

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞARJ EDİLEBİLİR LİTYUM-SÜLFÜR (Li-S) ve SODYUM-SÜLFÜR (Na-S) BATARYALARIN ELEKTROKİMYASAL PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

ELİF CEYLAN CENGİZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞARJ EDİLEBİLİR LİTYUM-SÜLFÜR
(Li-S) ve SODYUM-SÜLFÜR (Na-S)
BATARYALARIN ELEKTROKİMYASAL
PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

ELİF CEYLAN CENGİZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE
2019

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

IMPROVEMENT of the
ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE of
RECHARGEABLE LITHIUM-SULFUR (Li-S)
and SODIUM-SULFUR (Na-S) BATTERIES

ELİF CEYLAN CENGİZ
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

GEBZE

2019



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 19/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/09/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Elif Ceylan CENGİZ'in tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: DOÇ.DR. REZAN DEMİR ÇAKAN

ÜYE : PROF.DR. ALİ ATA

ÜYE : PROF.DR. ÖZGÜL KELEŞ

ÜYE : PROF.DR. SELMİYE ALKAN GÜRSEL

ÜYE : DR.ÖĞR.ÜYESİ ALİGÜL BÜYÜKAKSOY

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

ÖZET

Lityum-Kükürt (Li-S) bataryalar, vaat ettikleri yüksek teorik kapasite (1672 mAh/g) ve enerji yoğunluğu (2600 Wh/kg) nedeniyle lityum-iyon bataryalara alternatif olabilecek sistemlerden biridir. Maliyet de göz önüne alındığında, doğada çok fazla bulunan kükürtün kullanılması sayesinde batarya maliyetinin düşebileceği öngörüldüğünden, Li-S bataryalar son yıllarda bilim adamları tarafından üzerinde oldukça çalışılan bir konu olmuştur. Ancak, bu sistemde görülen birtakım yapısal problemlerden kaynaklı olarak oluşan hızlı kapasite kaybı, Li-S bataryaların ticarileşmesini engellemiştir. Bu problemlerin temelinde deşarj sırasında oluşan ara ürün polisülfidlerin aprotik çözücüler içerisinde çözünmesi ve çözünen polisülfidlerin lityum ile doğrudan reaksiyonu sonucu olarak gerçekleşen Mekik Etkisi (Shuttle Effect) yatmaktadır. Diğer yandan, lityum rezervlerinin kısıtlı olmasının bir sonucu olarak alternatif sistem olacağı öngörülen Sodyum-Kükürt (Na-S) bataryalar da aynı problemleri bünyesinde barındırmaktadır.

Bu tez çalışmasında, Li-S ve Na-S bataryaların karşı karşıya kaldığı problemler anlaşılmaya çalışılarak, ara tabaka kullanımı yolu ile anotun korunması sayesinde en temel problem olduğu düşünülen Mekik Etkisi'nin azaltılması amaçlanmıştır. Ara tabakalar anot ile katot arasına yerleştirilmiş ve bu sayede hücrenin çalışması sırasında oluşan polisülfidlerin ara tabaka tarafından tutunarak anot tarafına geçişinin önlenmesi amaçlanmıştır. Yaklaşımlar Li-S ve oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalar üzerinde test edilmiştir. Çalışmalar sonucunda belirgin bir performans artışı gözlemlenmiştir. Performans artışının nedenleri X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi ile irdelenerek desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lityum-Kükürt Bataryalar, Sodyum-Kükürt Bataryalar, Polisülfid Oluşumu, Ara Tabaka, Anot Koruma.

SUMMARY

Lithium-Sulfur (Li-S) batteries are one of the most convenient systems that can be used as an alternative to lithium-ion batteries with their high theoretical capacity (1675 mAh/g) and energy density (2600 Wh/kg). Considering the cost, sulfur based batteries become very important and attract attention of the scientists owing to the use of natural abundant sulfur. However, sulfur based batteries are not commercially available, because of the capacity fading which frequently occurs due to some internal issues linked with sulfur utilization as electrode. The basis of these problems lies in the fact of the formation of the intermediate polysulfides during discharge which dissolved in aprotic solvents at large extent and thus resulting in the Shuttle Effect. On the other hand, room-temperature Sodium-Sulfur (Na-S) batteries, which are expected to be an alternative system as a result of limited lithium reserves, have the same problems with Li-S batteries.

In this thesis, it is aimed to understand the problems faced by Li-S and Na-S batteries and to reduce the Shuttle Effect, which is thought to be the main problem of these systems, by using interlayer. Interlayers were placed between anode and cathode and thus it is aimed to mitigate the polysulfide migration to the anode side. Approaches were tried both on Li-S and room temperature Na-S batteries and significant performance increases were obtained. The reasons of performance increase was supported with X-Ray Photoelectron Spectroscopy analysis and discussed.

Keywords: Lithium-Sulfur Batteries, Sodium-Sulfur Batteries, Polysulfide Formation, Interlayer, Anode Protection.

TEŞEKKÜR

Altı yıl süren doktora tez çalışmamın sonuna geldim. Bu süreçte üzerimde emeği olan kişilere teşekkür etmek istiyorum.

Teşekkürlerimin en büyüğü danışmanım Doç.Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN'a. Akademik anlamda hayatıma büyük katkıda bulunan, sınırlarımı zorlayan, bir akademisyenin nasıl olması gerektiğini sadece yönlendirmeleriyle değil, duruşuyla da gösteren, doktoramı dolu dolu geçirmemi sağlayan değerli hocam, size çok teşekkür ederim. İyi ki yollarımız kesişmiş.

Tezime yaptıkları büyük katkıları nedeniyle sayın hocalarım Dr. Serap HAYAT SOYTAŞ'a ve Doç.Dr. Ömer SALİHOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Doktora tezime kısmi maddi destek sağlayan 213M374 numaralı TÜBİTAK 3501, 113M105 numaralı TÜBİTAK Türkiye-Fransa İkili İşbirliği ve 2016-GTÜ-SÜ-5 projelerine teşekkür ederim.

Desteğini hep hissettiren, beni daima motive eden, bana XPS'i öğreten değerli hocam Prof.Dr. Osman ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Canım arkadaşlarım Burcu ÇELİK, Burcu DURSUN, Zeynep ERDÖL ve Melek TÜRKSOY ÖCAL'a çok teşekkür ederim. Desteğinize minnettarım.

Batarya Araştırma Laboratuvarı'ndan sevgili çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hep yanımda olan, emeklerini ne yapsam ödeyemeyeceğim sevgili annem Güler KINACI ve sevgili babam Cumali KINACI'ya sonsuz teşekkür ederim. Kıymetli abim Ömer Kemal KINACI ve ailesine destekleri için çok teşekkür ederim. Sevgili CENGİZ ailesine desteklerinden ötürü çok teşekkür ederim.

İnsanın hayatındaki en önemli seçimlerinden biri eş seçimiymiş. Bu konuda çok şanslı olduğumu bana her gün hissettiren sevgili eşim Sezgin CENGİZ, sana çok şey borçluyum. Doktora nedeniyle ertelediğim birçok şeyi hep anlayışla karşıladın. Bu tezde en az benim kadar emeğin var. Her şey için çok teşekkür ederim.

Ve son olarak varlığıyla hayatıma büyük anlam katan sevgili oğlum Ahmet Gökalp CENGİZ'e teşekkür etmek istiyorum, iyi ki varsın canım oğlum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ	7
2.1. Bataryalar	8
2.1.1. Batarya Tarihi	10
2.2. Lityum-İyon Bataryalar	11
3. LİTYUM-KÜKÜRT BATARYALAR	13
3.1. Çalışma Mekanizması	15
3.2. Li-S Bataryalarda Görülen Problemler	17
3.2.1. Kükürt Katot Kullanımından Kaynaklı Problemler	18
3.2.2. Elektrolit Kaynaklı Problemler	19
3.2.3. Lityum Anot Kullanımından Kaynaklı Problemler	19
3.3. Literatürde Li-S Bataryalar ile İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar	20
3.3.1. Katot Çalışmaları	20
3.3.2. Elektrolit Çalışmaları	24
3.3.3. Anot Çalışmaları	26
3.3.4. Ara Tabaka Çalışmaları	27
4. SODYUM-KÜKÜRT (Na-S) BATARYALAR	31
4.1. Yüksek Sıcaklıkta Çalışan Na-S Bataryalar	32
4.2. Oda Sıcaklığında Çalışan Na-S Bataryalar	34
4.3. Oda Sıcaklığında Çalışan Na-S Bataryalarda Görülen Problemler	36
4.4. Literatürde Oda Sıcaklığında Çalışan Na-S Batarya ile İlgili	36

Yapılmış Olan Çalışmalar	
5. GENEL DENEYSEL PROSEDÜR	40
5.1. Elektrot Hazırlama ve Hücre Oluşturma	40
5.1.1. Li-S Piller İçin Katot Hazırlanması	40
5.1.2. Na-S Piller İçin Katot Hazırlanması	41
5.2. Malzeme Karakterizasyonu	42
5.3. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri	42
6. BATARYA ÇALIŞMALARINDA GENEL DENEYSEL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	43
6.1. Li-S Batarya Deneylerinde Kullanılacak Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi	44
6.1.1. Uygun Elektrolitin Belirlenmesi	44
6.1.2. Katot Kompozisyonunun Belirlenmesi	47
6.2. Na-S Batarya Deneylerinde Kullanılacak Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi	49
6.2.1. Katot Kompozisyonunun Belirlenmesi	49
6.2.2. Uygun Elektrolitin Belirlenmesi	52
7. ALÜMİNA-NAFYON ARA TABAKA KULLANIMI	55
7.1. Çalışmanın Amacı	55
7.2. Deneysel Prosedür	55
7.2.1. Na ₂ S ₅ Tozlarının Sentezi ve Katolit Hazırlama Prosedürü	55
7.2.2. Al ₂ O ₃ -Nafyon Membranlarının Hazırlanması	56
7.2.3. Malzeme Karakterizasyonu	56
7.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları	56
7.2.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Ölçümü	58
7.3. Sonuçlar ve Tartışma	59
7.3.1. Al ₂ O ₃ -Nafyon Ara Tabaka Karakterizasyonu	59
7.3.2. Al ₂ O ₃ -Nafyon Ara Tabakanın Na-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları	62
8. TİTANYUM DİOKSİT-GLİKOZAMİN ARA TABAKA KULLANIMI	70
8.1. Çalışmanın Amacı	70
8.2. Deneysel Prosedür	71
8.2.1. TiO ₂ /G Ara Tabaka Sentez Prosedürü	71

8.2.2. Li ₂ S ₄ Tozlarının Sentezi	71
8.2.3. Malzeme Karakterizasyonu	72
8.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları	72
8.3. Sonuçlar ve Tartışma	73
8.3.1. TiO ₂ /G Ara Tabaka Karakterizasyonu	73
8.3.2. TiO ₂ /G Ara Tabakanın Li-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları	77
9. KALAY KLORÜR KATKILI POLİAKRİLONİTRİL-VİNİLPIROLİDON ARA TABAKA KULLANIMI	83
9.1. Çalışmanın Amacı	83
9.2. DeneySEL Prosedür	85
9.2.1. oPANVP/SnCl ₂ Ara Tabaka Sentez Prosedürü	85
9.2.2. Li ₂ S ₅ Tozlarının Sentezi	86
9.2.3. Malzeme Karakterizasyonu	86
9.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları	87
9.3. Sonuçlar ve Tartışma	87
9.3.1. oPANVP/SnCl ₂ Ara Tabaka Karakterizasyonu	87
9.3.2. oPANVP/SnCl ₂ Ara Tabakanın Li-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları	95
10. SİLİSYUM OKSİT KATKILI POLİAKRİLONİTRİL-BAZLI ARA TABAKA KULLANIMI	101
10.1. Çalışmanın Amacı	101
10.2. DeneySEL Prosedür	101
10.2.1. sPAN-SiO _x Ara Tabaka Sentez Prosedürü	101
10.2.2. Li ₂ S ₄ Tozlarının Sentezi	102
10.2.3. Malzeme Karakterizasyonu	102
10.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları	103
10.3. Sonuçlar ve Tartışma	104
10.3.1. sPAN-SiO _x Ara Tabaka Karakterizasyonu	104
10.3.2. sPAN-SiO _x Ara Tabakanın Li-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları	110
11. GRAFEN ARA TABAKA KULLANIMI	116
11.1. Çalışmanın Amacı	116

11.2. Deneysel Prosedür	117
11.2.1. Grafen Ara Tabaka Sentez Prosedürü	117
11.2.2. Li_2S_5 Tozlarının Sentezi	118
11.2.3. Malzeme Karakterizasyonu	118
11.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları	119
11.3. Sonuçlar ve Tartışma	121
11.3.1. Grafen Ara Tabaka Karakterizasyonu	121
11.3.2. Grafen Ara Tabakanın Li-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları	125
12. SONUÇLAR ve YORUMLAR	130
 KAYNAKLAR	 136
ÖZGEÇMİŞ	153
EKLER	154

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
α -S ₈	: Ortorombik kükürt
µg	: Mikrogram
%	: Yüzde
°C	: Santigrat
A	: Amper
Al ₂ O ₃	: Alümina
C	: Karbon
Cl	: Klor
CKB	: Karbon Ketjen Siyahı
cm ²	: Santimetre kare
CNF	: Karbon nanofiber
CNT	: Karbon nanotüp
CV	: Döngüsel Voltametri
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DOL	: 1,3-Dioksolan
DMC	: Dimetil karbonat
DME	: 1,2-Dimetoksietan
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EC	: Etilen karbonat
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
I	: Akım
Li ₂ S	: Lityum sülfid
Li-S	: Lityum- Kükürt
LiB	: Lityum iyon batarya
LiCoO ₂	: Lityum kobalt oksit
LiNO ₃	: Lityum nitrat
LiPF ₆	: Lityum hekzaflorofosfat

LiTFSI	: Lityum Bis(triflorometan) sülfonimid
M	: Molarite
mAh/g	: Miliamper saat/kilogram
Na ₂ S	: Sodyum sülfid
Na-S	: Sodyum-Kükürt
N	: Azot
NaClO ₄	: Sodyum perklorat
NaOTF	: Sodyum triflat
Ni-Cd	: Nikel-kadmiyum
NiMH	: Nikel-metal hidrit
O	: Oksijen
OCV	: Açık devre voltajı
oPANVP	: Oksitlenmiş Poliakrilonitril-co-vinilpirolidon
P ₂ S ₅	: Fosfor pentasülfat
PAN	: Poliakrilonitril
PANVP	: Poliakrilonitril-co-vinilpirolidon
Pb-acid	: Kurşun-asit
PPy	: Polipirol
PVDF	: Poliviniliden florid
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
S	: Kükürt
SiO _x	: Silisyum oksit
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Sn	: Kalay
SnCl ₂	: Kalay klorür
SnO ₂	: Kalay oksit
TEGDME	: Tetraetilen glikol dimetil eter
TEOS	: Tetraoksisilan
TGA	: Termogravimetrik Analiz
Ti	: Titanyum
TiO ₂ /G	: Titanyum dioksit/glukozamin
TMS	: Tetrametilen sülfon

TW	: Terawatt
V	: Volt
V ₂ O ₅	: Vanadyum pentaoksit
Wh/kg	: Watt saat/kilogram
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Mekik etkisinin şematik gösterimi.	3
2.1: Yakıt hücreleri, bataryalar ve kapasitörlerin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu açısından içten yanmalı motorlarla karşılaştırılması (Ragone grafiği).	8
2.2: Tipik bir pilin şematik gösterimi.	9
2.3: a) Bağdat pili, b) Volta pili.	10
3.1: Yıl bazında makale sayısı grafiği. Sonuçlar Scopus.com sitesinden, "Lithium-Sulfur batteries" yazılarak elde edilmiştir.	13
3.2: Li-S bataryaların diğer lityum bazlı bataryaların spesifik enerji ve enerji yoğunluğuna göre konumu.	14
3.3: Li-S bataryaya ait şematik gösterim.	15
3.4: Li-S bataryalara ait temsili voltaj profili.	17
3.5: Linda F. Nazar ve araştırma grubunun 2009 yılında yaptığı ve Li-S batarya alanındaki çalışmalara öncülük eden yaklaşımının şematik gösterimi.	22
4.1: Lityumun hammaddesi olan Li_2CO_3 'ün yıl bazında fiyat değişimini gösteren grafik.	31
4.2: Yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S batarya sistemine ait şematik görüntü.	32
4.3: Na-S piline ait voltaj profili.	35
4.4: Yıl bazında makale sayısı grafiği. Sonuçlar Scopus.com sitesinden, "room temperature sodium-sulfur batteries" ve "room temperature Na-S batteries" yazılarak elde edilmiştir. İki aramada aynı anda çıkan makaleler ve derleme yayınlar sonuçlardan çıkartılmıştır.	37
4.5: Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalar alanında yapılan çalışmaların konu bazında dağılımı.	37
5.1: Deneylerde kullanılan SwagelokTM-tipi hücre.	40
5.2: Kükürt/Karbon Ketjen Siyahı kompozitinin Termogravimetrik Analizi (TGA).	41
6.1: Farklı elektrolitlerin Li-S batarya performansına etkisi. a) 1 M LiTFSI ve 0,5 M LiNO_3 /DOL:DME, c) 1 M LiTFSI/TMS, e) 1 M	

	LiTFSI/TEGDME:DOL içeren pillerin 1. çevrimine ait voltaj profilleri. b) 1 M LiTFSI + 0,5 M LiNO ₃ /DOL:DME, d) 1 M LiTFSI/TMS, f) 1 M LiTFSI/TEGDME:DOL içeren pillere ait kapasite-çevrim sayısı grafikleri.	45
6.2:	“1 M LiTFSI + 0,5 M LiNO ₃ /DOL:DME”, “1 M LiTFSI/TMS” ve “1 M LiTFSI/TEGDME:DOL” içeren pillerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısını gösteren grafik.	46
6.3:	Katot içerisinde farklı yüzdelerde kükürt içeren pillerin karşılaştırılması. a) 1. çevrime ait voltaj profilleri, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı karşılaştırması.	48
6.4:	Katot olarak MPC/S kompoziti ve katolit (çözdürülmüş Na ₂ S ₅ içeren elektrolit - 0,1 M Na ₂ S ₅ içeren 1 M NaOTF/TEGDME) kullanılan pillerin karşılaştırması. a-c) 1. çevrime ait voltaj profilleri, b-d) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	51
6.5:	Katot olarak karbon/kükürt kompoziti ve katolit (çözdürülmüş Na ₂ S ₅ içeren elektrolit - 0,1 M Na ₂ S ₅ içeren 1 M NaOTF/TEGDME) kullanılan pillerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısını gösteren grafik.	51
6.6:	Farklı elektrolitlerin Na-S pil performansına etkisi. a) 1 M NaOTF/TEGDME, c) 1 M NaClO ₄ /TEGDME, e) 1 M NaOTF/TMS kullanılan pillerinin 5. çevrimine ait voltaj profilleri. b) 1 M NaOTF/TEGDME, d) 1 M NaClO ₄ /TEGDME, f) 1 M NaOTF/TMS kullanılan pillere ait deşarj kapasitesi-çevrim sayısı karşılaştırması.	53
6.7:	Elektrolit olarak “1 M NaOTF/TEGDME”, “1 M NaClO ₄ /TEGDME” ve “1 M NaOTF/TMS” kullanılan pillerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısını gösteren grafik.	54
7.1:	Batarya performans testlerinde kullanılan hücre konfigürasyonu.	57
7.2:	Na ₂ S ₅ tozunun X-Işını Difraksiyon (XRD) paterni.	59
7.3:	Kaplama öncesi separatörün a) fotoğrafı ve b) SEM görüntüsü. Kaplama sonrası separatörün c) fotoğrafı ve d) SEM görüntüsü. e) Kaplamanın kesit SEM görüntüsü. f-h) Kaplamaya ait EDS Haritalama görüntüleri.	60
7.4:	Polisülfid difüzyonunu zamana bağlı olarak gösteren fotoğraflar. a) sadece separatör, b) Nafyon kaplı separatör, c) Al ₂ O ₃ -Nafyon kaplı	

	separatör.	61
7.5:	Al_2O_3 nanopartiküllerinin 0,05 M Na_2S_5 içeren TEGDME çözeltisi içerisinde zamana bağlı olarak adsorbsiyon yeteneğini gösteren fotoğraflar.	62
7.6:	Açık devre voltajının (OCV) zamana bağlı olarak değişimi. a) Sadece separatör içeren pil, b) Nafyon kaplı separatör içeren pil, c) Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren pil.	63
7.7:	Sadece separatör içeren pil ile Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren pilin 8. çevrimine ait Döngüsel Voltametri (CV) sonucu.	64
7.8:	a) Sadece separatör içeren, Nafyon kaplaması içeren ve Al_2O_3 -Nafyon kaplaması içeren pillerin üçüncü çevrimlerine ait voltaj profilleri. b) Sadece separatör içeren, Nafyon kaplaması içeren ve Al_2O_3 -Nafyon kaplaması içeren pillerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	65
7.9:	Sadece separatör içeren pil ile Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren pile ait Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümü sonucu. a) Başlangıç, b) 3 gün sonra.	66
7.10:	Sodyum yüzeyine ait X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) sonuçları. a) elektrolit damlatılmış cam fiber separatör, b) katolit damlatılmış cam fiber separatör, c) katolit damlatılmış Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör.	68
8.1:	TiO_2/G partiküllerinin sentez prosedürünün şematik gösterimi.	71
8.2:	a) TiO_2/G 'ye ait XRD paterni. b) TiO_2/G 'ye ait TGA analiz sonucu.	74
8.3:	a,b) TiO_2/G 'ye ait SEM görüntüleri, c) TiO_2/G kaplı kağıda ait kesit SEM görüntüleri, d) TiO_2/G 'ye ait EDS spektrumu, e-g) TiO_2/G 'ye ait EDS haritalama sonuçları.	75
8.4:	Adsorbsiyon testine ait fotoğraflar. Li_2S_4 , 2 gün bekleme süresi sonunda kırmızımsı rengin kaybolmasından anlaşılabileceği gibi, TiO_2/G tarafından yakalanmıştır.	76
8.5:	TiO_2/G ve polisülfid ile muamele edilmiş TiO_2/G 'ye ait XPS sonuçları. a) Ti 2p spektrası ve b) C 1s spektrası.	77
8.6:	a) Ara tabakası olmayan ve b) TiO_2/G ara tabaka içeren hücrelere ait CV eğrileri.	78
8.7:	TiO_2/G ara tabaka içeren ve içermeyen hücrelere ait a) ilk çevrime ait	

	galvanostatik şarj-deşarj profilleri, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği, c) Kolombik verim grafiği.	79
8.8:	TiO ₂ /G ara tabaka içeren hücreye ait a) ilk çevrime ait galvanostatik şarj-deşarj profili, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	80
8.9:	TiO ₂ /G ara tabaka içeren pilin farklı hızlardaki galvanostatik testine ait kapasite-çevrim sayısı grafiği.	80
8.10:	TiO ₂ /G ara tabaka içeren ve içermeyen hücrelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) sonuçları. a) Başlangıç, b) 60 saat sonra.	81
9.1:	Oksidasyon reaksiyonunun öncesi ve sonrasında ara tabakaların şematik gösterimi.	85
9.2:	a) Akrilonitril, N-vinilpirolidon ve PANVP kopolimerinin FTIR spektrası, b) PANVP kopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	88
9.3:	PAN atmosferik koşullarda ısıtılma işlemi tabi tutulduğunda gözlenen reaksiyonlar.	89
9.4:	PANVP/SnCl ₂ hibrit nanofiber tabakasının ısıtılma işlemi öncesi ve sonrasındaki FTIR spektrası.	90
9.5:	200 °C'de oksitlenen PANVP/SnCl ₂ hibrit nanofiber tabakasının Raman spektrumu.	90
9.6:	a) PANVP/SnCl ₂ ve b) oPANVP/SnCl ₂ 'ye ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri. c) PANVP/SnCl ₂ ve d) oPANVP/SnCl ₂ 'ye ait Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) sonuçları.	91
9.7:	oPANVP/SnCl ₂ 'ye ait Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi haritalama sonuçları. a) Orijinal SEM görüntüsü, b) kalay, c) klor, d) karbon, e) oksijen, f) azot.	92
9.8:	oPANVP/SnCl ₂ nanofiber tabakasının adsorbsiyon testi. a) Başlangıç, b) 3 gün sonra.	92
9.9:	oPANVP/SnCl ₂ ve polisülfid ile muamele edilmiş oPANVP/SnCl ₂ 'ye ait XPS spektrası. a) Cl 2p, b) O 1s, c) N 1s ve d) C 1s.	94
9.10:	oPANVP/SnCl ₂ ve polisülfid ile muamele edilmiş oPANVP/SnCl ₂ 'ye ait Sn 3d _{5/2} XPS spektrası.	95
9.11:	a) Ara tabakasız, b) oPANVP ve c) oPANVP/SnCl ₂ içeren pillerin	

	Dönüşümlü Voltametri (CV) test sonuçları.	96
9.12:	Ara tabakasız, oPANVP ve oPANVP/SnCl ₂ içeren pillerin C/5 hızındaki galvanostatik test sonuçları. a) Voltaj profilleri, b) Deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafikleri.	97
9.13:	oPANVP/SnCl ₂ içeren pilin C/2 hızındaki galvanostatik test sonuçları. a) Voltaj profili, b) Deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	98
9.14:	oPANVP/SnCl ₂ içeren pilin farklı hızlardaki galvanostatik testine ait kapasite-çevrim sayısı grafiği.	99
9.15:	Ara tabakalı ve ara tabakasız hücrelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) sonuçları. a) Başlangıç, b) 60 saat sonra.	100
10.1:	Farklı büyütmelemlerde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri. a, b) sPAN ve c, d) sPAN-SiO _x .	105
10.2:	sPAN-SiO _x 'in EDS analizi. a) İkincil elektron görüntüsü, b) karbon, c) azot, d) oksijen, e) silisyum ve f) ilgili X-ışını spektrumu.	105
10.3:	PAN-SiO _x ara tabakanın Termogravimetrik Analiz (TGA) sonucu.	106
10.4:	sPAN ve sPAN-SiO _x 'in Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) sonucu.	107
10.5:	sPAN-SiO _x ara tabakasının adsorbsiyon kabiliyetini gözlemlemek için yapılan adsorbsiyon testi. sPAN-SiO _x ara tabakasının 0,03 M Li ₂ S ₄ içeren DOL çözeltisi içerisindeki renk değişimi. a) Başlangıç, b) 3 gün sonra, c) 1 hafta sonra.	108
10.6:	sPAN-SiO _x 'e ait fit edilmiş X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) sonuçları. a) Si 2p spektrumu, b) N 1s spektrumu, c) C 1s spektrumu.	109
10.7:	Döngüsel Voltametri (CV) sonuçları. a) Ara tabaka içermeyen pil, b) sPAN-SiO _x ara tabakalı pil.	110
10.8:	C/5 hızında çalıştırılan ara tabakasız (Separator), sPAN ve sPAN-SiO _x içeren hücrelerin a) ilk çevrime ait voltaj profili, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği. C/2 hızında çalıştırılan ara tabakasız (Separator), sPAN ve sPAN-SiO _x içeren hücrelerin c) ilk çevrime ait voltaj profili, d) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	112
10.9:	sPAN-SiO _x içeren hücrenin farklı hızlardaki elektrokimyasal performans test sonucu.	113

10.10:	Ara tabakalı ve ara tabakasız hücrelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) sonuçları. a) Başlangıç, b) 60 saat sonra.	114
11.1:	Grafen kaplamasının saf su içerisinde separatöre transferinin şematik gösterimi.	118
11.2:	Galvanostatik testler için hazırlanan pilin şematik gösterimi.	120
11.3:	a) Grafen kaplamasının fotoğrafı, b) Grafen kaplamasının X-Işını Difraksiyonu paterni.	121
11.4:	Grafene ait Raman spektrumu.	122
11.5:	a) Kaplama yapılan separatöre ait SEM görüntüsü, b) grafen kaplaması sonrası SEM görüntüsü, iç fotoğraf: kesit SEM görüntüsü, c) grafen kaplamasına ait EDS haritalama görüntüsü, d) çok tabakalı grafene ait optik geçirgenlik testi. İçeride bulunan grafik çok tabakalı grafenin optik geçirgenliğe karşı tabaka sayısını vermektedir.	123
11.6:	Grafen kaplı separatöre ait X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi, yüksek çözünürlükteki C 1s taraması. a) Grafen kaplı separatör, b) polisülfid ile muamele edilmiş grafen kaplı separatör.	124
11.7:	Döngüsel Voltametri (CV) sonuçları. a) Ara tabakasız pil, b) Grafen kaplı separatör içeren pil.	125
11.8:	C/5 hızında çalıştırılan ara tabakasız (Separator) ve grafen kaplı separatör (Grafen) içeren pillere ait a) voltaj profili, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	126
11.9:	C/2 hızında çalıştırılan grafen kaplı separatör içeren pile ait a) voltaj profili, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.	127
11.10:	Grafen kaplı separatör içeren pilin farklı hızlardaki galvanostatik testine ait kapasite-çevrim sayısı grafiği.	127
11.11:	Ara tabakasız ve grafen kaplı separatör içeren hücrelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) sonuçları. a) başlangıç, b) 60 saat sonra.	128

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
4.1:	Lityum ve sodyum metaline ait özelliklerin karşılaştırması.	32
12.1:	Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalarda kullanılan ara tabakaya ait özet bilgiler.	130
12.2:	Al ₂ O ₃ -Nafyon ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.	131
12.3:	TiO ₂ /G ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.	132
12.4:	oPANVP/SnCl ₂ ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.	133
12.5:	sPAN-SiO _x ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.	134
12.6:	Çok tabakalı Grafen ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.	134
12.7:	Li-S bataryalarda kullanılan ara tabakalara ait özet bilgiler.	135

1. GİRİŞ

Dünya genelinde son yıllardaki en büyük gündem konularından biri, yakın zamanda tükeneyeceği öngörülmekte olan fosil yakıtların yerine geçebilecek alternatif bir enerji kaynağının arayışıdır. Gelecek 25 yıl içerisinde enerji talebinin en az %35 artması beklenmektedir [Evers and Nazar, 2013]. Yenilenebilir enerji kaynakları tükenmez ve temiz kaynaklar oluşları nedeniyle, küresel ısınmaya büyük oranda katkıda bulunan fosil yakıtların yerine geçebilecek en önemli alternatif enerji kaynaklarından biridir. Ancak bu kaynaklardan elde edilen enerjinin süreklilik arz etmemesi, başka bir deyişle sadece kaynağın var olduğu zamanda enerji elde edilebilmesi, bu sistemlerden elde edilen enerjinin arzu edilen anda kullanılabilmesi için etkili bir şekilde depolanmasını zorunlu kılmıştır. Bu sebeple maliyetin düşük ve verimin yüksek olduğu enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Bataryalar, enerji depolama sistemleri içerisinde önemli bir yere sahiptir. Bilhassa, 1991 yılında Sony'nin piyasaya sürdüğü Lityum-iyon bataryalar (LİB) ile mobil aygıtların yaygınlaşması nedeniyle bataryalar gündelik hayatın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. LİB'ler önceki pil teknolojileriyle karşılaştırıldığında görece olarak yüksek enerji yoğunlukları, yüksek kararlılıkları, uzun çevrim ömürleri ve geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilmeleri nedeniyle birçok mobil aygıtta yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak söz konusu geniş çapta uygulamalar olduğunda, LİB'lerin enerji yoğunluğu yetersiz kalmaktadır. Özellikle son dönemde büyük gündem yaratan elektrikli araç uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek enerji yoğunluğuna, uzun çevrim ömrüne ve düşük maliyete sahip sistemlerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir. Bu bağlamda, yüksek teorik kapasiteye (1675 mAh/g), yüksek enerji yoğunluğuna (sadece kükürt ve lityum ağırlıkları hesaba katıldığında 2600 Wh/kg) sahip olması ve doğada çok fazla bulunan kükürtün katot olarak kullanılması ile Lityum-Kükürt (Li-S) bataryalar, alternatif batarya sistemleri içerisinde en çok öne çıkanlardan biridir. Li-S bataryalar halihazırda 1960'lı yıllardan beri var olmasına rağmen, kısa çevrim ömürleri nedeniyle halen ticarileşememiştir. Bunun temelinde, i) katot olarak kullanılan kükürtün ve deşarj ürünü olan lityum sülfidin (Li_2S) elektronik olarak yalıtkan olması, ii) deşarj sırasında oluşan polisülfidlerin organik elektrolit içerisinde çözünmesi, iii) çözünen polisülfidlerin anot-katot arasında sürekli hareketi nedeniyle Mekik Etkisi (Shuttle Effect) yaratması ve iv) lityum metalinin kullanılması nedeniyle güvenlik

problemine yol açması yatmaktadır. Özellikle, lityum anot korunmadığı için polisülfidler ile reaksiyondan kaynaklı gerçekleşen Mekik Etkisi'nin aktif malzeme kaybına ve dolayısıyla da hızlı kapasite düşüşüne neden olmasının Li-S bataryaların ticarileşmesinin önüne geçen en önemli kısıtlayıcı etken olduğu söylenebilir.

Dünya genelinde lityum (Li) rezervlerinin en büyük bölümü Güney Amerika'da bulunmaktadır. LİB kullanımının yaygınlaşmasının bir sonucu olarak artan Li kullanımı nedeniyle hammadde fiyatı 2012'den bu yana neredeyse 5 katına çıkmıştır [Hong et al., 2019]. Li yerine, yine kimyasal açıdan Li'ye oldukça benzeyen, lakin daha ucuz bir alternatif olan sodyumun (Na) anot olarak kullanılması düşünülmüştür. Na doğada çok fazla bulunmaktadır, deniz tuzundan dahi elde edilebilmektedir. Maliyeti çok düşürebilecek bir seçenek olduğundan, oda sıcaklığında çalışan Sodyum-Kükürt (Na-S) bataryalar literatürde ilk çalışıldığı 2006 yılından bu yana bilim adamları tarafından oldukça dikkat çeken bir alternatif olarak düşünülmektedir. Ancak, Na-S bataryalar da Li-S bataryalar ile aynı problemlere sahiptir. Dolayısıyla bu sistemin de en önemli problemi Li-S bataryalarda olduğu gibi sodyumun korunmaması neticesinde polisülfidlerle doğrudan reaksiyonundan kaynaklı gerçekleşen Mekik Etkisi'dir.

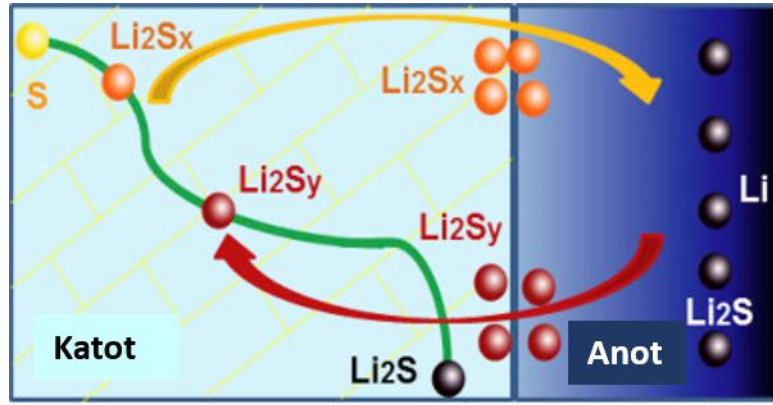
Bu bağlamda, lityumun/sodyumun polisülfitle etkileşimi sonucu bozulmaları ve Mekik Etkisi'nin Li-S ve Na-S bataryaların temel problemleri olduğu baz alınarak, bu tez çalışmasında performans artışının sağlanması için ara tabaka yaklaşımı kullanılmıştır ve belirgin bir performans artışı hedeflenmiştir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Küresel ısınmanın yarattığı bilinç ile temiz enerji kullanımının yaygınlaşmasının yanı sıra, fosil yakıtların da tükenmeyle karşı karşıya olması nedeniyle enerji depolama sistemlerinin kullanımı ön plana çıkmıştır. Maliyetin düşük, çevrim ömrünün uzun ve kullanımının güvenli olmasının yanı sıra, yüksek enerji yoğunluğu vaat etmesi, enerji depolama sistemlerine dair beklenen özelliklerdendir. Li-S bataryalar bahsedilen bu kriterlerden birçoğunu sağlaması nedeniyle, üzerine en çok yoğunlaşılan batarya sistemlerinden biri olmuştur.

Daha evvel bahsedildiği gibi, Li-S bataryalar barındırdığı içsel problemler nedeniyle ticarileşememişlerdir. Mekik Etkisi'nin bu bağlamda Li-S bataryalardaki

en büyük problem olduğu söylenebilir. Mekik Etkisi, deşarj sırasında oluşan uzun zincirli polisülfidlerin aprotik elektrolit içerisinde çözünmesi ile başlar. Oksidasyon (pil şarjı) esnasında da bir yandan polisülfidler elektrokimyasal olarak yükseltgenirken, Li (ya da Na) elektrotlarının yüzeyinde de, bu malzemelerin yüksek indirgeme potansiyelinden dolayı, kimyasal indirgenme olur. Dolayısıyla, polisülfidler elektrokimyasal olarak yükseltgenirken aynı anda da kimyasal olarak indirgenirler ve bu döngü pilin tekrar deşarj adımına geçmesini önleyerek pilin ölmesine sebep olur. Bu etkinin sonucu olarak deşarj ürünü olan Lityum Sülfid (Li_2S), elektrotlar üzerinde birikerek aktif malzemenin büyük oranda kaybına neden olur. Li_2S elektronik olarak iletken değildir ve çoğu zaman tekrar kükürte yükseltgenemediği bilinmektedir [Demir-Cakan, 2017]. Ayrıca, hücre de şarj kesme voltajına ulaşamaz ve kullanılamaz hale gelir (Şekil 1.1) [Cheng et al., 2014].



Şekil 1.1: Mekik etkisinin şematik gösterimi.

Mekik Etkisi'ni gidermek için literatürde yapılan en uygun yaklaşımlardan biri, ara tabaka kullanımıdır. 2012 yılında Manthiram ve çalışma arkadaşlarının uyguladığı bu yenilikçi yaklaşım hızlı kapasite kaybını büyük ölçüde azaltmış ve elektrokimyasal performansı arttırmıştır. İlgili çalışmada, mikrogözenekli karbon, katot ile separatör arasına yerleştirilmiş ve polisülfidlerin karbon tarafından tutulması amaçlanmıştır [Su and Manthiram, 2012b]. Aynı zamanda karbonun iletken yapısı sayesinde, ilgili ara tabaka ikincil bir akım toplayıcı gibi davranarak hücre direncini azaltmıştır. Bu çalışmadan ilham alınarak, ilgili tez çalışmasında ara tabaka kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır.

Ara tabaka kullanımının ilk olarak ortaya çıktığı 2012 yılından bu yana Li-S bataryalarda ara tabaka kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Ancak henüz yeni bir sistem olan oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalarda ara tabaka kullanımı üzerine çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Sistemlerin benzerliği göz önünde bulundurulduğunda aynı yaklaşımın Na-S bataryalara da uygulanmasının uygun olacağı düşünülmüştür. Bu bağlamda ilgili tez çalışması için beş farklı ara tabaka üretilmiş ve bunlardan biri Na-S batarya sisteminde, kalan dördü ise Li-S bataryalarda denenmiştir. Ara tabakaların iki tanesi karbon bazlı, üç tanesi polimerik bazlıdır. Kullanılan ara tabakalar şu şekilde kısaca özetlenebilir:

- Alümina-Nafyon Ara Tabaka:

İlgili çalışmada, alümina (Al_2O_3) nanoparçacıklarının Nafyon çözeltisi içerisinde dağıtılması ve ardından separatöre kaplanması yolu ile ara tabaka olarak kullanımı hedeflenmiştir. Metal oksitler güçlü bir polisülfid adsorblama özelliğine sahiptir [Zhang et al., 2015] ve bu etkinin sağlanması için Al_2O_3 nanoparçacıkları kullanılmıştır. Nafyon ise, eksi yüklü SO_3^- grupları içermektedir ve yine eksi yüke sahip olan polisülfitleri (S_n^-) elektrostatik etki ile itebilmektedir. Bu özelliği sayesinde polisülfitlerin separatörden geçerek anot ile etkileşmesini engeller. Bu iki malzemenin olumlu özellikleri kullanılarak, tamamlayıcı bir etki elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu ara tabaka Na-S batarya sisteminde denenmiştir.

- Titanyum Dioksit-Glikozamin Ara Tabaka (TiO_2 -G):

Hidrotermal karbonizasyon, otoklav içerisinde ve ılıman sıcaklık ($< 200^\circ C$) altında su içerisindeki karbonhidrat temelli bileşenlerin karbon yapılı malzemelere dönüşümünü sağlayan kimyasal bir süreçtir. Bu süreç ile elde edilen karbon malzemeler, fonksiyonel gruplarca zengin bir yapı içermektedir [Brun et al., 2013]. Fonksiyonel gruplar polisülfitlerin adsorblanmasına katkı sağlamaktadırlar. Buradan yola çıkarak, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile üretilen malzeme ileri karbonizasyona tabi tutulmamış ve yine polisülfid adsorblayıcı özelliği yüksek olan TiO_2 ile beraber glikozaminin hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen karbon malzemesinin fonksiyonel gruplarından da fayda sağlanması amaçlanmıştır. Bu ara tabaka Li-S batarya sisteminde denenmiştir.

- Kalay Klorür Katkılı Poliakrilonitril-Vinilpirolidon Ara Tabaka (oPANVP/SnCl₂):

Bu çalışmada, Poliakrilonitril-Vinilpirolidon (PANVP) matrisi içerisine SnCl₂ partikülleri dağıtılmıştır. Elde edilen desteksiz SnCl₂ katkılı PANVP yapısı sadece 200°C’de oksidasyon işlemine tabi tutularak, yüksek sıcaklıklarda ileri karbonizasyon işlemi uygulanmamıştır. 200°C’de uygulanan ısı işlem sayesinde SnCl₂ partiküllerinin bir kısmı SnO₂’ye dönüşmüştür. Yukarıda da belirtildiği gibi metal oksitlerin polisülfidler adsorblama kabiliyeti yüksektir, ancak bu güçlü adsorblama yeteneği nedeniyle kimi zaman polisülfid yapısı bozunabilmektedir [Zhang et al., 2015]. Bu sebeple, polisülfid adsorblama yeteneği nispeten düşük olan metal klorür grubundan SnCl₂ partiküllerinin içerisinde yüksek adsorblama yeteneği olan SnO₂ oluşturulmuş ve polisülfidler bozunma ihtimali azaltılarak, elektrokimyasal performans arttırılmaya çalışılmıştır. Bu ara tabaka Li-S batarya sisteminde denenmiştir.

