

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

LİTYUM KÜKÜRT PİLLER İÇİN NANODOLGULU KOMPOZİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ
Şeyma DOMBAYCIOĞLU

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

Ocak 2021

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM KÜKÜRT PİLLER İÇİN NANODOLGULU KOMPOZİT MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Şeyma DOMBAYCIOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 21/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

Üye

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.

Şeyma DOMBAYCIOĞLU

21.01.2021

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, çalışmaların yürütülmesi ve tamamlanmasında bilgisi, desteği ve yardımlarıyla her daim yol gösterici olan, insani ve ahlaki değerleri ile örnek aldığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali Osman AYDIN’a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca fikirlerini paylaşan, yol gösterici ve destekleyici olan kıymetli hocalarım Prof. Dr. Hatem AKBULUT’a ve Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN’e şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince destek ve yardımlarını eksik etmeyen Doç. Dr. Hilal GÜNSEL’e, Doç. Dr. Emrah BULUT’a, Arş. Gör. Dr. Abdulkadir KIZILASLAN’a ve SARGEM bünyesindeki çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR’e, Kimya Bölümü öğretim üyeleri ve elemanlarına teşekkür ederim.

118M265 numaralı “Lityum Kükürt Esaslı Piller İçin Nanodolgu Takviyeli Hibrit Kompozit Membranların Geliştirilmesi ve Uygulaması” isimli proje ile tez çalışmalarını destekleyen TÜBİTAK MAG’a ve yine bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2017-50-02-013) teşekkür ederim.

Hayatımın her anında bana güvenen, desteğini, sabrını ve sevgisini esirgemeyen canım aileme bugünlere gelmem için sarf ettikleri tüm emekler için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM PİLLER	8
2.1. Giriş	8
2.2. Lityum İyon Piller	15
2.3. Lityum Polimer Piller	20
2.4. Lityum Hava Piller.....	20
2.5. Lityum Kükürt Piller.....	25
BÖLÜM 3.	
LİTYUM KÜKÜRT PİLLER	28
3.1. Li-S Piller ve Çalışma Mekanizması	28
3.2. Pil Bileşenleri	34
3.2.1. Anot	35
3.2.2. Katot	36

3.2.3. Elektrolit	38
3.3. Kullanılan İyon Değiştirici Membranlar	41
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT	50
4.1. Giriş	50
4.2. Lityumlanmış Nafion/Aquivion İyon Değiştirici Membranların Üretimi	51
4.2.1. Nafion ve Aquivion çözeltilerinin lityumlanması	51
4.2.2. Lityumlanmış Nafion ve Aquivion toz iyonomerlerinin elde edilmesi	53
4.2.3. Li-Naf, Li-Aqu ve hibrit membranların üretimi	53
4.3. Naf, Aqu ve Hibrit Membranların Üretimi	56
4.4. Al ₂ O ₃ Nanodolgu Takviyeli Lityumlanmış Hibrit Kompozit Membranların Üretimi	56
4.5. Al ₂ O ₃ Nanodolgu Takviyeli Lityumlanmamış Hibrit Kompozit Membranların Üretimi	58
4.6. Membranların Yapısal Karakterizasyonu	59
4.6.1. İyon değiştirme kapasitesinin incelenmesi	59
4.6.2. Şişme davranışı	60
4.6.3. Polisülfür geçişi	61
4.6.4. Çekme testi	62
4.6.5. Termogravimetrik analiz	63
4.6.6. X-ışını kırınım analizi	64
4.6.7. İnfrared spektroskopisi	65
4.6.8. Taramalı elektron mikroskobu analizi	66
4.7. Elektrokimyasal Testler	67
4.7.1. CR2032 düğme pillerinin oluşturulması	67
4.7.2. Dönüşümlü voltametri	68
4.7.3. Galvanostatik şarj/deşarj testleri	69
4.7.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	70

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	73
5.1. Li-Naf, Li-Aqu ve Hibrit Membranların Karakterizasyonu	73
5.1.1. İyon değiştirme kapasitesinin incelenmesi	73
5.1.2. Membranların yapısal karakterizasyonu	75
5.1.3. Membranların elektrokimyasal analizi	88
5.2. Al ₂ O ₃ Nanodolgu Takviyeli Hibrit Kompozit Membranların Analizi .	97
5.2.1. İyon değiştirme kapasitesinin incelenmesi	97
5.2.2. Şişme davranışının incelenmesi	99
5.2.3. Polisülfür geçişinin incelenmesi	100
5.2.4. Hibrit kompozit membranların yapısal karakterizasyonu	103
5.2.5. Lityumlanmış hibrit kompozit membranların elektrokimyasal karakterizasyonu	110

BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER	118
6.1. Genel Sonuçlar	118
6.2. Öneriler	121
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	137

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

λ	: Gelen x-ışınlarının dalga boyu
μm	: Mikrometre
θ	: X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı
A	: Amper
AhL^{-1}	: Amper saat/litre
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
Aqu	: Aquivion
C	: Galvanostatik çevrim hızı
CV	: Dönüşümlü voltametri
d	: Atom düzlemleri arasındaki uzaklık
DME	: 1,2-dimetoksietan
DMF	: Dimetil formamid
DOL	: 1,3-dioksolan
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EV	: Elektrikli araç
EW	: Ekivalent ağırlık
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
HEV	: Hibrit elektrikli araç
Hz	: Hertz
IEC	: İyon değiştirme kapasitesi
KHz	: Kilohertz
KNT	: Karbon nanotüp
Li-Aqu	: Lityumlanmış Aquivion
Li-Naf	: Lityumlanmış Nafion
LiPF_6	: Lityum hekzaflorofosfat

Li-S	: Lityum-kükürt
mAhg ⁻¹	: Miliamper saat/gram
mAhL ⁻¹	: Miliamper saat/litre
Mhz	: Megahertz
MPa	: Megapaskal
mVs ⁻¹	: Milivolt/saniye
Naf	: Nafion
PP	: Polipropilen
PS	: Polisülfür
PTFE	: Politetrafloroetilen
R _{ct}	: Yük transfer direnci
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
R _s	: Elektrolit direnci
SC	: Kükürt-karbon
Scm ⁻¹	: Siemens/santimetre
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
TEGDME	: Tetraetilen glikol dimetil eter
TGA	: Termogravimetrik analiz

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Elektrikli taşıtlar için özgül enerji yoğunluğu açısından kilometreye çevrilmiş alternatif pil teknolojilerinin mevcut ticari sistemlerle karşılaştırılması	3
Şekil 1.2. Sıvı elektrolit kullanılan Li-S hücresindeki polisülfür-mekik mekanizmasının şematik gösterimi	5
Şekil 1.3. a) LSC Nafion ve b) SSC Aquivion iyonomer membranların polimer yapısı	6
Şekil 2.1. Pilin a) şarj ve b) deşarj sürecinde çalışması	10
Şekil 2.2. Volta pili	11
Şekil 2.3. Farklı pil sistemlerinin enerji yoğunluklarının kıyaslanması	13
Şekil 2.4. Li-iyon, susuz ve sulu Li-O ₂ ve Li-S hücrelerinin şematik gösterimleri	14
Şekil 2.5. Lityum iyon pil şarjı ve deşarjı sırasında Li ⁺ iyonunun grafit tabakaları arasına giriş-çıkışı	17
Şekil 2.6. Tabakalı LiCoO ₂ katotun kristal yapısı	18
Şekil 2.7. İlk ticari Li-iyon pilin çalışma prensibinin şematik gösterimi	19
Şekil 2.8. Li-hava pil sistemi	21
Şekil 2.9. Li-hava piler için kullanılan farklı elektrolit tasarımları	23
Şekil 2.10. Li metal-elektrolit arayüzey seçimlerinin şematik gösterimi	24
Şekil 2.11. a) Elektroaktif malzeme (kükürt), iletken karbon ve polimer bağlayıcıdan oluşan kompozit katot, b) elektrolit ve c) seperatörden oluşan bir Li-S hücresi	26
Şekil 2.12. Tamamen şarj ve deşarj edilmiş durumlar arasındaki geleneksel bir Li-S katodunun deşarj süreci	27
Şekil 3.1. Anot ve katodu susuz bir sıvı elektrolit ile ayrılmış bir lityum kükürt pilin şematik gösterimi a) deşarj işlemi ve b) şarj işlemi	29
Şekil 3.2. Li-S hücrelerinin ilk döngüsünün tipik deşarj ve şarj voltaj profili	30

Şekil 3.3. Li-S elektrokimyasal hücrenin deşarjı sırasında örnek reaksiyon dizisi	32
Şekil 3.4. Polisülfür mekik reaksiyonları	33
Şekil 3.5. Polisülfür mekik hareketi	34
Şekil 3.6. Membrandaki iyonik kümelerin şematik gösterimi	43
Şekil 3.7. Nafion'un önerilen yapısı ve küme ağ modeli	44
Şekil 3.8. a) Nafion b) Aquivion iyonomer membranların yapısı	45
Şekil 3.9. Seperatör olarak iyon değıştirici membran kullanımı	46
Şekil 4.1. Lityumlanmış çözeltiden direkt elde edilen membran film	52
Şekil 4.2. Li-Naf toz iyonomer	53
Şekil 4.3. Petri kabına döküldükten sonra elde edilen membranlar	55
Şekil 4.4. Membranların üretim aşamaları	55
Şekil 4.5. Petri kabına döküldükten sonra elde edilen hibrit kompozit membranlar	57
Şekil 4.6. Al ₂ O ₃ katkılı hibrit kompozit membranların hazırlanışı	57
Şekil 4.7. Gerilme-birim uzama eğrisi	62
Şekil 4.8. Çekme testi için kemik şeklinde kesilen membran	63
Şekil 4.9. CR 2032 düğme tipi hücrenin yapısı	68
Şekil 4.10. Elektrokimyasal empedans için a) Nyquist eğrisi b) Randles eşdeğer devresi	71
Şekil 5.1. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait TGA eğrileri	75
Şekil 5.2. Lityumlanmamış membranlara ait TGA eğrileri	78
Şekil 5.3. Lityumlanmış membranlara ait TGA eğrileri	78
Şekil 5.4. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait FTIR spektrumları	79
Şekil 5.5. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait XRD difraktogramları	82
Şekil 5.6. a) Lityumlanmamış ve b) lityumlanmış membranlara ait XRD difraktogramları	84

Şekil 5.7. a) Naf, b) Li-Naf, c) Aqu, d) Li-Aqu, e) Naf:Aqu/1:1 ve f) Li-Naf:Li-Aqu/1:1 membranlara ait FESEM görüntüleri	86
Şekil 5.8. a) Li-Naf, b) Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Li-Aqu membranlara ait FESEM görüntüleri	87
Şekil 5.9. Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlarına ait empedans spektrumları	89
Şekil 5.10. Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membrana ait sıcaklığa bağlı empedans spektrumları	91
Şekil 5.11. Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranın $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı	92
Şekil 5.12. Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranlı pile ait dönüşümlü voltamogram	93
Şekil 5.13. Sabit akım yoğunluğunda $0,1 \text{ C}$ hızda Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlara ait galvanostatik şarj - deşarj voltaj eğrileri	94
Şekil 5.14. Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlı hücrelerin çevrim kabiliyeti	95
Şekil 5.15. Farklı oranlarda Al_2O_3 takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların iyon değiştirme kapasiteleri	98
Şekil 5.16. Farklı oranlarda Al_2O_3 takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların şişme davranışı	100
Şekil 5.17. (a) Polipropilen seperatör, (b) Li-Naf (c) Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membran d) $\%1 \text{ Al}_2\text{O}_3$ nanodolgu takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit membran vasıtasıyla polisülfür difüzyon işlemi	102
Şekil 5.18. Farklı oranlarda Al_2O_3 takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların gerilme-birim uzama grafiği	103
Şekil 5.19. Üretilen katkılı ve katkısız hibrit kompozit membranlara ait FTIR spektrumları	105
Şekil 5.20. Üretilen katkılı ve katkısız hibrit kompozit membranlara ait XRD difraktogramları	106
Şekil 5.21. Farklı oranlarda Al_2O_3 nanodolgu takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit membranlara ait TGA eğrileri	107

Şekil 5.22. (a, b) katkısız ve (c, d) % 0,5; (e, f) % 1; (g, h) % 2; (i, j) % 3 oranında Al_2O_3 nanodolgu içeren Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit membranların yüzey ve kesit FESEM görüntüleri	109
Şekil 5.23. Li-1 membranının $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı	112
Şekil 5.24. Li-1 hibrit kompozit membranlı pilin $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı	113
Şekil 5.25. Li-0, Li-0,5, Li-1, Li-2 ve Li-3 membranların sabit akım yoğunluğunda $0,1 \text{ C}$ hızda galvanostatik şarj-deşarj voltaj eğrileri	114
Şekil 5.26. Li-0, Li-0,5, Li-1, Li-2 ve Li-3 membranların 300 çevrim için çevrim kabiliyeti	116
Şekil 5.27. 300 çevrim sonunda hibrit kompozit membranlı pillerden alınan Nyquist eğrileri (Nyquist eğrilerine uyarlanan eşdeğer devre ile)	117

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1.1. Mevcut bazı elektrikli araçlar ve kullanılan pil sistemleri	2
Tablo 1.2. Li-S piller ve Li-iyon pillerin hücre voltajı, özgül enerji ve enerji yoğunluğunun karşılaştırılması	3
Tablo 2.1. En önemli şarj edilebilir pil sistemlerinin temel özellikleri	15
Tablo 4.1. Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membrana % Al_2O_3 katkısı yapılmış numunelere ait kodlar	58
Tablo 4.2. Naf:Aqu/1:2 membrana % Al_2O_3 katkısı yapılmış numunelere ait kodlar	59
Tablo 5.1. Nafion, Aquivion ve hibrit membranların iyon değiştirme kapasitesi ..	74
Tablo 5.2. Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlarına ait iletkenlik değerleri	90
Tablo 5.3. Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlı pillerin çevrim sayısına göre deşarj kapasiteleri ...	96
Tablo 5.4. Farklı oranlarda Al_2O_3 takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların iyon değiştirme kapasiteleri	97
Tablo 5.5. Farklı oranlarda Al_2O_3 takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların şişme davranışı	99
Tablo.5.6. Al_2O_3 takviyesi yapılan membranların elastik deformasyon sınırları ...	104
Tablo 5.7. Farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı membranların iletkenlik değerleri	111
Tablo 5.8. Al_2O_3 katkısız ve farklı Al_2O_3 katkılı membranlara ait pillerin çevrim sayısına göre deşarj kapasiteleri	115
Tablo 5.9. Hibrit kompozit membranlı pillerden 300 çevrim sonunda alınan empedans parametreleri	117

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Lityumlanmış Nafion, lityumlanmış Aquivion, iyon değiştirici membran, elektrolit, Al_2O_3 nanodolgu, hibrit kompozit membran, Li-S piller.

Elektrikli araçların kullanımının yaygınlaşması, uygun boyut ve sürüş aralığına sahip yüksek enerji yoğunluklu enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesini gerektirmiştir. Ortaya çıkan pil sistemleri arasında lityum kükürt (Li-S) piller, en son teknoloji ürünü Li-iyon pillerden 5 kat daha fazla teorik enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, özellikle büyük kapasite ve uzun pil ömrü gerektiren uygulamalar için dikkat çekmektedir. Li-S pillerde kapasite kaybına neden olan en önemli etmenlerden biri sıvı elektrolitte polisülfürlerin çözünmesi, sonrasında da anot ve katot arasında mekik hareketi gerçekleştirmesidir. Bu sebeple Li-S pilde kapasite korunumunun sağlanabilmesi için sıvı elektrolit yerine iyon değiştirici membranların kullanılması son zamanlarda araştırma konusu olmuştur. Proton değiştirici birer membran olan Nafion ve Aquivion bu amaçla kullanılabilir. Bu polimerler perfloroetilen omurgasına bağlı sülfonik asit grupları içeren perfloroeter yan zincirlerinden oluşmaktadır. Bu polimerlerin lityumlanması ile pillerde Li^+ iyon değiştirici elektrolit ve aynı zamanda seperatör olarak kullanımı mümkün olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, lityumlanmış Nafion ve Aquivion temelli, Al_2O_3 nanodolgu takviyeli hibrit kompozit iyon değiştirici membranlar geliştirilmiştir. Çalışmalarda önce, çözelti halindeki Nafion ve Aquivion iyonomerlerinin lityumlanarak toz halinde üretimi sağlanmış, bu tozlar ile film halinde Li-Naf, Li-Aqu ve bu iyonomerlerin belirli oranlarda karıştırılması yoluyla da Li-Naf:Li-Aqu hibrit membranlar hazırlanmıştır. Daha sonra, gerçekleştirilen yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlar sonucunda en yüksek iletkenlik ve elektrokimyasal performans gösteren Li-Naf:Li-Aqu/1:2 bileşime Al_2O_3 nanodolgu takviyesi yapılarak hibrit kompozit membranlar üretilmiştir.

Üretilen membranların, iyon değiştirme kapasitesi, polisülfür geçişi ve şişme davranışı incelenerek çekme testi, FTIR, XRD, TGA ve FESEM ile yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal analizleri gerçekleştirmek amacıyla CR2032 yarı hücreler oluşturulmuştur. Membranların elektrokimyasal performansları dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve galvanostatik şarj-deşarj testleri ile incelenmiştir. Çalışmalar sonunda, 1:2 oranında lityumlanmış Nafion ve Aquivion kullanılarak elde edilen hibrit membranın daha yüksek elektrokimyasal performans sunduğu görülmüştür. Bu membrana %1 oranında Al_2O_3 nanodolgu takviyesi yapıldığında da en iyi elektrokimyasal performansı sağlamıştır.

DEVELOPMENT OF NANOFILLER REINFORCED COMPOSITE MEMBRANES FOR LITHIUM SULFUR BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Lithiated Nafion, lithiated Aquivion, ion exchange membrane, electrolyte, Al_2O_3 nanofiller, hybrid composite membrane, Li-S batteries.

The widespread use of electric vehicles has required the development of high energy density energy storage systems with suitable size and driving range. Among the emerging battery systems, lithium sulfur (Li-S) batteries attract attention especially for applications requiring large capacity and long battery life, as they have 5 times the theoretical energy density than state-of-the-art Li-ion batteries. One of the most important factors that cause capacity loss in Li-S batteries is the dissolution of the polysulfides in the liquid electrolyte and their shuttle effect between the anode and the cathode. For this reason, recently, the use of ion exchange membranes instead of liquid electrolyte in order to ensure capacity retention in Li-S batteries has been the subject of research. Nafion and Aquivion, which are proton exchange membranes, can be used for this purpose. These polymers consist of perfluoroether side chains containing sulfonic acid groups attached to the perfluoroethylene backbone. By lithiation of these polymers, it is possible to use as Li^+ ion exchange electrolyte and a separator in batteries.

In this work, lithiated Nafion and lithiated Aquivion based, Al_2O_3 nanofiller reinforced hybrid composite ion-exchange membranes have been developed. In the studies, firstly, Nafion and Aquivion ionomers in solution were lithiated and produced in powder form. Using these powders, Li-Naf, Li-Aqu and by mixing these ionomers in certain proportions Li-Naf:Li-Aqu hybrid membranes were prepared in film form. Later, hybrid composite membranes were produced by adding Al_2O_3 nanofiller to Li-Naf:Li-Aqu/1:2 composition, which has the highest conductivity and electrochemical performance as a result of the structural and electrochemical characterizations carried out. The ion exchange capacity, polysulfide transition and swelling behavior of the produced membranes were examined and the structural characterization was carried out by tensile test, FTIR, XRD, TGA and FESEM. CR2032 half cells were designed in order to perform electrochemical analysis. Electrochemical performances of membranes were examined by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge-discharge tests. At the end of the studies, it was observed that the hybrid membrane obtained by using lithiated Nafion and Aquivion at a ratio of 1: 2 offers higher electrochemical performance. The best electrochemical performance was achieved when this membrane was reinforced with %1 Al_2O_3 nanofiller.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Küresel enerji tüketimi artmaya devam ettikçe fosil yakıtlara olan talep de buna bağlı olarak artmaktadır. Fosil yakıt kullanımının artması ise özellikle ulaşımda daha yüksek sera gazı emisyonuna neden olmaktadır. Bu sebeple fosil yakıtların yerine rüzgâr, güneş gibi yenilenebilir kaynakların kullanılmasıyla hava kirliliği ve küresel ısınma önlenabilir. Örneğin, ulaşımda yenilenebilir kaynaklar kullanılarak CO₂ emisyonu önemli ölçüde azaltılabilir [1]. Bu açıdan, enerji depolama sistemleri akıllı şebekelerin ve düşük karbonlu taşımacılığın en önemli unsurlarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Enerji depolama sistemleri, alternatif enerji kaynakları da dâhil olmak üzere çeşitli yollarla üretilen enerjiyi depolamak, standardize etmek ve verimli bir şekilde dağıtımını sağlamak için kullanılabilir. Dolayısıyla, bu durum modern toplumun sürdürülebilir gelişiminde kilit bir faktör olarak kabul edilmektedir. Sonuç olarak, verimli ve uygun maliyetli enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi günümüzde büyük önem arz etmektedir [2].

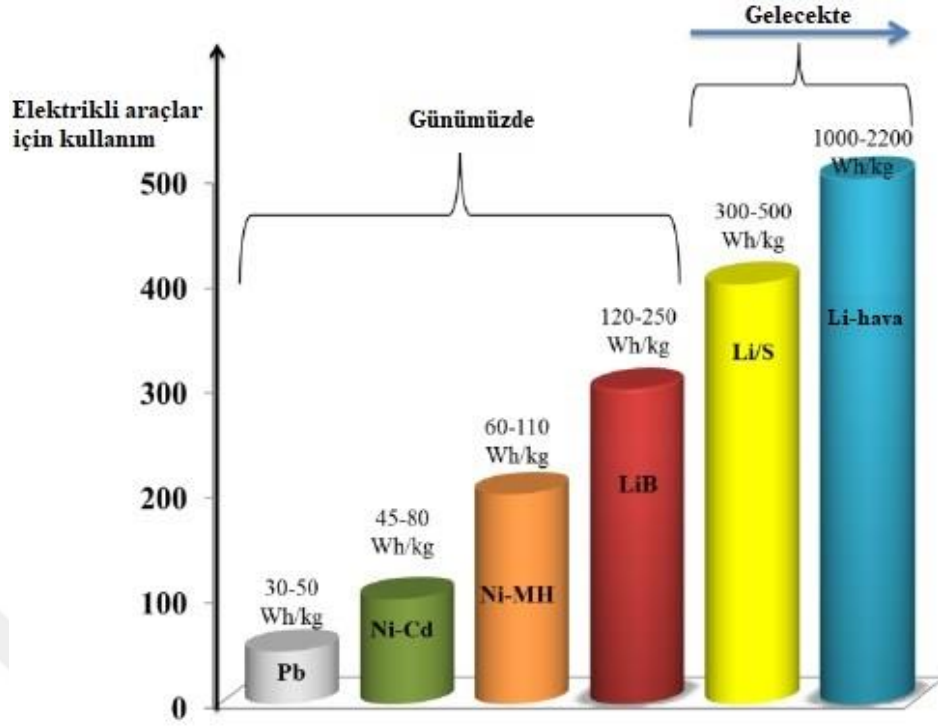
Mevcut tüm enerji depolama sistemi teknolojilerinin arasında en çok lityuma dayalı teknoloji ilgi çekmiştir. Lityum iyon (Li-iyon) pil teknolojileri, 1991 yılında Sony tarafından piyasaya sürüldüğünden beri günlük yaşamımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Akıllı telefonlar, tabletler, dizüstü bilgisayarlar, kameralar, dronlar gibi yeni taşınabilir elektronik cihazların ortaya çıkmasıyla Li-iyon pillerin kullanımı önemli ölçüde artmıştır [3]. Diğer taraftan, elektrikli ve hibrit elektrikli araçların büyük gelişimi de Li-iyon pillere olan ilginin artmasına neden olmaktadır. Yüksek performansı nedeniyle, bu teknoloji tüketici elektroniği için lider pil teknolojisi haline geldiği gibi elektrikli araçlar için baskın teknoloji olacaktır. Günümüzde elektrikli araçlarda Li-iyon pil teknolojileri başarıyla kullanılmaktadır ve elektrikli araçlarında Li-iyon pil kullanan bazı şirketler ve kullandıkları elektrotların listesi Tablo 1.1.'de sunulmaktadır [4].

Tablo 1.1. Mevcut bazı elektrikli araçlar ve kullanılan pil sistemleri [4].

Araç	Pil tedarikçisi	Li-iyon pil için pozitif/negatif elektrot
Nissan Leaf EV	Automotive Energy Supply (Nissan NEC JV)	Grafit/LiMn ₂ O ₄
Chevrolet Volt	Compact Power (subsidiary of LG Chem)	Grafit /LiMn ₂ O ₄
Renault Fluence	Automotive Energy Supply (Nissan NEC JV)	Grafit /LiMn ₂ O ₄
Tesla Roadster	Panasonic Energy	LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05} O ₂ /C
BYD E6	BYD	LiFePO ₄ /C
Honda Fit EV	Toshiba Corporation	LiCo _x Ni _y Mn _z O ₂ / Li ₄ Ti ₅ O ₁₂

Li-iyon piller, 1990’lardan bu yana elektrikli ve hibrit elektrikli araçların çoğunda kullanılan nikel temelli pillerin (çoğunlukla Ni-MH) yerini almaktadır. Bununla birlikte, günümüz Li-iyon pil teknolojilerinde, mevcut bileşenlerin ve montaj teknolojisinin maliyetinden ve uzun menzilde elektrikli aracın pil gereksinimlerini karşılayabilmesi için yeterli olmayan enerji yoğunluğundan (200-250 Whkg⁻¹) ibaret olan belirli sınırlamalar vardır [2]. Örneğin, 300 mil menzile sahip gelişmiş elektrikli araçlar, hücre düzeyinde 350-400 Whkg⁻¹ özgül enerjiye sahip bir pile ihtiyaç duyar. Ancak, Li-iyon piller 80-150 Whkg⁻¹ değerinde enerji sağlayabilir [1]. Bu yetersizlik nedeniyle, Li temelli pillerin geliştirilmesi, yüksek enerjili pillerin araştırılması ve uygulanması çalışılması gereken önemli bir alan olmaktadır. Li-S ve Li-hava piller, üstün teorik kapasiteye ve enerji yoğunluğuna sahip yeni nesil enerji depolama cihazları olarak kabul edilmekte olup elektrikli ve hibrit elektrikli araçlarda kullanım için de uygundur [5–7]. Dolayısıyla, Li-S pilleri yüksek teorik özgül enerjileri nedeniyle araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmekte ve üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Şekil 1.1.’de mevcut pil sistemlerinin özgül enerji yoğunlukları açısından bir karşılaştırması sunulmuş olup, teorik olarak Li-S pilinin yaklaşık 2500 Whkg⁻¹ değerine ulaşabileceği görülmektedir [2].



Şekil 1.1. Elektrikli taşıtlar için özgül enerji yoğunluğu açısından kilometreye çevrilmiş alternatif pil teknolojilerinin mevcut ticari sistemlerle karşılaştırılması (Ni-Cd: Nikel-Kadmiyum; Ni-MH: Nikel-Metal Hidrür; LiB: Lityum iyon Pil; Li/S: Lityum-Kükürt Pil, Li-hava: Lityum-Hava Pil) [2].

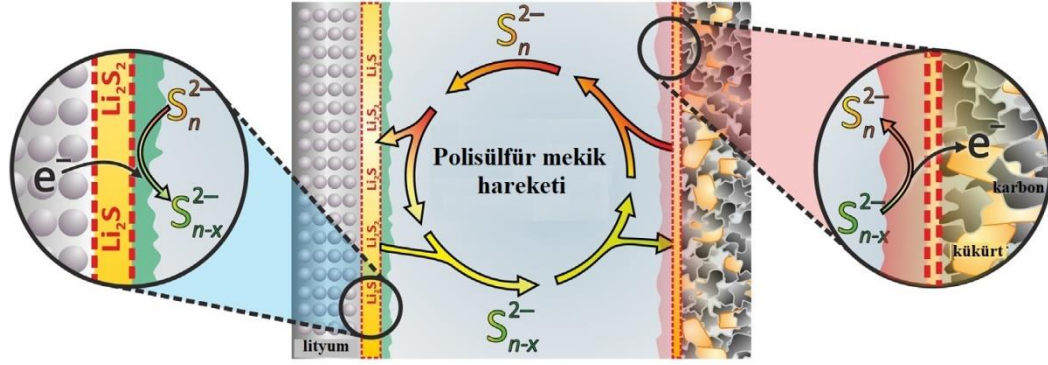
Li-S piller ilk olarak 1960’larda tanıtılmış olmasına rağmen Li-iyon pillerdeki gelişmeler nedeniyle ilerlemesi yavaş olmuştur. 2009 yılında Nazar ve arkadaşları tarafından gelişmiş çevrim performansı elde edilmesi sonucunda Li-S piller yeniden ilgi görmüştür. Aktif malzeme olarak kükürt, 1675 mAhg^{-1} değerinde yüksek teorik özgül kapasiteye sahip olmasından dolayı şarj edilebilir piller için oldukça avantajlıdır. Buna ilaveten, kükürt toksik olmayan, doğal olarak bol olan düşük maliyetli bir malzemedir [1]. Li-S pilin Li-iyon pil ile karşılaştırıldığında daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olduğu Tablo 1.2.’de görülmektedir.

Tablo 1.2. Li-S piller ve Li-iyon pillerin hücre voltajı, özgül enerji ve enerji yoğunluğunun karşılaştırılması [1].

Pil	Çalışma voltajı (V)	Teorik spesifik enerji (Whkg^{-1})	Teorik enerji yoğunluğu (WhL^{-1})
Li-iyon	3,8	387	1015
Li-S	2,2	2567	2199

Lityum ve kükürt kombinasyonu, en gelişmiş Li-iyon pillerinkinden oldukça yüksek değerlerde öngörülen spesifik şarj (1672 mAhg^{-1}) ve spesifik enerji (2500 Whkg^{-1}) değerleri ile yeni nesil lityum piller için en umut verici sistemlerden biri olmaktadır [8,9]. Buna ek olarak, kükürt yer kabuğundaki on yedinci en zengin elementtir ve saflaştırmak için çok fazla işleme gerek yoktur, bu da düşük maliyetle ulaşılabilmesini sağlamaktadır. Elementel kükürt için bir diğer önemli özellik çok düşük toksisitesi olup sadece hafif toksik kategoriye ait olan üçüncü grupta kategorize edilmekte ve bu da pil ve diğer elektronik cihazlar için kullanılan tüm malzemeler arasında dikkat çekici olmasını sağlamaktadır [10]. Li-S pilleri, kükürdün çeşitli zincir uzunluklarındaki polisülfürlere elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle çalışmakta ve bunlar daha sonra çözünmeyen Li_2S_2 veya Li_2S çökeltileri oluşturmaktadır [11].

Ancak bu elektrokimyasal sistemin tüm avantajlarına rağmen Li-S pillerin ticarileştirilmesinden önce çözülmesi gereken bir dizi sorun mevcuttur. En önemli zorluklar, kükürdün ve katı indirgeme ürünleri Li_2S_2 ve Li_2S 'nin düşük iletkenliği ve kükürt yavaş yavaş lityumlanırken yaygın olarak kullanılan sıvı-elektrolit sistemlerinde oluşan ara ürünlerin yüksek çözünürlüğüdür. Oldukça çözünür uzun zincirli polisülfürleri (Li_2S_8 - Li_2S_6) içeren ara ürünler negatif elektroda ulaşabilir ve burada katı Li_2S 'ye indirgenir. Sonuç olarak, katı Li_2S hem pozitif elektrot hem de negatif lityum elektrot üzerinde birikmektedir. Birikme sonucu oluşan tabaka Li-S hücresinin performansını iki şekilde düşürmektedir. Birincisi, pozitif elektrotta aktif malzeme kaybı gerçekleşir, ikinci olarak ise bir yalıtım tabakasının oluşması nedeniyle hücrenin direnci artar. Ayrıca, elektrolitteki yüksek oranda çözünür ara ürünler “mekik” etkisine yol açmaktadır (Şekil 1.2.). Bu etki polisülfürlerin negatif elektrotlara göçü olarak tanımlanmakta ve polisülfürler burada kısmen indirgenmektedir. Daha sonra kısa polisülfürler tekrar pozitif elektroda geri göç ederler, burada yeniden yükseltgenirler, bu da düşük kulombik verim ve hücrenin kendi kendine deşarjına neden olur [12]. Bu nedenle, hareketli polisülfürler pozitif ve negatif elektrotlar arasında dolaşarak pilin şarj süresini sonsuza doğru yönlendirir. Bu nedenle, ticarileştirmek ve Li-S pilini endüstriyel olarak uygulanabilir kılmak için kapsamlı araştırma yapılması gerekmektedir.



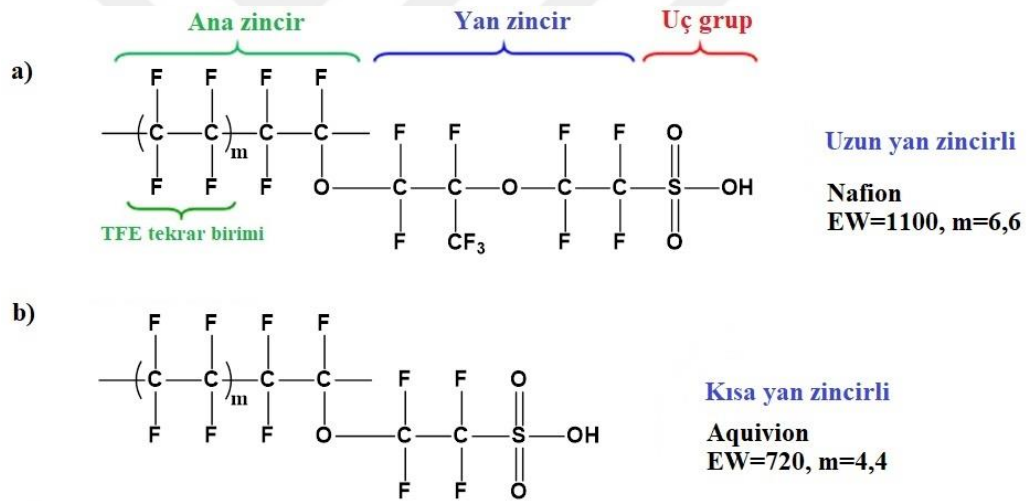
Şekil 1.2. Sıvı elektrolit kullanılan Li-S hücresindeki polisülfür-mekik mekanizmasının şematik gösterimi [13].

Bu tür bir sistemin kullanılması, eğer olgunluğa ulaşırsa, Li-iyon piller tarafından elde edilen otomobil menziline iki kat fazlasına ulaşabilir ve ayrıca araç ağırlığını hafifletebilir. Elementel kükürtün aktif madde olarak kullanılması, geleneksel Li-iyon pil materyallerine kıyasla hem bol hem de ucuz olma avantajına sahiptir. Pozitif elektrottaki aktif malzemenin maliyetindeki azalmanın, pil imalatının toplam maliyetini azaltması beklenir, bu nedenle Li-S pili, elektrikli araç uygulamaları için gerekli olan hem maliyet hem de enerji/güç yoğunluğu kriterlerini karşılamaktadır. Li-iyon pil için gelecek vaat eden bir alternatif olarak, Li-S pil teknolojilerine olan talep son yıllarda dünya çapındaki araştırma gruplarından daha fazla ilgi görmesine yol açmıştır [2].

Pildeki önemli bir bileşenlerden biri de seperatördür. Katot ve anot arasındaki teması önlemesinin dışında, iyon göçünün düzenlenmesine de yardımcı olabilir. Bu nedenle, fonksiyonel separatörlerin geliştirilmesine büyük çaba sarf edilmiştir. Redoks akış pillerinde yaygın olarak uygulanan iyon değiştirici membranlar, Li-S pillerinde de yeni avantajlar sunmaktadır [14].

Katyon değiştirici membran hazırlamak için genel olarak karboksilik asit gibi zayıf asidik veya sülfonik asit gibi kuvvetli asidik gruplar kullanılmaktadır [15]. Bu amaçla kullanılan Nafion tetrafloroetilen ve perfloro-vinil-eterden oluşan tipik bir tek iyon taşıyan iletkenidir [16]. Zhang ve arkadaşları, modifiye Nafion membranlar üzerindeki sülfonat uçlu perfloroalkil eter gruplarının negatif yüklü türlerin mekik hareketini başarılı bir şekilde önleyebildiğini, pozitif iyonların ise geçişine izin verdiğini gösterdi [17].

Bir başka sülfolanmış tetrafloroetilen bazlı floropolimer-kopolimer olan Aquivion'da da Nafion'da olduğu gibi asidik iyonik fonksiyonel yan grup (sülfonik asit) bulunmaktadır. Fakat başlıca yan zincir uzunluğu ve ekivalent ağırlık olmak üzere iki açıdan birbirlerinden ayrılır. Şekil 1.3.'de görüldüğü gibi Nafion uzun yan zincirli (LSC) iyonomer ve Aquivion kısa yan zincirli (SSC) iyonomerdir. Ekivalent ağırlık, yan zincirin sonundaki 1 mol $-SO_3H$ molekülü başına membranın ağırlığını (1100 EW: 1100 g/mol $-SO_3H$) ifade etmektedir. Ekivalent ağırlık performansı etkileyen faktörlerden biridir. Düşük ekivalent ağırlık, çözeltideki mevcut katyonları değiştirmek için mevcut $-SO_3H$ gruplarının sayısının fazla olmasıdır ki bu da iletkenliğin artması anlamına gelmektedir. İyonomerlerin ekivalent ağırlığında olduğu gibi uzun ve kısa yan zincir arasındaki farklılık da performansı ve iletkenliği büyük ölçüde belirlemektedir [18,19].



Şekil 1.3. a) LSC Nafion ve b) SSC Aquivion iyonomer membranların polimer yapısı [20].

Son zamanlarda, lityum pillerde polimer seperatörlerin yerine membranlarda oluşturulan lityumlanmış iyon iletken floropolimerler kullanılmaya başlanmıştır. Manthiram ve arkadaşları, katyon seçici bir elektrolit olarak lityumlanmış Nafion membranı kullanarak bir polimer Li-S pil sistemi geliştirmiş ve bu sistem gözenekli polimer entegre sıvı elektrolitine kıyasla önemli ölçüde arttırılmış çevrim stabilitesi sergilemiştir [14]. Lityum piller için elektrolit olarak iyon değiştirici membranların kullanımı hızlı katyon taşınımı, anyon barındırmaması ve lityum tuzlarını ihtiva

etmemesi gibi bazı avantajları içermektedir. Bu membranın önemli avantajlarından biri elektrolit içerisine LiPF_6 tuzu ilavesi yapılmadığı için yüksek sıcaklıklarda HF oluşturmamasıdır [21]. Özellikle Li-S pillerde katot ve anot arasındaki Li polisülfür reaksiyonu ve mekiğini önleyerek polisülfür difüzyonunu sınırlamak için kullanılabilmesinden dolayı dikkat çekmektedir. Katı polimer elektrolitler veya iyon değiştirici membranlar pilde hem seperatör hem de elektrolit görevi görebilmektedir [22].

Al_2O_3 , polisülfürleri yakalama kabiliyeti ile bilinmektedir [23]. Gözenekli yapısı ve absorplama kapasitesi nedeniyle, hücrelerin elektrokimyasal performansını arttırmak için şarj-deşarj işlemi sırasında polisülfürleri absorplamak üzere sorbent olarak kullanılabilir [24–26]. Ayrıca, sahip olduğu gözenekli yapı lityum iyonlarının geçmesi için bol miktarda kanal sağlayabilmektedir. Bu nedenle, katyon seçici Nafion, Aquavion membran ve gözenekli Al_2O_3 'in birlikte kullanılması durumunda sülfürün etkili bir şekilde immobilizasyonunu sağlaması böylece de elektrokimyasal özelliklerin geliştirilmesi beklenmektedir. Ayrıca, Al_2O_3 içeriği değiştirilmesiyle de geliştirilmiş elektrokimyasal performans elde edilebilir. Bu da Nafion-Aquavion/ Al_2O_3 üçlü yapının gelişmiş lityum kükürt pillerinde potansiyel uygulamaya sahip olduğunu göstermektedir [27].

Bu tez çalışmasında Li-S pilde polisülfür tuzaklamasını sağlamak amacıyla, elektrolit ve seperatör olarak lityumlanmış Nafion ve Aquavion membranların kullanımı incelenmiştir. Bu amaçla Li-Naf, Li-Aqu ve bu ikisinin karışımından oluşan hibrit membranların üretimi, yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membrana Al_2O_3 nanodolgu takviyesi gerçekleştirilerek hibrit kompozit membranlar üretilmiş ve yine yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2. LİTYUM PİLLER

2.1. Giriş

Elektrikli ve elektronik cihazlar modern toplumda giderek daha da önem kazandığından [28], elektrik enerjisi de günlük yaşamımızda önemli bir rol oynamaktadır. Elektrik enerjisinin evrensel olarak uygulanabildiği ve kolayca ışığa, ısıya veya mekanik enerjiye dönüştürülebildiği bilinmektedir. Bununla birlikte, elektrik enerjisinin direkt olarak depolanamaması ise genel bir sorundur. Elektrik enerjisinin depolanması başka bir enerji biçimine dönüştürülmesini gerektirir [29]. Bu amaçla kullanılan piller depolanan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen ve tam tersi elektrik enerjisini de kimyasal enerjiye çeviren cihazlardır. Kimyasal enerji, pil içerisinde bulunan iki elektrotun elektroaktif türlerinde depolanır. Dönüşümler, elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme (redoks) veya şarj-transfer reaksiyonları yoluyla gerçekleşir [30].

İçerisinde depolanan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren temel elektrokimyasal birime hücre adı verilir. Seri veya paralel bağlı iki veya daha fazla hücre ise pili oluşturur. Bununla birlikte, pil terimi bir veya daha fazla hücre içermesine bakılmaksızın bir cihaza güç veren ürünü belirtmek için kullanılmaktadır [31]. Pillerde kimyasal bileşiklerin enerjisi depolama ortamı olarak işlev görür ve deşarj sırasında, pilden belirli bir voltajda elektrik akımı olarak çekilebilen enerjiyi üreten bir kimyasal proses meydana gelir. Birçok pil sistemi için bu işlem tersinirdir ve pil şarj edilebilir, yani elektrik enerjisi alınmasıyla yüksek enerjiye sahip kimyasal bileşim yeniden oluşturulur ve pil içindeki orijinal yapılar yeniden kurulabilir. Sonuç olarak, iki farklı pil sistemi mevcuttur. Bunlardan ilki kimyasal enerjiyi sadece bir kez elektrik enerjisine dönüştürmek için tasarlanmış birincil pillerdir [29]. Bunlar kol saatleri gibi düşük güç gerektiren veya el feneri gibi seyrek kullanılan taşınabilir

uygulamalarda en iyi şekilde çalışır. Birincil pillerin geniş bir kullanım yelpazesi olsa da bunların kullanılmasının uygun olmadığı veya çok maliyetli olduğu birçok uygulama da mevcuttur [32]. Bir diğer pil türü olan ikincil piller ise tersinir enerji dönüştürücüleri olan, deşarj olduktan sonra şarj edilerek tekrar tekrar kullanılmak üzere tasarlanmış pillerdir. Bunlar orijinal elektrokimyasal depolama sistemleridir [29]. Dizüstü bilgisayarlar gibi uzun süre yüksek güç gerektiren cihaz ve ekipmanlarda şarj edilebilir pillerin kullanılması daha uygundur. Aksi takdirde, birincil pillerin kullanılması durumunda, şarj edilemediklerinden ötürü pilin sık sık değiştirilmesi gerekecektir. Bu şekilde bir pilin yeniden şarj edilebilmesi enerjiyi geri kazandırır, böylece yeniden deşarj olarak güç üretmesi sağlanabilir. Bu işlem, bir elektrik kaynağı kullanılarak şarj edilebilir pillerde yüzlerce kez tekrarlanabilir [32].

Bir hücre, elektrotlarında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sayesinde kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştürür. Bu elektrokimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek üzere bir hücre temelde dört aktif bileşenden oluşur.

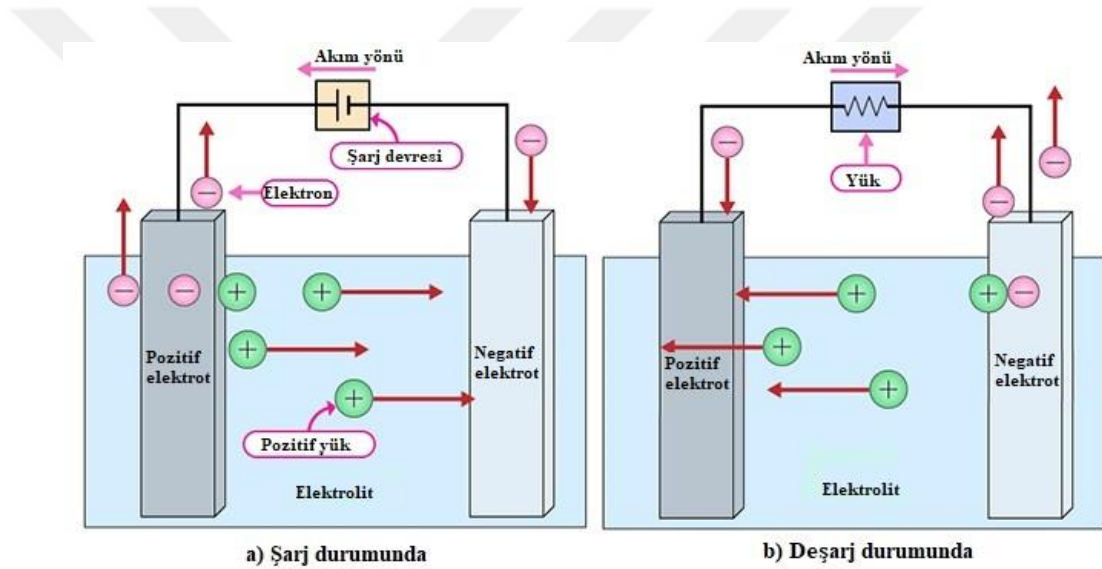
a. Negatif elektrot: Burada kimyasal bir element (M) ya da bir bileşik hücre deşarjı sırasında elektrokimyasal yükseltgenmeye uğrar ($M \rightarrow M^+ + e^-$). Burada elektrot anot olarak adlandırılır. Şekil 2.1.a.'da gösterildiği gibi, oluşan elektron karşıt elektroda ulaşmak için dış devre boyunca hareket eder. Bununla birlikte, hücre yeniden şarj edilebilirse, yukarıdaki reaksiyon tersine çevrilebilir (Şekil 2.1.b.). Bu aşamada indirgenme meydana gelir ve elektrot da katot olarak adlandırılır.

b. Pozitif elektrot: Negatif elektrottan gelen elektron, hücre deşarj olurken elektrokimyasal indirgenmeye neden olur ($X + e^- \rightarrow X^-$). Böylece, elektrot bir katot olarak işlev görür. Şarj edilebilir bir hücrede, şarj sırasında yükseltgenme meydana gelir ki bu durumda elektrot anot olarak adlandırılır.

c. Elektrolit: Hücrenin çalışması sırasında, elektrolit katyonların ve anyonların zıt yüklü elektrotlara doğru hareket etmesini sağlar, böylece devre tamamlanmış olur. Hücrede kullanılan elektrolit, sulu veya susuz bir tuz, alkali veya asit çözeltisi olabilir, bunların dışında polimerik veya katı elektrolitler de kullanılabilir [31].

d. Separatör: Pozitif ve negatif elektrotları elektriksel olarak izole etmek için bir separatör kullanılır. İki elektrot doğrudan elektriksel temas kurarsa, dâhili bir kısa devre oluşturur, pili deşarj eder ve kullanılmaz hale getirir. Bu sebeple kullanılacak olan separatörün türü pilin türüne göre değişebilmektedir [28].

Negatif elektrotu anot ve pozitif elektrotu da katot olarak adlandırmak her türdeki pil için alışılmış olsa da bu sadece birincil piller için doğrudur. Şarj edilebilir piller için, yukarıda belirtildiği gibi, terminoloji şarj sırasında tersine dönmeli veya karışıklıklardan kaçınmak için her zaman negatif elektrot veya pozitif elektrot terimleri kullanılmalıdır [31].



Şekil 2.1. Pili a) şarj ve b) deşarj sürecinde çalışması [33].

Pilde gerçekleşen reaksiyonlar, harici bir elektrik devresi vasıtasıyla iki elektrotta bulunan elektroaktif türler arasındaki elektron değişimini içerir. Reaksiyonlar elektrot/elektrolit ara yüzeylerinde gerçekleşir. Akım pilden geçerken, anotta bir yükseltgenme reaksiyonu ve katotta bir indirgenme reaksiyonu meydana gelecektir. Yükseltgenme reaksiyonu dış devreye elektron verirken, indirgenme reaksiyonu ise dış devreden bu elektronları alır. Elektrolit, elektrotlar arasında bir aracı görevi görür. İyonların transferi için bir ortam sunar. Bu nedenle, akım akışı elektrotların içindeki elektronlar ve elektrolitin içindeki iyonlar tarafından desteklenir. Harici olarak, akım şarj cihazından veya şarjdan akar [30].

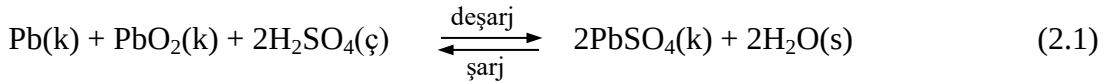
İlk pilin bulunuşu Alessandro Volta (1745-1827) tarafından 200 yıl öncesine dayanır. Adı elektriksel potansiyel birimi volt ile anılır. Volta'nın ünlü deneyi gümüş (ya da pirinç veya bakır) ve çinko (veya kalay) disklerinin tuzlu su ile doyurulmuş bir bez parçası ile birbirinden ayrılmasıyla oluşturulan pili içermektedir. Bir ucu gümüş diskle diğer ucu ise çinko diskle sonlandırılan pilde bu iki ucun iletken bir tel ile bağlanmasıyla sürekli bir elektrik akımı üretilmiştir. Bu şekilde tasarlanan ilk galvanik veya birincil pil "Volta pili" olarak (Şekil 2.2.) bilinmektedir [28,34].



Şekil 2.2. Volta pili [35].

İlk şarj edilebilir pilin icadı ise 1859'da Fransız fizikçi Gaston Planté tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu ikincil pil, günümüzde halen kullanılan bir sistem olan kurşun-asit kimyasına dayanmaktadır [30]. Bu hücre, silindirik bir cam kap içinde seyreltik sülfürik aside batırılmış gözenekli bir bezle ayrılmış iki eş merkezli kurşun levha spiralinden oluşmaktadır [34]. Bu sistem günümüzde en yaygın kullanılan ikincil pilin temelini oluşturmaktadır. Bugün kurşun-asit piller her kıtada ve hemen hemen her ülkede üretilmektedir. Bu sistemin büyük başarısı, hammaddelerin (kurşun ve kükürt) nispeten düşük maliyeti ve bulunabilirliği, üretim kolaylığı, uzun çevrim ömrü ve uygun elektrokimyasal özellikleri gibi bir dizi avantaja sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Kurşun-asit hücresi, her ikisi de sulu bir sülfürik asit çözeltisine daldırılmış gözenekli kurşun negatif elektrotu (kurşun sünger) ve pozitif bir kurşun dioksit elektrotundan (PbO_2) oluşmaktadır. Genel elektrokimyasal işlemler eşitlik (2.1) ile temsil edilebilir. Bu sistemde hücre deşarj olduğu esnada sülfürik asit tüketilirken su oluşmaktadır [35].

