2 C atomlarından kaynaklanırken, D bandı (yaklaşık 1320 cm^{-1}) düzensiz, amorf ya da dejenere olmuş yapı ile ilişkili olup sp^3 C atomlarından kaynaklanır. Bu bantların yoğunluk oranı (I_D / I_G) bize yapının bozuklukları hakkında bilgi verir. Eğer I_D/I_G oranı yüksek ise yapıda o derece dejenere olduğu düşünülebilir [64].

Yapılan Raman analizleri sonucunda sırasıyla KNT/rGO, A grubu, B grubu ve C grubunun incelenen I_D/I_G oranlarının değerleri sırasıyla; 1,08, 1,31, 1,37 ve 1,38 bakıldığında kükürt eklenen A, B ve C grubu ürünlerin KNT ve rGO ürününe nazaran daha poröz bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Bunun sebebi de hedeflediğimiz üzere GO tabakaları arasına kükürtlerin yerleşmiş olmasıdır. Kükürtler GO tabakaları arasına yerleştikçe katmanlar arasındaki açıklık artmakta ve yapının yüzeyinde gözeneklerle birlikte porözite de artmış olmaktadır. Ürünler içindeki kükürt miktarı arttıkça dejenerasyon arttığı için I_D/I_G oranları da artış göstermektedir. Şekil 5.6.'da verilen Raman spektrumlarına bakıldığında I_D/I_G oranları arasındaki ilişki gözlemlenebilir.



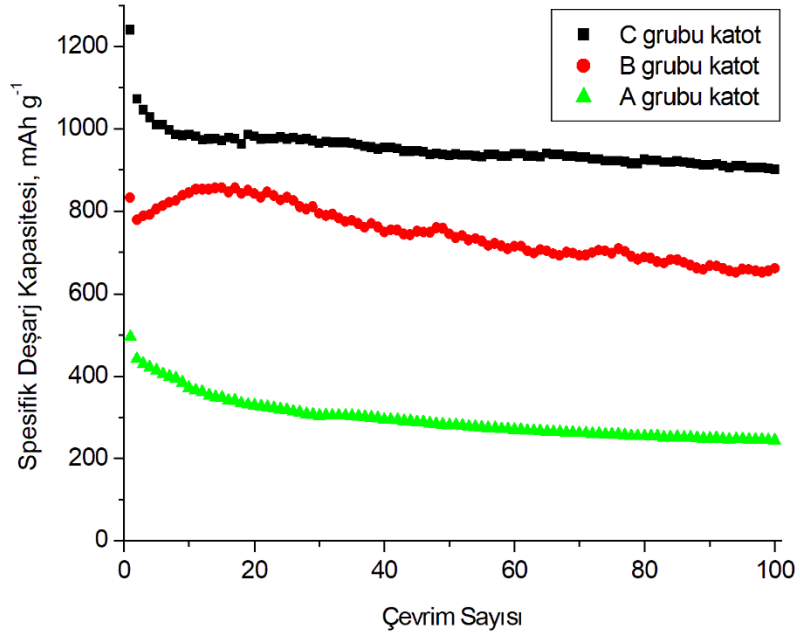
Şekil 5.6. KNT/rGO, A grubu, B grubu ve C grubu ürünlerinin Raman spektrumları.

5.2. S/rGO/KNT Nanokompozit Katot Materyallerinin Elektrokimyasal Pil Performansı

A, B ve C grubu şeklinde üretilen ve farklı aktif madde içeriğine sahip S/rGO/KNT nanokompozit katotlar CR2032 düğme pil şeklinde argon atmosferindeki eldivenli kutuda (glove box) basılarak, elektrokimyasal performansları oda sıcaklığında 1,5-3,0 V aralığında ve 0,1C çevrim hızında MTI BST8-MA Battery Analyzer cihazı ile 100 çevrim boyunca test edilmiştir. Li-S pillerde, üretilen katotlara karşı anot olarak metalik Li kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1:1 DOL-DME içerisinde hazırlanan 1 M LiTFSI ve 0,1 M LiNO₃ çözeltisi, seperatör olarak ise polipropilen seperatör Celgrad 2400 kullanılmıştır.