- Silisyum Oksit Katkılı Poliakrilonitril-Bazlı Ara Tabaka Kullanımı (PAN/SiO_x):

Poliakrilonitril, değerli bir karbon kaynağıdır. Li-S bataryalarda, katot ve ara tabaka olarak ve genellikle karbonize edilerek kullanılmıştır. Bu çalışmada literatürün tersine, elde edilen desteksiz SnO_x katkılı PAN yapısı sadece 200°C’de oksidasyon işlemine tabi tutularak, ileri karbonizasyon işlemi yapılmamıştır. Bu sayede PAN yapısındaki siyano gruplarının piridinik ve pirolik azota dönüşmesi sağlanmış ve yüksek sıcaklıkta ileri karbonizasyon işlemi yapılmadığı için fonksiyonel grupların polisülfidler adsorbe etme yeteneğinden de yararlanılmıştır. Ayrıca, PAN matrisi içerisine SiO_x partikülleri eklenmiştir. Metal oksitlerin yüksek polisülfid tutucu özelliği vardır [Zhang et al., 2015]. Dolayısıyla, bu ara tabakada hem azot gruplarının, hem fonksiyonel grupların, hem de SiO_x’in polisülfid adsorplayıcı etkisinden faydalanılmıştır. Bu ara tabaka Li-S batarya sisteminde denenmiştir.

- Grafen Ara Tabaka:

Manthiram’ın ilk çalışmasından itibaren birçok karbon bazlı ara tabaka denenmiştir. Grafen de ara tabaka olarak kullanılan malzemelerden biridir. Ancak kullanılan grafen ara tabakaların büyük çoğunluğu Hummers metodu ile üretilmiş ve separatöre kaplanmıştır. Dolayısıyla elde edilen ara tabaka içerdiği bağlayıcı nedeniyle ekstra ağırlık yaratmaktadır. Diğer yandan, kaplama yapılarak elde edilen

ara tabakalar nispeten daha ağırdır. Bu çalışmada ise, literatürden farklı olarak, grafen ara tabaka Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen grafen 100 tabaka halinde kaplanmıştır ve ağırlığı ihmal edilebilecek kadar azdır ($\sim 8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Dolayısıyla ağırlık olarak hücreye ekstra bir katkıda bulunmadığından, enerji yoğunluğunu düşürmeye de bir etkisi yoktur. Bu ara tabaka Li-S batarya sisteminde denenmiştir.

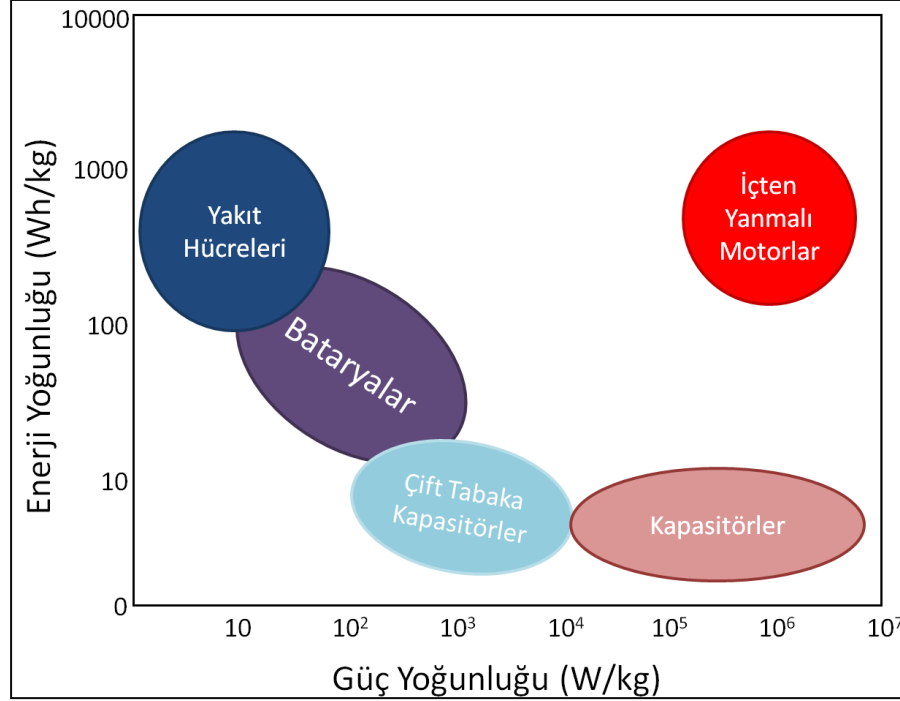
2. ELEKTROKİMYASAL ENERJİ DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Günümüzde dünyadaki en büyük gündemin ve belki de ülkeler arasında en çok problem yaratan konuların başında enerji gelmektedir. Bu bağlamda enerjinin dünya ekonomisini yönlendiren bir konu olduğunu söylemek yanlış olmaz.

Gündelik hayatta enerji birçok formda kullanılmaktadır. Dünya genelinde yıllık 13 TW'lık bir enerji kullanımı mevcuttur ve bu değerin 2050 yılına kadar iki katına çıkması beklenmektedir [5, 6]. Kullanılan bu enerjinin büyük bir bölümünü sonlu kaynaklara sahip olan fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Dünyadaki yıllık 13 TW'lık enerjinin elde edilebilmesi için 10^{10} ton petrol kullanımı gerekmektedir [7]. Ancak, bu fosil yakıtların kullanılması ile küresel ısınmaya neden olan CO₂ gazı salınımı gerçekleşmektedir. Dolayısıyla gerek sonlu bir kaynak olması, gerekse de küresel ısınmaya neden olması sebebiyle global amaç fosil yakıta dayalı enerji kullanımının terk edilmesi ve temiz enerjiye dayalı kaynakların kullanımının teşvik edilmesidir. Bu doğrultuda son yıllarda yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar oldukça artış göstermiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarına örnek olarak rüzgar, güneş, dalga gibi kaynakları örnek gösterebiliriz. Bu kaynaklar her ne kadar sınırsız olsalar da, elde edilen enerji dönemsel olacaktır. Rüzgar her zaman esmemekte, güneşten ise yaz ve bahar mevsimlerinde daha fazla fayda sağlanmaktadır. Bu kaynakların verimli olarak kullanılabilmesi için de elde edilen enerjinin depolanması gerekmektedir. Dolayısıyla elde edilen enerjinin yüksek verimle depolanmasını sağlayacak sistemler büyük önem arz etmektedir. Enerjiyi depolamanın birçok farklı yolu vardır. Elektrokimyasal enerji depolama da bu yöntemlerden biridir.

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürüp depolamaya yarayan sistemlerdir. Elektrokimyasal enerji sistemlerini temel olarak yakıt hücreleri, bataryalar ve kapasitörler olarak sıralayabiliriz. Bu üç sistem de temelde anot, katot ve elektrolitten oluşmaktadır. Bu sistemlerin güç ve enerji yoğunluğu açısından içten yanmalı motorlarla karşılaştırması Şekil 2.1'de bulunan ve Ragone grafiği olarak adlandırılan grafikte gösterilmektedir. Yakıt hücreleri, hücreye harici olarak yakıtın beslenmesi yolu ile çalışabilen, redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği açık sistemlerdir ve içten yanmalı motorlarla kıyaslanabilecek derecede yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Ancak bu sistemlerin güç yoğunluğu oldukça düşüktür. Kapasitörlerde ise redoks

reaksiyonu gerçekleşmez ve dolayısıyla elektrotlarda herhangi bir yapı değişimi söz konusu olmaz. Kapasitörlerin güç yoğunluğu yüksek olsa da, enerji depolama kabiliyetleri çok düşüktür.



Şekil 2.1: Yakıt hücreleri, bataryalar ve kapasitörlerin enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu açısından içten yanmalı motorlarla karşılaştırılması (Ragone grafiği).

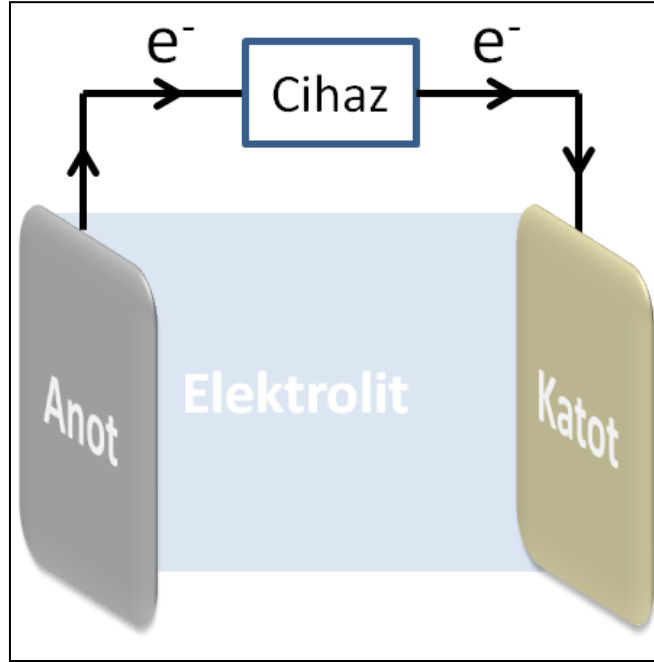
Bataryalar enerji yoğunluğu ve güç yoğunluğu açısından yakıt hücreleri ve kapasitörlere göre optimum özelliklere sahiptir. Redoks reaksiyonlarının gözlemlendiği kapalı sistemlerdir. Elektrotlar hücrede gerçekleşen reaksiyona katılmakta ve dolayısıyla elektrotlarda yapısal bir değişim gerçekleşmektedir.

2.1. Bataryalar

Bataryalar, kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüşümüne olanak veren sistemlerdir. Dönüşüm doğrudan gerçekleştiği için, içten yanmalı motorlarda görülen enerji kaybı bu sistemlerde görülmemekte ve dolayısıyla sistem verimi yüksek olmaktadır.

Bataryalar temelde birbirine seri veya paralel bağlı birçok pilden oluşan sistemlerdir. Piller anot, katot ve elektrolitten oluşmaktadır ve kapalı sistemlerdir; yani tüm reaksiyonlar hücre içerisinde gerçekleşir. Pillerde redoks reaksiyonları

görülmektedir. Genel olarak, deşarj (pilin boşalması) sırasında anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için itici bir güç gerekmede ve bu da elektrotlar arası potansiyel farkından sağlanmaktadır.



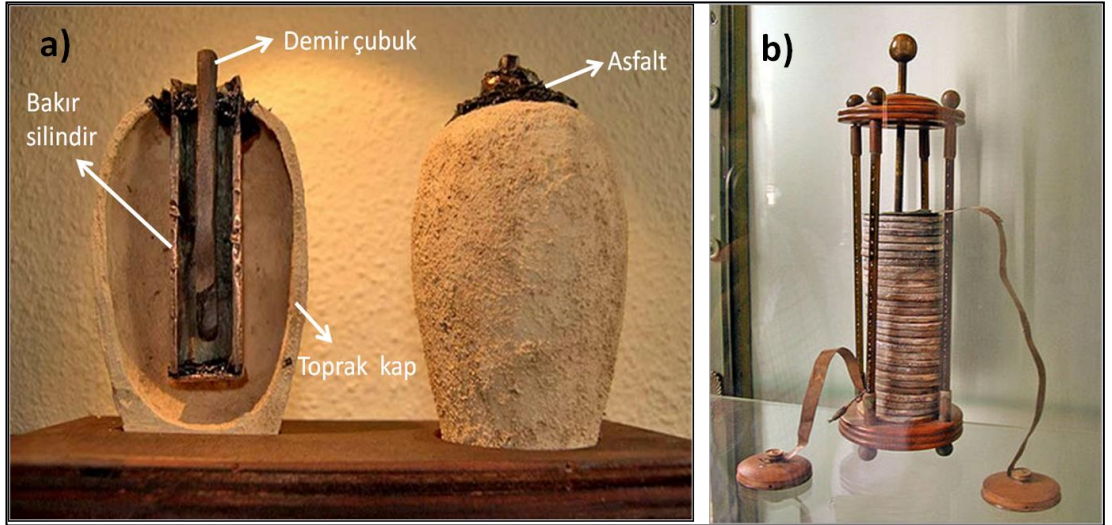
Şekil 2.2: Tipik bir pilin şematik gösterimi.

Pile ait şematik gösterim Şekil 2.2'de resmedilmiştir. Tipik bir pil, anot ve katottan ve bunlar arasındaki iyonik akışı sağlayan elektrolitten oluşmaktadır. Genel olarak anot (negatif elektrot) üzerinde yükseltgenme, katot (pozitif elektrot) üzerinde ise indirgenme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Anottaki yükseltgenme reaksiyonu sonucu oluşan elektronlar, harici bir devre ile katota aktarılmaktadır. Yine redoks reaksiyonları sonucu oluşan iyonlar ise elektrolit içerisinde hareket etmektedir. Anot ve katot, kısa devre gerçekleşmemesi için elektronik olarak yalıtkan olan separatör tarafından ayrılmaktadır. İyonlar elektrolit içerisinde geçerek, katota ulaşır ve katotta indirgenme reaksiyonu gerçekleşir.

2.1.1. Batarya Tarihi

Bataryalar uzun bir zamandan beri, bilhassa mobil aygıtların yaygınlaşması ile birlikte gündelik hayatımızda vazgeçilmez bir hale gelmiştir. Wattsat (Wh) seviyesinde kullanımı olan cep telefonlarından, MWh seviyesindeki yük dengeleyicilere kadar geniş bir aralıkta enerji depolanmasını sağlayan sistemlerdir. Elde edilen enerji veriminin yüksek olması, bataryaları önemli hale getiren bir diğer etmendir.

1938 yılında Alman arkeolog Wilhelm Konig tarafından Bağdat'ta yapılan kazı çalışmalarında 2000 yıllık olduğu öne sürülen bir çömlek bulunmuştur. Bu çömleğin içerisine monte edilmiş bir bakır silindir, silindir etrafında demir bir çubuk ve çubuğun ağzını kapatan asfalt yapısı bulunmaktadır (Şekil 2.3.a). Elde edilen bu nesnenin pil olduğu düşünülmüştür. Bu nesnenin pil olup olmadığına dair tartışmalar sürmektedir.



Şekil 2.3: a) Bağdat pili, b) Volta pili.

Batarya terimi ilk olarak Amerikalı bilim adamı ve siyasetçi Benjamin Franklin tarafından kullanılmıştır. Franklin, elektrik ile ilgili deneyler yapmaktaydı.

İlk gerçek batarya ise Alessandro Volta tarafından 1800 yılında geliştirilmiştir. Bu pil, çinko ve bakır elektrotlarını, elektrolit olarak da tuzlu suyu içermekteydi (Şekil 2.3.b). Ardından İngiliz bilim adamı John F. Daniell tarafından 1836 yılında bakır ve çinko elektrotlar ile bakır sülfat elektrolitten oluşan Daniell pili geliştirildi. 1868 yılında geliştirilen Leclanché pili ise çinko ve karbon elektrotlardan meydana

gelmekteydi. Günümüzde yaygın bir şekilde kullandığımız tek kullanımlık piller ise 1949 yılı sonrası bulunmuştur. Tek kullanımlık pillere şarj edilemeyen-birincil bataryalar denmektedir.

Şarj edilebilen-ikincil bataryalar ise, kullanımdan sonra şarj edilerek tekrar kullanılabilen pillerdir [Dunn et al., 2011]. Bu pillere örnek olarak kurşun asit (Pb-acid, 1859) nikel-kadmiyum (Ni-Cd, 1899), nikel-metal hidrit (NiMH, 1989) ve lityum-iyon piller örnek gösterilebilir. Günümüzde en yaygın kullanılan pil çeşidi lityum-iyon pillerdir.

2.2. Lityum-İyon Piller

Lityum en düşük ağırlığa sahip metal olması nedeniyle ideal bir anot malzemesidir. Aynı zamanda -3,04 V değeriyle hidrojene karşı en düşük potansiyele sahip malzemedir. Ancak, oldukça reaktif bir malzeme olması nedeniyle de doğrudan anot olarak kullanımı güvenlik problemleri yaratmaktadır. Daha önce yapılmış olan çalışmalar sürekli tekrar eden şarj-deşarj proseslerinin lityum metali üzerinde düzensiz lityum birikmesine neden olduğunu göstermiştir. Daha açık bir deyişle,deşarj sırasında lityum anodu terk eden lityum iyonları şarj sırasında tekrar lityuma dönmekte, ancak bu geri dönüş sırasında lityum iyonları lityum yüzeyinde belirli yerlerde birikmektedir. Bu sebeple dendrit adı verilen yapılar meydana gelmektedir. Bu dendritik oluşumlar kimi zaman separatörü dahi delerek katoda ulaşmakta ve kısa devreye neden olmaktadır. Dendrit etrafında gerçekleşen aşırı ısınma, patlama gibi güvenlik problemlerine neden olabilmektedir. 1970'li yıllarda Exxon firması tarafından TiS_2 ile lityum metalinin kullanıldığı pil kompozisyonu denenmiş, ancak güvenlik problemleri nedeniyle bu sistemin çalıştırılması rafa kaldırılmıştır.

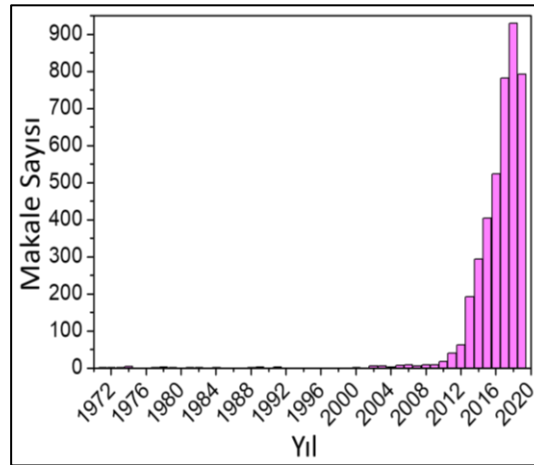
Lityum kaynaklı problemlerin önlenmesi için iki ayrı çözüm önerisi ortaya atılmıştır; (i) lityum iyonlarının lityum üzerinde homojen bir şekilde kaplanması için uygun elektrolit kullanımı, (ii) lityum yerine reaktif olmayan bir anot malzemesinin geliştirilmesi [Scrosati, 2011]. İlk çözüm önerisi M. Armand tarafından 1978 yılında ortaya atılmıştır [Scrosati, 2011]. İlgili çalışmada lityum triflat tuzu içeren polietilen oksit polimer elektrolitinin kullanımı çözüm olarak sunulmuştur. Ancak kinetik problemler nedeniyle polimer elektrolit kullanımı da gerçek bir çözüm olamamıştır. Bu nedenle lityum elektrotu alternatif olabilecek anot malzemelerinin

geliştirilmesinin uzun vadede daha uygulanabilir olduğu düşünölmüştür. John Goodenough tarafından 1980 yılında tabakalı yapıdaki LiCoO_2 katot malzemesinin geliştirilmesi [Mizushima et al., 1981] ve ardından grafit tabakaları içerisine lityum iyonunun girebildiğinin (interkalasyon) keşfi [Yazami and Touzain, 1983] ile günümüzde kullanılan LİB'lerin ilk adımı atılmıştır. Bu iki malzemenin pil olarak bir araya getirilmesi ise 1991 yılında Sony tarafından gerçekleştirilmiş ve ticari olarak piyasaya sürölmüştür. Bu kompozisyon sayesinde 3,8 V hücre potansiyeli ve 180 Wh/kg enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Bu pil, Pb-asit bataryalara nazaran 5 kat fazla enerji yoğunluğu sağlamaktadır [Scrosati, 2011]. Sony'nin bu atılımı ile beraber Li-iyon bataryaların gündelik hayatımızda vazgeçilmez hale gelmesinin ilk adımı atılmıştır. Bu tarihten itibaren bataryalara olan ilgi günden güne artmıştır ve enerji yoğunluğu daha yüksek olan pil kompozisyonları üzerine olan araştırmalar halen devam etmektedir.

3. LİTYUM-KÜKÜRT BATARYALAR

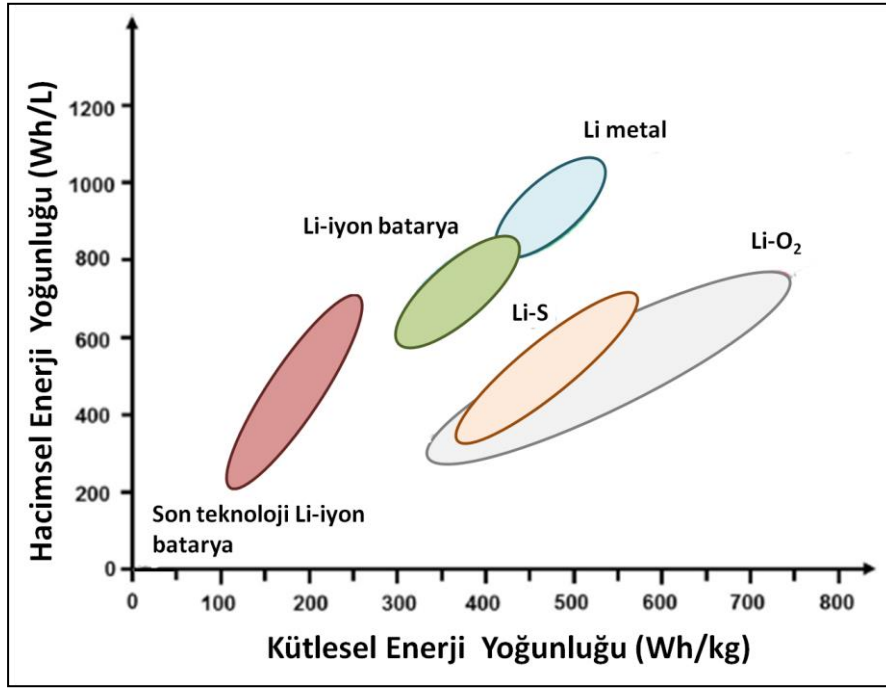
LİB'lerin 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilmesi ile birlikte portatif cihazlar dünya genelinde oldukça fazla kullanılmaya başlamıştır. Ancak, LİB'lerin pratikte neredeyse teorik kapasitesine erişilmiştir, dolayısıyla artık bir durağan dönemine girdikleri söylenebilir. Ayrıca, LİB'lerin enerji yoğunluğu elektrikli araçlar gibi büyük ölçekteki uygulamalar için yeterli değildir. LİB'lerin bütün sistem içerisindeki enerji yoğunluğu 100-150 Wh/kg'dir ve bu değer içten yanmalı motorlarla rekabet edebilecek bir seviyede değildir [Demir-Cakan et al., 2013]. İçten yanmalı motora sahip bir araçla alınabilecek menzil yaklaşık 800-1000 km arasında iken, LİB'in tek şarjı ile gidilebilecek mesafe bu değere göre oldukça düşük kalmaktadır. Elektrikli araçların alacakları menzilin artması için kullanılacak batarya tipinin enerji yoğunluğunun yüksek olması gerekmektedir. Bu bağlamda bilhassa elektrikli araç uygulamaları için Lityum-Kükürt (Li-S) bataryalar oldukça uygun bir alternatiftir.

Kükürtün pozitif elektrot olarak ilk kullanımı 1960'lı yıllara dayanmaktadır. Aslında LİB'lerden bile önce kükürt bazlı batarya çalışmalarına başlanıldığı söylenilebilir. 1962 yılında Herbert ve Ullmann, kükürtü ilk defa elektrot malzemesi olarak kullanmışlardır. Anot olarak ise lityum kullanılmıştır. Ancak bu gelişme sonrası gelen birtakım denemeler sonrasında arzu edilen sonuçlar elde edilemediğinden, Li-S batarya alanındaki çalışmalar oldukça yavaşlamıştır.



Şekil 3.1: Yıl bazında makale sayısı grafiği. Sonuçlar Scopus.com sitesinden, 2019 yılının Ağustos ayına yapılan yapılan yayınlara "Lithium-Sulfur batteries" yazılarak elde edilmiştir.

2009 yılında Linda Nazar ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışma Li-S batarya alanında büyük gelişmeleri de beraberinde getirdi. Bu çalışma, temelinde kükürtün iletken ve gözenekli bir karbon malzemesi olan mezogözenekli karbon yapısı içerisine nüfuz ettirilmesini içermekteydi. Bu çalışmanın ardından, Li-S bataryalara olan ilgi büyük bir oranda arttı. Şekil 3.1'de görüleceği üzere, 2009 yılından bu yana Li-S batarya alanında çıkartılan makale sayısı her yıl katlanarak artmış ve 2019 yılının Ağustos ayına kadar toplamda 4095 makale basılmıştır.

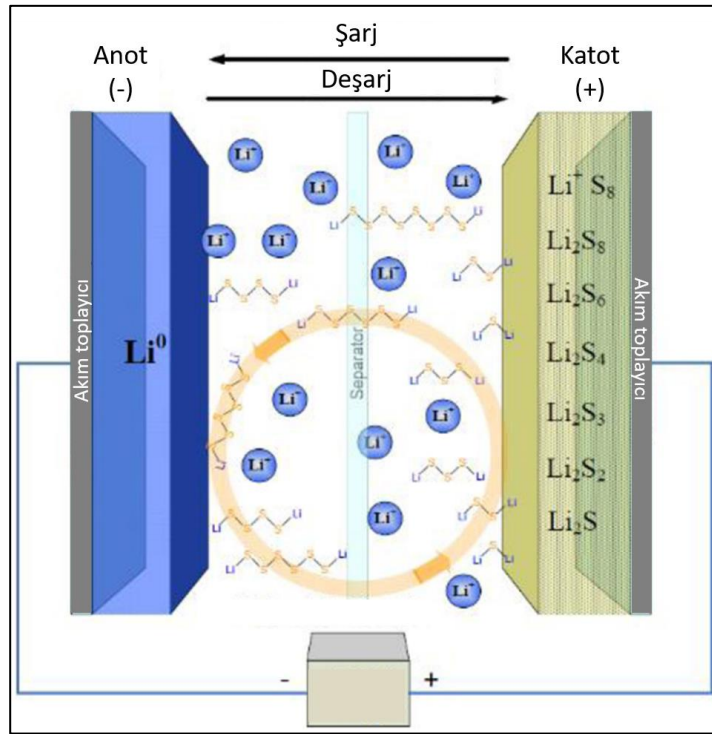


Şekil 3.2: Li-S bataryaların diğer lityum bazlı bataryaların spesifik enerji ve enerji yoğunluğuna göre konumu.

Daha önce de bahsedildiği üzere, Li-S bataryalar 2600 Wh/kg değeri ile birlikte, diğer Li-iyon batarya teknolojilerine göre oldukça yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu değer sadece kükürtün ağırlığı baz alınarak hesaplanmaktadır. Tüm hücre bileşenleri göz önüne alındığında, paket haline getirilmiş bir Li-S bataryaya ait gerçek enerji yoğunluğunun yaklaşık 400-600 Wh/kg bandında olduğu söylenebilir. Bu değer elektrikli araç uygulamaları için yeterlidir [Bruce et al., 2012, Evers and Nazar, 2013, Placke et al., 2017, Yin et al., 2013] (Şekil 3.2).

3.1. Çalışma Mekanizması

Tipik bir Li-S batarya hücresi birbirinden elektrolite batırılmış separatör ile ayrılmış olan Li anot ve S katottan oluşmaktadır (Şekil 3.3) [Li et al., 2015]. Katot olarak halka şeklinde, sekiz kükürt atomundan oluşan ortorombik kükürt (α -S₈) formu kullanılmaktadır. Kükürtün yanında iletken bir gözenekli karbon yapısı bulunur ve genellikle kükürt gözenekli karbon içerisinde emdirilmiş haldedir. Partiküllerin birbirine bağlanması ve bütünleşik bir yapı oluşturması amacıyla bağlayıcı kullanılmaktadır. Çamur haline getirilmiş olan katot, alüminyum akım toplayıcı üzerine kaplanarak kullanılır.

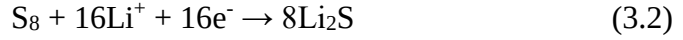


Şekil 3.3: Li-S bataryaya ait şematik gösterim.

Li-S bataryalar çalışmaları sırasında dönüşüm (conversion) reaksiyonu geçirirler. Lityum ve kükürt atomları bir araya gelir ve bileşik haline gelerek polisülfidler oluştururlar. Bu polisülfidler, bataryanın voltaj seviyesine göre uzun veya kısa zincirler halinde bulunurlar. Başlangıçta kükürt S₈ halinde bulunmaktadır. Hücre deşarj (indirgenme) reaksiyonuna başladığında Li oksitlenerek Li⁺ iyonu haline gelir ve elektronunu bırakır.



Elektron (e^-) harici bir devreden, Li^+ iyonu ise elektrolit içerisinde separatörden geçerek katota ulaşır. Kükürt katot ise, katota ulaşan Li^+ iyonu ve e^- sayesinde indirgenir.

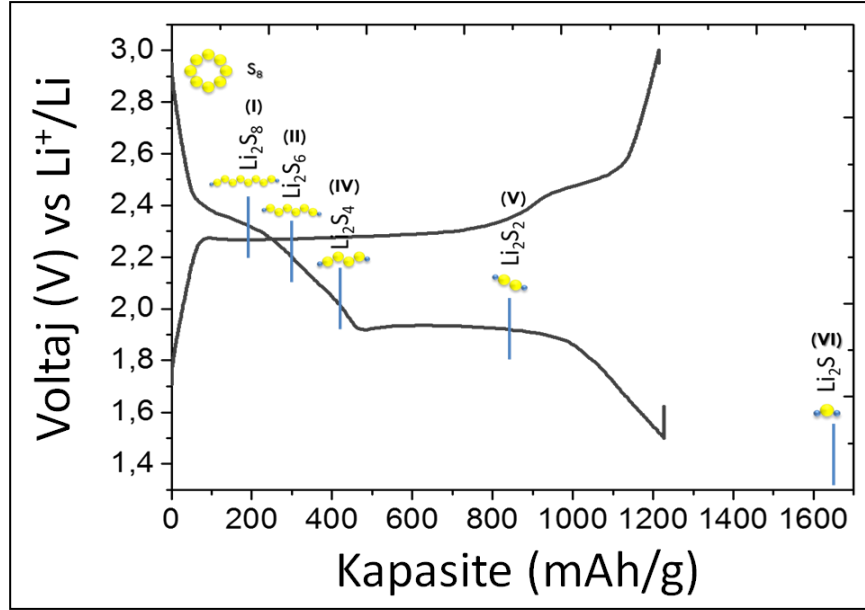


Hücre potansiyelinin Li'ye karşı yaklaşık 2,2 V seviyesinde olduğu bir Li-S hücresinde toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Kükürt, geleneksel LİB'lerde kullanılan katot malzemelerine nazaran daha düşük moleküler ağırlığa sahiptir (32,066 g/mol). Her bir kükürt atomu 2 elektron kabul etmektedir. Bu özellikleri göz önünde bulundurularak teorik kapasite hesabı yapıldığında kükürtün teorik kapasitesi 1672 mAh/g olmaktadır. Bu kapasite değeri, pratikte kullanılan LİB katotlarına göre yaklaşık 5 kat fazladır. Teorik kapasitenin yüksek olmasının bir diğer nedeni de, hücrede gerçekleşen reaksiyonların dönüşüm reaksiyonuna dayalı olmasıdır. Tipik bir LİB'de interkalasyon mekanizması görülmektedir ve elektrotun kabul edebildiği elektron sayısı sınırlıdır. Li-S bataryalarda görülen dönüşüm mekanizmasında Li ile S reaksiyona girer ve hücre reaksiyonu sırasında farklı uzunlukta polisülfid türleri oluşur.

Bir Li-S batarya hücresinin deşarjı sırasında reaksiyon Şekil 3.4'ten görüleceği üzere halkalı S_8 yapısı ile başlar. Deşarj profilinde 2 adet plato görülür. Yaklaşık 2,4 V'de S_8 'in halkalı yapısı bozulur ve Li ile Li_2S_8 oluşturur. 2,4 V ile 2,0 V arasında uzun zincirli polisülfitlerin (Li_2S_x , $8 \geq x \geq 4$) oluşumu gerçekleşmektedir. Yaklaşık 2,0 V'de görülen platoda uzun zincirli polisülfitlerin kısa zincirli polisülfidlere (Li_2S_x , $4 \geq x \geq 2$) dönüşümü gerçekleşir. 2,0 V ve altında ise Li_2S_2 ve Li_2S 'e dönüşüm gerçekleşmektedir. Li_2S_4 'e olan dönüşümün gerçekleştiği 2,4 V'ye kadar toplam kapasitenin %25'i (418 mAh/g), Li_2S_4 'ten Li_2S 'e olan dönüşümün gerçekleştiği 2,4 V ile 1,5 V aralığında ise toplam kapasitenin %75'i (1252 mAh/g) elde edilir [Park et al., 2018].



Şekil 3.4: Li-S bataryalara ait temsili voltaj profili.

Li-S bataryalarda gerçekleşen reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Hücrenin deşarjı sırasında oluşan uzun zincirli polisülfidler aprotik çözücü içeren elektrolit içerisinde büyük oranda çözünmektedirler. Deşarj ürünü olan $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ ise oldukça yalıtkan bir yapıdadır ve elektrolit içerisinde çözünmez. Polisülfidler bahsedilen elektrolit içerisinde çözünme ve çözünmeme durumları nedeniyle batarya reaksiyonları olumsuz etkilenmekte ve Li-S bataryaların ticarileşmesinde büyük engel teşkil etmektedir.

3.2. Li-S Bataryalarda Görülen Problemler

Li-S bataryalar ümit vaat eden özelliklerine rağmen halen pazarda kendine yer bulamamıştır. Bunun nedeni, hücrenin kompleks reaksiyonlarının neticesinde hücrede gerçekleşen hızlı kapasite kayıplarıdır.

Li-S bataryada görülen problemler şu şekilde sıralanabilir;

- Kükürtün yalıtkan doğası,
- Deşarj reaksiyonu sırasında oluşan polisülfidler aprotik çözücü içeren elektrolit içerisinde büyük ölçüde çözünmesi,

- Elektrolit içerisinde çözünen polisülfidlerin anot ve katot arasında gidip gelerek sürekli indirgenmesi ve bunun neticesinde şarj voltajına ulaşamaması. (Mekik/Shuttle Etkisi)
- Mekik Etkisi neticesinde gerçekleşen aktif malzeme kaybı nedeniyle ilk çevrimin ardından hızlı kapasite düşüşünün gözlenmesi.
- Deşarj sonunda, yalıtkan olan ve elektrolitte çözünmeyen lityum sülfid (Li_2S) oluşumu neticesinde gözlenen büyük hacim genişlemesinin (%80) katottaki elektronik bağlantıları çökertmesi. Ayrıca Li_2S 'in elektrotlar üzerinde birikerek hücre direncini arttırması.
- Oldukça reaktif olan Li metalinin anot olarak kullanılması nedeniyle güvenlik sorunlarının ortaya çıkması.

Bu bölümde yukarıda bahsedilen problemler her bir hücre bileşenine atfedilerek, tek tek ele alınacaktır.

3.2.1. Kükürt Katot Kullanımından Kaynaklı Problemler

Katot bazlı en önemli kısıtlamalardan biri, kükürtün oldukça yalıtkan bir malzeme olmasına dayanmaktadır. Kükürtün iletkenlik değeri 5×10^{-30} S/cm'dir ve bu değer kükürtün tek başına katot olarak kullanılması için oldukça düşüktür. Bu da, katot elektrotun hazırlanması sırasında kükürtün yanında iletken karbonun kullanımını zorunlu kılmaktadır. Ancak, kükürt ve karbonun katot içindeki oranı oldukça büyük bir önem arz etmektedir. Bunun sebebi, kükürt harici kullanılan malzemelerin miktarındaki artışın hücrenin enerji yoğunluğunu düşürmesidir. Bu durum Li-S bataryaların ticarileşmesini engelleyen en önemli nedenlerden biridir.

Katot bazında görülen bir diğer problem, deşarj sırasında katotun geçirdiği faz dönüşümleri neticesinde oluşan Li_2S 'in yarattığı büyük hacim genişmesi (%80) ve bunun neticesinde katot yapısının parçalanmasıdır. Katot yapısının geçirdiği deformasyon neticesinde elektrot içerisindeki elektronik bağlantılar da çöktüğünden, hızlı kapasite kaybı gerçekleşmektedir. Ayrıca, deşarj ürünü olan Li_2S oldukça yalıtandır ve çoğu zaman şarj sırasında kükürte geri dönüştürülemez [Demir-Cakan, 2015]. Bu da kimi zaman şarj sırasında Li_2S 'in elektrotlar üzerinde birikmesine ve hücre direncinin artmasına neden olur. Ayrıca Li_2S 'in şarj sırasında geri

dönüştürülememesi, aktif malzeme kaybına ve dolayısıyla hızlı kapasite kaybına neden olmaktadır.

3.2.2. Elektrolit Kaynaklı Problemler

Li-S bataryalarda, katot olarak kullanılan kükürt deşarj reaksiyonu başlangıcında halkalı S_8 yapısındadır. Deşarj reaksiyonu ilerledikçe kükürtün halkalı yapısı bozulur ve önce uzun zincirli polisülfidlere, ardından kısa zincirli polisülfidlere dönüşüm gerçekleşir. Oluşan uzun zincirli polisülfidler aprotik çözücü içeren elektrolitler içerisinde büyük ölçüde çözünmektedir. Çözünen bu polisülfidler aktif malzeme kaybına neden olur. Ayrıca bu durum elektrolitin viskozitesini artırarak iyonik iletkenliğini düşürür [Kolosnitsyn and Karaseva, 2008]. Bu durum hücre performansını büyük ölçüde etkilemektedir.

Bunların yanı sıra, daha evvel detaylı bir şekilde anlatılmış olan Mekik Etkisi (Shuttle Effect) elektrolit kaynaklı gerçekleşen en büyük problem olarak adlandırılabilir. Bu etki, Kolombik verimin azalmasına yol açmaktadır. Mekik Etkisi düşük çevrim hızlarında daha şiddetli gerçekleşmektedir. Nedeni, göç sırasında polisülfidlerin daha çok zamana fırsat bulmalarıdır. Gerçekleşen Mekik Etkisi sonucu şarj reaksiyonunun tamamlanamaması elektrokimyasal sürecin devamlılığını da olumsuz yönde etkiler. Dolayısıyla hücrenin çevrim ömrü kısılır ve hücre çalışamaz hale gelir.

3.2.3. Lityum Anot Kullanımından Kaynaklı Problemler

LİB'lerin aksine, Li-S batarya sistemlerinde anot olarak metalik Li kullanılmaktadır. Li metalinin tercih edilme sebebi, Li'nin en elektropozitif (-3,04 V vs SHE) ve en hafif (6,941 g/mol) metal olmasıdır. Ancak Li metalinin anot olarak kullanıldığı ilk günden bu yana, Li'nin neden olduğu problemlere halen çare bulunamamıştır. Li kullanımı iki probleme neden olmaktadır;

- Bataryanın çalışması sırasında, Li^+ iyonlarının Li yüzeyine geri döndüğünde tercihi olarak kaplanması nedeniyle bir süre sonra dendrit oluşumunun gerçekleşmesi ve dendritlerin separatörü dahi delerek katota ulaşması problem

teşkil etmektedir. Bunun neticesinde kısa devre gerçekleşmektedir. Ayrıca dendrit etrafındaki ısınma bir süre sonra alevlenmeye neden olabilmektedir.

- Düşük Kolombik verime (Coulombic Efficiency) neden olması.

Düşük Kolombik verime çare olarak gerekenden fazla miktarda lityum metali kullanılması fikri önerilmiştir [Demir-Cakan, 2017, Yin et al., 2013]. %300 fazla miktarda Li kullanımı bu soruna çare olabilmektedir. Ancak bu durumda da hücrenin enerji yoğunluğundan ödün verilmektedir. Dendrit oluşumuna ise henüz kalıcı bir çözüm bulunamamıştır.

3.3. Literatürde Li-S Bataryalar ile İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar

Bu bölümde, bir önceki bölümde ele alınan Li-S bataryaya ait problemler için literatürde geliştirilen çözüm önerilerinden bahsedilecektir. Çözüm önerileri her bir hücre bileşeni için ayrı ayrı ele alınacaktır.