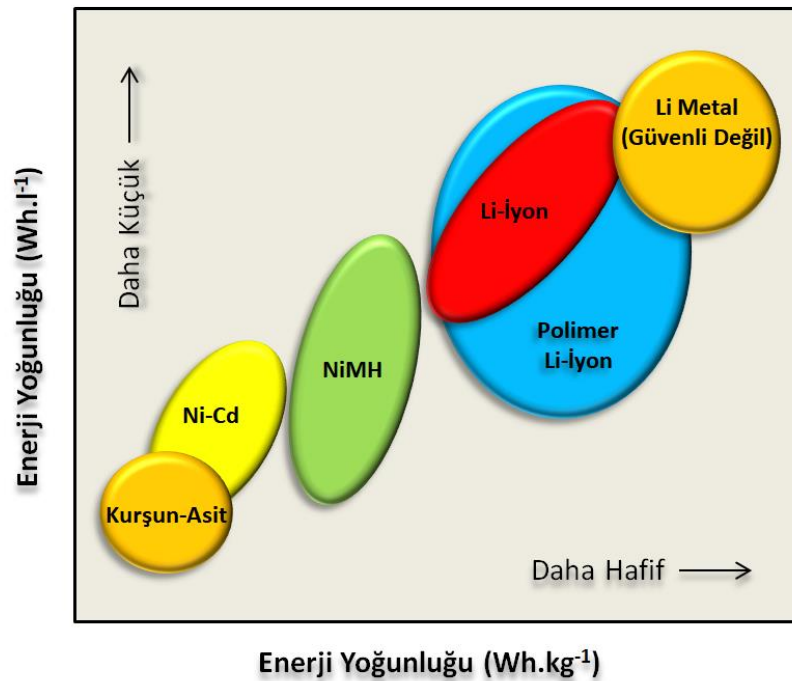


Şarj edilebilir pil türlerinden olan nikel-kadmiyum (NiCd) hücresi, elektrotlarda bulunan aktif maddelerin fiziksel durumda herhangi bir bozulma olmadan yükseltgenmiş hale geçtiği bir elektrokimyasal sistemdir. Bu aktif maddeler, alkalın elektrolitte yüksek oranda çözünmeyen katılar halinde bulunur. NiCd hücresinde, nikel oksihidroksit, NiOOH , şarj edilmiş pozitif plakadaki aktif maddedir. Deşarj sırasında dış devredeki elektronları alarak daha düşük değerlikli hale, nikel hidroksite, Ni(OH)_2 , indirgenir. Kadmiyum metali şarjlı negatif plakadaki aktif maddedir. Deşarj sırasında kadmiyum hidroksite, Cd(OH)_2 , yükseltgenir ve dış devreye elektron salar [28].

NiCd pillerin büyük bir avantajı hızlı şarj ve deşarj performanslarıdır, bir pili 10 dakika içinde şarj etmek mümkündür ve deşarj sırasında yüksek miktarda akım sağlanabilir. NiCd piller ortalama 1,2 V çalışma voltajına sahiptir ve birçok cihazda, özellikle, çok fazla güç gerektiren cihazlarda kullanılabilir [30]. Diğer birçok sistemin aksine, NiCd hücre şarj/deşarj reaksiyonu materyalin bir elektrottan diğerine aktarılmasını gerektirmez. İçerisindeki aktif malzemeler çalışma veya depolama sırasında tüketilmediğinden dolayı elektrotlar uzun ömürlüdür [28]. NiCd pillerin dezavantajları, nispeten düşük enerji yoğunlukları ve hafıza etkisidir. Bu hafıza etkisi pilin yalnızca önceki tekrarlanan şarj/deşarj döngüleri sırasında kullanılan kapasiteyi vermesine neden olur. Bu etkiye bağlı olarak, maksimum kapasitede meydana gelebilecek azalmayı önlemek için NiCd pillerin tüm kapasitesi tercihen her deşarj döngüsü için kullanılmalıdır. Diğer bir dezavantaj, çevresel bir tehlike olan kadmiyumun varlığıdır. Bu durum gelecekte NiCd pillerin tamamen yasaklanmasına yol açacaktır [30].

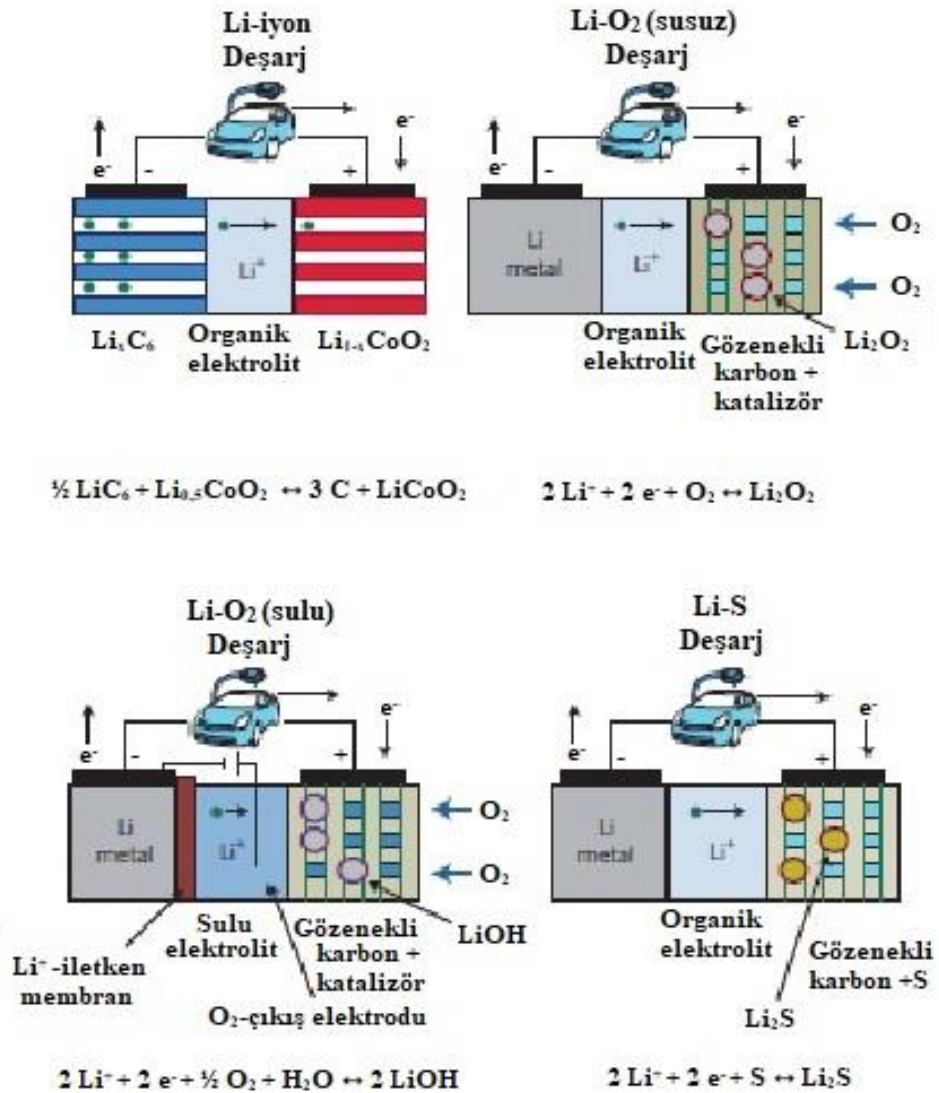
NiMH pillerde ise NiCd pillerden farklı olarak negatif elektrot olarak kadmiyum yerine bir metal hidrür alaşımı kullanılmaktadır. Bu şekilde daha yüksek bir enerji yoğunluğu elde edilirken hafıza etkisi ve çevresel zararın etkisi ise azaltılmış olur. NiMH piller ayrıca hücre başına aynı 1,2 V ortalama çalışma voltajına sahip olduklarından NiCd pillerin yerini alabilir. NiMH pillerin bir dezavantajı, aşırı şarj ile ilgili olarak nispeten yüksek kendi kendine deşarj oranı ve nispeten zayıf sağlamlığıdır [30].

Son on yılda cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik cihaz kullanımındaki büyümenin katlanarak artış göstermesi, yüksek enerji yoğunluğu sunan kompakt, hafif pillere olan ilginin daha da artmasına neden olmuştur. Ayrıca, dünya çapında artan çevresel kaygılar, elektrikli araçlarda kullanılmak üzere ileri düzeyde pillerin geliştirilmesine yönlendirmektedir [36]. Şekil 2.3.'de farklı pil sistemlerinin enerji yoğunluğu açısından kıyaslanması incelendiğinde lityum temelli pillerin diğer şarj edilebilir pillere göre oldukça yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 2.3. Farklı pil sistemlerinin enerji yoğunluklarının kıyaslanması [37].

Lityumun periyodik tablodaki en elektropozitif element (Li/Li^+ redoks potansiyeli: 3,04 V) ve en hafif metal (6,94 g/mol) olması nedeniyle yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasından dolayı lityum temelli şarj edilebilir piller üzerine araştırmaların yoğunlaşmasını sağlamıştır [38,39]. Şarj edilebilir lityum pillerden lityum iyon (Li-iyon), lityum hava (Li-hava) ve lityum kükürt (Li-S) hücrelerinin şematik gösterimi Şekil 2.4.'de verilmiştir. Bunlardan Li-iyon piller ticarileşmiş iken Li-hava ve Li-kükürt piller henüz ticarileşmemiş olmasından dolayı da gelişmeye açık alanlardır.



Şekil 2.4. Li-iyon, susuz ve sulu Li-O₂ ve Li-S hücrelerinin şematik gösterimleri [40].

2.2. Lityum İyon Piller

Fosil yakıtların ve geleneksel enerji kaynaklarının yerine alternatif enerji kaynaklarının kullanılarak daha temiz, daha sürdürülebilir bir dünya sağlanabilmesi yönünde kilit öneme sahip olan etkili enerji depolama stratejilerinin geliştirilebilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır [41,42]. Bu bağlamda, şarj edilebilir Li-iyon piller yüksek gravimetrik ve volumetrik enerjileri, yüksek güç yoğunluğu, uzun çevrim ömrü ve kendi kendine deşarj oranının düşük olması gibi özellikleri nedeniyle enerji depolama sistemleri arasında dikkat çekmektedir [43]. Günümüzde cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar ve dijital elektronikler gibi çok çeşitli taşınabilir cihazlar için şarj edilebilir piller arasında en verimli enerji depolama sisteminin Li-iyon pillere ait olduğu bilinmektedir (Tablo 2.1.) [42].

Tablo 2.1. En önemli şarj edilebilir pil sistemlerinin temel özellikleri [30].

Pil Sistemi	NiCd	NiMH	Li-iyon
Ortalama çalışma voltajı (V)	1,2	1,2	3,6
Enerji yoğunluğu (Wh/L)	90 - 150	160 - 310	200 - 280
Spesifik enerji (Wh/kg)	30 - 60	50 - 90	90 - 115
Kendi kendine deşarj oranı 20 °C'de (%/ay)	10 - 20	20 - 30	1 - 10
Çevrim ömrü	300 - 700	300 - 600	500 - 1000
Sıcaklık aralığı	-20 - 50	-20 - 50	-20 - 50

Li-iyon pillerin teorik enerji yoğunluğu yaklaşık 380 Whkg^{-1} değerindedir ve piyasada satılan şarj edilebilir Li-iyon piller $150\text{-}210 \text{ Whkg}^{-1}$ değerinde enerji yoğunluğuna sahiptir [44]. Güç yoğunlukları ise yaklaşık % 90 verimle $500\text{-}2000 \text{ Wkg}^{-1}$ aralığında değişir. Ayrıca, Li^+ iyonu küçük iyonik yarıçapa (90 pm) sahip olduğundan, elektrot malzemesinden difüzyonunun kolay gerçekleşebilmesi sebebiyle hızlı şarj-deşarj oranı sunar. Bu pratik özellikleri nedeniyle Li-iyon pil sistemleri ticari faaliyetlerin yanı sıra araştırma ve geliştirmede de büyük ilgi görmüştür [39]. 2019 Nobel Kimya Ödülünü John Goodenough, Stanley Whittingham ve Akira Yoshino'nun alması lityum iyon pillerin önemini daha da

vurgulamıştır [41]. Bununla birlikte, elektrikli araçlar ve hibrit elektrikli araçlarda Li-iyon pillerin kullanılması, mevcut lityum pil teknolojisinin sunabileceğinden iki ila beş kat daha fazla enerji yoğunluğuna ihtiyaç duymaktadır [45]. Bu sebeple lityum iyon pillerin enerji yoğunluğunun artırılmasının sağlanabilmesi için yüksek kapasiteli anot ve katot elektrot malzemelerinin geliştirilmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

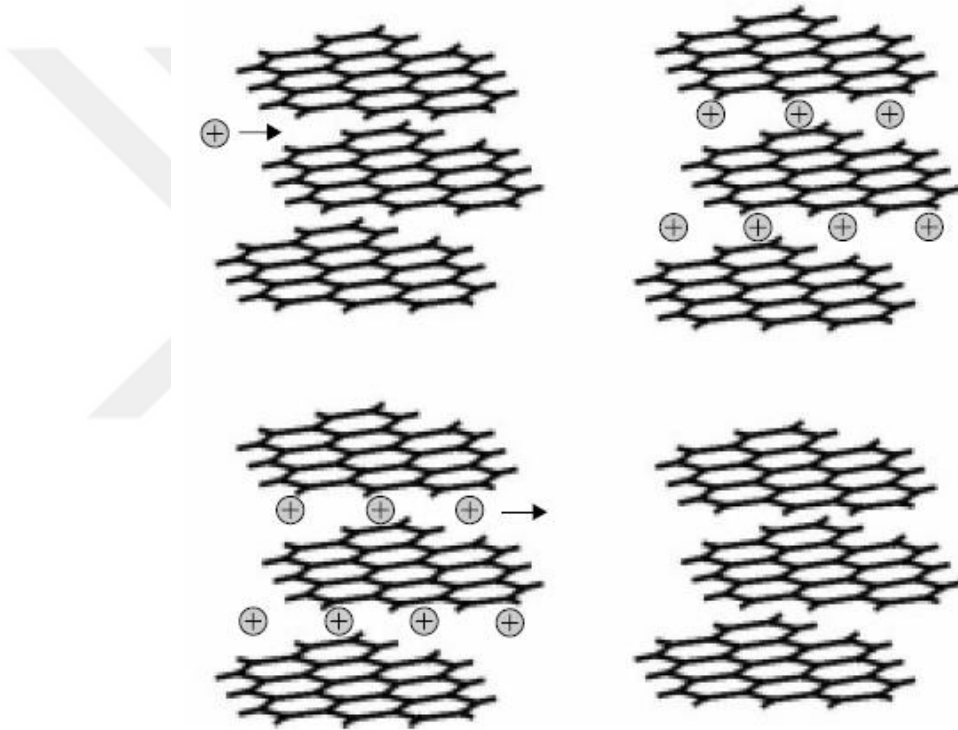
Lityum iyon pil teknolojisinin bugüne kadarki gelişimi, yaklaşık yarım yüzyıldır temel katı hal malzeme kimyası üzerinde yapılan yoğun çalışmanın sonucudur. Yeni malzemelerin keşfi ve yapı bileşim-özellik-performans ilişkileri hakkındaki temel anlayışın derinleşmesi, alanın ilerlemesinde önemli bir rol oynamıştır [41]. Pillerde kullanılacak aktif malzemelerin, Li-iyon piller için uygun adaylar olarak kabul edilebilmesi için geri dönüşümlü kapasite, iyi iyonik ve elektriksel iletkenlik, uzun çevrim ömrü, aktif malzemeye yüksek lityum difüzyon hızı ve sonuç olarak düşük maliyet ve ekoyumluluk gibi gereksinimleri karşılaması gerekmektedir [42].

İnterkalasyon kimyasına dayanan, lityum iyonlarının elektrot malzemelerinin moleküler yapısına giriş/çıkışının gerçekleştiği, Li-iyon pilleri ilk olarak 1991 yılında Sony şirketi piyasaya sürmüştür. Bu ticari Li-iyon piller tipik olarak bir grafit anot (negatif elektrot), bir lityum metal oksit (M'nin Co ve/veya Ni olduğu LiMO_2) katodu (pozitif elektrot) ve lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) gibi lityum tuzunun etilen karbonat, dimetil karbonat karışımından oluşan organik çözücünde çözünmüş Li^+ iyonu ileten elektrolitten oluşur [32,39,46]. Ayrıca hücrede elektrotlar arasındaki elektriksel teması önlemek amacıyla kullanılan seperatör şarj ve deşarj işlemleri sırasında Li^+ iyonlarının sırasıyla katottan anoda ve anottan katoda difüzyonuna izin verir [42].

Bir Li-iyon hücresinin negatif elektrotu şarj sırasında elektrokimyasal olarak indirgendiğinde, lityum iyonları tek tek grafit tabakaları arasına girer.

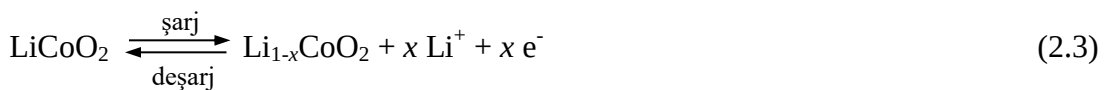


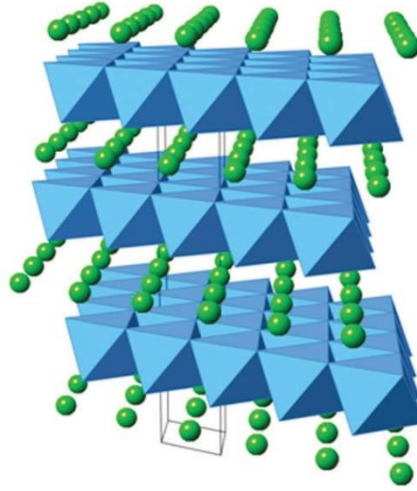
Eşitlik (2.2)'de C_6 , tek bir karbon altıgen birimidir ve x , karbondaki C_6 birimi başına araya katılan Li miktarıdır ve x değeri 0 ile 1 arasındadır. Li^+ ile elektrokimyasal olarak interkalasyona tabi tutulan karbonun elektrot potansiyelleri, şarjın sonunda onlarca milivolt potansiyeline inebilir. Deşarj sırasında ise reaksiyon tersi yönde meydana gelir. Li^+ iyonu karbon elektrot malzemesinden çıkar ya da deinterkalasyona uğrar. Tüm şarj-deşarj döngüsünde grafitin yapısı bozulmadan kalır ve bunun sonucunda da pilin şarj ve deşarjı sırasında interkalasyon-deinterkalasyon işlemi tekrarlanabilir (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Lityum iyon pil şarjı ve deşarjı sırasında Li^+ iyonunun grafit tabakaları arasına giriş-çıkışı [32].

Ticari olarak bulunan pillerde kullanılan ilk pozitif elektrot malzemesi lityum kobalt oksittir ($LiCoO_2$). Kobalt (Co) ve oksijen (O) tabakaları arasına lityum iyonlarının yerleştirildiği katmanlı bir yapıdan ibarettir (Şekil 2.6.). Pozitif elektrotta gerçekleşen yarı-reaksiyon eşitlik (2.3)'de verilmiştir.





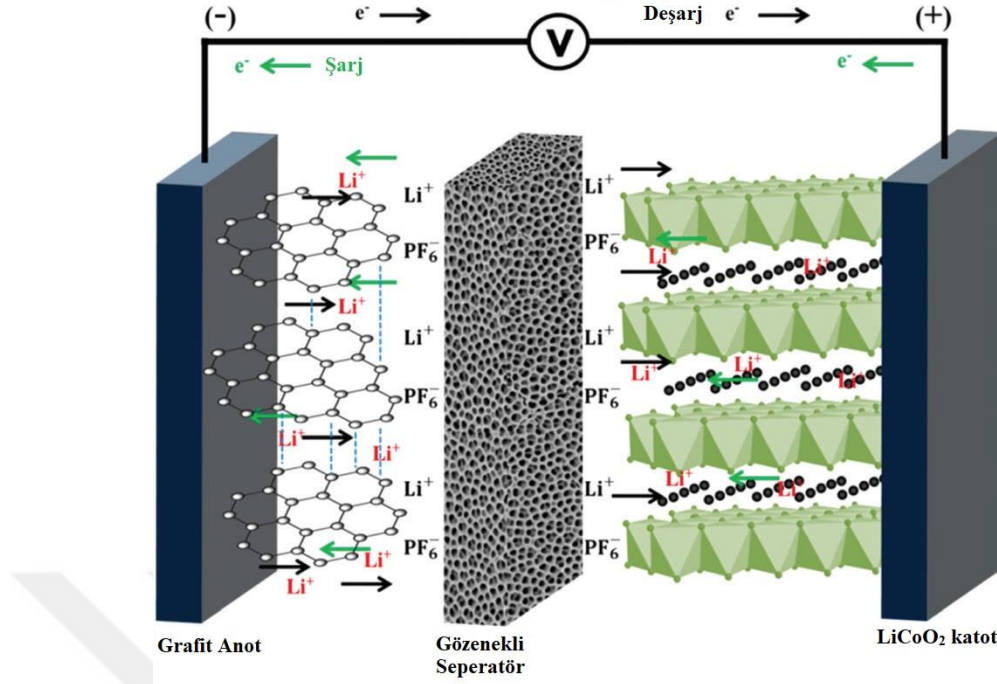
Şekil 2.6. Tabakalı LiCoO₂ katotun kristal yapısı [47].

Genel hücre reaksiyonları (soldan sağa şarj ve sağdan sola deşarj) ise eşitlik (2.4)'de gösterildiği şekilde gerçekleşir.



Hem LiC₆ anodu hem de LiCoO₂ katot materyalleri tabakalı kristal yapılara sahiptir. Bu nedenle anot ve katot materyallerinin yapısal katmanları arasında Li⁺ iyonlarının giriş (interkalasyon) ve çıkışı (deinterkalasyonu) gerçekleşir. Elektrolitten iyon akışı ile meydana gelen lityum giriş/çıkış işlemine, dış devre boyunca elektron akışı ile desteklenen konak matrisin bir indirgenme/yükseltgenme (redoks) reaksiyonu eşlik eder.

Pilin çalışma prensibi ve elektrolit vasıtasıyla taşıma yoluyla şarj ve deşarj döngüleri Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Şarj işlemi sırasında lityum, çalışma potansiyeli Li⁺/Li'ye karşı 2 V'dan daha yüksek olan pozitif elektrottan çıkar ve çalışma potansiyeli Li⁺/Li'ye karşı 3 V'dan daha düşük olan grafit anot tabakaları arasına girer. Lityum iyonları, hücre şarjdan deşarja geçerken, her iki elektrot malzemesi arasında geçiş yapar. Lityum iyonlarının bir elektrottan diğerine geçirildiği ve sonra tekrar geri döndüğünün düşünülmesi sonucu Li-iyon pillerin çalışma prensibi “sallanan sandalye” modeli olarak da ifade edilebilmektedir [32,36,48].



Şekil 2.7. İlk ticari Li-iyon pilin çalışma prensibinin şematik gösterimi [49].

Elektrotlar, Li-iyon piller içindeki pilin kapasitesini ve enerji yoğunluğunu belirleyen temel bileşenlerdir. Bu amaçla çeşitli pozitif elektrot malzemeleri geliştirilmiştir ve bu malzemeler yapılarına göre tabakalı yapı, spinel yapı ve olivin yapı olmak üzere genellikle üç tipe ayrılabilir. Birinci tip malzemeler, LiCoO_2 (LCO) ve LiNiO_2 (LNO) gibi katmanlı yapıya sahip lityum geçiş metali oksitlerini belirtir. Spinel terimi LiMn_2O_4 'i (LMO) ifade eder ve üçüncü tür ise LiFePO_4 (LFP) ve LiMnPO_4 (LMP) gibi lityum içeren geçiş metali fosfat grubunu temsil eder. Bu malzemeler arasında, ilk Li-iyon pil pazarlandığından beri LiCoO_2 en yaygın seçenek olmuştur. Pozitif elektrot malzemesi olarak LiCoO_2 kullanılması yüksek kapasiteli olması ve hazırlama işleminin avantajlarına sahiptir. Bununla birlikte, toksik olması ve yüksek malzeme maliyeti ile zayıf termal stabilite sınırlamalarına sahiptir [50].

Diğer taraftan, geleneksel Li-iyon pillerde negatif elektrot olarak çoğunlukla grafit anot (372 mAhg^{-1}) kullanılmıştır. Grafit anotta konak kafesindeki mevcut alanların sayısı lityum depolama kapasitesini sınırlar. Örneğin, LiC_6 bileşiminin sınırlaması sebebiyle, LiCoO_2 (145 mAhg^{-1}) katottan en fazla $0,5 \text{ Li}^+$ çıkarılabilir. Bununla birlikte, zayıf arayüzey özelliklerinden kaynaklanan sürekli katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşumu nedeniyle de grafit anotta düşük kapasite elde edilmektedir. Grafite

kıyasla çok daha yüksek teorik kapasiteye sahip nano yapıları SnO_2 (1490 mAhg^{-1}), ZnO (978 mAhg^{-1}) gibi bazı metal oksitlerin grafit yerine anot materyalleri olarak kullanılması umut verici olmaktadır. Ancak bunlarda da tersinmez kapasite kaybı, şarj-deşarj reaksiyonları esnasında meydana gelen hacim değişikliklerinden kaynaklı anot materyalinde çatlakların oluşması gibi dezavantajlar söz konusudur. Bu sebeple Li-iyon pillerin performansının artırılması amacıyla pillerde kullanılacak yüksek kapasiteli elektrot materyallerinin geliştirilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir [51,52].

2.3. Lityum Polimer Piller

1999 yılında Li-iyon pillere benzer elektrot kimyasına sahip olan ancak sıvı/jel Li-iyon elektrolitinin bir polimer ile yer değiştirilmesiyle ikincil Li pilleri geliştirildi. Bu nedenle bu piller lityum polimer (Li-polimer) olarak adlandırıldı. Li-iyon pillerde kullanılan aynı elektrotlar Li-polimer hücrelerinde kullanılabilir de, pil yapısına daha uygun farklı materyallerin kullanılması kapasite açısından daha etkili olabilir. Adından da anlaşılacağı gibi, bir sıvı elektrolite batırılmış bir seperatör yerine bir polimer elektrolit kullanılır. Kuru polimer elektrolit kullanımı daha yüksek güvenlik ve daha az yanıcılık sağlayabilir, imalat ve geometri açısından da basitlik sunar. Polimer elektrolit kullanılarak çok ince film tipi pillerin yapılması mümkündür [53].

2.4. Lityum Hava Piller

Gelecekte enerji depolama geçmişte olduğundan çok daha önemli olacaktır. Çok sayıda enerji depolama teknolojileri arasında, lityum pillerin önemi yüksek özgül enerjileri (birim ağırlık başına enerji) ve enerji yoğunlukları (birim hacim başına enerji) nedeniyle gittikçe daha da artmaktadır [40]. Günümüzde son model lityum iyon pilin kapasitesini grafit anot (300 mAhg^{-1}) ile kıyaslandığında 150 mAhg^{-1} şarj depolayan pozitif elektrot sınırlandırmıştır. Bu sebeple enerji depolama sistemleri için daha büyük talepleri yerine getirmek için farklı yaklaşımların sunulması gerekmektedir. Bu bağlamda, lityum-oksijen (Li-O_2) pil olarak da adlandırılan metal-

hava cihazları ailesine bağlı olan lityum hava pilleri (Li-hava) tarafından önemli bir yaklaşım sunulmaktadır [54].

Katot reaksiyonu oksijenin indirgenmesine dayanan metal-hava pilleri, katot aktif materyali pil içerisinde depolanmayıp ortamdaki havadan alındığından en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum olağanüstü özgül kapasitesinden ötürü (3842 mAhg^{-1}) pil için uygun anot materyali olmaktadır. İlk Li-hava pil sistemi 1976'da Galbraith tarafından sunulmasına rağmen [55] 1990'ların sonunda Abraham ve arkadaşları tarafından [56] susuz Li-hava pillerinin çalışma prensibi açıklanmıştır (Şekil 2.8.). Enerji depolama cihazları için gelecek vaat eden bu sistemin geliştirilmesi hususunda büyük ilgi mevcuttur.



Şekil 2.8. Li-hava pil sistemi [57].

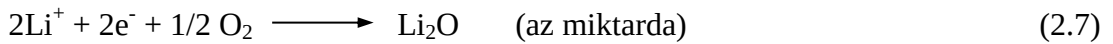
Tipik bir hücre tasarımı, bir lityum metal anot, bir gözenekli karbon katot ve bir elektrolitten (çözülmüş lityum tuzu içerir) oluşur. Deşarj sırasında eşitlik (2.5)'de görüldüğü gibi Li metal anodu Li^+ 'ya yükseltgenir ve Li^+ iyonu elektrokimyasal potansiyel gradyanı aracılığıyla katoda doğru difüze olurken elektronlar da dış devreden geçer. Atmosferden gelen O_2 gözenekli katotta indirgenir, böylece Li_2O_2 ve

az miktarda da Li_2O oluşur [40]. Aktif katot materyali hücrede depolanmadığından anot materyali için daha fazla alan mevcuttur. Bu duruma neredeyse sınırsız atmosferdeki oksijen kaynağı da eklenince yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir hücre elde edilebilmesi mümkün olmaktadır [32].

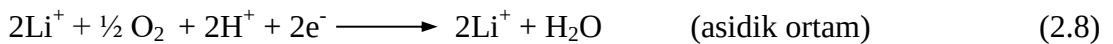


Burada reaksiyona giren maddelerden O_2 dışarıdan sürekli temin edilirken diğerleri prensipte sonsuz bir şekilde geri taşınmalı olmaktadır. O_2 temelli katot kullanıldığında günümüz pillerinden 5-10 kat daha fazla özgül enerji sağlayabilmesine karşın, Li-hava pillerin deşarj boyunca katot üzerinde Li-yan ürün oluşumuna bağlı olarak pratik değerlerini tahmin etmek zordur. Susuz ve sulu elektrolit kullanımında teorik değerlerinin 3505 Whkg^{-1} ve 3582 Whkg^{-1} olduğu belirtilmiştir [40]. Deşarj boyunca kullanılan Li ve O_2 kütlesi de hesaba katıldığında bu yüksek kapasite değerleri Li-hava pillerini özellikle otomotiv uygulamalarında çekici kılmaktadır.

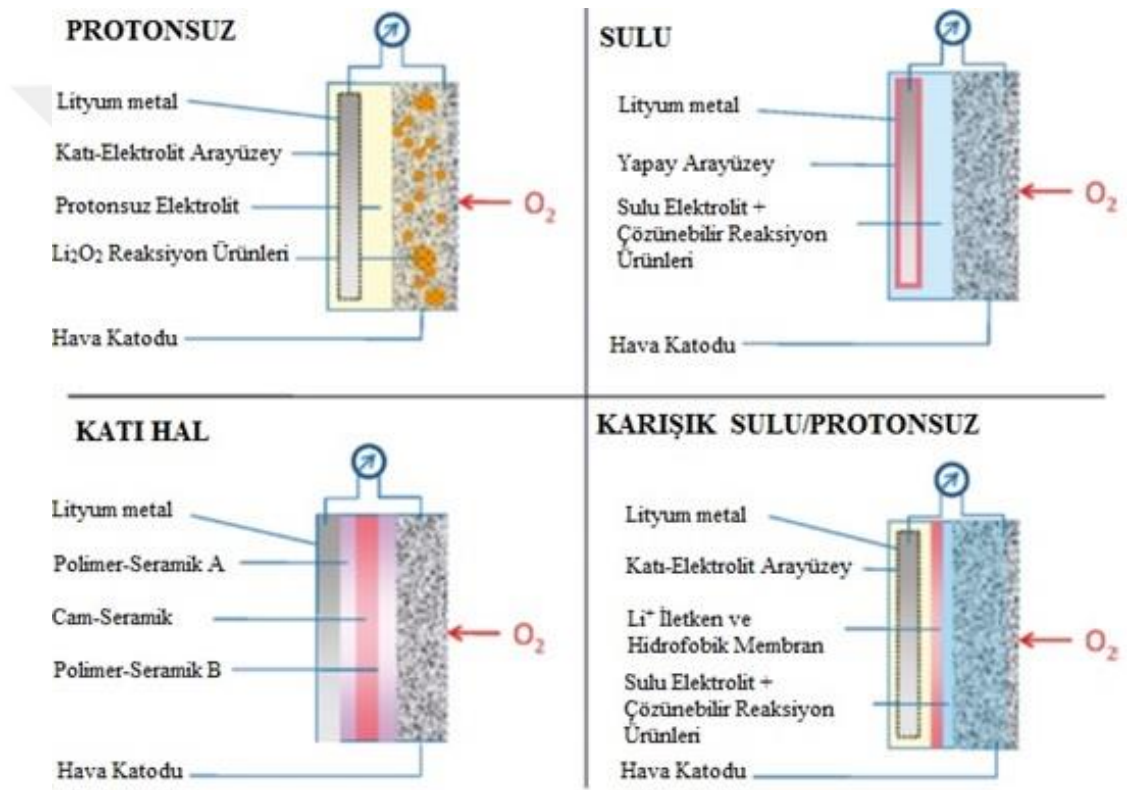
Li-hava pillerde protonsız elektrolitte gerçekleştiği düşünülen temel katot deşarj reaksiyonları eşitlik (2.6) ve (2.7)'de verilmiştir.



Li-hava pillerde deşarj durumunda, sulu elektrolitte gerçekleştiği düşünülen temel katot reaksiyonları eşitlik (2.8) ve (2.9)'da verilmiştir [57].



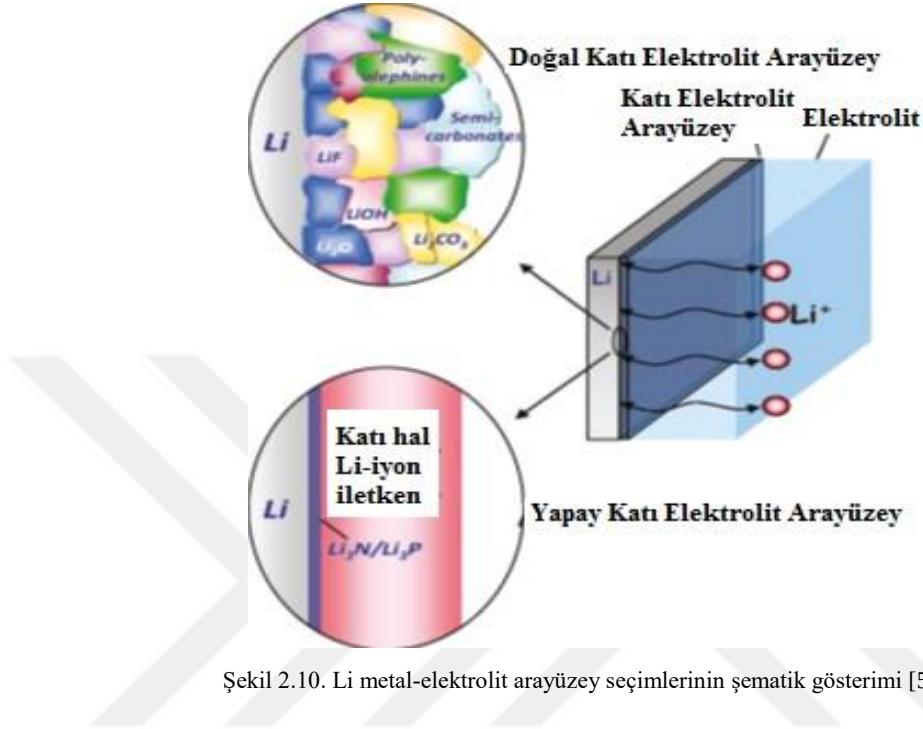
Li-hava pil sistemleri için üçü sıvı elektrolit sistemi içeren; susuz elektrolit (protonsuz organik çözücüler, iyonik sıvılar), karışık protonsuz-sulu sistem, sulu elektrolit olan ve dördüncü yapı tamamen katı hal iyon iletken ortamından oluşan şekilde mümkün dört yapı önerilmiştir [58]. Tüm tasarımlar Şekil 2.9.'da görüldüğü gibi metalik lityum anot, iyonik iletken ortam ve çoğunlukla geniş yüzey alanına sahip katalizör kaplı karbon parçacıklardan oluşan gözenekli hava katodunu içermektedir. Burada kendiliğinden oluşan katı elektrolit arayüzey noktalı çizgilerle, yapay katı elektrolit arayüzey ise kalın çizgilerle belirtilmiştir [57].



Şekil 2.9. Li-hava piler için kullanılan farklı elektrolit tasarımları [57].

Sulu elektrolit sistemi kullanıldığında deşarj reaksiyon ürününün suda çözünmesi sağlandığından protonsuz yapıda gerçekleşen katot tıkanması, hacim artışı ve elektriksel iletkenlik gibi sorunları ortadan kaldırmasından dolayı sulu elektrolit sistemleri bu açıdan büyük avantaja sahiptir. Ancak sulu sistemler için, lityum anodu suyla hızla reaksiyona girmesinden koruyan iyi Li-iyon iletken membranların geliştirilmesi bu sistemlerin kullanımı açısından temel zorluğu oluşturmaktadır. Bu durum sulu sistem için lityum metali ve su geçirmez yapay katı elektrolit arayüzey

geliştirilmesini gerektirmektedir. Şekil 2.10.'da Li metal-elektrolit arayüzey seçimleri (karmaşık doğal katı elektrolit arayüzey ve yapay katı elektrolit arayüzey) görülmektedir [57].



Şarj edilebilir susuz Li-hava pillerin kullanımını engelleyen ana zorluklardan bir diğeri de O₂ elektrotun reaktif ortamda stabil kalacağı elektrolitin seçilmesi hususudur. Uygun elektrolit düşük uçuculuğa, yüksek oksijen çözünürlüğüne ve Li-iyon iletkenliği kadar etkili difüzyon gücüne sahip olmalıdır. Li-hava pillerin uygulamasındaki büyük zorluk, çoğu protonsız çözücülerin reaksiyona giren oksijenin oluşturduğu indirgenme türlerine (süperoksit anyon radikali) karşı yüksek dayanıklılık göstermemesidir [59–64].

Pratik Li-hava hücreleri için enerji yoğunluğunun 2 kWhkg⁻¹ üzerinde olacağı öngörülmektedir. Pratik bir lityum-hava hücresi geliştirmek için diğeri bir önemli zorluk, lityumun atmosfer neminden korunması hususudur. Şarj edilebilir lityum hava hücrelerini geliştirmek için üstesinden gelinmesi gereken diğeri zorluk da lityum elektrotta dendrit oluşmasıdır [32].

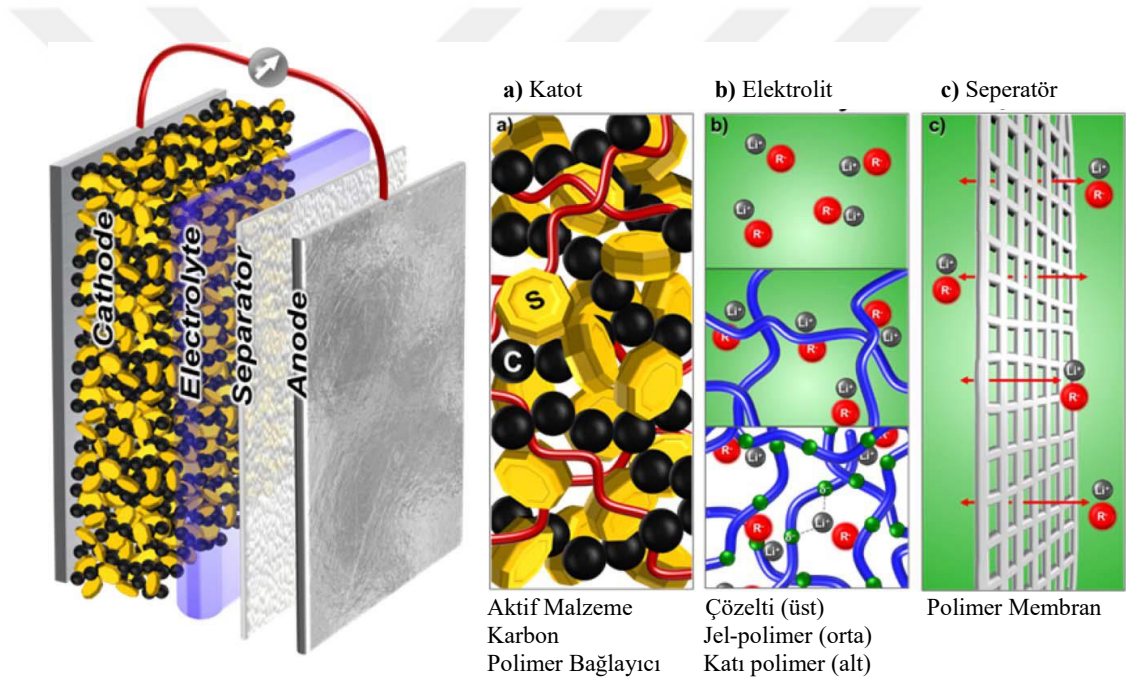
Yüksek teorik özgül kapasiteye sahip olmasına rağmen Li-hava pillerin enerji yoğunluğunun önemli ölçüde düşmesine sebep olan birçok eksiklikleri bulunmaktadır. Bunlar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

- a. Sıvı elektrolitte düşük oksijen çözünürlüğü ve difüzyonu, reaksiyonun gerçekleşmesi aşamasında düşük oksijen konsantrasyonuna sebep olmakta ve Li-hava pillerin maksimum enerji yoğunluğunu önemli ölçüde azaltmaktadır [65,66].
- b. Özellikle karışık elektrolit kullanan Li-hava pillerde seperatörde ve elektrolit içerisinde ohmik kayıplar enerji yoğunluğunu düşürmektedir. Bu kayıplar genelde seperatör ve katı elektrolitin yüksek direncinden meydana gelmektedir [67–69].
- c. Katotta biriken ürünlerin direnci pildeki ohmik kayıpları artırmaktadır [70,71].
- d. Katı reaksiyon ürünlerinin birikmesi katodun gözenekliliğini azaltmaktadır. Bu durum katot gözeneklerinden oksijen akışını zorlaştırmaktadır. Hava kısmındaki gözenekler biriken ürünle önce dolmakta sonrasında ise atmosferden oksijen akışını tamamen durduracak şekilde tıkanmaktadır. Bunun sonucunda da pil tamamen deşarj olmamasına rağmen çalışamaz duruma gelmektedir [72–74].

2.5. Lityum Kükürt Piller

Elektrikli araçların kullanılmasına dayalı ulaşım sistemlerinin yaygın bir şekilde uygulanması, pratik maliyet, uygun boyut ve sürüş aralığına sahip araçların üretimine izin verilebilmesi yüksek enerji yoğunluğuna sahip ekonomik enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesini gerektirir. Yeni nesil elektrokimyasal enerji depolama teknolojisi, Li-iyon pillerin kapasitesinin de ötesindeki piller, bu ihtiyaçları karşılamak için umut verici bir yol sağlamaktadır [40]. Ortaya çıkan pil sistemlerinden lityum kükürt (Li-S) piller, özellikle 1672 mAhg^{-1} değerinde yüksek teorik kapasite ve 2500 Whkg^{-1} değerindeki teorik özgül enerjisi sayesinde elektrikli araçların taleplerini karşılamak için son derece uygun olması sayesinde temel güç ihtiyaçlarını karşılayabileceği düşünülmektedir [75,76].

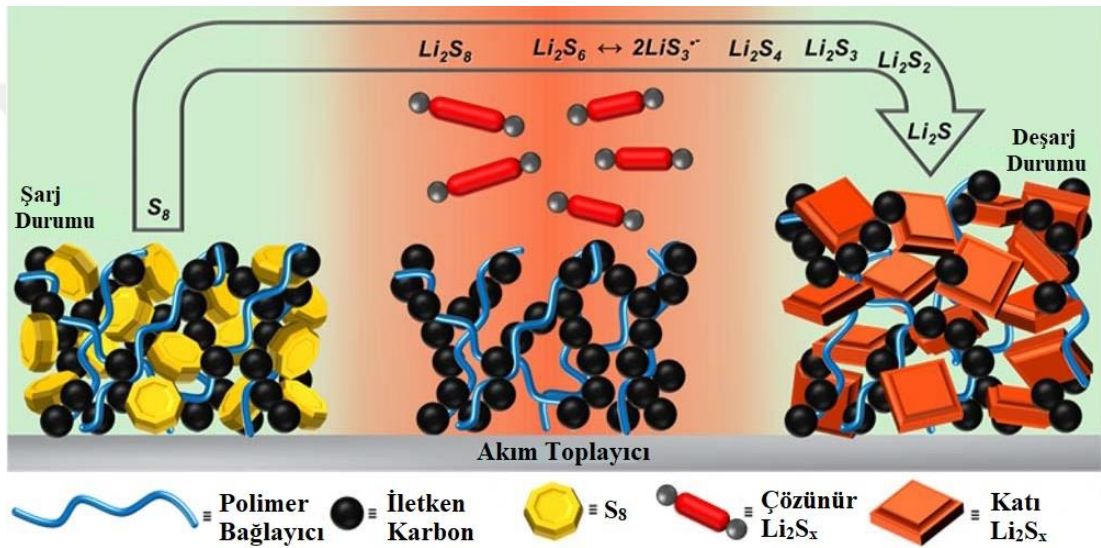
Geleneksel bir Li-S hücresi katot, elektrolit, seperatör ve anot olmak üzere dört ana bileşenden oluşmaktadır (Şekil 2.11.). Katot, bu bileşenlerin tartışmasız olarak en karmaşık olanıdır ve genellikle elektroaktif malzemenin (elementel kükürt), iletken bir katkı maddesinin (karbon) ve bir polimer bağlayıcısının bir bileşimidir. Elektrolit, yaygın olarak yüksek dielektrik sabitli eter temelli bir çözücü karışımı (dioksolan, dimetoksietan) içerisinde lityum bis(-triflorometan)sülfonimit (LiTFSI) tuzunun çözeltisidir. Yaygın olarak kullanılan seperatörler, ticari olarak temin edilebilen mikro gözenekli poliolefin membranlardır. Anot olarak ise lityum metali kullanılmaktadır [77].



Şekil 2.11. a) Elektroaktif malzeme (kükürt), iletken karbon ve polimer bağlayıcıdan oluşan kompozit katot, b) elektrolit ve c) seperatörden oluşan bir Li-S hücresi [77].

Bir Li-S hücresindeki kükürdün elektrokimyasal olarak indirgenmesi $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_3 \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$ 'den ibaret karmaşık çok aşamalı bir süreçtir (Şekil 2.12.). Kükürdün en indirgenmiş hali olan Li_2S sıvı elektrolitlerde çözünememesi nedeniyle elektrokimyasal döngüye katılamaz. Li_2S_2 de çözünmez, ancak çözünür olan daha yüksek dereceli polisülfürlerle reaksiyona girerek elektrolit çözeltisine kimyasal olarak sızar. Elektrolitte anoda doğru mekik hareketi yapan ve polisülfürün daha fazla yükseltgenmiş halini oluşturmak üzere lityum ile doğrudan

parazitik reaksiyonlar gerçekleştiren polisülfürlerin geri dönüşümsüz çözünmesinden ve elektrokimyasal olarak inaktif Li_2S oluşumundan dolayı çevrim sırasında sülfür kapasitesinde bir azalma meydana gelir. Çözünür polisülfürlerin kendi aralarındaki parazitik reaksiyonları da önemli ölçüde kendi kendine deşarjı yol açar [53]. Elektrokimyasal depolama sistemleri açısından gelecek vaat eden yüksek teorik kapasiteye sahip Li-S pillerin kapasite kaybına sebep olan etkenlerin önlenerek bu pillerin ticarileştirilmesi için yoğun araştırmaların yapılması özellikle elektrikli araç teknolojisinin ilerlemesi açısından büyük önem arz etmektedir.



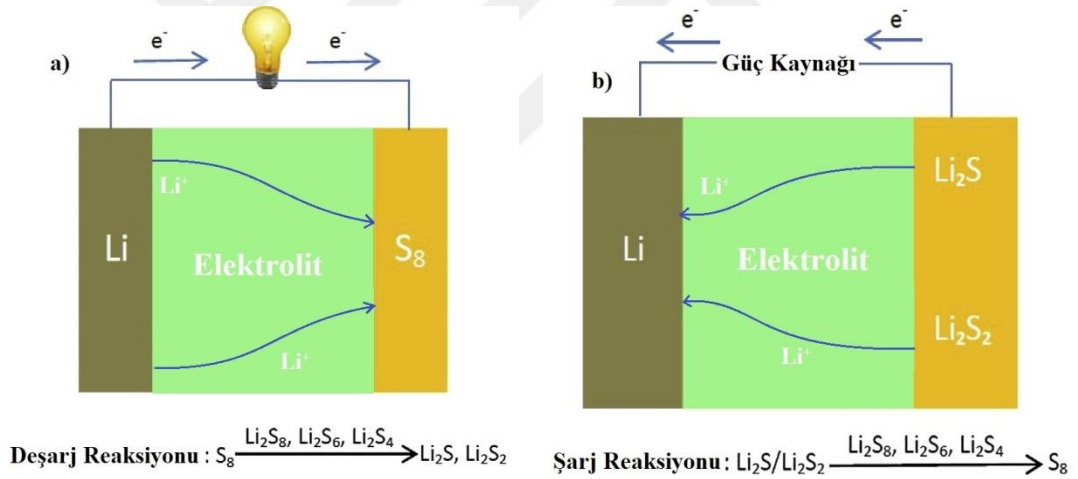
Şekil 2.12. Tamamen şarj ve deşarj edilmiş durumlar arasındaki geleneksel bir Li-S katodunun deşarj süreci [77].

BÖLÜM 3. LİTYUM KÜKÜRT PİLLER

3.1. Li-S Piller ve Çalışma Mekanizması

Yüksek enerji yoğunluğu, düşük malzeme maliyeti ve uzun çevrim ömrüne sahip enerji depolama cihazlarına yönelik artan talep, hâlihazırda kullanılan lityum iyon pillerden daha üstün performans özelliklerine sahip yeni pil sistemlerinin geliştirilmesini gerektirmiştir. Alternatif pil kimyaları arasında, lityum kükürt (Li-S) piller, en son teknoloji ürünü Li-iyon pillerden 5 kat fazla olan 2600 Whkg^{-1} gibi yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle özellikle büyük kapasite ve uzun pil ömrü gerektiren elektrikli araçlar gibi sistemlerdeki uygulamalar için dikkat çekmektedir [78]. Metalik lityumun, tüm metaller arasında en düşük yoğunluğa sahip olmasının yanında elektronegativitesinin de yüksek olması en yüksek özgül kapasiteye (3861 mAhg^{-1}) sahip olmasını sağlamakta ve bu nedenle de şarj edilebilir pillerde anot olarak en iyi aday kabul edilmektedir. Bunun yanında element kükürt de 1673 mAhg^{-1} değerinde oldukça yüksek teorik kapasiteye sahiptir. Böylece Li-S piller, lityum ve kükürdün Li_2S 'ye tam bir reaksiyon gerçekleştirdiği düşünüldüğünde, sırasıyla 2500 Whkg^{-1} ve 2800 WhL^{-1} değerlerinde yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarına ulaşabilmektedir [79]. Li-S kimyasının bu denli yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahip olması kullanıma sunulan nihai pilin toplam kütlelerinin daha düşük olmasını sağlamaktadır. Buna ilaveten Li-iyon pillerde kullanılan zararlı ağır metal oksitlerinin aksine burada katot olarak toksik olmayan çevre dostu kükürt kullanılmaktadır [80]. Ayrıca, kükürdün dünyada bol miktarda bulunması da geleneksel lityum iyon pillere kıyasla üretim maliyetinin daha düşük olmasına olanak sağlamaktadır. Kükürt katodun daha güvenli bir voltaj aralığında çalışabilmesi ($1,5\text{-}2,5 \text{ V}$, Li/Li^+) de düşünüldüğünde kuşkusuz tüm bu avantajlar Li-S pilleri enerji depolama alanında mükemmel bir alternatif haline getirmektedir [79].