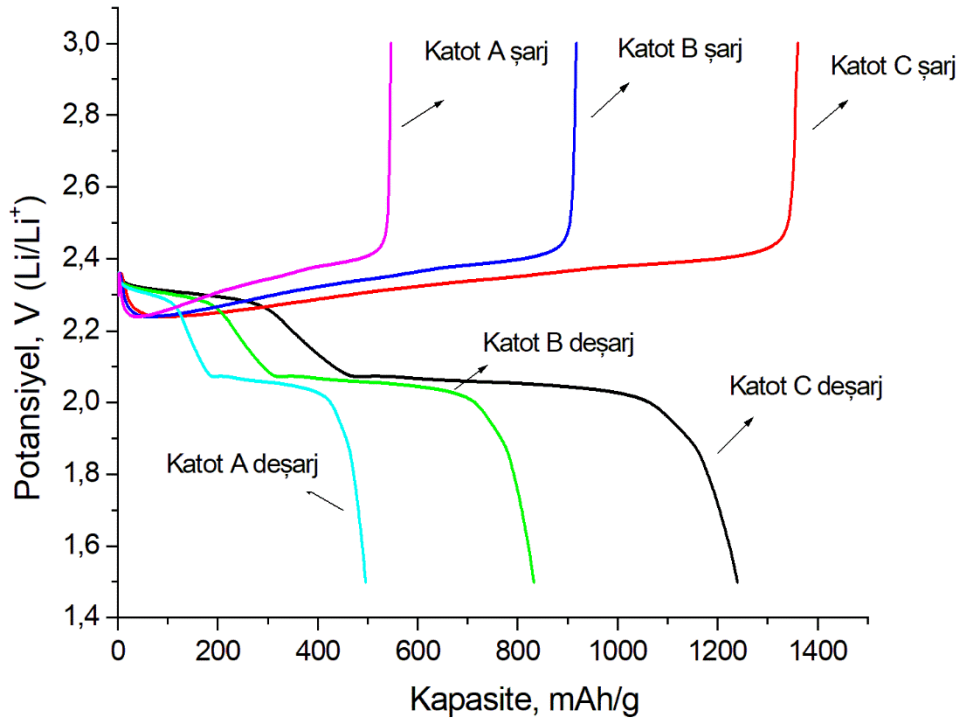
Şekil 5.7. her üç numuneye ait spesifik deşarj kapasitesinin 100 çevrim boyunca değişimini kıyaslayarak göstermektedir. Katot aktif madde içeriği fazla olan numune beklenildiği gibi daha yüksek deşarj kapasitesi sunmuştur. A, B ve C grubu katotlar ilk deşarjda sırasıyla 496, 832 ve 1240 mAh/g, ikinci deşarjda 442, 779 ve 1072 mAh/g ve 100. deşarjda ise 243, 661 ve 900 mAh/g kapasite elde edilmiştir. Kükürt içeriği yani katot aktif madde yüklemesi fazla olan (~%75 S) C grubu S/rGO/KNT katot ilk ve yüzüncü çevrimde diğer katotlara oranla çok daha yüksek kapasite ve Li-S pillerdeki teorik deşarj kapasitesine (1670 mAh/g) daha yakın sonuç sağlamıştır.

Diğer katotlarda da kapasite stabilitesi iyi olmakla beraber 100 çevrim sonunda C grubu katotta daha az kapasite düşüşü görülmüştür.



Şekil 5.7. A, B ve C grubu katotların 100 çevrim için spesifik deşarj kapasitesi kıyası.

Şekil 5.8'de ise A, B ve C grubu katotların ilk çevrimine ait 1,5-3,0 V aralığında sabit akım ve 0,1C hızda alınan galvanostatik şarj-deşarj eğrileri görülmektedir. Burada elde edilen eğriler, şarj ve deşarj sırasında meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının hangi potansiyellerde meydana geldiğini göstermektedir. Şekil 5.8.'deki verilere göre polisülfür oluşumunu gösteren iki plato görülmektedir. Bunlardan birincisi 2,3 V civarında uzun zincirli polisülfürlerin (Li_2Sn , $n = 4-8$) oluşumuna ve ikincisi 2,1 V civarında kısa zincirli Li_2S_2 ve Li_2S oluşumuna tekabül etmektedir [43, 64].