3.3.1. Katot Çalışmaları

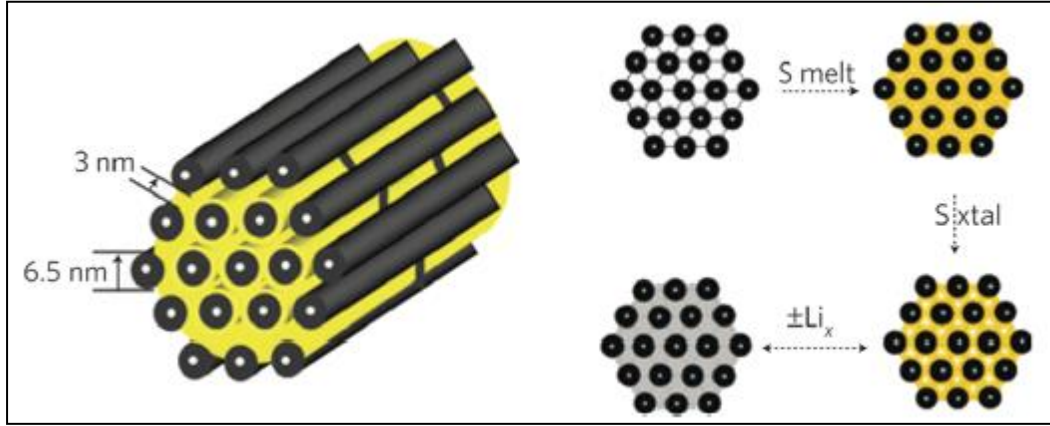
Li-S batarya alanında yapılan çalışmaların genelinde başlı katot optimizasyonu çekmektedir ve en çok ele alınan hücre bileşenidir. Yapılan çalışmalarda temel amaç, kükürtün yalıtkanlığını gidermek ve Mekik Etkisi'ne neden olan uzun zincirli polisülfidlerin elektrolite geçişini engellemektir. En çok kullanılan stratejilerden biri kükürtü fonksiyonelleştirilmiş gözenekli ve iletken yapılar içerisine nüfuz ettirmektir. Bu yapıların dizaynı sırasında yapının kükürtü içerisinde barındırabilmesi, kükürt kullanımının ve reaksiyon kinetiğinin artırılması için yüksek Li^+ ve elektron iletkenliğine sahip olması, çevrim stabilitesini iyileştirmek için lityum polisülfidlerin fiziksel ve/veya kimyasal olarak bağlanarak yapıda tutulmasının sağlanması ve deşarj sonunda gerçekleşen hacim genişlemesini tolere edebilecek bir yapıda olmasının göz önünde bulundurulması gerekmektedir [Park et al., 2018]. Bu doğrultuda literatürde birçok malzeme önerilmiş ve sentezi yapılmıştır. Rapor edilen malzemeler şu şekilde sınıflandırılabilir:

- Karbon bazlı malzemeler:

Kükürtün biriktirildiği yapılar içerisinde karbon bazlı yapılar üzerine en çok çalışılan yapılardan olmuştur. Bunun en büyük nedeni, gözenekli ve iletken yapıların karbon ile kolaylıkla elde edilebiliyor oluşudur. Daha da açmak gerekirse, karbonun iletken yapısı sayesinde kinetik avantaj sağlanabilmektedir. Diğer yandan, geniş yüzey alanları, düşük yoğunlukları ve gözenekli yapıları sayesinde karbonun mikro/mezo/makrogözenekleri içerisinde kükürt fiziksel olarak hapsedilebilecektir. Ayrıca, lityum polisülfitlerin kimyasal olarak yapıya bağlanarak daha kuvvetli bir şekilde yapıda tutulması için karbon yapısı çeşitli elementler ile doplanarak kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilmektedir.

2009 yılında Linda F. Nazar ve çalışma grubunun kükürtü, laboratuvar ortamında ürettikleri mezogözenekli karbon yapısı içerisine nüfuz ettirme işlemi Li-S batarya alanında önemli bir gelişme olarak yerini almıştır [Ji et al., 2009]. İlgili çalışmada kükürt erime sıcaklığının üzerinde ve viskozitesinin en düşük olduğu nokta olan 155°C'de kapiler kuvvet etkisiyle karbon mezogözenekleri içerisine nüfuz ettirilmiştir (Şekil 3.6). Bu sayede hem kükürte iletkenlik kazandırılmış, hem de oluşan polisülfitler (Li_2S_x) karbon mezogözenekleri içerisinde tutularak elektrolite kaçması engellenmiştir. Bu çalışmanın öncülüğünde kükürt daha sonra grafen [Wang et al., 2011], genişletilmiş grafen [Li et al., 2011], karbon nanotüp [Guo et al., 2011], karbon nanofiberler [Zheng et al., 2011] ve içi boş karbon kürecikleri [Zhang et al., 2012a] içerisine nüfuz ettirilmiştir. Ancak bu yaklaşım çevrim ömrünü arzu edilen seviyelere çıkaramamıştır. Bunun nedeni, bataryanın çalışması sırasında oluşan polisülfitlerin konsantrasyon farkı nedeniyle gözeneklerden çıkarak elektrolite kaçışıdır. Daha açık bir deyişle, polar olan polisülfitler, polar olmayan karbon yapısına kalıcı olarak tutunamamaktadır. Bu nedenle gözenekli yapıların kullanımı başlangıç için iyi bir alternatif gibi görünse de, kalıcı bir çözüm sunamamıştır. Bunun üzerine karbon yapısının polar hale getirilmesi suretiyle polisülfitlerin yapıda tutulması hedeflenmiştir [Li et al., 2018a, Li et al., 2018b]. Bu sayede polisülfitler ile karbon arasında kimyasal bir bağ oluşturulmuş ve bu kuvvetli bağ sayesinde polisülfitlerin elektrolite kaçışı büyük ölçüde engellenmiştir. Bu bağlamda, bor [Yang et al., 2014] ve azot [Song et al., 2014] ile katkılandırılmış karbon, yapısında bolca oksijen içeren fonksiyonel gruplar bulunan grafen oksit [Ji et al., 2011a, Zhang et al., 2012b], fonksiyonelleştirilmiş grafen [Li et al., 2014a, Xu et al., 2014], metal organik kafes [Demir-Cakan et al., 2011, Li et al., 2016c] ve metal oksit içeren

karbon yapıları [Demir-Cakan et al., 2011, Ji et al., 2011b] çözüm önerisi olarak sunulmuş ve bu yaklaşımlar ile ciddi kapasite artışları elde edilmiştir.



Şekil 3.5: Linda F. Nazar ve araştırma grubunun 2009 yılında yaptığı ve Li-S batarya alanındaki çalışmalara öncülük eden yaklaşımının şematik gösterimi [Ji et al., 2009].

- Polimer bazlı malzemeler:

Kükürt içeren polimerlerin sentezi polisülfidlerin neden olduğu Mekik Etkisi'nin yavaşlatılmasında etkili olan bir diğer yaklaşımdır. Kükürt polimerler, elementel kükürtün seçilen bir monomer ile reaksiyonu sonucu sentezlenebilir. Kükürt zincirleri organik monomerlere kimyasal olarak tutunarak homojen ve çapraz bağlı polimer ağ yapısı oluşturur. Bu konuda yapılan çalışmalara Pyun ve çalışma grubu öncülük etmiştir [Chung et al., 2013]. İlgili çalışmada halka yapısındaki kükürt (S₈) ile 1,3-diizopropenilbenzen bir araya getirilerek serbest radikal kopolimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ancak elde edilen polimerin iyonik ve elektrik iletkenliği düşük olduğundan, arzu edilen performansa ulaşamamıştır. Li⁺ iyon taşınımı üç boyutlu, birleşik yapıdaki gözenekli kükürt polimerler kullanılarak iyileştirilmiştir [Kim et al., 2015].

Yukarıda bahsedilen karbon ve polimerle kompozit oluşturma yaklaşımının yanında, literatürün aksi yönde yapılan bir yaklaşım da oldukça dikkat çekmiştir. Bu yaklaşımda elementel kükürt yerine, laboratuvar ortamında sentezlenmiş olan polisülfidler katot olarak kullanılmıştır [Demir-Cakan et al., 2013]. İlgili çalışmada, iletkenlik sağlayan karbon hücreye eklenmiş, ardından üzerine polisülfit içeren elektrolit (katolit) damlatılmıştır. Bunun sonucunda belirgin bir kapasite artışı elde edilmiş ve bu durum iki nedene bağlanmıştır. İlki, kükürt gözenekli bir yapı içerisine

nüfuz ettirilmediğinden, hacim genleşmesinden kaynaklanan olumsuz etki yok edilmiştir. Dolayısıyla katotun deforme olması engellenmiştir. Diğer ise, polisülfidlerin Li anot üzerinde oluşturduğu koruyucu tabaka sayesinde Li-S hücresi içinde gerçekleşen parazitik reaksiyonların engellenmesidir.

Li-S batarya sisteminde görülen kapasite kaybının belki de en önemli nedeni, Li_2S 'in oluşumu sırasında gerçekleşen hacim genleşmesinin katot yapısının çökmesine neden olarak, elektronik bağlantı yollarını deforme etmesidir. 2012 yılında yapılan bir çalışmada Li_2S katot olarak kullanılmıştır [Yang et al., 2012]. Li_2S zaten Li içeren bir halde bulunduğundan, Li metali içermeyen alternatif anot malzemeleriyle kullanılabilir. Bu da güvenlikten doğan riskleri minimuma indirmektedir. Ayrıca, halihazırda Li_2S başlangıç malzemesi olacağından, katotta hacim genleşmesi gerçekleşmeyecektir. Bu iyi özelliklerinin yanında Li_2S oldukça yüksek teorik kapasiteye de sahiptir (1166 mAh/g). Bu değer kükürtün teorik kapasitesinin altında olsa da, LIB'lerde kullanılan birçok katot malzemesinden oldukça yüksektir. Sülfid, bahsedilen avantajlarının yanında kükürt ile aynı dezavantajlara sahiptir. Kükürt gibi oldukça yalıtkandır ve bataryanın çalışması sırasında elektrolit içerisinde çözünen polisülfid oluşumları gözlenmektedir. Kükürtün dezavantajlarına ek olarak, Li_2S oksijene ve neme karşı duyarlı bir malzemedir.

Li_2S 'in batarya çalışmaları sırasında elektrokimyasal olarak aktifleştirilmesi gerektiği, Cui tarafından yapılan bir çalışma ile ortaya çıkmıştır [Yang et al., 2012]. Bu çalışmada, mikrometre boyutunda olan Li_2S partiküllerinin sahip olduğu büyük aktivasyon bariyerinin ilk şarj sırasında aşılması gerektiği belirtilmiştir. Diğer yandan, Li_2S 'in düşük elektriksel ve iyonik iletkenliğinin üstesinden gelinebilmesi için iletken karbon yapılarıyla kompoziti oluşturulmuştur [Cai et al., 2012, Nan et al., 2014]. Li_2S 'in katot ile daha sıkı bir bağ kurması için fonksiyonel karbon grupları ile de kompozitleri oluşturulmuştur. Bu bağlamda Archer ve çalışma grubu poliakrilonitrili (PAN) karbon kaynağı olarak kullanarak N-doplanmış bir karbon yapısı elde etmiş ve Li_2S 'in PAN yapısındaki nitril ile bağlanmasını sağlamışlardır [Guo et al., 2013].

Li_2S alanında kullanılan bir diğer yaklaşım ise, katot kompozitinde Li_2S 'in uzun zincirli polisülfidlere yükseltgenmesini sağlayacak olan LiI ve V_2O_5 [Demir-Cakan, 2015] gibi katkı malzemelerinin kullanılmasıdır. Bu katkı malzemeleri sayesinde aktivasyon bariyeri yüksek voltaj seviyelerine çıkılmadan aşılmaktadır.

Dolayısıyla olası elektrolit bozunması probleminin de önüne geçilmektedir [Demir-Cakan, 2015].

Sonuç olarak, Li-S batarya alanında kükürt, polisülfidler ve lityum sülfidin katot olarak kullanımı yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Katot malzemesinin hangisi olduğundan bağımsız olarak, kullanılan aktif malzemenin hücre içerisindeki miktarının maksimumda tutulması enerji yoğunluğundan ödün vermemek adına oldukça önemlidir. Bu bağlamda, aktif malzemenin katot kompoziti içerisindeki miktarının en az %70 olması, LİB'lerin enerji yoğunluğunun aşılması için oldukça önemlidir [Hagen et al., 2015].

3.3.2. Elektrolit Çalışmaları

Bataryaların elektrokimyasal performansı için elektrolitin önemi oldukça büyüktür. Bataryanın çalışması sırasında anot ve katot arasındaki iyonik iletkenliği sağlamak ve reaksiyon kinetiğini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple uygun elektrolitin seçimi bataryalar için büyük önem arz etmektedir.

İyi bir elektrolitten beklenen özellikler şu şekildedir [Demir-Cakan et al., 2013];

- İyonik olarak iletken olmalı,
- Elektronik olarak yalıtkan olmalı,
- Isıl kararlılığa sahip olmalı,
- Kimyasal olarak kararlı olmalı,
- Elektrolit ve separatör ile uyumlu olmalı ve bu bileşenleri ıslatabilmeli,
- Çevre dostu olmalı, sağlığa zararlı olmamalı,
- Ucuz olmalı.

Li-S bataryalarda polisülfidler elektrolit içerisinde çözünmesi sonucu gerçekleşen olumsuz etkiler nedeniyle elektrolit seçiminin bu batarya türü için daha da kritik olduğu söylenebilir. Yukarıda sayılan özelliklere ek olarak Li-S bataryalarda kullanılan elektrolitlerden lityum, kükürt ve polisülfidlere karşı kararlı olması ve polisülfidleri çözme kabiliyetinin bilinmesi gerekmektedir [Demir-Cakan et al., 2013].

Yukarıda da belirtildiği üzere, aprotik çözücü kullanılan elektrolitler polisülfidler büyük ölçüde çözmekte ve Mekik Etkisi'ne neden olarak hızlı kapasite kaybına ve düşük çevrim ömrüne neden olmaktadır. Bu noktada, literatürde Li-S batarya alanında elektrolite dayalı olarak birçok yaklaşım geliştirilmiştir.

Sıvı elektrolitler, bilhassa organik aprotik içeren elektrolitler, Li-S batarya alanında çokça kullanılırlar. Kullanılan çözücünün viskozitesi, donör numarası, dielektrik sabiti gibi özellikleri elektrolitin polisülfid çözme davranışını belirlemede en önemli parametrelerdendir. Li-S batarya alanında yapılan çalışmalarda genel olarak eter bazlı çözücüler kullanılmaktadır. Kullanılan eterler lineer ve halkalı yapıdadır [Demir-Cakan, 2017]. Eter bazlı çözücüler polisülfidler büyük oranda çözmektedirler. Polisülfidlerin büyük oranda çözünebilmesi genelde olumsuz bir durum olarak addedilse de, aynı zamanda çözünen polisülfidlerin deşarj sırasında tamamen indirgenmesine de yardımcı olmaktadır [Gao et al., 2011]. En çok kullanılan eter bazlı çözücüler tetra etilen glikol dimetil eter (TEGDME), dioksolan/dimetoksietan (DOL/DME) karışımı olmaktadır. Çalışmaların büyük çoğunluğunu DOL/DME karışımı teşkil etmektedir. DME'nin polisülfid çözme kabiliyeti yüksektir ve polisülfidler DME içerisinde rahatlıkla hareket ederler. Ancak DME lityuma karşı reaktiftir. DOL ise polisülfidler çözme kabiliyeti açısından daha kısıtlı bir yeteneğe sahiptir, ancak lityum yüzeyinde daha kararlı bir SEI oluşumu sağlamaktadır [Mikhaylik et al., 2010, Zhang, 2013]. Bu iki çözücünün bir arada kullanımı sinerjik etkilerinden dolayı daha iyi bir performans elde edilmesini sağlamaktadır. TEGDME ise, lityum tuzlarını büyük oranda çözme kabiliyetine ve deşarj kapasitesini arttırmada olumlu etkiye sahiptir [Ryu et al., 2006].

Tuz seçimi Li-S bataryalar için fazla çalışılan bir konu değildir. En çok kullanılan tuz LiTFSI (lityum bis(triflorometansulfonil)imid)'dir. Bu tuz, LiB'lerde en çok kullanılan tuz olan LiPF₆ (lityum hekzaflorofosfat) 'ya göre daha iyi iletkenlik ve ısı özellikler göstermektedir. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak ise daha kararlıdır [Dahbi et al., 2011].

LiB'lerde kullanılan karbonat bazlı çözücüler Li-S bataryalarda kullanılamamaktadır. Bunun nedeni, karbonat bazlı çözücülerin polisülfidler ile girdiği nükleofilik reaksiyonlardır [Yim et al., 2013]. Bu nedenle karbonat bazlı çözücülerin Li yüzeyinde sağladığı kararlı SEI tabakasından faydalanılamamaktadır.

Elektrolitler içerisinde yapılan en önemli iyileştirme, katkı malzemesi olarak LiNO₃ ile yapılmıştır [Aurbach et al., 2009]. LiNO₃ kullanımı ile lityum yüzeyi etkili

bir şekilde pasifleştirilerek daha kararlı hale getirilmiştir. Bu sayede Mekik Etkisi büyük ölçüde engellenmiştir. Ancak, LiNO_3 1,9 V altında çalıştırıldığında bozunmaktadır [Rosenman et al., 2015]. Ayrıca uzun süreli çevrimlerde LiNO_3 'ün tükenmesi nedeniyle, etkisi de azalmaktadır. LiNO_3 haricinde, polisülfidler de elektrolit içerisinde katkı malzemesi olarak kullanılmıştır [Lee et al., 2013a, Xu et al., 2013].

Performans artışı için önerilen bir diğer yaklaşım ise yüksek tuz konsantrasyonu kullanarak, polisülfidin elektrolit içerisindeki çözünürlüğünü azaltmaktır [Suo et al., 2013]. Ayrıca bu yaklaşımla polisülfitlerin elektrolit içerisindeki hareketi de kısıtlanmaktadır. Bu sayede belirgin bir performans artışı sağlanmıştır.

Li-S bataryalarda arzu edilen enerji yoğunluğuna ulaşılabilmesi için göz önünde bulundurulması gereken bir diğer parametre elektrolit/kükürt (E/S) oranıdır. Elektrolit miktarının hücrede artışı çevrim kabiliyetini ve kapasiteyi büyük ölçüde olumlu etkilese de, inaktif bir bileşen olduğundan enerji yoğunluğunda düşüşe yol açmaktadır. Arzu edilen enerji yoğunluğuna ulaşılabilmesi için gerekli E/S oranının 3 $\mu\text{L}/\text{mg}$ olması gerekmektedir [Hagen et al., 2015].

3.3.3. Anot Çalışmaları

Li metali anot olarak kullanıldığında büyük avantajlar sağlasa da, yarattığı güvenlik riskleri kullanımını neredeyse tamamen kısıtlamaktadır. Daha evvel de belirtildiği üzere, Li metali üzerinde oluşan dendrit yapısı hücrenin kısa devresine yol açmakta ve kimi zaman patlamalara dahi neden olabilmektedir. Bu etkileri en aza indirmek için en çok kullanılan yaklaşım olan "elektrolite katkı malzemesi ekleme yolu ile Li yüzeyini pasifleştirme" yaklaşımı elektrolit bölümünde ele alınmıştır. İlgili bölümde de belirtildiği üzere katkı malzemesi olarak en çok LiNO_3 kullanılmıştır [Aurbach et al., 2009]. Bunun yanı sıra polisülfidler [Xu et al., 2013], P_2S_5 [Lin et al., 2013] ve LiODFB (Lityum okzalidifloroborat) [Wu et al., 2014] kullanılan diğer katkı malzemelerindendir. Ayrıca metal katyonlar da Li metalini korumada kullanılmaktadır. Metal katyonlar genellikle SEI tabakasında kararlı yapıdadırlar ve reaktif Li'yi "self-healing electrostatic shield (SHES)" mekanizması ile etkili bir şekilde korumaktadırlar. Bu bağlamda sezyum ve rubidyum (Cs^+/Rb^+)

iyonları kullanılmıştır [Ding et al., 2013]. Bu iyonlar Li^+ iyonlarına göre daha düşük indirgenme potansiyeline sahiplerdir. Dolayısıyla Li^+ iyonunun Li yüzeyinde birikmesi sırasında, bu iyonlar Li yüzeyinde elektrostatik olarak koruyucu bir tabaka oluştururlar ve Li^+ iyonları Li yüzeyinden itilmek suretiyle uzaklaştırılır. Bu sayede dendrit oluşumu da engellenmiş olur.

Li'yi korumak için geliştirilen bir diğer yaklaşım ise Li yüzeyinin ince bir polimer tabakası ile kaplanmasıdır. 2003 yılında Park ve çalışma arkadaşları, hücreyi oluşturmada evvel Li yüzeyini ince bir polimer tabakası ile UV-cured polimerizasyon metodu aracılığıyla kaplamışlardır [Lee et al., 2003]. Bu çalışma sonrasında Li yüzeyi TEOS (tetraoksisilan) [Liu et al., 2018] ve Al_2O_3 [Yan et al., 2017] ile de kaplanmıştır.

Li'nin yanı sıra, Li içermeyen başka anot malzemeleri de güvenlik problemlerini ortadan kaldırmak adına denenmiştir. Denenen alternatif anot malzemeleri silisyum [Elazari et al., 2012, Hagen et al., 2014] ve kalaydır [Hassoun et al., 2011]. Ancak Li içermeyen anot malzemelerinin kullanılması için Li iyonu ihtiva eden bir katot yapısının varlığı zorunluluk teşkil etmektedir. Bunun için daha önceki bölümlerde ele alınan Li_2S kullanımı önerilmektedir.

3.3.4. Ara Tabaka Çalışmaları

Li-S batarya alanında yapılan çalışmaların çoğunluğunu katot bazında yapılan çalışmalar teşkil etmektedir. Ancak, yapılan çalışmalar karmaşık sentez prosesleri içerdiği için hem zaman açısından, hem de maliyet anlamında kayıp çok fazladır. Farklı bir yaklaşım olarak katot ve separatör arasına polisülfid engelleyici bariyer ara tabakalar eklemek başarılı bir yaklaşım olarak literatürde yerini almıştır [Su and Manthiram, 2012b]. Kullanılan ara tabakanın mikrogözenekli, iletken ve esnek olması, polisülfitlerin göçünü engelleyerek Mekik Etkisi'nin hafifletilişinde ve pilin çevrim stabilitesinin artışında etkili olmasını sağlamaktadır. Ara tabakalar iletken olmaları halinde sadece polisülfitleri tutmakla kalmaz, aynı zamanda ikincil bir akım toplayıcı gibi davranarak katottaki elektron transferini de hızlandırırlar ve bu sayede hücre direncini azaltmakta da büyük rol oynarlar. Bunun yanında, ara tabakanın fonksiyonelleştirilmesi halinde polisülfitler ile kuvvetli bağ oluşması nedeniyle aradaki bağ daha da kuvvetlenir. Bu sayede Li anotun polisülfitlere karşı korunması

da büyük ölçüde sağlanmış olur. Diğer yandan, ara tabakanın esnek yapıya sahip olması halinde katotta gerçekleşen hacim genişmesi de baskılanmış olur.

Şu zamana kadar literatürde karbon bazlı, karbon/metal kompoziti ve polimer bazlı ara tabakalar üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Ara tabakalara dair ilk çalışma Manthiram ve çalışma grubu tarafından 2012 yılında yapılmıştır [Su and Manthiram, 2012b]. İlgili çalışma, mikrogözenekli karbon kağıdın katot ile separatör arasına yerleştirilmesini içermektedir. Mikrogözenekli karbon kağıdı sayesinde kükürt katotun direnci azalmıştır. Aynı zamanda karbon kağıdın mikrogözenekleri sayesinde elektrolitte çözünen polisülfidlerin adsorblanması sağlanmıştır. Bu sayede polisülfidler uzun çevrimler boyunca tekrar kullanılabilir. Bu yaklaşımla 1C hızında çalıştırılan pilde 100 çevrim sonrasında 1000 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilerek performans iyileşmesi sağlanmıştır. Bu çalışmanın ardından birçok karbon bazlı ara tabaka çalışması yapılmıştır. Karbon nanotüp (CNT) [Kim et al., 2016a, Su and Manthiram, 2012c], karbon kağıt [Zu et al., 2013], grafen [Ou et al., 2018, Wang et al., 2016a], karbon nanofiber (CNF) [Singhal et al., 2015a, Wang et al., 2015], indirgenmiş grafen oksit (rGO) [Wang et al., 2013], grafen oksit/karbon nanotüp hibrit film [Huang et al., 2016b] bunlara verilebilecek en önemli örneklerden birkaçıdır.

Karbon bazlı ara tabakalar polisülfidleri adsorblama kabiliyetine sahip olsalar da, polisülfidleri fiziksel etkileşim ile tuttuklarından uzun vadeli bir karalılık sağlayamamaktadırlar. Polisülfidlerin bağlanma kabiliyetinin artması ve bağlanmanın daha güçlü olması için polar olmayan karbon bazlı ara tabakanın polar hale getirilmesi şarttır. Literatürde yapılan çalışmalarda karbon yapısına eklenen inorganik bileşenler sayesinde bu amaca ulaşılmıştır. Geçiş metal oksitler (TiO_2 , Ti_4O_7 , MnO_2), metal sülfidler (CoS_2) ve metal karbürler (TiC) bu amaçla kullanılmışlardır [Liang et al., 2015, Liang et al., 2016b, Liu et al., 2017b, Tao et al., 2014, Wang et al., 2016c, Wei Seh et al., 2013]. Bahsi geçen inorganik bileşenlerden metal oksitler en güçlü bağlanmayı sağlamaktadır [Tao et al., 2016, Zhang et al., 2015], ancak bu malzemeler oldukça yalıtkan oldukları için hücrede ekstra bir direnç artışı yaratmaktadırlar. Dolayısıyla bu durum adsorbe edilen polisülfidlerin tekrar kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu sebeple metal oksitlerin kullanılması durumunda iletken bir yapı ile hibrit hale getirilmeleri fayda sağlayacaktır.

Karbon ara tabakaların metal bileşenlerle modifiye edildiği ara tabakaların kullanımında ciddi bir performans artışı sağlanmıştır. $\text{Fe}_3\text{C}/\text{CNF}$ [Huang et al.,

2015], TiO_2 /grafen [Xiao et al., 2015b, Zhou et al., 2015b], V_2O_5 /CNF [Liu et al., 2017a], MnO_2 /Grafen Oksit/CNT [Kong et al., 2017], CoS_2 /karbon kağıt [Ma et al., 2016], WS_2 /karbon [Park et al., 2017] önerilen ara tabakalar arasındadır. Karbon matrisi polisülfidleri karbonun yapısındaki gözenekler ile fiziksel olarak adsorblarken, matris içerisindeki metal bileşenler de polisülfidleri kimyasal bağlanma ile daha güçlü bir şekilde tutar. Örneğin; TiO_2 polisülfidlerin elektrostatik etkileşim ile yüzeyinde tutunmasını sağlar [Zhou et al., 2015b]. Karbon yüzeyinde bulunan TiO_2 partiküllerinde titanyum pozitif yüklüdür (Ti^{+4} halinde). Bu sayede negatif yüklü polisülfidler elektrostatik etkileşim ile TiO_2 yüzeyinde tutunabilir. Lewis-asidik Ti(IV) merkezleri, lityum polisülfidler ile etkileşirler. Dolayısıyla polisülfidler ile Ti-S ve S-O bağları oluşturularak kimyasal bağlanma sağlanır [Tao et al., 2014].

Yapılan çalışmalarda, yukarıda bahsedildiği gibi metal oksitlerin polisülfidleri adsorblamada en güçlü etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. Ancak, metal oksitlerin yarattığı güçlü etkileşim, polisülfidlerin bozunmasına sebebiyet vermektedir [Tao et al., 2016]. Bahsedilen çalışmada en uygun metal bileşenin metal sülfidler olduğu belirtilmektedir. İlgili sav, bu malzemelerin polisülfidlerle iletkenlik seviyesinde etkileşime geçmeleri nedeniyle bozunmalarına sebebiyet vermemeleri ve aynı zamanda elektronik olarak iletken olmaları ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca bu malzemelerin güçlü sülfidlik yapıları ve Li 'ye karşı voltajlarının düşük olması nedeniyle çalışma voltajlarının Li-S bataryalar ile çakışmaması da avantaj yaratan özelliklerinden olmaktadır [Fan et al., 2018, Liu et al., 2017b]. Literatürde CoS_2 /karbon kağıt [Ma et al., 2016], WS_2 /karbon [Park et al., 2017] ara tabakalar bu türün en önemli örneklerindendir.

İletken polimerler de Li-S bataryalarda ara tabaka olarak kullanılmıştır. İletken polimerlerin iyonik ve elektronik olarak iletken olmaları avantaj sağlamaktadır. Bu bağlamda polipirol (PPy) [Ma et al., 2014], poliakrilonitril (PAN) [Li et al., 2016a], CNF/poliviniliden florid (PVDF) [Yan et al., 2015] polimer ara tabakalara verilebilecek en iyi örneklerdendir.

Nafyon, seçici geçirgen özelliği ile çok iyi bir ara tabaka adayıdır. Yüzeyindeki SO_3^- gruplar sayesinde, halihazırda eksi yüklü olan polisülfidler (S_n^{2-}) elektrostatik etki ile iterler. Bu etki sayesinde polisülfidlerin katotta hapsedilmesi sağlanır ve anot tarafına geçişi engellenir. Diğer yandan, Li^+ iyonları Nafyon'dan rahatlıkla geçebilmektedir. Bu amaçla Nafyon hem şerit halinde bağımsız ara tabaka [Jin et al., 2012] olarak, hem de separatör üzerine kaplanarak [Huang et al., 2014] Li-S batarya

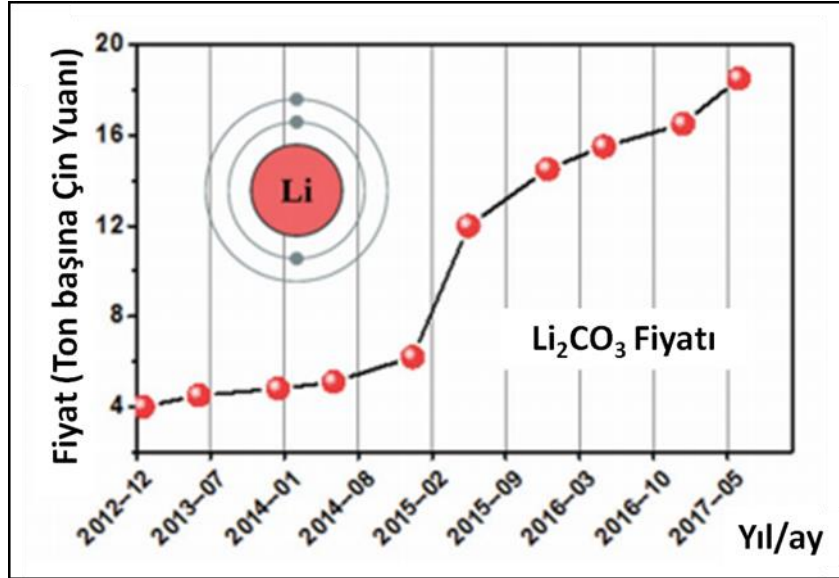
alanında uygulamaya geçirilmiştir. Ancak, Nafyon elektriksel olarak yalıtkan bir yapıda olduğu için hücre direncini arttıran bir etkiye sahiptir. Bu etkinin azaltılması için iletken karbon ile Nafyon kompoziti oluşturulmuştur. Nafyon/aktifleştirilmiş CNF [Yu et al., 2015] kompoziti buna örnek olarak verilebilir.

Separatör, bir pildeki en önemli bileşenlerden biridir. İyonik iletkenliği sağlamak ve hücrenin kısa devre olmasını engellemektedir. Yukarıda bahsi geçen ara tabakaların hepsi bağımsız (freestanding) yapıdadırlar. Bu ara tabakalar haricinde, separatör üzerine yapılan fonksiyonel kaplamalar da ara tabaka çalışmaları arasında yerini almaktadır. Bu çalışmalarda polipropilen (Celgard) ve cam fiber (Whatman) yapısındaki separatörler üzerine yapılan kaplamalar ile polisülfidlerin göçü engellenmeye çalışılmıştır. Bağımsız ara tabakalarda olduğu gibi, bu çalışmaların da çoğunu karbon bazında yapılan çalışmalar teşkil etmektedir. Yapılan ilk çalışmalarda super P [Chung and Manthiram, 2014a] gibi ticari karbon yapıları denenmiştir. Bunun yanında mezogözenekli karbon [Balach et al., 2015], tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) [Chang et al., 2016], gözenekli grafen [Zhai et al., 2017] laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve separatör üzerine kaplanmıştır. Metal oksitler, daha kuvvetli polisülfid adsorpsiyonu için separatör kaplamalarında kullanılmıştır. Polisülfidlerle yarattıkları Li-O bağı sayesinde güçlü bir etkileşim sağlamaktadırlar. Bu amaçla Al_2O_3 [Zhang et al., 2014], TiO_2 [Yao et al., 2014], RuO_2 /mezogözenekli karbon kompoziti [Balach et al., 2016] separatör kaplamasında kullanılan metal oksitlerden birkaçıdır. RuO_2 , katalitik özellikleri sayesinde adsorblanan polisülfidlerin yeniden kullanılabilmesini sağlamaktadır.

Li-S bataryalarda ilk geliştirildiği 2012 yılından bu yana ara tabaka alanında birçok çalışma yapılmıştır [Su and Manthiram, 2012b]. Ara tabakalar polisülfitleri yüzeylerinde adsorblayarak katot tarafında tutulmasını sağlar ve bu doğrultuda hem Mekik Etkisi'ni, hem de metalik Li üzerindeki parazitik reaksiyonların gerçekleşmesini engellerler. Bu bağlamda, hücre optimizasyonu yapılırken Li-S bataryaların uygulamada kullanılabilmesi için gerekli olan enerji yoğunluğunun sağlanabilmesi için ara tabaka gibi inaktif bileşenlerin hücre içerisindeki ağırlığının minimumda tutulması gerekmektedir. Düşük ağırlığın yanı sıra ara tabakaların iyonik iletkenliğinin yüksek olması, polisülfitleri iyi adsorblaması ve katotta gerçekleşen hacim genişlemesini karşılayabilmesi için esnek olması gerekmektedir.

4. SODYUM-KÜKÜRT BATARYALAR

Li-S bataryalar bilhassa 2009 yılından beri bilimsel camiada oldukça ilgi çeken bir batarya türü olmuştur. Kükürtün teorik kapasitesinin ve enerji yoğunluğunun çok yüksek oluşu, doğada çok fazla bulunması ve bu sayede fiyatının da çok ucuz olması (ton başına 150\$) nedeniyle elektrot olarak kullanımı cazip bulunmuştur. Ancak, dünyadaki Li rezervleri kısıtlıdır ve de bu rezervler yeryüzünde homojen dağılmamıştır. Rezervler genellikle Güney Amerika'da bulunmaktadır. LİB'lerin giderek popüler hale gelmesi nedeniyle Li'nin hammaddesi olan Li_2CO_3 'ün fiyatı 2012 yılından bu yana neredeyse 5 kat artmıştır (Şekil 4.1) [Hong et al., 2019]. Bu bağlamda Li'ye alternatif olacak anot sistemlerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir.



Şekil 4.1: Lityumun hammaddesi olan Li_2CO_3 'ün yıl bazında fiyat değişimini gösteren grafik.

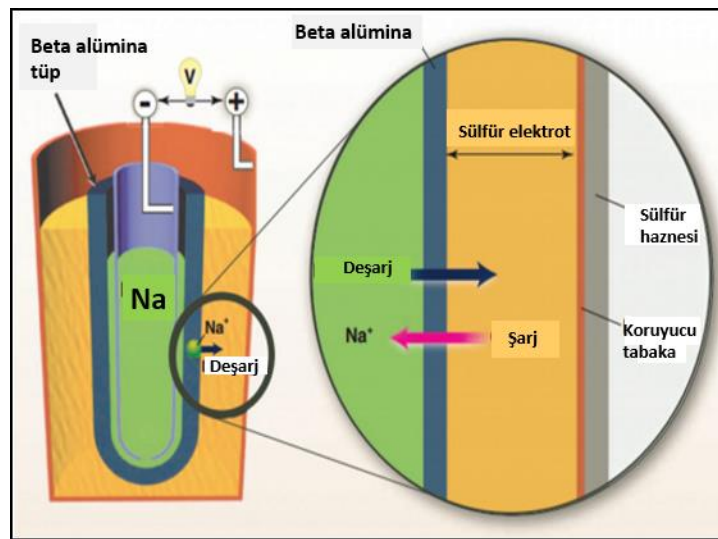
Sodyum (Na), lityuma alternatif olabilecek sistemlerin başında gelmektedir. Sodyum, yer kabuğunda yaygın olarak bulunmaktadır. Hatta kimi zaman okyanustan ya da tuz göllerinden dahi temin edilebilmektedir. Bu da Li'nin aksine, birçok ülkenin hammaddeye kolaylıkla ulaşabilmesine ve dolayısıyla maliyetin düşmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 4.1'den görülebileceği gibi, Li kadar yüksek olmasa da teorik kapasitesi ve hidrojene karşı potansiyeli tatmin edici düzeyde olduğundan Na Li'nin yerine geçebilecek en uygun alternatiflerden biri olarak düşünülmüştür.

Tablo 4.1: Lityum ve sodyum meteline ait özelliklerin karşılaştırması.

	Atomik Ağırlık	Valans Elektron Sayısı	Kapasite (mAh/g)	Standart Hidrojene Karşı (SHE) Potansiyeli (V)
Lityum	6,941	+1	3860	-3,04
Sodyum	22,990	+1	1165	-2,71

4.1. Yüksek Sıcaklıkta Çalışan Na-S Bataryalar

Na-S bataryalara dair ilk çalışmalar 1960'lı yıllara dayanmaktadır. Bu çalışmalar, β -alüminanın (β -NaAl₁₁O₁₇) Kummer ve Weber tarafından bulunmasıyla başlamıştır [Wang et al., 2017]. Bu sistem, β -alüminanın iyonik iletkenliğinin yüksek sıcaklıklarda sağlanabilmesi nedeniyle 300-350°C gibi yüksek bir sıcaklıkta çalışmaktaydı. Bu sıcaklık değerinde sodyum ve kükürttten oluşan elektrotlar eriyik haldedir. Ucuz ve çevreci oluşu, tatmin edici bir enerji yoğunluğu sağlaması ve uzun çevrimler boyunca kararlılığını koruması nedeniyle Na-S batarya sistemi ticari olarak yerleşik sistemlerde tercih edilen bir batarya türü olmuştur. Ancak sistemde yüksek sıcaklıktan kaynaklı olarak korozif davranışlar görülmesi ve bunun da güvenlik riskleri yaratması nedeniyle elektrikli araçlarda alternatif enerji depolama sistemi olarak adaylar arasında kendine yer edinememiştir.

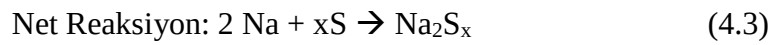


Şekil 4.2: Yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S batarya sistemine ait şematik görüntü.

Şekil 4.2'de yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S batarya sistemine ait şematik bir resim gösterilmektedir [Dunn et al., 2011]. Şekilde görüleceği üzere sıvı haldeki sodyum hem elektrolit, hem de separatör görevi gören β -alümina tüpü içerisinde bulunmaktadır. Bu tüp sıvı kükürt içeren bir hazne içerisine daldırılmıştır. Yeterli iletkenlik sağlaması için kükürt grafit içerisine hapsedilmiştir. Şekil 4.2'deki büyütülmüş şekilden de görüleceği üzere, deşarj sırasında Na^+ iyonları β -alümina içerisinden geçerek kükürt elektrotta ulaşır ve sodyum polisülfitleri oluşturur. Şarj sırasında ise tam tersi bir reaksiyon gerçekleşir ve kükürt oluşur.

Farklı uzunluktaki sodyum polisülfitler (Na_2S_x) sıvı halde bir arada bulunur ve bu da yüksek reaktivite yaratmaktadır. Başlangıçta, 2,075 V'de ikili faz bölgesinde kükürt ve sodyum polisülfit (Na_2S_5) bulunur. Çalışma sıcaklığında bu iki sıvı birbirine karışmadan bulunmaktadır. Hücre deşarj sırasında düşük voltaj seviyelerine indikçe tüm kükürt partikülleri sodyum ile birleşerek tek faz bölgesi (Na_2S_4) oluştururlar. 1,74 V'de Na_2S_3 'e indirgenme gerçekleşir ve daha da düşük voltajlara inildiğinde Na_2S_2 oluşur. Bu noktada pozitif elektrotta artan direnç daha düşük voltajlara inilmesini engellemektedir [Hueso et al., 2013, Oshima et al., 2004].

Yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S bataryalarda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S bataryalar günümüzde Japon NGK Insulators Ltd. firması tarafından 2003 yılından bu yana üretilmektedir. Halihazırda Japonya'da ve Amerika Birleşik Devletleri'nde yük dengeleme, yedek güç kaynağı ve enerji depolama alanlarında yaklaşık 530 MW deşarj güç kapasitesiyle kullanılmaktadır [Wang et al., 2017].

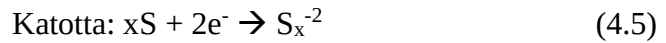
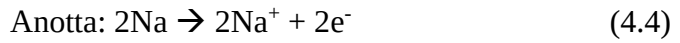
4.2. Oda Sıcaklığında Çalışan Na-S Bataryalar

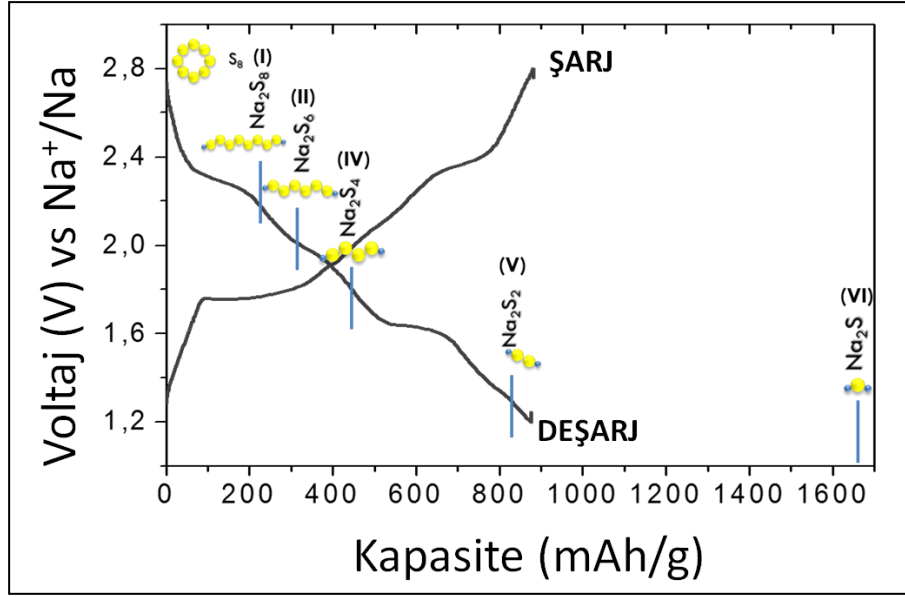
Yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S bataryalar, halihazırda ticarileşmiş sistemlerdir. Ancak, bu sistemlerin yüksek sıcaklıkta çalışıyor olması nedeniyle elektrotların eriyik halde oluşu güvenlik problemlerini de beraberinde getirmektedir. Diğer yandan, Li rezervlerinin dünyada belirli bölgelerde bulunması ve batarya alanında artan Li talebi sonucu maliyetin de yükselmesi neticesinde alternatif anot malzemesinin geliştirilmesi zorunluluk halini almıştır.