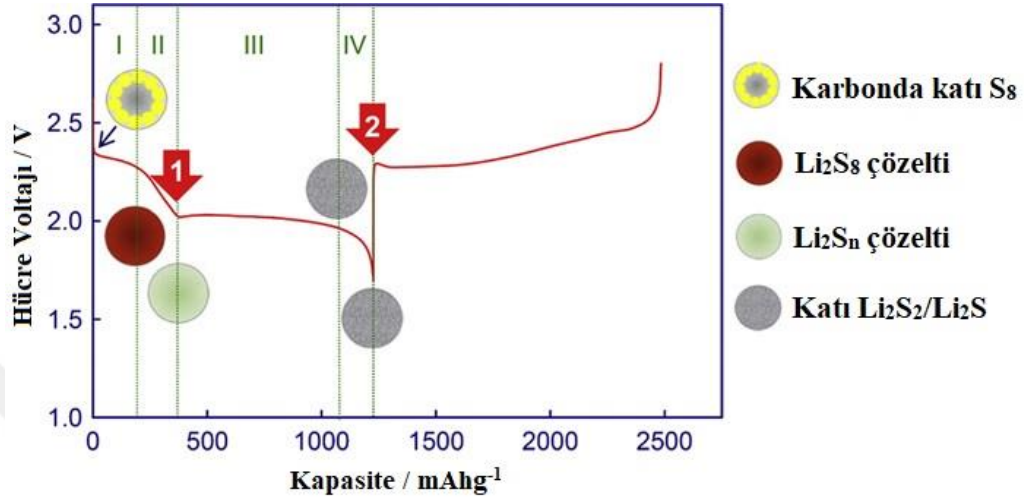
Li-S pillerin daha fazla enerji depolaması, Li-iyon pillerin mevcut geçiş metal temelli katotlarından daha fazla Li^+ iyonu barındıran, elementel kükürdün lityum ile Li_2S dönüşümüne ($\text{S}_8 + 16\text{Li} \leftrightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$) dayanan faz dönüşüm kimyası (Şekil 3.1.) ile gerçekleşmektedir. Enerji yoğunluğunun gerçek sınırına yaklaştığı düşünülen Li-iyon piller için interkalasyon reaksiyonlarında, teorik olarak, konak malzemesi tamamen lityumlandığında, geçiş metali elementi başına sadece bir Li^+ yerleştirilebilmektedir [81]. Bununla birlikte, Li-S pillerin de pratik uygulaması için aşılması gereken çok fazla engel bulunmaktadır. Örneğin, kükürt ve $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ deşarj ürünlerinin yalıtkan yapısı düşük aktif madde kullanımına yol açmaktadır. Buna ilaveten, lityum polisülfürlerin elektrolit içerisinde kolayca çözünmesi, bunların katot ve anot arasında gidip gelmesine ve sülfür türlerinin lityum metal anot üzerinde kontrol edilemez şekilde birikmesine neden olmakta, bu da hızlı kapasite kaybını ve düşük kulombik etkinliği indüklemektedir [78].



Şekil 3.1. Anot ve katodu susuz bir sıvı elektrolit ile ayrılmış bir lityum kükürt pilin şematik gösterimi a) deşarj işlemi ve b) şarj işlemi [79].

Gelişen teknolojiyle birlikte gelecekte elektrokimyasal enerji depolama alanında önemli yere sahip olabilecek Li-S pillerdeki mevcut sorunların üstesinden gelebilmek için Li-S kimyasını, pilde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonları anlamak önemlidir. Burada gerçekleşen tipik bir deşarj işlemi sırasında elementel kükürttten enerji açığa çıkarmak için katotta bir dizi kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. Li-S pillerdeki dönüşüm kimyası, lityumun daha büyük bir kristal yapıya yerleştirilmesinin aksine, tek tek S_8 moleküllerinin Li_2S 'ye dönüşümünü

içermektedir [80]. Kükürt türlerinin faz değişimine dayanarak, deşarj işlemi dört indirgenme bölgesine ayrılmaktadır. Şekil 3.2.'de Li-S pilde ilk çevrim için tipik bir deşarj ve şarj voltaj profilinde bu indirgenme bölgeleri görülmektedir [82].

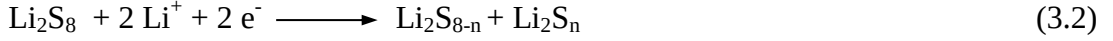


Şekil 3.2. Li-S hücrelerinin ilk döngüsünün tipik deşarj ve şarj voltaj profili [82].

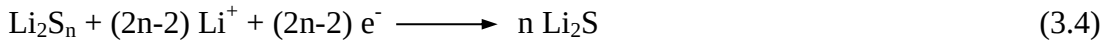
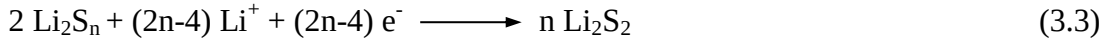
Buna göre 2,2-2,3 V aralığında bulunan I. bölgede üst tarafta ilk voltaj platosunu gösteren kısım elementel kükürtten Li_2S_8 'e katı-sıvı iki fazlı indirgenmeye aittir. Eşitlik (3.1)'de görüldüğü üzere elementel kükürt, S_8 , dış devreden iki elektron ve elektrolitten iki lityum iyonu alarak Li_2S_8 bileşiminde bir polisülfür (PS) üretmekte ve oluşan bu uzun PS zinciri sıvı elektrolitte çözünmektedir. Bu işlem katotta çok sayıda boşluk oluşmasına neden olmaktadır.



II. bölgede eşitlik (3.2)'de görüldüğü gibi çözünmüş Li_2S_8 'den Li_2S_4 gibi düşük dereceli polisülfürlere sıvı-sıvı tek fazlı indirgenme gerçekleşmektedir. Burada oluşan kısa zincirli polisülfürler de elektrolitte çözünmektedir. Bu esnada hücrenin voltajı dik bir şekilde düşmekte ve S-S zincirinin uzunluğundaki azalma ve PS anyonlarının sayısındaki (konsantrasyon) artışla birlikte çözeltinin viskozitesi yavaş yavaş artmaktadır. Deşarj bölgesinin sonunda ise çözeltinin viskozitesi maksimum değere ulaşmaktadır.



III. bölgede çözünmüş kısa zincirli polisülfürlerden çözünmeyen lityum disülfüre ve lityum sülfüre, Li_2S_2 ve Li_2S , sıvı-katı iki fazlı indirgenme meydana gelmektedir. Bu sırada eşitlik (3.3) ve (3.4) birbirleriyle yarış halindedir. Bu bölge 1,9-2,1 V arasındaki ikinci düşük voltaj platosunu oluştururken Li-S pilinin esas kapasitesine katkıda bulunmaktadır.



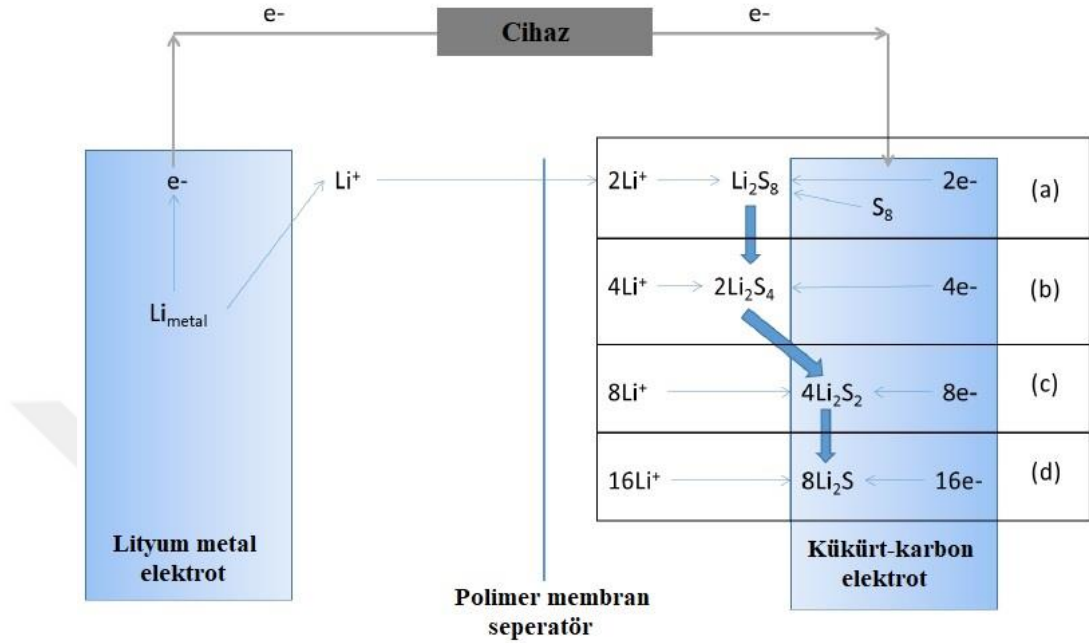
Son olarak IV. bölgede eşitlik (3.5)'de belirtildiği gibi çözünmeyen lityum disülfürün (Li_2S_2) lityum sülfüre (Li_2S) katı-katı indirgenme işlemi meydana gelirken deşarj işlemi de tamamlanmaktadır. Bu işlem kinetik olarak yavaş olmasının yanında genellikle Li_2S_2 ve Li_2S 'nin iletken olmayan ve çözünmeyen doğaları nedeniyle yüksek polarizasyona neden olduğu bilinmektedir [80,82].



Tüm bu reaksiyonlar boyunca lityum, anotta Li^+ iyonuna yükseltgenmekte ve ortaya çıkan elektron dış devre yoluyla iletilmektedir (Şekil 3.3.). Burada verilen reaksiyonlar deşarj işlemi esnasında gerçekleşmekte olup, şarj döngüsü sırasında tersi şekilde lityum sülfür zincirlerinden elementel kükürde dönene kadar gerçekleşmektedir [80].

Teorik olarak yüksek enerji yoğunluklarına ulaşabilen Li-S piller için çok sayıda araştırma yapılmış olsa da mevcut çalışmalarda pillerin enerji yoğunluğu, şarj verimliliği, hız kapasitesi ve çevrim stabilitesi hala elektrikli araçların gerektirdiği değerlerden uzaktır. Düşük iletkenlik ve çevrim sırasında elektrotların büyük hacim genişmesi gibi dönüşüm reaksiyonlarında yaygın olarak gözlenen kalıcı problemleri içermektedir. Ayrıca hem kükürdün hem de indirgenme ürünü olan Li_2S 'nin yalıtkan oluşu, Li-S pillerde zayıf hız kapasitesi ve katotta sınırlı miktarda aktif madde ile

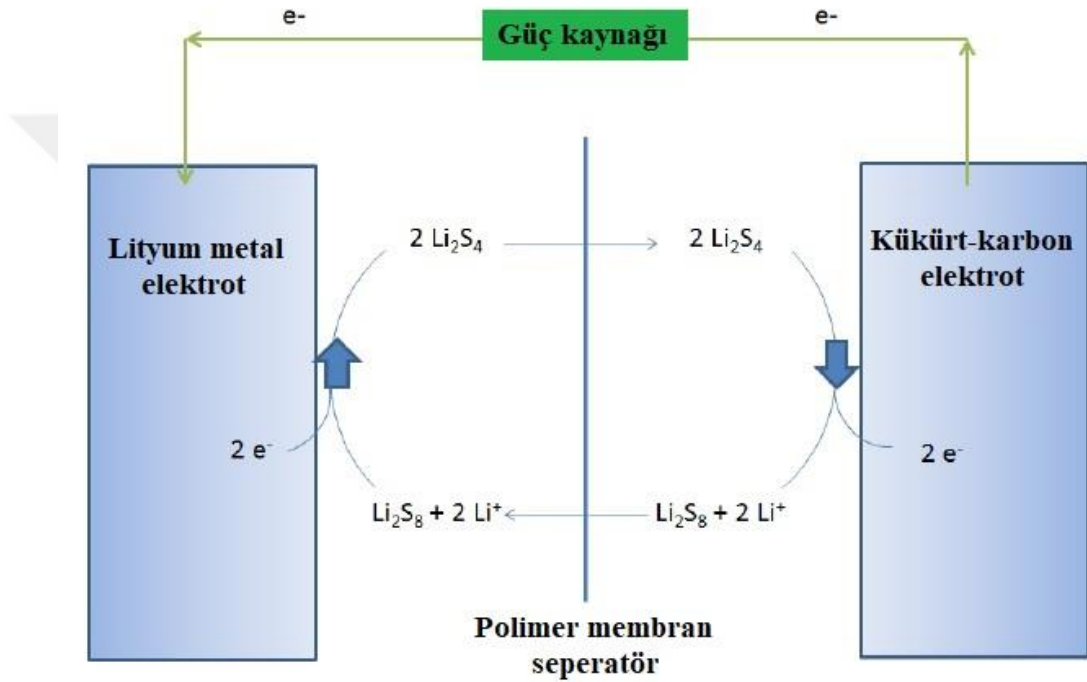
sonuçlanırken, hacim genişmesi de elektrot yapısının tahrip olmasına ve böylece pilde ciddi kapasite kaybına neden olmaktadır [81].



Şekil 3.3. Li-S elektrokimyasal hücrenin deşarjı sırasında örnek reaksiyon dizisi [80].

Li-S sistemleri için, pil performansındaki kayıplar esas olarak kükürt indirgenme ara ürünlerinin, yani lityum polisülfürlerin (Li_2S_x) elektrolitte çözünerek polisülfür türlerinin anot ve katot arasında mekik reaksiyonları gerçekleştirmesinden kaynaklanmaktadır [9,81]. PS mekik hareketi, şarj işlemi sırasında (Şekil 3.4.) termal enerjiyi açığa çıkararak düşük kulombik verimliliğe neden olmaktadır. Hücrede kullanılan sıvı elektrolit PS'nin anot ve katot arasında gidip gelerek mekik hareketi yapmasına imkân tanımaktadır. Hücre şarj olurken kükürt katotta yükseltgenirken Li^+ iyonları ise anotta indirgenmektedir. Bu esnada kısa PS türleri eşitlik (3.1) ve (3.5)'deki reaksiyonların tersine daha uzun PS zincirlerini oluşturabilmekte (örneğin $2 \text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^-$) ve nihayetinde elementel kükürde yükseltgenmektedir. PS'nin elementel kükürde tam yükseltgenmesi istenirken, uzun PS zincirleri sıvı elektrolitte seperatörden geçerek anoda difüze olabilmekte ve burada daha kısa PS türlerine indirgenerek bunun sonucunda depolanmış kimyasal enerjiyi açığa çıkararak enerji kaybına sebep olmaktadır (Şekil 3.4., sol kısım). Kısa zincirli PS ise daha sonra katoda dönerek bu prosesi tekrarlayabilmektedir. PS'nin pilin bir tarafından diğer tarafına yapmış olduğu bu mekik hareketi, hücre içinde elektron

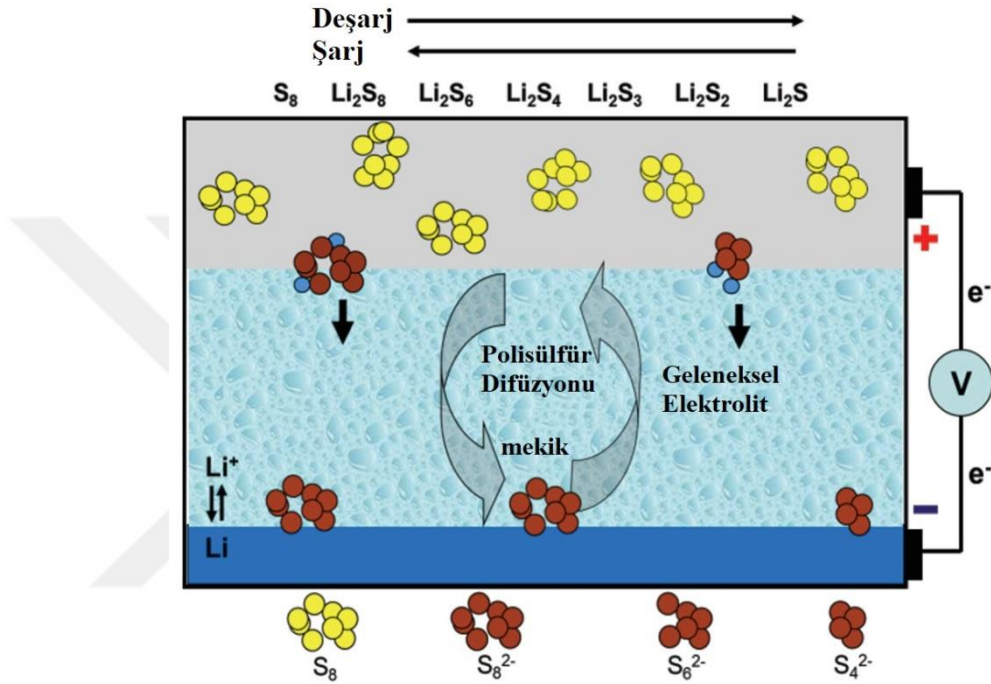
transferi için alternatif bir yol sağlayarak iç enerjinin salınımına neden olmaktadır [9,83]. Kimyasal enerjiye dönüştürülmek üzere başlangıçta pile verilen elektrik enerjisi, bu mekik hareketi sırasında depolanmak yerine ısı enerjisi olarak açığa çıkmaktadır. Tüketilen ve salınan enerji, pilin sonraki deşarjı sırasında kullanılamayacağından, dışarı verilen enerjinin (deşarj olan) alınan enerjiye (şarj edilen) oranı olan kulombik etkinlik PS mekik hareketi sebebiyle önemli ölçüde azalmaktadır [80].



Şekil 3.4. Polisülfür mekik reaksiyonları [80].

Katotta meydana gelen çözünme sonucu PS mekik hareketi, kendi kendine deşarja sebep olmasının yanında katotta aktif madde kaybı ve morfolojik değişikliklere bunun sonucunda da kalıcı kapasite kaybına neden olmaktadır. Elektrolitte hücrenin anot tarafında bulunan PS, hücrede enerjinin depolanması için gerekli reaksiyonları gerçekleştirememektedir. Buna ilaveten PS anyonları lityum metal anodun korozyonuna neden olduğu gibi yüksek derecede reaktif polisülfür anyonları ve radikallerinden gelen atak sonucu elektrolit içindeki organik çözücünün tükenmesine de neden olmaktadır [81]. Ayrıca, elektrolitte çözünmüş kükürt türlerinin indirgenmesinden Li_2S 'ün katot yüzeyi üzerinde çökmesi elektrokimyasal olarak

geri dönüşümsüz inert bir yalıtkan tabaka oluşturmaktadır. Bu tabaka, biriken katmanın direncine bağlı olarak Li anodun polarizasyonuna, katottan kükürt aktif materyalinin kaybına ve böylece toplam kapasitenin azalmasına neden olmaktadır [82]. Şarj esnasındaki PS mekik hareketi kadar anotta biriken lityum sülfür türleri de Li-S pillerin uygulanmasının önünde engel oluşturmaktadır (Şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Polisülfür mekik hareketi [81].

Tüm bu sorunlar, yüksek kapasiteli, yüksek verimli ve stabil Li-S pillerin geliştirilmesinde büyük zorluklar oluşturmakta ve ticarileştirme aşamasına gelmeden önce ele alınması gerekmektedir [81]. Bu sebeple, Li-S pillerdeki mevcut sorunların üstesinden gelebilmek için pil bileşenleri hakkında detaylı bilgiye sahip olmak ve bunlarda bulunan eksiklikleri gidermek bu anlamda büyük önem arz etmektedir.

3.2. Pil Bileşenleri

Li-S piller de diğer pil türlerinde olduğu gibi temelde anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç ana bileşenden meydana gelmektedir. Bu bileşenlerin yapısını anlamak her

bir bileşenin elektrokimyasal davranışının iyileştirilmesi, dolayısıyla toplam pil performansının geliştirilmesi açısından önemli olmaktadır.

3.2.1. Anot

Li-S pillerde elektrokimyasal kararlılık ve güvenlik sağlaması sebebiyle pilde önemli bir role sahip olan lityum metali anot malzemesi olarak tercih edilmektedir. Bu durum düşük gravimetrik yoğunluk ($0,59 \text{ g cm}^{-3}$), yüksek teorik özgül kapasite (3860 mAh g^{-1}) ve iyi negatif redoks potansiyeli (standart hidrojen elektrotuna karşı $-3,040 \text{ V}$) gibi mükemmel performansına atfedilmektedir. Dolayısıyla lityum metali yeni nesil yüksek performanslı enerji depolama sistemleri için vazgeçilmez bir role sahiptir [5,84–87]. Ancak lityum anot malzemesi için çözülmesi gereken iki ana sorun mevcuttur [88]. Bunlardan birincisi, lityum metalinin yüksek kimyasal aktivitesi nedeniyle elektrolit ile kolayca reaksiyona girebilmesi ve bunun da düşük bir çevrim verimliliğine yol açmasıdır. Diğeri ise, lityum anot yüzeyinde lityum dendritlerin oluşması ve büyümesidir ki bu durum Li-S pili pratik uygulamalardan uzak kılmaktadır. Lityum dendrit büyüme mekanizmasının daha doğru bir şekilde anlaşılabilmesi için bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin, Zhang'ın araştırma ekibi [89] yakın zamanda SEM kullanarak lityum dendritlerin oluşumunun ve çözünmesinin yerinde gözlemlenmesi için bir teknik geliştirmiştir. Dasgupta'nın araştırma ekibi [90], yerinde kayıt mikroskobu ile lityum anodu detaylı olarak incelemiştir. Lityum dendritlerin oluşumu ve büyümesi ile lityum anot yüzey çökme mekanizması teorik hesaplama ile birleştirilerek analiz edilmiştir.

Lityum dendritler, pil kapasitesi açısından üç soruna neden olabilmektedir. İlk olarak, lityum dendritlerin polimer seperatörü delebilmesi ve bunun sonucu olarak da güvenlik riski ile kısa devreye yol açabilmektedir. Diğer taraftan, lityum dendritlerin pürüzlü bir yüzey oluşturarak çözünmesi, sürekli olarak lityum kristallerini kırarak yüksek kimyasal reaktiviteye sahip “ölü lityum” üretilmesine ve böylece deşarj işlemi sırasında pil kapasitesi kaybına sebep olabilmektedir. Ek olarak, lityum dendritlerin büyümesi, Li-S pilde lityum anodun verimliliğini ve stabilitesini düşürmektedir. Ayrıca, taze lityumun yüksek reaktivitesi nedeniyle elektrolitin

sürekli tüketilmesi de yine Li-S pilde çevrim ömrünün azalmasına sebep olmaktadır. Tüm bunlara rağmen Li-S pildeki Li metalinin dendrit birikimi diğer lityum hücre sistemlerinde gözlemlendiği kadar şiddetli değildir. Bunun sebebi lityumun dendritin yüksek özgül yüzey alanı nedeniyle tercihen çözünmüş PS ile reaksiyona girmesi ve böylece Li dendritlerinin kimyasal olarak çözünmesidir. Yine de lityum anotlardan kaynaklanan bu teknolojik zorlukların, yüksek performanslı Li-S pillerin elde edilmesi için ele alınması önemli olmaktadır [82,88].

3.2.2. Katot

Li-S pillerde anot malzemesi olarak lityum metali kullanılırken katot malzemesini ise kükürt oluşturmaktadır. Burada çevrim boyunca aktif materyal hacmi %80 kadar genişlemektedir. Bu genişleme kükürdün yoğunluğu $2,03 \text{ gcm}^{-3}$ iken, Li_2S ($1,66 \text{ gcm}^{-3}$) yoğunluğunun daha düşük olması nedeniyle gerçekleşmektedir. Buna ilaveten, Li_2S içerisindeki Li^+ iyonu difüzyonu $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ kadar düşüktür ve iletkenliği 25°C 'de sadece $\sim 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ 'dir [7,91,92]. Kükürdün iletkenliği ise bundan daha da düşüktür (25°C 'de $5 \times 10^{-30} \text{ Scm}^{-1}$). Kükürdün sahip olduğu bu dezavantajlardan ötürü, yeterli iletkenlik ve hacim değişikliğine uyumun sağlanarak gerekli tamponlamanın yapılabilmesi için S ve Li_2S elektrotlarında iletken konak materyallerinin kullanılması gerekmektedir. Bu nedenle çoğu durumda, hücrenin çalışması için gerekli elektronik iletkenliği elde etmek için kükürt ile büyük miktarda iletken karbon karıştırılmaktadır. Bu durumda kükürdün yüksek enerji yoğunluğunu korumak için, katodun ağırlıkça en az %70'lik kükürt içeriğine ve $2\text{-}3 \text{ mAhcm}^{-2}$ 'lik spesifik bir kapasiteye eşdeğer makul bir kükürt yüklemesine sahip olması gerekmektedir [82].

Elementel kükürt ve iletken karbon katkı maddeleri arasındaki arayüzey, Li-S pillerin genel performansında önemli rol oynamaktadır. Kükürdün zayıf elektriksel iletkenliği nedeniyle kükürt ile elektronik olarak iletken karbon malzemenin doğrudan teması, gerçekleşmesi istenen elektrokimyasal reaksiyonlar için gerekli elektron transferini kolaylaştırırken, aksine daha kalın elementel kükürt bölgelerinin bulunması ise elektron transferini zorlaştırmaktadır. Karbon ve kükürt arasındaki

arayüzey alanını maksimum düzeyde tutmak, genel kapasitenin gelişmesine katkı sağlamaktadır. Bu durum büyük kümeler oluşturma aksine karbon yüzeyi üzerine yayıldığında elektrokimyasal reaksiyonlar için daha fazla kükürdün erişilebilir olmasıyla açıklanabilmektedir. Kükürt kümelerini ortadan kaldırmak ve performansı artırmak için kükürt süblimasyon tekniği uygulanmaktadır. Kükürt süblimasyon işleminde, kükürt kaybını kontrol etmek için kükürt-karbon (SC) elektrodu yüksek sıcaklığa ve işlemi hızlandırmak için de düşük basınca maruz bırakılmaktadır. Kontrollü kükürt süblimasyonunun, istenen elektrokimyasal reaksiyonlar için mevcut olmayan ve elektriksel olarak izole olan büyük kümelerden kükürdün erişilebilir olmasını sağlaması nedeniyle pilin genel elektrokimyasal performansını iyileştirmesi beklenmektedir [80].

Yüksek miktarda kükürt kullanımı sağlayan ve uzun ömürlü kompozit katotların oransal tasarımı Li-S pillerin elektrokimyasal potansiyelini korumak için önemli bir adım olmaktadır. Gelişmiş nanomalzemelerin kontrol edilebilir şekilde üretiminin gelişmesiyle, bu tür nanoyapılara kükürdün eklenmesi sonucu 3-boyutlu birbirine bağlı elektron yolları ve iyon difüzyon kanallarına sahip kompozit malzemelerin elde edilebilmesi mümkündür. İletken nanomalzemeler, elektronların ve lityum iyonlarının çok elektronlu dönüşüm reaksiyonları için aktif kükürt ile buluşabileceği bol miktarda arayüzeye sahip kompozitleri oluşturan, küçük boyutlu, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenekli yapı ve absorbanlarla benzersiz kimyasal bağlanma sunmaktadır. Bu nedenle, iletken nanoyapılı kükürt katotlarının oransal tasarımı büyük önem kazanmaktadır [93].

Kükürt katottan kompozit elde edilmesiyle katodun geliştirilmesini üç grupta incelemek mümkündür. İlk grup mikroporöz karbon [94], mezoporöz karbon [95], mikro-mezo-makroporöz karbon [96], karbon fiberler [97], karbon küreler [98], karbon nanotüpler [99], grafen [100] veya bunların hibritleri gibi kükürt için iletken bir konak malzemesi olarak nanoyapılı karbonun kullanılması üzerinedir. Mükemmel elektron yolları ve 3-boyutlu birbirine bağlı doğası nedeniyle, karbon malzemelere kükürt dahil edilmesiyle C/S kompozit katotları elde edildiğinde etkili olarak fiziksel bariyer görevi görmektedir [101,102]. Böylece kükürt kullanımı önemli ölçüde

artmakta ve pratik Li-S hücreleri için C/S bulk katotlarının kullanımı mümkün olmaktadır.

Polisülfür ara ürünlerinin kimyasal olarak bağlanması için sabitleme yerleri sağlamak için karbon düzlemlerinde polar bölgelerin oluşturulması da önerilmiştir. Ayarlanabilir polar kısımlara ve etkili elektron yollarına sahip katkılı karbon ikinci grupta yer almaktadır. Örneğin, heteroatomlarla (N, S, B, O, ve P) olduğu gibi iletken polimerlerle de katkılanmış grafen oksitler, nano-yapılı karbon materyaller (grafen, grafen oksit, karbon nanotüpler ve benzeri) Li-S piller için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Karbon zincirleri iletken yapılara katkıda bulunurken iletken polimerler üzerindeki katkılı bölgeler veya fonksiyonel gruplar ise kimyasal sabitleme yerlerini oluşturmaktadır [93].

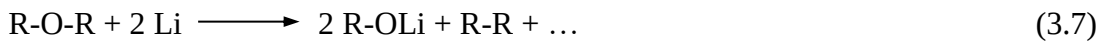
Polisülfürlerle bağlanma enerjisini daha fazla modüle etmek ve elektrotların bağlantı yoğunluğunu arttırmak için geçiş metal oksitleri, sülfürler ve karbürler gibi nano-yapılı polar inorganik bileşikler lityum polisülfürler için polar konak materyaller olarak ortaya çıkmıştır. Nanoyapılı inorganik bileşiklerin oluşturduğu bu yapılar ise üçüncü grubu oluşturmaktadır. Ti_2C [103], TiC [104], Ti_4O_7 [105,106] ve CoS_2 [107] gibi bu bileşikler polisülfürlere karşı çok daha güçlü adsorpsiyon kabiliyetine sahip olmasının yanında Li-S pillerini yüksek kükürt kullanımlı ve uzun ömürlü hale getirmektedir. Kontrol edilebilen açık yüzeyli nanoyapılı ve 3-boyutlu nanoyapılı bu oksit ve sülfürlerin, Li-S pillerdeki polisülfürleri etkili ve verimli bir şekilde tutmak için yerler oluşturması beklenmektedir. Ayrıca, nanoyapılı inorganik bileşikler çalışma katoduna uygulandığında Li-S pillerinin alansal kükürt yüklemesi ve hız kapasitesinin artması sağlanmaktadır [93].

3.2.3. Elektrolit

Lityum kükürt pillerdeki temel bileşenlerden bir diğeri de elektrolittir. Sadece hızlı iyon taşınımı ve iyi derecede kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığı sağlamakla kalmayıp aynı zamanda termal kararsızlık, yanıcılık ve sızıntı olasılığından kaynaklanan güvenlik endişesini de ortadan kaldırması pilde kullanılacak olan

elektrolitten beklenen özelliklerdendir. Ancak, geleneksel olarak kullanılan yanıcı ve aşındırıcı organik sıvı elektrolitler ciddi güvenlik sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Ayrıca, sıvı elektrolitin lityum dendrit oluşumunu ve büyümesini engelleyememesi pilin kısa devre yapmasına neden olabilmekte, bu durum da pilin ticarileştirilmesi için büyük engel teşkil etmektedir [108].

Li-S pilde çevrim boyunca oluşan polisülfür (PS) anyonlarının ve anyonik PS radikallerinin son derece reaktif olduğu, bazik, nükleofilik, redoks ve radikal reaksiyonlar gibi birçok reaksiyon türüne katıldığı ve ester, karbonat ve fosfat gibi bileşimlere sahip yaygın elektrolit çözücülerinin çoğu ile de reaksiyona girdiği bilinmektedir [109]. Bu nedenle Li-S pilinde kullanılacak elektrolit için uygun çözücüler dimetil eter ve 1,3-dioksolan gibi doğrusal ve siklik eterler içinde sınırlı kalmaktadır. Genel olarak, doğrusal dimetil eter, Li metal ile daha reaktif olup daha yüksek PS çözünürlüğü ve daha hızlı PS reaksiyon kinetiği sunarken, siklik 1,3-dioksolan, daha düşük PS çözünürlüğü ve daha yavaş PS reaksiyon kinetiği sağlamakta ve Li yüzeyinde daha kararlı katı elektrolit arayüzeyi oluşturmaktadır. Bu nedenle, dimetil eter ve 1,3-dioksolan kombinasyonu, tek başına kullanıldıkları durum ile karşılaştırıldığında kükürdün spesifik kapasitesi ve kapasite korunumu üzerinde birlikte sinerjik etki sağlamaktadır [110]. Ancak bu durumda bile çözücüler, PS ve Li metali ile çözücü moleküllerinin eşitlik (3.6) ve (3.7)'de gösterilen reaksiyonu nedeniyle Li-S hücresinin ilerleyen çevrimi boyunca yavaş yavaş tükenerek hücre performansının azalmasına sebep olmaktadır.



PS'nin çözünmesi parazitik redoks mekik reaksiyonlarına neden olsa da, yüksek PS çözünürlüğüne ve düşük viskoziteye sahip çözücüler Li-S hücresinin çevrim performansı için büyük ölçüde uygun olmaktadır. PS çözünmesi olmadığı durumda, elementel kükürdün indirgenmesi yalnızca kükürt-karbon arayüzeyinde meydana gelebilmektedir. Bu durumda yığın kükürt kullanılamayacağından çok düşük spesifik kapasite elde edilmektedir. Önemli miktarda karbon içeren kükürt-karbon

kompozitlerinde bile, PS'nin sıvı elektrolit içinde çözünmesi istenmektedir buradaki tek fark çözünmüş PS'nin yüzeylerde ve/veya karbon gözeneklerinde fiziksel olarak sıkışmasıdır. Bahsi geçen bu nedenlerden dolayı Li-S piller için ideal çözücü PS türlerine (anyonlar ve anyonik radikaller) ve Li anoda karşı kimyasal olarak kararlı olması, yüksek PS çözünürlüğü sunması ve PS için düşük viskoziteye sahip olması gibi kriterleri karşılamalıdır [82].

Li-S pilde kullanılacak elektrolit çözeltisi içerisinde Li^+ kaynağı olan lityum tuzlarının seçiminde PS ile kimyasal uyumluluk dikkat edilmesi gereken en önemli husus olmaktadır. LiPF_6 , LiBF_4 , lityum bisoksalatoborat (LiBOB) ve lityum difloro(oksalato)borat ($\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$) gibi geleneksel olarak kullanılan lityum tuzları, eşitlik (3.8) ve (3.9)'da belirtildiği gibi PS ile reaksiyona girmesi nedeniyle Li-S hücresinde kullanılacak elektrolit için uygun olmamaktadır.



Ek olarak, bu tuzların 1,3-dioksolan moleküllerinin halka açma polimerizasyonunu başlatan Lewis asidi özelliğine sahip olmasından dolayı Li-S pillerde elektrolit için en yaygın yardımcı çözücülerden biri olan 1,3-dioksolan ile birlikte kullanılması mümkün olmamaktadır. Henüz herhangi bir güvenlik sorunu rapor edilmemiş olmasına rağmen, oksidatif özellikleri nedeniyle LiClO_4 ve LiNO_3 tuzlarının kullanımına ayrıca dikkat gösterilmesi gerekmektedir. Bu zamana kadar yapılan çalışmalar sonucunda LiSO_3CF_3 ve $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ tuzlarının Li-S hücresinde kullanılacak elektrolit için en uygun tuz olduğu bildirilmiştir. $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, özellikle Al substratında daha yüksek iyonik iletkenlik ve daha az korozyon sağlama konusunda üstünlük sağlamaktadır [111]. Bununla birlikte, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ çözeltileri, LiSO_3CF_3 'ten elde edilenlere kıyasla daha yüksek viskoziteye sahiptir.

Li-S pillerde karşılaşılan bu sorunlardan ötürü sıvı elektrolitlerin katı elektrolitlerle değiştirilmesinin pil güvenliği sorunlarını ortadan kaldırması, elektrolit/elektrot arayüzeyi yan reaksiyonlarını azaltması, lityum metal anot uygulamasını etkinleştirmesi ve pil ömrünü uzatması beklenmektedir [112]. Bu açıdan katı polimer

elektrolitler esneklik, işlenebilirlik ve elektrotlarla yapışma (adhezyon) avantajlarına sahiptir [113]. Son zamanlarda bu konuda iyon değiştirici membranların elektrolit olarak kullanılması üzerine çalışmalar yapılmış ve özellikle Li-S pilde kapasite kaybının en önemli nedenlerinden biri olan polisülfür difüzyonunu önemli ölçüde engelleyebildiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sebepten Li^+ iyon değiştirici membranların Li-S pilde elektrolit olarak kullanılması umut vaat edici olmuştur.

3.3. Kullanılan İyon Değiştirici Membranlar

Genel olarak iyon değiştirici membranlar membran matriksine bağlanmış olan iyonik gruplarının çeşidine bağlı olarak anyon değiştirici ve katyon değiştirici membranlar olmak üzere gruplandırılmıştır. Katyon değiştirici membranlar, membran omurgasına sabitlenmiş, katyonların geçişine izin veren fakat anyonların geçmesine izin vermeyen $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ gibi negatif yüklü grupları içermektedir. Tersine, anyon değiştirici membranlar, membran omurgasına sabitlenmiş anyonların geçişine izin veren fakat katyonların geçişine izin vermeyen NH_3^+ , $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ gibi pozitif yüklü gruplar içermektedir [114,115]. Yüklü grupların matrikse veya kimyasal yapıya bağlanma şekline göre, yüklü grupların kimyasal olarak bağlandığı ya da membran matriksi ile fiziksel olarak karıştırıldığı iyon değiştirici membranlar sırasıyla homojen ve heterojen membranlar olmak üzere daha ileri düzeyde sınıflandırılmaktadır. Yine de, kullanışlı çoğu iyon değiştirici membranlar çoğunlukla homojen olup iyonik grup bulunduran hidrokarbon ya da florokarbon polimer filmlerden oluşmaktadır [116].

İyon değiştirici membrana dayalı sürecin gelişimi, yarı geçirgen membranların özelliklerini inceleyen ve bir membranın, katyonu veya anyonu için geçirimsiz olması durumunda herhangi bir elektrolit için geçirimsiz olabileceğini keşfeden Ostwald'ın çalışmasıyla 1890'da başlamıştır. Bu durumun açıklanabilmesi için, bir membran ve onu çevreleyen çözelti arasındaki sınırdaki “membran potansiyeli”, konsantrasyondaki farklılığın bir sonucu olarak kabul edilmiştir. 1911'de Donnan böyle bir sınırın varlığını doğrulamış ve konsantrasyon dengesini tanımlayan “Donnan potansiyeli” ile sonuçlanan matematiksel bir denklem geliştirmiştir. Bununla birlikte, iyon değiştirici membranlar ile ilgili gerçek temel çalışmalar ilk

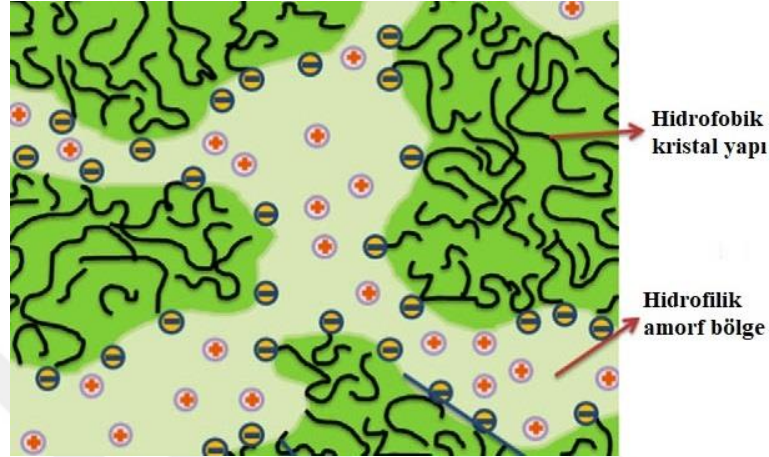
olarak 1925’de başlamış ve günümüze kadar bu alanda çalışmalar devam etmiştir. Bu çalışmaların sonucu olarak, daha iyi seçiciliğe, daha düşük elektriksel dirence ve iyileştirilmiş termal, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip yeni iyon değiştirici membranların geliştirilmesiyle, acı suyun ilk tuzdan arındırılmasına ilaveten son zamanlarda gıda, ilaç, kimyasal proses endüstrisinin yanı sıra günümüzde biyoteknoloji ve atık su arıtımında iyon değiştirici membranların kullanımı daha geniş bir ilgi görmüştür [15].

İyon değiştirici membran hazırlamak için başlangıç maddesine bağlı olarak 3 farklı yol bulunmaktadır [115,117]. Bu amaçla iyon değiştirici membran elde etmek için anyon veya katyon değiştirici gruplar içeren veya bu grupların fonksiyonel olmayan monomer ile kopolimerizasyonu sonucunda elde edilebildiği türleri içeren bir monomer ile başlanabilmektedir. İkinci yol olarak direkt fonksiyonel monomer eklenmesiyle veya indirekt olarak fonksiyonel olmayan monomerin fonksiyonelleştirme reaksiyonu sonrasında eklenmesiyle modifiye edilebilen polimer film ile başlanması mümkün olmaktadır. Son olarak da anyonik veya katyonik kısımları içeren polimer veya polimer karışımları ile başlanması durumunda polimerin çözünmesi sağlanarak yüzeye sürmek suretiyle film elde edilebilmektedir [15]. Bu amaçla katyon değiştirici membran hazırlamak için genel olarak karboksilik asit gibi zayıf asidik veya sülfonik asit gibi kuvvetli asidik gruplar kullanılmaktadır [15].

Katyon değiştirici membran sınıfında yer alan ve sıklıkla kullanılan proton değiştirici membranlardan bahsetmek mümkündür. Bunlardan poli(perflorosülfonik asit) (PFSA) bazlı membran grubunda yer alan Nafion, Aquivion ve 3M iyonomerleri olağanüstü kimyasal dirençleri ve yüksek iletkenlikleri nedeniyle önde gelen malzemelerden olmaktadır. Proton değiştirici membranlarda uygulama için çeşitli polimer omurga kimyaları gösterilmiş olmakla birlikte, bunların nasıl işlediğinin altında yatan temeller önemli araştırma alanlarına sahiptir [118].

Bu proton değiştirici membranlardan en bilineni olan Nafion, yarı kristalin polimer omurgası (perfloroetilen) boyunca rastgele dağılan sülfonik asit grupları ile

sonlandırılmış perfloroeter yan zincirlerinden oluşan (Şekil 3.6.) rastgele bir kopolimerdir. Bu polimer sınıfı genellikle klor-alkali elektrolizi, suyun elektrolizi, polimer elektrolit yakıt hücreleri gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [119].

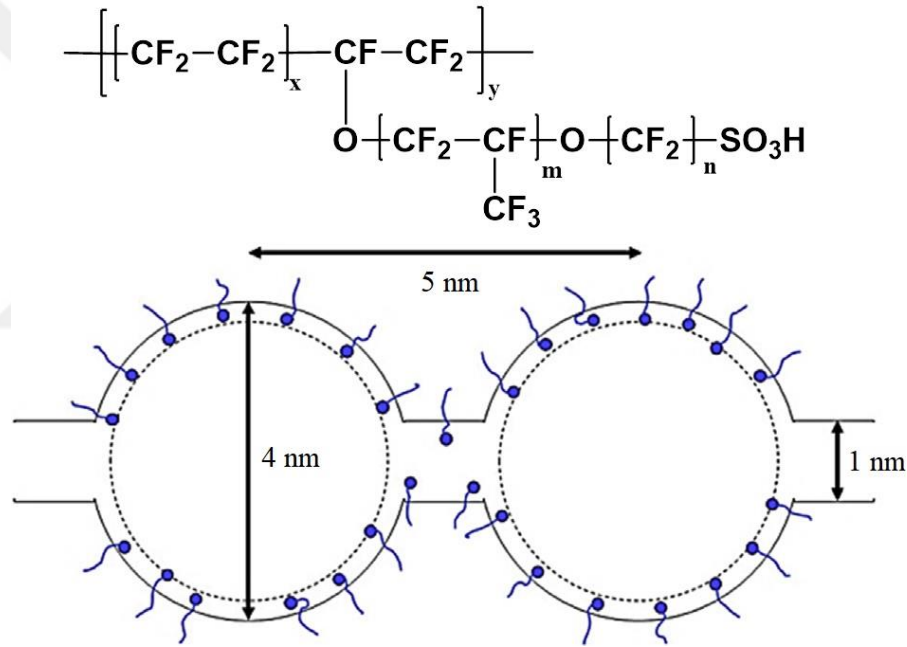


Şekil 3.6. Membrandaki iyonik kümelerin şematik gösterimi [120].

Bu tür polimerlerde iyonların taşınması bir ağ-küme modeli aracılığıyla açıklanabilmektedir [121]. Omurganın farklı hidrofilik kısımları ve Nafion'un fonksiyonel grupları nedeniyle, bu polimer hidrofobik alanlardan ve bağlı hidrofilik alanlardan (kümeler) oluşan faz ayrımlı yapı sunmaktadır [122]. Nafion sulu ortama maruz kaldığında, hidrofilik gruplar (sülfonik asit) uygun iyon iletkenliğini sağlayan sürekli yollar oluşturmak için bir araya gelmektedir [123]. Nafion membranının morfolojisi, sahip olduğu özellikler üzerinde önemli etkiye sahiptir. Küme kanalı veya küme ağı, Nafion membranının yapısı için düşünülen ilk yaklaşım olarak bilinmektedir. Böyle bir yapı, Şekil 3.7.'de şematik olarak gösterilen hidrofobik omurga içinde dağılmış yaklaşık 1 nm çapında dar su kanalları ile bağlantılı 4 nm sülfolanmış iyon kümesinden oluşmaktadır [124].

Nafion'un yüksek hidrofilik sülfonik asit grupları, sıklıkla kullanılan yakıt hücresinin normal koşulları altında suyu çekebilmekte ve su ile protonun taşındığı iyonik kümeler oluşturmak için kümelenebilmektedir. Nafion'un bu asidik bölgesinin iyonik iletkenliğini sağlayan kısım olduğu bilinmektedir. Nafion'un omurgası olarak politetrafloroetilen (PTFE) elektriksel olarak iletken değildir, ancak indirgenme ve yükseltgenme koşullarını içeren zorlu çalışma koşulları altında kararlı ve kimyasal

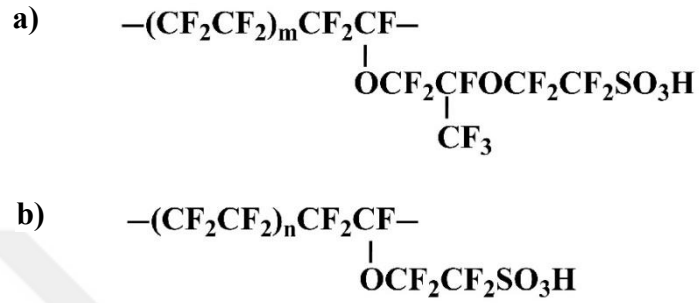
olarak inerttir. Özellikle yakıt pillerinde Nafion'un iletkenliği ve geçirgenliği esas olarak membran içindeki su miktarı ile kontrol edilmektedir. Bu polimerdeki su alımı, suya batırıldığında %20 ağırlık artışına kadar ulaşabilmektedir. Nafion'da suyun varlığı, hidrofobik faz (floroetilen omurga) ve hidrofilik fazın birbirinden ayrılacağı, su ve iyonik sülfonil grubunun silindirik veya lamel kanallar ile bağlı hidrofilik kümeler oluşturduğu faz ayrılmış bir yapının oluşmasını kolaylaştırmaktadır. Su varlığında Nafion'un yan zincirleri su kümelerinin etrafında şekilsiz bir kabuk oluşturmaktadır. Sıcaklık, farklı çözücülerin veya katkı maddelerinin varlığı ve hidrasyon seviyesi gibi birçok faktör polimer içindeki kümelerin boyutunu, şeklini ve dağılımını etkileyebilmektedir [119].



Şekil 3.7. Nafion'un önerilen yapısı ve küme ağ modeli [125].

Nafion membranda olduğu gibi ve Aquivion'da da asidik iyonik fonksiyonel yan grup (sülfonik asit) bulunmaktadır. Fakat başlıca yan zincir uzunluğu ve ekivalent ağırlık olmak üzere iki açıdan birbirlerinden ayrılmaktadır. Şekil 3.8.'de görüldüğü gibi Nafion uzun yan zincirli (LSC) iyonomer ve Aquivion kısa yan zincirli (SSC) iyonomer olarak gruplandırılmaktadır. İyonomerde performansı etkileyen faktörlerden biri olarak bilenen ekivalent ağırlık, yan zincir sonundaki 1 mol $-SO_3H$ molekülü başına membranın ağırlığını (1100 EW: 1100 g/mol SO_3H) ifade

etmektedir. Düşük ekivalent ağırlık, çözeltideki mevcut katyonları değiştirmek için mevcut $-SO_3H$ moleküllerinin sayısının fazla olmasıdır ki bu da iletkenliğin artması anlamına gelmektedir. İyonomerin ekivalent ağırlığında olduğu gibi uzun ve kısa yan zincir arasındaki farklılık da performansı ve iletkenliği büyük ölçüde belirlemektedir [18,19].



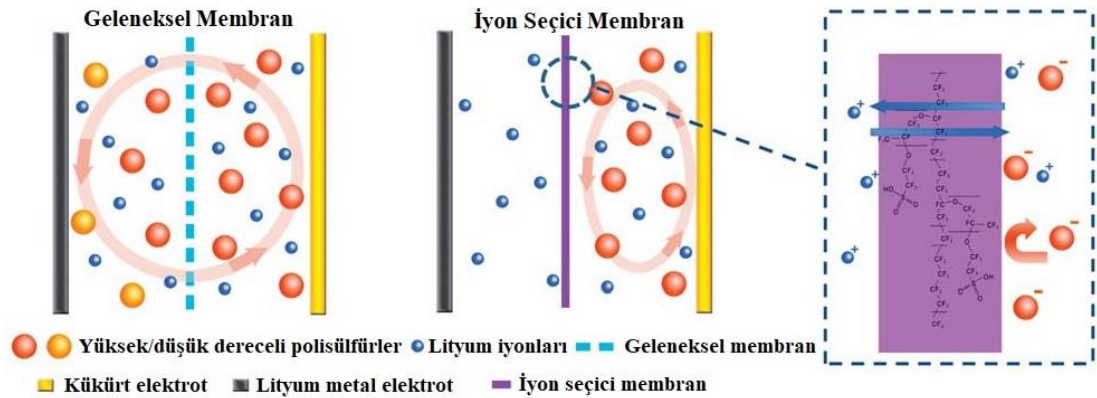
Şekil 3.8. a) Nafion b) Aquivion iyonomer membranların yapısı.

Nafion ve Aquivion membranlarının bazı enerji depolama cihazlarındaki elektrokimyasal davranışları kıyaslamalı olarak çalışılmıştır. Kısa yan zincirli ve uzun yan zincirli iyonomerler arasındaki bileşimsel ve yapısal özelliklerindeki farklılıklar kendilerine has özelliklerini ortaya çıkarmaktadır. Kısa yan zincirli iyonomer olan Aquivion'un uzun yan zincirli iyonomer olan Nafion'a göre daha yüksek kristaliniteye ve erime noktasına sahip olduğu görülmüştür. Kısa yan zincire sahip Aquivion'un artan camsı geçiş sıcaklığından ötürü yüksek termal stabiliteye sahip olduğu ve gelişmiş iletkenlik sağladığı görülmüştür. Ayrıca gelişmiş membran dayanıklılığına yol açan serbest radikal atağına karşı daha yüksek tolerans sağlamıştır [126,127].