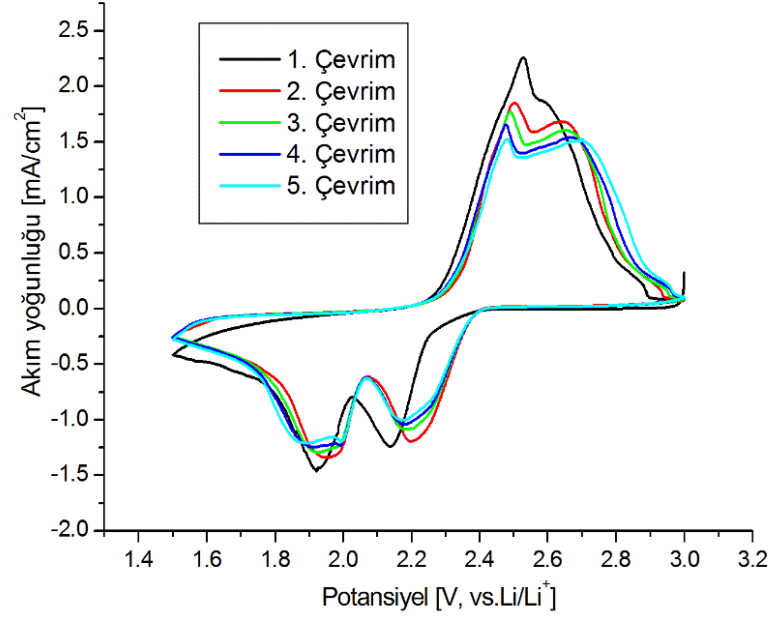


Şekil 5.8. A, B ve C grubu katotlara ait galvanostatik şarj-deşarj voltaj eğrileri.

Dönüşümlü voltametri analizi en yüksek elektrokimyasal performans gösteren C grubu katoda ait elektrokimyasal davranışı test etmek üzere 1,5 – 3 V arasında gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz sonucunda iki indirgenme ve iki yükseltgenme piki veren tipik bir Li-S pil katodu için CV eğrileri Şekil 5.9.'da görülmektedir. İndirgenme pikleri kükürdün uzun ve kısa zincirli polisülfürlere indirgenmesine atfedilir. Her bir şarj-deşarj eğrisinde görülen birinci indirgenme piki yaklaşık 2,2 V'ta olup uzun zincirli polisülfürlerin (Li_2S_n , $n = 4-8$) oluşumuyla, 1,95 V'daki ikinci indirgenme piki ise kısa zincirli Li_2S_2 ve Li_2S oluşumuyla ilgilidir. İkinci çevrimden sonra CV eğrilerinin birbiriyle çakışması çevrim kabiliyetinin iyi olduğunu göstermektedir [43].

Yükseltgenme basamaklarının olduğu pikler incelendiği zaman, birinci yükseltgenme piki 2,5 civarında ve ikinci yükseltgenme piki 2,6 V civarında görülmektedir. Birinci yükseltgenme piki $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ oksidasyonu sonucu Li_2S_n ($n > 2$) oluşumu ile