2006 yılında Ahn ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışma ile Na-S sistemleri oda sıcaklığında ilk kez çalıştırılabildiği [Park et al., 2006]. İlgili çalışma katı kükürt ve sodyum metal elektrotlarının yanı sıra, PVDF bazlı polimer elektrolit içermektedir. Hazırlanan pilden ilk çevrimde 489 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiş ve 20 çevrim sonunda ise kapasite 40 mAh/g'ye düşmüştür. Elde edilen performans tatmin edici olmasa da, oda sıcaklığında çalıştırılabilen ilk Na-S hücresi olduğundan bu çalışma büyük önem arz etmektedir.

Şekil 4.3'te tipik bir Na-S hücresi gösterilmektedir. Hücre, kükürt katot ve metalik sodyum anottan oluşmaktadır. Elektrolit olarak sodyum tuzu içeren uygun bir organik elektrolit kullanılmaktadır. Deşarj sırasında anotta sodyum yükseltgenir ve sodyum (Na^+) iyonu ile elektron oluşur. Oluşan Na^+ iyonları elektrolit içerisinde hareket ederek, elektronlar ise harici bir devre üzerinden katota ulaşır. Kükürt ise indirgenerek katota ulaşan Na^+ iyonları ile sodyum polisülfidleri oluşturmaktadır.

Hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir:



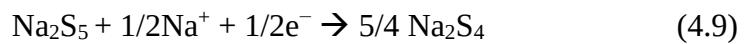
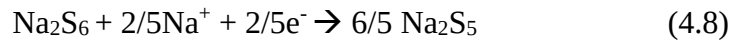
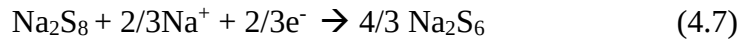


Şekil 4.3: Na-S piline ait voltaj profili.

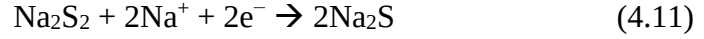
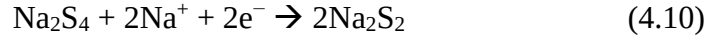
Şekil 4.4'ten bir Na-S hücresine ait voltaj profili görülebilir. Deşarj reaksiyonu halkalı kükürt (S_8) yapısı ile başlar. İlk deşarj reaksiyonu sırasında katı-sıvı dönüşüm gerçekleşir. Halkalı kükürt yapısı bozularak zincir haline gelir ve Na^+ iyonu ile birleşerek Na_2S_8 oluşur. Bu reaksiyon voltaj profilinde bir platoya tekabül eder ve bu plato yaklaşık 2,2 V'de gözlemlenir.



Deşarj ilerlerken, sıvı-sıvı dönüşümler devam eder. 2,2 V ile yaklaşık 1,7 V arasında polisülfid dönüşümleri (Na_2S_x , $8 < x \leq 4$) devam eder. Bu bölgede oluşan polisülfidler elektrolitte çözünmektedir. Reaksiyonlar kinetik olarak hızlıdır.



Yaklaşık 1,7 V altında gerçekleşen reaksiyonlarda ise sıvı-katı dönüşümleri görülür. Bu bölge voltaj profilinde ikinci bir plato olarak gözlenir. Bu platoda reaksiyonlar ürünlerin yalıtkan olması nedeniyle kinetik olarak görece yavaştır.



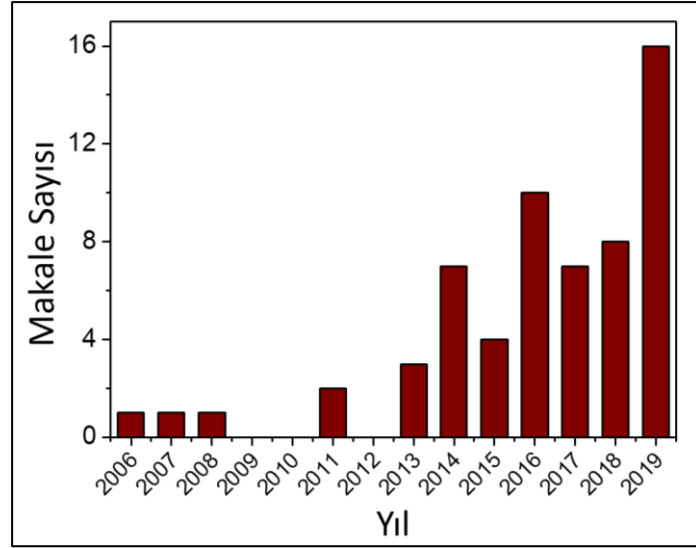
4.3. Oda Sıcaklığında Çalışan Na-S Bataryalarda Görülen Problemler

Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalar görece düşük maliyetleri sebebiyle çok ilgi gören bir sistem olsa da, hem sodyum, hem kükürten kaynaklı problemler nedeniyle henüz ticarileşememiştir. Na-S batarya sistemi, Li-S bataryalar ile aynı problemlere sahiptir. Bu problemlerin detayı "Bölüm 3.2. Li-S Bataryalarda Görülen Problemler" başlığı altında tartışıldığından, bu bölümde tekrara girilmeyecektir.

Li-S batarya alanında 2009 yılında Linda Nazar ve çalışma grubu tarafından yapılmış olan "kükürtü gözenekli ve iletken karbon yapısına nüfuz ettirme" metodu, benzer sistemler olduğu için Na-S alanında da uygulanmıştır. Polisüfitlerin elektrolit içerisinde çözünmesi ve yarattıkları Mekik Etkisi problemi ise halen büyük bir sorun yaratmaktadır. En çok sıkıntı yaratan bir diğer problem ise sodyumun reaktifliğidir. Sodyum, lityumdan daha reaktif bir yapıda olması nedeniyle, Na-S sistemlerinde görülen problemler daha şiddetli gerçekleşmektedir. Bu problemlerin aşılması için literatürde 2006 yılından bu yana birçok yaklaşım geliştirilmiştir.

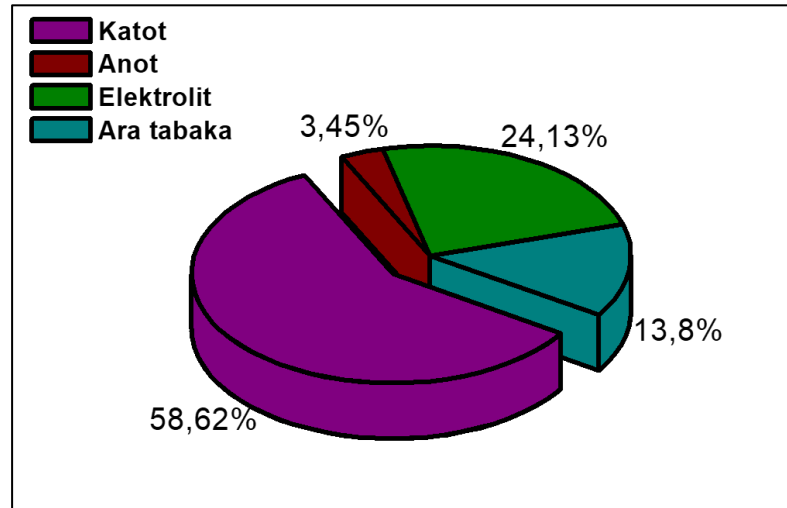
4.4. Literatürde Oda Sıcaklığında Çalışan Na-S Batarya ile İlgili Yapılmış Olan Çalışmalar

Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalar ile ilgili ilk çalışma Ahn ve çalışma grubu tarafından 2006 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada kükürt/karbon kompoziti katot olarak, metalik sodyum anot olarak ve PVDF bazlı polimer ise elektrolit olarak kullanılmıştır. Bu çalışmadan bu yana literatürde yapılmış olan çalışmalar oldukça azdır. Çalışmaların azlığının nedeni, sodyumun yüksek reaktivitesi ve buna bağlı olarak problemlerin sisteme daha şiddetli etki etmesi olduğu söylenebilir. Şekil 4.5'te 2018 yılına kadar basılan makalelerin yıl bazında dağılımı verilmektedir. 2006 yılından 2018 yılı sonuna kadar toplamda 60 makale basılmıştır.



Şekil 4.4: Yıl bazında makale sayısı grafiği. Sonuçlar Scopus.com sitesinden, 2019 yılının Ağustos ayına yapılan yayınlar "room temperature sodium-sulfur batteries" ve "room temperature Na-S batteries" yazılarak elde edilmiştir. İki aramada aynı anda çıkan makaleler ve derleme yayınlar sonuçlardan çıkartılmıştır.

Basılan 60 yayında çalışmaların çoğunu katot bazında yapılan çalışmalar teşkil etmektedir. Katotu, elektrolit ve ara tabaka alanında yapılan çalışmalar izlemektedir. En az çalışma anot alanında yapılmıştır.



Şekil 4.5: Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalar alanında yapılan çalışmaların konu bazında dağılımı.

Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalar ile ilgili yapılan ilk çalışmalar, elektrolit üzerinedir. Bu çalışmaların genelini polimer elektrolitler oluşturur [Kim et al., 2008, Kumar et al., 2011, Park et al., 2006]. Bu çalışmalarda elde edilen deşarj

kapasiteleri arzu edilen seviyelerde olmadığı gibi, çevrim sayıları da yeterli düzeyde değildir. 2007 yılında Holze ve çalışma grubu tarafından, ilk defa karbonat bazlı elektrolit Na-S batarya alanında denenmiştir [Wang et al., 2007]. İlgili çalışmada, 1 M NaClO₄ içeren EC/DMC çözücüsü elektrolit olarak kullanılmıştır. 2011 yılında ise ilk defa eter bazlı bir elektrolit (1M NaCF₃SO₃/TEGDME) kullanılmış ve 10 çevrim sonrasında 240 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir [Ryu et al., 2011]. Bu gelişmenin ardından oda sıcaklığında çalışan Na-S batarya alanındaki çalışmalar hız kazanmıştır. Elektrolit bazında yapılan çalışmalarda β"-alümina/TEGDME hibrit elektrolit [Kim et al., 2016c], PAN bazlı jel elektrolit [Lim et al., 2018], iyonik sıvı içeren karbonat elektrolit [Wei et al., 2016] kullanılmış ve belirgin performans artışları elde edilmiştir. Bu çalışmaların yanı sıra Na₂S/P₂S₅ [Kohl et al., 2016] ve InI₃ [Xu et al., 2018] katkı malzemeleri elektrolit içerisine eklenerek kullanılmıştır. Na₂S/P₂S₅ sodyum üzerinde kararlı bir SEI oluşturarak Mekik Etkisi'ni azaltırken, InI₃ deşarj sonunda oluşan ve büyük oranda kükürte geri dönüştürülemeyen Na₂S'in uzun zincirli polisüfitlere dönüşümünü sağlamaya yardımcı bir görev üstlenmektedir.

Anot bazında yapılan çalışmalarda ise, metalik sodyum yerine Sn-C [Lee et al., 2013b] ve karbon [Kohl et al., 2016] anot olarak kullanılmıştır.

Katot alanında yapılan ilk çalışma 2013 yılında Hwang ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir [Hwang et al., 2013]. İlgili çalışma poliakrilonitrilin (PAN) electrodokuma cihazı ile fiber haline getirilerek karbonize edilmesi ve ardından kükürt ile kompozitinin oluşturulması üzerinedir. Bu çalışma ile birlikte ilk defa bir Na-S pili uzun çevrimler boyunca kararlılığını korumuştur. Bu kompozisyon ile C/10 hızında 500 çevrim sonunda 153 mAh/g spesifik kapasite elde edilmiştir. Bu çalışmanın ardından, kükürtü gözenekli yapılar içerisine hapsedme yaklaşımı yoğun bir şekilde denenmeye başlanmıştır. Mikrodalga ile sentezlenmiş karbon/kükürt [Rosenberg and Hintennach, 2014], kükürt/geniş yüzey alanlı mezogözenekli karbon [Zheng et al., 2014], Bi₂S₃/C [Li et al., 2016b], oksijenle stabilize edilmiş kükürt/karbon [Luo et al., 2016], kükürt/PAN [Kim et al., 2016b], kükürt/karbon kürecikleri [Du et al., 2018, Wang et al., 2016d], kovalent kükürt/karbon [Fan et al., 2016], kükürt kopolimer/indirgenmiş grafen oksit [Ghosh et al., 2017], kükürt/katkılandırılmış karbon [Hao et al., 2017, Qiang et al., 2017], kükürt/atomik kobalt içeren karbon [Zhang et al., 2018] kompozitleri yapılan çalışmalardandır. Ayrıca, Li-S bataryalarda olduğu gibi Na-S bataryalarda da katolit kullanımı

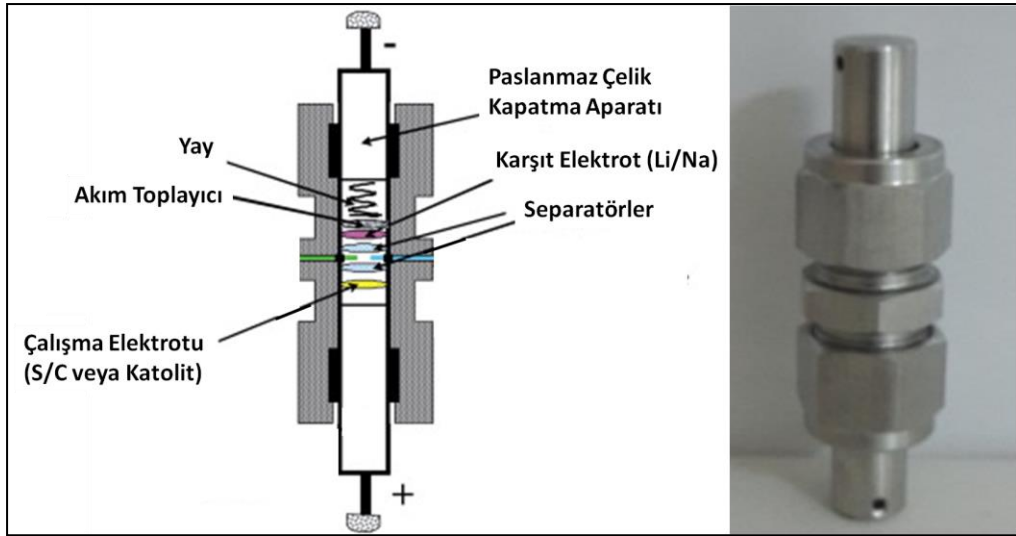
denenmiştir [Ceylan Cengiz et al., 2017, Kumar et al., 2018, Yu and Manthiram, 2015b, Yu and Manthiram, 2014b, Yu and Manthiram, 2014c]. Bu sayede katotta kullanılan gözenekli matrisin çökmesi engellenmiştir. Yine gözenekli yapının çökmesinin engellenmesi amacıyla kükürt yerine sodyum sülfid (Na_2S) kullanımı önerilen yaklaşımlardan bir diğeridir [Yu and Manthiram, 2016, Yu and Manthiram, 2015a].

Li-S batarya alanında Mekik Etkisi'ni önlemek ve anot malzemesini korumak amacıyla kullanılan ara tabaka yaklaşımı Na-S bataryalara da uygulanmıştır. Bu sayede polisülfidler ara tabaka aracılığıyla tutularak katota hapsedilmiş ve anota geçişi engellenmiştir. Bu alanda yapılan ilk çalışma Bauer ve çalışma grubu tarafından 2014 yılında gerçekleştirilmiştir [Bauer et al., 2014]. İlgili çalışmada, polipropilen bazlı separatör üzerine Nafyon çözeltisi kaplanmıştır. Nafyon üzerinde bulunan eksi yüklü sülfonik (SO_3^-) gruplar, yine eksi yüklü olan polisülfidler (S_n^{2-}) elektrostatik etki ile iterek katotta kalmalarını sağlamıştır. Bu çalışmanın ardından literatürde karbon [Yu and Manthiram, 2014a], çok katmanlı karbon nanotüp [Yu and Manthiram, 2014b], karbon nanoköpük [Yu and Manthiram, 2014c], sodyumlanmış Nafyon membran [Yu and Manthiram, 2015b], karbon kaplı Nafyon [Yu and Manthiram, 2016], polibenzimidazol [Ren et al., 2018] bazlı ara tabakalar geliştirilmiştir.

5. GENEL DENEYSEL PROSEDÜR

5.1. Elektrot Hazırlama ve Hücre Oluşturma

Pillerin hazırlanması için Swagelok™-tipi hücreler kullanılmıştır (Şekil 5.1). Hava ile temasının engellenmesi için piller yüksek saflıkta argon gazı içeren eldivenli kabin (Innovative Technology, ABD) içerisinde hazırlanmıştır. Swagelok™-tipi hücreler paslanmaz çelikten yapılmıştır. Hücreye ilk olarak katot eklenmiştir ve üzerine separatör yerleştirildikten sonra 0,1 ml elektrolit damlatılmıştır. Hem referans, hem de karşıt elektrot olarak kullanılan Li/Na metalleri 8 mm çapında kesilmiş ve elektrolit ile muamele edilen separatörün üzerine yerleştirilmiştir. Ardından paslanmaz çelik akım toplayıcı, onun da üzerine yay yerleştirilerek hücre kapatılmıştır.

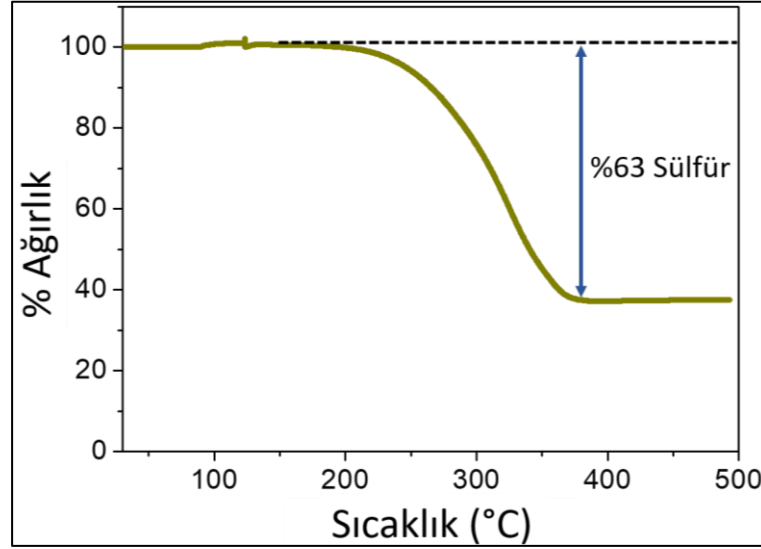


Şekil 5.1: Deneysel Swagelok™-tipi hücre.

5.1.1. Li-S Piller için Katot Hazırlanması

Li-S pillerde katot olarak kükürt/karbon (S/C) kompoziti kullanılmıştır. Karbon olarak Ketjen siyahı tercih edilmiştir. Öncelikle kükürt ve karbon havanda 5 dakika el ile öğütüldükten sonra, kül fırında hava ortamında 155°C'de 6 saat ısıl olarak muamele edilmiştir. Elde edilen kompozit TGA ile analiz edilmiş ve kükürt oranı

ağırlıkça %63 olarak bulunmuştur (Şekil 5.2). Her bir hücredeki kükürt yüklemesi yaklaşık olarak 3 mg'dir.



Şekil 5.2: Kükürt/Karbon Ketjen Siyahı kompozitinin Termogravimetrik Analizi (TGA).

5.1.2. Na-S Piller için Katot Hazırlanması

Na-S pillerde katot olarak Na_2S_5 içeren elektrolit kullanılmıştır. Elde edilen çözeltiye katolit denmekte olup, sıvı formda bulunmaktadır. Katolit oluşturmadan önce Na_2S_5 sentezi yapılmıştır. Bunun için stokiyometrik oranlarda sodyum ve kükürt kullanılmıştır. Reaksiyonun hızlanması için sodyum küçük parçalar halinde kesilmiş ve kükürt ile bir cam şişe içerisine alınmıştır. Üzerine etilen glikol dietil eter eklenmiştir. İlgili karışım manyetik karıştırıcıda 150°C 'de 1 gece karıştırılmıştır. Ardından manyetik karıştırıcıdan alınarak, tozun aşağıya çökmesi beklenmiştir. Toz çöktükten sonra üzerindeki sıvı alınmıştır. Bu işlemin ardından cam şişe tekrar manyetik karıştırıcıya alınmış ve sıcaklık 150°C 'ye çıkartılarak tozların kuruması sağlanmıştır. Kurutma işleminin ardından 0,1 M olacak miktarda toz, elektrolit içerisine katılarak katot olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M NaOTF içeren TEGDME çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan katolit miktarı 0,1 ml'dir.

5.2. Malzeme Karakterizasyonu

Numunelerin özelliklerinin tayini için malzeme karakterizasyon özellikleri uygulanmıştır.

Malzemelerin faz analizi için X-Işını Difraksiyonu (XRD), morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), elementel analizleri için Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS), elementlerin yüzdece ağırlık miktarının tayini için Termogravimetrik Analiz (TGA), bağ yapısının analizi için Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Raman Spektroskopisi, kimyasal özelliklerin analizi için NMR ve kimyasal yapının belirlenmesi için X-Işını Spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

5.3. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Pillerin performansının test edilmesi için pillere galvanostatik şarj/deşarj çevrimi uygulanmıştır. Uygulanan testler Li-S piller için C/5 hızında 1,9 V-3,0 V (vs Li^+/Li) voltaj aralığında, Na-S piller için ise C/10 hızında 1,2-2,8 V (vs Na^+/Na) aralığında gerçekleştirilmiştir. Uygulanan Döngüsel Voltametri (CV) testi her iki hücre için de 0,1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Farklı hızlardaki performansın incelenmesi için pillere C-hız testi uygulanmıştır. Uygulanan hızlar C/10, C/5, C/2, 1C ve C/5'tir.

Pillerin açık hücre voltajındaki potansiyel değişiminin incelenmesi için self-discharge (pilin kendiliğindendeşarj olması) testleri uygulanmıştır. İki elektrotlu hücreler oluşturularak, 7 gün süreyle açık devre voltajında bekletilmiş ve açık devre voltajının değişimi gözlenmiştir.

Li ve Na elektrotların üzerindeki direnç değişiminin gözlenmesi için pillere Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) uygulanmıştır. Bunun için 3-elektrotlu hücreler oluşturulmuştur. Referans ve çalışma elektrotu olarak Li/Na kullanılmıştır. Empedans ölçümü açık hücre voltajında, iki saatte bir bekleme süresinin ardından uygulanmıştır.

Bütün testler Biologic VMP-3 ve Biologic MPG-2 potansiyostat/galvanostat cihazlarında gerçekleştirilmiştir.

6. BATARYA ÇALIŞMALARINDA GENEL DENEYSEL PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Bataryalar temel olarak anot, katot ve elektrolitten oluşmaktadır. Her bir bileşenin batarya performansına etkisi oldukça büyüktür. Li-S bataryalarda anot olarak lityum metali, kullanılmaktadır. Lityumun atomik ağırlığının çok düşük olması ve hidrojene karşı en düşük potansiyele sahip element olması (-3,04 V) ile sağladığı yüksek teorik kapasite (3860 mAh/g) ve enerji yoğunluğu nedeniyle vazgeçilemez bir anot malzemesidir. Na-S bataryalarda ise, metalik sodyum anot olarak kullanılmaktadır. Sodyum, lityuma göre daha düşük (-2,71 V vs SHE) potansiyele ve teorik kapasiteye (1165 mAh/g) sahip olsa da, daha ucuz ve kolay temin edilebilen bir metal olması nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir.

Her iki batarya türünde de katot olarak kükürt içeren yapılar kullanılmaktadır. Kükürtün sağladığı yüksek teorik kapasite ve enerji yoğunluğunun yanında ucuz oluşu da kükürt bazlı bataryaları cazip hale getirmiştir. Ancak, daha evvel de belirtildiği üzere kükürt kullanımı birçok problemi beraberinde getirmektedir.

Elektrolitin batarya performansı üzerindeki en önemli etkiye sahip olan bileşen olduğu söylenebilir. Zira hem lityum iyonunun taşınımı, hem lityum ile elektrolit arasındaki etkileşim nedeniyle oluşan ara yüzeyin bileşimi, hem de polisülfidler üzerindeki etkisi nedeniyle uygun elektrolitin bulunması büyük önem arz etmektedir. Li-S ve Na-S batarya sistemlerinde genel olarak eter bazlı elektrolitler kullanılmaktadır. Bunun nedeni, Li ve Na metallerine olan düşük reaktiviteleridir [Aurbach et al., 2009]. Karbonat bazlı elektrolitlerin kullanımı ise polisülfidlere karşı gösterdikleri nükleofilik ataklar nedeniyle tercih edilmemektedir.

Tez çalışmasının bu bölümünde deneylerde kullanılacak olan uygun katot ve elektrolit bileşiminin tayini yapılacaktır.

6.1. Li-S Batarya Deneylerinde Kullanılacak Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi

6.1.1. Uygun Elektrolitin Belirlenmesi

Uygun elektrolitin tayini için literatürde en çok kullanılan 3 elektrolit kompozisyonu denenmiştir. Bunlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- 1 M LiTFSI içeren TMS
- 1 M LiTFSI içeren TEGDME:DOL (1:1)
- 1 M LiTFSI ve 0,5 M LiNO₃ içeren DOL:DME (1:1)

Katot olarak kükürt/karbon (S/C) kompoziti kullanılmıştır. Kükürt ve karbon Ketjen siyahı havan içerisinde muamele edilmiş ve sonrasında kül fırında 155°C'de 6 saat ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem ile beraber kükürtün kapiler kuvvet etkisi ile karbonun gözenekleri içerisine nüfuz etmesi sağlanmıştır. Bu işlem sonucunda %50 oranda kükürt içeriği elde edilmiştir. Her bir pildeki kükürt miktarı yaklaşık 3 mg'dır.

Elektrolit hazırlama prosedürü sırasında, 1 M LiTFSI tuzu çeşitli çözücüler içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülmüştür. Her bir elektrolit 1 gece karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Pillerde kullanılan elektrolit miktarı 0,09 ml'dir.

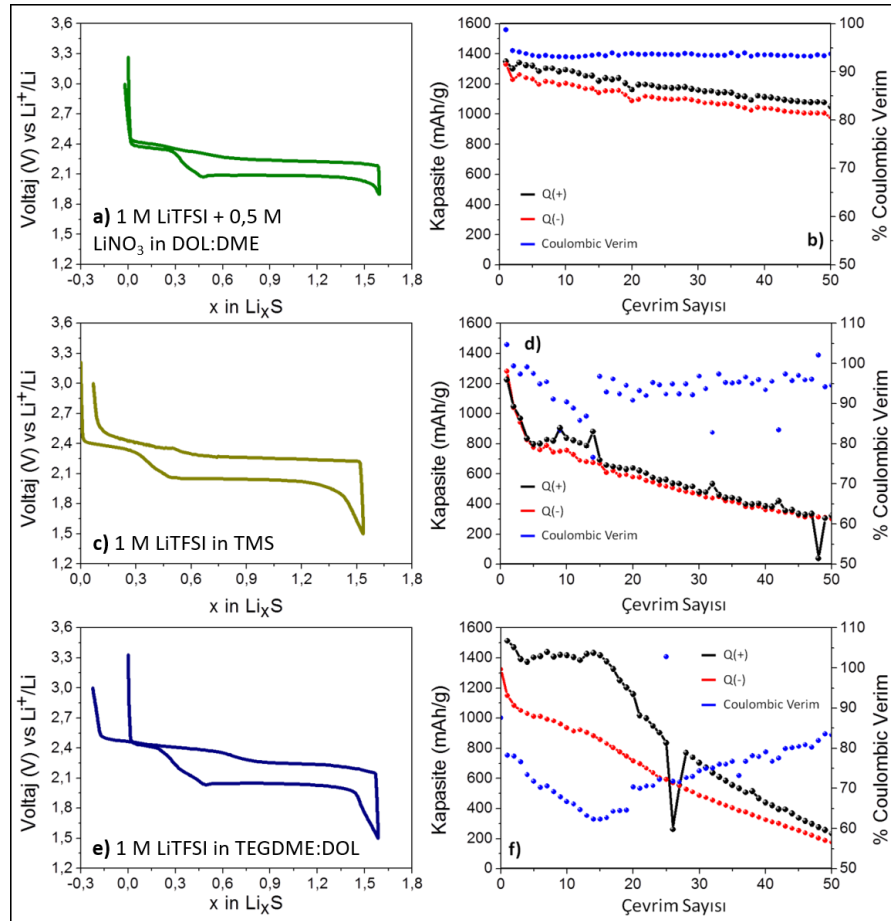
Anot olarak lityum metali kullanılmıştır. Bütün piller C/10 (1C=1672 mAh/g) hızında çalıştırılmıştır. Voltaj aralığı, 1 M LiTFSI içeren TMS ve 1 M LiTFSI içeren TEGDME:DOL (1:1) için 1,5-3,0 V iken, 1 M LiTFSI ve 0,5 M LiNO₃ içeren DOL:DME (1:1) için 1,9-3,0 V'dir. DOL:DME bazlı elektrolitte daha dar bir voltaj aralığının kullanılmasının nedeni, 1,9 V altında LiNO₃'ün bozunmasıdır.

Separatör olarak Whatman marka cam fiber malzeme kullanılmıştır.

Piller yüksek saflıkta argon içeren eldivenli kabin içerisinde hazırlanmıştır. Elektrokimyasal performans testleri Biologic VMP-3 ve Biologic MPG-2 marka galvanostat/potansiyostat kullanılarak yapılmıştır.

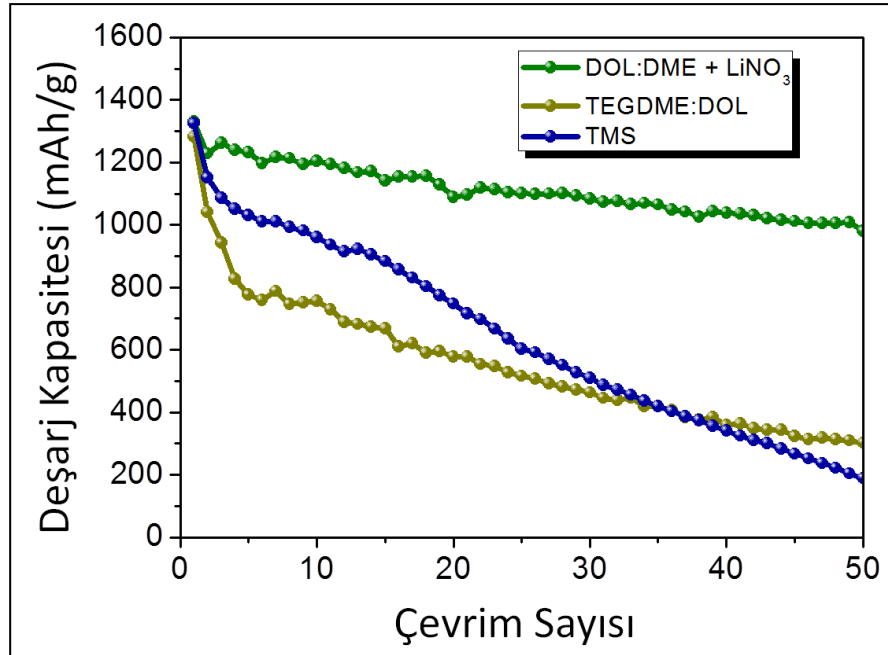
Elektrolitlerin pil performansına etkisi Şekil 6.1'de gösterilmektedir. Tüm piller voltaj profillerinde Li-S pillere ait tipik 2 plato davranışını sergilemektedir. Yaklaşık 2,4 V'de görülen platoda kükürt uzun zincirli polisülfidlere dönüşürken, 2,1 V'de bulunan düşük voltaj bölgesinde ise uzun zincirli polisülfidler kısa zincirli

polisüflitlere dönüşmektedir. Üç pil arasında en düşük polarizasyona sahip voltaj profili “1 M LiTFSI + 0,5 M LiNO₃/DOL:DME” içeren pile aittir. Ayrıca en yüksek Kolombik verim ve deşarj kapasitesi de bu pilde sergilenmektedir (Şekil 6.1.a). İlgili pilde 50 çevrim sonrasında %94 Kolombik verim ve 980 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. “1 M LiTFSI/TMS” ve “1 M LiTFSI/TEGDME:DOL” elektrolitlerinin kullanıldığı pillerde 50 çevrim sonrasında elde edilen Kolombik verim ve deşarj kapasiteleri de sırasıyla %94 ve 302 mAh/g ile %83 ve 176 mAh/g’dir. Piller arasındaki performans farkının nedenlerinden biri çözücülerin arasındaki viskozite farkı olabilir [Gao et al., 2011]. Bilhassa, TMS’in çok viskoz olduğu bilinmektedir ve bu nedenle reaksiyon kinetiği yavaştır [Mikhaylik et al., 2010]. Bu da performans düşüklüğünün olası nedenlerinden biridir. Tüm pillerin deşarj kapasitelerinin karşılaştırması Şekil 6.2’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1: Farklı elektrolitlerin Li-S batarya performansına etkisi. a) 1 M LiTFSI ve 0,5 M LiNO₃/DOL:DME, c) 1 M LiTFSI/TMS, e) 1 M LiTFSI/TEGDME:DOL içeren pillerin 1. çevrimine ait voltaj profilleri. b) 1 M LiTFSI + 0,5 M LiNO₃/DOL:DME, d) 1 M LiTFSI/TMS, f) 1 M LiTFSI/TEGDME:DOL içeren pillere ait kapasite-çevrim sayısı grafikleri.

Tüm elektrolitler içerisinde “1 M LiTFSI + 0,5 M LiNO₃/DOL:DME” kullanılan pilin en iyi performansı göstermesinin nedeni, elektrolitteki LiNO₃ sayesinde lityum metalinin üzerinde kararlı, koruyucu ve pasifleştirici bir tabaka oluşmasıdır. Nitrat iyonları lityum metali üzerinde indirgenerek Li_xNO_y türleri oluşturur [Aurbach et al., 2009]. Nitrat ayrıca polisülfid türlerini (Li_xS_y) de yükseltgeyerek anot yüzeyinde Li_xSO_y oluşmasını sağlar. Oluşan bu pasifleştirici tabaka sayesinde elektrolitte çözünme eğiliminde olan polisülfid türlerinin lityum metali ile teması kesilerek, Mekik Etkisi'ne olan katkısı engellenir. Bunun yanında, çözücü olarak kullanılan DME ve DOL'un de performansın iyi olmasında etkisi büyüktür. DME yüksek polisülfid çözünürlüğüne sahiptir ve aynı zamanda hızlı polisülfid reaksiyon kinetiği sağlamaktadır. Ancak, lityuma karşı reaktiftir. DOL ise, görece düşük polisülfid çözünürlüğüne sahip olmasına ve yavaş polisülfid reaksiyon kinetiğine neden olsa da, düşük viskoziteye ve Li'ye karşı yüksek kararlılığa sahiptir. Bu sayede elektrolitte kullanılması durumunda Li metali ile teması sırasında Li yüzeyini pasifleştirerek, kararlı bir SEI oluşumunu sağlar. DME ve DOL'un bir arada kullanılması durumunda sinerjik bir etki sağlanmış olur. Bu sayede tek başına kullanılmalarına göre daha iyi spesifik kapasite elde edilebilmektedir [Mikhaylik et al., 2010].



Şekil 6.2: “1 M LiTFSI + 0,5 M LiNO₃/DOL:DME”, “1 M LiTFSI/TMS” ve “1 M LiTFSI/TEGDME:DOL” içeren pillerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısını gösteren grafik.

Sonuç olarak tez çalışmalarında kullanılacak olan elektrolitin en iyi performansı veren “1 M LiTFSI + 0,5 M LiNO₃/DOL:DME” olmasına karar verilmiştir. Düşük elektrolit/kükürt (E/S) oranının sağlanması için çalışmalarda 0,09 ml elektrolit kullanılmıştır. Bu miktar ile enerji yoğunluğundan kaybın minimum olması amaçlanmıştır.

6.1.2. Katot Kompozisyonunun Belirlenmesi

Li-S bataryaların enerji yoğunluğunun yüksek olması, katotta bulunan kükürt miktarının maksimumda ve hücredeki inaktif bileşenlerin ağırlığının ise minimumda olmasına bağlıdır. Bu doğrultuda, farklı kükürt yüzdesi içeren katot kompozisyonlarında denemeler yapılmıştır. En optimum değer tespit edilerek, deneyler o kompozisyon üzerinden icra edilmiştir.

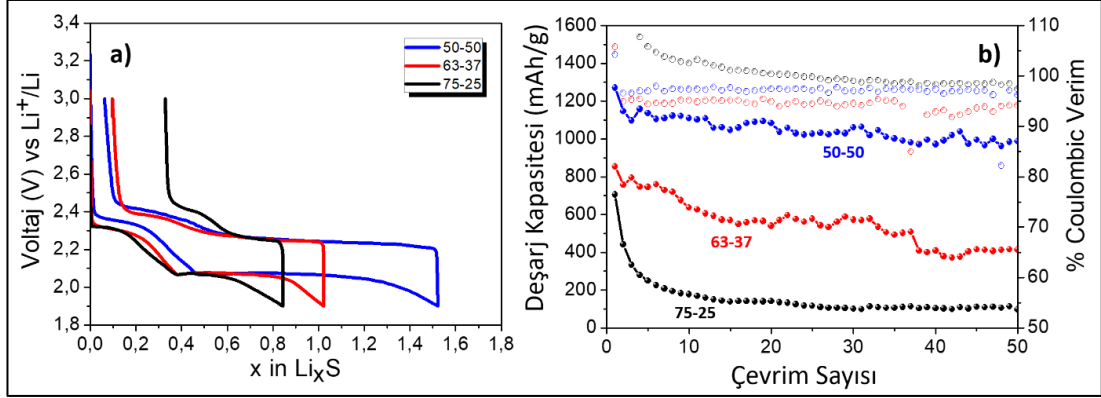
Katot olarak kükürt/karbon (S/C) kompoziti kullanılmıştır. Kükürt ve karbon Ketjen siyahı havan içerisinde muamele edilmiş ve sonrasında kül fırında 155°C'de 6 saat ısıtılma işlemi tabii tutulmuştur. Bu işlem ile beraber kükürtün kapiler kuvvet etkisi ile karbonun gözenekleri içerisine nüfuz etmesi sağlanmıştır. Hazırlanan S/C kompozisyonları %50-%50, %63-37, %75-25'tir.

Elektrolit olarak “1 M LiTFSI + 0,5 M LiNO₃/DOL:DME” kullanılmıştır. Hücreler C/5 hızında, 1,9-3,0 V aralığında çalıştırılmıştır. Separatör olarak Whatman marka cam fiber malzeme kullanılmıştır.

Piller yüksek saflıkta argon içeren eldivenli kabin içerisinde hazırlanmıştır. Elektrokimyasal performans testleri Biologic VMP-3 ve Biologic MPG-2 marka galvanostat/potansiyostat kullanılarak yapılmıştır.

Farklı oranlarda S içeren hücrelerin performans test sonuçları Şekil 6.3'te görülmektedir. Şekil 6.3.a'da bulunan voltaj profillerinde, 3 pilin de tipik Li-S davranışı gösterdiği görülmektedir. Yaklaşık 2,3 V'de bulunan platoda kükürt uzun zincirli polisüflitlere indirgenirken, 2,0 V'de bulunan platoda ise uzun zincirli polisüflitlerin kısa zincirli polisüflitlere dönüşümü gerçekleşmektedir. Voltaj platoları incelendiğinde, 75-25 S/C oranına sahip olan pilde polarizasyonun en fazla olduğu göze çarpmaktadır. Bu davranışın temelinde yalıtkan kükürt miktarının az, iletken karbon miktarının az olması yatmaktadır. İlk çevrimde en fazla elektron alımı yapan konfigürasyonun 50-50, en az olanın ise 75-25 olduğu Şekil 6.3.a'dan

görülmektedir. Bunun nedeni de yine katottaki karbon miktarına bağlanmaktadır. Katottaki iletken malzeme miktarı arttıkça elektronik iletkenlik daha fazla olacağından, aktif malzeme kullanımının da daha fazla olması beklenmektedir.



Şekil 6.3: Katot içerisinde farklı yüzdelerde kükürt içeren pillerin karşılaştırılması. a) 1. çevrime ait voltaj profilleri, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı karşılaştırması.

Hücrelere ait deşarj kapasitesinin çevrim sayısına bağlı olarak değişim grafiği Şekil 6.3.b’de gösterilmektedir. Beklenildiği üzere, en yüksek deşarj kapasitesini 50-50 konfigürasyonu sergilemektedir. Bunu 63-37 ve 75-25 izlemektedir. 75-25’te ilk çevrim ardından hızlı bir kapasite kaybı görülmektedir. Bunun nedeni, artan kükürt miktarına bağlı olarak, oluşan polisülfid miktarının da fazla olmasıdır. Dolayısıyla çözünen ve geri dönüştürülemeyen polisülfid miktarı da fazla olacağından, ilk çevrim sonrası gerçekleşen kapasite kaybı oranı diğer pillere nazaran daha fazla olmuştur. Ayrıca bir diğer neden de, karbon miktarının az oluşudur. İletkenlik sağlayan yapı miktarı elektrot içerisinde az olduğu için aktif malzemenin kullanım miktarı da az olmaktadır. Bu etki Şekil 6.3.a’da 75-25’in voltaj profilindeki polarizasyondan anlaşılabilir, çünkü en yüksek polarizasyonu 75-25 sergilemektedir.

Sonuçlar incelendiğinde tez çalışmasında kullanılacak S/C oranının 50-50 olması beklenir. Ancak, karbon Li-S piller için inaktif bir bileşen olduğundan katot içerisindeki miktarının en optimum sonucu verecek biçimde minimum tutulması arzu edilir. 75-25 oranından elde edilen sonucun arzu edilen değerin çok altında olması nedeniyle, tez çalışmasında kullanılacak olan S/C oranının 63-37 olmasına karar verilmiştir. Tüm testlerde kullanılan S yüklemesi yaklaşık 3 mg/cm^2 ’ye tekabül etmektedir. Kullanılacak olan 0,09 ml elektrolit ile hücredeki kükürt miktarı oranlandığında, E/S oranı $30 \mu\text{L/mg}$ olmaktadır.