Geçmişte iyonomerler üzerine yapılan araştırmalar neredeyse tamamen sulu sistemleri içermekte, suyun polimeri şişirdiğini ve iyon kümeleri ile arasındaki iletkenliği artırdığını açıklamaktadır. Susuz sistemlerde de çözücü benzer şekilde polimeri şişirebilmekte, katyonun çözünmesini başlatabilmekte ve iyon iletkenliğinin artışına izin verebilmektedir [128]. İyonomerin 10^{-4} Scm^{-1} değerinden daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması, elektronik iletkenliğinin olmaması, geniş sıcaklık aralığında mekanik ve termal stabiliteye sahip olması, lityum tarafından gerçekleştirilen

kimyasal atağa ve 4,5 V'a kadar elektrokimyasal potansiyellere karşı koyabilmesi, birim başına transfer sayısının iyi olması (t_+), binlerce döngü sonrasında bozunma gerçekleşmemesi, yapımının basit ve ucuz olması ve kullanımının güvenli olması membranlardan beklenen önemli özelliklerdir [129,130]. Bu özelliklerden biri diğerine bağlı olmamakla birlikte, molekül ağırlığı (MW), molekül ağırlığı dağılımı, ekivalent ağırlık (EW), ekivalent ağırlık dağılımı, kimyası, morfolojisi, kristalinitesi, küme boyutu, termal, mekanik ve kimyasal özellikler gibi polimerin özellikleriyle ilgili olmaktadır [128]. Katyon değiştirici membran olarak yaygın bir şekilde kullanılan Nafion'un sulu ortamlarda iyonik iletkenliği yirmi yıldan fazla bir süredir çalışılmış olsa da, susuz ortamlar bağlamında Nafion hakkında daha az çalışma bulunmaktadır [131]. Doyle ve arkadaşları lityumlanmış Nafion'un iyonik iletkenliğinin beş büyüklükten fazla değiştiğini ve bu gözlemi çözücülerin fiziksel özellikleriyle ilişkilendirdiğini bildirmiştir.

Günümüzde lityum pillerde polimer seperatörler yerine membranlarda oluşturulan lityumlanmış iyon iletken floropolimerlerin kullanımı incelenmektedir (Şekil 3.9.). İyon değiştirici polimerler omurgaya veya polimerin yan grubuna kovalent bağla bağlanmış yüklü türleri içermekte ve zıt yönde yüklü bir iyon ile tuz oluşturmaktadır. Elektrik alanı ve uygun çözücü varlığında bu serbest yükler elektrik alanının yönünde göç etmeye zorlanmaktadır. Anyonlar polimere bağlı olduğundan hareketli türler yalnızca Li^+ iyonları olmakta ve bu iyonun hareketi birim başına transfer sayısı olarak belirtilmektedir. Böylece membran, polimer mikroyapısına lityum iyonlarının kütle aktarımını kontrol edebilmektedir [129].



Şekil 3.9. Seperatör olarak iyon değiştirici membran kullanımı [17].

Seperatör olarak kullanımından sonra, iyon değıştirci membranların pilde hem seperatör hem de elektrolit görevi görebildiğine dair çalışmalar da yapılmıştır. Lityum piller için elektrolit olarak iyon değıştirci membranların kullanılması hızlı katyon taşınması, anyonun yokluğu ve ilave lityum tuzlarının bulunmaması gibi bazı avantajları içermektedir. Elektrolit içerisinde LiPF_6 tuzunun ilavesinden kaçınılması, yüksek sıcaklıklarda HF oluşturmayaacağı için sağlayacağı en önemli fayda olmaktadır. İlave olarak, lityum tuzlarının oldukça pahalı olmasından dolayı lityum pil maliyetini düşürmesi de beklenmektedir [21].

Li-iyon pillerde elektrolit olarak lityumlanmış perflorosülfonik membran kullanımına dair Lei Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar mevcuttur [132,133]. Bu amaçla iyonomer, LiOH sulu çözeltisinde $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat bekletilmesi sonucu membranda bulunan $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarının lityumlanması sağlanarak $-\text{SO}_3\text{Li}$ grupları elde edilmiştir. Yıkama suyunda nötralite elde edilene kadar suyla yıkandıktan sonra 3A moleküler elekte 48 saat oda sıcaklığında bırakılarak membrana absorplanan su uzaklaştırılmıştır. İyon değıştirci membran elektrolitin iletkenliği oda sıcaklığında düşük olduğundan iletkenliği artırmak için membrana farklı karbonat temelli çözücü karışımları emdirilerek şişirilmesi sağlanmıştır. Lityum iyon pillerin kullanımı zayıf termal stabiliteden dolayı elektrikli araçlar ve hibrit elektrikli araçlarda sınırlandırılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda ise organik elektrolitin bozunması sonucu, iletkenlik azalması ve kapasite düşüşü gözlenmektedir. Ayrıca elektrot da elektrolit içerisinde çözünmektedir. Bu şekilde iyon değıştirci membranın Li-iyon pillerde elektrolit olarak kullanılmasıyla yapılan çalışmalarda ise $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bile %3'ten daha az kapasite kaybı olduğu gözlenmiştir [21].

Li-hava pillerde iyon değıştirci olarak lityumlanmış perflorosülfonik membranın elektrolit olarak kullanılmasına dair Lei Li ve arkadaşları tarafından yapılmış bir çalışma mevcuttur. Membranın Li-hava pilde hem elektrolit hem de seperatör olarak kullanımı sonucunda pil performansında iyileşme olduğu, pilde sıvı elektrolit kullanılmaması sebebiyle pil güvenliğinde artış olduğu incelenmiştir. Ayrıca gelecekte büyük ölçekli Li-hava pillerinin üretilmesi hususunda bu membranın uygunluk sağlayacağı sonucuna varılmıştır [134].

Lityum kükürt pillerde kullanılmak üzere Nafion membranda bulunan $-\text{SO}_3\text{H}$ grupları lityumlanmış ve pilde seperatör olarak kullanılmıştır. Böylece membran Li^+ iyonlarının geçişine izin verirken katottan polisülfür türlerinin çözünerek elektrolite geçmesi engellenmiştir. Bu şekilde elektrot çözünmesi azalmış ve sonuç olarak da elektrot korunması sağlanmıştır [135]. Yine lityum kükürt piller için Nafion membran bu kez hem elektrolit hem de elektriksel açıdan yalıtkan seperatör olarak kullanılmak amacıyla incelenmiştir. Membran Li^+ iyonu geçirgenliğini sağlarken katottaki polisülfür türlerin geçişini önleyerek katot koruması sağlamıştır. Elektrokimyasal test sonrasında da Nafion membranın bozunmadan kaldığı gözlenmiştir [136].

Aquivion membranın diğer elektrokimyasal sistemlerde kullanımına ilişkin literatürde örnekler bulunmasına rağmen lityum pillerde kullanılmasına yönelik henüz bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasının Aquivion'un lityum temelli pillerden Li-S pilde elektrolit ve seperatör olarak kullanımına ve Nafion:Aquivion hibrit membranının elde edilerek yine Li-S pilde elektrolit ve seperatör olarak kullanımına ilişkin literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

İyon değiştirici membranların performansının artırılması amacıyla membrana inorganik türlerin takviye edilme işlemi gerçekleştirilerek kompozit membranlar elde edilebilmektedir [137]. İnorganik malzemenin yapıya takviye edilmesiyle polimer elektrolitlerin iyonik iletkenlik, mekanik mukavemet ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi sağlanmaktadır. Bu amaçla kompozit membran oluşturmak için farklı morfolojilere ve boyutlara sahip Al_2O_3 , TiO_2 ve SiO_2 kullanılarak iyonik iletkenliğin artışı sağlanabilmektedir [108]. İnorganik malzemeler, polimer zincir düzenliliğini bozan dolgu maddeleri olarak işlev görebilmektedir. İyon iletiminin ağırlıklı olarak polimer bazlı elektrolitin amorf bölgesinde gerçekleştiği bilinmektedir. Bu açıdan düşünüldüğünde inorganik dolgu maddesinin iyonik iletkenliği arttıracığı açıktır. Öte yandan, inorganik dolgu maddelerinin yüzey grupları ile polimer zincir segmentleri ve elektrolit iyonik türler arasındaki etkileşim, polimer-inorganik dolgu maddelerinin arayüzeyi boyunca daha hızlı hareket eden daha fazla Li^+ iyonunu serbest bırakmaktadır [108,138]. Özetle

nanopartiküller, yüksek sıcaklıklarda uygulama için çözücü tutma oranını iyileştirme, membranın iletkenliğinin iyileştirilmesi, mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesini sağlayarak iyon değiştirici performansını artırmak için kullanılabilmektedir [119].



BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Giriş

Tez çalışmaları kapsamında, Li-S pillerde seperatör ve elektrolit olarak kullanılacak lityumlanmış Nafion (Li-Naf), lityumlanmış Aquivion (Li-Aqu) ve bunların 2:1, 1:1 ve 1:2 oranlarındaki karışımlarından oluşan iyon değiştirici membranların üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Nafion (Alfa Aesar, D-520) ve Aquivion (Sigma Aldrich, D72-25BS) çözeltilerinin öncelikle lityumlanması, sonrasında çözücünün uçurularak lityumlanmış iyonomer tozlarının elde edilmesi, daha sonra da bunların dimetil formamid (Merck) içerisinde yeniden çözülmesi ve çözücünün tamamen buharlaştırılması sonrasında film oluşturulması işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Li-S pillerde kullanılacak membranların yapısal ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla membranlara Al_2O_3 (Aldrich, ortalama 50 nm) katılarak nanodolgu takviyesi de gerçekleştirilmiştir. Lityumlanmış membranların elektrokimyasal testleri sonrasında seçilen ve ağırlıkça 1:2 oranında Li-Naf ve Li-Aqu karışımından oluşan Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membrana yine ağırlıkça %0,5, %1, %2 ve %3 olacak şekilde Al_2O_3 nanodolgu takviyesi yapılarak dimetil formamid (DMF) içerisinde yeniden çözülüp çözücünün tamamen buharlaştırılması sonrasında film halinde membranlar elde edilmiştir.

Üretilen her bir membranın yapısal, optik, morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Daha sonra üretilen bu membranların Li-S pillerde seperatör ve elektrolit olarak kullanımının incelenmesi amacıyla Li-S hücreleri oluşturularak elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Söz konusu iyon değiştirici membranların üretim aşamaları aşağıdaki başlıklar altında açıklanmaktadır.

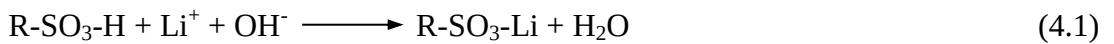
4.2. Lityumlanmış Nafion/Aquivion İyon Değiştirici Membranların Üretimi

Lityumlanmış Nafion membran elde etmek amacıyla %5'lik Nafion çözeltisi kullanılmıştır. Öncelikle Nafion çözeltisinden film oluşturulup sonrasında lityumlama işleminin gerçekleştirilmesi denenmiştir. Bu amaçla, Nafion çözeltisi uygun kıvama gelene kadar karıştırıcıda ısıtıldıktan sonra cam bir yüzeye sürülmüştür. 80 °C'deki etüve konarak çözücünün tamamen uçması sonucu film halinde Nafion elde edilmiş ve 150 °C'deki etüvde 12 saat boyunca tutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan membran cam yüzeyinden film halinde çıkarılmıştır. Uygun boyutta kesilen membran 0,5 M LiOH sulu çözeltisi içerisine bırakılmış ve ultrasonik banyoda 4 saat tutularak lityumlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ancak, bu şekilde film elde edildikten sonra lityumlama işlemi gerçekleştirilirken membranda dağılma meydana geldiği görülmüştür.

Karşılaşılan bu durumdan dolayı, Nafion ve Aquivion membranlarının çözelti formundayken lityumlama işleminin gerçekleştirilmesi ve daha sonrasında film elde edilmesine karar verilmiştir.

4.2.1. Nafion ve Aquivion çözeltilerinin lityumlanması

Tez çalışmasında kullanılan lityumlanmış Nafion (Li-Naf) ve lityumlanmış Aquivion (Li-Aqu) membranlar iyon değiştirme prosedürü ile elde edilmiştir. Bunun için temel adım Nafion veya Aquivion membranlardaki $-SO_3-H$ grubunda mevcut olan protonların çıkarılarak yerine lityum iyonlarının yerleştirilmesidir. Bu şekilde Nafion ve Aquivion membranların lityumlanmasıyla membran zincirlerinde $-SO_3-Li$ grupları içeren Li^+ iyon değiştirici membranlar eşitlik (4.1)'de belirtildiği şekilde elde edilmektedir.



Bu amaçla, Nafion çözeltisinden lityumlanmış Nafion elde edilmesi amacıyla %5 Nafion çözeltisine nötrallik sağlanana kadar katı LiOH ilave edilmiştir.

İyonomerdeki protonların etkili bir şekilde Li^+ iyonlarıyla yer değiştirebilmesi amacıyla çözelti ultrasonik banyoda $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat tutulmuş ve sonrasında lityumlanmış Nafion çözeltisi elde edilmiştir.

Lityumlanmış Aquivion çözeltisi hazırlamak amacıyla %25'lik Aquivion çözeltisi kullanılmıştır. Öncelikle bu Aquivion çözeltisi %5'lik olacak şekilde etanol ile seyreltilmiş, sonrasında ise nötrallik sağlanana kadar katı LiOH ilave edilmiştir. Ultrasonik banyoda $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat tutularak iyonomerdeki protonların etkin bir şekilde lityum iyonlarıyla yer değiştirmesine olanak sağlanmış ve sonuç olarak lityumlanmış Aquivion çözeltisi elde edilmiştir.

Elde edilen Li-Naf ve Li-Aqu çözeltileri $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtıcıda karıştırılarak kıvamlı hale getirildikten sonra cam bir yüzey üzerinde dökülmüştür. $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde çözücü uçurularak film halinde membran elde edildikten sonra $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat tutulmuştur. Ancak bu şekilde elde edilen membranlarda büyük ölçüde çatlaklar olmasının yanı sıra bu membranlarla yapılan çalışmalarda elektrokimyasal testlerden de sonuç alınamamıştır (Şekil 4.1.).



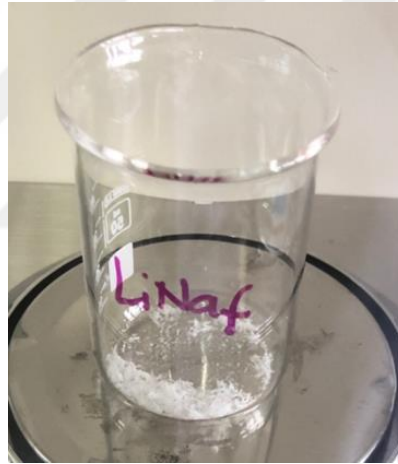
Şekil 4.1. Lityumlanmış çözeltiden direkt elde edilen membran film.

Film oluşturma aşamasında iyonomer çözeltilerinde var olan suyun ani buharlaşması çatlak oluşumuna sebep olmuş, düzgün film elde edilmesini engellemiştir. Ayrıca yapıda ileri seviyede kurutma yapıldığı halde membrana az da olsa su tutunduğu düşünülmesi sebebiyle sudan tamamen kurtulmak amacıyla DMF ile işlem yapılmıştır. Bu amaçla lityumlama işleminden sonra Li-Naf ve Li-Aqu çözeltilerinin

buharlaştırma sonunda tamamen kurutulup toz halde iyonomerlerin elde edilmesi ve bu lityumlanmış toz iyonomerlerin DMF içerisinde çözülerek yeniden döküm yöntemiyle film haline getirilmesine karar verilmiştir.

4.2.2. Lityumlanmış Nafion ve Aquivion toz iyonomerlerinin elde edilmesi

Kısım 4.2.1’de belirtilen lityumlama işleminden sonra elde edilen Li-Naf ve Li-Aqu çözeltilerinin ısıtıcıda 50 °C’de karıştırılarak kıvamlaşması sağlanmıştır. Sonrasında cam plakalara bu kıvamlı Li-Naf ve Li-Aqu dökülmüş ve 80 °C’deki etüvde çözücünün uçurulması sağlanmıştır. Daha ileri bir kurutma sağlayabilmek amacıyla 105 °C’de 12 saat tutulmuş ve sonrasında cam yüzeyden kazınarak toz halinde Li-Naf ve Li-Aqu iyonomerleri elde edilmiştir (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. Li-Naf toz iyonomer.

4.2.3. Li-Naf, Li-Aqu ve hibrit membranların üretimi

Li-S pillerde seperatör ve elektrolit olarak kullanılmak üzere Li-Naf, Li-Aqu ve bunların ağırlıkça 2:1, 1:1 ve 1:2 oranlı hibritlerinden oluşan 5 çeşit film halinde membran çözelti döküm yöntemiyle hazırlanmıştır. Çözelti döküm yöntemi, membranların kalınlığının geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilmesi ve hazırlanan membranların, pildeki gereksinimlerini karşılamak için daha fazla işlenebilmesi avantajları ile membran hazırlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır [139].

Bu amaçla başlangıç safhası olarak iyonomer çözeltilerinin hazırlanması aşağıda maddeler halinde belirtilmektedir.

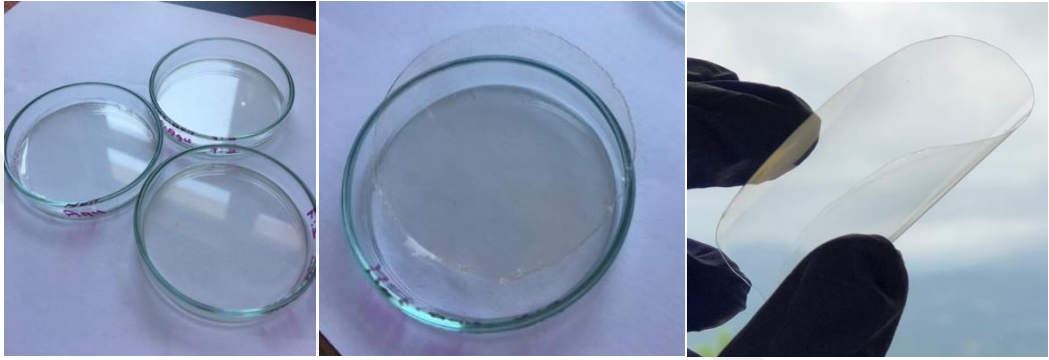
a. Kısım 4.2.2.'de belirtildiği şekilde elde edilen Li-Naf iyonomer tozu hesaplı miktarda alındıktan sonra üzerine DMF ilave edilmiştir. Isıtıcıda 50 °C'de karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır.

b. Li-Aqu film membran elde edilmesi için de hesaplı miktarda alınan toz halindeki Li-Aqu üzerine DMF ilave edilmiş ve sonrasında ısıtıcıda 50 °C'de karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır.

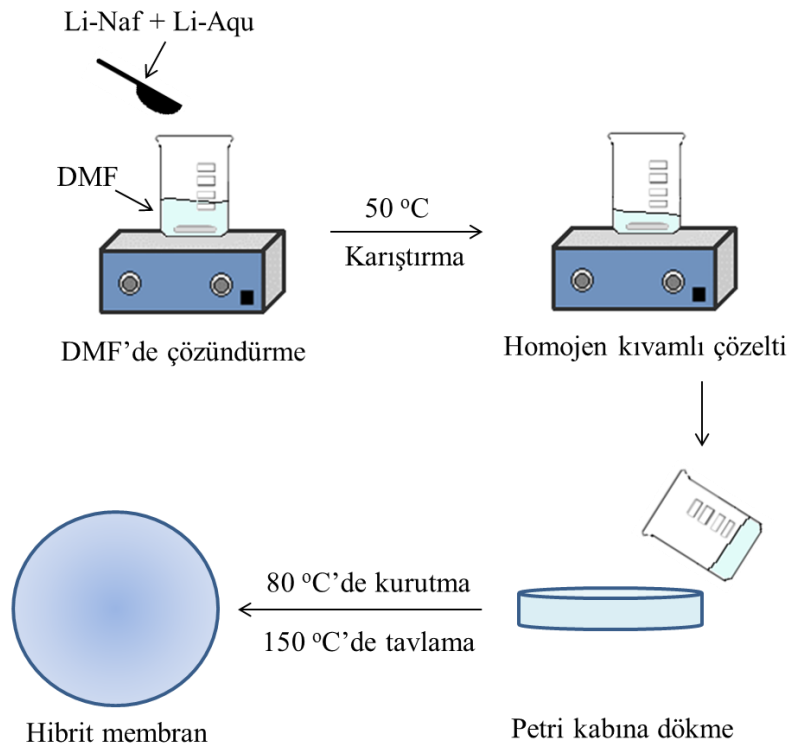
c. Li-Naf ve Li-Aqu karışımı hibrit iyonomer çözeltilerinin hazırlanması için ise Li-Naf ve Li-Aqu oranı ağırlıkça 2:1, 1:1 ve 1:2 olacak şekilde toz iyonomerlerden tartılmış ve bu karışımların üzerine yeterli miktarda DMF ilave edilmiştir. Isıtıcıda 50 °C'de karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır.

Bu 5 çeşit lityumlanmış iyonomerin DMF içerisinde hazırlanan homojen ve berrak çözeltileri 50 °C'de karıştırılarak ısıtmaya devam edilmiş ve uygun kıvama getirildikten sonra cam petri kaplarına dökülmüştür. Etüvde 80 °C'de çözücü uzaklaştırılarak filmler elde edilmiştir. Ancak, bu şekilde elde edilen soğuk döküm filmler genellikle mekanik olarak zayıf olması, çatlak oluşumuna duyarlı olması gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda oluşturulan membranların pillerdeki uygulaması sorun oluşturmaktadır. Bu sorunların üstesinden gelebilmek amacıyla membranlara ısı uygulanarak işlenmekte ve özellikleri iyileştirilmektedir. Burada membranın camsı geçiş sıcaklığı büyük önem arz etmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda oluşturulan filmler dayanıksız ve kırılgan olmaktadır. Bu nedenle filmler camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılarak morfolojik değişikliklere uğraması sonucu membranın mekanik stabilitesi geliştirilmektedir [139]. Bu bilgiler ışığında camsı geçiş sıcaklığının üzerine çıkılması durumunda membrana tavlama işlemi yapılmış olup, bu işlem sonrasında membran daha dayanıklı olmasının yanı sıra esnek bir yapı da kazanmaktadır. Nafion membranının camsı geçiş sıcaklığının 109 °C, Aquivion

membranın ise 140 °C olduğu göz önünde bulundurularak her iki membranın da camsı geçiş sıcaklığı değerinden daha yüksek bir değer olan 150 °C membranlar için tavlama sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen filmler 150 °C'deki etüvde 12 saat boyunca tutulmuştur. Bu şekilde membranlar petri kabındaki cam yüzeyden film halinde düzgün bir şekilde çıkarılmış ve 50 µm kalınlığında membranlar elde edilmiştir (Şekil 4.3.). Burada membranların üretim aşamaları Şekil 4.4.'de özet olarak verilmiştir.



Şekil 4.3. Petri kabına döküldükten sonra elde edilen membranlar.



Şekil 4.4. Membranların üretim aşamaları.

4.3. Naf, Aqu ve Hibrit Membranların Üretimi

Lityumlanmış membranların, lityumlanmamış (protonlu) membranlarla kıyas edilerek karakterizasyonlarının yapılabilmesi amacıyla Nafion (Naf), Aquivion (Aqu) ve bunların ağırlıkça 2:1, 1:1 ve 1:2 oranlarındaki karışımlarından oluşan membranların da üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, lityumlama işlemi gerçekleştirilmeden orijinal Nafion ve Aquivion çözeltilerinden önce Kısım 4.2.2.'de belirtilen prosedür izlenerek Naf ve Aqu toz iyonomerler elde edilmiştir. Sonrasında da Kısım 4.2.3.'de ifade edildiği gibi bu Naf, Aqu tozlarından Naf:Aqu/2:1, Naf:Aqu/1:1 ve Naf:Aqu/1:2 membranların üretimi gerçekleştirilmiştir.

4.4. Al₂O₃ Nanodolgu Takviyeli Lityumlanmış Hibrit Kompozit Membranların Üretimi

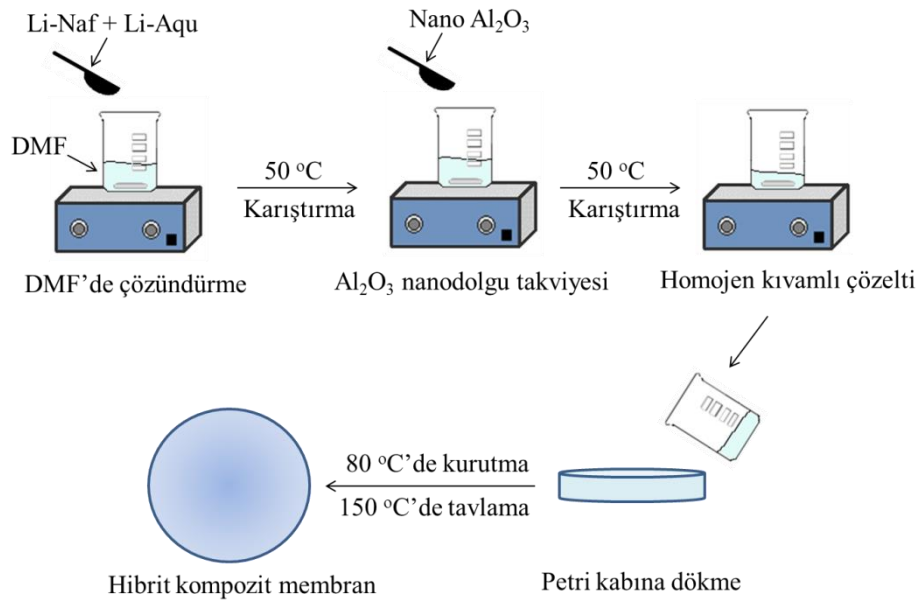
İyon değiştirici hibrit kompozit membran elektrolitlerin hazırlanmasında ilk aşama Nafion ve Aquivion çözeltilerinin lityumlanması, ikinci aşama lityumlanmış çözeltilerden Li-Naf ve Li-Aqu iyonomer tozlarının elde edilmesi, üçüncü aşama ise elektrokimyasal testler sonucu seçilen Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membrana farklı oranlarda Al₂O₃ nanodolgu takviyesi ile hibrit kompozit membranların üretiminin yapılmasıdır.

Kısım 4.2.1.'de anlatıldığı şekilde çözelti halindeki Nafion ve Aquivion çözeltilerinin lityumlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında kısım 4.2.2.'de ifade edildiği şekilde lityumlanmış membran çözeltilerinden Li-Naf ve Li-Aqu iyonomer tozları elde edilmiştir. İleri bir kurutma sağlayabilmek amacıyla 105 °C'deki etüvde 12 saat tutularak elde edilen Li-Naf ve Li-Aqu iyonomer tozları Al₂O₃ nanodolgu takviyeli hibrit kompozit membranların üretiminde kullanılmıştır. Al₂O₃ katkılı hibrit kompozit membranların hazırlanmasında ise nanodolgu olarak takviye için katılan Al₂O₃ ticari olarak satın alınarak kullanılmıştır. Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membrana ağırlıkça farklı oranlarda Al₂O₃ içerecek şekilde nanodolgu ilave edilmiştir. Bu amaçla, ağırlıkça 1:2 oranda Li-Naf ve Li-Aqu toz iyonomer tartılmış ve toplam iyonomer miktarının ağırlıkça %0,5, %1, %2 ve %3'ü olacak şekilde Al₂O₃ ilave

edilmiştir. Üzerine hesaplı miktarda DMF eklendikten sonra önce 50 °C’de ısıtılarak karıştırılıp DMF içerisinde çözünmesi sağlanmış ve Al₂O₃ nanodolgunun iyonomer karışımı içerisine homojen dağılımını sağlayabilmek amacıyla da ultrasonik banyoda 2 saat tutulmuştur. Daha sonra ısıtıcıda karıştırılarak uygun kıvama gelmesi sağlanmış ve cam petri kaplarına dökülmüştür. 80 °C’de çözücü uçurularak film elde edildikten sonra 150 °C’deki etüvde 12 saat tutularak membranın esnekliğinin ve dayanıklılığının artırılabilmesi için tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Son olarak üretilen filmler cam yüzeyinden düzgün bir şekilde alınmıştır (Şekil 4.5.). Membrana Al₂O₃ katkısı, katkı yapılmamış Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membran (%0 Al₂O₃) ile kıyaslanmıştır. Üretilen Al₂O₃ nanodolgu takviyeli hibrit kompozit membranların hazırlanma yöntemi Şekil 4.6.’da şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.5. Petri kabına döküldükten sonra elde edilen hibrit kompozit membranlar.



Şekil 4.6. Al₂O₃ katkılı hibrit kompozit membranların hazırlanışı.

Tablo 4.1.'de üretilen membranlar için verilen kodlar belirtilmiştir. Örneğin, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membrana %0,5 Al_2O_3 takviyesi yapılan lityumlanmış (Li-formunda) hibrit kompozit membran Li-0,5 ile ifade edilirken, Al_2O_3 takviyesi yapılmamış Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membran ise Li-0 olarak belirtilmiştir.

Tablo 4.1. Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membrana % Al_2O_3 katkısı yapılmış numunelere ait kodlar.

Al_2O_3 katkısı (%)	Numune adı
0	Li-0
0,5	Li-0,5
1	Li-1
2	Li-2
3	Li-3

4.5. Al_2O_3 Nanodolgu Takviyeli Lityumlanmamış Hibrit Kompozit Membranların Üretimi

Lityumlanmış Al_2O_3 nanodolgulu hibrit kompozit membranlar ile lityumlanmamış Al_2O_3 nanodolgulu hibrit kompozit membranların, karakterizasyon sonucu elde edilen bazı özelliklerini karşılaştırmak amacıyla %0,5, %1, %2 ve %3 Al_2O_3 nanodolgu takviyeli lityumlanmamış (H-formunda) Naf:Aqu/1:2 hibrit kompozit membranlar da üretilmiştir. Bu amaçla Kısım 4.3.'de ifade edildiği şekilde lityumlama yapılmadan Naf ve Aqu iyonmer tozları elde edilmiş, sonrasında ise Kısım 4.4.'de belirtildiği şekilde Naf:Aqu/1:2 membrana %0,5, %1, %2 ve %3 olacak şekilde Al_2O_3 nanodolgu takviyesi yapılarak lityumlanmamış Al_2O_3 nanodolgulu hibrit kompozit membranlar elde edilmiştir. Membrana Al_2O_3 katkısı, katkı yapılmamış Naf:Aqu/1:2 membran (%0 Al_2O_3) ile kıyaslanmıştır.

Tablo 4.2.'de üretilen hibrit kompozit membranlar için verilen kodlar belirtilmiştir. Örneğin, Naf:Aqu/1:2 membrana %0,5 Al_2O_3 takviyesi yapılan hibrit kompozit membran H-0,5 ile ifade edilirken, Al_2O_3 takviyesi yapılmamış Naf:Aqu/1:2 membran ise H-0 olarak belirtilmiştir.

Tablo 4.2. Naf:Aqu/1:2 membrana % Al_2O_3 katkısı yapılmış numunelere ait kodlar.

Al_2O_3 katkısı (%)	Numune adı
0	H-0
0,5	H-0,5
1	H-1
2	H-2
3	H-3

4.6. Membranların Yapısal Karakterizasyonu

4.6.1. İyon değiştirme kapasitesinin incelenmesi

İyon değiştirme kapasitesi (ion-exchange capacity, IEC), iyon değiştirici membranın birim gramı başına membranda bulunan $-\text{SO}_3\text{H}$ miktarını mmol cinsinden ifade eder. Dolayısıyla membranın iyon değiştirme kapasitesi, membrandaki iyon konsatrasyonu ve bunu değiştirebilme kapasitesiyle yakından ilgilidir. Bu amaçla, hibrit membranlarda Nafion ve Aquivion oranının iyon değiştirme kapasitesine etkisi lityumlanmamış membranlar (H-formunda) kullanılarak geleneksel titrasyon yöntemiyle incelenmiştir [140]. Naf, Naf:Aqu/2:1, Naf:Aqu/1:1, Naf:Aqu/1:2 ve Aqu membranların her biri 80°C 'de 12 saat kurutularak hassas bir terazi yardımıyla ağırlıkları ölçüldükten sonra 2 M NaCl çözeltisi içerisine daldırılarak burada 24 saat bekletilmiştir. Bekleme aşamasında Nafion ve Aquivion'da bulunan H^+ iyonları NaCl çözeltisinde bulunan Na^+ iyonları ile yer değiştirerek H^+ iyonlarının çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Çözeltiye geçen H^+ iyonları potasyum hidrojen ftalata karşı ayarlanmış 0,01 M NaOH (F:0,984) ile fenolftalein indikatörlüğünde dönüm noktasına kadar titre edilmiştir. Titrasyon işlemi sonunda her bir membran için elde edilen NaOH sarfiyatından yola çıkılarak membranların mmol/g cinsinden iyon değiştirme kapasiteleri eşitlik (4.2) göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Burada V_{NaOH} titrasyondaki NaOH sarfiyatını (mL), C_{NaOH} kullanılan NaOH konsantrasyonunu (M), F_{NaOH} NaOH çözeltisinin faktörünü ve m_{kuru} başlangıçta kuru halde tartımı alınan membranın gram cinsinden ağırlığını ifade etmektedir.

$$\text{Membran İyon Değişirme Kapasitesi} = \frac{V_{NaOH} \times (C_{NaOH} \times F_{NaOH})}{m_{kuru}} \quad (4.2)$$

Benzer şekilde Naf:Aqu/1:2 membrana Al_2O_3 katkısıyla H-formundaki hibrit kompozit membranların iyon değişirme kapasitelerindeki değişim de incelenmiştir. Bu amaçla %0 Naf:Aqu/1:2 membranla %0,5, %1, %2 ve %3 Al_2O_3 nanodolgu takviyeli hibrit kompozit membranlar kıyaslanmıştır.

4.6.2. Şişme davranışı

Lityum pillerde seperatör ve elektrolit olarak kullanılmak üzere üretilen iyon değiştirici membranlar yüksek dielektrik sabitine sahip organik çözücü karışımında bekletildiğinde, membrana şişirme işlemi uygulanmış olmakta ve membranın da bu çözücülerini bünyesine alması sağlanmaktadır. Böylelikle membranların daha yüksek iletkenlik değerlerine ulaşabilmesi sonucu gelişmiş pil performansı elde edilmektedir [21]. Bu sebeple membranlar Li-S pilde kullanılmadan önce 1,2-dimetoksietan (DME) ve 1,3-dioksolan (DOL) çözücü karışımı içerisinde tutularak şişirme işlemi uygulanmıştır. Membranın şişirilmesi amacıyla seçilen çözücü türünün yanı sıra membran bünyesine alınan çözücünün miktarı da iletkenliğin artması hususunda önemli rol teşkil etmektedir. Üretilen farklı membranların çözücü içerisinde şişme davranışını belirleyebilmek için Naf, Naf:Aqu/2:1, Naf:Aqu/1:1, Naf:Aqu/1:2 ve Aqu membranlar 19 mm çapında daireler şeklinde kesilmiş ve 105 °C'lik vakumlu etüvde 12 saat bekletilerek kurutulduktan sonra kuru haldeki ağırlıkları kaydedilmiştir. Membranlar ağırlıkça 1/1 DME/DOL çözücü karışımı içerisinde oda sıcaklığında 24 saat tutulduktan sonra çözücü karışımından çıkarılan membranların yüzeyinde kalan fazla çözücü filtre kâğıdı yardımıyla alınarak kurulanmıştır. Daha sonra hızlıca membranların çözücü ile şişirilmiş haldeki ağırlıkları hassas bir terazi yardımıyla ölçülmüştür. Membranın % çözücü alımı kuru membranın ağırlığı temel alınarak ve eşitlik (4.3) göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Burada m_1 membranın kuru ağırlığını belirtirken m_2 çözücü ile şişirilmiş haldeki ağırlığını temsil etmektedir.

$$\% \text{ Çözücü Alımı} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (4.3)$$

Benzer şekilde Naf:Aqu/1:2 membrana Al_2O_3 katkısıyla H-formundaki hibrit kompozit membranların şişme davranışı da incelenmiştir. Bu amaçla %0 Naf:Aqu/1:2 membranla %0,5, %1, %2 ve %3 Al_2O_3 nanodolgu takviyeli hibrit kompozit membranların % çözücü alımı kıyaslanmıştır.

4.6.3. Polisülfür geçişi

Bilindiği gibi, Li-S pil hücreesindeki kükürt katot şarj-deşarj döngüsünde meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları esnasında çözünür polisülfürleri oluşturarak pilde kapasite kaybına neden olmaktadır. Oluşan polisülfürlerin tuzaklanarak seperatör vasıtasıyla anot tarafına geçişini engellemek amacıyla lityum iyon geçişini sağlayan, ancak polisülfür geçişini önleyen membranlar geliştirilmiştir.

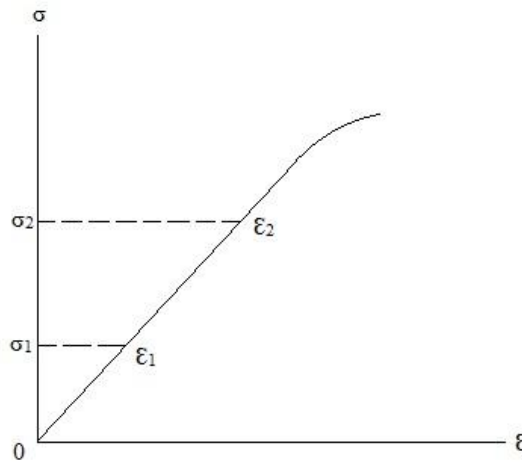
Tez kapsamında üretilen lityumlanmış iyon değiştirici membranlar vasıtasıyla polisülfür difüzyonunu incelemek ve geleneksel polipropilen (PP) seperatör ile kıyaslamak amacıyla eşdeğer iki cam hücreden oluşan sistem kullanılmıştır. Bir taraftaki hücre polisülfür çözeltisi (Li_2S_8) ile, diğer taraftaki hücre temel elektrolit çözeltisi ile doldurulurken iki hücrenin arasına ise sırasıyla PP seperatör, Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve %1 Al_2O_3 nanodolgu katkılı Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit iyon değiştirici membranlar konulmuştur. Burada hücreler arasına yerleştirilen PP seperatör ve üretilen membranların polisülfür çözeltisinin diğer hücreye geçişini engelleyebilme kabiliyeti incelenmiştir.

Bu amaçla tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) içerisinde %5 Li_2S_8 çözeltisi, stokiometrik oranda Li_2S ve S tartılarak üzerine TEGDME ilave edilip, 90 °C’de 24 saat şiddetli karıştırılarak hazırlanmış ve hücrelerden birinde kullanılmıştır. Diğer hücre içerisinde kullanılmak üzere ise genel olarak Li-S pillerde elektrolit olarak kullanılan, DME/DOL (ağırlıkça 1/1) karışımı içerisinde 1 M lityum bis(triflorometansulfonil)imid ve 0,1 M LiNO_3 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır.

4.6.4. Çekme testi

Çekme testi, metal ve alaşımlar ile polimer, seramik ve kompozit malzemelere uygulanarak, bu malzemelerin dayanım ve şekil değiştirme gibi mekanik özelliklerini belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [141]. Bu şekilde, üretilen malzemelerin ne denli dayanıklı oldukları ve ne ölçüde şekil değiştirebilme kabiliyetine sahip oldukları hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir [142]. Çekme cihazında, aşağı veya yukarı yöne hareket edebilen çeneler arasına yerleştirilen numune tek eksende sabit hız ile kopana dek çekme kuvvetlerine maruz bırakılmaktadır. Bu esnada, cihazda kullanılan yazılım tarafından numuneye uygulanan kuvvet ve meydana gelen uzama miktarı sürekli olarak kaydedilmektedir [143].

Çekme testi sonucunda malzeme geliştirme çalışmaları için önemli bir parametre olan elastiklik modülü hesaplanabilmektedir. Malzemelerin rijitliği hakkında bilgi veren elastiklik modülü diğer bir ifadeyle üretilen malzemenin şekil değiştirmeye karşı koyabilme kapasitesini göstermektedir. Elastiklik modülü, matematiksel olarak uygulanan gerilmenin malzemede meydana gelen birim uzama miktarına oranı şeklinde tanımlanabilmekte ve çekme testi sonucunda elde edilen gerilme-birim uzama eğrisinin (Şekil 4.7.) doğrusal elastik bölgesi göz önünde bulundurularak eşitlik (4.4) ile hesaplanabilmektedir [143].



Şekil 4.7. Gerilme-birim uzama eğrisi.

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (4.4)$$

Burada, E elastisite modülünü, $\Delta\sigma$ gerilmedeki değişimi ve $\Delta\varepsilon$ uzamadaki değişimi ifade etmektedir [143].

Al_2O_3 nanodolgu katkılı hibrit kompozit membranların mekanik özellikleri, tek eksenli bir test sistemi (Instron 3367) kullanılarak belirlenmiştir. Numunelerin uzunluğu, genişliği ve kalınlığı bir Mitutoyo mikrometre kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümü yapılacak 10 mm x 50 mm boyutundaki her bir membran numunesinin her iki tarafından sıkıştırılabilmesi için gerekli kenetleme alanı sağlanacak biçimde, test alanı 5 mm x 10 mm olacak şekilde numuneler kemik şeklinde kesilerek hazırlanmıştır (Şekil 4.8.). Al_2O_3 nanodolgu katkılı hibrit kompozit membranların mekanik özellikleri Al_2O_3 katkısı yapılmamış membranla kıyaslanmış ve tüm bu numuneler 20 mm/dk sabit gerinim hızıyla çekme cihazında test edilmiştir.



Şekil 4.8. Çekme testi için kemik şeklinde kesilen membran.

4.6.5. Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz (TGA), malzemenin hava, argon ve helyum gibi kontrollü atmosfer altında tutularak belirli bir zaman süresince sıcaklık değişimi gerçekleştirilmesi sonucunda malzemenin ağırlığında meydana gelen değişimlerin ölçüldüğü bir analiz tekniğidir. Bir malzemeye sıcaklık değişimi uygulandığında

buharlaşma, bozunma ve yanma gibi etkilerden dolayı ağırlığında değişim meydana gelebilir. Termogravimetrik analiz tekniğinde ölçülen bu ağırlık değişimleri genellikle sıcaklığa karşı grafiğe dökölür ve sonucunda malzemenin bileşimi, stabilitesi gibi belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenebilir [144,145].

Tez çalışması kapsamında üretilen membranların lityumlanıp lityumlanmadığı ile ilgili olarak ve hibrit kompozit membranların içeriğindeki Al_2O_3 miktarları hakkında bilgi almak için termogravimetrik analiz uygulanmıştır. Netzsch marka STA 449 F1 Jupiter model termal analiz cihazı ile 10 °C/dk ısıtma hızında ve N_2 atmosferinde Al_2O_3 referans materyali kullanılarak 25-600 °C arasında TGA analizi geręekleřtirilmiřtir.

4.6.6. X-ışını kırınım analizi

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), malzemenin kristal yapısı, kimyasal bileşimi, saflığı gibi yapısal özelliklerini incelemek için kullanılan, en iyi bilinen teknikler arasında yer alan oldukça kullanışlı tahribatsız bir analiz yöntemidir. Bu analiz tekniğinin temel prensibi, incelenecek olan her kristalin fazın atomik dizilimlerinin karakteristik olması sebebiyle gönderilen x-ışınlarını kendine has bir düzen içinde kırması esasına dayanmaktadır. Bu şekilde x-ışını dalgaları, parmak izi gibi kristali tanımlayan belirli bir kırınım paterni oluşturmaktadır [146,147].

Bir kristal kafesteki düzenli boşluklu atomların iç elektronları tarafından monokromatik x-ışınının elastik saçılmasının sonucunda XRD sinyali elde edilmektedir [147]. Kristalin bir yüzeye x-ışını demetinin θ açısıyla çarpması sonucunda ışın demetinin bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılırken, saçılmayan kısmı ikincil atom tabakasına ulaşmaktadır. Yine bu tabakada da bir kısmı saçılırken, ışın demetinden saçılmadan kalan kısım üçüncöl tabakaya doğru geğmektedir. X-ışını kırınımının geręekleřmesi için numunedeki atom tabakalarının arasındaki mesafenin gönderilen ışının dalga boyu ile yaklaşık olarak aynı olması gerekirken, saçılmanın geręekleřtięi kısımların ise düzgün ve tekrarlanan düzende

olması gerekmektedir [148]. XRD sinyalinin matematiksel olarak eşitlik (4.5)'de verilen Bragg yasasına uyduğu bilinmektedir.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4.5)$$

Burada d Bragg düzlemleri arasındaki mesafeyi, θ Bragg açısını, n kırınım sabitini ve λ ise x-ışını dalga boyunu ifade etmektedir. Bragg düzlemleri terimi yapısal olarak kırınım gerçekleşen bu atomlardan oluşan düzlemleri ifade eder. Burada ölçülen d, numunenin kimyasal kimliğinin tanımlanmasına olanak sağlayan kafes parametrelerinden birinin büyüklüğüne eşittir. Ayrıca, inorganik malzemelerde kafes parametreleri genellikle komşu atomlar arasındaki mesafelere eşittir [147].

Üretilen tüm membranların kristal yapısını incelemek amacıyla Rigaku D/MAX/2200/PC marka Cu/K α radyasyonu ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$) kullanılan x-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılmıştır. Taramalar $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında yapılmıştır.

4.6.7. İnfrared spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi, moleküller içindeki kimyasal bağları (fonksiyonel gruplar) tanımlamak için yaygın olarak kullanılan ve incelenen numune tarafından kızılötesi ışığın soğurulması esasına dayanan bir tekniktir. Spektrumun infrared bölgesini dalga boyu aralığı 0,78-1000 μm olan ışınlar oluşturmaya rağmen infrared spektroskopisinde genellikle dalga boyu 2,5-15 μm arasındaki ışınlar kullanılmaktadır. Bir molekülün infrared ışınını absorplayabilmesi için, molekülün titreşim veya dönme hareketi sonucunda, dipol momentinde net bir değişme gerçekleşmesi gerekmektedir. İnfrared ışınının absorpsiyonu, kovalent bir bağa ait titreşim veya dönme enerjisinin artmasına bağlıdır. Bu artış, molekülün veya katının dipol momentinde bir değişime neden olur. O₂, N₂ ve Cl₂ gibi homonükleer türlerin titreşimi ya da dönmesi esnasında dipol momentlerinde net bir değişme meydana gelmeyeceği için bu tür bileşikler infrared bölgesinde absorpsiyon yapmazlar. İnfrared ölçümünde infrared ışını ince bir bileşik örneğinden geçirilir ve bu

uygulanan ışının hangi enerjilerinin numune tarafından iletildiği ölçülür. Belirli bir molekül tarafından gerçekleştirilen infrared absorpsiyonu spektrumun karakteristik bir bölgesinde meydana gelir ve bilinen bileşiklerin tabloları referans alınarak karşılaştırma yapılır [144,148].

Membranların lityumlanma proseslerini ve hibrit kompozit membranlarda Al_2O_3 nanodolgu katkısını incelemek amacı ile Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) spektroskopisi kullanılmıştır. Bu amaçla, üretilen membranların FTIR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Spectrum Two model PerkinElmer Fourier Transformation İnfrared Spektrometresi ile alınarak optik özellikleri incelenmiştir.

4.6.8. Taramalı elektron mikroskobu analizi

Taramalı elektron mikroskobu, nispeten yüksek enerjili (2-40 kV) elektronlardan oluşan bir demet ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde edilmesini sağlayan bir elektron mikroskobu tekniğidir [149]. Burada incelenecek olan katı numunenin yüzeyi hassas bir şekilde odaklanmış elektron demetiyle raster düzeninde taranmaktadır. Numunedeki atomlarla etkileşen elektronlar numunenin topografisi ve kompozisyonu hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretmekte ve bu sinyaller bir bilgisayar sisteminde toplanarak görüntüye dönüştürülmektedir [148]. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü elde edilebilmesi amacıyla genellikle elektron demeti tarafından uyarılması sonucu numune atomlarından yayılan ikincil elektronlardan (SE) faydalanılmaktadır. Numunenin farklı kısımlarından kopmuş olan bu ikincil elektronların sayısındaki değişim gönderilen ışın demetinin yüzeye buluşma açısına, diğer bir deyişle yüzeyin topografisine önemli ölçüde bağlıdır. İkincil elektronların haricinde numunede topografi ve kompozisyon analizleri yapabilmek amacıyla geri saçılan elektronlar (BSE), karakteristik x-ışınları, ışık (elektron demeti) (CL), numune akımı ve aktarılan elektronlar kullanılarak da numuneden çeşitli sinyaller elde edilebilmektedir. Taramalı elektron mikroskobunda 1 nanometreden daha yüksek çözünürlüğe ulaşılabilir [150].

Üretilen tüm membranların yüzey özelliklerini ve Al_2O_3 nanodolgu takviyeli hibrit kompozit membranların kesit morfolojisini incelemek için FEI Quanta 450 FEG model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır.

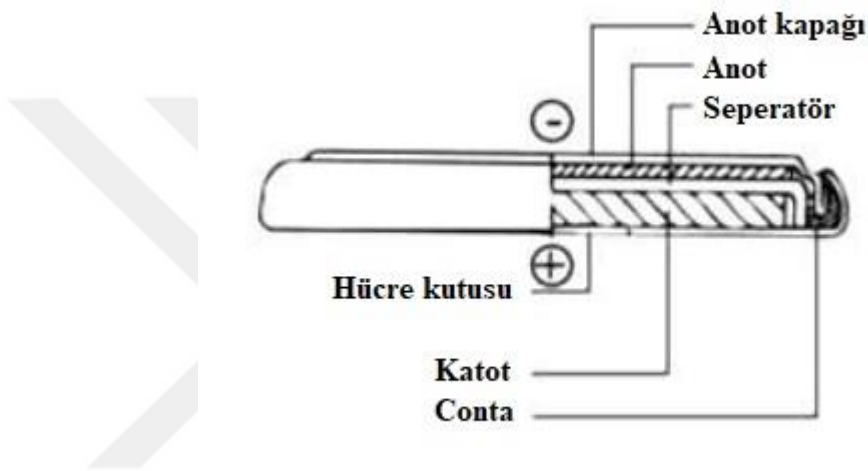
4.7. Elektrokimyasal Testler

Li-S pillerin dizaynı gerçekleştirildikten sonra pilin performansını belirleyebilmek amacı ile bazı elektrokimyasal analiz yöntemlerine başvurulmaktadır. Galvanostatik veya potansiyostatik testler ile pilin kullanımı boyunca yani ilerleyen şarj-deşarj çevrimleri süresince pilin performansını belirleyebilmek mümkündür. Bunun dışında empedans testi uygulanarak pilin iç direnci ve meydana gelen elektrokimyasal olaylar hakkında fikir edinebilmek mümkün olmaktadır. Voltametri ile de yine elektrotlarda meydana gelen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları hakkında bilgi sağlanarak pillerde iyileştirme yapılması mümkün olmaktadır. Tez çalışması kapsamında üretilen membranların Li-S pillerdeki elektrokimyasal davranışını inceleyebilmek amacıyla test hücrelerinin dizaynı gerçekleştirilmiş ve bahsi geçen elektrokimyasal testler uygulanarak sonuçları detaylı olarak ele alınmıştır.