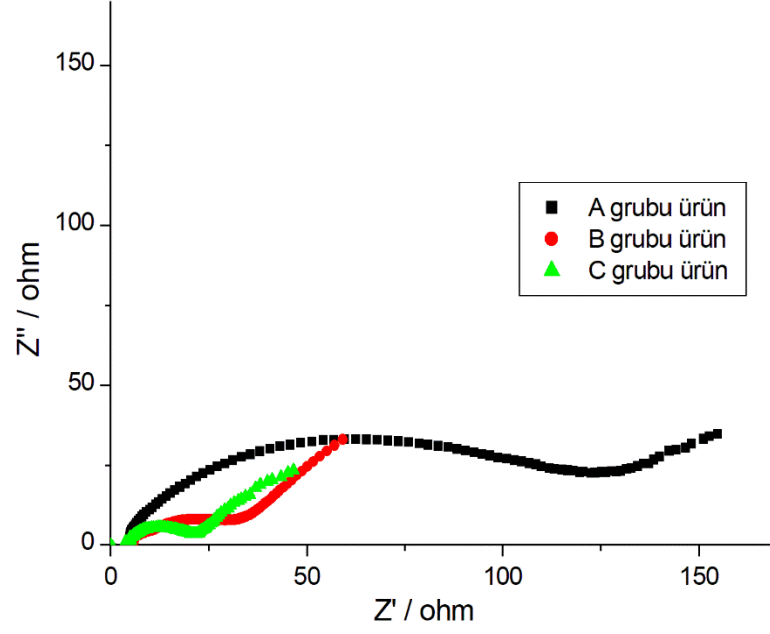
ilişkiliyken, ikinci yükseltgenme piki ise kükürt (S_8) oluşumunu açıklamaktadır [45,47].



Şekil 5.9. C grubu katoda ait 0,1 mV/s tarama hızında alınan CV voltamogramları

Kompozit katotların elektrokimyasal direnç davranışını kıyaslamak için 100 çevrim şarj-deşarj yapıldıktan sonra EIS ölçümleri yapıldı. Şekil 5.10'da A, B ve C grubu S-rGO-KNT katotlara ait Nyquist plotlarında yüksek frekans bölgesinde yük transfer direnci (R_{ct}) ile ilgili yarı daireler ve düşük frekans bölgesinde ise yarı-sonsuz Warburg difüzyon prosesi (Z_w) ile ilgili eğik çizgiler görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde reel eksenini (x) kesen yarı daire elektrolitin iyonik direncini (R_e ya da R_s) veren ohmik dirençtir [43]. Şekil 5.10'da görülen Nyquist eğrilerinde C grubu katot daha düşük R_s vermiş olup her üç katodun değerleri birbirine yakındır. Ayrıca, 100 çevrim sonunda C grubu katot en düşük R_{ct} değerini vermiş, B ve A grubu sırasıyla onu takip etmiştir. Bu sonuçlar, C grubu katodun daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu gösterir. Bu katot, polisülfür göçünü bastırarak katot yüzeyine yalıtkan polisülfürlerin aglomerasyonuna ve geri-dönüşümsüz depozisyonuna daha etkin karşı koyabilmektedir. B grubu katot da C grubu katot ile oldukça yakın elektriksel iletkenlik sağlamış olup A grubu katot daha yüksek direnç göstermektedir.

Sonuç olarak, EIS ölçümleri katot materyallerinin elektrokimyasal kapasite sonuçları ile doğru orantılı sonuçlar vermiştir.



Şekil 5.10. A, B ve C grubu S-rGO-KNT katotlara ait Nyquist eğrileri

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Hazırlanan tez çalışması altında Li-kükürt pillerde katot olarak kullanılmak üzere S/rGO/KNT içerikli elektrot malzemelerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Çalışmada ilk olarak karbon nanotüp sentezlendi, daha sonra grafen oksit sentezlenmesi ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile ultrasonikasyon cihazı ile karıştırılması S/rGO/KNT katot üretiminin ilk aşamalarını oluşturmaktadır. Vakum filtraston düzeneği ile süzülerek indirgeme çalışmaları yapılan kağıt katotların yapısal ve morfolojik karakterizyon işlemleri yapılmıştır. Daha sonra elde edilen üç farklı aktif kükürt içerikli katot malzemesinden üç pil basılarak aynı koşullarda pil testleri yapılmıştır.

Yapılan IR analizleri sonucunda S/GO/KNT içerikli kağıt katot ile indirgeme çalışması yapılan S/rGO/KNT kağıt katot ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında -O-H pikleri dahil olmak üzere -C=O ve -C-O piklerindeki şiddetler kıyaslandığında S/rGO/KNT de yok derecesinde azaldığı gözükmemektedir. Burada elde edilen sonuç doğrultusunda grafen oksidin tez çalışması kapsamında istenildiği düzeyde indirgemesinin gerçekleştiği gözükmemektedir.