6.2. Na-S Batarya Deneylerinde Kullanılacak Deneysel Parametrelerin Belirlenmesi

6.2.1. Katot Kompozisyonunun Belirlenmesi

Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalar literatür için çok yeni bir konsept olmasa da, yapılan çalışmaların miktarı oldukça azdır. Yapılan kısıtlı çalışmalara bakıldığında, genelinde C/S kompoziti kullanılmıştır. Bu amaçla, tez çalışmasında kullanılması amacıyla mezogözenekli karbon Linda F. Nazar'ın metoduyla sentezlenmiş [Ji et al., 2009] ve %50-%50 oranında kükürt ile havanda karıştırılmış, ardından kül fırında 155°C'de 6 saat ısı muamele edilerek, Kapiler kuvvet yardımıyla kükürtün karbon gözenekleri içerisine nüfuz etmesi sağlanmıştır.

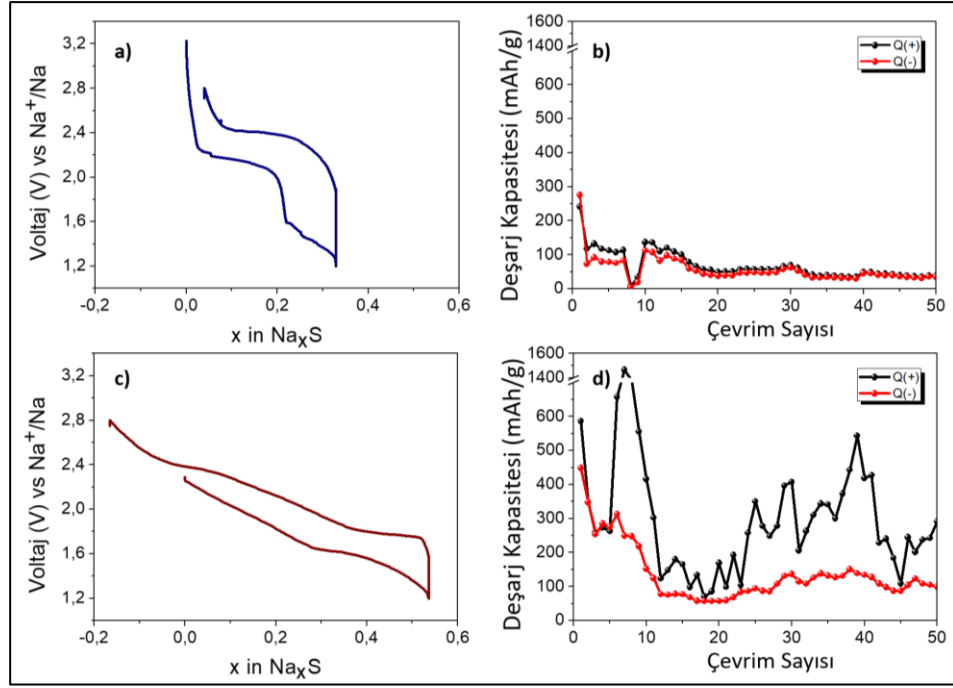
Li-S batarya konseptinde katı C/S kompoziti haricinde, uzun zincirli polisülfidlerin elektrolit içerisinde çözündürülmesi ile elde edilen sıvı katot (katolit) kullanımı yaklaşımı da bulunmaktadır [Demir-Cakan et al., 2013]. Bu yaklaşım sayesinde karbon gözeneklerine hapsedilen kükürtün deşarj sonunda geçirdiği hacim genişmesi sonucu gerçekleşen katot çökmesi probleminin üstesinden gelinebilmektedir [Demir-Cakan et al., 2013]. Bu problem elektronik bağlantıların kesilmesine neden olduğu için hızlı kapasite kaybı gerçekleşmesine neden olmaktadır. Katolit kullanılması sayesinde bu problemin üzerinden gelinebilmekte ve kapasite artışı sağlanabilmektedir. İlgili tez çalışmasında daha evvel Li-S batarya konseptinde kullanılan katolit yaklaşımının Na-S bataryalara uyarlanması ve batarya performansına etkisinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple öncelikle polisülfid sentezi yapılmıştır. Na₂S₅ sentezi Bölüm 5.1.2'de anlatılmıştır. Ardından, 0,1 M olacak şekilde “1 M NaOTF/TEGDME” elektroliti içerisinde Na₂S₅ çözündürülmüştür. Bu katolitten 0,1 ml kullanılmıştır. Elektrolit içerisindeki kükürt yüklemesi 1,6 mg'dir. İletkenlik sağlamak için 10 mg karbon Ketjen siyahı kullanılmıştır.

Mezogözenekli karbon/kükürt (MPC/S) kompozitinin katot olarak kullanıldığı pilde kükürt yüklemesi 3 mg/cm²'dir. İletkenlik sağlamak için kompozite %20 karbon Ketjen siyahı eklenmiştir. Bu pilde ise elektrolit olarak 0,1 ml “1 M NaOTF/TEGDME” kullanılmıştır.

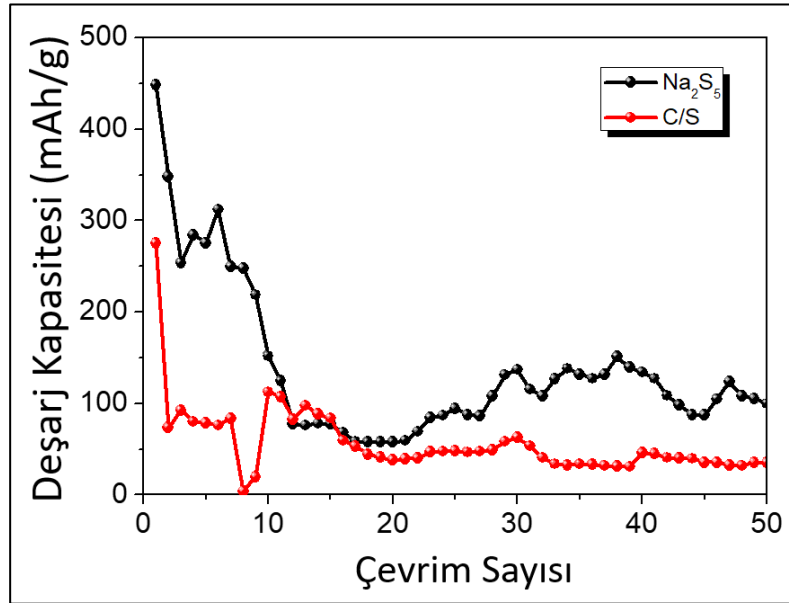
Hücreler yüksek saflıkta argon gazı içeren eldivenli kabin içerisinde hazırlanmıştır. Biologic VMP-3 ve MPG-2 galvanostat/potansiyostatlar kullanılarak, C/10 hızında ve sodyuma karşı 1,2 V-2,8 V aralığında çalıştırılmıştır.

Pillere ait sonuçlar Şekil 6.4'te gösterilmektedir. Şekil 6.4.a ve 6.4.c'de hücrelerin 1. çevrimlerine ait voltaj profilleri bulunmaktadır. MPC/S kompozit katotunu içeren pilde kükürte ait tipik voltaj platosu görülmektedir (Şekil 6.4.a). 2,2 V'de bulunan platoda kükürt uzun zincirli polisülfidlere dönüşürken, yaklaşık 1,6 V'de görülen düşük voltaj platosunda ise uzun zincirli polisülfidler kısa zincirli polisülfidlere dönüşmektedir. Diğer yandan, katolit kullanılan pilde ise sadece yaklaşık 1,6 V'de bulunan düşük voltaj platosu görülmektedir (Şekil 6.4.c). Bunun nedeni, başlangıç malzemesinin Na_2S_5 olması ve dolayısıyla halihazırda uzun zincirli polisülfidlerin pil içerisinde bulunuyor olmasıdır. Bu sebeple sadece kısa zincirli polisülfidlerin dönüşümü gerçekleşmektedir. İki pilin voltaj platosu karşılaştırıldığında, MPC/S'ye ait voltaj platosunda daha büyük bir polarizasyonun görüldüğü ve daha az elektron alımının gerçekleştiği söylenebilir. Bu durumun nedeni, ilgili pilde bulunan yalıtkan kükürt oranının daha yüksek miktarda olması ve katı halde bulunan başlangıç malzemesinin düşük reaksiyon kinetiği yaratmasıdır. Diğer yandan, katolit kullanılan pilde katot sıvı formda olduğundan, reaksiyon kinetiği daha hızlıdır. Bu da daha düşük polarizasyona ve daha fazla elektron alımına neden olmuştur. Şekil 6.4.b, 6.4.d ve 6.5'te ise pillerin çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesi değişimi gösterilmektedir. İki pil de ilk çevrimin ardından hızlı kapasite kaybına uğramıştır. 50 çevrim sonrasında MPC/S'de elde edilen deşarj kapasitesi 35 mAh/g iken, katolit kullanılan pilde (Na_2S_5) elde edilen kapasite 100 mAh/g'dir. Katolit kullanılan pilde görece daha iyi sonuç elde edilebilmesinin nedeni, halihazırda başlangıç malzemesi olarak elektrolit içerisinde çözündürülmüş polisülfid kullanılması sayesinde gözenekli matris içerisinde hacim genişlemesinden kaynaklı bir çökme yaşanmamasıdır. Bu sayede elektronik bağlantı yollarının kararlılığı sağlanmıştır. Bir diğer sebep ise, sıvı formda bulunan katot sayesinde reaksiyon kinetiğinin daha hızlı olmasıdır.

Bu sonuçlar ışığında çalışmalara katolit yaklaşımı ile devam edilmiştir. İlgili yaklaşım ile katolit hem katot olarak, hem de elektrolit olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar tatmin edici olmadığından, tez çalışmasında bu sonucu daha yükseğe taşıyacak olan ara tabaka yaklaşımı kullanılmıştır.



Şekil 6.4: Katot olarak MPC/S kompoziti ve katolit (çözdürülmüş Na_2S_5 içeren elektrolit - 0,1 M Na_2S_5 içeren 1 M NaOTF/TEGDME) kullanılan pillerin karşılaştırması. a-c) 1. çevrime ait voltaj profilleri, b-d) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.



Şekil 6.5: Katot olarak karbon/kükürt kompoziti ve katolit (çözdürülmüş Na_2S_5 içeren elektrolit - 0,1 M Na_2S_5 içeren 1 M NaOTF/TEGDME) kullanılan pillerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısını gösteren grafik.

6.2.2. Uygun Elektrolitin Belirlenmesi

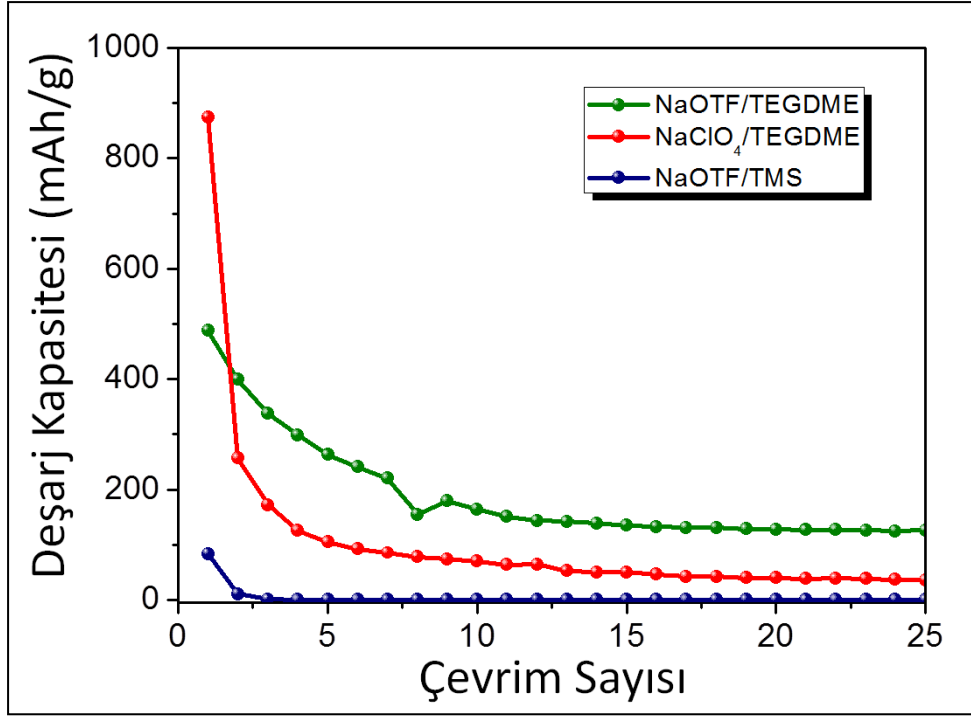
Batarya performansında, kullanılan elektrolitin büyük bir önemi vardır. Bu nedenle, tez çalışmasında en iyi sonucu verecek olan elektrolitin belirlenmesi adına farklı konfigürasyonlardaki elektrolitler denenmiştir. Denenen elektrolitler şu şekildedir:

- 1 M NaOTF içeren TEGDME
- 1 M NaClO₄ içeren TEGDME
- 1 M NaOTF içeren TMS

Eter bazlı çözücüler metal bazlı anotlar ile etkileşime geçtiklerinde kararlı olmaları ile bilinmektedirler. Kükürt pillerinde yaygın bir şekilde kullanılan karbonat bazlı elektrolitler ise metalik sodyum ile temas ettiklerinde kararlı kalamamakta ve bozunma ürünleri oluşturmaktadırlar [Zhao et al., 2019]. Ayrıca, polisülfidlerle olan etkileşimlerinde karbonat bazlı çözücülerde görülen nükleofilik reaksiyonlar eter bazlı çözücülerde görülmemektedir. Dolayısıyla eter bazlı çözücülerin hem sodyuma, hem de polisülfidlere karşı kararlı olmaları seçilmelerindeki en büyük etkidir. Literatürde Na-S bataryalarla ilgili yapılan çalışmaların çoğunluğunda eter bazlı bir çözücü olan TEGDME kullanılmaktadır. Sülfon bazlı bir çözücü olan TMS ise geniş çalışma aralığı ve yüksek iyonik iletkenliği nedeniyle seçilmiştir [Abouimrane et al., 2009]. Karbonat bazlı elektrolitler ise polisülfidlere karşı kararlı olmamaları nedeniyle bu çalışmaya dahil edilmemiştir.

Katot olarak 0,1 ml miktarında 0,1 M Na₂S₅ içeren elektrolitler (katolit) kullanılmıştır. Katolite elektriksel iletkenlik sağlaması için 10 mg karbon Ketjen siyahı kullanılmıştır. Pillerdeki kükürt miktarı 1,6 mg'dir. Piller C/10 hızında çalıştırılmıştır.

Şekil 6.6'da pillere ait voltaj profilleri ve deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafikleri gösterilmektedir. 1 M NaOTF/TEGDME ve 1 M NaClO₄/TEGDME kullanılan pillerden çevrim alınabilirken, 1 M NaOTF/TMS kullanılan pil 2. çevrimden sonra çalışmamıştır. 1 M NaOTF/TMS'in çalışmama sebebinin TMS'in yüksek viskozitesi olduğu düşünülmektedir. 1 M NaOTF/TEGDME ve 1 M NaClO₄/TEGDME kullanılan pillerde ise 1 M NaOTF/TEGDME daha iyi sonuç



Şekil 6.7: Elektrolit olarak "1 M NaOTF/TEGDME", "1 M NaClO₄/TEGDME" ve "1 M NaOTF/TMS" kullanılan pillerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısını gösteren grafik.

7. ALÜMİNA-NAFYON ARA TABAKA KULLANIMI

7.1. Çalışmanın Amacı

Tezin bu bölümünde iki farklı yaklaşım bir araya getirilerek, performans artışının sağlanması amaçlanmıştır. Bunlardan ilki, literatürde yaygın bir şekilde kullanılan karbon/kükürt kompozit katot yerine, elektrolit içerisinde çözdürülmüş bir halde bulunan polisülfid türlerinin aktif malzeme olarak kullanılmasıdır. Bu yaklaşım sayesinde yalnızca katot yapısının hacim genişlemesine karşı sağlam kalması sağlanmış olmayacak, aynı zamanda aktif malzemelerin katotta homojen dağılması ve hücre reaksiyonunun kinetik olarak daha hızlı gerçekleşmesi sağlanacaktır. Bir diğer yaklaşım ise Al_2O_3 -Nafyon ara tabaka kullanımıdır. Nafyon, üzerindeki sülfonik (SO_3^-) grupları sayesinde yine eksi yüklü olan polisülfitleri (S_n^{2-}) elektrostatik etki ile iter. Diğer yandan seçici geçirgen karakteri sayesinde Na^+ iyonlarının yapısından geçişine izin verir. Al_2O_3 ise polisülfitleri adsorblama yeteneği ile bilinmektedir [Tao et al., 2016]. Bu iki pozitif etkinin birleştirilmesi ile Na-S bataryalarda ciddi bir performans artışı eldesi hedeflenmiştir.

7.2. Deneysel Prosedür

7.2.1. Na_2S_5 Tozlarının Sentezi ve Katolit Hazırlama Prosedürü

Na_2S_5 tozu elde etmek için stokiometrik oranlarda kükürt tozu ve sodyum parçacıkları, etilen glikol dietil eter içerisinde 150°C 'de 2 gün boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında, tozun çözelti içerisinde çökmesi için çözelti 1 gece bekletilmiş ve ardından sıvı kısım pipet ile alınmıştır. Kurutma işlemi için 150°C 'de 1 gün bekletilmiştir. Elde edilen tozlar ile 0,1 M Na_2S_5 katoliti hazırlanmış ve elde edilen çözelti aktif malzeme olarak doğrudan kullanılmıştır.

7.2.2. Al₂O₃-Nafyon Membranlarının Hazırlanması

Ağırlıkça %8 oranında Al₂O₃ tozu Nafyon çözeltisine eklenmiş ve karışım güçlü bir şekilde karıştırılmıştır. Ardından çözelti 20 dakika süre ile ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Manyetik karıştırıcıda 80°C’de 10 dakika karıştırıldıktan sonra, 10 ml dimetil asetat (DMA) eklenmiştir. Sonrasında, çözelti 100°C’de arzu edilen viskozite elde edilene kadar sürekli karıştırılmıştır. Çözelti cam fiber separatör (Whatman GFD) üzerine ATMA AT-45PA marka ipek baskı cihazı ile kaplanmıştır.

7.2.3. Malzeme Karakterizasyonu

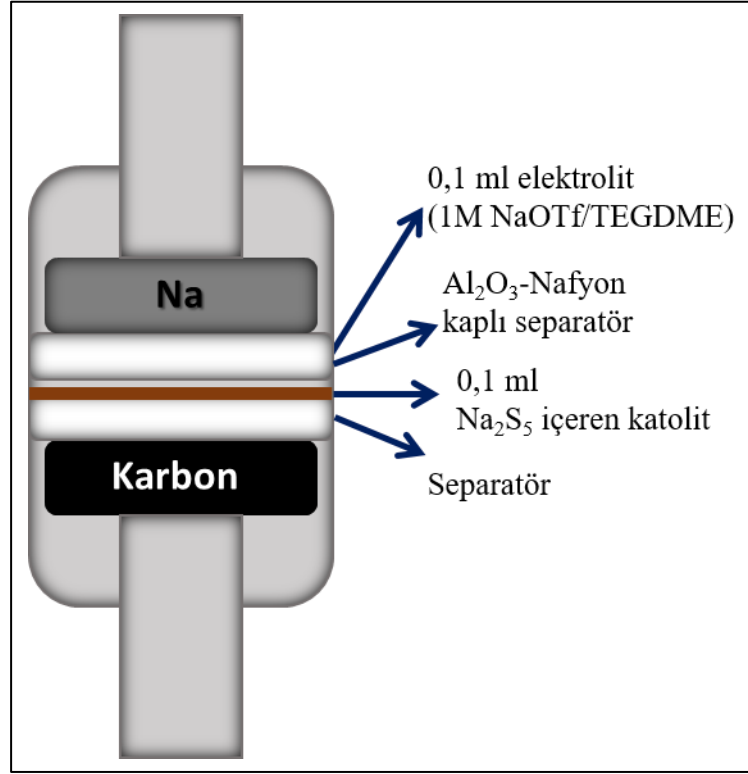
Na₂S₅ tozlarının X-Işını Difraksiyon testi Bruker D8 Advance difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Cu K_α radyasyonu kullanılmıştır ($\lambda = 1.7903 \text{ Å}$). Na₂S₅ tozu neme duyarlı bir malzeme olduğundan, ilgili test hava geçirmez berilyum (Be) pencereye sahip bir numune tutucu içerisinde karakterize edilmiştir.

Separatör üzerine yapılan kaplamanın morfolojik ve kimyasal kompozisyon tayini ile kaplamanın kesit görüntüsü için Philips XL30 FEG ESEM marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

7.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları

Klasik iki elektrotlu SwagelokTM-tipi hücreler yüksek saflıkta argon (Ar) gazı ile dolu olan Innovative Technology marka eldivenli kabin içerisinde oluşturulmuştur. Al₂O₃-Nafyon kaplı separatör anot ve katot elektrotları arasına yerleştirilmiştir. 1 M NaCF₃SO₃ (sodium trifluoromethanesulfonate, NaOTf, Sigma-Aldrich) tuz içeren tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Aynı elektrolit içerisinde 0,1 M Na₂S₅ çözdürülerek katolit elde edilmiş ve 0,1 ml miktarında ayarlanarak doğrudan katot olarak kullanılmıştır. Katolit çözeltisi içerisindeki kükürt miktarı 1,6 mg’ye denk gelmektedir. İletkenlik sağlaması için yaklaşık 10 mg Karbon Ketjen siyahı kullanılmıştır. Hazırlanan Al₂O₃-Nafyon membranı anot ve katot arasına, katota bakacak şekilde yerleştirilmiştir. Tüm hücreler için hücrenin katot tarafına 0,1 ml katolit, anot

tarafına ise 0,1 ml elektrolit damlatılmıştır. Oluşturulan hücrenin görseli Şekil 7.1’de gösterilmektedir.



Şekil 7.1: Batarya performans testlerinde kullanılan hücre konfigürasyonu.

Galvanostatik performans testleri oda sıcaklığında Biologic VMP3 galvanostat/potansiyostat kullanılarak, C/10 hızında (1C hızı teorik kapasiteye 1 saatte ulaşmak için gerekli akım yoğunluğuna denk gelmektedir. $1C=1672 \text{ mA/g}$) gerçekleştirilmiştir. Sodyuma karşı 1,2 ile 2,8 V değerleri arasında çevrim alınmıştır.

Döngüsel Voltametri (CV) testleri Biologic VMP3 galvanostat/potansiyostat kullanılarak, 0,1 mV/sn tarama hızıyla, sodyuma karşı 1,2 ile 2,8 V değerleri arasında gerçekleştirilmiştir.

Sodyum elektrotu ait elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri, el yapımı üç elektrotlu SwagelokTM-tipi hücreler kullanılarak yapılmıştır. İlgili testlerde çalışma ve referans elektrotları olarak sodyum, karşıt elektrot olarak ise 0,1 ml miktarında 0,1 M Na_2S_5 içeren katolit kullanılmıştır. Referans elektrot olarak kullanılacak olan küçük ve temiz bir sodyum parçası 316L paslanmaz çelik tel üzerine sabitlenmiştir. Testler Biologic VMP3 galvanostat/potansiyostat kullanılarak 200 kHz-2 mHz aralığında, sodyuma karşı 0 V civarında 5 mV büyüklüğünde voltaj

ile uygulanmıştır. Sodyum elektrotta ait spektra, açık hücre voltajında (OCV) her iki saatte bir ölçüm alınarak elde edilmiştir. Sodyum elektrot üzerindeki SEI (Solid Electrolyte Interface – Katı Elektrolit Ara yüzeyi) oluşumunun zamana bağlı olarak değişim hızını karşılaştırmak ve kontrol etmek için iki farklı hücre konfigürasyonu kullanılmıştır: Yalnızca separatör içeren hücre ve Al_2O_3 -Nafyon ara tabaka içeren hücre.

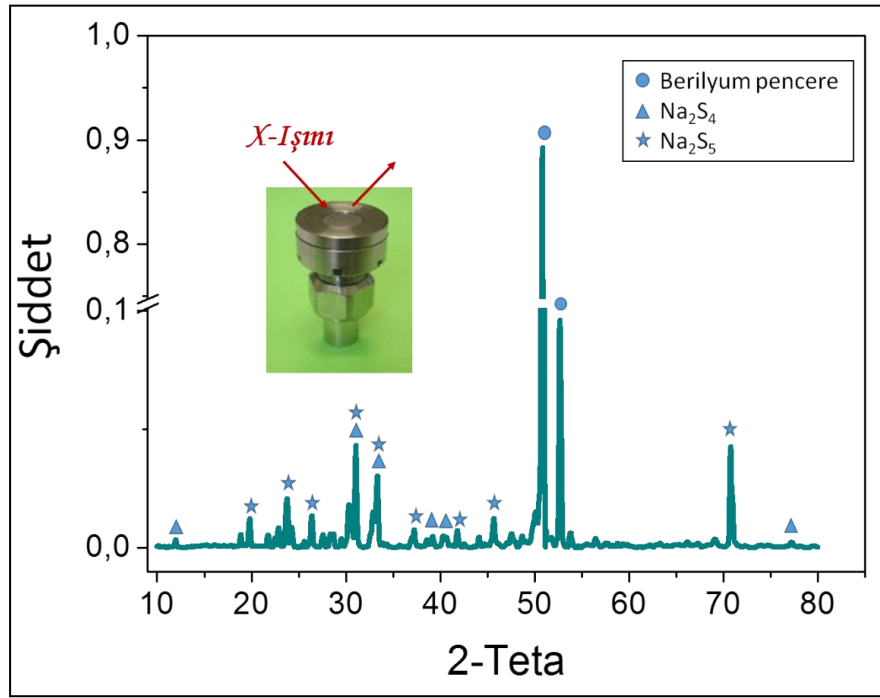
7.2.5. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Ölçümü

XPS ölçümleri Phoibos 150 Specs yüklü partikül analizörü kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler sırasında 300 W'ta (15 kV ve 20 mA) Mg K_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV) radyasyonu kullanılmıştır. Numune akımı fotoemisyon sırasında $0,2 \mu A$ 'da tutulmuştur. Kimyasal kompozisyona bağlı olarak yüzeyin elektronik yapısını belirlemek için, optimize edilmiş parametreler kullanılmış, survey ve elementel spektra sonuçları alınmıştır. Elementel kompozisyonu gözlemlemek için survey fotoemisyon spektrası 1 eV'de bir, 50 eV geçiş enerjisi ile alınmıştır. Diğer yandan, 0,1 eV'de, daha düşük bir geçiş enerjisi (20 eV) kullanılarak daha yüksek çözünürlükte sonuçlar elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede yüzey elektronik özelliklerini yorumlamak daha kolay hale gelmiştir. XPS spektrometresi doğrudan, saf argon gazı ile dolu olan bir portatif eldivenli kabine bağlanmıştır ve bu sayede numunelerin sisteme yüklenmesi sırasında gerçekleşebilecek oksitlenme reaksiyonları engellenmiştir. Ayrıca, numuneler sisteme yüklenmeden evvel eldivenli kabinde hazırlanmış ve XPS sistemine taşınması sırasında oksitlenmemesi için el yapımı, hava geçirmeyen taşıyıcı bir kutu ile taşınmıştır. Dolayısıyla numunelerde herhangi bir kirlenme söz konusu olmamıştır. Analizin yapılacağı haznedeki vakum seviyesi $<2 \times 10^{-10}$ mbar seviyesindedir. Spektranın yorumlanması için yapılan fit çalışmaları, Igor 4.0 programı kullanılarak yapılmıştır. İnelastik background gürültüsünü yok etmek için background fonksiyonu olarak Shirley kullanılmıştır. Kimyasal yapıyı belirlemek için yapılacak fit işlemleri için Voigt tipi fonksiyon kullanılmıştır.

7.3. Sonuçlar ve Tartışma

7.3.1. Al₂O₃-Nafyon Ara Tabaka Karakterizasyonu

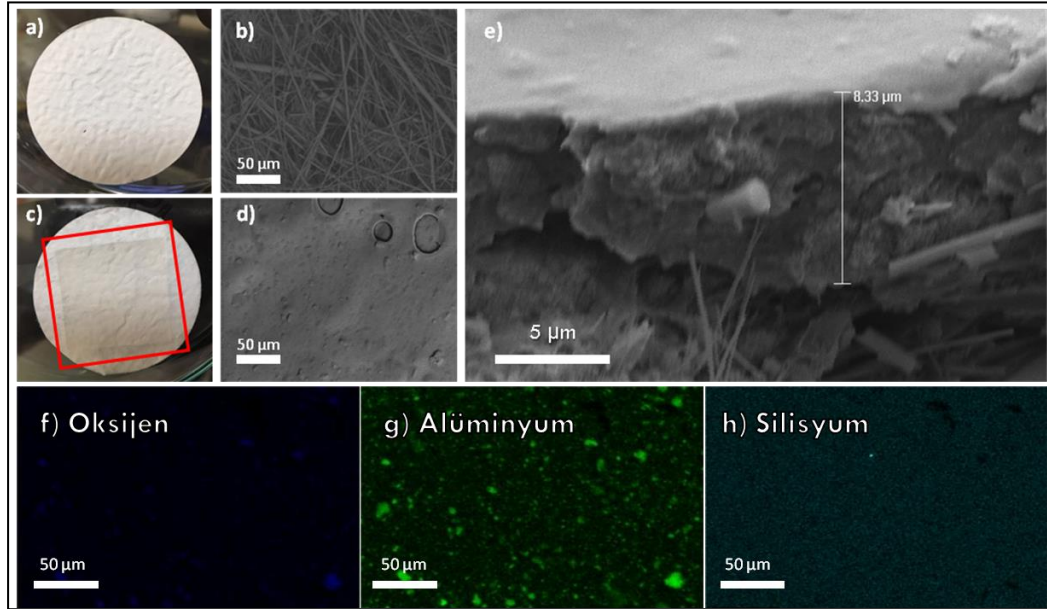
Lityum polisülfitlerin aksine, sodyum polisülfitlerin çoğu kristal yapıdadır ve dolayısıyla sodyum polisülfitlerin büyük bir kısmı XRD ile analiz edilebilirler. Laboratuvar şartlarında sentezlenen Na₂S₅ tozlarının, Be pencere içeren ve hava sızdırmayan bir hücre ile XRD tayini yapılmıştır. Kullanılan hücre, Şekil 7.2'nin içerisindeki görselde gösterilmektedir. Şekil 7.2 laboratuvar ortamında, sodyum ve kükürt tozlarının stokiometrik oranlarda reaksiyona sokulmasıyla elde edilen Na₂S₅ tozunun XRD paternini göstermektedir. Şekilde görülmekte olan dar ve sivri pikler Na₂S₅'e aittir. Yapıda yer yer, az miktarda Na₂S₄ de görülmektedir. Bu sonucun ışığında, sodyum polisülfit tozunun başarıyla sentezlendiği söylenebilir.



Şekil 7.2: Na₂S₅ tozunun X-Işını Difraksiyon (XRD) paterni.

Separatörün kaplama öncesi ve sonrası fotoğrafları ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 7.3'te gösterilmektedir. Whatman marka cam fiber separatör üzerine ipek baskı yöntemiyle Al₂O₃-Nafyon içeren solüsyon kaplanmıştır. Şekil 7.3.b'de görüleceği üzere, kaplama öncesinde separatöre ait cam

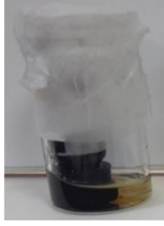
fiber yapıları belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Kaplama sonrasında ise cam fiber görüntüsü kaybolmuştur ve homojen bir film yapısı separatör yüzeyinde gözlenmektedir (Şekil 7.3.a ve Şekil 7.3.c). Kaplamanın daha belirgin görülmesi için kesit SEM görüntüsü alınmıştır ve ilgili görüntü Şekil 7.3.e'de gösterilmektedir. Al_2O_3 -Nafyon tabakasının altında separatöre ait cam fiber yapısı belirgin bir şekilde görülmektedir. Kaplama kalınlığı yaklaşık $8.5 \mu\text{m}$ 'dir. Şekil 7.3 (g-f)'de kaplamanın elementel kompozisyonunu gösteren Elementel Dağılım Spektrumu (EDS) haritalama görüntüsü gösterilmektedir. EDS sonucundaki elementel sinyallerin homojen dağılımı neticesinde kaplamanın separatör üzerine homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir.



Şekil 7.3: Kaplama öncesi separatörün a) fotoğrafı ve b) SEM görüntüsü. Kaplama sonrası separatörün c) fotoğrafı ve d) SEM görüntüsü. e) Kaplamanın kesit SEM görüntüsü. f-h) Kaplamaya ait EDS Haritalama görüntüleri.

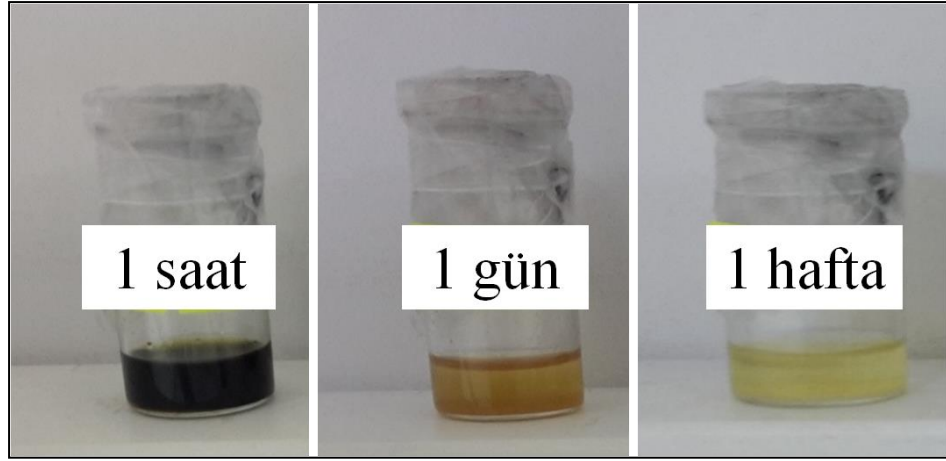
Nafyon üzerindeki eksi yüklü sülfonik gruplar (SO_3^-) sayesinde polisülfidleri elektrostatik etki ile iter. Al_2O_3 ise, polisülfidleri güçlü bir şekilde adsorblama yeteneğine sahiptir. Bu iki etkinin birleştirilmesi ile polisülfidlerin katotta hapsedileceği düşünülmektedir. Bu bağlamda, bu savı desteklemek üzere polisülfid geçirgenlik testi yapılmıştır. İlgili testte, elektrolit içeren büyük bir cam şişe içerisine, katolit içeren küçük bir cam şişe daldırılmıştır. Küçük cam şişenin kapağına Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör sıkıştırılmış ve sızdırma durumu zamana bağlı olarak gözlemlenmiştir. Separatör kaplı düzenek ve sadece Nafyon kaplanmış

separatör kaplı düzenek de karşılaştırma amacıyla hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 7.4'te gösterilmektedir. Sadece separatör içeren düzenekte 6 saat sonra katolitın sızdığı tespit edilmiştir. Yalnızca Nafyon kaplanmış düzenekte ise katolit kaçağının 3 gün sonra gerçekleştiği gözlenmiştir. Diğer yandan, Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren sistemde 10 gün sonra dahi herhangi bir kaçak gözlenmemiştir. Dolayısıyla yaklaşımın doğruluğu basit bir sızdırma testi ile kanıtlanmıştır.

	Başlangıç	6 Saat Sonra	3 Gün Sonra	10 Gün Sonra
a) Separatör				
b) Nafyon kaplı separatör				
c) Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör				

Şekil 7.4: Polisülfid difüzyonunu zamana bağlı olarak gösteren fotoğraflar. a) sadece separatör, b) Nafyon kaplı separatör, c) Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör.

Al_2O_3 'ün bahsedilen adsorblama yeteneğinin ispatı için bir adsorbsiyon deneyi dizayn edilmiştir. İlgili deneyde 0,05 M Na_2S_5 içeren elektrolit içerisine 20 mg Al_2O_3 nanopartikülü eklenmiştir ve herhangi bir karıştırma işlemine tabi tutulmadan bekletilmiştir. Şekil 7.5'te görüleceği üzere, başta kırmızı olan solüsyonun rengi 1 gün beklendikten sonra açık turuncuya dönüşmüş ve 1 hafta bekleme süresinden sonra ise renksiz bir hal almıştır. İlgili deney, Al_2O_3 nanopartiküllerinin yüksek adsorblama yeteneğinin bir kanıtıdır.

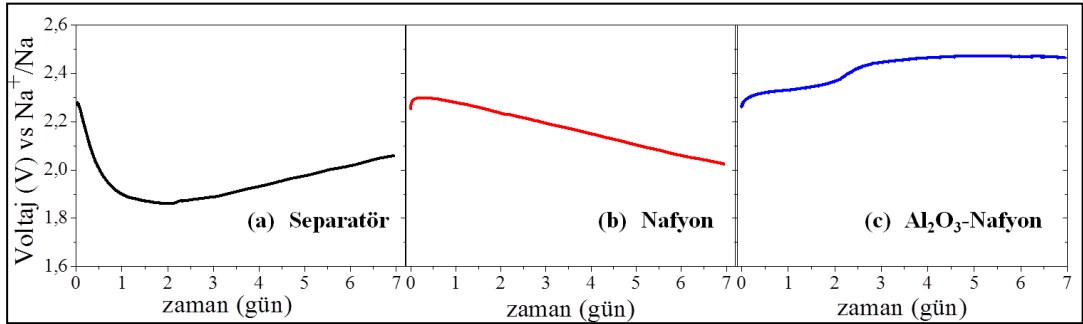


Şekil 7.5: Al_2O_3 nanopartiküllerinin 0,05 M Na_2S_5 içeren TEGDME çözeltisi içerisinde zamana bağlı olarak adsorbsiyon yeteneğini gösteren fotoğraflar.

7.3.2. Al_2O_3 -Nafyon Ara Tabakanın Na-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları

Al_2O_3 -Nafyon membranının elektrokimyasal performansına etkisinin incelenmesi için Swagelok™-tipi hücreler hazırlanmıştır. Öncelikle, ilgili membranın kendiliğinden deşarj olmaya (self-discharge) olan etkisi incelenmiştir. Kendiliğinden deşarj olma, bir pil için raf ömrünü belirleyen bir parametredir. Li-S ve Na-S bataryalarda kendiliğinden deşarj olma etkisi oldukça keskindir, zira herhangi bir akım uygulanmasa dahi hücrede indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları az da olsa gözlenmekte ve bu da polisülfidlerin hücre içerisinde hareketine neden olmaktadır. Dolayısıyla aktif malzeme kaybı da gözleneceğinden, hücre daha kullanılmaya başlanmadan kapasiteden ve performanstan kayıp gözlemek mümkün olacaktır. İlgili çalışmada kullanılan Al_2O_3 -Nafyon membran ise, polisülfidler oluşsa dahi bunların katot tarafında hapsolmasını sağlayacağından, kendiliğinden deşarj olma etkisini büyük bir ölçüde engelleyeceği düşünülmektedir. Bu bağlamda 3 adet deney düzeneği hazırlanmıştır: i) yalnızca separatör içeren hücre, ii) Nafyon kaplı separatör içeren hücre, iii) Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren hücre. Separatör içeren hücre ve Nafyon kaplı separatör içeren hücre kontrol düzeneği olarak oluşturulmuştur. İlgili hücreler açık hücre voltajında (OCV) bekletilmiş ve herhangi bir akım uygulanmamıştır. İlgili hücrelerin zamana bağlı açık hücre voltajlarının değişimi Şekil 7.6'da gösterilmektedir. Şekil 7.6.a sadece separatör içeren hücrenin OCV değişimini göstermektedir. İlk 2 günde hücre voltajının düşme eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu durum, uzun zincirli polisülfidlerin daha kısa zincirli

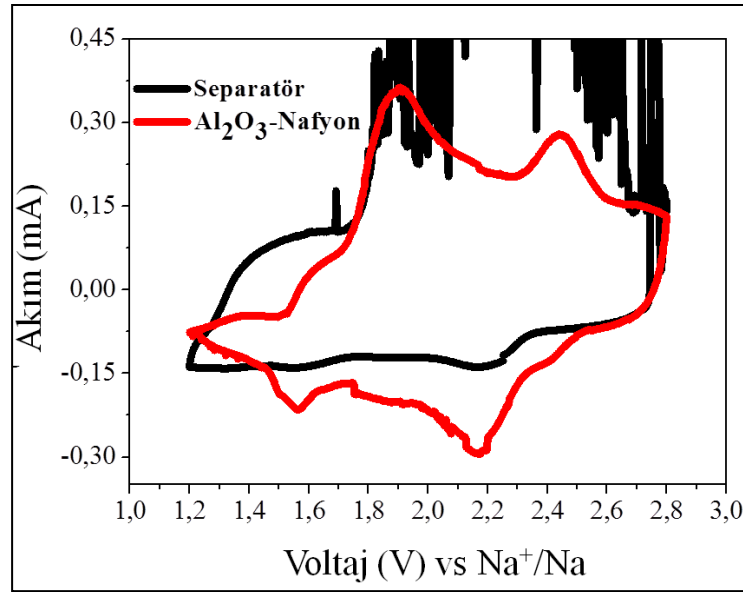
polisülfitle indirgenmesini, yani kendiliğinden deşarj olma davranışını, temsil etmektedir. Daha sonra ise OCV'nin yükselme eğilimi gösterdiği görülmektedir. Bu davranış, sodyum sülfidin (Na_2S) elektrot yüzeyleri üzerinde çekirdeklendiğinin göstergesidir [Fan et al., 2015b]. Benzer bir davranış Nafyon kaplı separatör içeren hücrede de gözlenmektedir. Hücre voltajı zamana bağlı olarak azalmakta, ancak azalma şiddeti separatör içeren hücre kadar hızlı olmamaktadır. Bu durum, aslında Nafyon'un polisülfid geçişini azalttığını ancak tek başına yüksek oranda engelleyemediğinin bir göstergesidir. Ayrıca, ilk birkaç saat boyunca hücre voltajının yükseldiği görülmektedir. Bu durumun membranın elektrolit tarafından ıslanma sürecinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer yandan, Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatörün kullanıldığı hücrede ise bu iki davranışın tam tersi gözlenmiştir. İlk 2 gün boyunca hücre voltajı artış göstermiştir, sonrasındaki günlerde ise voltaj sabitlenmiştir. Nafyon kaplı separatör içeren hücrede olduğu gibi ilk 2 gün boyunca membranın elektrolit tarafından ıslanması süreci nedeniyle hücre voltajı artmış ve polisülfitlerin geçişi engellendiği için hücre voltajı sonraki günlerde sabit kalmıştır. (Şekil 7.6.c)



Şekil 7.6: Açık devre voltajının (OCV) zamana bağlı olarak değişimi. a) Sadece separatör içeren pil, b) Nafyon kaplı separatör içeren pil, c) Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren pil.