4.7.1. CR2032 düğme pillerinin oluşturulması

Tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen membranların Li-S pillerdeki elektrokimyasal davranışını inceleyebilmek amacı ile uygun boyuta ve geometriye sahip olmaları nedeniyle CR2032 düğme tipi test hücreleri kullanılmıştır. Test hücrelerinde çalışma elektrotu olarak esnek ve serbest S/rGO/KNT kâğıt katotlardan faydalanılırken karşıt elektrot olarak ise lityum folyo kullanılmıştır. Üretimi gerçekleştirilen tüm membranlar test hücrelerinde elektrotların temasını önleyerek elektriksel olarak yalıtkan olan fakat Li^+ iyonlarının akışına izin veren seperatör ve elektrolit olarak işlev görmüştür. Hazırlanan membranlar elektrokimyasal testlerden önce 1,2-dimetoksietan (DME) ve 1,3-dioksolan (DOL) çözücü karışımı (ağırlıkça 1/1) içerisinde tutulmuş ve böylece membranlara şişirme işlemi uygulanarak pil testi esnasında lityum iyon geçişini kolaylaştırarak daha yüksek iletkenliğe sahip olması sağlanmıştır.

Lityumun hava nemine ve oksijene duyarlı olmasından ötürü tez kapsamında üretimi gerçekleştirilen tüm lityumlanmış membranlar argon gazı ile doldurulmuş MBraun-Labstar MB10 Compact marka eldivenli kabin (glovebox) içerisinde muhafaza edilmiş ve bu membranlar kullanılarak hazırlanan tüm elektrokimyasal hücreler de yine eldivenli kabin içerisinde oluşturulmuştur. Şekil 4.9.'da CR2032 düğme tipi test hücresinin bileşenleri görülmektedir. Hücreler oluşturulduktan sonra bir zımba yardımıyla kapatılmıştır.



Şekil 4.9. CR 2032 düğme tipi hücrenin yapısı [151].

4.7.2. Dönüşümlü voltametri

Voltametri, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, değişken değerlerde potansiyelin uygulanmasıyla elektrokimyasal hücrede meydana gelen akımın ölçülmesiyle analit hakkında fikir edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsamaktadır. Birçok alanda yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılan voltametri, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olayları, elektrot yüzeylerinde gerçekleşen adsorpsiyon ve temel elektron aktarım mekanizmaları hakkında bilgi sağlamaktadır [152].

Voltametrik tekniklerden biri olan dönüşümlü voltametri (CV), lityum temelli şarj edilebilir pillerin elektrokimyasal performansını incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde çalışma elektrotlarında yükseltgenme ve

indirgemenin meydana geldiği potansiyel ölçülerek bu potansiyeller arasındaki farktan elektrotların aktif çalışma potansiyeli belirlenebildiği gibi, piklerin sayısı ve şekli ile birinci ve sonraki döngüler arasında gözlemlenen farklılıklara kantitatif olarak incelenen akım yoğunlukları da dahil edilerek hücrede meydana gelen reaksiyonlar ve karşılık gelen elektrot prosesleri hakkında önemli bilgiler sağlanabilir. Belirtilen amaçlar için uygulanan CV testinde, çalışma elektrotunun potansiyeli, zamana karşı doğrusal olarak arttırılır. Bu artış, deneyin tarama hızı (mVs^{-1}) olarak bilinir. Potansiyel, yükseltgenme reaksiyonlarını incelemek için pozitif yönde veya alternatif olarak indirgenme reaksiyonlarını incelemek için negatif yönde taranabilir. Sonuç olarak toplanan veriler akıma karşı potansiyel olacak şekilde grafiğe dökülmektedir [144,149].

Tez çalışmasında üretimi gerçekleştirilen ve Li-S pillerde seperatör ve elektrolit olarak kullanılacak lityumlanmış membranların elektrokimyasal penceresini inceleyebilmek amacıyla CV çalışmaları OrigaFlex OGF500 model OrigaLys ElectroChem SAS cihazı ile yapılmıştır. Bu amaçla incelenecek membranlar DME/DOL (ağırlıkça 1/1) çözücü karışımında şişirildikten sonra çalışma elektrotu olarak kullanılan paslanmaz çelik ve karşıt elektrot olarak kullanılan Li folyo arasına yerleştirilerek CR2032 düğme piller hazırlanmıştır. CV eğrileri -0,5–5,0 V aralığında ve $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında elde edilmiştir.

Ayrıca üretilen membranların S/rGO/KNT katotlar ile oluşturulan hücrelerdeki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyelleri belirlemek ve kullanılan membranların pilin tersinirliğine olan etkisini inceleyebilmek amacıyla dönüşümlü voltametri çalışmaları yine OrigaFlex OGF500 model OrigaLys ElectroChem SAS cihazı ile 1,5–3,0 V aralığında ve $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

4.7.3. Galvanostatik şarj/deşarj testleri

Lityum temelli pil uygulamaları için temel bir analiz yöntemi olan galvanostatik şarj-deşarj ölçümleri üretilen pilin tüketici tarafından kullanımı sırasında sağlayacağı

performansın, önceden laboratuvar ortamında incelenebilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Galvanostatik testler, bir pile sabit bir akım uygulanırken zamanın bir fonksiyonu olarak hücre voltajının ölçüldüğü şarj-deşarj çevrimleri gerçekleştirilerek uygulanmaktadır. Üst ve alt kesme voltajları (cut-off) seçilerek ölçüm sınırları olarak kullanılır ve hücrenin bu voltaj sınırları arasında önceden belirlenmiş bir sayıda şarj-deşarj çevrimi yapması sağlanır. Hücreye pozitif akım uygulanırken potansiyel artar ve şarj olur. Bu esnada hücrenin içindeki çalışma elektrotu yükseltgenir ve lityum iyonları çıkarılır ki bu durum üst kesme voltajına ulaşılana kadar devam eder. Ters işlem ise daha sonra negatif akım uygulandığında gerçekleşir. Bu esnada çalışma elektrotu indirgenir ve alt kesme voltajına ulaşılana kadar hücre potansiyeli azalır. Bu prosesten üretilen veriler, potansiyele (V) karşı zamanın (saat) veya spesifik kapasitenin (mAhg^{-1}) değişimi olarak çizilir ve elde edilen bu eğri şarj eğrisi olarak ifade edilir [153,154].

Tez çalışması kapsamında, üretimi gerçekleştirilen hibrit ve Al_2O_3 nanodolgu katkılı hibrit kompozit membranlar kullanılarak oluşturulan hücrelerin şarj-deşarj kabiliyeti ve çevrim ömrü gibi elektrokimyasal performans testleri oda sıcaklığında 1,5-3,0 V aralığında 0,1C çevrim hızında ve sabit akım yoğunluğunda MTI BST8-MA Battery Analyzer cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

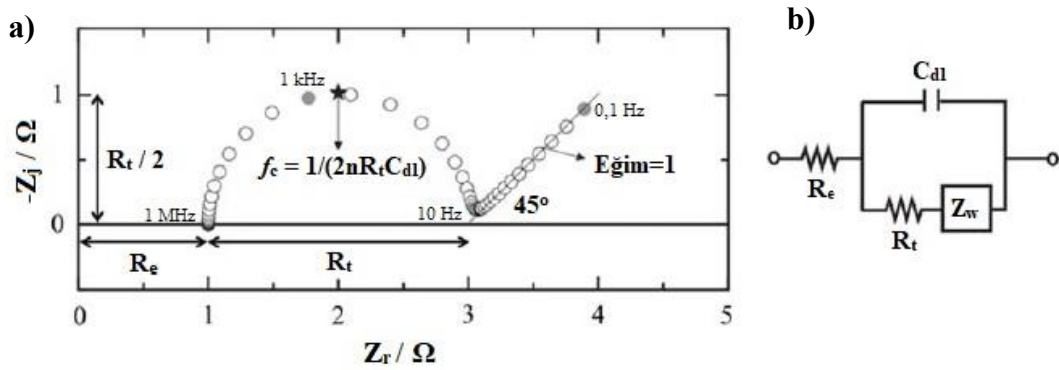
4.7.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Son yıllarda pil sistemlerinde meydana gelen süreçlerin anlaşılabilmesi, elektrokimyasal prosesler ve fiziksel parametrelerle ilgili verilerin yorumlanabilmesi amacıyla elektrokimyasal empedans spektrometresi (EIS) önemli bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır. EIS, pilin doğal ortamında değerlendirilmesine olanak sağlayan, tahribatsız, hızlı ve etkili bir analiz tekniğidir. Farklı frekanslarda uygulanan düşük genlikteki alternatif akım (ac) sinyali ile elektrokimyasal empedans spektroskopisi testleri gerçekleştirilmektedir [155].

Elektrik akımının elektrik devresi adı verilen bir yol boyunca aktığı bilinmektedir. Bu sebeple empedans ölçümlerinde, elektrot ara yüzeyinde yürüyen elektrokimyasal

reaksiyon direnç ve kapasitörün spesifik bileşiminden oluşan elektronik devreye benzetilmektedir. Bununla birlikte bir pil sistemi düşünüldüğünde, alınan empedans ölçümü için eşdeğer devre modeli tanımlanması pilin kullanımı boyunca gerçekleşen şarj-deşarj süreçleri sırasında pilde gerçekleşen olayları anlamak ve pilin durumunu değerlendirebilmek için oldukça önem arz etmektedir [156].

EIS tekniğinde uygulanan frekansa bağlı olarak reel (Z') ve sanal (Z'') olmak üzere iki farklı empedans değeri elde edilmektedir. Empedansın bu sanal ve gerçek değerlerinin grafiğe dökülmesi sonucu Nyquist eğrisi elde edilmektedir. Şekil 4.10.'da elektrokimyasal reaksiyonun ve doğrusal difüzyonun gerçekleştiği sisteme ait Nyquist eğrisi ve tanımlanan eşdeğer devresi olan Randles devresi görülmektedir. Buradaki eğri, yüksek frekans bölgesinde kesme değeri olarak bir ohmik direnç (R_e), orta frekans bölgesinde yarım çember şeklinde bir çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) ve buna paralel bağlı olacak şekilde şarj aktarım direnci (R_t) ve düşük frekans bölgesinde ise eğimi 1 olacak şekilde 45° 'lik bir doğru olarak gözlemlenen bir Warburg empedansı elemanından (Z_w) oluşmakta ve eşdeğer devre ile uyumlu olmaktadır. Bu şekilde empedans ölçüm sonuçları için uygun bir eşdeğer devre belirlenmesi sonucunda pil sistemlerinde gerçekleşen prosesler hakkında fikir edinilmesi mümkün olmaktadır [155,157].



Şekil 4.10. Elektrokimyasal empedans için a) Nyquist eğrisi b) Randles eşdeğer devresi [155].

Ayrıca elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak membranların iletkenliği hakkında da bilgi sahibi olunabilmektedir. Bu amaçla iki çelik plaka arasında membranların empedansı alınacak olursa, elde edilen Nyquist eğrisinin yüksek frekanslı kısmı ile x ekseninin kesişiminden ilgili membranın direnci

belirlenebilmektedir. Nyquist eğrilerinden yola çıkılarak membranların iletkenlikleri de eşitlik (4.6)'daki formüle göre hesaplanabilmektedir [158]. Buradaki l , A ve R sırasıyla iki elektrot arasındaki mesafeyi, membranın kesit alanını ve membranın direncini ifade etmektedir.

$$\sigma = \frac{1}{R \times \frac{A}{l}} \quad (4.6)$$

Tez çalışması kapsamında elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) çalışmaları Origaflex OGF500 model Origaflex ElectroChem SAS cihazı ile yapılmıştır. Öncelikle üretilen lityumlanmış membranların iletkenliğini belirlemek amacıyla EIS yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla membranlar DME/DOL (ağırlıkça 1/1) çözücü karışımı içerisinde şişirildikten sonra iki çelik plaka arasında alternatif akımda 10 mV şiddet ve 0,1 Hz-1000 kHz frekans aralığında empedans spektrumları alınmış ve buradan yola çıkarak membranların iletkenlikleri hesaplanmıştır.

Ayrıca galvanostatik şarj-deşarj çevrimi gerçekleştirilen lityumlanmış membranları içeren Li-S pillerin de empedans spektrumları 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,1 Hz-1000 kHz frekans aralığında alınmıştır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Li-Naf, Li-Aqu ve Hibrit Membranların Karakterizasyonu

Tez çalışmasının bu bölümünde, üretilen Li-Naf, Li-Aqu ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu iyon değiştirici membranlar pilde seperatör ve elektrolit olarak kullanıldığı için membranların iyon değiştirme kapasiteleri iletkenlikleri açısından önemli olmaktadır. Bu amaçla pilde hangi membranın daha iyi kapasite sunacağı hakkında fikir sahibi olabilmek amacıyla H-formundaki membranların iyon değiştirme kapasiteleri incelenmiştir. Sonrasında membranların yapısal karakterizasyonu TGA, FTIR, XRD ve FESEM kullanılarak yapılmıştır.

Lityumlama öncesi ve sonrası membranların termal özelliklerindeki değişimler TGA ile incelenmiş ve yine her bir membranın özellikleri de birbiriyle kıyaslanmıştır. Üretilen membranların lityumlama öncesi ve sonrası optik özelliklerindeki değişimler FTIR kullanılarak incelenmiştir. XRD ile üretilen membranların kristal yapısı ve FESEM ile de membranların yüzey özellikleri incelenmiştir. Buna ilaveten membranlar ile oluşturulan Li-S pillerin elektrokimyasal analizleri CV, EIS, galvanostatik şarj-deşarj eğrileri yardımıyla gerçekleştirilmiş olup, böylelikle bu membranların elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

5.1.1. İyon değiştirme kapasitesinin incelenmesi

Tez çalışması kapsamında üretilen membranların iyon değiştirme kapasitesinin (ion-exchange capacity, IEC) incelenmesi membranda bulunan mevcut değiştirilebilir iyonların değiştirilebilme kabiliyeti hakkında bilgi verdiğinden önemli bir analiz türü olmaktadır. Bu amaçla, membranların iyon değiştirme kapasitesinin incelendiği

çalışmalarda 2 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Naf, Naf:Aqu/2:1, Naf:Aqu/1:1, Naf:Aqu/1:2 ve Aqu membranların her biri 20 mL hacminde 2 M NaCl çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilmiştir. NaCl çözeltisi içerisinde bekletme aşamasında Nafion ve Aquivion'da bulunan H^+ iyonları ile Na^+ iyonlarının yer değiştirerek H^+ iyonlarının çözeltiye geçmesi sağlanmıştır.

Membranlar NaCl çözeltisinden çıkarılmadan potasyum hidrojen ftalata karşı ayarlanmış 0,01 M NaOH (F:0,984) ile titre edilmiştir. Titrasyon işlemi sonunda her bir membran için bulunan NaOH sarfiyatı Tablo 5.1.'de verilmiştir. Daha önceden belirtilen eşitlik (4.2) göz önünde bulundurularak yapılan hesaplamalar sonucunda, membranlar için bulunan iyon değiştirme kapasiteleri de yine Tablo 5.1.'de verilmiştir.

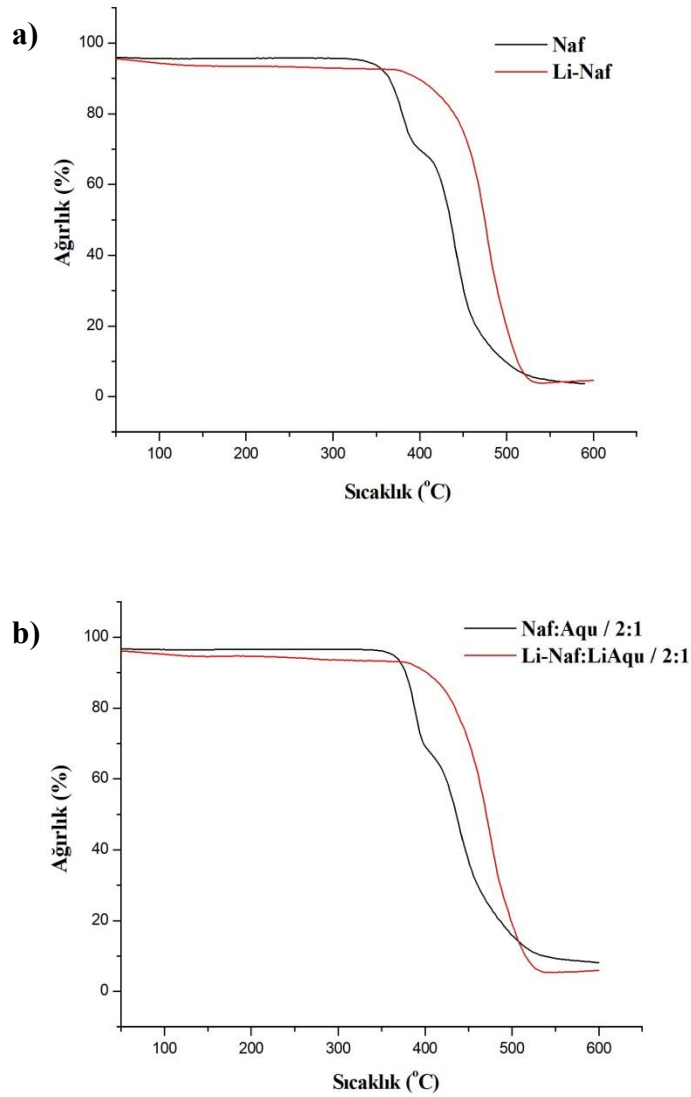
Sonuçlar incelendiğinde, hibrit membranlarda Aquivion miktarı arttıkça iyon değiştirme kapasitesinin arttığı görölmektedir. Nafion ile kıyaslandığında Aquivion'un kısa yan zincire sahip olması ve daha düşük ekivalent ağırlığa sahip olması Aquivion'un daha yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olmasını sağlamaktadır. Nafion ve Aquivion membranlar için IEC değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu görölmektedir [159,160]. Buradan, Nafion membrana Aquivion ilavesi gerçekleştirilerek elde edilen hibrit membranlarda Nafion'a kıyasla daha yüksek iyon değiştirme kapasitesi elde edildiğinden daha yüksek elektrokimyasal performans sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.1. Nafion, Aquivion ve hibrit membranların iyon değiştirme kapasitesi.

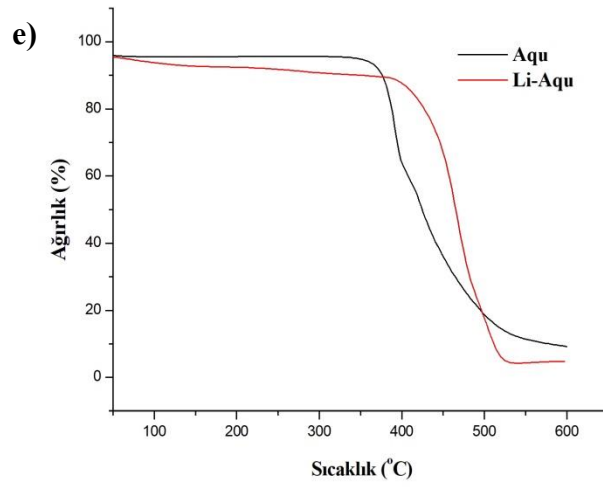
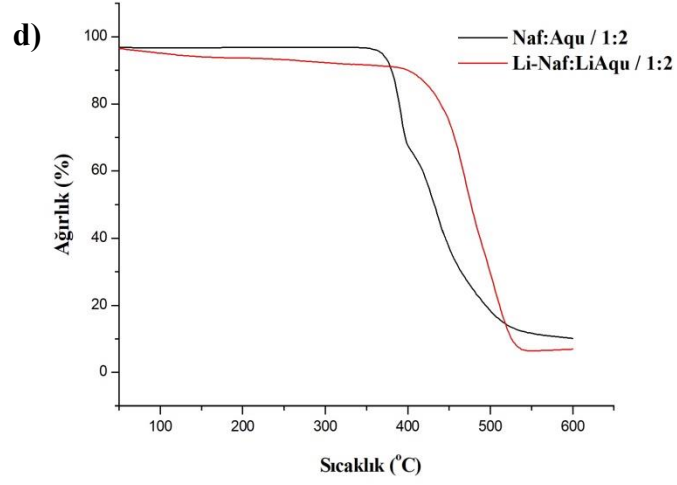
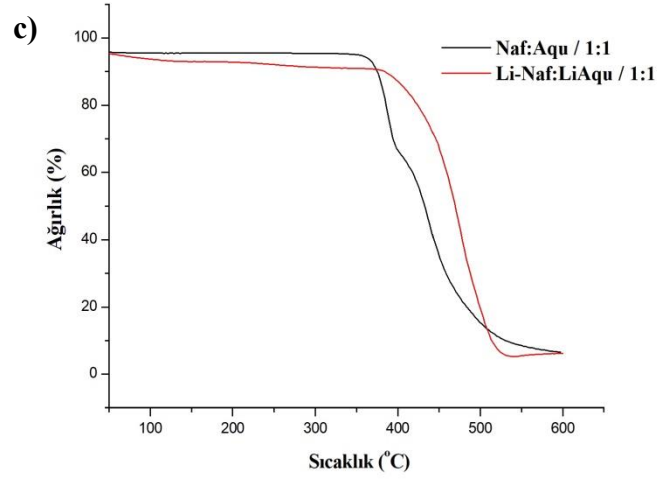
Membran	Miktar (mg)	Sarfiyat (mL)	İyon değiştirme kapasitesi (mmol/g)
Naf	101,1	9,0	0,87
Naf:Aqu/2:1	126,7	12,1	0,94
Naf:Aqu/1:1	114,8	11,9	1,02
Naf:Aqu/1:2	94,8	10,8	1,12
Aqu	70,6	8,9	1,24

5.1.2. Membranların yapısal karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında üretilen lityumlanmış ve lityumlanmamış Nafion, Aquivion ve hibrit membranların termal stabilitelerini değerlendirmek için termogravimetrik analizleri (TGA) yapılmış ve elde edilen sonuçlar, Şekil 5.1.'de sunulmuştur.



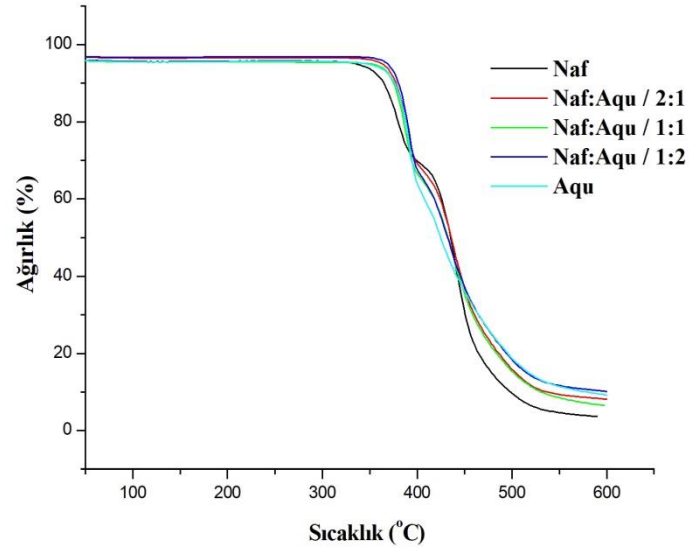
Şekil 5.1. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait TGA eğrileri.



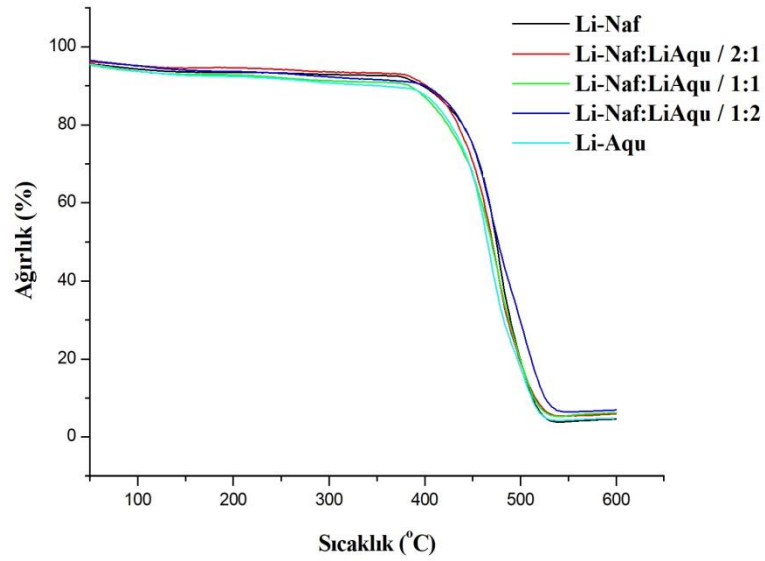
Şekil 5.1. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait TGA eğrileri (Devamı).

Şekil 5.1.a.'da Nafion (Naf) ve lityumlanmış Nafion (Li-Naf) membrana ait TGA eğrisi görülmektedir. Naf yaklaşık 315 °C'de bozunmaya başlarken, Li-Naf için önemli ağırlık kaybının yaklaşık 375 °C'de başladığı görülmektedir. Naf için yaklaşık 315 °C'de meydana gelen ilk ağırlık azalması, membrandaki -SO₃H gruplarının ayrılmasına atfedilmektedir. Yaklaşık 450 °C'de başlayan ikinci bozunma basamağı, ana zincirlerin bozunmasına karşılık gelmektedir. Gao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [22]. Nafion membrandaki oksijen ve H⁺ arasındaki bağlanmanın Li-Naf membrandaki oksijen ve Li⁺ arasındaki bağlanmaya kıyasla daha zayıf olması nedeniyle, Li-Naf membranının termal stabilitesinin daha iyi olduğu TGA eğrilerinden açıkça görülmektedir. Şekil 5.1.b.'de Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c.'de Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d.'de Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve e.'de Aqu ve Li-Aqu membranlarına ait TGA eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerde de benzer şekilde lityumlanmamış membranlarda yaklaşık 315 °C'de ağırlık azalması başlarken lityumlanmış membranlarda yaklaşık 375 °C'de ağırlık azalması başlamıştır. Genel olarak lityumlanmamış membranlarda iki basamaklı ağırlık kaybı gözlenirken, lityumlanmış membranlarda tek basamaklı ağırlık kaybı görülmektedir. Böylece TGA eğrilerinden membranlardaki lityumlama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği de anlaşılmaktadır.

Buna ilave olarak, sonuçları karşılaştırmak amacıyla Şekil 5.2.'de lityumlanmamış membranların TGA eğrileri verilmiştir. Burada, tüm membranlar için iki basamaklı ağırlık azalması olduğu açıkça görülmektedir. İlk basamaktaki ağırlık azalması membrandaki -SO₃H gruplarının bozunmasına, ikinci basamaktaki ağırlık azalması ise ana zincirlerin bozunmasına karşılık gelmektedir. Nafion ve Aquivion membranlarda bulunan grupların aynı olmasından dolayı yaklaşık olarak aynı sıcaklık değerlerinde ağırlık azalması gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 5.3.'de ise lityumlanmış membranların TGA eğrileri verilmiştir. Burada ise -SO₃H gruplarının lityumlanmasından ötürü tüm membranlarda ana zincirin bozunmasına karşılık gelen tek basamaklı ağırlık azalması görülmüştür. Yine iki türdeki membranlarda bulunan grupların aynı olmasından ötürü ağırlık azalmalarının yaklaşık olarak aynı sıcaklık değerlerinde gerçekleştiği görülmektedir.



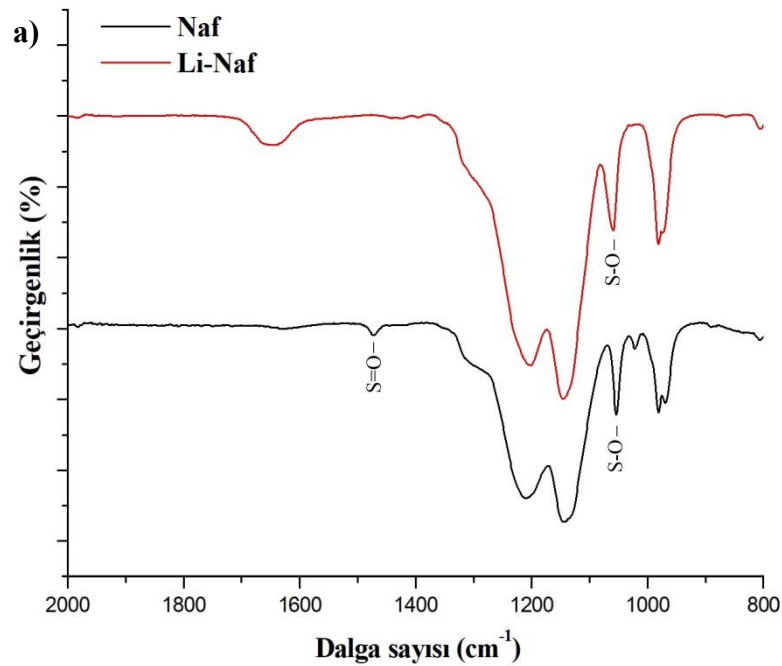
Şekil 5.2. Lityumlanmamış membranlara ait TGA eğrileri.



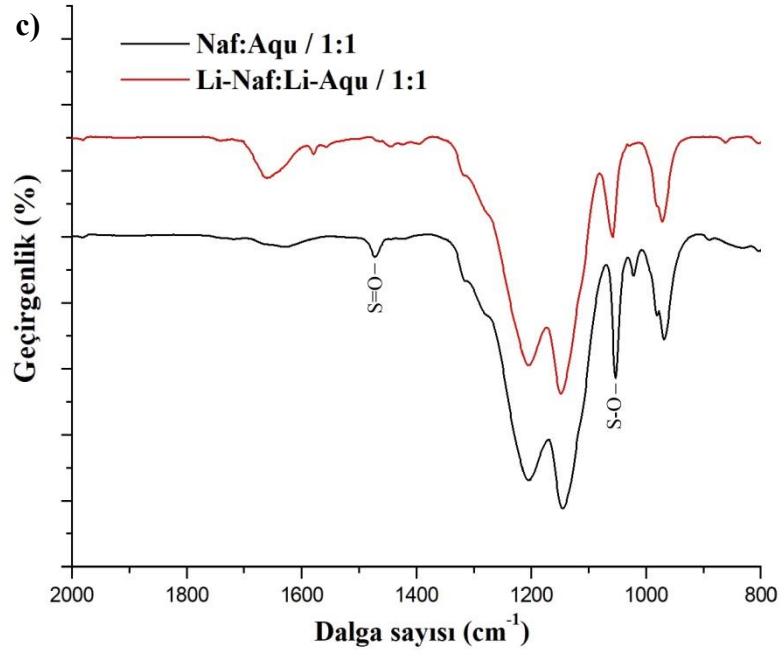
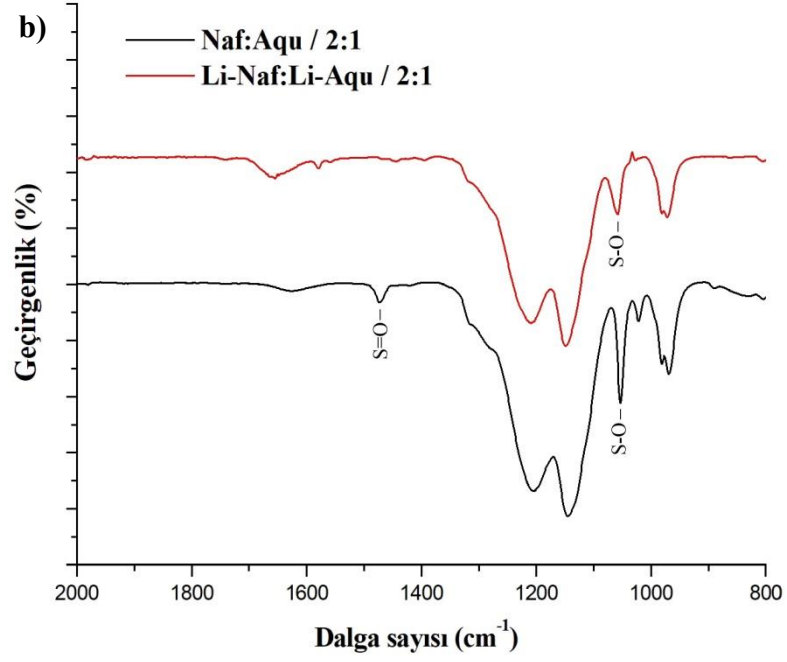
Şekil 5.3. Lityumlanmış membranlara ait TGA eğrileri.

Tez çalışması kapsamında üretilen lityumlanmış ve lityumlanmamış membranların optik özelliklerinin incelenebilmesi amacıyla FTIR spektrumları alınmıştır (Şekil 5.4.). Piklerin daha net ayırt edilebilmesi amacıyla pikler “y” ekseninde kaydırılarak çakıştırılmadan verilmiştir. Naf ve Li-Naf membranlara ait FTIR spektrumu Şekil 5.4.a.’da görülmektedir. S-O bağına ait simetrik gerilme titreşimi Naf’da 1053 cm^{-1} de görülürken Li-Naf membranda Li^+ ve oksijen arasındaki etkileşimden dolayı daha

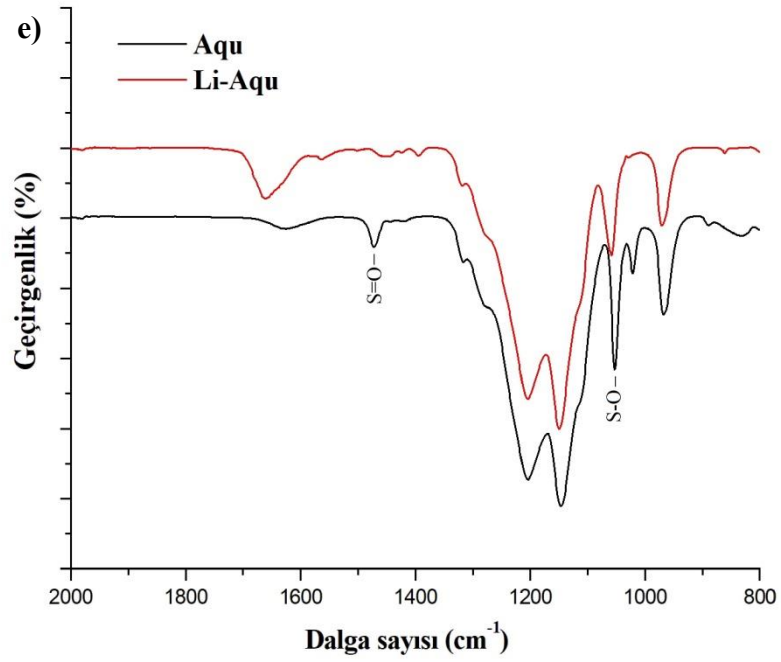
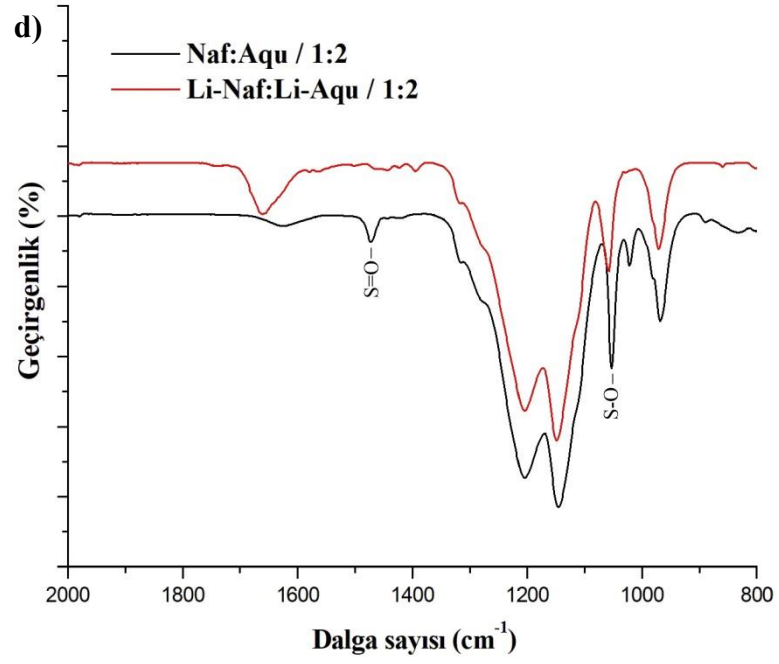
yüksek dalga sayısına (1058 cm^{-1}) kaydı olduğu görülmektedir. Naf'a ait spektrumda 1021 cm^{-1} 'de pik gözlenirken, Li-Naf'da membrandaki H^+ iyonlarının Li^+ iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda bu pikin kaybolduğu görülmektedir. Naf'a ait spektrumda 1472 cm^{-1} 'de $-\text{SO}_3\text{H}$ gruplarındaki $\text{S}=\text{O}$ gerilmesine ait pik gözlemlenirken Li-Naf'a ait spektrumda bu pikin kaybolduğu, 1650 cm^{-1} 'de yayvan ve şiddetli bir pik meydana geldiği görülmektedir. Benzer sonuçları literatürde görmek mümkündür [136,161,16]. Şekil 5.4.b-e.'de ise sırasıyla Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2, Aqu ve Li-Aqu FTIR spektrumları kıyaslı şekilde görülmektedir. Bu membranlardan elde edilen FTIR spektumlarında da Nafion ve Aquivion membranlarda bulunan fonksiyonel grupların aynı olmasından dolayı Şekil 5.4.a. ile aynı sonuçlara varılmıştır. FTIR spektrumlarındaki bu sonuçlar membranlardaki H^+ iyonunun Li^+ iyonu ile değişiminin etkin bir şekilde gerçekleşmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.4. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait FTIR spektrumları.



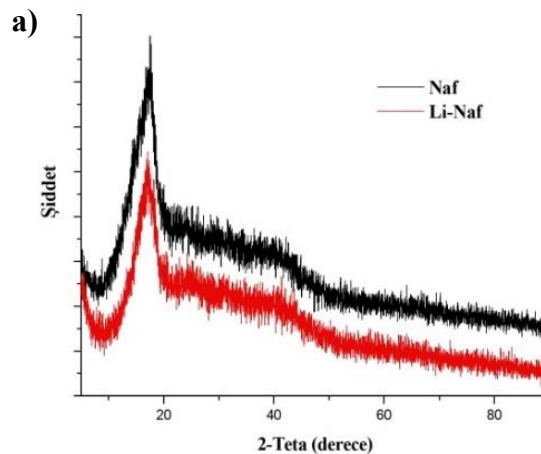
Şekil 5.4. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait FTIR spektrumları (Devamı).



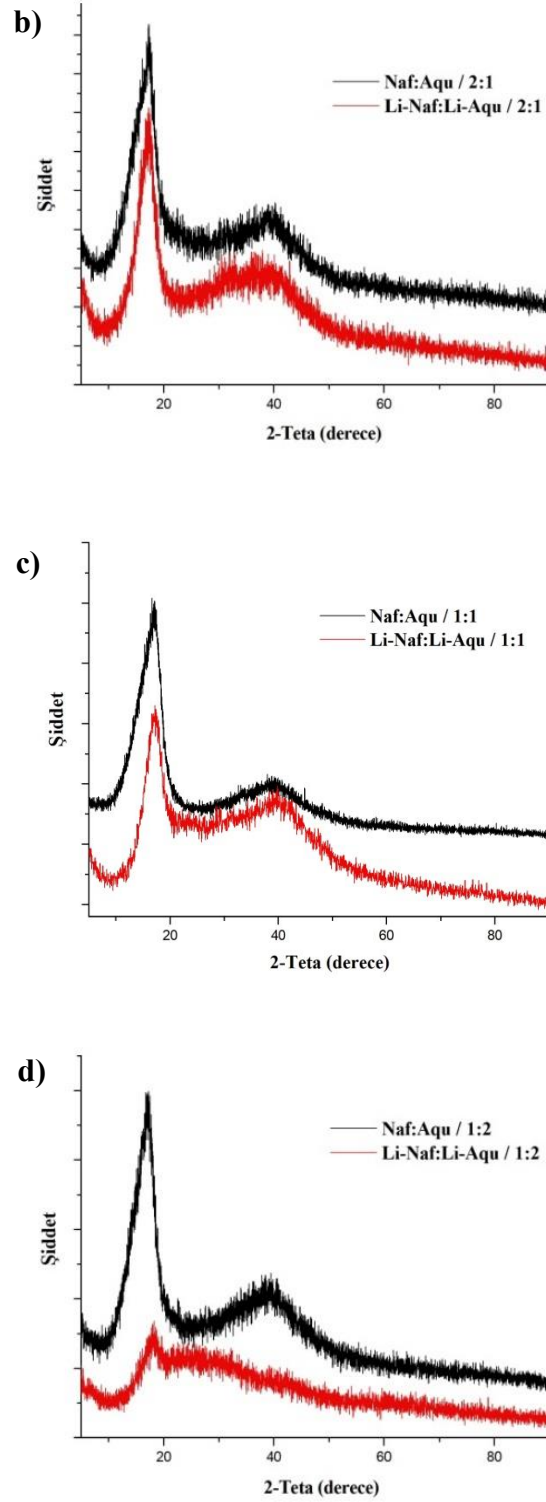
Şekil 5.4. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait FTIR spektrumları (Devamı).

Ayrıca, membranın kalın olması durumunda FTIR spektrumlarında 1100 ve 1400 cm^{-1} arasındaki titreşim modları gözlemlenememektedir [16,162]. Tüm FTIR spektrumları incelendiğinde bu dalga sayısı aralığındaki piklerin gözlemlenmiş olması tez çalışması kapsamında üretilen membranların pilde kullanımına uygun olarak ince üretilmiş olduğu anlaşılmaktadır.

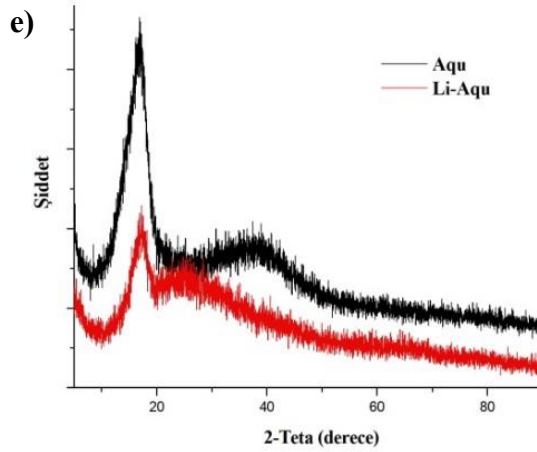
Tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen lityumlanmış ve lityumlanmamış membranların kristal yapısını incelemek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 5.5.a.'da Naf ve Li-Naf, b.'de Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c.'de Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d.'de Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2, e.'de Aqu ve Li-Aqu membranlarına ait XRD difraktogramları görülmektedir. Şekil 5.5. incelendiğinde, $2\theta = 12^\circ - 20^\circ$ kırılma açısında karışık kristalin ve amorf fazlara ait belirgin geniş bir pik görülmekte ve ayrıca bir diğer geniş pik (zayıf) de $2\theta = 30^\circ - 50^\circ$ arasında görülmektedir. Kim ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir [163]. Naf'da 18° civarında görülen pik membran içerisindeki iki PTFE (politetrafloroetilen) kısımları arasındaki mesafeye atfedilmiştir. Li-Naf'da bu pikte az da olsa kayma olduğu görülmektedir. Benzer şekilde diğer membranların XRD difraktogramlarında da lityumlama sonrasındaki piklerde kayma olduğu görülmektedir.



Şekil 5.5. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait XRD difraktogramları.

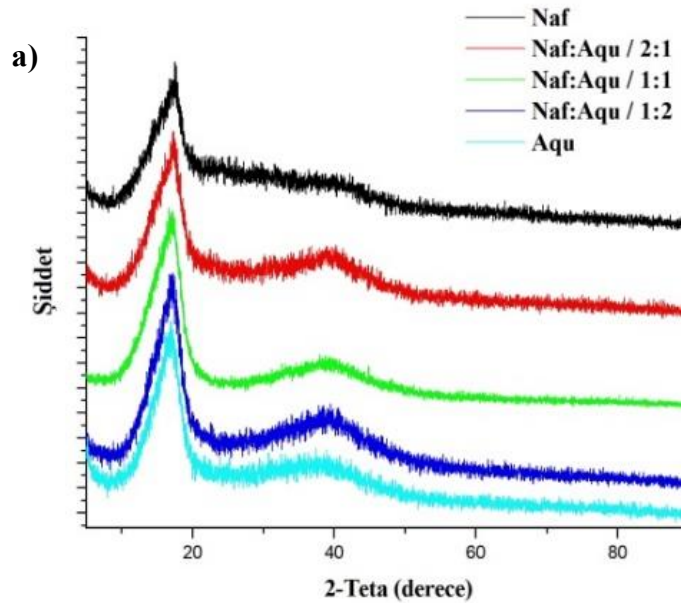


Şekil 5.5. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait XRD difraktogramları (Devamı).

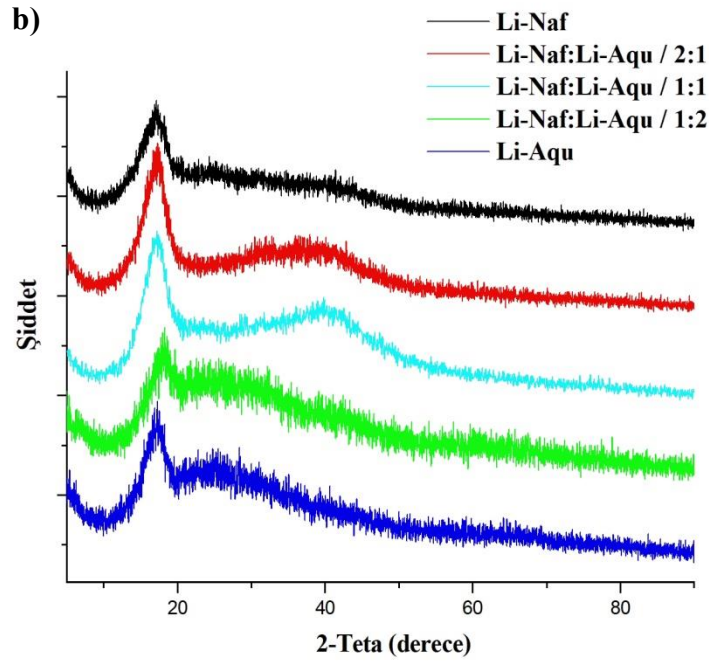


Şekil 5.5. a) Naf ve Li-Naf, b) Naf:Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Naf:Aqu/1:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Naf:Aqu/1:2 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Aqu ve Li-Aqu membranlara ait XRD difraktogramları (Devamı).

Kolayca mukayese etmek için Şekil 5.6.a.'da Naf, Naf:Aqu/2:1, Naf:Aqu/1:1, Naf:Aqu/1:2 ve Aqu membranların b.'de ise Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranların XRD difraktogramları verilmiştir. Naf/Aqu hibrit membranlarda Naf ve Aqu membranlarında elde edilen piklere göre, Li-Naf/Li-Aqu hibrit membranlarda ise Li-Naf ve Li-Aqu membranlarında elde edilen piklere göre sağa kayma olduğu görülmektedir.



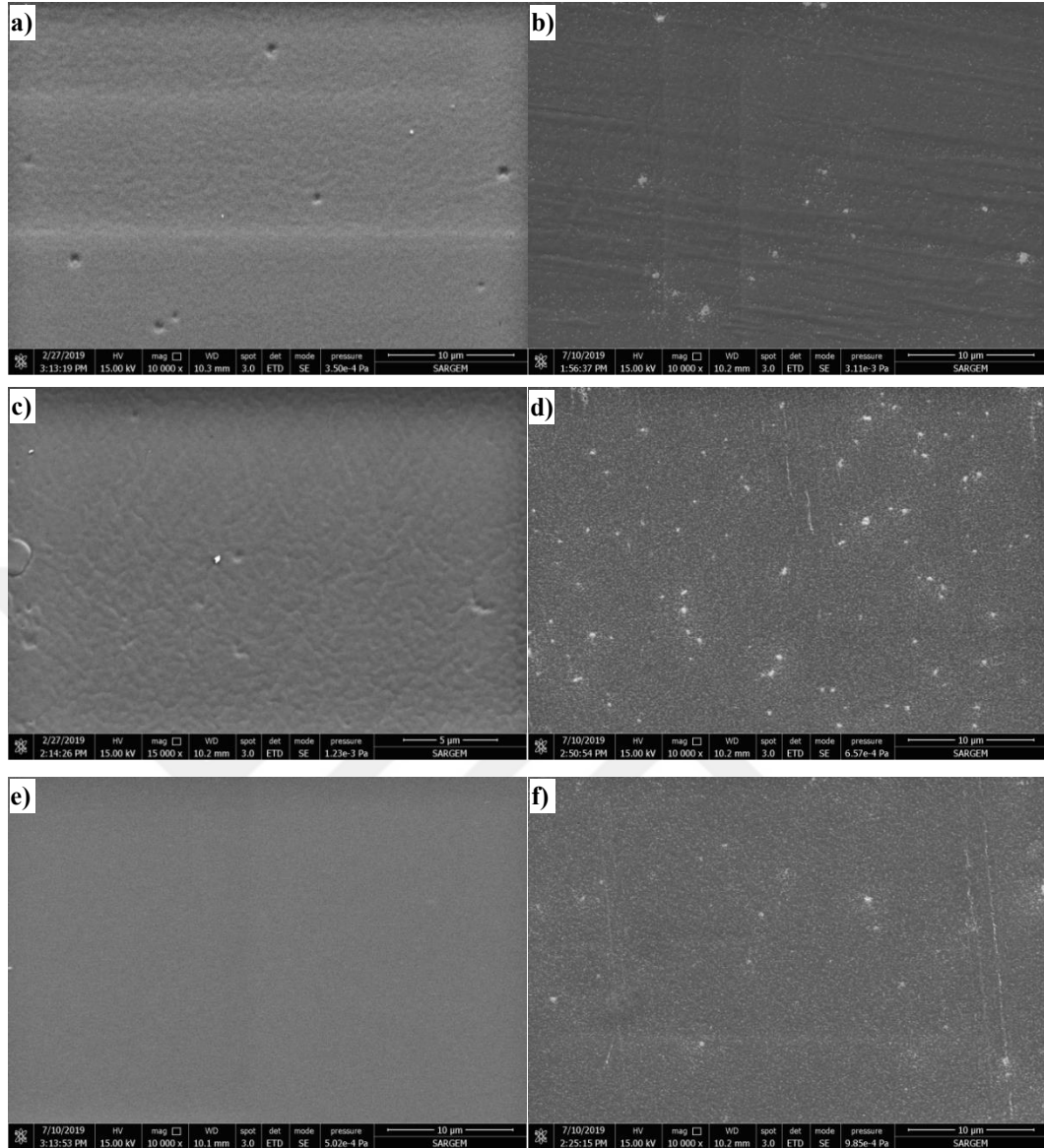
Şekil 5.6. a) Lityumlanmamış ve b) lityumlanmış membranlara ait XRD difraktogramları.



Şekil 5.6. a) Lityumlanmamış ve b) lityumlanmış membranlara ait XRD difraktogramları (Devamı).