Üretimi yapılan S/rGO/KNT kağıt katot için yapılan XRD sonuçlarında elde edilen verilere göre üç farklı aktif madde miktarı çalışmalarında istenildiği gibi A grup ürünlerinden C grup ürünlerine doğru sonuçlar değerlendirildiğinde kükürt pikinin şiddetinin bariz bir şekilde arttığı görülmektedir. Elde edilen XRD difraktogramlarında da görüldüğü üzere üretimi yapılan katot malzemelerinde herhangi bir safsızlık bulunmamaktadır. Bu sonuçlarda çalışma boyunca hedeflenmiş olup istenilen sonuca varılmıştır.

Elde edilen EDS görüntülerine bakıldığı zaman rGO katmanları arasına katot aktif materyali olan kükürdün yerleştiği elementel haritalama ile görülmüştür. Ayrıca, EDS piklerinde XRD sonuçlarını destekler nitelikte safsızlık görülmemektedir.

Alınan FEG-SEM yüzey ve kesit görüntüleri üç farklı içerikli S/rGO/KNT katot materyalleri incelendiği zaman aynı boyutta görüntüleme koşullarında her üç numuneye ait yüzey morfolojisi çatlaksız ve homojen dağılımlı gözükmemektedir. Ancak içerdikleri kükürt miktarının farklılığından dolayı az katot aktif madde içeren A grubu üründe daha çok karbon nanotüp ve indirgenmiş grafen oksit olduğu belirgin derecede görülmektedir. C grubu üründe ise kükürt miktarı arttığı için kükürt partikülleri gözlemlenmeye başlamış ve kükürt partiküllerini saran karbon nanotüp ile indirgenmiş grafen oksit tabakaları görülmektedir. Kesit görüntülerine bakıldığı zaman katmanlara ayrılmış olan S/rGO/KNT içerikli katot materyalinde A grubunda katmanlar arasında kükürt partikülleri gözükmemesine rağmen kükürt miktarı arttıkça katmanlar arasında görülen kükürt partiküllerinin de arttığı gözükmemektedir. Sonuç olarak FEG-SEM yüzey ve kesit görüntüleri üretilen ürünlerden beklenen doğrultuda sonuçlar alınmıştır.

A grubu, B grubu ve C grubu ürünleri için yapılan pil testleri sonucunda elde edilen veriler ışığında şarj-deşarj kapasitelerinin kıyaslanması yapıldığında kükürt miktarı artmaya başladıkça daha yüksekdeşarj kapasitelerine ulaşılmıştır. 100 çevrim sonunda elde edilendeşarj kapasiteleri 243, 661 ve 900 mAh/g olarak elde edilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere kükürt içeriği arttıkçadeşarj kapasitesi de artmıştır. C grubu ürünün kapasite stabilitesi iyi olmakla birlikte ve kapasite düşüşünün çok az olduğu görülmektedir. Ancak alınan galvanostatik şarj-deşarj eğrilerinden de anlaşılacağı üzere polisülfür etkisinin önüne kısmen geçilmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan katotların tezin de desteklendiği TÜBİTAK projesi kapsamında üretilecek membran elektrolit ile basımı yapılarak polisülfürlerin mekik etkisi azaltılabilir ve Li-S pilin kapasitesi artırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Vincent, C. A., Scrosati, B., Modern Batteries. Elsevier, 2nd Edition, Chapter 4-7, 1997.
- [2] Linden, D., Reddy, T. B., Handbook of batteries. The McGraw-Hill, New York, Chapter 22-35, 2002.
- [3] Avgın, M. S., Yılmaz, A., Ünsal, M., Lityum ion bataryaların deşarj durumu davranışlarının genetik ifade programlama ile kestirimi. KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17: 10-15, 2014.
- [4] <https://bilgikapsulu.com/galvanik-piller/>, Erişim Tarihi: 11.04.2019.
- [5] Bagotsky, V. S., Elektrokimyanın temelleri. Çeviri: N. A. Tapan, M. L. Aksu, Nobel Yayıncılık: Ankara, 343-360, 2015.
- [6] Berndt, D., Battery technology handbook. 2. ed. Kiehne H. A (ed); Marcel Dekker, Inc.: New York, 2003.
- [7] Turan, D., Yönetken, A., Enerji depolama sistemlerinin araştırılması ve analizi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16:113-121, 2016.
- [8] Dell, R. M., Rand, D. A. J., Understanding batteries. Royal Society of Chemistry, Cambridge, Chapter 8-10, 2001.
- [9] Polat, B. D., Keleş, Ö., Lityum iyon pil teknolojisi. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği Metalürji Mühendisleri Odası, 42-48, 2012.
- [10] Julien, C., Mauger, A., Vijh, A., Zaghib, K., Lithium batteries. Springer, Chapter 2, 2016.
- [11] Aifantis, K. E., Hackney, S. A., Kumar, R. V., High energy density lithium batteries: materials, engineering, applications. Wiley-VCH, Chapter 2-5, 2010.
- [12] Shuva, M. D, Kurny, A., Hydrometallurgical recovery of value metals from spent lithium ion batteries. American Journal of Materials Engineering and Technology, 1:8-12, 2013.