Sadece separatör içeren hücre ve Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren hücrelerin sekizinci çevrimine ait Döngüsel Voltametri (CV) sonuçları Şekil 7.7'de gösterilmektedir. Bu sonuçlar neticesinde ilgili hücrelerin redoks reaksiyonları yorumlanabilir. Sekizinci çevrimde olmasına rağmen, separatör içeren hücrede ciddi bir Mekik Etkisi problemi gözlenmiştir, redoks reaksiyonuna ait pikler belirlenmemektedir. Diğer yandan, Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren hücrede polisülfitlerin faz dönüşümünü temsil eden pikler belirgin bir şekilde görülmektedir.

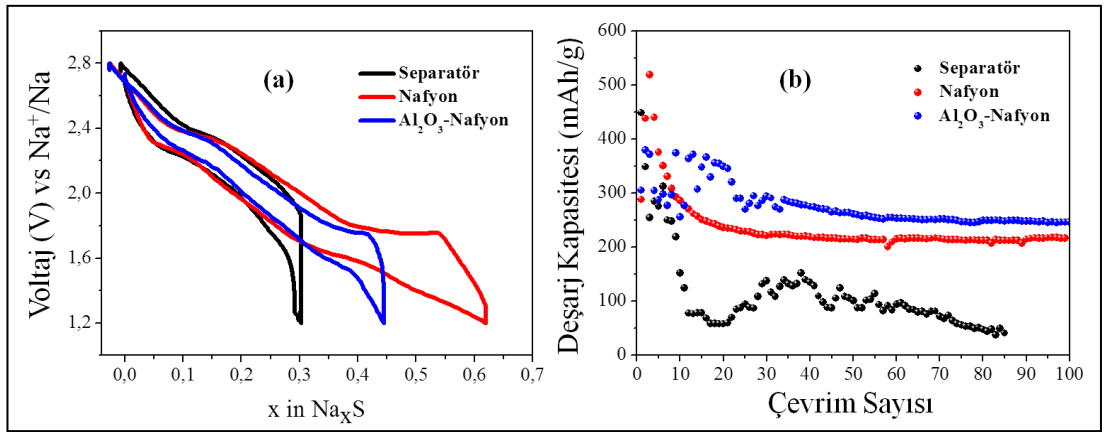
Katodik taramada sodyuma karşı $\sim 2,2$ V ve $\sim 1,6$ V'de olmak üzere iki adet indirgenme piki açıkça gözlenmektedir. Bu pikler sırasıyla elementel kükürtün uzun zincirli polisülfidlere, uzun zincirli polisülfidlerin ise kısa zincirli polisülfidlere ($\text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S}$) indirgenmelerini temsil etmektedir. Anodik taramada gözlemlenen iki pik ise hücrenin büyük ölçüde geri dönüştürülebilir olduğunu göstermektedir. Anodik ve katodik taramaya ait tüm pikler literatürdeki sonuçlar ile örtüşmektedir [Bauer et al., 2014, Yu and Manthiram, 2014a, Yu and Manthiram, 2016, Yu and Manthiram, 2015b, Yu and Manthiram, 2014b, Yu and Manthiram, 2014c].



Şekil 7.7: Sadece separatör içeren pil ile Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren pilin 8. çevrimine ait Döngüsel Voltametri (CV) sonucu.

Şekil 7.8'de üç hücreye ait galvanostatik çevrim davranışı gösterilmektedir. Hücrelerin üçüncü çevrimine ait voltaj profilleri Şekil 7.8.a'da gösterilmektedir. Bütün hücreler, kükürt bazlı alkali (Li/Na) iyon pillere ait tipik merdiven tipi voltaj profili davranışını göstermektedirler. Deşarjda sodyuma karşı $\sim 2,2$ V ve $\sim 1,6$ V'de gözlenen platolar polisülfidlerin dönüşümünü göstermektedir ve bu sonuçlar CV sonuçları ile örtüşmektedir. Ayrıca, Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren hücrenin daha az polarizasyon gösterdiği açıkça görülmektedir. Şekil 7.8.b'de ilgili hücrelere ait kapasite-çevrim sayısı grafikleri gösterilmektedir. Nafyon kaplı ve Al_2O_3 -Nafyon kaplı hücrelerin ilk çevrimlerine ait deşarj kapasiteleri, sadece separatör içeren hücreye göre daha yüksektir. Bunun nedeni, kendiliğinden deşarj olma deneyinde olduğu gibi membranların elektrolit ile ıslatılma sürecine bağlanmıştır. Al_2O_3 -

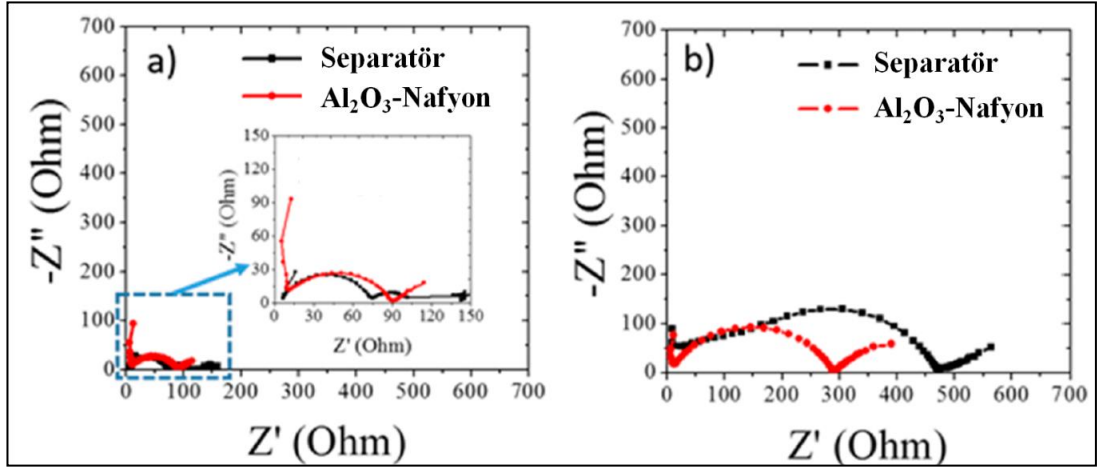
Nafyon için ilk 30 çevrimde kapasite dalgalanmaları gözlenmektedir. Bu durum Al_2O_3 nanopartiküllerinin polisülfidler adsorblama davranışına bağlanmıştır [Tao et al., 2016]. Diğer yandan, sadece separatör içeren hücrede de kapasite dalgalanmaları görülmektedir ve bunun nedeni sodyum metal anotun polisülfitlerle doğrudan etkileşimine bağlanmıştır. Zira, bu reaksiyonlar nedeniyle anot yüzeyinde Mekik Etkisi'ni arttıran değişimler oluşmaktadır [Bauer et al., 2014]. Tüm bunların neticesinde, Al_2O_3 -Nafyon kaplamasının anota polisülfid geçişini engellediği, bunun aktif malzeme kaybını engelleyerek kükürt kullanımını arttırdığı, dolayısıyla ilgili ara tabakanın kapasiteye oldukça olumlu bir etki yarattığı açıkça görülmektedir. Al_2O_3 -Nafyon kaplaması varlığında, 100 çevrim sonunda ~ 250 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir ve elde edilen bu değer diğer iki kontrol hücresinden daha yüksektir.



Şekil 7.8: a) Sadece separatör içeren, Nafyon kaplaması içeren ve Al_2O_3 -Nafyon kaplaması içeren pillerin üçüncü çevrimlerine ait voltaj profilleri. b) Sadece separatör içeren, Nafyon kaplaması içeren ve Al_2O_3 -Nafyon kaplaması içeren pillerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

Al_2O_3 -Nafyon membranının sodyum yüzeyindeki SEI oluşumuna etkisinin incelenmesi amacıyla Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) testi yapılmıştır. Diğer deneylerde olduğu gibi Al_2O_3 -Nafyon membranı içeren hücrenin haricinde, yalnızca separatör içeren hücre kontrol düzeneği olarak hazırlanmıştır. İlgili deneylerde el yapımı üç elektrotlu Swagelok™-tipi hücreler kullanılmıştır. Açık hücre voltajında beklenen her iki saatte bir hücrelerin empedansı ölçülmüştür. Her iki hücreye ait Nyquist eğrileri Şekil 7.9'da gösterilmektedir. İki hücrede de sodyum elektrotuna ait yarım daireler görülmektedir. Yüksek frekansta bulunan yarım daireler yük transfer direncini göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde

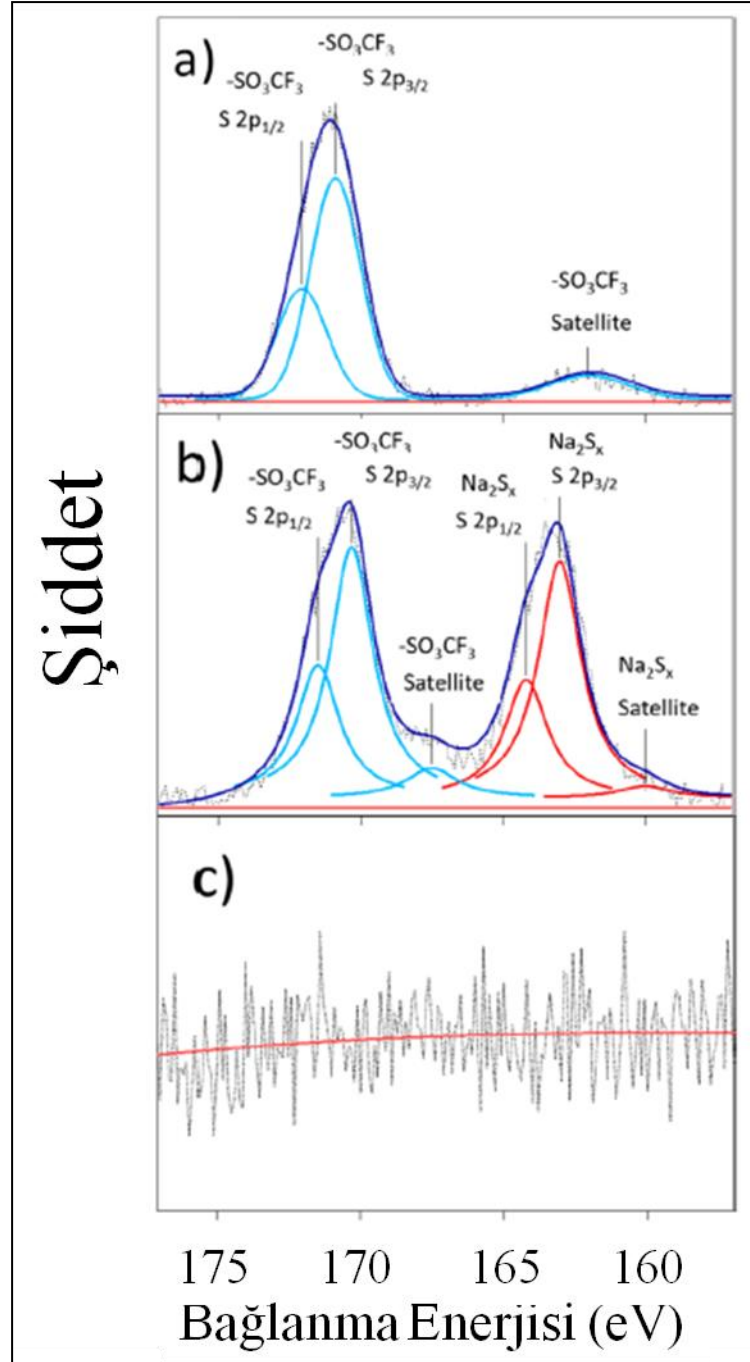
bulunan çizgi ise Na^+ iyon difüzyonunu temsil etmektedir. Şekil 7.9.a'da başlangıçtaki empedans sonuçları verilmektedir. Başlangıçta Al_2O_3 -Nafyona ait yük transfer direnci, sadece separatör içerene göre daha yüksektir. Bu durum, Al_2O_3 'ün yalıtkan doğasına bağlanmıştır. Ancak, 3 gün bekleme süresinden sonra Al_2O_3 -Nafyon'a ait yük transfer direnci, sadece separatör içeren hücreye göre daha küçük hale gelmiştir (Şekil 7.9.b). Separatör içeren hücreye ait yük transfer direncinin yükselme sebebi, polisülfidlerin önünde herhangi bir engel olmaması sebebiyle sodyum elektrota doğru hızlı bir şekilde hareket edebilmesi ve bu davranış neticesinde sodyum yüzeyinde oluşan Na_2S yoğunluğuna bağlı olarak artan yalıtkan tabaka miktarına bağlanmıştır.



Şekil 7.9: Sadece separatör içeren pil ile Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör içeren pile ait Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümü sonucu. a) Başlangıç, b) 3 gün sonra.

Al_2O_3 -Nafyon tabakasının olumlu etkisinin ileri düzeyde kanıtlanabilmesi adına, sodyum metali yüzeyindeki değişimler X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Bu deney için, üç adet deney düzeneği geliştirilmiştir. 1 cm^2 boyutunda, üç ayrı temiz sodyum metal parçası kesilmiştir. Bu parçalardan biri cam fiber separatör ile kaplanmış ve üzerine elektrolit (1 M NaOTF içeren TEGDME) damlatılmıştır. İkinci parça üzerine de cam fiber separatör kaplanmış, bunun üzerine de 0,1 M Na_2S_5 içeren elektrolit (katolit) damlatılmıştır. Üçüncü sodyum parçasının yüzeyine ise Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör kapatılmış ve bunun üzerine 0,1 M Na_2S_5 içeren elektrolit damlatılmıştır. Üç test düzeneği de 16 saat bekletilmiş ve ardından XPS analizine tabi tutulmuştur. XPS analizi öncesi sodyum metallerin üzerinde herhangi bir yıkama işlemi yapılmamıştır. Şekil 7.10'da sodyum metallerinin S 2p

spektrumuna ait grafikler gösterilmektedir. S 2p spektrumu aralarında 1,18 eV enerji farkı bulunan S $2p_{3/2}$ ve S $2p_{1/2}$ piklerine ayrılmaktadır ve iki pik şiddeti arasında spin-orbit etkisi nedeniyle 2/1 oranında bir fark vardır. Şekil 7.10.a'da sadece separatör içeren ve üzerine elektrolit dökülmüş olan sodyum metalinin S 2p spektrumu gösterilmektedir. Üç pik açıkça görülmektedir, bunlar 171,02 eV (S $2p_{3/2}$), 172,2 (S $2p_{1/2}$) ve 162 eV (satellite)'de bulunmaktadır ve de elektrolit bozunma ürünleridir. Ek olarak, burada gösterilmemiş olan F 1s spektrumunda ise küçük bir pik kayması gözlenmektedir. Bu durum NaOTF tuzundan kaynaklı olarak gerçekleşmektedir. Şekil 7.10.b'de separatör ile kaplı ve üzerine katolit dökülmüş olan sodyuma ait S 2p spektrumu gösterilmektedir. İlgili spektrumda 170,32 (S $2p_{3/2}$), 171,5 (S $2p_{1/2}$) ve 167,5 eV'de (satellite) (mavi çizgiler) bulunan pikler elektrolitin bozunma ürünlerine aittir. Buna ek olarak, 163 (S $2p_{3/2}$), 164,18 (S $2p_{1/2}$) ve 160 eV'de (satellite) (kırmızı çizgiler) bulunan pikler polisülfid varlığına bağlı olarak görülmektedir. Tuzun bozunmasına bağlı olarak oluşmuş olan piklerin (mavi çizgiler) daha düşük bağlanma enerjilerine kaydığı görülmektedir ve bunun elektrolit içerisinde bulunan polisülfitlerden kaynaklandığı söylenebilir. Diğer yandan, Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatör ile kaplanmış olan sodyum parçasına ait S 2p spektrumunda polisülfid varlığından veya elektrolitten kaynaklı oluşan herhangi pik oluşumu gözlenmemiştir (Şekil 7.10.c). Bu bulgu, kullanılan Al_2O_3 -Nafyon ara tabakasının sodyumu korumadaki olumlu etkisini açıkça gözler önüne sermektedir.



Şekil 7.10: Sodyum yüzeyine ait X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) sonuçları. a) elektrolit damlatılmış cam fiber separatör, b) katolit damlatılmış cam fiber separatör, c) katolit damlatılmış Al₂O₃-Nafyon kaplı separatör.

Sonuç olarak, laboratuvar ortamında Al₂O₃-Nafyon solüsyonu oluşturulmuş ve bu solüsyon ipek baskı yöntemi ile Whatman separatör üzerine kaplanmıştır. İlgili kaplama anot ile katot arasına yerleştirilerek, oda sıcaklığında çalışan Na-S pillerin elektrokimyasal performansına katkısı incelenmiştir. Kontrol olarak oluşturulan hücrelere göre daha yüksek kapasiteler elde edilmiştir. Detaylı XPS çalışmaları

neticesinde de ilgili ara tabakanın sodyum yüzeyini polisülfitin yarattığı parazitik reaksiyonlara karşı koruduğu açıkça görülmüştür. Elde edilen kapasite değeri beklenilenin oldukça altında olsa da, kayda değer bir kapasite artışı elde edilmiştir. 100 çevrim sonrasında yaklaşık 250 mAh/g deşarj kapasitesine ulaşılmıştır. Kapasite değerinin arzu edilen değerde olmaması Al_2O_3 'ün çok yalıtkan olmasına ve düşük difüzyon yeteneğine bağlanmıştır. İletken ve yüksek polisülfid adsorblama yeteneğine sahip olan katkı malzemelerinin kullanımı ile daha yüksek kapasite değerlerine ulaşılabileceği ön görülmektedir.

8. TİTANYUM DİOKSİT-GLİKOZAMİN ARA TABAKA KULLANIMI

8.1. Çalışmanın Amacı

Tez çalışmasının bu bölümünde, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon kaplı TiO_2 parçacıkları oluşturulmuş ve elde edilen malzeme ara tabaka olarak kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak glukozamin kullanılmıştır.

TiO_2 özellikle fotokatalitik özellikleri ile bilinen bir yarıiletkenidir. Atık suların ve kirli havanın temizlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca, polisülfidleri S-Ti-O bağı kurarak kuvvetli bir şekilde adsorblayabilme özelliğine sahiptir [Xiao et al., 2015a]. Pil reaksiyon kinetiğini hızlandırma özelliğine de sahiptir [Zhou et al., 2015b]. TiO_2 , SiO_2 gibi metal oksitlere nazaran daha elektronegatifdir, bu da polisülfid adsorbsiyon kabiliyetini arttırmaktadır [Evers et al., 2012]. Şu zamana kadar Li-S batarya alanında TiO_2 katot malzemesi içerisinde adsorblayıcı katkı malzemesi olarak [Huang et al., 2016a, Liang et al., 2014, Shang et al., 2019, Wang et al., 2016b] ve ara tabaka [Liang et al., 2016a, Xu et al., 2015, Zhou et al., 2015b] olarak kullanılmıştır.

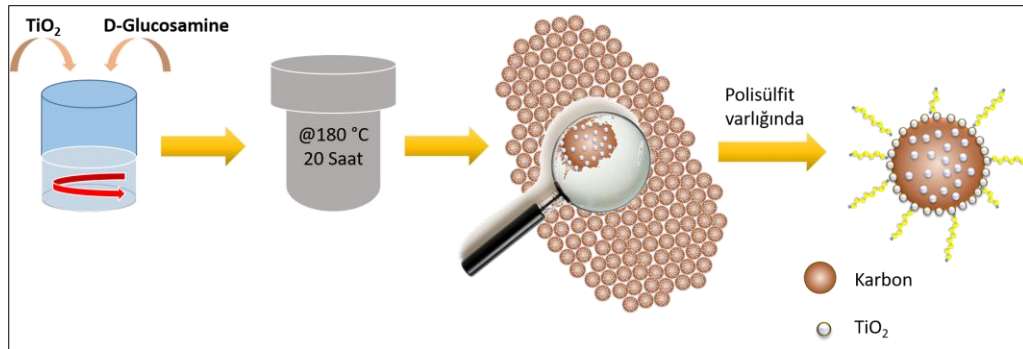
Bu çalışmada, Mekik etkisini önlemede literatürde kullanılan iki yöntem birleştirilmiştir: i) polar yapının sentezi ve ii) bu malzemenin ara tabaka olarak kullanımı. Literatüre bakıldığında, yapılan çalışmaların çoğunun zaman alıcı, pahalı ve büyük ölçekte uygulamalarda kullanılmak için pratik olmayan karmaşık sentez prosedürü içerdiği görülmektedir. Bizim çalışmamızda ise güçlü polisülfid adsorblama yeteneğine sahip olan TiO_2 ve TiO_2 etrafında da karbon partikülleri içeren malzeme hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle üretilmiştir. Polar olmayan yapıları nedeniyle karbon bazlı malzemelerin düşük polisülfid adsorblama yeteneğine sahip olduğu bilinmektedir. Aslında kükürt de polar olmayan bir yapıdadır ve polar olmayan karbon ile başlangıçta güçlü bir bağ kurabilir. Ancak, pilin çalışması sırasında oluşan polisülfidler polar bir yapıdadır ve bu sebeple polar yapıdaki polisülfidler polar olmayan karbon yapısından çoğu zaman ayrılarak elektrolite kaçarlar. Bu yüzden, karbonun polisülfidler ile etkileşiminin güçlü olması için ya polar yapıda olması, ya da fonksiyonel gruplara sahip olması beklenmektedir. Çalışmamızda, sentezlenen TiO_2 /Glukozamin (TiO_2 /G) partikülleri fonksiyonel

grupların yapıda kalması için ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Diğer yandan, güçlü polisülfid adsorblayıcı yapıya sahip olan TiO_2 'nin de yapıda bulunması tamamlayıcı bir etki yaratacaktır. TiO_2/G ara tabaka sayesinde C/5 hızında 100 çevrim sonrasında 630 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Bu değer, ara tabaka içermeyen hücreye göre oldukça yüksektir.

8.2. Deneysel Prosedür

8.2.1. $\text{TiO}_2/\text{Glukozamin}$ Ara Tabaka Sentez Prosedürü

Sentez prosedürünün şematik gösterimi Şekil 8.1'de gösterilmektedir. 100 mg TiO_2 nanopartikülü (Sigma Aldrich) ve 500 mg D-Glukozamin (Sigma Aldrich) saf su içerisinde 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından çözelti otoklav içerisine yerleştirilmiş ve 180°C 'de 20 saat süreyle küll fırında ısı muamele edilmiştir. Elde edilen tozlar sudan ayırt edildikten sonra, tamamen temizlenene kadar santrifüjde muamele edilmiştir. Kurutma işleminin ardından 90-10 oranında TiO_2/G ve poliviniliden florür (PVDF) bir araya getirilmiş ve karışımın üzerine N-metil-2-pirolidon (NMP) eklenmiştir. 1 gece karıştırma işleminden sonra, elde edilen çamur kağıt üzerine sıyırma bıçağı ile kaplanmıştır. Kaplama ağırlığı yaklaşık 4 mg/cm^2 'dir.



Şekil 8.1: TiO_2/G partiküllerinin sentez prosedürünün şematik gösterimi.

8.2.2. Li_2S_4 Tozlarının Sentezi

Belirli oranlarda lityum ve sülfür cam bir şişe içerisinde karıştırılır ve üzerine etilen glükol dietil eter eklenir. Çözelti 150°C 'de 2 gün boyunca karıştırılır. Tozlar çözeltiden ayrıldıktan ve kurutulduktan sonra, 0,03 M Li_2S_4 içeren 1,3-Dioksolan

çözeltisi adsorbsiyon testi için ve 1 M Li₂S₄ içeren 1,3-Dioksolan çözeltisi X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi analizi için hazırlanmıştır.

8.2.3. Malzeme Karakterizasyonu

Numunelerin morfolojik ve elementel analizi Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) eklentili SEM FEI/Philips XL30 FEG ESEM cihazı ile yapılmıştır.

TiO₂/G tozlarının X-Işını Difraksiyonu analizi Bruker D8 Advance difraktometresi (θ - 2θ modu, Co K α ışınması $\lambda = 1,7903 \text{ \AA}$) ile yapılmıştır.

Numuneler içerisindeki bileşen miktarları NETZSCH STA 449F3 Termogravimetrik Analiz cihazı ile tayin edilmiştir.

TiO₂/G tozunun kimyasal özellikleri ve adsorbsiyon kabiliyeti X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Bunun için, TiO₂/G partikülleri 0,1 M M Li₂S₄ içeren 1,3-Dioksolan çözeltisi içerisine eklenip, 1 saat süreyle karıştırılmıştır ve 1 gece kurutmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminin ardından numune Phoibos 150 Specs marka XPS cihazı ile analiz edilmiştir. Al K α ışınması ($h\nu=1486,61 \text{ eV}$) kullanılmıştır. Sonuçlar modifiye Igor 4.0 ile fit edilmiştir.

8.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları

Sülfür/karbon Ketjen siyahı (S/CKB) kompoziti katot olarak kullanılmıştır. Her bir pil için S yüklemesi $\sim 3 \text{ mg/cm}^2$ 'dir.

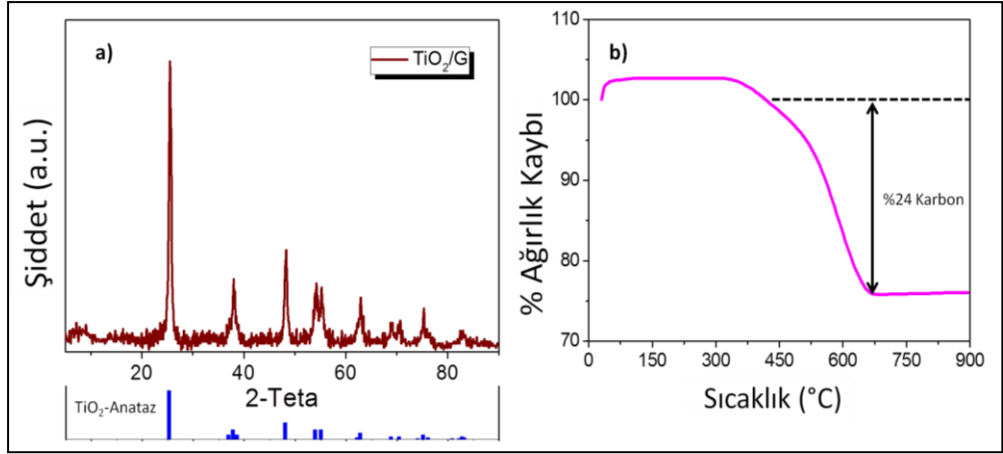
Hücreler iki elektrotlu SwagelokTM tipi hücreler kullanılarak hazırlanmıştır. Hücreler yüksek saflıkta argon gazı içeren eldivenli kabin içerisinde hazırlanmıştır. Lityum metali hem referans, hem de karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1 M Lityum bis(triflorometansulfonil)imid (LiTFSI) ve 0,5 M Lityum Nitrat (LiNO₃) içeren 1:1 oranında 1,3-Dioksolan (DOL) ve 1,2-Dimetoksietan (DME) çözeltisi kullanılmıştır. Elektrolit/Sülfür (E/S) oranı 30 $\mu\text{L/mg}$ 'dir. TiO₂/G ara tabaka anot ve katot arasına yerleştirilmiştir. Hazırlanan hücreler 1,9 V ile 3,0 V aralığında, Biologic VMP-3 galvanostat/potansiyostat kullanılarak çalıştırılmıştır. Aynı cihazda Döngüsel Voltametri (CV) analizi de uygulanmıştır. Hazırlanan hücreler 1,7 V ile 3,0 V aralığında, 0,1 mV/sn tarama hızıyla analiz edilmiştir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) TiO_2/G ara tabakanın lityum yüzeyi üzerindeki pozitif etkisinin incelenmesi amacıyla uygulanmıştır. Analiz Biologic VMP-3 galvanostat/potansiyostat kullanılarak uygulanmıştır. Bunun için, el yapımı 3-elektrotlu SwagelokTM tipi hücreler kullanılmıştır. Lityum metali hem referans, hem de çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Spektra açık hücre voltajında (OCV), her 2 saat bekleme süresinde bir toplanmıştır. TiO_2/G ara tabaka içermeyen hücre, karşılaştırma yapmak amacıyla hazırlanmıştır.

8.3. Sonuçlar ve Tartışma

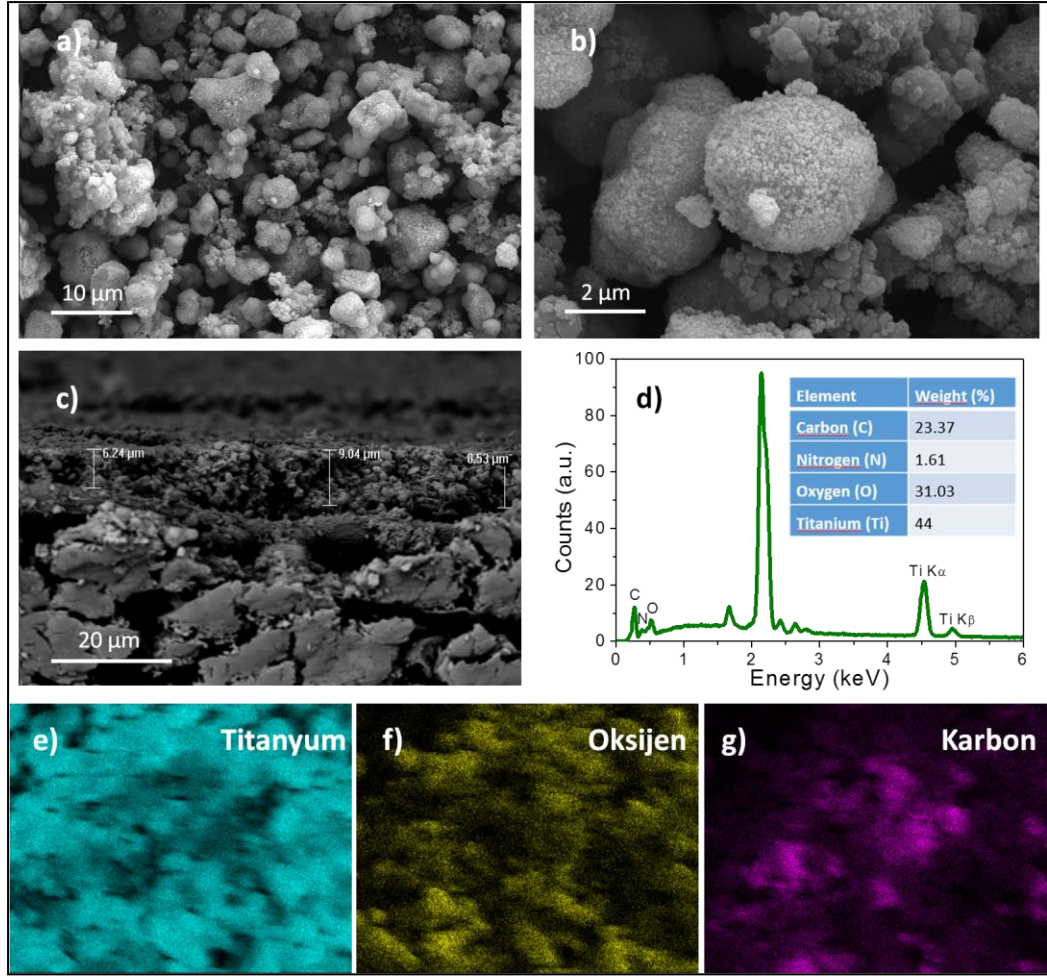
8.3.1. TiO_2/G Ara Tabaka Karakterizasyonu

Şekil 8.1'de şematik olarak gösterildiği üzere, karbon kaplı TiO_2 partikülleri (TiO_2/G) hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Fonksiyonel grupların adsorbsiyon kabiliyetinden faydalanmak adına, hazırlanan TiO_2/G partikülleri ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Şekil 8.2'de TiO_2/G partiküllerine ait XRD paterni gösterilmektedir. Açıkça görüleceği üzere, tüm difraksiyon pikleri Anataz TiO_2 'ye aittir. Bu durum, partiküllerin yapısında hidrotermal karbonizasyon işlemi sonrası herhangi bir değişiklik gerçekleşmediğini göstermektedir. Karbona ait pikler ise belirlenememiştir. Ancak, düşük açılarda ($5-10^\circ$) gözlemlenen ufak bir omuz, elde edilen karbonun amorf yapısına atfedilebilir. Şekil 8.3 TiO_2/G 'ye ait TGA analizi sonuçlarını göstermektedir. Analiz oksijen akışı altında gerçekleştirilmiştir. Karbon ve TiO_2 oranı sırasıyla %24 ve %76 olarak belirlenmiştir.



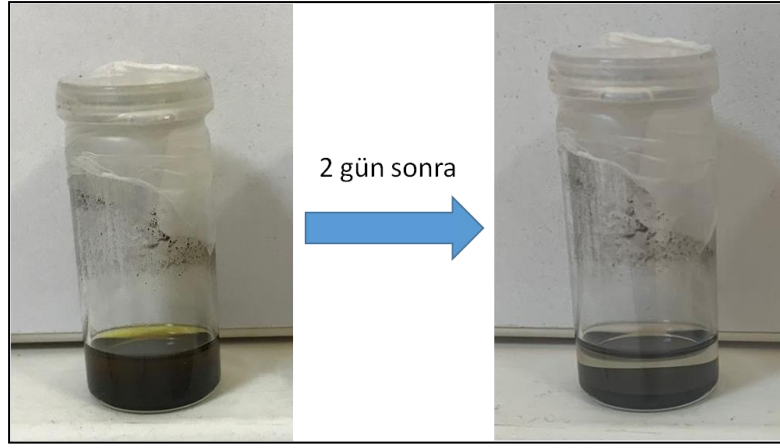
Şekil 8.2: a) TiO₂/G'ye ait XRD paterni. b) TiO₂/G'ye ait TGA analiz sonucu.

Şekil 8.3.a ve Şekil 8.3.b'de TiO₂/G'ye ait SEM görüntüleri gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, TiO₂/G partikülleri küresele yakın bir şekilde ve çapları yaklaşık ~3 µm skalasındadır. Şekil 8.3.b'de TiO₂/G'nin yüksek büyütmedeki görüntüsü yer almaktadır. Bu fotoğrafta, literatürle uyumlu bir şekilde, karbon mikro kürecikleri üzerindeki TiO₂ parçacıkları açıkça görülebilmektedir [Demir-Cakan et al., 2008, Donar et al., 2018]. Şekil 8.3.(e-g)'de yer alan haritalama sonuçlarından, TiO₂'nin karbon mikro kürecikleri üzerine homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Şekil 8.3.c'de bulunan kesit SEM görüntüsünden kaplama kalınlığının yaklaşık 8 µm olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 8.3.d'de gösterilmekte olan TiO₂/G'ye ait EDS spektrumundan TiO₂ oranı %75 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç TGA analizinden elde edilen sonuç ile uyumludur.



Şekil 8.3: a,b) TiO₂/G'ye ait SEM görüntüleri, c) TiO₂/G kaplı kağıda ait kesit SEM görüntüleri, d) TiO₂/G'ye ait EDS spektrumu, e-g) TiO₂/G'ye ait EDS haritalama sonuçları.

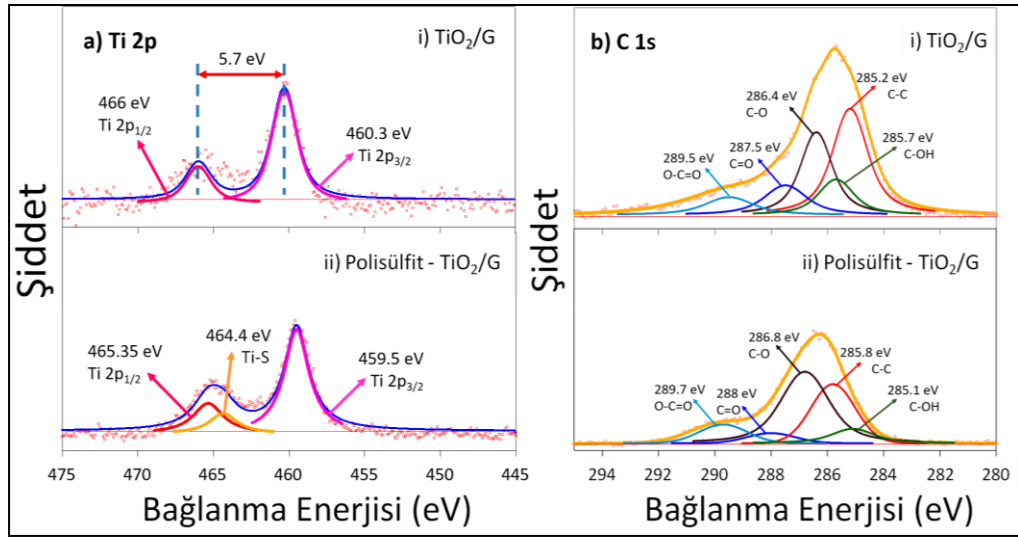
Daha önce bahsedildiği gibi TiO₂/G ara tabakanın, merkezdeki fonksiyonel gruplarca zengin karbonumsu yapı ve onun etrafındaki güçlü adsorblayıcı yeteneği olan TiO₂ partikülleri ile bir arada bulunması sayesinde güçlü polisülfid adsorblama yeteneğine sahip olduğu düşünülmektedir. TiO₂/G ara tabakanın adsorblama yeteneğinin görsel olarak ispatı için adsorbsiyon testi uygulanmıştır. Bunun için, 0,03 M Li₂S₄ içeren DOL çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti içerisine TiO₂/G partikülleri eklenmiştir. 2 gün bekleme süresinin ardından, çözeltinin rengi neredeyse tamamen kaybolmuş ve transparan hale gelmiştir. Bu test, TiO₂/G'nin adsorbsiyon yeteneğini görsel olarak ispatlamaktadır.



Şekil 8.4: Adsorbsiyon testine ait fotoğraflar. Li_2S_4 , 2 gün bekleme süresi sonunda kırmızımsı rengin kaybolmasından anlaşılabileceği gibi, TiO_2/G tarafından yakalanmıştır.

TiO_2/G 'nin adsorbsiyon yeteneğini ileri düzeyde kanıtlayabilmek için XPS analizi uygulanmıştır. Bu amaçla, 0,1 M Li_2S_4 içeren DOL çözeltisi hazırlanmış ve bu çözelti içerisine TiO_2/G partikülleri eklenmiştir. 1 saat karıştırma işleminin ardından, çözelti kurumak üzere bir gece bekletilmiştir. Kuruyan numune XPS ile analiz edilmiştir. Temiz TiO_2/G , kimyasal yapısının anlaşılması ve karşılaştırma yapılabilmesi için ayrıca analiz edilmiştir. Numunelerin XPS spektrası Şekil 8.5'te gösterilmektedir. Şekil 8.5.a'da Ti 2p spektrası gösterilmektedir. TiO_2 'ye ait Ti 2p spektrumu 5,7 eV enerji farkı ile birbirinden ayrılan, Ti 2p_{1/2} ve Ti 2p_{3/2} komponentlerinden oluşmaktadır. Aynı bu şekilde, temiz TiO_2/G 'ye ait Ti 2p spektrumu 460,3 eV ve 466 eV'de gözlenmekte olan iki komponente ayrılmıştır. Bunlar, TiO_2 'deki Ti^{+4} 'e ait olan tipik Ti 2p_{3/2} and Ti 2p_{1/2}'ye ait piklerdir [Liang et al., 2014]. TiO_2/G polisülfid ile muamele edildiğinde sadece bağlanma enerjileri sülfitlerden metal oksitlere doğru gerçekleşen elektron akışından kaynaklı olarak düşük enerjilere kaymakla kalmamış [Huang et al., 2016a], aynı zamanda yeni bir pik oluşumu da gözlenmiştir. Oluşan bu pik titanyum oksisülfid fazındaki Ti-S bağına aittir [Gonbeau et al., 1991]. Ti-S piki 464,4 eV'de gözlenmekte ve temelde TiO_2 ile polisülfitlerin etkileşimini simgelemektedir. TiO_2 'nin yanı sıra, yapıda fonksiyonel gruplarca zengin karbonumsu partiküllerin bulunmasının da polisülfid adsorbsiyonunu arttırdığı daha evvel belirtilmişti. Şekil 8.5.b'de gösterilen TiO_2/G 'ye ait C 1s spektrumunda fonksiyonel grupların varlığı gösterilmektedir. Temiz TiO_2/G 'ye ait C 1s spektrumu 285,2 eV, 285,7 eV, 286,4 eV, 287,5 eV ve 289,5 eV'de gözlemlenen 5 ayrı pikten oluşmaktadır. Bu pikler sırasıyla C-C, C-OH

(hidroksil), C-O, C=O (karbonil) ve O-C=O (karboksil)'yu temsil etmektedir. Polisülfitle Li-O bağı yaparak bağlamada özellikle hidroksil ve karbonil gruplarının etkili olduğu bilinmektedir [Cengiz et al., 2019a, Cengiz et al., 2019b]. Polisülfitle bu fonksiyonel gruplarca adsorbsiyonu, bağlanma enerjilerindeki artı ve eksi yöndeki kaymalardan anlaşılmaktadır. Ayrıca, bahsedilen bu piklerin polisülfitle muamelesi sonrasında şiddetlerindeki azalmadan da adsorbsiyonun gerçekleştiği anlaşılabılır. Bu bulgular hem TiO₂, hem de etrafındaki karbon yapısında bulunan fonksiyonel grupların polisülfitle adsorblamada etkin rol oynadığını göstermektedir.