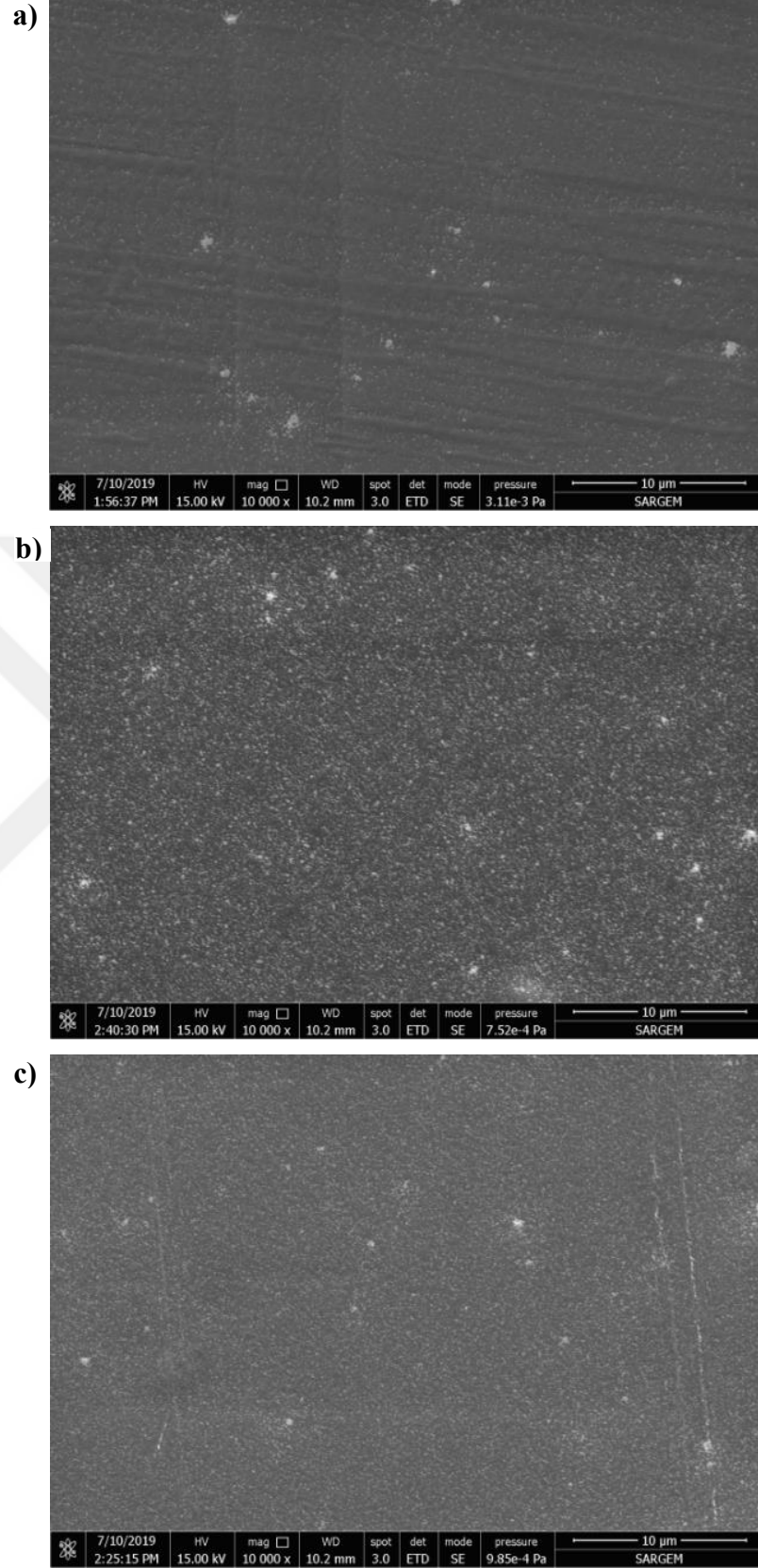
Tez çalışması kapsamında üretilen membranların lityumlama işlemi öncesinde ve lityumlama sonrasında yüzey özelliklerinde meydana gelebilecek değişimleri inceleyebilmek amacıyla FESEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 5.7.a.'da Naf, b.'de Li-Naf, c.'de Aqu, d.'de Li-Aqu, e.'de Naf:Aqu/1:1 ve f'de Li-Naf:Li-Aqu/1:1 membranlarına ait FESEM görüntüleri verilmiştir.

Burada, lityumlama işlemi gerçekleştirilen membranlar lityumlanmamış formları ile kıyaslanmış ve lityumlama işlemi gerçekleştirildikten sonra membran yüzeyinde herhangi bir deformasyon veya porozite oluşumu gözlenmemiştir. Sonuç olarak, yüzey homojenizasyonu ve bütünlüğünün bozulmaması lityumlama işleminin morfolojik değişmeye sebep olmadığını göstermiştir. FESEM ile gerçekleştirilen morfolojik analiz sonucunda ortaya konulduğu gibi, lityumlama işleminin ardından membran bütünlüğünün korunması Li-S pil hücresinde seperatör olarak kullanılacak olan lityumlanmış membranların anot ve katot arasındaki yalıtımı sağlıklı bir şekilde yapabileceğini kanıtlamaktadır.

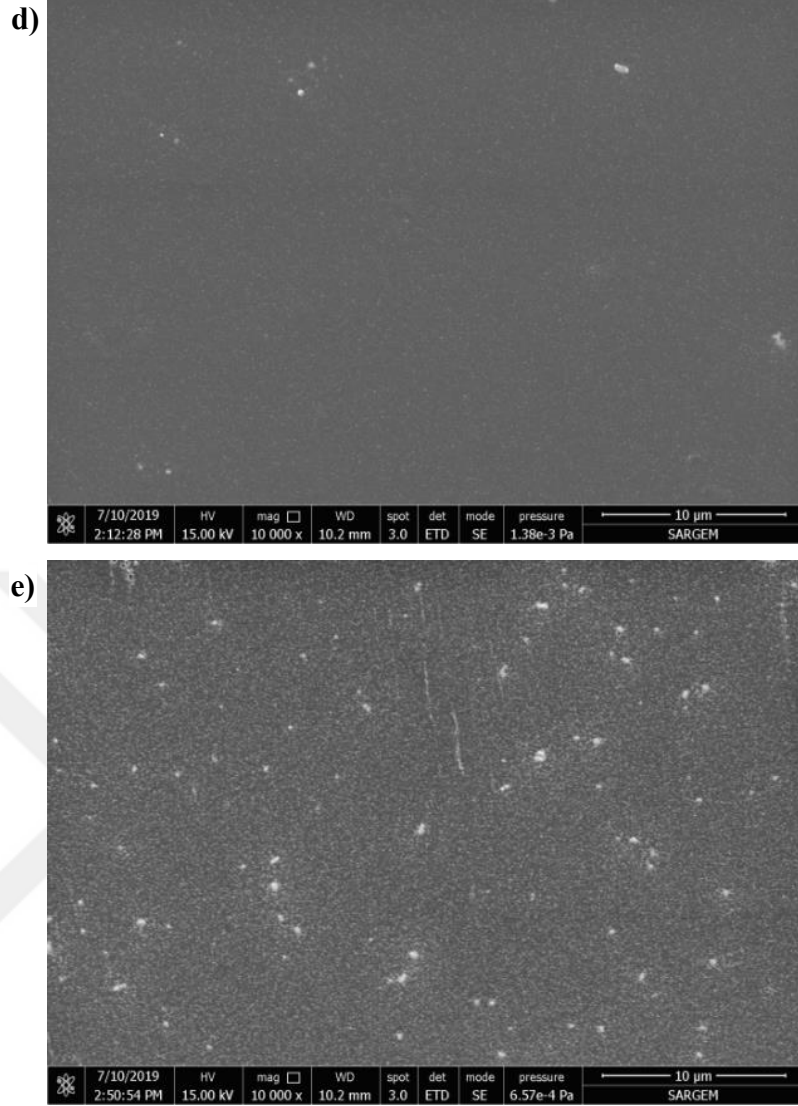


Şekil 5.7. a) Naf, b) Li-Naf, c) Aqu, d) Li-Aqu, e) Naf:Aqu/1:1 ve f) Li-Naf:Li-Aqu/1:1membranlara ait FESEM görüntüleri.

Şekil 5.8.a-e.'de ise sırasıyla Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlarına ait FESEM görüntüleri görülmektedir. Sadece lityumlanmış membranların yüzey görüntüleri karşılaştırılarak daha homojen olan ve daha az agregasyon görülen morfolojinin hangi membrana ait olduğu irdelenmiştir. Şekil 5.8a-e.'de görüldüğü gibi, membran morfolojileri arasında çok büyük farklılık görülmemekle birlikte en düzgün yüzey görüntüsü Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranda elde edilmiştir. FESEM görüntüleri sonucunda daha pürüzsüz yüzeye sahip olan bu membranın Li^+ iyonlarının geçişinde daha etkin rol alacağı ortaya konmuştur.



Şekil 5.8. a) Li-Naf, b) Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Li-Aqu membranlara ait FESEM görüntüleri.

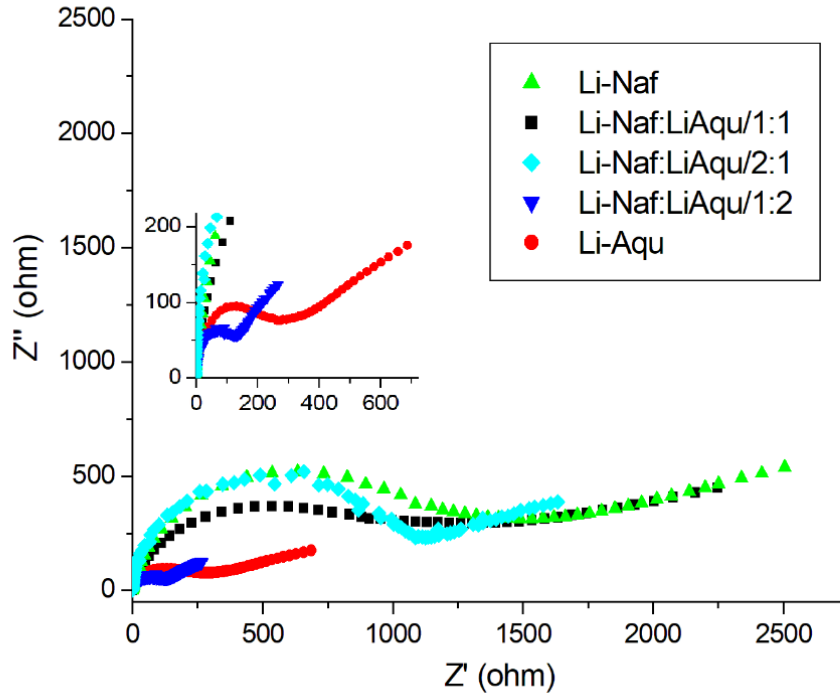


Şekil 5.8. a) Li-Naf, b) Li-Naf:Li-Aqu/2:1, c) Li-Naf:Li-Aqu/1:1, d) Li-Naf:Li-Aqu/1:2 e) Li-Aqu membranlara ait FESEM görüntüleri (Devamı).

5.1.3. Membranların elektrokimyasal analizi

Li-S pilde kullanılacak membranların iletkenliklerini hesaplamak membranın pildeki elektrokimyasal davranışını belirleyebilmek açısından önemlidir. Bu amaçla elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak tez çalışması kapsamında üretilen membranların iletkenlikleri belirlenmiştir. İki çelik plaka arasına yerleştirilen Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlarının alternatif akımda 10 mV şiddet ve 0,1 Hz-1000 kHz frekans aralığında empedans spektrumu alınmıştır. Şekil 5.9.'daki Nyquist eğrileri incelendiğinde, en büyük yarı-daire Li-Naf membranında gözlenmiştir. Sonra bunu

Li-Naf:Li-Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1 membranlar takip etmektedir. En küçük yarı-daire Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranından elde edilmiştir. Li-Aqu membranda ise yarı-dairenin 1:2 membrana kıyasla biraz daha büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.9. Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlarına ait empedans spektrumları.

Nyquist eğrilerinden yola çıkılarak iyon değiştirici membran kullanılarak oluşturulan hücrelere ait direnç hakkında bilgi edinilmesi mümkün olmaktadır [158]. Öyle ki, membranların direnci, Nyquist eğrisinin yüksek frekanslı kısmı ile x ekseninin kesişiminden belirlenmiştir. Nyquist eğrilerinden yola çıkılarak membranların iletkenlikleri daha önceden verilen eşitlik (4.6)'daki formüle göre hesaplanmıştır. Burada her bir membran için hesaplanan iletkenlik değerleri Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek iletkenlik değerini Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membran sağlamış bunu sırasıyla Li-Aqu, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/2:1 ve Li-Naf membranları takip etmiştir. Aquivion'un düşük ekivalent ağırlığına sahip

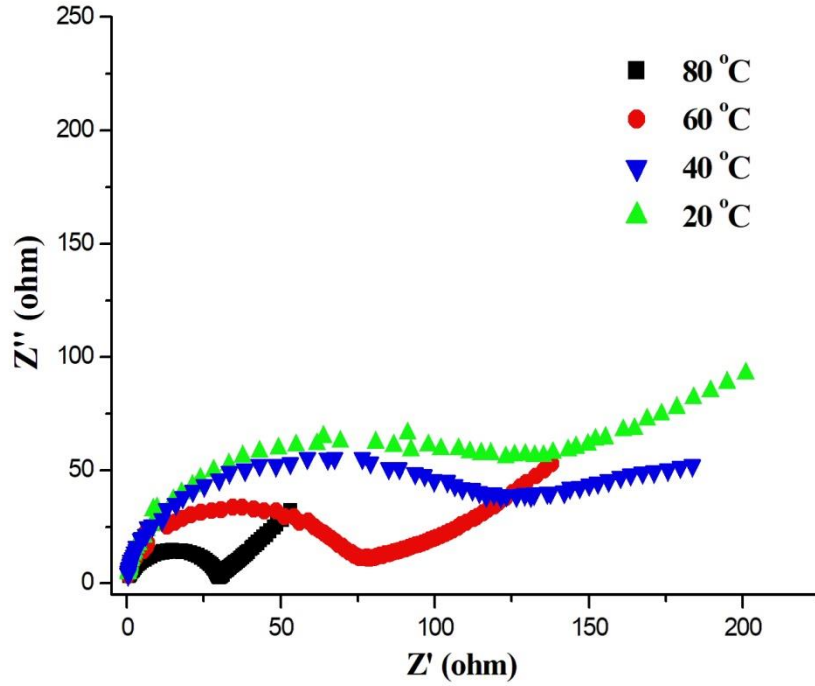
olması Li-Naf membrana kıyasla iletkenlik değeri artışa sebep olmuştur. Ancak 1:2 membranda Li-Aqu'ya göre iletkenlik değeri daha yüksek çıkmıştır. Bu durum, kısa yan zincire sahip Aquivion ve uzun yan zincire sahip Nafion membranının birlikte sinerjik etki oluşturarak daha yüksek bir iletkenlik değeri elde edilmesi sonucu oluşmaktadır. Burada elde edilen sonuç diğer elektrokimyasal sonuçları doğrulamaktadır.

Tablo 5.2. Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlarına ait iletkenlik değerleri.

Membran	İletkenlik (Scm^{-1})
Li-Naf	$1,66 \times 10^{-5}$
Li-Naf:Li-Aqu/2:1	$1,81 \times 10^{-5}$
Li-Naf:Li-Aqu/1:1	$2,22 \times 10^{-5}$
Li-Naf:Li-Aqu/1:2	$2,00 \times 10^{-4}$
Li-Aqu	$1,33 \times 10^{-4}$

Ayrıca, membranın iletkenlik değerine sıcaklığın etkisini inceleyebilmek amacıyla en yüksek iletkenlik değerini sağlayan Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranın farklı sıcaklıklarda elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membran iki çelik arasına konularak simetrik hücre oluşturulmuş ve bu hücrenin 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C'de empedans spektrumları alınmıştır (Şekil 5.10.).

Nyquist eğrileri incelendiğinde sıcaklık arttıkça yarı-dairenin küçüldüğü açıkça görülmektedir. Sıcaklık arttıkça kinetik enerjinin artması sebebiyle [164] membranın iletkenliği artarak 80 °C'de $9,8 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ değerine ulaşmaktadır. Sanginov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da sıcaklık artışı ile iletkenliğin arttığı görülmüştür [165]. Sonuç olarak, yüksek sıcaklık gerektiren pil sistemlerinde hibrit membranın daha iyi iletkenlik değerine sahip olmasından ötürü yüksek performans sağlayacağı sonucuna varılmıştır.

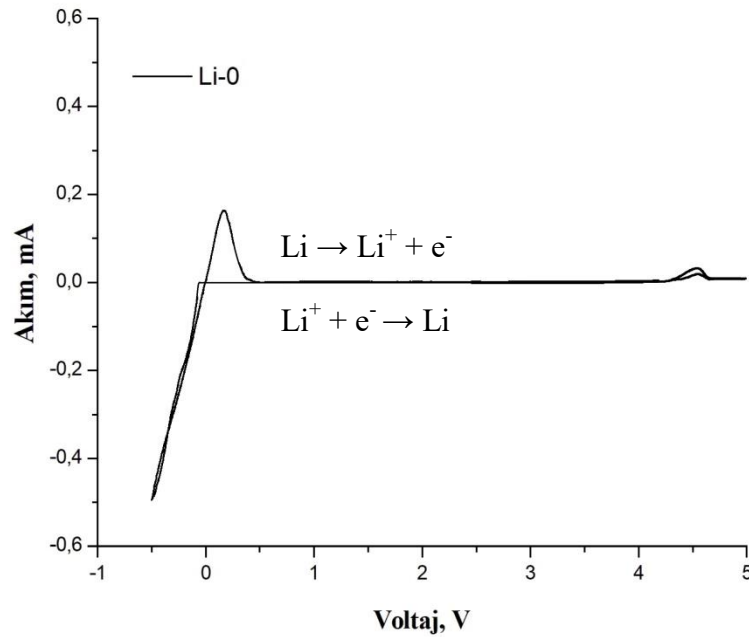


Şekil 5.10. Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membrana ait sıcaklığa bağlı empedans spektrumları.

Pil sisteminde kullanılacak elektrolitin çalışma voltajı aralığında elektrokimyasal kararlılığa sahip olması bu elektrolitin pratik olarak pilde uygulanabilmesi açısından önemli olmaktadır [132]. Bu amaçla tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen membranlardan iyonik iletkenlik değeri en yüksek olan Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranın elektrokimyasal stabilitesi 25 °C’de dönüşümlü voltametri kullanılarak incelenmiştir. DME/DOL çözücü karışımı içerisinde bekletilerek şişirilen Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membran ile çalışma elektrotu olarak paslanmaz çelik, referans ve karşıt elektrot olarak Li folyo kullanılarak bir hücre oluşturulmuştur. Bu şekilde hazırlanan hücrenin 25 °C’de 0,1mVs⁻¹ tarama hızıyla -0,5 ile +5,0 V potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (CV) Şekil 5.11.’de görülmektedir.

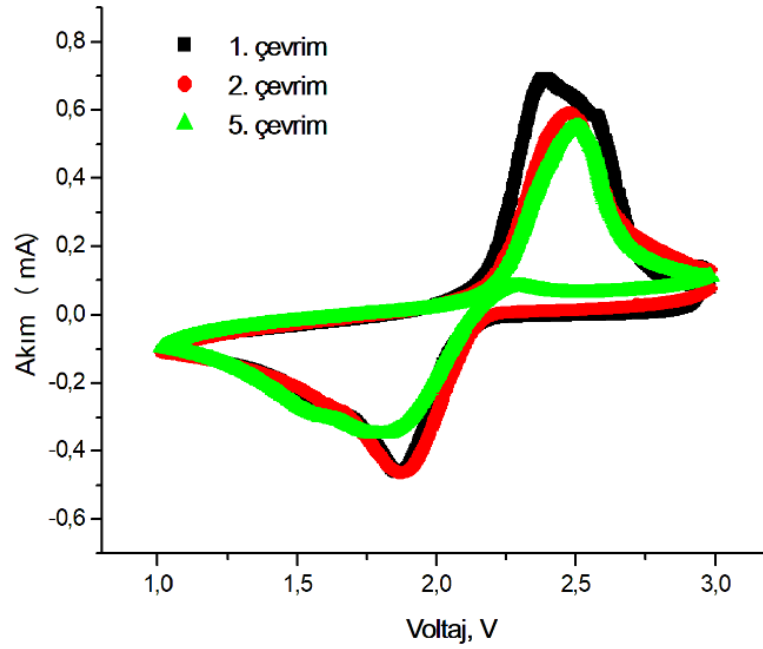
Sırasıyla -0,15 V ve +0,30 V’da gözlemlenen katodik ve anodik akıma ait pik noktaları lityum birikme ve sıyırma işlemlerine karşılık gelmektedir [162]. Bunun dışında potansiyel 4,25 V’a ulaşınca kadar elektrolit bozunmasına bağlı olarak oluşabilen önemli bir akım tespit edilmemiştir. Hücreye uygulanan potansiyel 4,25 V

değerini aştıktan sonra ise belirgin bir yükseltgenme akımı olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkılarak Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranın elektrokimyasal penceresinin yaklaşık 0 V ile 4,25 V arasında olduğu anlaşılmaktadır. Li-S pillerinde uygulanan potansiyelin 1,5-3,0 V aralığında olduğu göz önünde bulundurulduğunda, membranın bu potansiyel aralığında yeterli elektrokimyasal stabiliteye sahip olduğu ve Li-S pil sistemlerinde elektrolit olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.11. Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranın 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı.

Li-S hücresindeki elektrokimyasal reaksiyonların hangi voltajda meydana geldiğini karakterize edebilmek amacıyla dönüşümlü voltametri (CV) analizi uygulanmıştır. Bu amaçla tez çalışması kapsamında üretilen membranlardan en yüksek iletkenlik değerini sunan Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranla oluşturulan pile ait dönüşümlü voltamogramlar 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında 1,0-3,0 V potansiyel aralığında 5 çevrim için alınmıştır. Şekil 5.12.'de en yüksek iletkenlik değerini sunan Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membran ve S/rGO/KNT katot kullanılarak oluşturulan pile ait dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir.

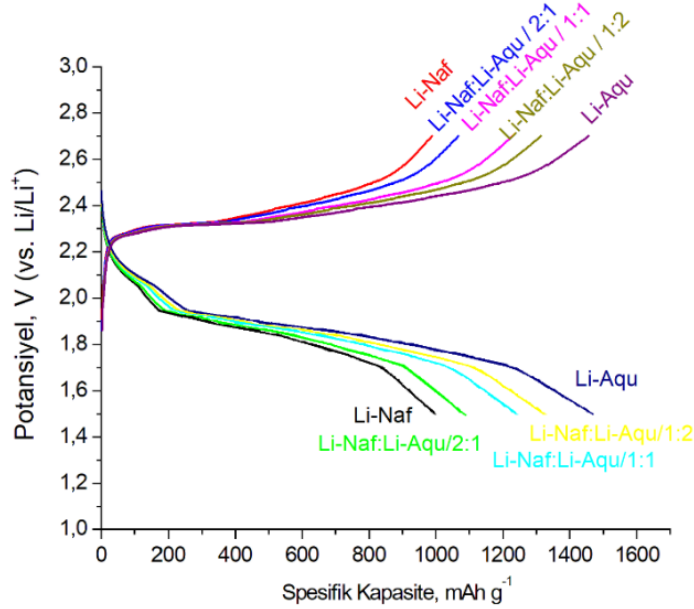


Şekil 5.12. Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranlı pile ait dönüşümlü voltamogram.

Bütün katı hal Li-S pillerde hücrenin elektrokimyasal davranışının sıvı elektrolitli Li-S pillerden farklı olduğu bilinmektedir. Katodik taramada yaklaşık 1,85 V civarında bir redüksiyon piki gözlenmekte ve bu pik S_8 in Li_2S 'ye indirgenmesine atfedilmektedir. İlgili reaksiyonun yükseltgenmesi ($Li_2S \rightarrow S_8$) ise anodik taramada 2,4 V civarında gözlemlenmektedir. Katı hal Li-S pillerde toplam reaksiyon ise $S + 2Li^+ + 2e^- \leftrightarrow Li_2S$ olarak bilinmektedir [166]. Hücre içerisinde, membranın şişirilmesinden kaynaklı bir miktar organik çözücü varlığından dolayı, bu Li-S pilde az miktarda orta dereceli polisülfür oluşumu gerçekleştiğinden S_8 yapısından polisülfür oluşumuna ait katodik pik ile yükseltgenmesine ait anodik pik çok zayıf görülmektedir.

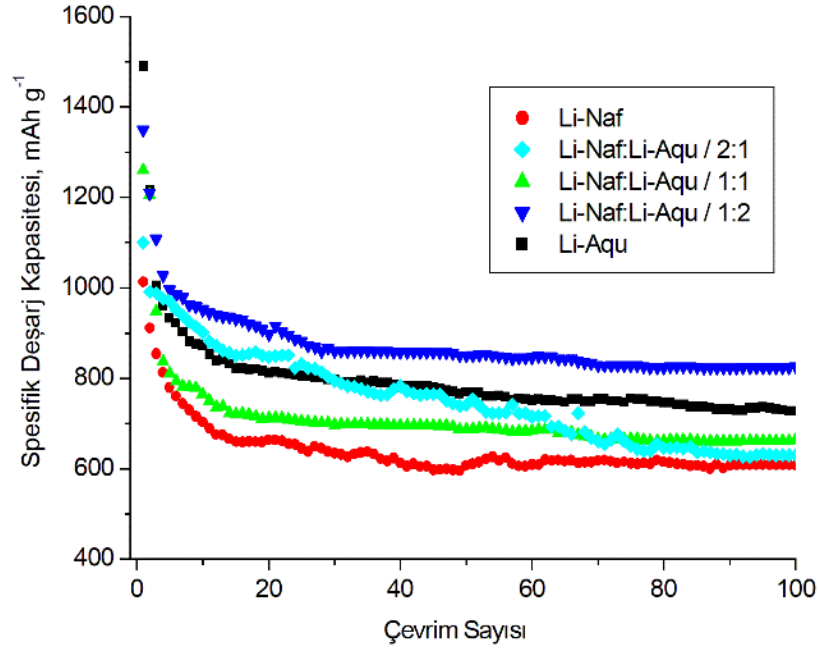
Üretilen tüm membranların Li-S pildeki uygulamasını incelemek amacıyla S/rGO/KNT katotlar ile Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlarının elektrolit olarak kullanıldığı Li-S hücreleri oluşturulmuş ve burada membranların elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan çizilen galvanostatik şarj-deşarj voltaj eğrileri her bir numunenin ilk çevrimi için çizilerek Şekil 5.13.'de kıyaslanmıştır. Buradan tüm membranlarla

oluşturulan piller arasındaki kapasite değişimi net olarak görülmektedir. Şarj ve deşarj esnasında meydana gelen platolara bakıldığında ise Şekil 5.12.'de görülen CV eğrileri ile uyumlu olarak indirgenme - yükseltgenme reaksiyonlarına ait piklerle aynı bölgede (1,85 V ve 2,4 V) olduğu görülmüştür. Kısa yan zincire ve düşük ekivalent ağırlığa sahip olan Aquivion yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olmasından ve yüksek iletkenlik sağlamasından ötürü pilde kapasitenin artmasına olumlu katkı sağlamıştır. Şekil 5.13. incelendiğinde, ilk çevrim için Li-Naf membrana kıyasla Li-Aqu membranda daha yüksek elektrokimyasal kapasite elde edildiği, hibrit membranlarda ise Li-Aqu miktarı arttıkça kapasitenin arttığı görülmektedir.



Şekil 5.13. Sabit akım yoğunluğunda 0,1C hızda Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlara ait galvanostatik şarj - deşarj voltaj eğrileri.

Şekil 5.14.'de yine Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranları ve S/rGO/KNT katotlarıyla oluşturulan Li-S pillerinin 100 çevrim sonundaki çevrim kabiliyetleri kıyaslanarak verilmiştir. Burada elde edilen çevrim sayısına karşılık gelen deşarj kapasitesi ve 100 çevrim sonundaki % kapasite korunumu değerleri ise ayrıntılı olarak Tablo 5.3.'de verilmiştir.



Şekil 5.14. Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlı hücrelerin çevrim kabiliyeti.

Şekil 5.14. ve Tablo 5.3.'deki sonuçlar incelendiğinde, yüksek iletkenlik değerlerine sahip olan Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlarıyla oluşturulan pillerin 100 çevrim sonunda daha yüksek deşarj kapasitesi sunduğu görülmektedir. İlk deşarjda Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlı pillerden sırasıyla 1012, 1100, 1259, 1349 ve 1490 mAhg⁻¹, 2. çevrimde 911, 990, 1205, 1209 ve 1216 mAhg⁻¹, 50. çevrimde ise 607, 741, 687, 850 ve 770 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, en yüksek kapasiteyi ilk iki çevrimde Li-Aqu membran sağlamış, fakat 50 çevrim ve sonrasında da görüldüğü gibi Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranlı piller daha yüksek kapasite göstermiştir. İlk deşarjdaki diğer kapasite sonuçlarına bakıldığında, en düşük kapasiteyi Li-Naf göstermiş sonrasında Li-Naf:Li-Aqu/2:1 ve Li-Naf:Li-Aqu/1:1 membranlı piller onu takip etmiştir. 100 çevrim sonunda ise en yüksekten düşüğe doğru sırasıyla Li-Naf:Li-Aqu/1:2 (826 mAhg⁻¹), Li-Aqu (728 mAhg⁻¹), Li-Naf:Li-Aqu/1:1 (663 mAhg⁻¹), Li-Naf:Li-Aqu/2:1 (630 mAhg⁻¹) ve Li-Naf (607 mAhg⁻¹) membranlar ile basılan piller belirtilen kapasite değerlerini göstermiştir.

Tablo 5.3. Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/2:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:1, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve Li-Aqu membranlı pillerin çevrim sayısına göre deşarj kapasiteleri.

Numune Adı	1. Çevrim mAhg ⁻¹	2. Çevrim mAhg ⁻¹	50. Çevrim mAhg ⁻¹	100. Çevrim mAhg ⁻¹	% Kapasite Korunumu
Li-Naf	1012	911	607	607	% 59,98
Li-Naf:Li-Aqu / 2:1	1100	990	741	630	% 57,3
Li-Naf:Li-Aqu / 1:1	1259	1205	687	663	% 52,7
Li-Naf:Li-Aqu / 1:2	1349	1209	850	826	% 61,2
Li-Aqu	1490	1216	770	728	% 48,9

Nafion'a kıyasla Aquivion membranın düşük ekivalent ağırlığa sahip olması, yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahip olmasını yani membranın birim ağırlığı başına daha yüksek Li⁺ iyonu bulundurmasını sağlamaktadır. Bu durum elektrolitin daha yüksek Li⁺ konsantrasyonuna sahip olması anlamına gelmektedir. Bunun sonucu olarak Aquivion membranda Nafion'dan daha yüksek iletkenlik değeri elde edilmektedir. Ancak, Aquivion membran aynı zamanda Nafion'a kıyasla daha kısa yan zincire sahip olmaktadır. Kısa yan zincire sahip membranların uzun yan zincire sahip membranlara kıyasla daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu bilinmektedir [20,126]. Buna ilaveten kısa yan zincire sahip membranlar uzun yan zincirli membranlardan daha yüksek elastiklik modülüne sahip olmaktadır [167].

Membranın pilde seperatör ve elektrolit olarak kullanılması durumunda daha etkili iyon geçişinin sağlanabilmesi amacıyla membranın daha amorf ve daha esnek yapıya sahip olması beklenmektedir. Kısa yan zincire sahip Aquivion membranın sahip olduğu bu dezavantajlar göz önünde bulundurulduğunda uzun yan zincirli Nafion ve kısa yan zincirli Aquivion membranların bir arada kullanılması durumunda sinerji oluşturarak daha yüksek elektrokimyasal performans sunacağı açıktır. Bu sebeple Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranlı pilde elde edilen en yüksek iletkenlik değeri ile uyumlu olarak bu membran en yüksek kapasite korunumunu sağlamıştır. Ayrıca, bu membranlar polisülfür geçişine karşı engel teşkil ettiğinden geleneksel seperatörle basılan pillere kıyasla çevrim kabiliyetinde daha iyi stabilite elde edilmesini de sağlamaktadır.

5.2. Al₂O₃ Nanodolgu Takviyeli Hibrit Kompozit Membranların Analizi

5.2.1. İyon değiştirme kapasitesinin incelenmesi

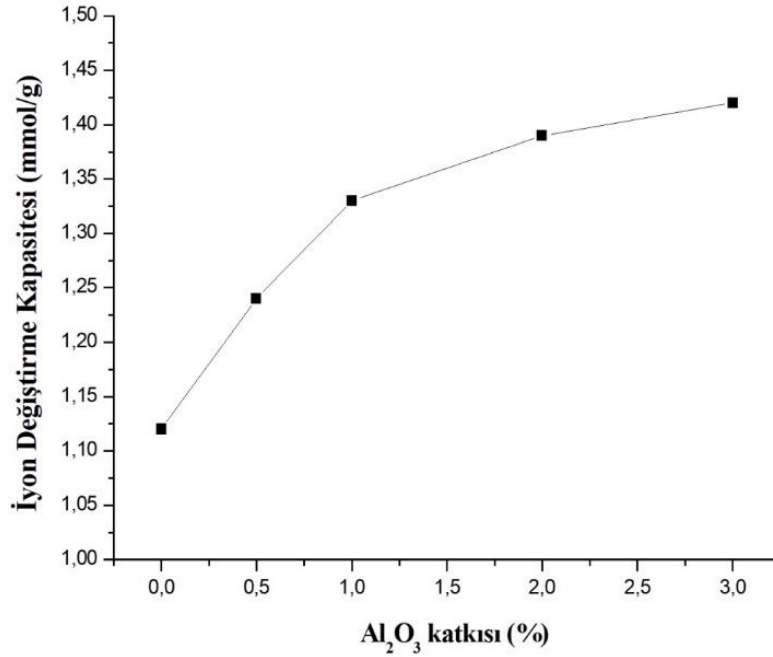
İyon değiştirici membranda değiştirilebilir iyonların miktarını ifade eden iyon değiştirme kapasitesinin (IEC) belirlenmesi membranın pildeki elektrokimyasal davranışı hakkında bilgi sağlamaktadır. Bu amaçla tez kapsamında üretilen Al₂O₃ takviyesi yapılan H-formundaki hibrit kompozit membranların iyon değiştirme kapasiteleri geleneksel titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Membranın birim gramı başına mmol cinsinden membranda bulunan -SO₃H miktarını ifade eden iyon değiştirme kapasitesinin, membrandaki iyon konsatrasyonu ve membranın bu iyonu değiştirebilme kapasitesiyle ilgili olduğu bilinmektedir. Bu açıdan bakıldığında üretilen Al₂O₃ katkılı membranlardaki aktif -SO₃H gruplarının miktarını belirlemek membranın performansı hakkında bilgi sağlayacağından, bu membranların lityumlanmış formlarının Li-S pilde kullanımı esnasında da Li⁺ iyonlarını değiştirebilme kabiliyeti hakkında fikir vermektedir. Ayrıca membranların iyon değiştirme kapasitelerindeki değişimleri belirleyerek membranlara Al₂O₃ katkısının ne derecede gerçekleştiğini incelemek mümkün olmaktadır.

Tablo 5.4. Farklı oranlarda Al₂O₃ takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların iyon değiştirme kapasiteleri.

Membran	IEC (mmol/g)
H-0	1,12
H-0,5	1,24
H-1	1,33
H-2	1,39
H-3	1,42

Tablo 5.4.'de Al₂O₃ katkısız (%0) Naf:Aqu/1:2 membranla %0,5, %1, %2 ve %3 Al₂O₃ nanodolgu takviyeli hibrit kompozit membranlar için hesaplanan IEC değerleri verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi membrana takviye edilen nano Al₂O₃ miktarındaki artışla birlikte IEC değerlerinde belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir.

Buna göre IEC değerleri H-0 için 1,12; H-0,5 için 1,24; H-1 için 1,33; H-2 için 1,39 ve H-3 için 1,42 olacak şekilde değişim göstermektedir. Şekil 5.15.'de de membranlara uygulanan Al_2O_3 katkısıyla birlikte iyon değiştirme kapasitesindeki artış görülmektedir. Nano Al_2O_3 'in kimyasal yapısının membrandaki iyon yoğunluğuna, böylelikle de IEC'nin artmasına katkı sağlayacağı beklenmektedir [168]. H-formundaki membrana nanodolgu olarak Al_2O_3 katkısı membrana yeni asidik bölge sağlayacağından [169], membrana takviye edilen % Al_2O_3 miktarı arttıkça membranın H^+ iyonu değiştirebilme kabiliyetinin artması sonucunda iyon değiştirme kapasitesinin de artması beklenen bir durumdur. Buradan yola çıkılarak Naf:Aqu/1:2 membrana Al_2O_3 takviyesinin başarılı olarak gerçekleştirildiği sonucuna da varılmıştır. Diğer taraftan, %0,5 ve %1 Al_2O_3 takviyesinde iyon değiştirme kapasitesindeki artış daha hızlı gerçekleşirken %2 ve %3 Al_2O_3 takviyesi yapılan membranlarda ise Al_2O_3 katkısı arttıkça iyon değiştirme kapasitesinde artış daha düşük seyretmiştir. Membrana takviye edilen Al_2O_3 miktarı arttıkça membranda nanodolgu açısından doygunluk gerçekleştiğinden IEC değerlerinde daha fazla artış olmadığı görülmüştür.



Şekil 5.15. Farklı oranlarda Al_2O_3 takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların iyon değiştirme kapasiteleri.

5.2.2. Şişme davranışının incelenmesi

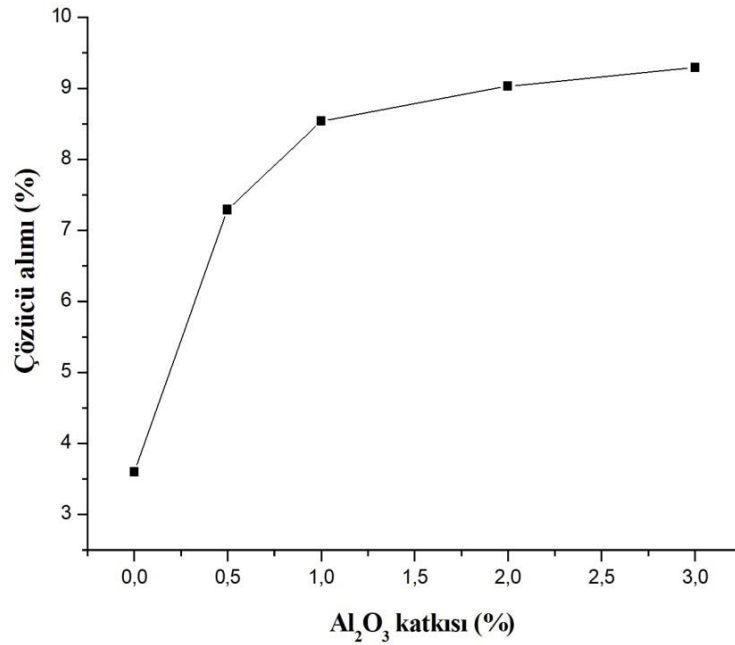
Lityum temelli pillerde iyon değiştirici membranların doğrudan seperatör ve elektrolit olarak kullanılması durumunda bu membranların iletkenlikleri pilin uygulanabilirliği hususunda yetersiz kalmaktadır. Ancak bu membranlar yüksek dielektrik sabitine sahip organik çözücülerde bekletilerek şişirildiğinde membranların iyonik iletkenlikleri artmaktadır [128,162]. Bu nedenle tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen iyon değiştirici membranlar Li-S pilde kullanılmadan önce DME/DOL çözücü karışımında bekletilerek şişirilmiştir. Şişme olgusunun, çözücü moleküllerinin iyonomerin içine nüfuz edip yayıldığı, iyonomerler arasındaki etkileşimi zayıflattığı ve moleküller arasındaki mesafeyi artırması sonucu hacmin genişlemesine neden olduğu bilinmektedir [167]. Çözücü varlığı iyonomer mikroyapısını, kümeyi, kanal boyutunu etkilemekte ve membranın özelliklerini iyileştirmektedir [169]. Bu sebeple membranın şişirilmesi esnasında membran bünyesine alınan çözücünün miktarının artması da membranın iyonik iletkenliğinin artmasına katkı sağlayacağı için membranın şişirilmesi sonucunda % ağırlık artışı önemli rol teşkil etmektedir [162]. Tablo 5.5.'de Al_2O_3 nanodolgu takviyesi yapılan hibrit kompozit membranlarla katkı yapılmamış Naf:Aqu/1:2 membranın DME/DOL çözücü karışımında şişirilmesi sonucu her bir membran için % ağırlık artışı değerleri verilmiştir. Şekil 5.16.'da da yine bu membranların şişme davranışı verilmiştir.

Tablo 5.5. Farklı oranlarda Al_2O_3 takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların şişme davranışı.

Membran	Ağırlık artışı (%)
H-0	3,60
H-0,5	7,29
H-1	8,54
H-2	9,03
H-3	9,29

Tablo 5.5. incelendiğinde H-0 membranın DME/DOL çözücüsünde şişirildikten sonra ağırlık artışı %3,6 olarak elde edilmişken, membrana takviye edilen Al_2O_3

nanodolgu miktarı arttıkça ağırlık artışının %9,29 değerine kadar arttığı görülmektedir. Buradan membrana takviye edilen Al_2O_3 nanodolgu miktarı arttıkça membranın çözücü tutma kapasitesinin arttığı görülmektedir. Bu durum Al_2O_3 'in önemli miktarda çözücü molekülünü tutabilmesiyle açıklanmaktadır. Ancak Tablo 5.5.'den de görüldüğü üzere H-0,5 ve H-1 membranlarında Al_2O_3 ilavesiyle çözücü tutma kapasitesinin fazla miktarda artmasına karşılık, H-2 ve H-3 membranları için ağırlık artışı daha düşük değerlerde seyretmiştir. Buradan da membrana takviye edilen Al_2O_3 miktarının belirli bir değerin üzerine çıktığında çözücü tutma kapasitesinde belirgin bir artışa neden olmadığı bu sebeple de membrana fazla miktarlarda Al_2O_3 takviyesine gerek olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 5.16. Farklı oranlarda Al_2O_3 takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların şişme davranışı.

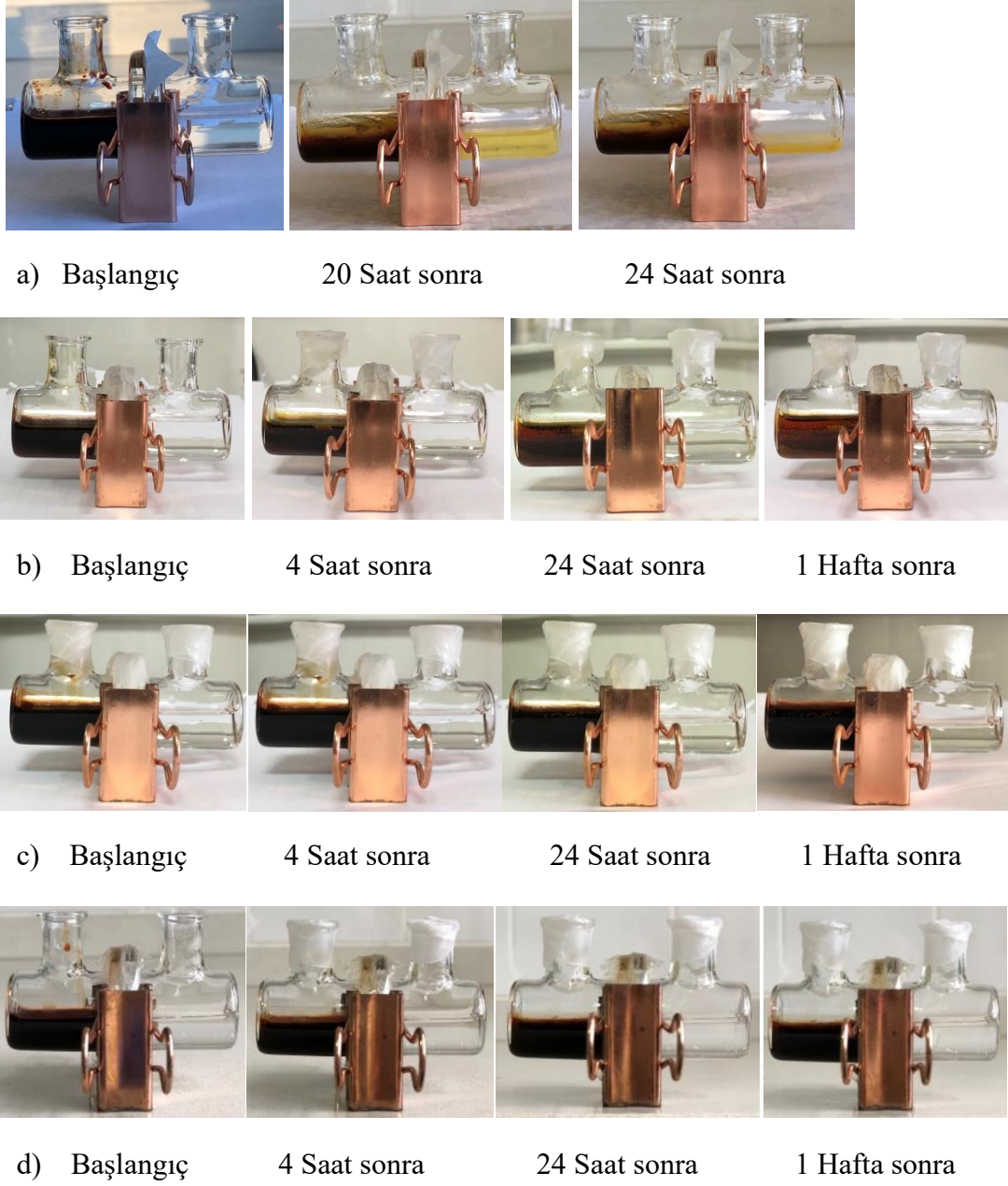
5.2.3. Polisülfür geçişinin incelenmesi

Li-S pil hücrelerinde şarj-deşarj çevrimlerinde kükürt katodun indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları sırasında polisülfürleri oluşturduğu ve bu polisülfürlerin sıvı elektrolit içerisinde çözündüğü bilinmektedir. Çözünmüş bu polisülfür türleri pilin çalışması esnasında geleneksel olarak kullanılan polipropilen (PP) seperatörden geçerek anot ve katot arasında mekik hareketi gerçekleştirmekte ve bu durum Li-S

pillerin performansının düşmesine neden olan en önemli etmenlerden biri olmaktadır [170,171]. Bu amaçla, tez çalışması kapsamında Li-S pillerin çalışması esnasında oluşan polisülfür türlerin tuzaklanarak seperatör vasıtasıyla Li metal anoda geçişini önleyerek pil kapasitesindeki belirgin düşüşün engellenmesini sağlayan, buna karşın lityum iyonlarının geçişini sağlayan, hem seperatör hem de elektrolit olarak kullanılacak Al_2O_3 nanodolgu takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranlar geliştirilmiştir. Şekil 5.17.'de geleneksel olarak kullanılan PP seperatör ile tez çalışması kapsamında üretilen Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve %1 Al_2O_3 nanodolgu takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranların polisülfür difüzyon ölçümlerine ait görseller verilmiştir. Burada soldaki hücreye hazırlanan Li_2S_8 polisülfür çözeltisi doldurulurken sağdaki hücreye ise geleneksel elektrolit çözeltisi doldurulmuş ve iki hücre arasına yerleştirilen PP ve tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen membranların zaman içerisinde polisülfür türlerinin difüzyonunu engelleme kabiliyeti incelenmiştir.

Şekil 5.17.a.'da PP seperatörün polisülfür türlerini tuzaklama davranışı incelendiğinde, seperatörün çözünmüş lityum polisülfür türlerinin katottan Li metal anoda geçişine olanak sağlayan gözenek boyutlarına sahip olması nedeniyle sol kısımdaki hücrede bulunan kırmızı-kahverengi yüksek dereceli polisülfürlerin konsantrasyon gradyanı boyunca sağ kısımdaki hücreye difüze olduğu görülmektedir. Henüz 20 saat geçmesine rağmen polisülfür türlerinin seperatörden sağdaki hücreye geçerek başlangıçta renksiz olan elektrolit çözeltisinin sararmasına neden olduğu, 24 saat sonrasında ise hücredeki elektrolitin renginin tamamen sararmış olduğu görülmektedir. Buradan PP seperatörün Li-S pillerde polisülfür difüzyonunu engelleyemediği açıkça görülmektedir.

Bunun aksine, Şekil 5.17.b-d.'de iki hücre arasına sırasıyla Li-Naf, Li-Naf:Li-Aqu/1:2 ve %1 Al_2O_3 nanodolgu takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranlar yerleştirildiğinde, 1 hafta bekledikten sonra bile sağ kısımdaki hücrede elektrolit çözeltisinin hala renksiz olarak kaldığı, tez çalışması kapsamında üretilen iyon değiştirici membranların polisülfür türlerinin difüzyonunu etkin bir şekilde engelleyebildiği görülmektedir.



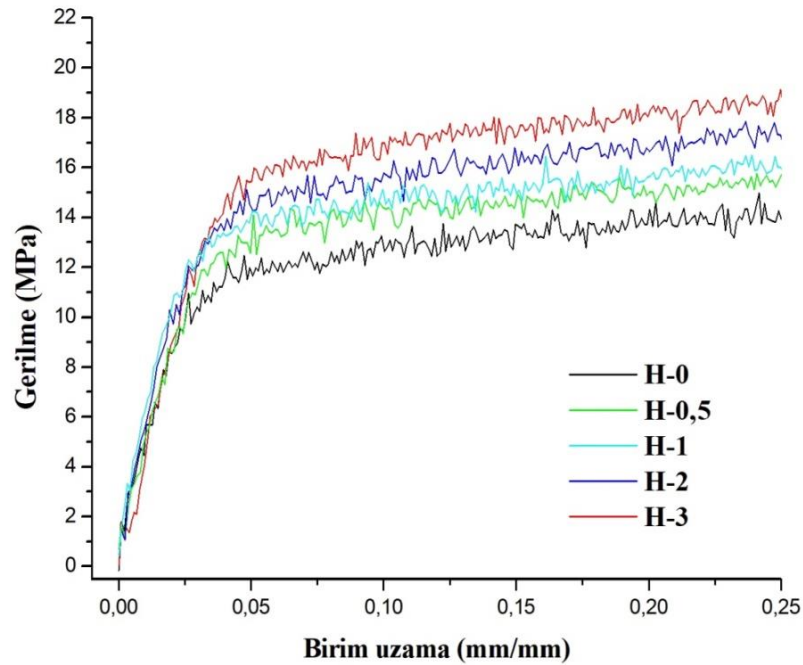
Şekil 5.17. (a) Polipropilen seperatör, (b) Li-Naf (c) Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membran d) %1 Al_2O_3 nanodolgu takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit membran vasıtasıyla polisülfür difüzyon işlemi.

Geleneksel olarak seperatör ve sıvı elektrolit kullanıldığında elektrolit içindeki polisülfür anyonlarının taşınması esas olarak Fick difüzyonu tarafından kontrol edilmesine rağmen, iyon değiştirici membran kullanıldığında iyonomerin özel yapısının polisülfür anyonlarını taşıma mekanizmasında bazı anormalliklere neden olduğu düşünülmektedir. Polisülfür anyonlarının serbestçe taşınabildiği seperatör ile karşılaştırıldığında, iyonomer film hareketsiz $-\text{SO}_3\text{Li}$ yan zincirlere sahiptir. Buradaki Li^+ iyonu yan zincirlerden ayrıldığında, $-\text{SO}_3^-$ grupları Li^+ transferini

sağlarken polisülfür anyonlarının taşınmasını engelleyen bir elektrik kuvvet alanı oluşturmaktadır. Bu esnada membranın kanal ve küme yapısı da taşıma bariyeri olarak görev görmektedir [16]. Bunun sonucu olarak, tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen membranlar Li-S pillerin performansında önemli ölçüde düşüşe neden olan polisülfür difüzyonunu etkin bir şekilde geciktirerek yüksek kapasiteli pillerin elde edilmesini mümkün kılmaktadır.

5.2.4. Hibrit kompozit membranların yapısal karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında üretilen katkısız ve %0,5, %1, %2 ve %3 Al_2O_3 nanodolgu takviyeli Naf:Aqu/1:2 membranların rijitliği hakkında bilgi sahibi olabilmek amacı ile çekme testi yapılmıştır. Şekil 5.18.'de çekme testi sonucu elde edilen membranlardaki birim uzamaya karşı gerilme değerlerine ait grafik verilmiştir. Bu grafikten elastik ve plastik deformasyon çizgilerinin kesiştiği nokta elastik deformasyon sınırı olarak belirlenmiş [172] ve Tablo 5.6.'da her bir membran için bu değerler verilmiştir.