- [13] Wu, Q., Jiang, R., Mu, L., Xu, S., Fe₃O₄ anodes for lithium batteries: production techniques and general applications. *Comptes Rendus Chimie*, 22: 96-102, 2019.
- [14] Köse, H., Lityum iyon piller için sol-jel yöntemiyle SNO₂/ÇDKNT nanokompozit anot üretimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2014.
- [15] Lee, J. S., Kim, S. T., Cao, R., Choi, N. S., Liu, M., Lee, K. T., Cho, J., Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Advanced Energy Materials*, 1: 34-50, 2011.
- [16] Güler, M. O., Lityum iyon piller için kalay (II) oksit kompozit anot elektrotlarının üretimi ve karakterizasyonu. SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 21: 156-156, 2017.
- [17] Deng, D., Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science and Engineering*, 3: 385-418, 2015.
- [18] Winter, M., Brodd, R. J., What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. *Chemical Reviews*, 104: 4245-4269, 2004.
- [19] Yoshino, A., The birth of the lithium-ion battery. *Angewandte Chemie*, 51: 2-5, 2012.
- [20] Beattie, S. D., Manolescu, D. M., Blair, S. L., High-capacity lithium-air cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 156: A44-A47, 2008.
- [21] Padbury, R., Zhang, X., Lithium-oxygen batteries-limiting factors that affect performance. *Journal of Power Sources*, 196: 4436-4444, 2011.
- [22] Armand, M., Tarascon, J., Building better batteries. *Nature*, 451: 2-7, 2008.
- [23] Ogasawara, T., Debart, A., Holzapfel, M., Novak, P., Bruce, P. G., Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 1390-1393, 2006.
- [24] Akül, F. S., Lityum hava pillerinde paladyumun etkinliğinin farklı elektrolit ortamlarında araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2016
- [25] Armand, M., Polymer solid electrolytes-an overview. *Solid State Ionics*, 9-10: 745-754, 1983.
- [26] Angulakshmi, N., Nahm, K. S., Nair, J. R., Gerbaldi, C., Bongiovanni, R., Penazzi, N., Stephan, M. A., Cycling profile of MgAl₂O₄-incorporated composite electrolytes composed of PEO and LiPF₆ for lithium polymer batteries. *Electrochimica Acta.*, 90: 179-185, 2013.