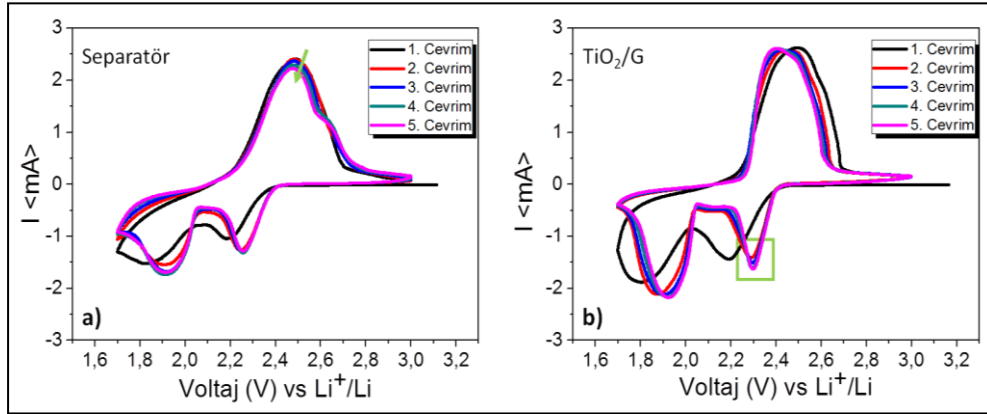


Şekil 8.5: TiO₂/G ve polisülfitle muamele edilmiş TiO₂/G'ye ait XPS sonuçları. a) Ti 2p spektrisi ve b) C 1s spektrisi.

8.3.2. TiO₂/G Ara Tabakanın Li-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları

TiO₂/G ara tabakanın elektrokimyasal performansa olan pozitif etkisinin incelenmesi için hücreler hazırlanmıştır. Karşılaştırmak adına ara tabakasız hücre de hazırlanmıştır. Hücelere ait Döngüsel Voltametri (CV) sonuçları Şekil 8.6.a ve Şekil 8.6.b'de gösterilmektedir. Her iki hücre de belirli voltaj değerlerinde, Li-S bataryalarda polisülfitle türlerinin dönüşümünü simgeleyen pikleri sergilemektedir. İlk çevrim sonrasında her iki hücreye ait piklerde düşük voltaj değerlerine kayma gözlenmiştir. Bu davranışın nedeni sülfürün ilk çevrimin ardından kendini enerjik olarak daha uygun bölgelere yeniden düzenlemesidir. Ara tabaka içermeyen hücre, TiO₂/G ara tabakaya sahip hücreye göre daha düşük akım pikleri sergilemektedir ve

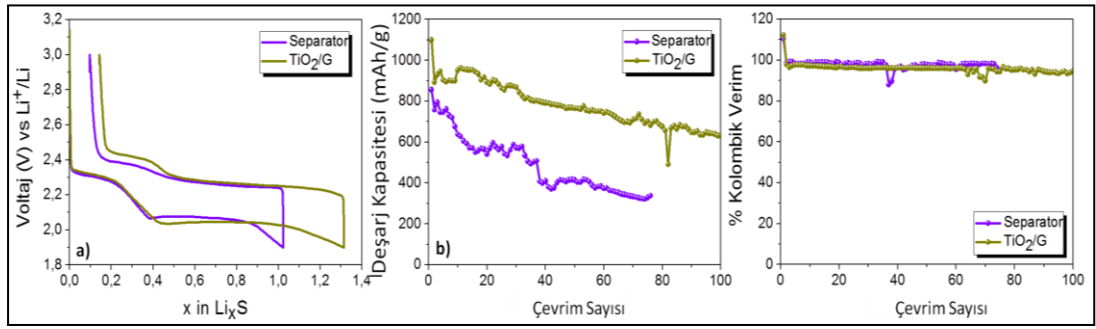
bu pikler çevrim sayısı arttıkça azalma eğilimi göstermektedir. Diğer yandan, TiO_2/G ara tabaka içeren hücrede piklerin şiddetinin azalmadığı ve hatta pik şiddetlerinin görece olarak daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu davranış, TiO_2/G ara tabakanın sağladığı kararlılık ve bu sayede aktif malzemelerin etkin bir şekilde kullanılabilmesinden ileri gelmektedir.



Şekil 8.6: a) Ara tabakası olmayan ve b) TiO_2/G ara tabaka içeren hücrelere ait CV eğrileri.

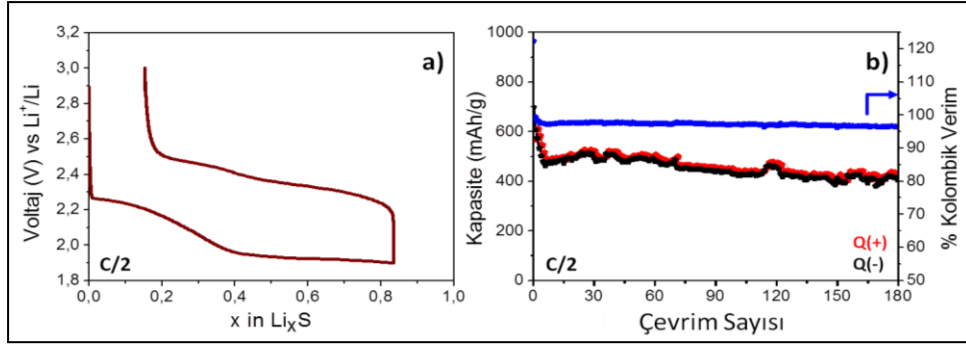
TiO_2/G ara tabaka içeren ve içermeyen hücreler hazırlanarak, C/5 hızında galvanostatik çevrim testine tabi tutulmuştur. Hücreler LiNO_3 'ün bozunmasını engellemek ve TiO_2 'nin çalışma aralığından kaçınmak için 1,9 V ve 3,0 V aralığında çalıştırılmıştır. Hücrelere ait voltaj profilleri Şekil 8.7.a'da görülebilir. Görüldüğü gibi, her iki hücre de CV sonuçları ile uyumlu bir şekilde Li-S bataryalar için tipik olan iki plato davranışını sergilemektedir. Deşarj sırasında ~2.35 V'de (vs Li^+/Li) sülfür uzun zincirli polisülfidlere indirgenmiştir. ~2.0 V'de (vs Li^+/Li) ise uzun zincirli polisülfidler, kısa zincirli polisülfidlere indirgenmiştir. TiO_2/G ara tabaka içeren hücre, içermeyene göre daha fazla elektron almıştır. İyileşmiş çevrim performansı ayrıca düşük voltaj platosunun uzunluğundan da anlaşılabılır. TiO_2/G ara tabaka içeren hücrede bu platonun uzunluğu daha fazladır. Bu davranış, aktif malzemenin yüksek miktarda kullanıldığını ve polisülfitlerin $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ 'e etkili bir şekilde dönüşümünün gerçekleştiğini göstermektedir. İlk çevrimde TiO_2/G ara tabaka içeren ve içermeyen hücreler sırasıyla 1097 mAh/g ve 855 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemişlerdir (Şekil 8.7.b). Ancak, ara tabaka içermeyen hücre ilerleyen çevrimlerde hızlı kapasite kaybına uğramıştır. Bunun nedeni, polisülfitlerin elektrolitte büyük miktarda çözünmesinden ve bunun sonucunda lityum ile doğrudan

temasa girmelerinden kaynaklanmaktadır. 76. çevrimde ara tabakasız hücre Mekik etkisi nedeniyle daha fazla çalıştırılmamış ve durdurulmuştur. Diğer yandan, TiO_2/G ara tabaka içeren hücre kapasitesinin büyük kısmını muhafaza etmiş ve 100 çevrim sonrası 630 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. İlgili hücrelere ait Kolombik verim grafiği Şekil 8.7.c'de görülebilir. TiO_2/G varlığında belirgin kapasite artışı elde edilmesi, TiO_2 'nin polisülfidlere karşı olan güçlü adsorbsiyon kabiliyeti ve etrafını sardığı karbon parçacıklarında bolca bulunan fonksiyonel grupların polisülfidlerle etkileşimi sonucu etkinin daha da arttırılması ile açıklanabilir. Bu sonuç TiO_2/G 'nin polisülfit varlığındaki XPS analizi ile de desteklenmiştir.



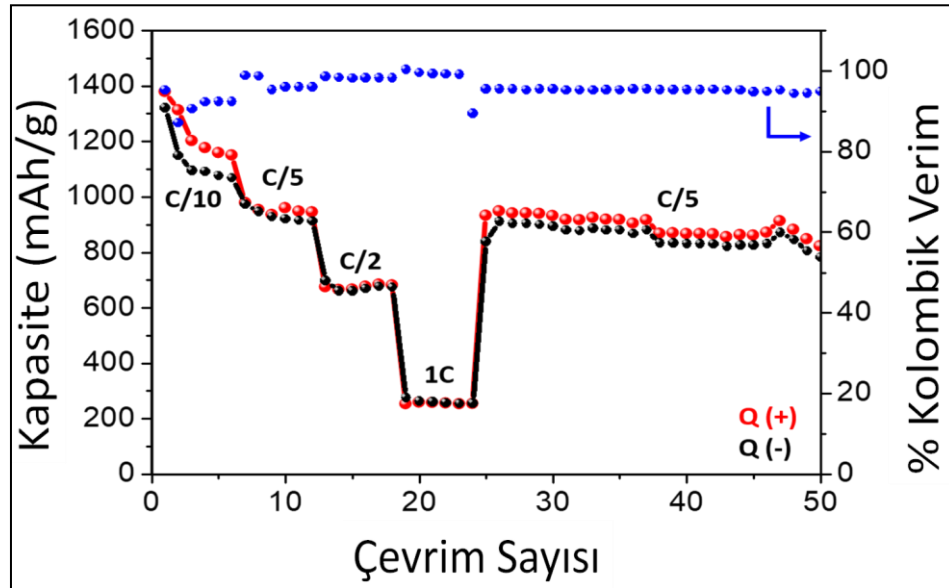
Şekil 8.7: TiO_2/G ara tabaka içeren ve içermeyen hücrelere ait a) ilk çevrime ait galvanostatik şarj-deşarj profilleri, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği, c) Kolombik verim grafiği.

TiO_2/G ara tabaka içeren hücre ayrıca daha yüksek hızda ($C/2$) ve daha uzun çevrim sürelerinde test edilmiştir. Sonuçlar Şekil 8.8'de gösterilmektedir. İlk çevrimde hücre 697 mAh/g sergilemiş ve kapasitesini büyük ölçüde (%60) koruyarak 180 çevrim sonunda 405 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir.



Şekil 8.8: TiO_2/G ara tabaka içeren hücreye ait a) ilk çevrime ait galvanostatik şarj-deşarj profili, b)deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

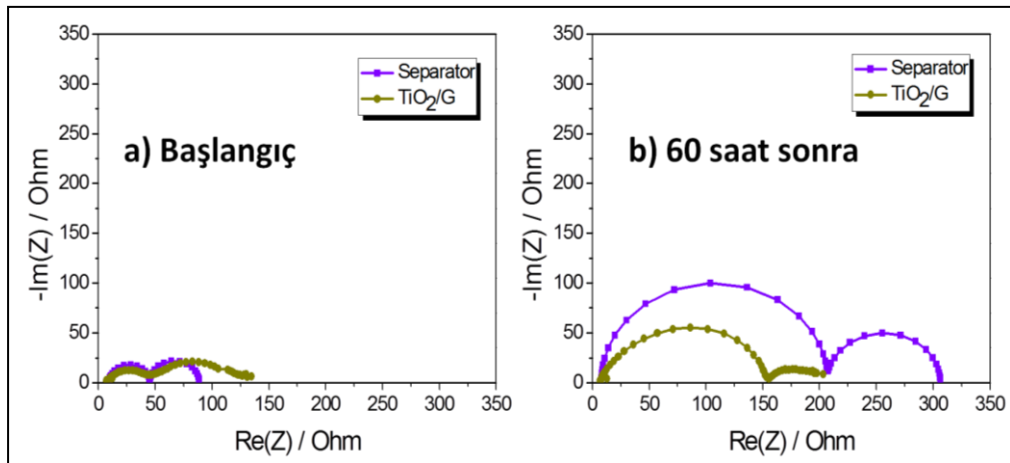
TiO_2/G ara tabaka içeren hücre ayrıca farklı hızlarda galvanostatik çevrim testine tabi tutulmuştur. Sonuçlar Şekil 8.9'da gösterilmektedir. Hücre C/10, C/5, C/2 ve 1C hızlarında çalıştırıldıktan sonra hız tekrar C/5'e döndürülmüştür. Hücre C/10, C/5, C/2 ve 1C hızlarında sırasıyla 1320 mAh/g, 973 mAh/g, 700 mAh/g ve 276 mAh/gdeşarj kapasitesi sergilemiştir. Farklı hızlarda çevrim alındıktan sonra hız tekrar C/5'e geri döndürüldüğünde hücre kapasitesini muhafaza ederek 840 mAh/gdeşarj kapasitesi sergilemiştir. C/5 hızında 25 çevrim çalıştırıldıktan sonra 785 mAh/gdeşarj kapasitesi elde edilmiştir.



Şekil 8.9: TiO_2/G ara tabaka içeren pilin farklı hızlardaki galvanostatik testine ait kapasite-çevrim sayısı grafiği.

TiO_2/G ara tabaka polisülfidlerin adsorblanmasında büyük bir etkiye sahip olduğundan, polisülfidlerin lityum yüzeyi ile etkileşimini de engellemektedir. Bu

sebeple, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) TiO_2/G ara tabakanın lityum yüzeyi üzerindeki olumlu etkisini incelemek için uygulanmıştır. Bunun için 3-elektrotlu hücreler hazırlanmış ve empedans açık hücre voltajında 2 saatte bir kayıt edilmiştir. Lityum hem referans, hem çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Başlangıçtaki ve 60 saat sonraki Nyquist eğrileri Şekil 8.10'da gösterilmektedir. Tüm hücreler yüksekten orta frekans ve orta frekanstan düşük frekans seviyesine iki yarım daire göstermektedir. Görüldüğü üzere, TiO_2/G ara tabaka içeren pilin direnci, ara tabakasız hücreye nazaran daha fazladır. Bu davranış anataz TiO_2 'nin göreceli olarak düşük iletkenliğine atfedilebilir. 60 saat sonrasında ise her iki pilin de elektrolit/polisülfitle etkileşimleri sonucu dirençlerinde artış görülmektedir. Ancak, TiO_2/G ara tabaka içeren pilin direncinin 60 saat sonra ara tabakasız pile göre daha az olduğu görülmektedir. Bu davranış polisülfitlerin TiO_2 ve TiO_2 'nin etrafını sardığı karbonumsu parçacıkların ihtiva ettiği fonksiyonel gruplar ile olan etkileşimi ile ilişkilendirilmektedir. Bu sayede polisülfitlerin lityum ile teması kesilmiş ve dolayısıyla bu da lityum yüzeyinin polisülfit ile kirlenmesini engellemiştir. Elde edilen bulgular gelişmiş elektrolit/lityum arayüzü nedeniyle azalan direncin TiO_2/G ara tabaka kullanımının bir sonucu olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.10: TiO_2/G ara tabaka içeren ve içermeyen hücrelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) sonuçları. a) Başlangıç, b) 60 saat sonra.

Sonuç olarak, bu çalışmada metal oksit ve fonksiyonel gruplarca zengin karbon malzemesinin bir arada kullanılması ile elektrokimyasal performans artışı elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için TiO_2 ve D-Glukozamin saf su içerisinde karıştırılarak hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Fonksiyonel

gruplardan fayda sağlanabilmesi için, kompozit malzemesi ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Elde edilen kompozit malzemenin ara tabaka olarak kullanılması neticesinde, polisülfidlerin TiO_2 ve karbon malzemeyle Ti-S ve Li-O bağı kurarak etkileşimi sayesinde ciddi bir kapasite artışı sağlanmıştır. Bu etkileşimler XPS analizi ile de ispatlanmıştır. Ayrıca, hücre direncinde zamanla gelişmesi beklenen artış, TiO_2/G ara tabaka sayesinde lityum ile polisülfidlerin temasının kesilmesi ile azaltılmıştır. Sonuç olarak, TiO_2/G ara tabaka kullanımı sayesinde C/5 hızında 100 çevrim sonrasında 630 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

9. KALAY KLORÜR KATKILI POLİAKRİLONİTRİL-VİNİLPİROLİDON ARA TABAKA KULLANIMI

9.1. Çalışmanın Amacı

Şu ana kadar Li-S batarya alanında ara tabaka kullanımı hakkında yapılan çalışmalarda en çok karbon bazlı ara tabakalar kullanılmıştır. Ancak, karbon bazlı malzemeler polisülfidler fiziksel olarak adsorblayabilme yeteneğine sahiptirler, bu da yeterli bir performans artışını tek başına sağlayamamaları anlamına gelmektedir. Bu nedenle, karbon yapısının azot ve/veya oksijen ile doplanması önerilmiştir [Li et al., 2017a, Wang et al., 2016a, Xing et al., 2016]. Özellikle azot-doplu ya da azotça zengin malzemelerin kullanımı, polisülfidlerin azot ile Li-N bağı kurarak kimyasal etkileşime geçmeleri ve polisülfidler kuvvetli bir şekilde tutmaları nedeniyle oldukça yaygındır. Malzemedeki piridinik-N'in miktarı da oldukça önemlidir, zira piridinik-N polisülfidlerin etkili bir şekilde yakalanmasını ve daha iyi bir elektrokimyasal performans elde edilmesini sağlamaktadır [Reshma et al., 2017]. Yakın zamanda, yapıda bulunan karbonil (C=O) gruplarının da Lewis asit-baz kimyasal bağı kurarak polisülfidler yakalamada oldukça etkili olduğu bildirilmiştir [Li et al., 2018b].

Poliakrilonitril (PAN) batarya çalışmalarında da kullanılan önemli bir karbon kaynağıdır. Daha evvel elektrot [Li et al., 2018b, Li et al., 2016a], elektrot destek malzemesi [Li et al., 2014b], elektrolit [Lee et al., 2001] ve ara tabaka [Li et al., 2016a, Reshma et al., 2017, Zhang et al., 2013] olarak kullanılmıştır. PAN'dan elektrodokuma (electrospinning) yardımı ile oluşturulan fiber yapısı sayesinde iyi bir elektrolit penetrasyonu ve Li⁺ iyon difüzyonu sağlanmaktadır. Dahası, azotça zengin PAN'da bulunan siyano grupları 200-300°C'de yapılan basit bir ısıl işlemle piridinik-N'ye dönüşebilmektedir. Piridinik-N'in polisülfidler ile kuvvetli bir şekilde etkileşime geçtiği bilinmektedir [Reshma et al., 2017]. Dahası, halkalı yapıya (cyclized) geçmiş olan PAN'ın konjuge yapısı sayesinde elektriksel iletkenliği de oldukça iyidir.

Oksitler, sülfidler ve klorürler (V₂O₅, TiS₂, TiCl₂, vb.) polisülfidler ile etkileşim kabiliyetleri ile bilinmektedirler [Zhang et al., 2015]. Özellikle, metal oksitler polisülfidler yakalamada oldukça etkilidirler. Polisülfidlerdeki lityumu kendi

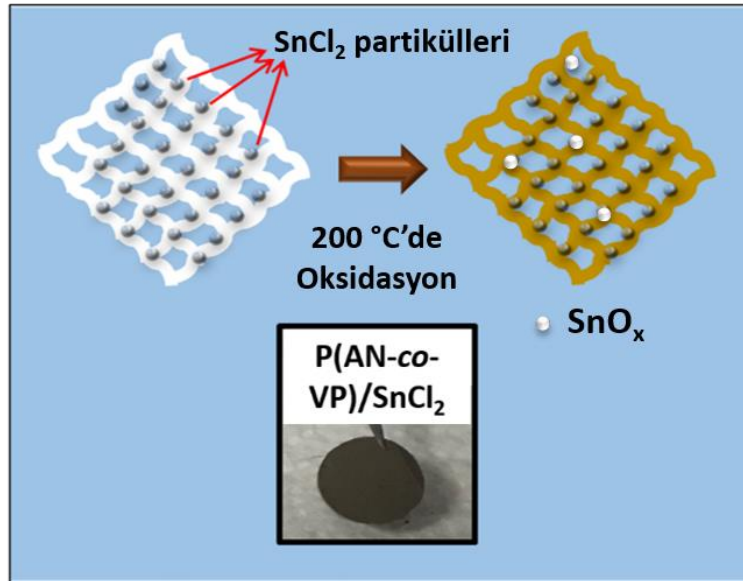
bünyelerinde bulunan oksijen ile bağlayarak Li-O bağı oluştururlar. Bağ kuvveti polisülfid zincir uzunluğu arttıkça azalır. Ancak, çok kuvvetli bağ da polisülfid türlerinin bozunmasına neden olmaktadır. Bu nedenle orta düzeyde polisülfid bağlama kabiliyetine sahip olan adsorblayıcı malzemelerin kullanımı önerilmektedir [Zhang et al., 2015]. Kalay klorür (SnCl_2), polisülfitleri kimyasal bağ oluşturmada Van der Waals bağı ile bağlaması neticesinde, metal oksitlere nazaran oldukça düşük bir adsorbsiyon kabiliyetine sahiptir.

İyi bir ara tabaka iyi elektrolit penetrasyonuna ve Li^+ iyon taşıma kabiliyetine, enerji yoğunluğunun azalmasına en az katkıda bulunacak şekilde düşük ağırlığa ve polisülfitleri katot tarafında tutacak kadar güçlü yakalama kabiliyetine sahip olmalıdır. Literatürdeki çalışmaların büyük çoğunluğunda karbon bazlı ara tabakaların kullanımına yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada, SnCl_2 içeren poli(akrilonitril-co-vinilpirolidon) (PANVP şeklinde kısaltılmıştır.) elektrodokuma yöntemi ile nanofiber haline getirilmiş, ardından 200°C 'de oksitlenmiş, ancak literatürün tersine ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmamıştır. 200°C 'de oksitleme işlemindeki amaç, SnCl_2 'nin yanında az miktar SnO_2 elde etmektir. Çünkü daha evvel bahsedildiği gibi, metal oksitler polisülfitlerle güçlü bir şekilde etkileşime geçtikleri için polisülfid türlerinin bozunmasına neden olabilirler. Düşük miktardaki SnO_2 partikülleri polisülfitler ile güçlü etkileşimler kurarken, SnCl_2 partikülleri polisülfid bozunmasını hafifletici etkiye sahip olacaktır. Dahası, ılıman sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemi, PAN içerisindeki siyano gruplarının piridinik-N'ye dönüşümünü sağlamaktadır. Yukarıda da açıklandığı gibi, piridinik-N polisülfitleri güçlü bir şekilde yapısına bağlar, elektrolite göçlerini ve çözünmelerini engeller. Çalışmada kullanılan nanofiber yapıda, ince ve düşük ağırlıktaki ara tabaka ($0,6 \text{ mg/cm}^2$) piridinik-N'in yanı sıra SnCl_2 ve düşük miktarda SnO_2 içererek polisülfitlerin güçlü bir şekilde tutulması için uygun ortam sağlar. Okside edilmiş, SnCl_2 içeren PANVP (oPANVP/ SnCl_2) kullanılarak hazırlanan Li-S hücresi, C/5 hızında yapılan testte 100 çevrim sonrasında dahi kapasitesinin çoğunu koruyarak 700 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. Elde edilen değer oPANVP ara tabaka ve ara tabaka içermeyen pil ile karşılaştırıldığında, büyük oranda kapasite iyileşmesi sağlandığı görülmüştür.

9.2. Deneysel Prosedür

9.2.1. oPANVP/SnCl₂ Ara Tabaka Sentez Prosedürü

Poli(akrilonitril-co-vinilpirolidon) P(AN-co-VP), (kolaylık sağlaması için metin içinde PANVP olarak kısaltılmıştır.) radikal başlangıç malzemesi olarak azobis(izobutironitril) (AIBN) içeren DMF:H₂O (1:1) içerisinde 65°C’de inert atmosferde 4 saat muamele edilerek sentezlenmiştir. İlgili işlem etanol içerisinde çöktürülmek suretiyle devam etmiştir. Elde edilen kopolimer vakum altında 50°C’de sabit ağırlığa ulaşana dek kurutulmuştur. Hibrid nanofiberlerin üretimi için ağırlıkça %7 PANVP kopolimeri DMF içerisinde çözdürülmüş ve sonrasında ağırlıkça %20 (katı içeriğe göre) SnCl₂.H₂O eklenmiştir. Homojen çözelti 40°C’de ultrasonik banyoda muamele edilerek ve ardından 1 gece manyetik karıştırıcıda karıştırılarak elde edilmiştir. Hazırlanan çözelti 0,5 ml/s hız ile 15 kV voltaj uygulanarak elektrodokuma cihazı ile nanofiber haline getirilmiştir. Elde edilen nanofiberler ince bir fiber tabaka halinde alüminyum folyo ile kaplı toplama alanında biriktirilmiştir. Elde edilen fiber tabakalar yarım saat boyunca 200°C’de hava ortamında, 5 C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak muamele edilmiştir (oPANVP). İlgili proses ve elde edilen ara tabaka Şekil 7.1’de gösterilmektedir.



Şekil 9.1: Oksidasyon reaksiyonunun öncesi ve sonrasında ara tabakaların şematik gösterimi.

9.2.2. Li₂S₅ Tozlarının Sentezi

Stokiyometrik oranlarda lityum metali ve kükürt tozları etilen glikol dietil eter içerisine eklenmiş ve karışım 150°C’de 2 gün boyunca Li₂S₅ partikülleri elde edilmesi için karıştırılmıştır. Kurutma işleminin ardından, adsorbsiyon testi için 0,03 M Li₂S₅ içeren 1,3-Dioksolan (DOL) çözeltisi hazırlanmıştır. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) için ise 0,1 M Li₂S₅ içeren 1,3-Dioksolan (DOL) çözeltisi hazırlanmıştır.

9.2.3. Malzeme Karakterizasyonu

NMR spektrası Varian Inova 500 MHz NMR DMSO-d₆ ile kaydedilmiştir. FTIR spektrası ise Bruker Equinox 55 FTIR spektrometresi ile elde edilmiştir.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Shimadzu DTG-60H cihazı ile yapılmıştır.

Raman spektrumu görünür Renishaw Raman spektrometresi ile kaydedilmiştir.

Nanofiber ara tabakanın mikroyapı ve elemental analizi JEOL JSM 6010 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

Adsorbsiyon testi, oPANVP/SnCl₂ ara tabakanın adsorbsiyon kabiliyetinin görsel olarak incelenmesi için yapılmıştır. Bunun için 0,03 M Li₂S₅ içeren 1,3-Dioksolan (DOL) çözeltisi hazırlanmış ve küçük bir parça oPANVP/SnCl₂ çözeltiye eklenmiştir. Hazırlanan çözelti beklemeye bırakılarak, renk değişimi incelenmiştir.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) oPANVP/SnCl₂ numunelerinin kimyasal kompozisyonu ve polisülfid adsorblama kabiliyetini incelemek adına gerçekleştirilmiştir. Ölçüm Phoibos 150 Specs yüklü partikül analizörü kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler sırasında 300 W’ta (15 kV ve 20 mA) Al K_α (hν = 1486,61 eV) radyasyonu kullanılmıştır. Bu çalışmayı yapmak için 0,1 M Li₂S₅ içeren 1,3-Dioksolan (DOL) çözeltisi oPANVP/SnCl₂ üzerine dökülmüş ve 1 gece kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminin ardından numune XPS ile analiz edilmiştir. Polisülfid damlatılmamış oPANVP/SnCl₂, ara tabakanın elementel yapısının anlaşılması ve karşılaştırma için ayrıca analiz edilmiştir. Spektranın yorumlanması için yapılan fit çalışmaları, tarafımızca modifiye edilen Igor 4.0 programı kullanılarak yapılmıştır.

9.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları

Kükürt (S) ve karbon Ketjen siyahından (CKB) oluşan kompozit katot olarak kullanılmıştır. Katot elektrotu hazırlamak için S ve CKB bir havanda öğütülmüştür. Daha sonra karışım 155°C'de 6 saat boyunca atmosferik koşullarda ısıtılma tabi tutulmuştur. Hazırlanan kompozit katotun %63 oranında S içerdiği TGA ile belirlenmiştir (Şekil 5.2). Her bir hücredeki toplam kükürt miktarı 3 mg/cm²'dir.

İki elektrotlu SwagelokTM-tipi hücreler yüksek saflıkta argon gazı ile dolu olan eldivenli kabin içerisinde hazırlanmıştır. Lityum metali hem referans, hem de karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. 1 M LiTFSI içeren 1:1 oranındaki DOL:DME çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrolit/Kükürt (E/S) oranı 30 µL/mg'dir. SnCl₂ içeren oPANVP ara tabakaları anot ve katot arasına yerleştirilmiştir. Ara tabakanın ağırlığı 0,6 mg/cm²'dir. Hücreler Biologic VMP3 cihazı kullanılarak, lityuma karşı 1,9 V-3,0 V arasında çalıştırılmıştır. Kapasiteler kükürtün ağırlığı baz alınarak hesaplanmıştır.

Döngüsel Voltametri (CV) testi 1,7 V-3,0 V arasında, 0,1 mV/sn tarama hızıyla Biologic VMP3 cihazı kullanılarak uygulanmıştır.

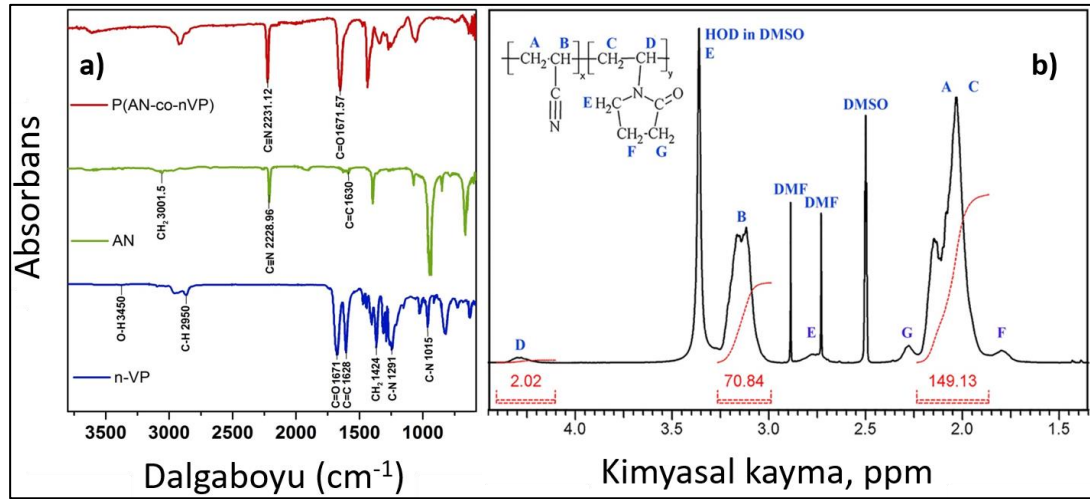
Lityum metal anotun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri el yapımı üç elektrotlu SwagelokTM-tipi hücreler kullanılarak yapılmıştır. Bu hücrelerde lityum hem referans, hem çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Referans olarak kullanılan lityum parçası 316L paslanmaz çelik tel üzerine sabitlenmiştir. Ölçüm 200 kHz-2 mHz aralığında, lityuma karşı 0 V civarında 5 mV büyüklüğünde voltaj ile uygulanmıştır. Ölçümler açık devre voltajında, her iki saatte bir alınmıştır. Karşılaştırma için biri oPANVP/SnCl₂ içeren pil, diğeri ise ara tabaka kullanılmayan pil olmak üzere iki hücre hazırlanmıştır.

9.3. Sonuçlar ve Tartışma

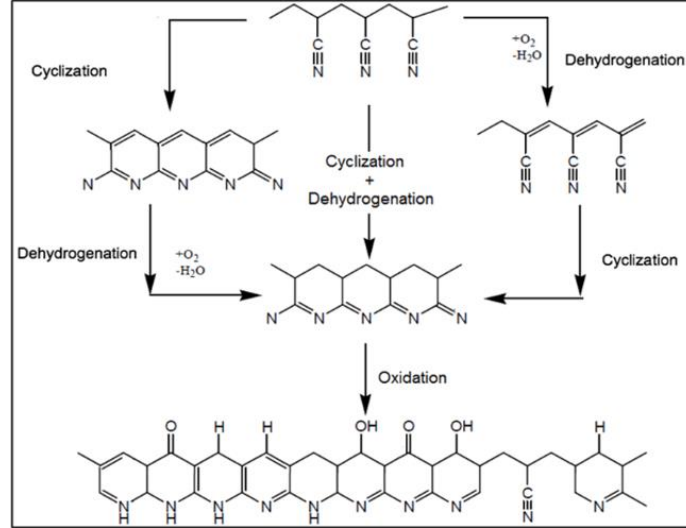
9.3.1. oPANVP/SnCl₂ Ara Tabaka Karakterizasyonu

Oksitlenmiş PANVP/SnCl₂ (oPANVP/SnCl₂) nanofiber ara tabakalar, separatör ve katot arasına polisülfidleri tutması amacıyla yerleştirilmiştir. PANVP

kopolimeri SnCl_2 'nin nanofiber içerisindeki homojen dağılımını kolaylaştırmak için seçilmiştir. Zira, vinilpirolidon birimlerinin stabilizasyon etkisi yüksektir ve polivinilpirolidon, metal partikülleri veya metalik katyonlarla kompleks yapma eğilimleri ile bilinirler [Díaz et al., 2002, Pal et al., 2005]. PANVP kopolimerinde bulunan karbonil gruplarının ($\text{C}=\text{O}$) metal katyon ile elektrostatik etkileşiminin, polimer matris içerisinde metal tuzunun homojen bir şekilde dağılımını sağladığı görülmüştür [ShakooriOskooie et al., 2018]. Dolayısıyla, SnCl_2 ve SnO_x 'in dağılımı PANVP nanofiberlerinde etkili bir şekilde kontrol altına alınmıştır. PANVP kopolimerinin oluşumu FTIR ve ^1H NMR analizi ile de ispat edilmiştir ve sonuçlar Şekil 9.2'de verilmiştir. PAN ve PAN bazlı kopolimerlerin hava ortamında 300°C 'de gerçekleşen ısıtıl işlemi sırasında üç ana reaksiyon geçirmektedir; dehidrojenasyon, halka oluşumu ve oksidasyon. Bu reaksiyonların sonucunda lineer polimer zincirleri konjuge merdiven yapısında polimere dönüşür (Şekil 9.3) [Fu et al., 2017]. PANVP polimer zincirleri halkalı yapıya dönüşerek pirol ve piridin halkası oluştururlar ve 200°C 'deki ısıtıl işlemle oksijenli fonksiyonel gruplar kazanırlar. PANVP/ SnCl_2 hibrit nanofiber tabakasının rengi bu ısıtıl işlem sonrası beyazdan koyu kahverengiye dönüşür, ancak fiziksel yapısını aynen korur (Şekil 9.1).

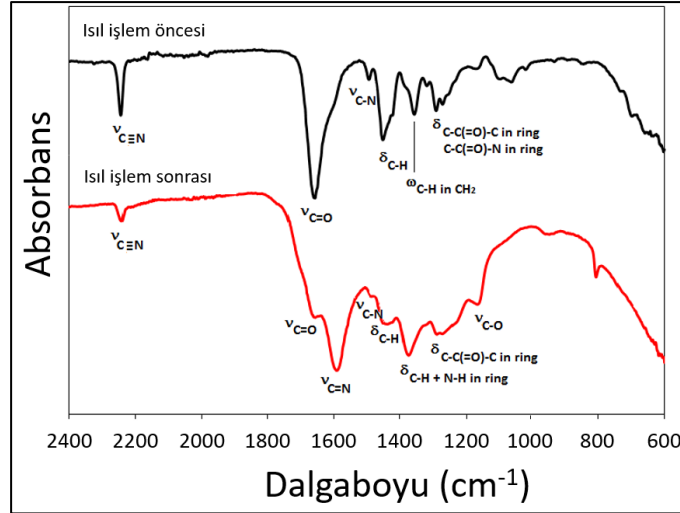


Şekil 9.2: a) Akrilonitril, N-vinilpirolidon ve PANVP kopolimerinin FTIR spektrasi, b) PANVP kopolimerinin ^1H NMR spektrumu.



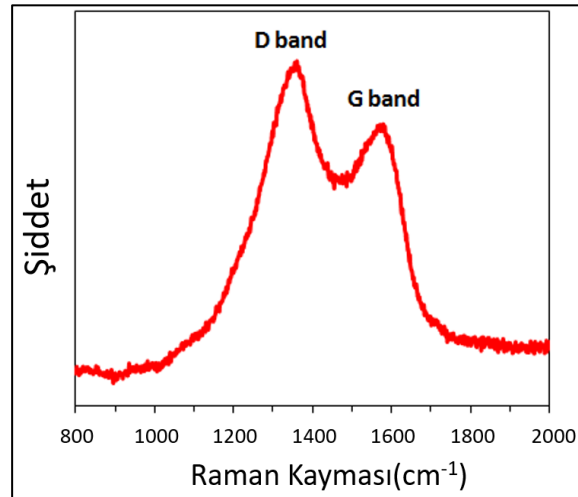
Şekil 9.3: PAN atmosferik koşullarda ısıtılma tabi tutulduğunda gözlenen reaksiyonlar.

Hibrit fiber tabakaların 200°C ısıtılma öncesi ve sonrasındaki FTIR spektraları Şekil 9.4'te gösterilmektedir. Lineer kopolimerdeki 2243 cm^{-1} 'de bulunan $\text{C}\equiv\text{N}$ germe bandının yoğunluğu azalırken, 1300-1600 cm^{-1} 'de çakışmış olan yeni absorban bantları ortaya çıkmıştır. Özellikle, halkalı konjuge yapısının $\text{C}=\text{N}$ germe bandı, halkadaki $=\text{N}-\text{H}$ bükülme bandı ve oksitlenmiş halkanın $\text{C}-\text{O}$ germe bandı sırasıyla 1590 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} ve 1170 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Bunlar dehidrojenasyon, halkalaşma ve oksidasyon reaksiyonlarından dolayı meydana gelmektedir. $\text{C}=\text{N}$ gruplarının oksidasyon reaksiyonu sonrası oluşumu kritiktir, çünkü $\text{C}=\text{N}$ polisülfidler ile kimyasal bağ kurmaktadır. Dolayısıyla, hızlı kapasite kaybının engellenmesi için polisülfidler ile güçlü bir etkileşimin mutlaka sağlanması gerekmektedir.



Şekil 9.4: PANVP/SnCl₂ hibrit nanofiber tabakasının ısıtıl işlem öncesi ve sonrasındaki FTIR spektrası.

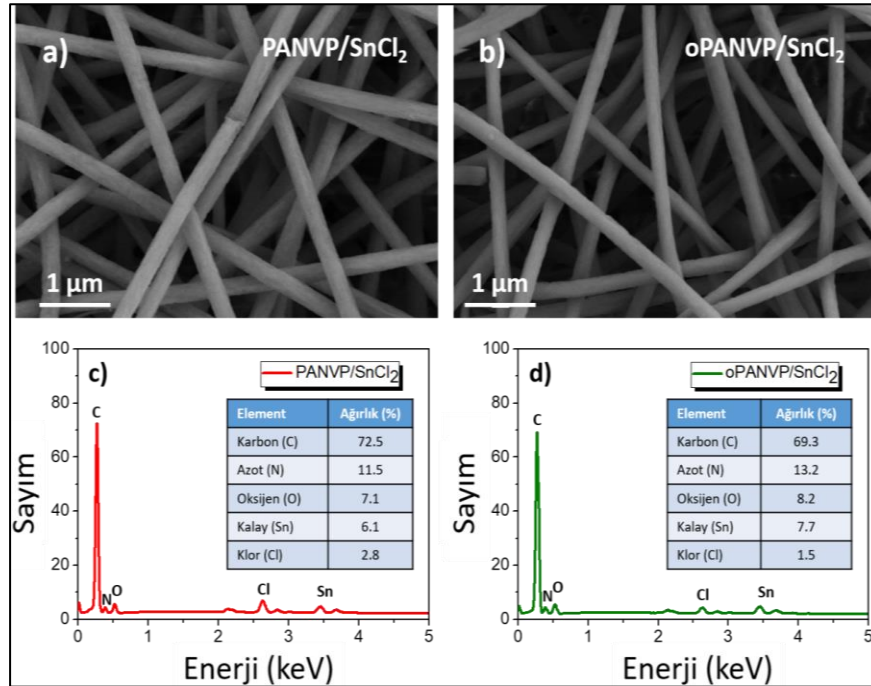
Karbon malzemeler Raman spektrumunda genellikle iki karakteristik banda sahiptir. Bunlar 1340 cm⁻¹ and 1580 cm⁻¹'de gözlenmektedir ve sırasıyla düzensiz turbostratik yapıları (D bandı) ve düzenli grafitik yapıları (G bandı) temsil ederler. Oksitlenmiş hibrit nanofiberler de Raman spektrumlarında bu karakteristik bantları gösterirler. Şekil 9.5'te gösterildiği gibi polikonjuge merdiven yapısı oluşumu söz konusudur.