Şekil 5.18. Farklı oranlarda Al_2O_3 takviyesi yapılan Naf:Aqu/1:2 membranların gerilme-birim uzama grafiği.

Tablo.5.6. Al₂O₃ takviyesi yapılan membranların elastik deformasyon sınırları.

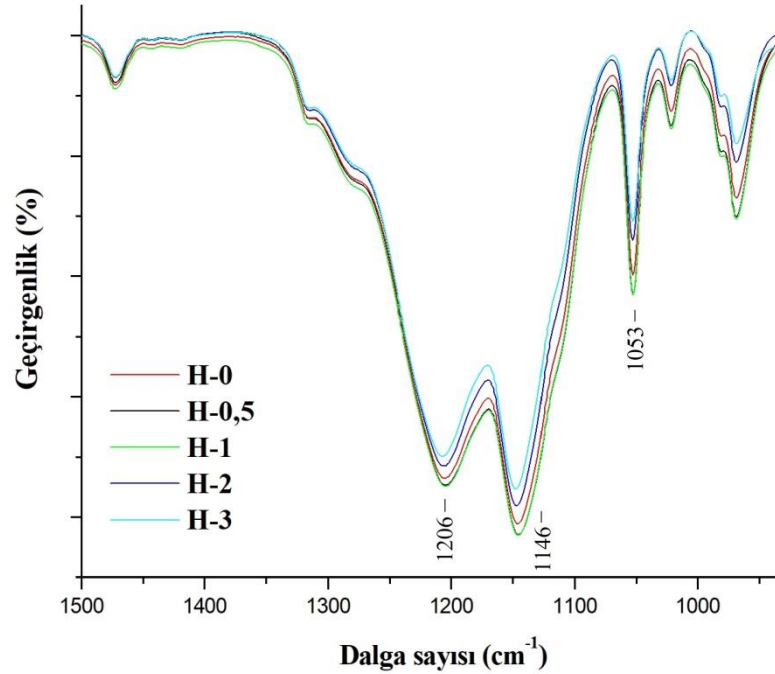
Membran	Elastiklik Sınırı (MPa)
H-0	11,7
H-0,5	13,6
H-1	13,8
H-2	14,5
H-3	15,5

Tablo 5.6. incelendiğinde, Al₂O₃ takviyesi yapılmamış hibrit membranda (H-0) elastik deformasyon sınırı 11,7 MPa olarak belirlenmişken H-0,5, H-1, H-2 ve H-3 membranlarda sırasıyla bu değerin 13,6, 13,8, 14,5 ve 15,5 MPa olduğu görülmektedir. Membrana nanodolgu olarak takviye edilen Al₂O₃ miktarı arttıkça Al₂O₃ ve membran arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak membranda birim uzama miktarına karşı uygulanan kuvvet miktarı da artmıştır. Bu da, nanodolgu olarak Al₂O₃'in membrana artan miktarlarda takviye edilmesinin membranın dayanıklılığını arttırdığını, mekanik özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Literatürde nanodolgu takviyesinin membranın mekanik özelliğini geliştirdiğine dair çalışmalar mevcuttur [140,173,174].

Ancak membran yapısının fazla rijit olması iyonik etkileşimleri azaltacağından [175], membranın pilde elektrolit olarak kullanılması durumunda fazla miktarda nanodolgu takviyesinin Li⁺ iyon geçişini zorlaştırması beklenen bir durumdur. Bu sebeple membrana takviye edilen Al₂O₃ miktarının optimum düzeyde tutulması önemli olacaktır. Bu açıdan Tablo 5.6. incelendiğinde H-0,5 ve H-1 membranlarının elastik deformasyon sınırı değerleri birbirine yakın ve daha düşük iken H-2 ve H-3 membranlarda takviye edilen Al₂O₃ miktarının fazla olmasına bağlı olarak bu değerlerin daha yüksek olduğu görülmektedir. Buradan membrana %1 Al₂O₃ takviyesinin optimum bir değer olacağı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen Al₂O₃ katkısı yapılmamış (H-0) ve %0,5, %1, %2 ve %3 Al₂O₃ katkılı Naf:Aqu/1:2 membranların optik özelliklerini

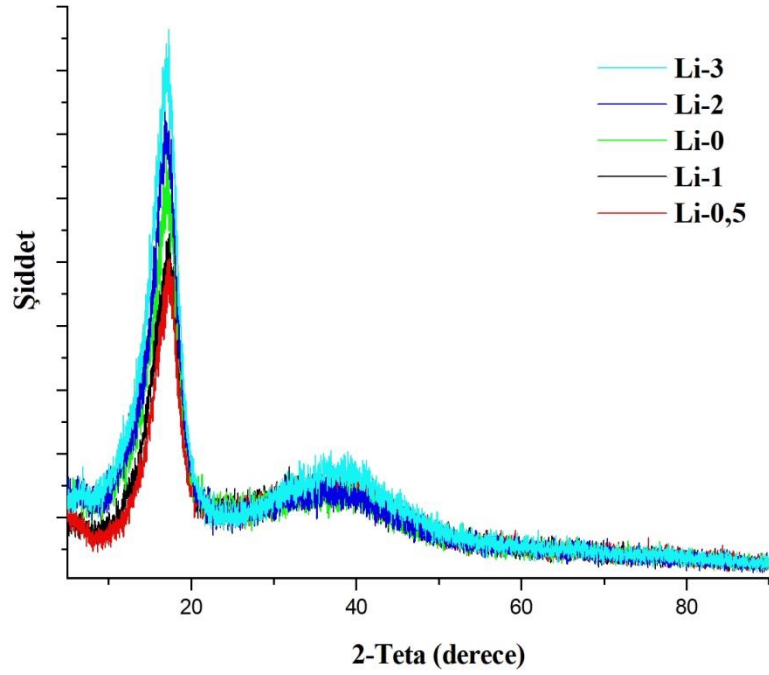
incelemek amacı ile FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 5.19.'da H-0, H-0,5, H-1, H-2 ve H-3 membranlarına ait FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.19. Üretilen katkılı ve katkısız hibrit kompozit membranlara ait FTIR spektrumları.

Şekil 5.19.'da her bir membran için 1206, 1146 ve 1053 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla Nafion ve Aquivion membranlarında bulunan CF_2 ve SO_3^- gruplarının asimetrik gerilmesine, CF_2 grubunun asimetrik gerilmesine ve SO_3^- 'in (S-O bağına ait) simetrik gerilme titreşimine atfedilirken, 968 ve 983 cm^{-1} 'de görülen pikler ise C-O-C bağının simetrik gerilme titreşimine atfedilmektedir [136,161,168,176,177]. Ayrıca FTIR spektrumu incelendiğinde H-0,5 ve H-1 membranlarına ait piklerin H-0 membranına göre düşük dalga sayısında elde edildiği, pik şiddetlerinin de daha yüksek olduğu görülmektedir. Aksine, H-2 ve H-3 membranlarına ait piklerin daha yüksek dalga sayısında elde edildiği, pik şiddetlerinin de daha düşük olduğu görülmektedir. Buradan H-0,5 ve H-1 membranlarının kristalinitesinin H-0 membranından düşük olduğu, H-2 ve H-3 membranlarının kristalinitesinin H-0 membranından daha yüksek olduğu, pik şiddetinin artması durumunda daha iyi iletkenlik elde edileceği sonucuna varılmaktadır. Literatürde benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar mevcuttur [120,176,178].

Üretilen katkısız ve %0,5, %1, %2 ve %3 Al_2O_3 katkılı Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranların kristal yapılarının incelenmesi amacıyla XRD analizleri yapılmış ve buradan elde edilen XRD difraktogramları Şekil 5.20.'de sunulmuştur.

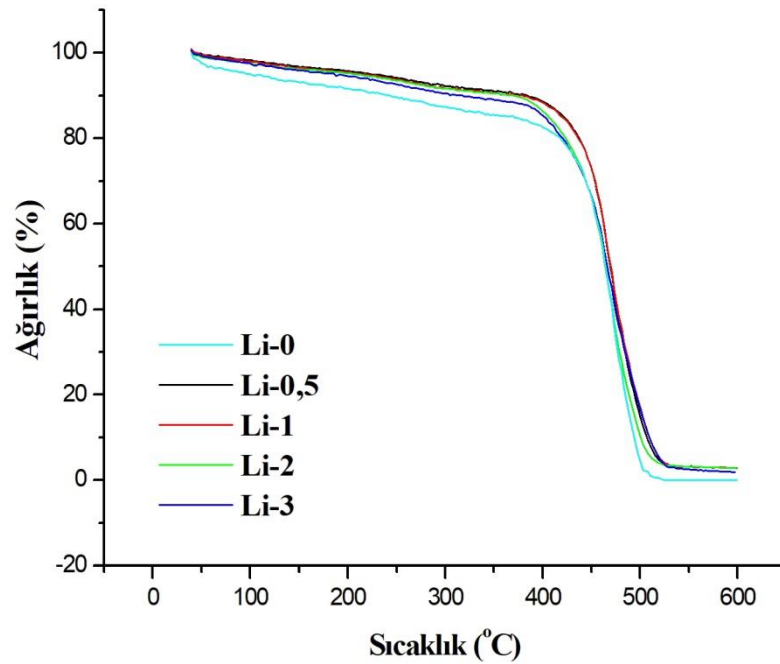


Şekil 5.20. Üretilen katkılı ve katkısız hibrit kompozit membranlara ait XRD difraktogramları.

Şekil 5.20.'deki XRD difraktogramlarında $2\theta = 12^\circ - 20^\circ$ kırılma açısında karışık kristalin ve amorf fazlara atfedilen belirgin geniş bir pik görülmekte ve ayrıca bir diğer geniş pik de $2\theta = 30^\circ - 50^\circ$ arasında görülmektedir [163]. Membranlarda 18° civarında görülen pik membran içerisindeki iki PTFE (politetrafloroetilen) kısımları arasındaki mesafeye atfedilmiştir. Yapıya %1'den daha yüksek miktarda Al_2O_3 katkısı yapıldığında kristal faza ait pikte keskinleşme ve pik şiddetinde artma meydana gelmiştir. Pik şiddetinin artması kristalinitenin arttığını gösterdiğinden [179], yapıya %1'den daha fazla Al_2O_3 ilavesinin kristaliniteyi arttırdığı sonucuna varılmıştır. %0,5 ve %1 Al_2O_3 katkılı membranlarda katkısız membrana kıyasla pik şiddetinde düşme olduğu görülmektedir. Bu gözlemin arkasındaki en olası neden, inorganik dolgu maddesinin polimer zinciri ile etkileşiminin malzemeden malzemeye değişmesidir. Li-0,5 ve Li-1 membranlarda, Al_2O_3 Nafion ve Aquivion polimer zincirlerinin arasına yerleşerek membranda serbest hacim oluşmasına olanak

sağlamış ve yapıyı amorflaştırılmıştır. Nano alüminanın yapıya fazla miktarda takviye edilmesi ise polimer nanokompozitinin düzenli yapısının oluşumuna neden olmakta ve bu nedenle yüksek kristallilik elde edilmektedir. Bu durum alüminanın sadece polimer yüzeyi ile değil, aynı zamanda polimer grubu ile de etkileşime girmesiyle açıklanmaktadır [140,176]. XRD difraktogramlarından elde edilen sonuç FTIR spektrumlarından elde edilen sonucu da doğrulamaktadır. Sonuç olarak pilde kullanılacak iyon değiştirici membranın düşük kristalliliğe sahip olması membranın iletkenliği açısından önemli olduğundan, Li-0,5 ve Li-1 membranlarının daha yüksek iletkenlik sunarak yüksek elektrokimyasal kapasite sağlayacağı açıkça görülmektedir.

Üretilen katkısız ve %0,5, %1, %2 ve %3 Al_2O_3 nanodolgu takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranların termal stabilitelerini değerlendirmek amacıyla termogravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır (Şekil 5.21.).

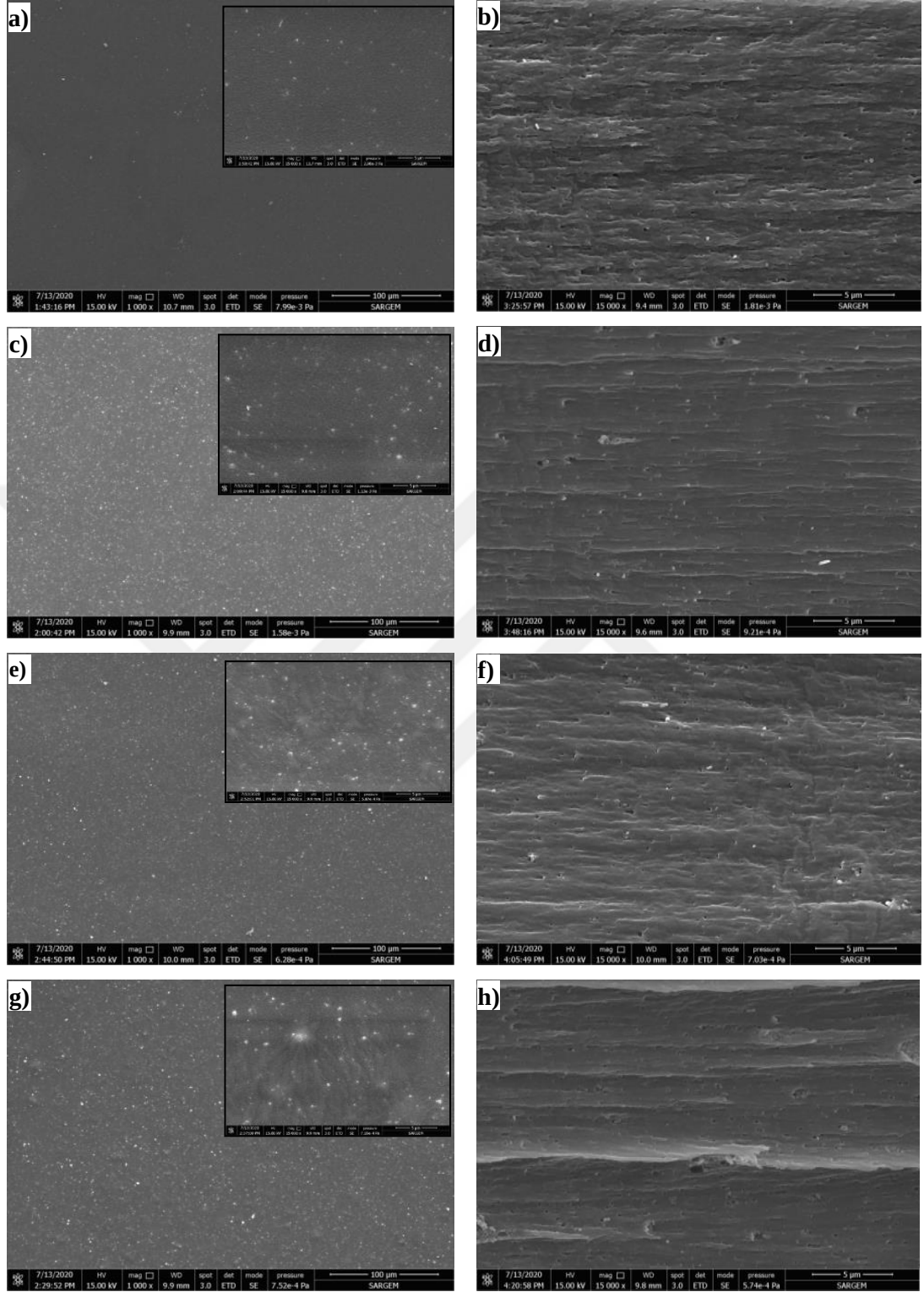


Şekil 5.21. Farklı oranlarda Al_2O_3 nanodolgu takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit membranlara ait TGA eğrileri.

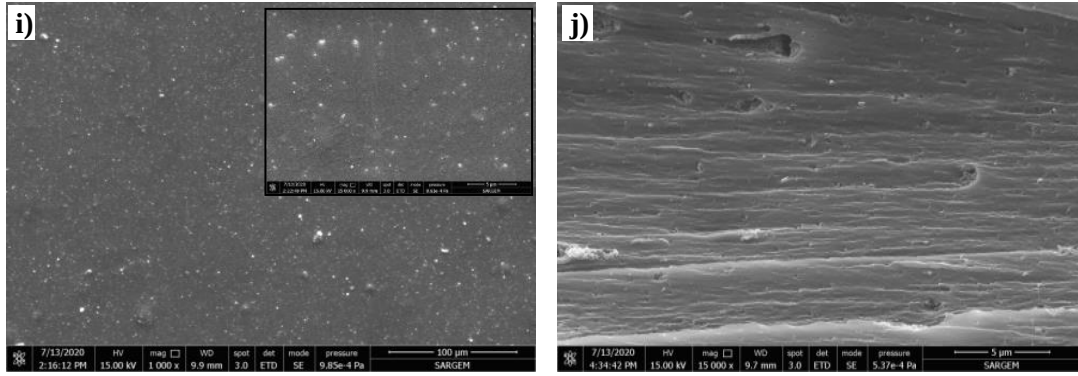
Şekil 5.21. incelendiğinde katkısız Li-Naf:Li-Aqu/1:2 (Li-0) membrana ait TGA eğrisinde 507 °C'deki bozunma polimer omurgasının ayrışmasına bağlı olarak

%99,8'lik ağırlık kaybı göstermiştir. Dolayısıyla buradan membranın tamamen yandığı anlaşılmaktadır. Nanodolgu takviyeli hibrit kompozit membranların TGA eğrileri incelendiğinde ise 527 °C'de görülen bozunma, polimer omurgasının bozunmasına bağlı olarak yaklaşık %97,5 ağırlık kaybı göstermiştir. Bu durum membran içerisinde nanodolgu varlığını kanıtlamaktadır. TGA eğrileri, nanodolgu takviyeli hibrit kompozit membranların katkısız membrandan daha iyi termal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. TGA eğrilerinden Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membran yapısına Al₂O₃ ilavesiyle 507 °C'de daha az ağırlık kaybı görüldüğü için yapının ciddi hasara maruz kalmadığı anlaşılmaktadır. Al₂O₃ nanopartiküllerinin membrana ilave edilmesiyle membrandaki bozunmanın daha yüksek sıcaklıkta başladığı görülmüştür. Böylece TGA'dan elde edilen sonuçlar ışığında, daha yüksek sıcaklıktaki uygulamalar için Al₂O₃ nanodolgu takviyeli membranların daha gelişmiş potansiyele sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Membran yapısı içerisine farklı oranlarda Al₂O₃ nanodolgu takviye edildiğinde membran morfolojisindeki değişim FESEM ile incelenmiştir. Şekil 5.22.a-j.'de katkısız ve %0,5, %1, %2, %3 oranında Al₂O₃ nanodolgu içeren Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit membranlara ait yüzey ve kesit FESEM görüntüleri görülmektedir. Burada, Şekil 5.22.a. ve b. Al₂O₃ katkısız hibrit membranın sırasıyla yüzey ve kesit görüntüsünü vermektedir. Aynı şekilde, Şekil 5.22.c. ve d. %0,5 Al₂O₃ takviyeli hibrit kompozit membranın; e ve f. %1 Al₂O₃ takviyeli; g ve h. %2 takviyeli; i ve j. %3 Al₂O₃ takviyeli hibrit kompozit membranların yüzey ve kesit görüntülerine aittir. Bu görüntüler karşılaştırıldığında, Al₂O₃ yüzdesi arttıkça biriken tanecik boyutları büyüyerek yüzey morfolojisindeki kabalaşma artmaktadır. Hem yüzey hem de kesit görüntülerinde görüldüğü gibi membran yapısı içinde dağılan Al₂O₃ tanecikleri özellikle %3 takviyeli yapıda aglomerasyon göstermektedir. Bu da membran yapısını bozucu, iyon geçişini engelleyici bir etki oluşturmaktadır. %0,5 ve %1 Al₂O₃ takviye edilen yapılara ait yüzey ve kesit morfolojisi incelendiğinde nanodolgu dağılımının daha homojen olduğu görülmekte olup aglomerasyon gözlenmemektedir. Bu açıdan bakıldığında, %0,5 ve %1 Al₂O₃ takviyesi membran yapısında istenilen hedefe uygun morfoloji sunmuştur.



Şekil 5.22. (a, b) katkısız ve (c, d) % 0,5; (e, f) % 1; (g, h) % 2; (i, j) % 3 oranında Al_2O_3 nanodolgu içeren Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit membranların yüzey ve kesit FESEM görüntüleri.



Şekil 5.22. (a, b) katkısız ve (c, d) % 0,5; (e, f) % 1; (g, h) % 2; (i, j) % 3 oranında Al_2O_3 nanodolgu içeren Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit membranların yüzey ve kesit FESEM görüntüleri (Devamı).

5.2.5. Lityumlanmış hibrit kompozit membranların elektrokimyasal karakterizasyonu

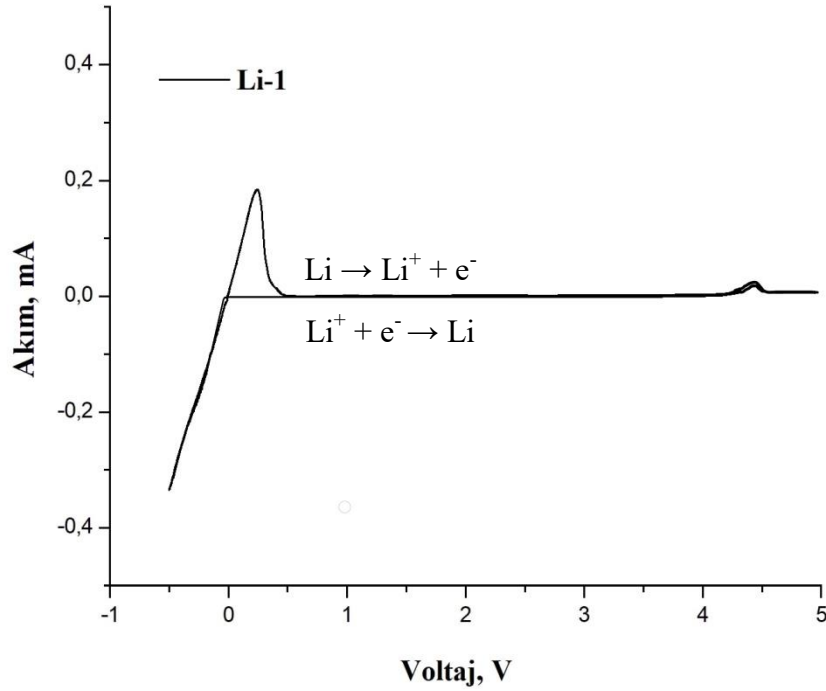
Li-S pilde kullanılacak membranın iletkenlik ölçümünü yapmak membranın pildeki elektrokimyasal davranışını belirleyebilmek açısından önemlidir. Bu amaçla tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen hibrit kompozit membranların iletkenliklerini belirlemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. İki çelik plaka arasındaki %0,5, %1, %2 ve %3 Al_2O_3 katkılı Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranların alternatif akımda 10 mV şiddet ve 0,1 Hz-1000 kHz frekans aralığında empedans spektrumu alınmıştır. Burada ölçülen direnç değerlerinden yola çıkılarak membranların iletkenlik değerleri eşitlik (4.6) ile verilen formüle göre hesaplanmıştır [158]. Her bir membran için hesaplanan iletkenlik değerleri Tablo 5.7.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Al_2O_3 katkılı tüm membranların yüksek iletkenlik değeri gösterdiği ve birbirine yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Tablo 5.7.'de de görüldüğü gibi, en yüksek iletkenlik değerini %1 Al_2O_3 katkılı membran (Li-1) sağlamış olup, sonrasında bunu Li-0,5, Li-2 ve Li-3 membranları takip etmiştir. Li-0,5 ve Li-1 membranlar için, Al_2O_3 katkısının artması ile belli bir noktaya kadar membranda amorfliğin artması sonucunda iletkenlik artmıştır. Bununla birlikte %2 ve daha fazla Al_2O_3 takviyesi yapıldığında iletkenliğin azalması fazla Al_2O_3 katkısının membran iletkenliğinde negatif etkiye yol açtığını göstermiştir. Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da Nafion membrana fazla miktarda Al_2O_3 katkısının iletkenliği olumsuz yönde etkilediği görülmüştür [27].

Tablo 5.7. Farklı oranlarda Al_2O_3 katkılı membranların iletkenlik değerleri.

Membran	İletkenlik (Scm^{-1})
Li-0,5	$2,32 \times 10^{-4}$
Li-1	$2,84 \times 10^{-4}$
Li-2	$1,95 \times 10^{-4}$
Li-3	$1,83 \times 10^{-4}$

Pil sisteminin çalışma voltajı aralığında kullanılması düşünülen elektrolitin elektrokimyasal kararlılığı hakkında bilgi sahibi olmak bu elektrolitin pratik olarak pilde uygulanabilirliğinin anlaşılabilmesi açısından önemli olmaktadır [132]. Bu amaçla tez çalışması kapsamında üretimi gerçekleştirilen ve en yüksek iletkenlik değeri elde edilen %1 Al_2O_3 takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranın (Li-1) elektrokimyasal stabilitesi 25°C 'de dönüşümlü voltametri kullanılarak incelenmiştir. DME/DOL çözücü karışımı içerisinde bekletilerek şişirilen bu membran ile çalışma elektrodu olarak paslanmaz çelik, referans ve karşıt elektrot olarak Li folyo kullanılarak bir hücre oluşturulmuştur. Bu hücrenin 25°C 'de $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızıyla $-0,5$ ile $+5,0 \text{ V}$ potansiyel aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı (CV) Şekil 5.23.'de görülmektedir.

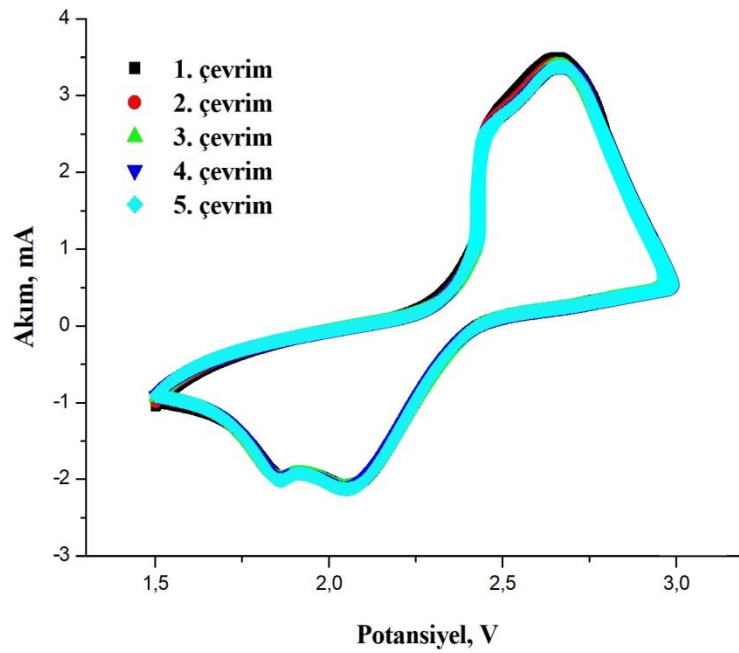
Sırasıyla lityum birikme ve sıyırma işlemine karşılık gelen katodik ve anodik akıma ait pik noktaları $-0,15 \text{ V}$ ve $+0,30 \text{ V}$ 'da görülmektedir [162]. Öte yandan, potansiyel $4,25 \text{ V}$ 'a ulaşıncaya kadar elektrolit bozunmasına bağlı olarak önemli akım tespit edilmemiştir. Hücreye uygulanan potansiyel $4,25 \text{ V}$ değerini aştığında ise belirgin bir yükseltgenme akımı gözlemlenmiştir. Buradan membranın elektrokimyasal penceresinin yaklaşık 0 V ile $4,25 \text{ V}$ arasında olduğu belirlenmiştir. Li-S pili için uygulanan voltaj aralığının $1,5$ - $3,0 \text{ V}$ olduğu düşünüldüğünde ise membranın bu aralıkta yeterli elektrokimyasal stabiliteye sahip olduğu ve Li-S pil sistemlerinde uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.23. Li-1 membranın 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı.

Li-S hücresindeki elektrokimyasal reaksiyonların hangi voltajda gerçekleştiğini tespit edebilmek için dönüşümlü voltametri (CV) analizi uygulanmıştır. Bu amaçla tez çalışması kapsamında üretilen hibrit kompozit membranlardan en yüksek iletkenlik değerini sunan Li-1 membranla oluşturulan hücrenin 0,1 mVs⁻¹ tarama hızında 1,5-3,0 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramı 5 çevrim için alınmış ve Şekil 5.24.'de sunulmuştur. Bütün katı hal Li-S pillerde hücrenin elektrokimyasal davranışının sıvı elektrolitli Li-S pillerden farklı olduğu bilinmektedir. Katodik taramada, yaklaşık 1,85 V ve 2,05 V civarında iki redüksiyon piki gözlenmekte bunlardan birincisi polisülfürlerin (Li₂S_n, n = 4-8) oluşumuna ve ikincisi Li₂S₂ ve Li₂S oluşumuna tekabül etmektedir. İkinci çevrimden sonra CV eğrilerinin birbiriyle çakışması çevrim kabiliyetinin iyi olduğunu göstermektedir [180]. Anodik bölgedeki pikler incelendiği zaman, birinci yükseltgenme piki 2,5 V civarında ve ikinci yükseltgenme piki 2,6 V civarında görülmektedir. Birinci yükseltgenme piki Li₂S₂ ve Li₂S oksidasyonu sonucu Li₂S_n (n > 2) oluşumu ile ilişkilirken, ikinci yükseltgenme piki ise kükürt (S₈) oluşumunu açıklamaktadır [161,181]. Bu oksidasyon pikleri

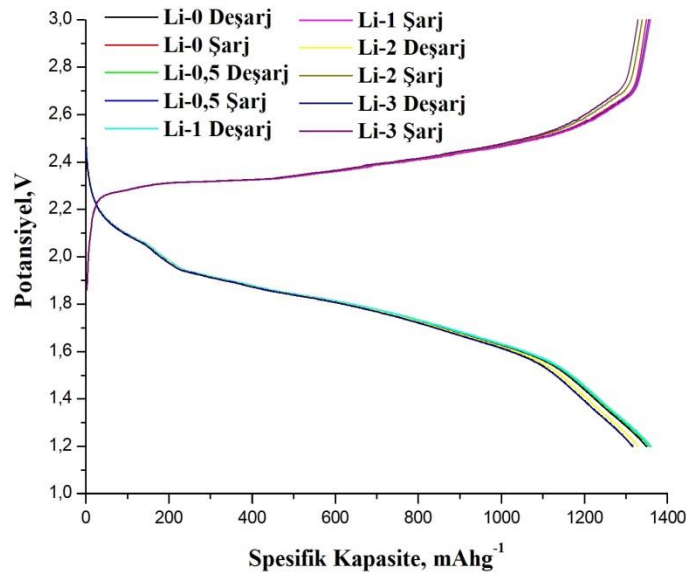
birbirleriyle iç içe girişmiş geniş bir pik şeklindedir. Bununla birlikte, elde edilen piklerde kaymalar görülmektedir. Örneğin, geleneksel Li-S hücresinin CV voltamogramında redüksiyon pikleri 2,3 ve 2,0 V'da görülürken, tez çalışması kapsamında üretilen membranlarla oluşturulan Li-S hücresinde bu piklerin daha düşük voltaj değerlerine kaydığı görülmektedir. Bunun sebebi, ilgili reaksiyon sonucu oluşan ve geleneksel seperatörde mekik hareketi gerçekleştiren polisülfür anyonlarının üretilen membrandan anot tarafına geçememesi ve membran tarafında toplanarak indirgenme potansiyeli farkına yol açmasıdır. Buradan da üretilen membranların polisülfür göçüne engel olduğu anlaşılmaktadır. Jin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuç elde edilmiştir [16].



Şekil 5.24. Li-1 hibrit kompozit membranlı pilin $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızındaki dönüşümlü voltamogramı.

Tez çalışması kapsamında üretilen %0,5, %1, %2 ve %3 Al_2O_3 takviyeli ve Al_2O_3 takviyesi yapılmamış (Li-0) Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranlar ve katot olarak S/rGO/KNT kullanılarak oluşturulan CR2032 tipi Li-S yarı hücrelerde membranların çevrim performanslarının belirlenebilmesi için galvanostatik şarj-deşarj testleri uygulanmıştır. Testler daha önce de belirtildiği şekilde 1,5-3,0 V potansiyel aralığında, 0,1C hızda sabit akım yoğunluğu altında gerçekleştirilmiştir. Burada tez

çalışması kapsamında üretilen Al_2O_3 katkıli membranlardaki Al_2O_3 takviyesini inceleyerek kıyas yapılabilmesi adına, Al_2O_3 takviyesi yapılmamış Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membran da yine eşit koşullar altında çevrim testlerine tabi tutulmuştur. Şekil 5.25.'de farklı Al_2O_3 içeriğine sahip Li-0, Li-0,5, Li-1, Li-2 ve Li-3 membranlarını içeren pillere ait galvanostatik şarj-deşarj voltaj eğrileri her bir numunenin ilk çevrimi için çizilerek kıyaslanmıştır. Buradan hibrit kompozit membranlı pillerin kapasite değerlerinin ilk çevrim için birbirine yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca şarj vedeşarj sırasında meydana gelen platolar incelendiğinde ise Şekil 5.24.'de verilen CV eğrilerinde görülen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına ait piklerle uyumlu olarak aynı bölgede olduğu görülmektedir.



Şekil 5.25. Li-0, Li-0,5, Li-1, Li-2 ve Li-3 membranların sabit akım yoğunluğunda 0,1C hızda galvanostatik şarj-deşarj voltaj eğrileri.

Hibrit kompozit membranların (Li-0,5, Li-1, Li-2, Li-3) Al_2O_3 katkısız Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membranla (Li-0) 300 çevrim için çevrim kabiliyeti kıyaslanmıştır. Tablo 5.8.'de Li-0, Li-0,5, Li-1, Li-2 ve Li-3 membranları için birinci, ikinci, yüzüncü ve üç yüzüncü çevrimlere ait spesifikdeşarj kapasiteleri ve kapasite korunumu değerleri verilmiştir. Tablo 5.8.'de görüldüğü gibi, ilkdeşarjda Li-0, Li-0,5, Li-1, Li-2 ve Li-3 hibrit kompozit membranlı pillerden sırasıyla 1349, 1356, 1360, 1328 ve 1316 mAhg^{-1} , 2. çevrimde 1209, 1310, 1357, 1308 ve 1296 mAhg^{-1} ,

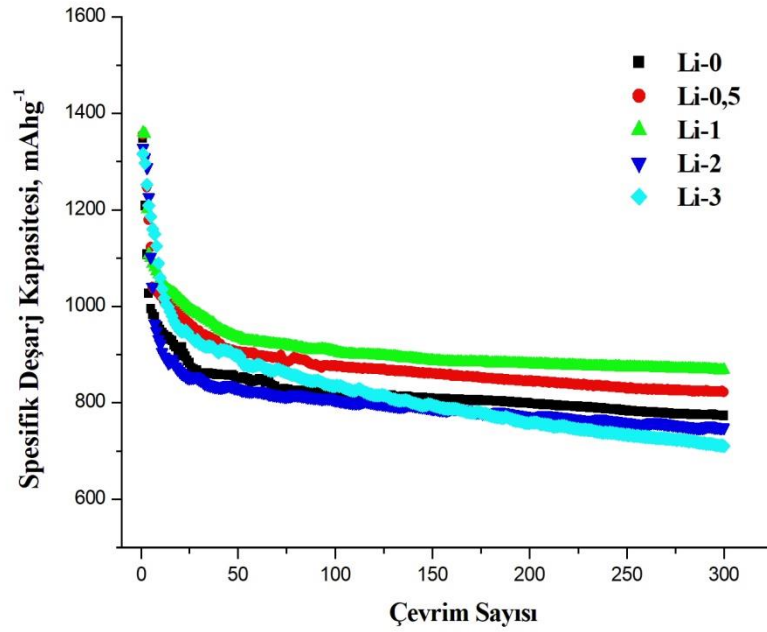
100. çevrimde ise 827, 877, 905, 807 ve 835 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, en yüksek kapasiteyi %1 Al₂O₃ içeren Li-1 membranı sağlarken, en düşük kapasiteyi Li-3 göstermiş, sonrasında Li-2, Li-0 ve Li-0,5 membranlı piller onu takip etmiştir. 300 çevrim sonunda ise en yüksekten düşüğe doğru sırasıyla Li-1 (868 mAhg⁻¹), Li-0,5 (822 mAhg⁻¹), Li-0 (774 mAhg⁻¹), Li-2 (748 mAhg⁻¹) ve Li-3 (710 mAhg⁻¹) membranlar ile basılan piller gelmiştir. Kapasite korunumları incelendiğinde ise Al₂O₃ takviyesiz (Li-0) membranlı pil 300 çevrim sonunda %57,4 kapasite korunumu sağlarken, en yüksek değeri %63,8 ile Li-1 membranlı pil sağlamış ve bunu %60,6 kapasite korunumu ile Li-0,5 takip etmiştir. Diğer taraftan Li-3 membranlı pil ise %53,9 değerinde en düşük kapasite korunumu vermiş ve bunu %56,3 kapasite korunumu ile Li-2 takip etmiştir. Al₂O₃ takviyesiz membrana göre Li-0,5 ve Li-1 hibrit kompozit membranlar polisülfür göçünün önüne daha etkili bir şekilde geçmiş ve daha amorf yapıda olmalarından ötürü yüksek iletkenlik değerine sahip olmaları sebebiyle, özellikle 50 çevrimden sonra, daha etkin elektrokimyasal stabilite göstermiş ve kapasite korunumunu arttırmıştır.

Tablo 5.8. Al₂O₃ katkısız ve farklı Al₂O₃ katkılı membranlara ait pillerin çevrim sayısına göre deşarj kapasiteleri.

Numune Adı	1. Çevrim mAhg ⁻¹	2. Çevrim mAhg ⁻¹	100. Çevrim mAhg ⁻¹	300. Çevrim mAhg ⁻¹	Kapasite Korunumu, %
Li-0	1349	1209	827	774	57,4
Li-0,5	1356	1310	877	822	60,6
Li-1	1360	1357	905	868	63,8
Li-2	1328	1308	807	748	56,3
Li-3	1316	1296	835	710	53,9

Şekil 5.26.'da bu durum açıkça gözlenmekte olup Li-0, Li-0,5, Li-1, Li-2 ve Li-3 membranların 300 çevrim için şarj-deşarj kabiliyeti kıyaslanmıştır. Burada, ilk çevrimden itibaren en yüksek kapasiteyi %1 Al₂O₃ takviyeli Li-1 sağlamıştır. %2 ve %3 Al₂O₃ içeren Li-2 ve Li-3 membranlar, özellikle Li-3, alümina katkısız membrana kıyasla daha hızlı kapasite düşüşü gösterirken, Li-0,5 ve Li-1 daha kararlı çevrim kabiliyeti sunmuştur. Al₂O₃'ün polisülfürleri tuzaklama kabiliyeti de göz önünde bulundurulduğunda [171] bu durum Al₂O₃ katkısının belli bir noktaya kadar

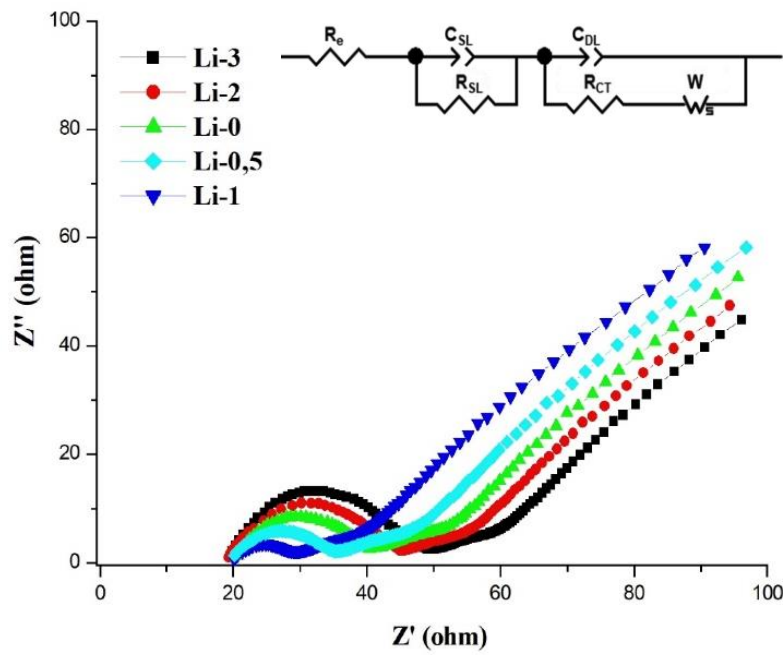
polimerin amorfliğini ve böylece iletkenliğini artırarak Li^+ iyon geçişini kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Fakat %2 ve daha fazla Al_2O_3 katkısı yapılması durumunda ise nanodolgu membran içerisindeki boşluklarda birikerek Li^+ iyon geçiş yollarını tıkamakta ve iç direnci arttırarak elektrokimyasal kapasiteyi negatif yönde etkilemektedir. Bu sebeple membrana Al_2O_3 takviyesinin optimum bir değerde yapılmasının önemli olduğu açıkça görülmektedir. Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da fazla Al_2O_3 takviyesinin kapasiteyi negatif yönde etkilediği görülmüştür [27].



Şekil 5.26. Li-0, Li-0,5, Li-1, Li-2 ve Li-3 membranların 300 çevrim için çevrim kabiliyeti.

Tez çalışması kapsamında üretilen membranlarla oluşturulan hücrelerin 300 şarj-deşarj çevrimi sonrasında empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Li-0, Li-0,5, Li-1, Li-2 ve Li-3 membranlarıyla oluşturulan hücrelerin Nyquist eğrileri Şekil 5.27.'de görülmektedir. Bu hücrelerin eşdeğer devreleri yine Şekil 5.27. içerisinde verilmiştir. Bu membranlarla oluşturulan pillerin Nyquist eğrileri sırasıyla şarj-transfer direncine ve katot içerisine iyon difüzyonuna karşılık gelen, yüksek frekans bölgesinde iki yarı daire ve düşük frekans bölgesinde bir eğimli çizgiden oluşmaktadır. Tablo 5.9.'da bu yarı dairelerin devreye uyarlanması sonucu elde edilen R_s ve R_{ct} değerleri verilmiştir.

Tablo 5.9. incelendiğinde, Li-0,5 ve Li-1 membranlarıyla oluşturulan hücrelere ait R_{ct} değerlerinin Li-0 ile kıyaslandığında daha küçük olması, membrana Al_2O_3 takviyesi yapıldığında membranda iletkenliğin artmış olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, R_{ct} değeri baz alındığında Li-1 membranlı pil en düşük direnç gösteren pil olmuştur. Elde edilen veriler ışığında, Al_2O_3 takviyesinin hem iletkenlik hem de deşarj kabiliyeti açısından optimum değere ulaştığı noktanın %1 Al_2O_3 takviyeli hali olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.27. 300 çevrim sonunda hibrit kompozit membranlı pillerden alınan Nyquist eğrileri (Nyquist eğrilerine uyarlanan eşdeğer devre ile).

Tablo 5.9. Hibrit kompozit membranlı pillerden 300 çevrim sonunda alınan empedans parametreleri.

Numune Adı	R_s (ohm)	R_{ct} (ohm)
Li-0	20,7	52,1
Li-0,5	20,2	46,4
Li-1	20,1	39,1
Li-2	19,3	56,9
Li-3	19,5	60,2

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında Li-S pillerde seperatör ve elektrolit olarak kullanılmak üzere lityumlanmış Nafion ile lityumlanmış Aquivion temelli Al_2O_3 nanodolgu takviyeli hibrit kompozit iyon değiştirici membranların geliştirilmesi hedeflenmiştir. Tez çalışması, çözelti halindeki Nafion ve Aquivion iyonomerlerinin lityumlanarak toz halinde elde edilmesi ile önce film halinde Li-Naf, Li-Aqu ve bu iyonomerlerin belirli oranlarda karıştırılması yoluyla da Li-Naf:Li-Aqu hibrit membranların üretimi, son olarak da Al_2O_3 nanodolgu takviyesi yapılarak hibrit kompozit membran üretim aşamalarından oluşmaktadır.

Hibrit kompozit membranların üretiminde ilk aşama, uzun zincir yapılı Nafion ile kısa zincir yapılı Aquvion'un lityumlanması ve toz halinde iyonomerlerin elde edilmesidir. Bu tozlar DMF içinde çözündürülerek petri kabına dökülmüş ve film halinde membranlar elde edilmiştir. Bu iki farklı özellikteki polimerin sinerjik etkisinden faydalanmak üzere 2:1, 1:1 ve 1:2 oranında farklı Li-Naf:Li-Aqu hibrit membranlar üretilmiştir. Daha sonra bunların yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Hibrit membranda ekivalent ağırlığı daha düşük olan Li-Aqu miktarı arttıkça membranın iyon değiştirme kapasitesinin ve iyonik iletkenliğinin arttığı görülmüştür. En yüksek Li-Aqu oranına sahip Li-Naf:Li-Aqu/1:2 membranda diğer tüm membranlara kıyasla $2,00 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ değerinde en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu, Li-S pilde 100 şarj-deşarj çevrimi sonunda 826 mAhg^{-1} değerinde en yüksek spesifikdeşarj kapasitesi ile % 61,2'lik en yüksek kapasite korunumunu sağladığı sonucuna varılmıştır. Bu hibrit membranın tek başına kullanılan Li-Aqu membrana kıyasla daha yüksek elektrokimyasal performans sergilemesinin sebebi; uzun yan zincire sahip olmasından dolayı Nafion'un

amorfluğu artırarak membranın iletkenliğinin gelişmesine katkı sağlamasıdır. Sonuç olarak, uzun yan zincire sahip Nafion ve kısa yan zincire sahip Aquivion iyon değiştirici membranların bir arada kullanılmasıyla beklenen sinerjik etki sağlanmıştır.

Bunun üzerine, hibrit kompozit membran üretimi için bileşim olarak iletkenliği ve pil performansı daha yüksek olan Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit membran belirlenmiştir. Bu bileşim üzerinden, oluşturduğu gözenekli yapısı sayesinde hem lityum iyonlarının geçmesi için bol miktarda kanal sağlayabilen hem de polisülfürleri absorplama yeteneği olan Al_2O_3 nanodolgu takviyesi olarak (%0,5, %1, %2, %3) kullanılmıştır. Böylece, Al_2O_3 nanodolgu takviyesinin polimer zincirleri arasına girerek amorluğu artırma özelliğinden yararlanılmıştır.

Üretimi gerçekleştirilen membranların yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu birçok yöntemle yapılmıştır. Hibrit kompozit membrandaki Al_2O_3 miktarı arttıkça, iletkenliğin ölçütü olabilen iyon değiştirme kapasitesinin ve çözücü ile şişme kapasitesinin arttığı görülmektedir. Çekme testleri sonucunda membranda Al_2O_3 miktarı artmasının elastiklik sınırını artırdığı ve mekanik özelliklerinde iyileşmeye neden olduğu görülmüştür. FTIR ve XRD analizleri sonucunda %0,5 ve %1 Al_2O_3 takviyesi yapılan hibrit kompozit membranda iyonik iletkenliğin gelişmesi için istenen amorluğun sağlandığı, %2 ve %3 Al_2O_3 takviyeli membranlarda ise daha kristal bir yapı elde edildiği gözlenmiştir. Membranlara Al_2O_3 takviye edildiğinde daha gelişmiş termal özelliklere sahip olduğu TGA sonucuyla anlaşılmıştır. Membranların polisülfür göçünü engelleme kabiliyeti incelendiğinde, iki hücre arasına yerleştirilen geleneksel seperatörün bir hücreye doldurulmuş olan polisülfür çözeltisini 20 saat gibi kısa bir sürede diğer hücreye geçirdiği, seperatör yerine üretilen iyon değiştirici membranlar kullanıldığında ise 1 hafta geçmesine rağmen polisülfür çözeltisinin diğer hücreye geçmediği görülmüştür. Buradan Li-S pillerin kapasite kaybının en önemli sebebi olan polisülfür göçünü üretilen membranların engelleyebildiği sonucuna ulaşılmıştır. FESEM görüntülerinde ise %2 ve %3 Al_2O_3 dolgulu membranlarda aglomerasyon gözlemlendiği, %0,5 ve %1 Al_2O_3 takviyeli membranlarda nanodolgu malzemesinin homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür.

Hibrit kompozit membranların iyonik iletkenlikleri incelendiğinde, en yüksek iletkenliği $2,84 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ değeri ile %1 Al_2O_3 takviyesi yapılan (Li-1) membran sağladığı görülmüştür. Li-1 membranın CV analizi ile elektrokimyasal penceresinin yaklaşık 0 ile 4,25 V arasında olduğu belirlenmiş, Li-S pillerinin çalışma voltajının 1,5-3,0 V aralığında olduğu düşünüldüğünde, membranın Li-S pillerde çalışılmasında yeterli elektrokimyasal stabiliteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Li-1 membranın S/rGO/KNT kullanılarak oluşturulan CR2032 tipi Li-S yarı hücresinde alınan dönüşümlü voltamogramlarında eğrilerin üst üste çakışması çevrim kabiliyetinin iyi olduğunu ve şarj-deşarj reaksiyonlarında tersinirliğin sağlandığını göstermiştir. Ayrıca, katoda ait şarj-deşarj reaksiyonları da beklenen voltajlarda gerçekleşmiş olup, oluşturulan Li-S yarı hücrelerde gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucu elde edilen şarj-deşarj voltaj eğrilerinde yer alan platolarla uyumlu olarak aynı bölgede olduğu görülmüştür. Şarj-deşarj testlerinde ise 300 çevrim sonunda Li-1 hibrit kompozit membran kullanıldığında 868 mAhg^{-1} değerinde en yüksekdeşarj kapasitesi elde edilmiş ve %63,8 değerinde en yüksek kapasite korunumu sağlanmıştır. Nanodolgu takviyesinin hibrit kompozit membranlı pillerde polisülfür göçünü azaltarak elektrokimyasal kararlılığı artırdığı kanıtlanmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları incelendiğinde en düşük direncin Li-1 hibrit kompozit membranlı pile ait olduğu görülmüştür.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan Li-Naf membranın iletkenliği $1,66 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ şeklinde ölçülmüş iken, %1 oranında Al_2O_3 takviyeli Li-Naf:Li-Aqu/1:2 hibrit kompozit membranın iletkenliği artarak $2,84 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Bu veriler ışığında, standart Li-Naf membran ile Al_2O_3 nanodolgu takviyeli Li-1 hibrit kompozit membran kıyaslandığında, iletkenlik değerlerinde ve elektrokimyasal kapasitede iyileşme sağlanmıştır.

Sonuç olarak, geleneksel organik sıvı elektrolitler yerine kullanılan iyon değiştirici membranlar ile polisülfür çözünmesi ve beraberinde getirdiği mekik etkisinin önüne geçilmiştir. Bu sayede hem katot bütünlüğü korunmakta hem de anot korozyonun önüne geçilmektedir. Böylelikle,deşarj kapasitesi yüksek, daha uzun çevrim ömrüne sahip ve daha kararlı Li-S pillerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Bu tez çalışması

sonunda, daha önce lityum temelli pillerde çalışılmamış olan Aquivion membranın lityumlanarak şarj edilebilir Li-S pillerde seperatör ve elektrolit olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur. Aynı şekilde, lityumlanmış Nafion:Aquivion temelli hibrit membranlar ile Al_2O_3 nanodolgu takviyeli hibrit kompozit membranların seperatör ve elektrolit olarak verimli bir şekilde kullanılabileceği de ortaya konmuştur. Bu araştırmaların sonucunda, üretilen membranların yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapılarak elde edilen verilerle literatüre önemli katkılar sağlanmıştır.