- [27] Lancaster, D., Algae hydrogen source, applying taylor series, surplus & auction update, lithium, polymer batteries, and understanding nonlinearity. *Poptronics*, 1: 66-71, 2000.
- [28] Suriyakumar, S., Gopi, S., Kathiresan, M., Bose, S., Gowd, E. B., Nair, J. R., Angulakshmi, N., Meligrana, G., Bella, F., Gerbaldi, C., Stephan, A. M., Metal organic framework laden poly(ethylene oxide) based composite electrolytes for all-solid-state Li-S and Li-metal polymer batteries. *Electrochimica Acta*, 285: 355-364, 2018
- [29] Peramunage, D., Licht, S., A solid sulfur cathode for aqueous batteries. *Science*, 261: 1029-1032, 1993.
- [30] Mikhaylik, Y. V., Akridge, J. R., Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *Journal of The Electrochemical Society*, 151: A1969-A1976, 2004.
- [31] Weng, W., PoL, V. G., Amine, K., Ultrasound assisted design of sulfur/carbon cathodes with partially fluorinated ether electrolytes for highly efficient Li/S batteries. *Advanced Materials*, 25: 1608-1615.
- [32] Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S. H., Zu, C., Su, Y. S., Rechargeable lithium–sulfur batteries. *Chemical Reviews*, 114: 11751-11757, 2014.
- [33] Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., Tarascon, J. M., Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 11: 19-29, 2011.
- [34] Liang, J., Sun, Z. H., Li, F., Cheng, H. M., Carbon materials for Li-S batteries: functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*, 2: 76-106, 2016.
- [35] Wu, S., Ge, R., Lu, M., Xu, R., Zhang, Z., Graphene-based nano-materials for lithium-sulfur battery and sodium-ion battery. *Nano Energy*, 15: 379-405, 2015.
- [36] Kim, S., Jung, Y., Park, S. J., Effect of imidazolium cation on cycle life characteristics of secondary lithium–sulfur cells using liquid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52: 2116–2122, 2007.
- [37] Lee, J. K., Oh, C., Kim, N., Hwang, J. Y., Sun, Y. K., Rational design of silicon-based composites for high-energy storage devices. *J. Mater. Chem. A*, 4: 5366-5384, 2016.
- [38] Zhao, Y., Zhang, Y., Gosselink, D., Doan, T. N. L., Sadhu, M., Cheang, H. J., Chen, P., Polymer Electrolytes for lithium/sulfur batteries. *membranes*, 2: 553-564, 2012.

- [39] Thomas, K. E., Sloop, S. E., Kerr, J. B., Newman, J., Comparison of lithium-polymer cell performance with unity and nonunity transference numbers. *J. Power Sources*, 89: 132-138, 2000.
- [40] Wang, H., Yang, Y., Liang, Y., Robinson, J. T., Li, Y., Jackson, A., Cui, Y., Dai, H., Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability. *Nano Letters*, 11: 2644-2647, 2011.
- [41] Elazari, R., Salitra, G., garsuch, A., Panchenko, A., Aurbach, D., Sulfur-impregnated activated carbon fiber cloth as a binder-free cathode for rechargeable Li-S batteries. *Advanced Materials*, 23: 5641-5644, 2011.
- [42] Liu, Q., Jiang, Q., Jiang, L., Peng, J., Gao, Y., Duan, Z., Lu, X., Preparation of SnO₂@rGO/CNTs/S composite and application for lithium-sulfur battery cathode material. *Applied Surface Science*, 462: 393-398, 2018.
- [43] Li, R., Zhang, M., Li, Y., Chen, J., Yao, B., Yu, M., Shi, G., Mildly reduced less defective graphene oxide/sulfur/carbon nanotube composite films for high-performance lithium-sulfur batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18: 11104-11110, 2016.
- [44] Tao, Z., Xiao, J., Yang, Z., Wang, H., Graphene/Sulfur@Graphene composite structure material for a lithium-sulfur battery cathode. *Journal of Nanomaterials*, 2019: 1-10, 2019.
- [45] Li, X., Pan, Z., Li, Z., Wang, X., Saravanakumar, B., Zhong, Y., Xing, L., Xu, M., Guo, C., Li, W., Coral-like reduced graphene oxide/tungsten sulfide hybrid as a cathode host of high performance lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 420: 22-28, 2019.
- [46] Gómez-Urbano, J. L., Gómez-Cámer, J. L., Botas, C., Rojo, T., Carriazo, D., Graphene oxide-carbon nanotubes aerogels with high sulfur loadings suitable as binder-free cathodes for high performance lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 412: 408-415, 2019.
- [47] Kim, J., Kang, Y., Song, S. W., Suk, J., Freestanding sulfur-graphene oxide/carbon composite paper as a stable cathode for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 299: 27-33, 2019.
- [48] Köse, H., Dombaycıoğlu, Ş., Aydın, A. O., Graphene-based architectures of tin and zinc oxide nanocomposites for free-standing binder-free Li-ion anodes. *International Journal of Energy Research*, 42: 4710-4718, 2018.
- [49] Çetinkaya, T., Özcan, S., Uysal, M., Güler, M. O., Akbulut, H., Free-standing flexible graphene oxide paper electrode for rechargeable Li-O₂ batteries. *Journal of Power Sources*, 267: 140-147, 2014.

- [50] Köse, H., Aydın, A. O., Akbulut, H., Sol-gel preparation and electrochemical characterization of SnO₂/MWCNTs anode materials for li-ion batteries. *Applied Surface Science*, 275: 160-167, 2013.
- [51] Köse, H., KaraaL, Ş., Aydın, A. O., Akbulut, H., A facile synthesis of zinc oxide/multiwalled carbon nanotup nanocomposite lithium ion battery anodes by sol-gel method. *J Power Sources*, 295: 235-245, 2015.
- [52] Kaiser, M. R., Liang, X., Liu, H. K., Dou, S. X., Wang, J. Z., A methodical approach for fabrication of binder-free Li₂S-C composite cathode with high loading of active material for Li-S battery. *Carbon*, 103: 163-171, 2016.
- [53] Zhou, G., Wang, D. W., Li, F., Hou, P. X., Yin, L., Liu, C., Lu, G. Q., Gentle, I. R., Cheng, H. M., A flexible nanostructured sulphur-carbon nanotube cathode with high rate performance for Li-S batteries. *Energy and Environmental Science*, 5: 8901-8906, 2012.
- [54] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Elektroanalitik kimya enstrümantal analiz ilkeleri. Çeviri: E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz, Bilim Yayıncılık: Ankara, 563-673, 1998.
- [55] Gündüz, T., Instrumental Analiz. Bilge Yayıncılık: Ankara, 1997.
- [56] Erdik, E. Organik kimyada spektroskopik yöntemler. 3. Baskı, Gazi Kitabevi: Ankara, 82, 2005.
- [57] Vickerman, J. C., Gilmore, I. S., Surface Analysis The Principal Techniques. 2nd. Ed., Wiley, 375-377, 2009.
- [58] Khursheed, A., Scanning electron microscope optics and spectrometers. Chapter 1, World Scientific Publishing: Singapore, 2011.
- [59] Compton, R. G., Banks, C. E., Understanding voltammetry. World Scientific Publishing Co.: London, 112-114, 2007.
- [60] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Electrochemical methods fundamentals and applications. 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc.: USA, 2001.
- [61] Su, Y. S., Fu, Y., Manthiram, A., Self-weaving sulfur-carbon composite cathodes for high rate lithium-sulfur batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14: 14495-14499, 2012.
- [62] Fang, R., Zhao, S., Hou, P., Cheng, M., Wang, S., Cheng, H. M., Liu, C., Li, F., 3D interconnected electrode materials with ultrahigh areal sulfur loading for Li-S batteries. *Advanced Materials*, 28: 3374-3382, 2016.

- [63] Zhao, Q., Zhao, K., Ji, G., Guo, X., Han, M., Wen, J., Ren, Z., Zhao, S., Gao, Z., Wang, R., Li, M., Sun, K., Hu, N., Xu, C., High sulfur loading, rGO-linked and polymer binder-free cathodes based on rGO wrapped N,P-codoped mesoporous carbon as sulfur host for Li-S batteries. *Chemical Engineering Journal*, 361: 1043-1052, 2019.
- [64] Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S., Karataş, Ş., Yazıcı, M., Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20: 349-357, 2016.



ÖZGEÇMİŞ

Büşra Şahin, 12.02.1993’de İstanbul’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul’da tamamladı. 2011 yılında İstanbul Kağıthane Dr. Sadık Ahmet Lisesi’nden mezun oldu. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü’nü 2015 yılında bitirdi. 2015 yılında İstanbul Medipol Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilimdalı’nda uzman olarak çalışmaya başladı. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilimdalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen İstanbul Medipol Üniversitesi Eczacılık Fakültesi’nde uzman olarak görev yapmaktadır.