6.2. Öneriler

Üretilen iyon değiştirici membranlara Al_2O_3 dışında SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 gibi nanodolgu malzemelerinin takviyesi sonunda Li-S pildeki elektrokimyasal özellikleri incelenip pilin elektrokimyasal kapasitesi üzerindeki etkileri araştırılabilir.

Katı elektrolitlerin yüksek sıcaklıkta daha iyi iletkenlik sağlayarak daha yüksek pil kapasitesi sağladığı bilinmektedir. Bu amaçla, tez çalışması kapsamında oda sıcaklığında gerçekleştirilen elektrokimyasal testler daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilerek pil kapasitesindeki artış incelenebilir.

Li-S pillerde pil kapasitesinin düşmesinin en önemli sebeplerinden biri polisülfürlerin oluşması ve bunların pilin çalışması esnasında mekik hareketi gerçekleştirmesidir. Tez çalışması kapsamında bu polisülfürlerin tuzaklanması için iyon değiştirici membranlar seperatör ve elektrolit olarak kullanılmıştır. Bu tuzaklama işleminin daha da etkin şekilde gerçekleştirilebilmesi amacıyla, üretilen bileşimlerdeki iyon değiştirici membranlarla pilde kullanılan kükürt katot da ince film halinde kaplanabilir.

Benzer şekilde, tez çalışması kapsamında üretilen bileşimlerdeki iyon değiştirici membranlar kükürt katotta bağlayıcı olarak kullanılarak elektrolit olarak kullanılan membran ile katot arasındaki etkileşimin ve Li^+ iletkenliğinin artması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Emerce, N.B., Effect of electrolyte/sulfur ratio in the cathode on the electrochemical performance of Li-S batteries. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [2] Yermukhambetova, A., Development of lithium sulphur battery and insights into its failure mechanism. University College London, Kimya Mühendisliği, Doktora Tezi, 2017.
- [3] Van Noorden, R., The rechargeable revolution: A better battery. *Nature*, 507, 26–8, 2014.
- [4] Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J., Ouyang, M., A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *J. Power Sources*, 226, 272–88, 2013.
- [5] Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y., Zhang, J-G., Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, 7, 513–37, 2014.
- [6] Gao, X-P., Yang, H-X., Multi-electron reaction materials for high energy density batteries. *Energy Environ. Sci.*, 3, 174–89, 2010.
- [7] Song, M-K., J. Cairns, E., Zhang, Y., Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, 5, 2186–204, 2013.
- [8] Ji, X., F. Nazar, L., Advances in Li–S batteries. *J. Mater. Chem.*, 20, 9821–6, 2010.
- [9] Mikhaylik, YV., Akridge, JR., Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *J. Electrochem. Soc.*, 151, A1969, 2004.
- [10] Kaiser, MR., Development of cathode materials for room temperature lithium/sulfur batteries. University of Wollongong, Institute for Superconducting and Electronic Materials, Doktora Tezi, 2017.

- [11] Wang, D-W., Zeng, Q., Zhou, G., Yin, L., Li, F., Cheng, H-M., R. Gentle, I., Max Lu, GQ., Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: status and prospects. *J. Mater. Chem. A*, 1, 9382–94, 2013.
- [12] Urbonaite, S., Poux, T., Novák, P., Progress Towards Commercially Viable Li-S Battery Cells. *Adv. Energy Mater.*, 5, 1500118, 2015.
- [13] Busche, MR., Adelhelm, P., Sommer, H., Schneider, H., Leitner, K., Janek, J., Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates. *J. Power Sources*, 259, 289–99, 2014.
- [14] He, Y., Wu, S., Li, Q., Zhou, H., Designing a Multifunctional Separator for High-Performance Li-S Batteries at Elevated Temperature. *Small*, 15, 1904332, 2019.
- [15] Xu, T., Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *J. Membr. Sci.*, 263, 1–29, 2005.
- [16] Jin, Z., Xie, K., Hong, X., Hu, Z., Liu, X., Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells. *J. Power Sources*, 218, 163–7, 2012.
- [17] Huang, J-Q., Zhang, Q., Peng, H-J., Liu, X-Y., Qian, W-Z., Wei, F., Ionic shield for polysulfides towards highly-stable lithium-sulfur batteries. *Energy Env. Sci*, 7, 347–53, 2014.
- [18] Stassi, A., Gatto, I., Passalacqua, E., Antonucci, V., Arico, AS., Merlo, L., Oldani, C., Pagano, E., Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation. *J. Power Sources*, 196, 8925–30, 2011.
- [19] Ludueña, GA., Kühne, TD., Sebastiani, D., Mixed Grotthuss and Vehicle Transport Mechanism in Proton Conducting Polymers from Ab initio Molecular Dynamics Simulations. *Chem. Mater.*, 23, 1424–9, 2011.
- [20] Shin, S-H., Nur, PJ., Kodir, A., Kwak, D-H., Lee, H., Shin, D., Bae, B., Improving the Mechanical Durability of Short-Side-Chain Perfluorinated Polymer Electrolyte Membranes by Annealing and Physical Reinforcement. *ACS Omega*, 4, 19153–63, 2019.
- [21] Liu, Y., Cai, Z., Tan, L., Li, L., Ion exchange membranes as electrolyte for high performance Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 5, 9007–13, 2012.
- [22] Gao, J., Sun, C., Xu, L., Chen, J., Wang, C., Guo, D., Chen, H., Lithiated Nafion as polymer electrolyte for solid-state lithium sulfur batteries using carbon-sulfur composite cathode. *J. Power Sources*, 382, 179–89, 2018.

- [23] Tao, X., Wang, J., Liu, C., Wang, H., Yao, H., Zheng, G., Seh, ZW., Cai, Q., Li, W., Zhou, G., Zu, C., Cui, Y., Balancing surface adsorption and diffusion of lithium-polysulfides on nonconductive oxides for lithium–sulfur battery design. *Nat. Commun.*, 7, 11203, 2016.
- [24] Han, X., Xu, Y., Chen, X., Chen, Y-C., Weadock, N., Wan, J., Zhu, H., Liu, Y., Li, H., Rubloff, G., Wang, C., Hu, L., Reactivation of dissolved polysulfides in Li–S batteries based on atomic layer deposition of Al_2O_3 in nanoporous carbon cloth. *Nano Energy*, 2, 1197–206, 2013.
- [25] Yu, M., Yuan, W., Li, C., Hong, J-D., Shi, G., Performance enhancement of a graphene–sulfur composite as a lithium–sulfur battery electrode by coating with an ultrathin Al_2O_3 film via atomic layer deposition. *J. Mater. Chem. A*, 2, 7360–6, 2014.
- [26] Zhang, Z., Lai, Y., Zhang, Z., Zhang, K., Li, J., Al_2O_3 -coated porous separator for enhanced electrochemical performance of lithium sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 129, 55–61, 2014.
- [27] Liu, X., Shan, Z., Zhu, K., Du, J., Tang, Q., Tian, J., Sulfur electrode modified by bifunctional nafion/ γ - Al_2O_3 membrane for high performance lithium–sulfur batteries. *J. Power Sources*, 274, 85–93, 2015.
- [28] Technical Marketing Staff of Gates Energy Products, Inc., *Rechargeable Batteries Applications Handbook*. Elsevier, 1-289, 1998.
- [29] Kiehne, H.A., *Battery Technology Handbook*. 2. Baskı, Expert Verlag, 1-509, 2003.
- [30] Pop, V., Bergveld, H.J., Danilov, D., Regtien, P.P.L., Notten, P.H.L., *Battery management systems accurate state-of-charge indication for battery-powered applications*. 9. Cilt, Springer, 1-223, 2008.
- [31] Pistosia, G., *Batteries for portable devices*. Elsevier, 1-296, 2005.
- [32] Root, M., *The tab battery book*. The McGraw-Hill Companies, 1-252, 2011.
- [33] <https://www.matsusada.com/column/secondary-battery.html>, What happens inside the rechargeable battery during charging and discharging?. Erişim Tarihi: 15 Aralık 2020.
- [34] Dell, R.M., Rand, D.A.J., *Understanding batteries*. Royal Society of Chemistry, 1-223, 2001.
- [35] Vincent, C.A., Scrosati, B., *Modern batteries an introduction electrochemical to power sources*. 2. Baskı, Elsevier, 1-351, 1997.

- [36] Nazri, G-A., Pistosia, G., Lithium batteries science and technology. Springer, 1-708, 2009.
- [37] Toçoğlu, U., Yumurta-kabuk morfolojili hibrit Si/Grafen/KNT nanokompozit lityum iyon pil anotlarının geliştirilmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 2020.
- [38] Schalkwijk, W.A van., Scrosati, B., Advances in lithium-ion batteries. Kluwer Academic Publishers, 1-513, 2002.
- [39] Gür, T.M., Review of electrical energy storage technologies, materials and systems: challenges and prospects for large-scale grid storage. *Energy Environ. Sci.*, 11, 2696–767, 2018.
- [40] Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J., Tarascon, J-M., Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.*, 11, 19–29, 2012.
- [41] Manthiram, A., A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nat. Commun.*, 11, 1550, 2020.
- [42] Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti Zaccaria, R., Capiglia, C., Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 257, 421–43, 2014.
- [43] Marom, R., Amalraj, S.F., Leifer, N., Jacob, D., Aurbach, D., A review of advanced and practical lithium battery materials. *J. Mater. Chem.*, 21, 9938–54, 2011.
- [44] Zu, C-X., Li, H., Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy Environ. Sci.*, 4, 2614–24, 2011.
- [45] Thackeray, M.M., Wolverton, C., Isaacs, E.D., Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 5, 7854–63, 2012.
- [46] Dahlin, G.R., Strom, K.E., Lithium batteries: research, technology and applications. Nova Science Publishers, Inc., 1-226, 2010.
- [47] Islam, M.S., Fisher, C.A.J., Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 185-204, 2014.
- [48] Scrosati, B., Lithium rocking chair batteries: an old concept? *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2776, 1992.
- [49] Abraham, K.M., Prospects and limits of energy storage in batteries. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 830–44, 2015.

- [50] Liu, H., Wei, Z., He, W., Zhao, J., Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: A review. *Energy Convers. Manag.*, 150, 304–30, 2017.
- [51] Bhatt, M.D., Lee, J.Y., High capacity conversion anodes in Li-ion batteries: A review. *Int. J. Hydrog. Energy*, 44, 10852–905, 2019.
- [52] Köse, H., Dombaycıoğlu, Ş., Aydın, A.O., Graphene-based architectures of tin and zinc oxide nanocomposites for free-standing binder-free Li-ion anodes. *Int. J. Energy Res.*, 42, 4710–8, 2018.
- [53] Aifantis, K.E., Hackney, S.A., Kumar, R.V., High Energy Density Lithium Batteries. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-265, 2010.
- [54] Linden, D., Reddy, T.B., Handbook of batteries. 3. Baskı, McGraw-Hill, 2002.
- [55] Galbraith, A.D., The lithium-water-air battery for automotive propulsion, 4th International Electric Vehicle Symposium, 1976.
- [56] Abraham, K.M., Jiang, Z., A Polymer electrolyte-based rechargeable Lithium/Oxygen battery. *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1–5, 1996.
- [57] Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A.C., Swanson, S., Wilcke, W., Lithium–Air Battery: Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2193–203, 2010.
- [58] Kumar, B., Kumar, J., Leese, R., Fellner, J.P., Rodrigues, S.J., Abraham, K.M., A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 157, A50, 2009.
- [59] Freunberger, S.A., Chen, Y., Peng, Z., Griffin, J.M., Hardwick, L.J., Bardé, F., Novák, P., Bruce, P.G., Reactions in the Rechargeable Lithium–O₂ Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 8040–7, 2011.
- [60] McCloskey, B.D., Scheffler, R., Speidel, A., Bethune, D.S., Shelby, R.M., Luntz, A.C., On the Efficacy of Electrocatalysis in Nonaqueous Li–O₂ Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 18038–41, 2011.
- [61] McCloskey, B.D., Bethune, D.S., Shelby, R.M., Girishkumar, G., Luntz, A.C., Solvents' Critical Role in Nonaqueous Lithium–Oxygen Battery Electrochemistry. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 1161–6, 2011.
- [62] Xu, W., Viswanathan, V.V., Wang, D., Towne, S.A., Xiao, J., Nie, Z., Hu, D., Zhang, J-G., Investigation on the charging process of Li₂O₂-based air electrodes in Li–O₂ batteries with organic carbonate electrolytes. *J. Power Sources*, 196, 3894–9, 2011.

- [63] Xu, W., Xu, K., Viswanathan, VV., Towne, SA., Hardy, JS., Xiao, J., Nie, Z., Hu, D., Wang, D., Zhang, J-G., Reaction mechanisms for the limited reversibility of Li–O₂ chemistry in organic carbonate electrolytes. *J. Power Sources*, 196, 9631–9, 2011.
- [64] Bryantsev, VS., Giordani, V., Walker, W., Blanco, M., Zecevic, S., Sasaki, K., Uddin, J., Addison, D., Chase, G.V., Predicting Solvent Stability in Aprotic Electrolyte Li–Air Batteries: Nucleophilic Substitution by the Superoxide Anion Radical (O₂^{•−}). *J. Phys. Chem. A*, 115, 12399–409, 2011.
- [65] Sandhu, S.S., Fellner, J.P., Brutchen, G.W., Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte. *J. Power Sources*, 164, 365–71, 2007.
- [66] Sahapatombut, U., Cheng, H., Scott, K., Modelling of operation of a lithium–air battery with ambient air and oxygen-selective membrane. *J. Power Sources*, 249, 418–30, 2014.
- [67] Puech, L., Cantau, C., Vinatier, P., Toussaint, G., Stevens, P., Elaboration and characterization of a free standing LiSICON membrane for aqueous lithium–air battery. *J. Power Sources*, 214, 330–6, 2012.
- [68] Ghamouss, F., Mallouki, M., Bertolotti, B., Chikh, L., Vancaeyzeele, C., Alfonsi, S., Fichet, O., Long lifetime in concentrated LiOH aqueous solution of air electrode protected with interpenetrating polymer network membrane. *J. Power Sources*, 197, 267–75, 2012.
- [69] Inaguma, Y., Nakashima, M., A rechargeable lithium–air battery using a lithium ion-conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator. *J. Power Sources*, 228, 250–5, 2013.
- [70] Christensen, J., Albertus, P., Sanchez-Carrera, R.S., Lohmann, T., Kozinsky, B., Liedtke, R., Ahmed, J., Kojic, A., A Critical Review of Li/Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 159, R1, 2011.
- [71] Chen, X.J., Bevara, V.V., Andrei, P., Hendrickson, M., Plichta, E.J., Zheng, J.P., Combined Effects of Oxygen Diffusion and Electronic Resistance in Li–Air Batteries with Carbon Nanofiber Cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 161, A1877–83, 2014.
- [72] Andrei, P., Zheng, J.P., Hendrickson, M., Plichta, E.J., Some Possible Approaches for Improving the Energy Density of Li–Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 157, A1287, 2010.
- [73] Yuasa, M., Matsuyoshi, T., Kida, T., Shimano, K., Discharge/charge characteristic of Li-air cells using carbon-supported LaMn_{0.6}Fe_{0.4}O₃ as an electrocatalyst. *J. Power Sources*, 242, 216–21, 2013.

- [74] Nemanick, E.J., Electrochemistry of lithium–oxygen batteries using microelectrode voltammetry. *J. Power Sources*, 247, 26–31, 2014.
- [75] Fotouhi, A., Auger, D.J., Propp, K., Longo, S., Wild, M., A review on electric vehicle battery modelling: From Lithium-ion toward Lithium–Sulphur. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 56, 1008–21, 2016.
- [76] Rosenman, A., Markevich, E., Salitra, G., Aurbach, D., Garsuch, A., Chesneau, F.F., Review on Li-Sulfur Battery Systems: an Integral Perspective. *Adv. Energy Mater.*, 5, 1500212, 2015.
- [77] Dirlam, P.T., Glass, R.S., Char, K., Pyun, J., The use of polymers in Li-S batteries: A review. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 55, 1635–68, 2017.
- [78] Zhou, G., Tian, H., Jin, Y., Tao, X., Liu, B., Zhang, R., Seh, Z.W., Zhuo, D., Liu, Y., Sun, J., Zhao, J., Zu, C., Wu, D.S., Zhang, Q., Cui, Y., Catalytic oxidation of Li_2S on the surface of metal sulfides for Li–S batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 114, 840–5, 2017.
- [79] Chen, L., Shaw, L.L., Recent advances in lithium–sulfur batteries. *J. Power Sources*, 267, 770–83, 2014.
- [80] Michaelis, C., Lithium-Sulfur Batteries: Investigation of Sulfur Loading and Carbon Templating, University of Virginia, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [81] Xu, R., Lu, J., Amine, K., Progress in Mechanistic Understanding and Characterization Techniques of Li-S Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5, 1500408, 2015.
- [82] Zhang, S.S., Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. *J. Power Sources*, 231, 153–62, 2013.
- [83] Scheers, J., Fantini, S., Johansson, P., A review of electrolytes for lithium–sulphur batteries. *J. Power Sources*, 255, 204–18, 2014.
- [84] Kim, H., Jeong, G., Kim, Y-U., Kim, J-H., Park, C-M., Sohn, H-J., Metallic anodes for next generation secondary batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 9011–34, 2013.
- [85] Cao, R., Xu, W., Lv, D., Xiao, J., Zhang, J-G., Anodes for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5, 1402273, 2015.
- [86] Sun, Y., Liu, N., Cui, Y., Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nat. Energy*, 1, 1–12, 2016.
- [87] Cheng, X-B., Zhang, Q., Dendrite-free lithium metal anodes: stable solid electrolyte interphases for high-efficiency batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3, 7207–9, 2015.

- [88] Zhao, H., Deng, N., Yan, J., Kang, W., Ju, J., Ruan, Y., Wang, X., Zhuang, X., Li, Q., Cheng, B., A review on anode for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *Chem. Eng. J.*, 347, 343–65, 2018.
- [89] Wang, D., Zhang, W., Zheng, W., Cui, X., Rojo, T., Zhang, Q., Towards High-Safe Lithium Metal Anodes: Suppressing Lithium Dendrites via Tuning Surface Energy. *Adv. Sci.*, 4, 1600168, 2017.
- [90] Aurbach, D., Zinigrad, E., Teller, H., Dan, P., Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 1274, 2000.
- [91] Yeon, J-T., Jang, J-Y., Han, J-G., Cho, J., Lee, K.T., Choi, N-S., Raman Spectroscopic and X-ray Diffraction Studies of Sulfur Composite Electrodes during Discharge and Charge. *J. Electrochem. Soc.*, 159, A1308, 2012.
- [92] Yang, Y., Zheng, G., Misra, S., Nelson, J., Toney, M.F., Cui, Y., High-Capacity Micrometer-Sized Li_2S Particles as Cathode Materials for Advanced Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 15387–94, 2012.
- [93] Liu, X., Huang, J-Q., Zhang, Q., Mai, L., Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.*, 29, 1601759, 2017.
- [94] Zhang, B., Qin, X., Li, G.R., Gao, X.P., Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ. Sci.*, 3, 1531–7, 2010.
- [95] Ji, X., Lee, K.T., Nazar, L.F., A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nat. Mater.*, 8, 500–6, 2009.
- [96] Zhang, K., Zhao, Q., Tao, Z., Chen, J., Composite of sulfur impregnated in porous hollow carbon spheres as the cathode of Li-S batteries with high performance. *Nano Res.*, 6, 38–46, 2013.
- [97] Zheng, G., Zhang, Q., Cha, J.J., Yang, Y., Li, W., Seh, Z.W., Cui, Y., Amphiphilic Surface Modification of Hollow Carbon Nanofibers for Improved Cycle Life of Lithium Sulfur Batteries. *Nano Lett.*, 13, 1265–70, 2013.
- [98] Zhang, C., Wu, H.B., Yuan, C., Guo, Z., Lou, X.W., Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 51, 9592–5, 2012.
- [99] Yuan, L., Yuan, H., Qiu, X., Chen, L., Zhu, W., Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *J. Power Sources*, 189, 1141–6, 2009.

- [100] Zhao, M-Q., Zhang, Q., Huang, J-Q., Tian, G-L., Nie, J-Q., Peng, H-J., Wei, F., Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium–sulphur batteries. *Nat. Commun.*, 5, 3410, 2014.
- [101] Yang, Y., Zheng, G., Cui, Y., Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3018–32, 2013.
- [102] Yu, M., Li, R., Wu, M., Shi, G., Graphene materials for lithium–sulfur batteries. *Energy Storage Mater.*, 1, 51–73, 2015.
- [103] Pang, Q., Tang, J., Huang, H., Liang, X., Hart, C., Tam, K.C., Nazar, L.F., A Nitrogen and Sulfur Dual-Doped Carbon Derived from Polyrhodanine@Cellulose for Advanced Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.*, 27, 6021–8, 2015.
- [104] Peng, H-J., Zhang, G., Chen, X., Zhang, Z-W., Xu, W-T., Huang, J-Q., Zhang, Q., Enhanced Electrochemical Kinetics on Conductive Polar Mediators for Lithium–Sulfur Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 12990–5, 2016.
- [105] Pang, Q., Kundu, D., Cuisinier, M., Nazar, L.F., Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium-sulphur batteries. *Nat. Commun.*, 5, 4759, 2014.
- [106] Tao, X., Wang, J., Ying, Z., Cai, Q., Zheng, G., Gan, Y., Huang, H., Xia, Y., Liang, C., Zhang, W., Cui, Y., Strong Sulfur Binding with Conducting Magnéli-Phase $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ Nanomaterials for Improving Lithium–Sulfur Batteries. *Nano Lett.*, 14, 5288–94, 2014.
- [107] Yuan, Z., Peng, H-J., Hou, T-Z., Huang, J-Q., Chen, C-M., Wang, D-W., Cheng, X-B., Wei, F., Zhang, Q., Powering Lithium–Sulfur Battery Performance by Propelling Polysulfide Redox at Sulfiphilic Hosts. *Nano Lett.*, 16, 519–27, 2016.
- [108] Yang, G., Song, Y., Wang, Q., Zhang, L., Deng, L., Review of ionic liquids containing, polymer/inorganic hybrid electrolytes for lithium metal batteries. *Mater. Des.*, 190, 108563, 2020.
- [109] Gao, J., Lowe, M.A., Kiya, Y., Abruña, H.D., Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies. *J. Phys. Chem. C*, 115, 25132–7, 2011.
- [110] Mikhaylik, Y.V., Kovalev, I., Schock, R., Kumaresan, K., Xu, J., Affinito, J., High Energy Rechargeable Li-S Cells for EV Application: Status, Remaining Problems and Solutions. *ECS Trans.*, 25, 23, 2010.

- [111] Aihara, Y., Bando, T., Nakagawa, H., Yoshida, H., Hayamizu, K., Akiba, E., Price, W.S., Ion Transport Properties of Six Lithium Salts Dissolved in γ -Butyrolactone Studied by Self-Diffusion and Ionic Conductivity Measurements. *J. Electrochem. Soc.*, 151, A119, 2003.
- [112] Manthiram, A., Yu, X., Wang, S., Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat. Rev. Mater.*, 2, 1–16, 2017.
- [113] Mindemark, J., Lacey, M.J., Bowden, T., Brandell, D., Beyond PEO—Alternative host materials for Li^+ -conducting solid polymer electrolytes. *Prog. Polym. Sci.*, 81, 114–43, 2018.
- [114] Finch, C.A., Ion exchangers. *Polym. Int.*, 30, 282, 1993.
- [115] Strathmann, H., Chapter 6 Electrodialysis and related processes. *Membrane Science and Technology*, 2, Elsevier, 213–81, 1995.
- [116] Schlick, S., *Ionomers: Characterization, Theory, and Applications*. CRC Press, 1-320, 1996.
- [117] Nasef, M.M., Hegazy, E-S.A., Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Prog. Polym. Sci.*, 29, 499–561, 2004.
- [118] Hickner, M.A., Ion-containing polymers: new energy & clean water. *Mater. Today*, 13, 34–41, 2010.
- [119] Karimi, M.B., Mohammadi, F., Hooshyari, K., Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review. *Int. J. Hydrog. Energy*, 44, 28919–38, 2019.
- [120] Jung, J-H., Vadahanambi, S., Oh, I-K., Electro-active nano-composite actuator based on fullerene-reinforced Nafion. *Compos. Sci. Technol.*, 70, 584–92, 2010.
- [121] Kuwertz, R., Kirstein, C., Turek, T., Kunz, U., Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes. *J. Membr. Sci.*, 500, 225–35, 2016.
- [122] Allen, F.I., Comolli, L.R., Kusoglu, A., Modestino, M.A., Minor, A.M., Weber, A.Z., Morphology of Hydrated As-Cast Nafion Revealed through Cryo Electron Tomography. *ACS Macro Lett.*, 4, 1–5, 2015.
- [123] Siu, A., Schmeisser, J., Holdcroft, S., Effect of Water on the Low Temperature Conductivity of Polymer Electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 110, 6072–80, 2006.

- [124] Fernandez Bordín, S.P., Andrada, H.E., Carreras, A.C., Castellano, G.E., Oliveira, R.G., Galván Josa, V.M., Nafion membrane channel structure studied by small-angle X-ray scattering and Monte Carlo simulations. *Polymer*, 155, 58–63, 2018.
- [125] Ye, R., Henkensmeier, D., Yoon, S.J., Huang, Z., Kim, D.K., Chang, Z., Kim, S., Chen, R., Redox Flow Batteries for Energy Storage: A Technology Review. *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, 15, 2018.
- [126] Perfluorosulfonic Acid Membranes for Fuel Cell and Electrolyser Applications, www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/perfluorosulfonic-acid-embranes.html, Erişim Tarihi: 30 Kasım 2020.
- [127] Aristizabal, J., Investigation and development of a novel thin film energy storage device based on ionic polymer metal composite, Simon Fraser University, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [128] Sachan, S., Ray, C.A., Perusich, S.A., Lithium ion transport through nonaqueous perfluoroionomeric membranes. *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1469–80, 2002.
- [129] 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, 132–8, 2000.
- [130] Song, J.Y., Wang, Y.Y., Wan, C.C., Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 77, 183–97, 1999.
- [131] Mauritz, K.A., Moore, R.B., State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 104, 4535–86, 2004.
- [132] Liu, Y., Tan, L., Li, L., Ion exchange membranes as electrolyte to improve high temperature capacity retention of LiMn_2O_4 cathode lithium-ion batteries. *Chem. Commun.*, 48, 9858–60, 2012.
- [133] Cai, Z., Liu, Y., Liu, S., Li, L., Zhang, Y., High performance of lithium-ion polymer battery based on non-aqueous lithiated perfluorinated sulfonic ion-exchange membranes. *Energy Environ. Sci.*, 5, 5690–3, 2012.
- [134] Wu, C., Liao, C., Li, T., Shi, Y., Luo, J., Li, L., Yang, J., A polymer lithium–oxygen battery based on semi-polymeric conducting ionomers as the polymer electrolyte. *J. Mater. Chem. A*, 4, 15189–96, 2016.
- [135] Bauer, I., Thieme, S., Brückner, J., Althues, H., Kaskel, S., Reduced polysulfide shuttle in lithium–sulfur batteries using Nafion-based separators. *J. Power Sources*, 251, 417–22, 2014.

- [136] Yu, X., Joseph, J., Manthiram, A., Polymer lithium–sulfur batteries with a Nafion membrane and an advanced sulfur electrode. *J. Mater. Chem. A*, 3, 15683–91, 2015.
- [137] Muldoon, J., Bucur, C.B., Boaretto, N., Gregory, T., Noto, V di., *Polymers: Opening Doors to Future Batteries. Polym. Rev.*, 55, 208–46, 2015.
- [138] Croce, F., Persi, L., Scrosati, B., Serraino-Fiory, F., Plichta, E., Hendrickson, MA., Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 46, 2457–61, 2001.
- [139] Gebel, G., Aldebert, P., Pineri, M., Structure and related properties of solution-cast perfluorosulfonated ionomer films. *Macromolecules*, 20, 1425–8, 1987.
- [140] Kumar, P., Singh, A.D., Kumar, V., Kundu, P.P., Incorporation of nano- Al_2O_3 within the blend of sulfonated-PVdF-co-HFP and Nafion for high temperature application in DMFCs. *RSC Adv.*, 5, 63465–72, 2015.
- [141] Metalik Malzemelerin Çekme Deneyi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine ve İmalat Mühendisliği Bölümü, Mühendislikte Deneysel Metodlar Dersi Ders Notları, Erişim Tarihi: 3 Aralık, 2020.
- [142] Metalurji ve Malzeme Mühendisliğine Giriş Ders Notları, Bartın Üniversitesi, <https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-93503ed6ffb/metalurji-ve-malzeme-muhendisligine-giris-ek-ders-calisma-notlari-1.pdf>, Erişim Tarihi: 3 Aralık, 2020.
- [143] Aydemir, B., Elmas, B., Ayan, E., Çekme deneyinde elastisite modülü hesap yöntemleri ve hata kaynakları, 4th International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2019), 25 Nisan 2019.
- [144] Li, X., Metal nitrides as negative electrode materials for sodium-ion batteries, University of Southampton, Doktora Tezi, 2015.
- [145] Xiong, D., Surprising Chemistry In Li-Ion Cells, Dalhousie University Doktora Tezi, 2017.
- [146] Andersen, H., New Materials for Lithium-Ion Batteries, Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC ,Doktora Tezi, 2013.
- [147] Widjonarko, N.E., Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. *Coatings*, 6, 54, 2016.
- [148] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, TA., Enstrümantal Analiz İlkeleri. 1. Baskı, Bilim Yayıncılık, 1998.

- [149] Osiak, M.J., The role of structure in the electrochemical performance of nanostructured metal oxides for lithium ion battery anodes, University College Cork, Doktora Tezi, 2015.
- [150] tr.wikipedia.org/wiki/Taramalı_elektron_mikroskopu, Taramalı elektron mikroskobu, Erişim Tarihi: 3 Aralık 2020.
- [151] Köse, H., Lityum İyon Piller İçin Sol-Jel Yöntemiyle SnO₂/ÇDKNT Nanokompozit Anot Üretimi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2014.
- [152] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., Analitik Kimya Temel İlkeler. 8. Baskı, 2. Cilt.
- [153] Clark, S., The synthesis and characterisation of high performance electrode materials for Li-ion batteries, University of Oxford, Doktora Tezi, 2017.
- [154] Dodd, J.L., Phase composition and dynamical studies of lithium iron phosphate. California Institute of Technology, Doktora Tezi, 2007.
- [155] Moralı, U., Erol, S., Electrochemical impedance analysis of 18650 lithium-ion and 6HR61 nickel-metal hydride rechargeable batteries. J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ., 14, 2020.
- [156] Yanardağ, T., Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi. Gazi Kitabevi, 1-83, 2019.
- [157] Randviir, E.P., Banks, C.E., Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications. Crit. Rev., 19, 2013.
- [158] Dai, J., Teng, X., Song, Y., Ren, J., Effect of casting solvent and annealing temperature on recast Nafion membranes for vanadium redox flow battery. J. Membr. Sci., 522, 56–67, 2017.
- [159] Moukheiber, E., De Moor, G., Flandin, L., Bas, C., Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC). J. Membr. Sci., 389, 294–304, 2012.
- [160] Safronova, E.Y., Osipov, A.K., Yaroslavl'tsev, A.B., Short Side Chain Aquivion Perfluorinated Sulfonated Proton-Conductive Membranes: Transport and Mechanical Properties. Pet. Chem., 58, 130–6, 2018.
- [161] 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.
- [162] Liang, H.Y., Qiu, X.P., Zhang, S.C., Zhu, W.T., Chen, L.Q., Study of lithiated Nafion ionomer for lithium batteries. J. Appl. Electrochem., 34, 1211–4, 2004.

- [163] Kim, H., Lee, S., Kim, S., Oh, C., Ryu, J., Kim, J., Park, E., Hong, S., No, K., Membrane crystallinity and fuel crossover in direct ethanol fuel cells with Nafion composite membranes containing phosphotungstic acid. *J. Mater. Sci.*, 52, 2016.
- [164] Almomani, A., Granadillo, L., Hong, W., Montazami, R., Engineering ionic conductivity of ionomeric membranes: influence of Van der Waals volume of counterions and temperature. *Mater. Res. Express*, 5, 065325, 2018.
- [165] Sanginov, E.A., Evshchik, E.Y., Kayumov, R.R., Dobrovol'skii, Y.A., Lithium-ion conductivity of the Nafion membrane swollen in organic solvents. *Russ. J. Electrochem.*, 51, 986–90, 2015.
- [166] Zhang, Q., Huang, N., Huang, Z., Cai, L., Wu, J., Yao, X., CNTs@S composite as cathode for all-solid-state lithium-sulfur batteries with ultralong cycle life. *J. Energy Chem.*, 40, 151–5, 2020.
- [167] Feng, C., Li, Y., Qu, K., Zhang, Z., He, P., Mechanical behavior of a hydrated perfluorosulfonic acid membrane at meso and nano scales. *RSC Adv.*, 9, 9594–603, 2019.
- [168] Zhang, X., Zhou, J., Zou, X., Wang, Z., Chu, Y., Wang, S., Preparation of Nano-SiO₂/Al₂O₃/ZnO-Blended PVDF Cation-Exchange Membranes with Improved Membrane Permselectivity and Oxidation Stability. *Materials*, 11, 2465, 2018.
- [169] Priya, E.L.S., Himabindu, V., Hydrogen Production by Using Composite Membrane (Nafion/Al₂O₃) in PEM Water Electrolysis. 4, 6, 2013.
- [170] Ma, L., Nath, P., Tu, Z., Tikekar, M., Archer, L.A., Highly Conductive, Sulfonated, UV-Cross-Linked Separators for Li–S Batteries. *Chem. Mater.*, 28, 5147–54, 2016.
- [171] Ceylan Cengiz, E., Erdol, Z., Sakar, B., Aslan, A., Ata, A., Ozturk, O., Demir-Cakan, R., Investigation of the Effect of Using Al₂O₃–Nafion Barrier on Room-Temperature Na–S Batteries. *J. Phys. Chem. C*, 121, 15120–6, 2017.
- [172] Mugtasimova, K.R., Melnikov, A.P., Galitskaya, E.A., Kashin, A.M., Dobrovolskiy, Y.A., Don, G.M., Likhomanov, V.S., Sivak, A.V., Sinitsyn, V.V., Fabrication of Aquivion-type membranes and optimization of their elastic and transport characteristics. *Ionics*, 24, 3897–903, 2018.
- [173] Satterfield, M.B., Majsztrik, P.W., Ota, H., Benziger, J.B., Bocarsly, A.B., Mechanical properties of Nafion and titania/Nafion composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 44, 2327–45, 2006.

- [174] Oh, K., Kwon, O., Son, B., Lee, D.H., Shanmugam, S., Nafion-sulfonated silica composite membrane for proton exchange membrane fuel cells under operating low humidity condition. *J. Membr. Sci.*, 583, 103–9, 2019.
- [175] Sigwadi, R., Dhlamini, M.S., Mokrani, T., Nemavhola, F., Enhancing the mechanical properties of zirconia/Nafion® nanocomposite membrane through carbon nanotubes for fuel cell application. *Heliyon*, 5, e02112, 2019.
- [176] Jung, J-H., Jeon, J-H., Sridhar, V., Oh, I-K., Electro-active graphene–Nafion actuators. *Carbon*, 49, 1279–89, 2011.
- [177] Teng, X., Sun, C., Dai, J., Liu, H., Su, J., Li, F., Solution casting Nafion/polytetrafluoroethylene membrane for vanadium redox flow battery application. *Electrochimica Acta*, 88, 725–34, 2013.
- [178] Liang, Z., Chen, W., Liu, J., Wang, S., Zhou, Z., Li, W., Sun, G., Xin, Q., FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane. *J. Membr. Sci.*, 233, 39–44, 2004.
- [179] Kusoglu, A., Weber, A.Z., New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chem. Rev.*, 117, 987–1104, 2017.
- [180] 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 11104–10, 2016.
- [181] 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. *J. Power Sources*, 420, 22–8, 2019.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şeyma DOMBAYCIOĞLU

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Doktora	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya / Analitik Kimya	Devam ediyor
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya / Analitik Kimya	2013
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya	2010
Önlisans	Ege Üniversitesi / Bergama Meslek Yüksekokulu / Kimya	2007

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2010-Halen	Sakarya Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
Mayıs-Kasım 2010	Neutec İlaç A.Ş	Ar-Ge Analisti

YABANCI DİL

İngilizce (YÖKDİL Puanı : 81,25)

ESERLER

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :

- A1.** KARAAL, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A.O., AKBULUT, H., *The Effect of Different Organic Gelating Agents on Grain Size of ZnO Nanoparticles*, Acta Physica Polonica A, 125(2) 338-340, 2014.

- A2. KARAAL, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A.O., AKBULUT, H., *The Effect of LiBF₄ Concentration on the Discharge and Stability of LiMn₂O₄ Half Cell Li Ion Batteries*, Materials Science in Semiconductor Processing, 38, 397-403, 2015.
- A3. KÖSE, H., KARAAL, Ş., AYDIN, A.O., AKBULUT, H., *Structural Properties of Size-Controlled SnO₂ Nanopowders Produced by Sol-Gel Method*, Materials Science in Semiconductor Processing, 38, 404-412, 2015.
- A4. KÖSE, H., KARAAL, Ş., AYDIN, A.O., AKBULUT, H., *A Facile Synthesis of Zinc Oxide/multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Lithium Ion Battery Anodes by Sol-gel Method*, Journal of Power Sources, 295, 235-245, 2015.
- A5. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, S., AYDIN, A.O., AKBULUT, H., *Production and characterization of free-standing ZnO/SnO₂/MWCNT ternary nanocomposite Li-ion battery anode*, International Journal of Hydrogen Energy, 41(23), 9924-9932, 2016.
- A6. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A.O., AKBULUT, H., *The effect of LiBF₄ salt concentration in EC-DMC based electrolyte on the stability of nanostructured LiMn₂O₄ cathode*, International Journal of Hydrogen Energy, 41(23), 9893-9900, 2016.
- A7. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, S., AYDIN, 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.
- A8. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AKBULUT, H., AYDIN, A.O., *Reduced graphene oxide supported tin oxide - boron oxide flexible paper anodes for Li-ion batteries*, Turk J Chem, 43: 1244 – 1257, 2019.
- A9. KÖSE, H., ŞAHİN KURT, B., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A.O., *Rational design of cathode structure based on free-standing S/rGO/CNT nanocomposite for Li-S batteries*, Synthetic Metals, 267, 116471-116478, 2020.

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler :

- B1. KARAAL, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *The Effect Of Different Organic Gelating Agents On Grain Size Of ZnO Nanoparticles*, 3rd Advances in Applied Physics and Materials Science (APMAS 2013), Antalya, 334, 2013. (Poster)
- B2. KÖSE, H., KARAAL, Ş., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *Nanocomposite SnO₂-MWCNT Negative Electrodes Developed by Sol-Gel for Li-ion Batteries*, 1st International Congress on Renewable Energy (MRE-2013), Athens, Greece, MRE-155, July 2013. (Poster)

B3. KARAAL, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *The Effect of LiBF₄-EC-DMC Based Electrolyte Composition on the Stability of Nano Structured LiMn₂O₄ Cathode*, 8th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NANOSMAT), Granada, İspanya, NANO-526, 652, 2013. (**Poster**)

B4. KÖSE, H., KARAAL, Ş., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *Controlled Structural Properties of SnO₂ Nanopowders Produced by Sol-Gel Method*, 4th International Advances in Applied Physics&Materials Science Congress (APMAS 2014), Muğla, 24-27 April, 898, 2014. (**Poster**)

B5. KARAAL, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *The Effect of LiBF₄ Electrolyte Salt Concentration on the Electrochemical Performance of LiMn₂O₄*, 4th International Advances in Applied Physics&Materials Science Congress (APMAS 2014), Muğla, 24-27 April, 926, 2014. (**Poster**)

B6. KÖSE, H., KARAAL, Ş., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *A New Free Standing ZnO/MWCNT Nanocomposite Anode Produced by Sol-Gel Spin Coating Method for Li-Ion Batteries*, 17th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2014), İtalya, 2014. (**Poster**)

B7. KÖSE, H., KARAAL, Ş., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *Sol-Gel Production and Electrochemical Characterization of Free-Standing Metal Oxide/MWCNT Nanocomposite Anodes for Li-Ion Batteries*, Nano MatEn 2015, International Conference on Nano Materials for the Energy & Environment, 15-17 June, Paris, 2015. (**Poster**)

B8. KARAAL, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *The Effect of Different Solvent Combination of LiBF₄ Electrolyte on Free-Standing SnO₂/MWCNT Nanocomposite Anode Capacity for Li-Ion Batteries*, Nano MatEn 2015, International Conference on Nano Materials for the Energy & Environment, 15-17 June, Paris, 2015. (**Poster**)

B9. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *Production and characterization of free-standing ZnO/SnO₂/MWCNT ternary nanocomposite Li-ion battery anode*, International Symposium on Materials for Energy Storage & Conversion (mESC-is 2015), 7-9 September, Ankara, Turkey, 2015. (**Poster**)

B10. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *The Effect of LiBF₄ Salt Concentration in EC-DMC Based Electrolyte on the Stability of Nanostructured LiMn₂O₄ Cathode*, International Symposium on Materials for Energy Storage & Conversion (mESC-is 2015), 7-9 September, Ankara, Turkey, 2015. (**Poster**)

B11. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *High Capacity SnO₂/Graphene Composite Anode Materials for Li-Ion Batteries*, 18th International Conference on Chemicals and Sustainable Chemistry (ICCSC 2016), 2-3 May, Rome, Italy, 2016. (**Sözlü Sunum**)

B12. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *Investigation of Different Electrolyte Salts Effect on ZnO/MWCNT Anode Capacity in LIBs*, 18th International Conference on Chemicals and Sustainable Chemistry (ICCS 2016), 2-3 May, Rome, Italy, 2016. **(Poster)**

B13. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AKBULUT, H., AYDIN, A. O., *Producing and Characterization of Free-Standing SnO₂/Graphene Composite Anodes for Li-ion Batteries*, 4th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science (ISITES2016), 3-5 November, Alanya-Antalya, Turkey, 1457-1465, 2016. **(Sözlü Sunum)**

B14. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AKBULUT, H., AYDIN, A. O., *Using Vinylene Carbonate as Electrolyte Additive in Li-ion Batteries*, 4th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science (ISITES2016), 3-5 November, Alanya-Antalya, Turkey, 1505-1513, 2016. **(Sözlü Sunum)**

B15. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AKBULUT, H., AYDIN, A. O., *Production of SnO₂-B₂O₃ / Graphene Nanocomposite Anodes for Li-ion batteries*, 19th International Conference on Researches in Science & Technology (ICRST), 27-28 July, Barcelona, Spain, 2017. **(Sözlü Sunum)**

B16. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *Binder-free ZnO-SnO₂-rGO Nanocomposite Paper Anodes for Li-ion Batteries*, 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2017), Nevşehir, TURKEY, p.50, 2017. **(Poster)**

B17. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., *Fe₂O₃-rGO Nanocomposite Free-Standing Anodes for Li-ion Batteries*, 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2017), Nevşehir, TURKEY, p.51 2017. **(Poster)**

B18. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AKBULUT, H., AYDIN, A. O., *CNT-Graphene based Hybride Architectures for ZnO Nanocomposite Anodes*, 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2017), Nevşehir, TURKEY, p. 61, 2017. **(Poster)**

B19. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AKBULUT, H., AYDIN, A. O., *Using Oxide Based Electrolyte Additives in High Performance Li-ion Batteries*, 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion (mESC-IS 2017), 26-28 September, Nevşehir, TURKEY, p. 62, 2017. **(Poster)**

B20. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *Metal Oxide based Ternary Nanocomposites and Free-standing Li-ion Anode Applications*, 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC), 9-11 May, Şile-İstanbul, TURKEY, p.109, 2018. **(Poster)**

B21. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., *SiO₂-based Free-standing Anodes for Li-ion Batteries*, 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC), 9-11 May, Şile-İstanbul, TURKEY, p.110, 2018. **(Poster)**

B22. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *Reduced Grafen Oxide Supported Titanium and Tin Dioxide Anodes for Li-ion Batteries*, International Trace Analysis Congress (iTAC2018), 20-23 June, Sivas, Turkey, 2018. (**Poster**)

B23. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., *Flexible Metal Oxide/rGO Nanocomposites as Lithium Ion Battery Anodes*, International Trace Analysis Congress (iTAC2018), 20-23 June, Sivas, Turkey, 2018. (**Poster**)

B24. ŞAHİN, B., KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *Free-Standing S-CNT-rGO Nanocomposite Paper Cathodes for Li-S Batteries*, 5th International Conference on Chemical and Polymer Engineering (ICCPE'19), 15-17 August, Lisbon, Portugal, ID:122, 2019. (**Sözlü Sunum**)

B25. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AKBULUT, H., AYDIN, A. O., *Production and Characterization of Metal Oxide Loaded Reduced Graphene Oxide Nanocomposites*, 5th International Conference on Chemical and Polymer Engineering (ICCPE'19), 15-17 August, Lisbon, Portugal, ID:121, 2019. (**Sözlü Sunum**)

B26. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., *Lithiated Nafion Ion Exchange Membranes for Li-S Batteries*, Electrochemistry Conference- 2019, 30 Eylül - 2 Ekim, İstanbul, Türkiye, 140, 2019. (**Poster**)

B27. KÖSE, H., ŞAHİN, B., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *Development of High Capacity Cathodes for Li-S Batteries*, Electrochemistry Conference-2019, 30 Eylül - 2 Ekim, İstanbul, Türkiye, 141, 2019. (**Poster**)

C. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler :

C1. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *Synthesis of SnO₂ Nanofilms with TEA as Chelating Agent*, 7. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, P2.A.58, İstanbul, 2011. (**Poster**)

C2. DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., AKBULUT, H., *Synthesis of ZnO Nanofilms by Sol-Gel Method*, 7. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, P2.A.51, İstanbul, 2011. (**Poster**)

C3. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *Acid Catalyzed Synthesis of SnO₂ Nanofilms via Sol-Gel Method*, 8. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, PP-099, Ankara, 2012. (**Poster**)

C4. KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *Synthesis of Sn-SnO₂-C Nanocomposite Anodes by Sol-Gel Method*, 8. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, PP-100, Ankara, 2012. (**Poster**)

- C5.** DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., *Synthesis of ZnO Nanofilms with Glycerin as Chelating Agent*, 8. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, PP-109, Ankara, 2012. (**Poster**)
- C6.** KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *Li-iyon pilde kullanılan SnO₂-Grafen anodun çevrim sonrasında yüzey özelliklerinin incelenmesi*, IV. Eser Analiz Kongresi (EsAn-2016), 19-22 Mayıs, Sakarya, P55, 85, 2016. (**Poster**)
- C7.** DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN, A. O., *Elektrolit katkı maddesi vinilen karbonatın çevrim sonrası Li-iyon pil anot yüzeyine etkisi*, IV. Eser Analiz Kongresi (EsAn-2016), 19-22 Mayıs, Sakarya, P96, 126, 2016. (**Poster**)
- C8.** KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *Fe₂O₃-Grafen Kompozit Anotların Sentezi ve Karakterizasyonu*, 15. Ulusal Spektroskopi Kongresi (USK2017), 17-19 Mayıs, Yalova, Türkiye, 2017. (**Poster**)
- C9.** DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN A. O., *ZnO-Grafen Nanokompozit Anotların Morfolojik ve Spektroskopik Özellikleri*, 15. Ulusal Spektroskopi Kongresi (USK2017), 17-19 Mayıs, Yalova, Türkiye, 2017. (**Poster**)
- C10.** KÖSE, H., DOMBAYCIOĞLU, Ş., AYDIN, A. O., *İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Serbest ve Esnek Metal Oksit Anotların Üretimi ve Karakterizasyonu*, 9. Ulusal Analitik Kimya Kongresi (9. UAKK), 19-23 Eylül, Konya, Türkiye, 2018. (**Sözlü Sunum**)
- C11.** DOMBAYCIOĞLU, Ş., KÖSE, H., AYDIN A. O., *Metal Oksit / İndirgenmiş Grafen Oksit Nanokompozit Anot Üretimi ve Karakterizasyonu*, 9. Ulusal Analitik Kimya Kongresi (9. UAKK), 19-23 Eylül, Konya, Türkiye, 2018. (**Sözlü Sunum**)

D. HAKEMLİKLER

- D1.** TR Dizin, Sakarya University Journal of Science (SAUJS), Hakemlik Sayısı: 1, (2020).

E. PROJELERDE YAPTIĞI GÖREVLER

- E1.** KÖSE, H., AYDIN, A.O., DOMBAYCIOĞLU, Ş., *Lityum İyon Piller İçin Esnek ve Bağlayıcısız Metal Oksit / Grafen Nanokompozit Anot Metaryallerinin Geliştirilmesi*, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 2017-02-04-012, **Araştırmacı**, Sakarya, 16.06.2017-16.12.2018.
- E2.** AKBULUT, H., ALP, A., KÖSE, H., AYDIN, A.O., DOMBAYCIOĞLU, Ş., GÜLER, MO., ALAF, M., TOÇOĞLU U., UYSAL M., TOKUR M., BULUT E., CEVHER Ö., ÇETINKAYA T., GÜLTEKİN D., CAN M., GÜL H., *Sakarya Üniversitesi Ulusal Lityum İyon Pil Bataryası*, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 2017-01-08-039, **Araştırmacı**, Sakarya, 28/07/2017 - 15/04/2020.

E3. KÖSE, H., AYDIN, A.O., DOMBAYCIOĞLU, Ş., *Lityum Kükürt Esaslı Piller için Nanodolgu Takviyeli Hibrit Kompozit Membranların Geliştirilmesi ve Uygulaması*, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK-MAG 3001) Projesi, Proje No: 118M265, **Bursiyer**, 15.08.2018-15.08.2020.

E4. AYDIN, A.O., DOMBAYCIOĞLU, Ş., *Lityum Kükürt Piller İçin Nanodolgu Kompozit Membranların Geliştirilmesi*, Sakarya Üniversitesi Lisansüstü Tez Projesi (LÜTEP-Doktora), Proje No: 2017-50-02-013, **Araştırmacı**, Sakarya, 02/05/2017 -.

F. ÇALIŞTAY

F1. IV. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı, Elektrokimya Uygulamaları, Manisa, Çalıştay, 24.05.2016 -27.05.2016 (Ulusal).

F2. Elektrikli Araçlar İçin Ulusal Batarya Çalıştayı, Elektrokimyasal Enerji Depolama, Sakarya, Çalıştay, 01.12.2016 -01.12.2016 (Ulusal).

F3. 3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Çalıştayı, Tema: Kaplama ve Batarya Örneklerinde EIS, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, İhsan Doğramacı Bilkent Üniversitesi Kimya Bölümü, Ankara, Çalıştay, 11.11.2017 - 11.11.2017 (Ulusal).

F4. Yeni Nesil Batarya Teknolojileri Çalıştayı, Elektrokimyasal Enerji Depolama, Sakarya, Çalıştay, 06.02.2020 -06.02.2020 (Ulusal).

ÖDÜLLER

Kimya Bölümü Lisans Bölüm Birinciliği, SAKARYA ÜNİVERSİTESİ, 2010

Fen-Edebiyat Fakültesi Birinciliği, SAKARYA ÜNİVERSİTESİ, 2010

Sakarya Üniversitesi Lisans Üçüncülüğü, SAKARYA ÜNİVERSİTESİ, 2010

BİDEB 2210-Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı, TÜBİTAK, 2010

Bergama Meslek Yüksekokulu Kimya Programı İkinciliği, EGE ÜNİVERSİTESİ, 2007

Bergama Meslek Yüksekokulu Üçüncülüğü, EGE ÜNİVERSİTESİ, 2007