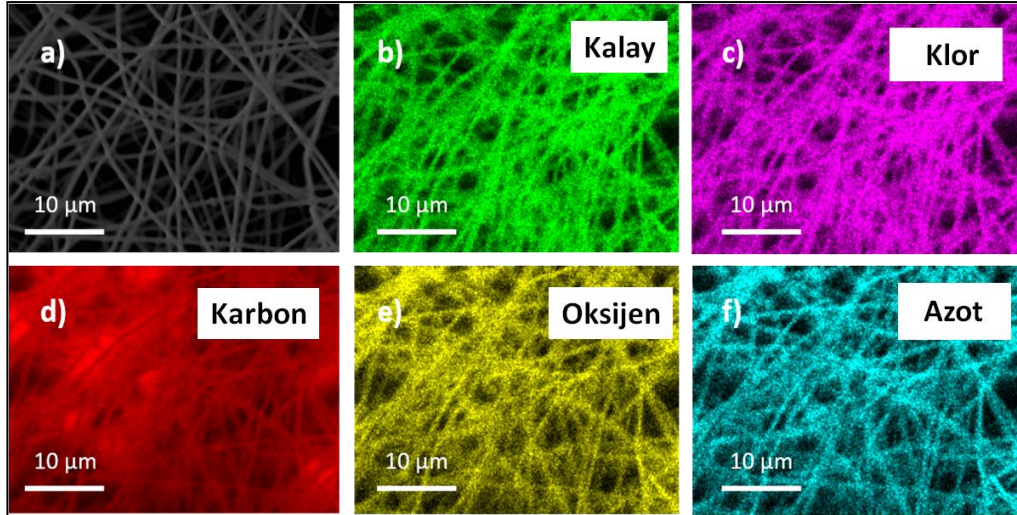
Şekil 9.5: 200 °C'de oksitlenen PANVP/SnCl₂ hibrit nanofiber tabakasının Raman spektrumu.

PANVP/SnCl₂ ve oPANVP/SnCl₂ tabakalarının mikroyapı ve morfoloji görüntülerinin yanı sıra EDS sonuçlarının da yer aldığı figürler Şekil 9.6'da gösterilmektedir. Şekil 9.6.a ve Şekil 9.6.b'de sırasıyla orijinal ve oksitlenmiş

PANVP/SnCl₂ nanofiberlerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Elektrodokuma prosesi herhangi bir kalıntı olmadan homojen nanofiber yapılarının oluşumunu sağlamaktadır. Yaklaşık 210 nm çapa sahip PANVP/SnCl₂ nanofiberlerin 200 °C'deki oksidasyon işlemi sonrası yapısını ve boyutunu koruduğu görülmektedir. Bağlantılı fiber yapısı iyi bir elektrolit penetrasyonu, elektrolitte çözünmüş olan aktif malzemeler ile iyi bir bağlantı ve Li⁺ iyon difüzyonu sağlamaktadır. Tüm bunlar hücre performansının iyileşmesine katkı sağlar. Ara tabakaya ait elementel haritalama analizinde SnCl₂ partiküllerinin nanofiber içerisinde homojen dağıldığı Şekil 9.7'de görülmektedir. PANVP/SnCl₂'nin o PANVP/SnCl₂'nin EDS spektrası SnCl₂.H₂O'nun kısmi bozunmasını ve SnO_x oluşumunu göstermektedir. Oksidasyon sonrası Cl oranı düşerken, O oranının arttığı sırasıyla Şekil 9.6.c ve Şekil 9.6.d'den görülmektedir. Ayrıca, N'nin yoğunluğunun C yoğunluğuna kıyasla artışı gözlemlenebilir. Bunun nedeninin vinilpirolidon birimlerinin ısıtma işlemi sırasında degradasyonundan dolayı gerçekleşen C kaybı sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

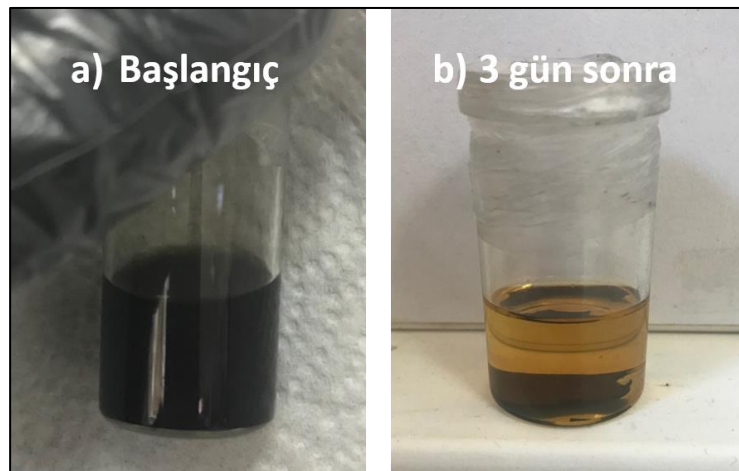


Şekil 9.6: a) PANVP/SnCl₂ ve b) oPANVP/SnCl₂'ye ait Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri. c) PANVP/SnCl₂ ve d) oPANVP/SnCl₂'ye ait Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) sonuçları.



Şekil 9.7: oPANVP/SnCl₂'ye ait Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi haritalama sonuçları. a) Orijinal SEM görüntüsü, b) kalay, c) klor, d) karbon, e) oksijen, f) azot.

Geliştirilen oPANVP/SnCl₂ nanofiberleri azotça zengin bir yapıdadır ve bu da Li-N bağı yoluyla polisülfidlerin etkili bir şekilde adsorblanmasını sağlamaktadır. Yapıda bulunan SnCl₂/SnO_x de polisülfitleri tutmada oldukça etkilidir [Zhang et al., 2015]. Tüm bu tamamlayıcı adsorbsiyon etkisini göstermek için, bir parça oPANVP/SnCl₂ nanofiber tabakası 0,03 M Li₂S₅ içeren DOL çözeltisine atılmıştır ve zamana bağlı olarak renk değişimi incelenmiştir. Şekil 9.8'den görüleceği üzere, koyu kırmızı renk 3 gün bekleme süresinin ardından açık turuncu renge dönmüştür. Bu renk değişimi, oPANVP/SnCl₂ tabakasının adsorbsiyon etkisinin görsel olarak bir ispatıdır.

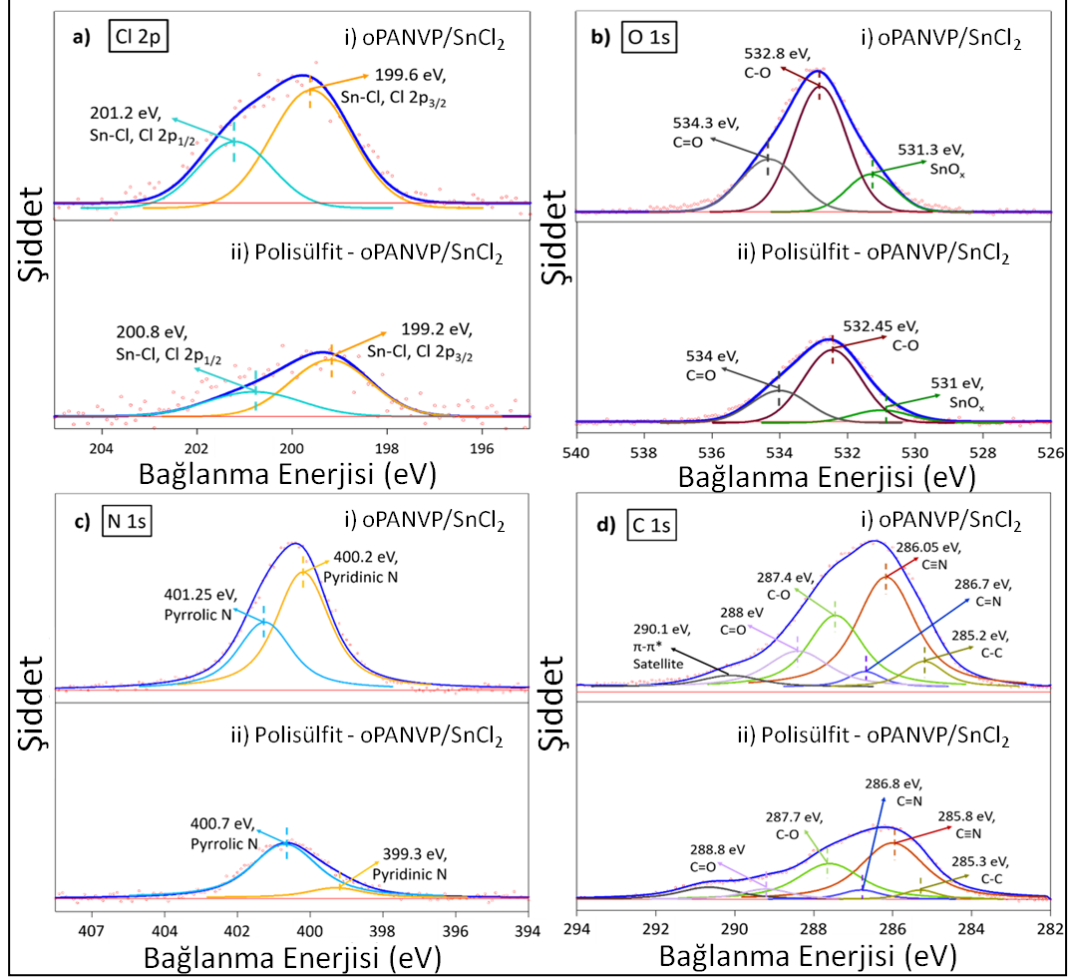


Şekil 9.8: oPANVP/SnCl₂ nanofiber tabakasının adsorbsiyon testi. a) Başlangıç, b) 3 gün sonra.

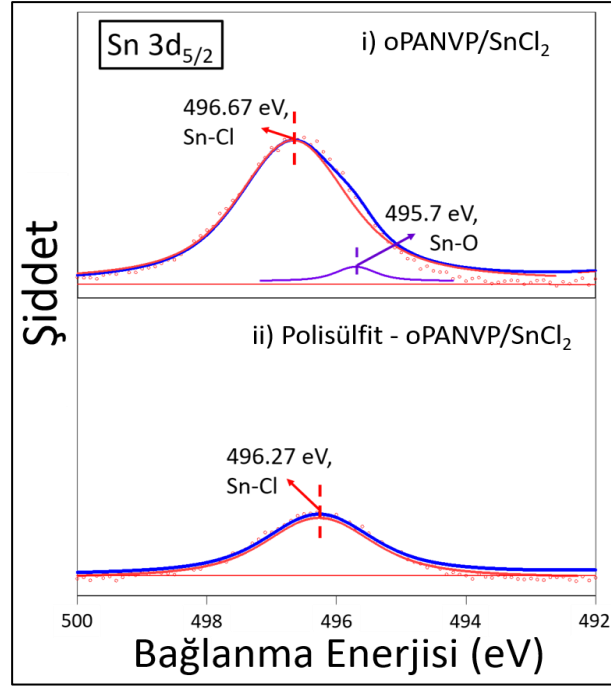
Tamamlayıcı adsorbsiyon etkisi ile oPANVP/SnCl₂ tabakasının arasındaki ilişkinin ve oPANVP/SnCl₂'nin kimyasal yapısının daha ayrıntılı anlaşılması için numuneler Li₂S₅ çözeltisi ile muamele edilerek, XPS analizine tabi tutulmuşlardır. oPANVP/SnCl₂ nanofiberleri 0,1 M Li₂S₅/DOL çözeltisi ile ısıtılmış ve eldivenli kabin içerisinde 1 gün süreyle kurumaları için bekletilmişlerdir. Temiz oPANVP/SnCl₂ tabakası ile polisülfid ile muamele edilmiş olan oPANVP/SnCl₂ XPS ile analiz edilmişlerdir. Fit edilmiş C 1s, N 1s, Sn 3d, O 1s ve Cl 2p spektrası Şekil 9.9'dan görülebilir. Daha evvel belirtildiği üzere, siyano grupları oksidasyon işleminin de etkisiyle piridinik-N'e dönüşürler. oPANVP/SnCl₂'de piridinik-N'e ait pik 400,2 eV'de görülebilir (Şekil 9.9.c). Li₂S₅/DOL ile muamele edildikten sonra ise ilgili pik 399,3 eV'ye kaymış ve pikin şiddeti de polisüfitlerin piridinik-N ile güçlü etkileşimi sonucu azalmıştır. Bunun yanında, oksitlenmiş kopolimerde bulunan fonksiyonel gruplar da polisüfitlerin yakalanmasında güçlü bir etkiye sahiptir. Temiz oPANVP/SnCl₂'de C 1s piki 6 karakteristik pike ayrılmıştır (Şekil 9.10.d). Bunlar 285,2 eV, 290,1 eV, 286,05 eV, 286,7 eV, 287,4 eV ve 288,0 eV'de bulunmakta ve sırasıyla C-C ve ona bağlı olan π - π^* bağını, C $\equiv$ N, C=N, C-O ve C=O bağlarını temsil etmektedirler. Bu fonksiyonel gruplar polisüfitler ile Li-O ve Li-N bağları oluşturarak, polisüfitlerin katot tarafında tutulmasına yardımcı olurlar. Gerçekten de polisüfit ile muamele edildikten sonra piklerde hem kayma, hem de etkileşim sonucu yoğunluklarında azalma gözlenmiştir. Sn 3d_{5/2}'e ait pik 496,67 eV'de Sn-Cl bağını ve 495,7 eV'de Sn-O bağını temsil eden iki pikten oluşmaktadır (Şekil 9.10). Bu sonuçtan da kısmi SnO_x oluşumu ispatlanmıştır. Li₂S₅ eklenmesinin ardından, Sn-Cl bağını temsil eden pikte düşük bağlanma seviyesine (496,27 eV) kayma gerçekleşmiştir ve polisüfit ile etkileşim neticesinde pikin şiddetinde azalma gözlenmiştir. Ayrıca, Sn-O bağını temsil eden pik de güçlü polisüfit etkileşimi neticesinde tamamen kaybolmuştur. Hiçbir işleme tabi tutulmamış olan oPANVP/SnCl₂'de ise 201,2 eV ve 199,6 eV'de görülen pikler sırasıyla 2p_{1/2} ve 2p_{3/2} ile ilişkilidir (Şekil 9.9.a). Polisüfit eklendikten sonra, pikler daha düşük enerji seviyelerine kaymış ve piklerin şiddeti azalmıştır.

SnO_x oluşumu O 1s spektrumundan da gözlenebilir (Şekil 9.9.b). Temiz oPANVP/SnCl₂'ye ait O 1s piki SnO_x, C-O ve C=O bağlarını temsil edecek şekilde 3 ayrı pikten oluşmaktadır ve sırasıyla 531,3 eV, 532,8 eV ve 534,3 eV'de yer almaktadır. Bu pikler de polisüfit muamelesinin ardından etkileşim neticesinde kaymış ve piklerin şiddeti azalmıştır. Pik kaymaları ve azalan pik şiddetleri

oPANVP/SnCl₂ ara tabakasının bünyesinde barındırdığı oksijen ve azot içeren fonksiyonel grupların, SnCl₂ ve kısmi oluşan SnO_x ile polisülfidlerin güçlü etkileşimi sayesinde gerçekleşmiştir.



Şekil 9.9: oPANVP/SnCl₂ ve polisülfid ile muamele edilmiş oPANVP/SnCl₂'ye ait XPS spektrası. a) Cl 2p, b) O 1s, c) N 1s ve d) C 1s.

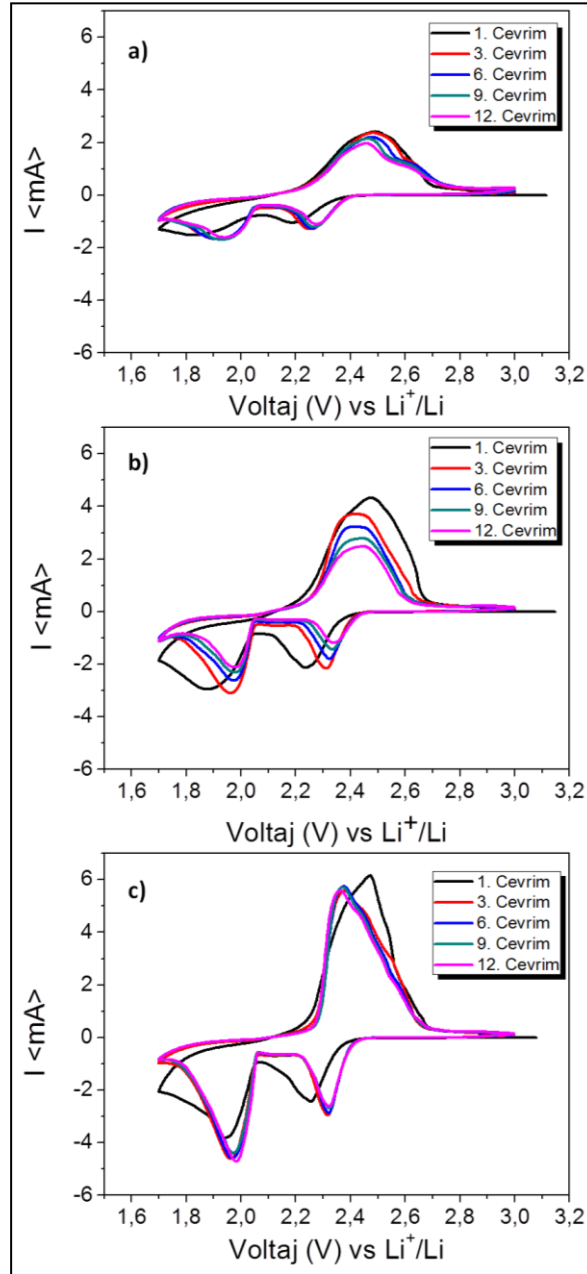


Şekil 9.10: oPANVP/SnCl₂ ve polisülfite ile muamele edilmiş oPANVP/SnCl₂'ye ait Sn 3d_{5/2} XPS spektrası.

9.3.2. oPANVP/SnCl₂ Ara Tabakanın Li-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları

Ara tabakasız pil (Separatör), oPANVP ve oPANVP/SnCl₂ ara tabakalarını içeren pillerin 0,1 mV/s tarama hızı ile elde edilen Döngüsel Voltametri (CV) sonuçları Şekil 9.11'de gösterilmektedir. Tüm hücreler iki temel indirgenme platosunu voltaj profillerinde göstermektedirler. Bunlar, lityuma karşı 2,3 V ve 2,0 V'de bulunan ve sırasıyla kükürtün uzun zincirli polisülfitlere ve uzun zincirli polisülfitlerin kısa zincirli polisülfitlere dönüştüğü bölgelerdir. Anodik taramada lityuma karşı 2,4 V'de bulunan pik, Li₂S/Li₂S₂'nin uzun zincirli polisülfitlere dönüşümünü gösteren piktir. Ara tabakasız pilde daha düşük akım pikleri mevcuttur ve pikler çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak azalma eğilimindedir. Bunun nedeninin hücre bileşenlerinin üzerinde yalıtkan Li₂S'in birikmesinden olduğu düşünülmektedir. Buna ek olarak, oPANVP'li hücre ara tabakasız hücreye göre daha yüksek akım piklerine sahip olsa da, ilerleyen çevrimlerde piklerin şiddetinde azalma görülmüştür. Bu sonuç neticesinde oPANVP'nin tek başına yeterli olmadığı söylenebilir. Diğer yandan, oPANVP/SnCl₂'li hücrede ilk çevrim sonrasında piklerde kayma gözlenmiştir. Bunun nedeninin aktif kükürtün kendini enerjik açıdan daha uygun bölgelere düzenlemesi olduğu düşünülmektedir [Singhal et al., 2015b, Su and

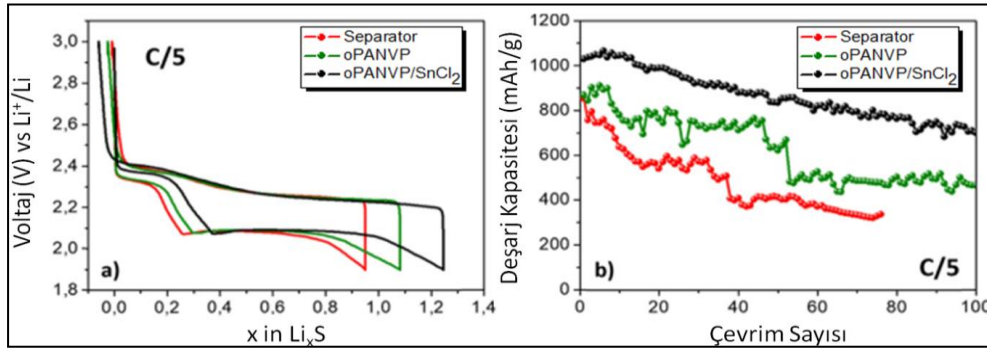
Manthiram, 2012a]. Ayrıca pikler ara tabakasız ve oPANVP içeren pillere nazaran daha yüksektir. İlk çevrimden sonraki çevrimlerde piklerin şiddeti sabitlenmiş ve üst üste gelmiştir. Bu da oPANVP/SnCl₂ kullanıldığında kararlı yapının, daha hızlı elektrokimyasal kinetik sağlandığının ve aktif malzemelerin daha çok kullanıldığının göstergesidir.



Şekil 9.11: a) Ara tabakasız, b) oPANVP ve c) oPANVP/SnCl₂ içeren pillerin Dönüşümlü Voltametri (CV) test sonuçları.

Ara tabakasız, oPANVP'li ve oPANVP/SnCl₂'li hücrelerin C/5 hızındaki galvanostatik test sonuçları Şekil 9.13'te gösterilmektedir. Şekil 9.12.a'da gösterilen,

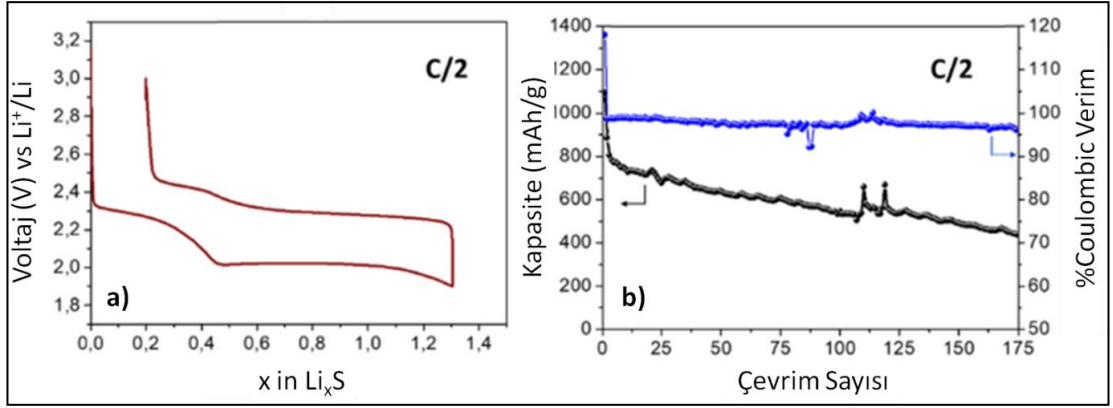
pillerin üçüncü çevrimine ait voltaj profilinde tüm hücrelerin Li-S bataryalarda tipik olarak görülen ikili plato davranışını gösterdiği görülmektedir. Lityuma karşı 2,3 V'de görülen platoda kükürt uzun zincirli polisülfidlere dönüşmekte ve 2,0 V'de ise uzun zincirli polisülfidler kısa zincirli polisülfidlere dönüşmektedir. İlk çevrimlerde oPANVP/SnCl₂'li hücrenin 1030 mAh/g ile en iyi deşarj kapasitesini gösterdiği görülmektedir. Ayrıca oPANVP/SnCl₂'li hücrede ilk ve ikinci deşarj platosunun, oPANVP/SnCl₂ ile elektrolitte çözünen polisülfidlerin etkileşimi neticesinde kükürtün daha etkili bir şekilde kullanılması sonucu diğerlerine nazaran daha uzun olduğu görülmektedir. Bunların sonucunda oPANVP/SnCl₂'li hücre Şekil 9.12.b'de görüleceği üzere diğer hücrelere nazaran en iyi performansı göstermiştir. 100 çevrim sonrasında kapasitesinin büyük bir kısmını koruyarak 700 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. Bu değer, ilk kapasitesinin %68'ine tekabül etmektedir. Diğer yandan, oPANVP'li hücre sadece 466 mAh/g deşarj kapasitesi gösterebilirken, ara tabakasız hücreden Mekik Etkisi sebebiyle sadece 76 çevrim alınabilmiş ve hücre 76. çevrimde 336 mAh/g deşarj kapasitesi sergileyebilmiştir. oPANVP/SnCl₂'nin kullanılması durumunda belirgin performans iyileşmesi sağlaması, SnCl₂'nin yanı sıra oPANVP matrisi içerisinde kısmi SnO_x oluşumuna ve oPANVP'nin azotça zengin yapısına bağlı olarak kükürtün daha etkili bir şekilde kullanılmasına bağlanmaktadır. Oksitlenmiş PANVP'de bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplar da daha iyi elektrokimyasal performans elde edilmesine ayrıca yardım etmektedir.



Şekil 9.12: Ara tabakasız, oPANVP ve oPANVP/SnCl₂ içeren pillerin C/5 hızındaki galvanostatik test sonuçları. a) Voltaj profilleri, b) Deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafikleri.

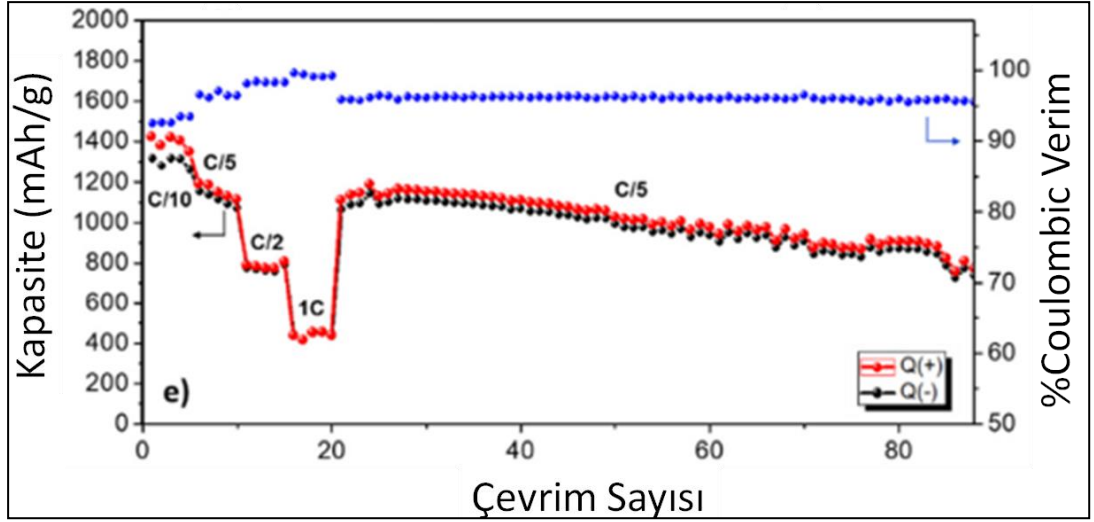
oPANVP/SnCl₂ içeren pil, daha hızlı ve uzun çevrimler alınarak gözlemlenmiştir. Bu amaçla oPANVP/SnCl₂ içeren pil C/2 hızında çalıştırılmıştır ve şarj-deşarj profili ile çevrim sayısının fonksiyonu olarak kapasitenin gösterildiği

grafik sırasıyla Şekil 9.13.a ve Şekil 9.13.b'de görülmektedir. Hücre ilk çevriminde 1091 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiş ve 175 çevrim sonrasında 440 mAh/g seviyesinde deşarj kapasitesini koruyabilmiştir. Kolombik verim ise %96 seviyesindedir.



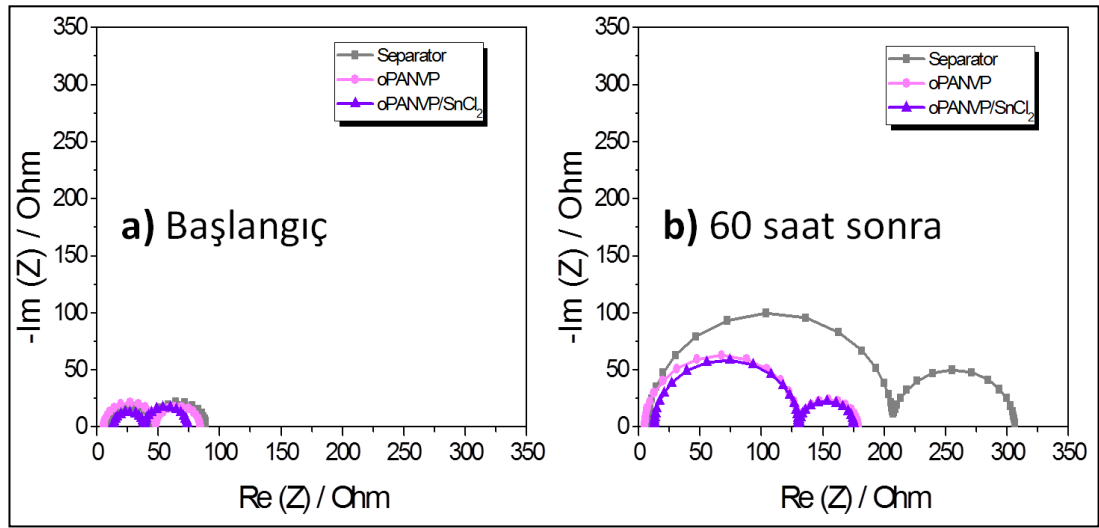
Şekil 9.13: oPANVP/SnCl₂ içeren pilin C/2 hızındaki galvanostatik test sonuçları. a) Voltaj profili, b) Deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

oPANVP/SnCl₂'li pil farklı hızlarda elektrokimyasal performans testine tabi tutulmuştur. C/10 hızından başlayarak, C/5, C/2 ve 1C hızlarında çalıştırıldıktan sonra hız tekrar C/5'e sabitlenmiştir (Şekil 9.14). C/10'da 1458 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Ardından C/5, C/2 ve 1C hızlarında çalıştırıldığında sırasıyla 1170 mAh/g, 757 mAh/g ve 480 mAh/g deşarj kapasiteleri gözlenmiştir. Hız tekrar C/5'e döndürüldüğünde ise, 20 çevrim ardından 1064 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Ayrıca, 1C hızında çalıştırıldığında Kolombik verim %100'e yaklaşmıştır. Bu iyileşmiş elektrokimyasal performans oPANVP/SnCl₂'nin kullanımı sayesinde polisülfidlerin etkin bir şekilde yakalanarak katotta hapsedildiği ve bunun sonucunda oldukça iyi bir kapasite korunumu elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 9.14: oPANVP/SnCl₂ içeren pilin farklı hızlardaki galvanostatik testine ait kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) oPANVP, oPANVP/SnCl₂ ara tabakaların kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlarda lityum yüzeyinde gerçekleşen değişimlerin anlaşılması için uygulanmıştır. Empedans spektrası her iki saatte bir, açık devre voltajında kaydedilmiştir. Çalışmalar el yapımı üç elektrotlu Swagelok™-tipi hücreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hücrelerin Nyquist eğrilerinin başlangıçtaki ve 60 saat sonraki görselleri sırasıyla Şekil 9.15.a ve Şekil 9.15.b'de gösterilmektedir. Fitlenmiş eşdeğer devre ise Şekil 9.15.c'de gösterilmektedir. Tüm hücreler yüksek frekandan orta frekansa ve orta frekandan düşük frekansa olmak üzere iki adet yarım daire eğrisi göstermektedirler. Başlangıçta oPANVP ve oPANVP/SnCl₂ içeren hücreler ara tabakasız hücrelere göre daha düşük dirence sahiptirler. Bunun nedeni oPANVP ve oPANVP/SnCl₂'nin yapısındaki, Raman Spektroskopisi'nde D ve G bantları ile gösterilen (Şekil 9.5), sp² hibritleşmiş konjuge yapısından ileri gelmektedir. Bu yapı, göreceli olarak yüksek iletkenlik sağlamaktadır. 60 saat bekleme süresinin ardından, tüm Nyquist eğrileri lityumun elektrolit ve oluşan polisülfidler ile etkileşimi sonucu büyüme eğilimi göstermişlerdir. 60 saat beklemenin ardından, oPANVP ve oPANVP/SnCl₂ içeren hücrelere ait yarım daire eğrileri, ara tabakasız hücreye göre daha küçüktür. oPANVP/SnCl₂ içeren hücrenin yarım daire eğrisi, oPANVP'ninkinden daha azdır ve bunun sebebi yapısındaki SnCl₂ ve kısmi SnO_x partiküllerinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar oPANVP/SnCl₂ ara tabakasının güçlü adsorblama kabiliyeti sayesinde iyileşen lityum/elektrolit arayüzeyini ve azalan yük transfer direncini göstermektedir.



Şekil 9.15: Ara tabakalı ve ara tabakasız hücrelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) sonuçları. a) Başlangıç, b) 60 saat sonra.

Sonuç olarak, PANVP/SnCl₂ 200°C'de oksitlenme reaksiyonuna tabi tutulmuş ve Li-S bataryalarda ara tabaka olarak kullanılarak elektrokimyasal performansa etkisi incelenmiştir. Düşük sıcaklıkta PANVP'nin ısı işleminin sonucu olarak yapıda oluşan oksijen içeren fonksiyonel gruplar ve azotça zengin olan siyano gruplarının piridinik-N'ye dönüşümü gerçekleşmiş ve bu da polisülfidlerin ara tabaka tarafından Li-O ve Li-N kimyasal bağları kurularak güçlü bir şekilde katot tarafında tutulmalarına sebebiyet vermiştir. Bu güçlü kimyasal bağ sayesinde daha iyi elektrokimyasal performans elde edilmiştir. Dahası, düşük sıcaklıkta yapılan ısı işlem sayesinde PANVP/SnCl₂ yapısında polisülfidlerin güçlü bir şekilde adsorblanmasına yardımcı olacak olan SnO_x oluşumu da gözlenmiştir. Adsorblama etkisi XPS tarafından da polisülfid varlığında ara tabakaya ait bağlanma enerjilerinin kayması ve pik şiddetlerinin azalması ile ispatlanmıştır. Tüm bu tamamlayıcı etkilerin neticesinde oPANVP/SnCl₂ varlığında C/5 hızında yapılan pil performans testinde 100 çevrim sonrasında 700 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Elde edilen bu değer, ara tabakasız pile ve oPANVP içeren pile göre daha yüksektir. İyileşmiş performansın yanında, ilgili ara tabaka düşük ağırlığa sahiptir (0,6 mg/cm²). Dolayısıyla ara tabakanın enerji yoğunluğuna olumsuz etkisi oldukça düşüktür. Bundan dolayı, bu ara tabaka çalışma prensibi Li-S bataryalara benzeyen metal disülfid-Na, oda sıcaklığında çalışan Na-S ve/veya Li-Se bataryalar gibi farklı tür bataryalarda da denenebilir.

10. SİLİSYUM OKSİT KATKILI POLİAKRİLONİTRİL-BAZLI ARA TABAKA KULLANIMI

10.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada SiO_x içeren poliakrilonitril (PAN) fiber tabakası ara tabaka olarak kullanılmıştır. PAN önemli bir karbon kaynağıdır. Batarya teknolojisinde elektrot [Lee et al., 2001], elektrot destekleyici malzeme [Zhang et al., 2013], ara tabaka [Huang et al., 2015, Li et al., 2016a] olarak birçok alanda kullanılmaktadır. PAN yapısında bulunan siyano grupları PAN'ın 200-300°C'lerde siklizasyon işlemine tabi tutulması ile piridinik-azota (pyridinic-N) dönüşür. Piridinik-N'in Li-S bataryalarda kullanımı ile polisülfidler Li-N bağı kurma yoluyla kuvvetli bir şekilde tutarak, batarya kapasitesini ciddi anlamda iyileştirdiği bilinmektedir [Seh et al., 2013]. Bu çalışmada, SiO_x içeren PAN eldesi için tetraoksisilan (TEOS), PAN çözeltisine başlangıç malzemesi olarak eklenmiştir. Elde edilen karışım elektrodokuma cihazı ile nanofiber haline getirilmiştir. Sonrasında, elde edilen nanofiber tabakaları 280°C'de stabilizasyon işlemine tabi tutulmuştur. SiO_x içeren PAN (sPAN- SiO_x) tabakasının üzerinde bulunan fonksiyonel gruplardan tamamen faydalanabilmek adına ileri karbonizasyon işlemi yapılmamıştır. Bu sayede polisülfidler sPAN- SiO_x tabakasında bulunan fonksiyonel gruplar, SiO_x ve piridinik-N grupları tarafından etkili bir şekilde tutulmuş ve de belirgin bir kapasite artışı elde edilmiştir.

10.2. Deneysel Prosedür

10.2.1. sPAN- SiO_x Ara Tabaka Sentez Prosedürü

Dimetilformamid (DMF) içerisine %7 oranında poliakrilonitril (PAN) çözeltisi eklenmiştir. Aynı PAN konsantrasyonunda bir diğer DMF çözeltisi ayrıca hazırlanmış ve içerisine tetraoksisilan (TEOS) ve 1 M HCl'den oluşan karışım eklenmiştir. Çözeltiye eklenen TEOS miktarı, nihai fiber tabakasında %20 SiO_x

içerecek şekilde ayarlanmıştır. HCl aşağıdaki molar oran hesabı ile hesap edilerek ilave edilmiştir.

$$R_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{n_{SiOC_2H_5}} = 0.01 \quad (10.1)$$

Çözeltiler oda sıcaklığında, 400 rpm hızda 1 gece karışmaya bırakılmıştır. Elektrodokuma 13 kV voltaj altında, tip mesafesi (TOC) 20 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. TEOS içeren çözelti için akış hızı 1 ml/saat, sadece PAN içeren çözelti için ise 0,6 ml/saat olarak ayarlanmıştır. Çözeltideki PAN miktarı sabit tutulduğu için, sıvı TEOS'un eklenmesi viskozitede az miktarda düşüşe yol açmıştır. Bu sebeple akış hızı elektrodokuma sırasında buna göre ayarlanmıştır. Elde edilen fiber tabakaları hava ortamında 280°C'de 2 saat boyunca, dakikada 2°C ısıtma hızı ile ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur.

10.2.2. Li₂S₄ Tozlarının Sentezi

sPAN-SiO_x fiber tabakalarının polisülfid adsorbsiyon kabiliyetinin ispatı için adsorbsiyon testi uygulanmıştır. Bu amaçla Li₂S₄ tozları sentezlenmiş ve 1,3-Dioksolan çözücüsü içerisinde çözündürülmüştür. Li₂S₄ sentezi için, stokiyometrik oranlarda lityum metali ve kükürt tozu etilen glikol dietil eter içerisinde 150°C'de 2 gün boyunca karıştırılmıştır. Kurutma işlemi ardından, Li₂S₄ tozları 1,3-Dioksolan çözücüsü içerisinde 0,03 M Li₂S₄/DOL elde edilecek şekilde çözündürülmüştür. Küçük bir sPAN-SiO_x parçası bu çözeltiye eklenerek, çözeltideki renk değişimi zamana bağlı olarak incelenmiştir. Ayrıca, 0,1 M Li₂S₄/DOL çözeltisi de XPS ölçümünde kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

10.2.3. Malzeme Karakterizasyonu

Nanofiberlerin mikroyapı incelemesi ve elementel analizi Zeiss LEO Supra 35 VP SEM-FEG marka, EDS eklentili Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır.

Nicolet iS10 marka Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) cihazı, ATR modunda kullanılarak numunedeki bağ yapısı ve fonksiyonel gruplar tayin edilmiştir.

Termogravimetrik analiz (TGA) NETZSCH STA Jupiter 449 C marka cihaz kullanılarak uygulanmıştır. Isıtma hızı dakikada 10°C'dir. Test, 40 sccm hızında kuru hava kullanılarak ve oda sıcaklığından 1000°C'ye ısıtma yapılarak yapılmıştır.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), ara tabakaların yüzey yapısını ve kimyasal kompozisyonunu gözlemlemek için uygulanmıştır. Ayrıca, ara tabakanın polisülfid adsorbsiyon yeteneğinin ispatı için de XPS kullanılmıştır. XPS ölçümleri Phoibos 150 Specs yüklü partikül analizörü kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler sırasında 300 W'ta (15 kV ve 20 mA) Al K α ($h\nu = 1486.61$ eV) radyasyonu kullanılmıştır. sPAN-SiO $_x$ 'in adsorbsiyon yeteneğinin incelenmesi için ise, 0,1 M Li $_2$ S $_4$ /DOL çözeltisi sPAN-SiO $_x$ üzerine dökülmüş ve kuruması için 1 gece beklenmiştir. Numune, kurumasının ardından XPS ile analiz edilmiştir. Ara tabakanın elementel karakterizasyonu ve karşılaştırma için temiz sPAN-SiO $_x$ de ayrıca analiz edilmiştir. Spektranın yorumlanması için yapılan fit çalışmaları, modifiye Igor 4.0 programı kullanılarak yapılmıştır.

10.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları

Yapılan elektrokimyasal testlerde kullanılan katot, kükürt (S) ve karbon Ketjen siyahından (CKB) oluşmaktadır. Özetle, S ve CKB havanda karıştırılmış ve karışım kül fırında 155°C'de 6 saat ısı muamele edilmiştir. Elde edilen nihai kompozit %63 S ve %37 CKB'den oluşmaktadır. Her bir hücredeki S yüklemesi yaklaşık 3 mg/cm ^{2} 'dir.

Elektrokimyasal test hücreleri yüksek saflıkta argon (Ar) içeren eldivenli kabin içerisinde, iki elektrotlu SwagelokTM-tipi hücreler kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrolit olarak 1 M LiTFSI ve 0,5 M LiNO $_3$ içeren 1:1 oranında DOL:DME çözeltisi kullanılmıştır. Toplam elektrolit/kükürt (E/S) oranı 30 μ L/mg civarındadır. Lityum metali hem referans, hem de karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Hücreler LiNO $_3$ 'ün bozunmasını engellemek amacıyla lityuma karşı 1,9-3,0 V aralığında Biologic VMP3 galvanostat/potansiyostat kullanılarak çalıştırılmıştır. Kullanılan sPAN-SiO $_x$ ara tabakaları 0,7 mg/cm ^{2} ağırlığındadır. Karşılaştırma adına sPAN

içeren ve ara tabaka kullanılmayan piller hazırlanmış ve test edilmiştir. Kapasiteler hücredeki kükürt ağırlığına göre hesaplanmıştır.

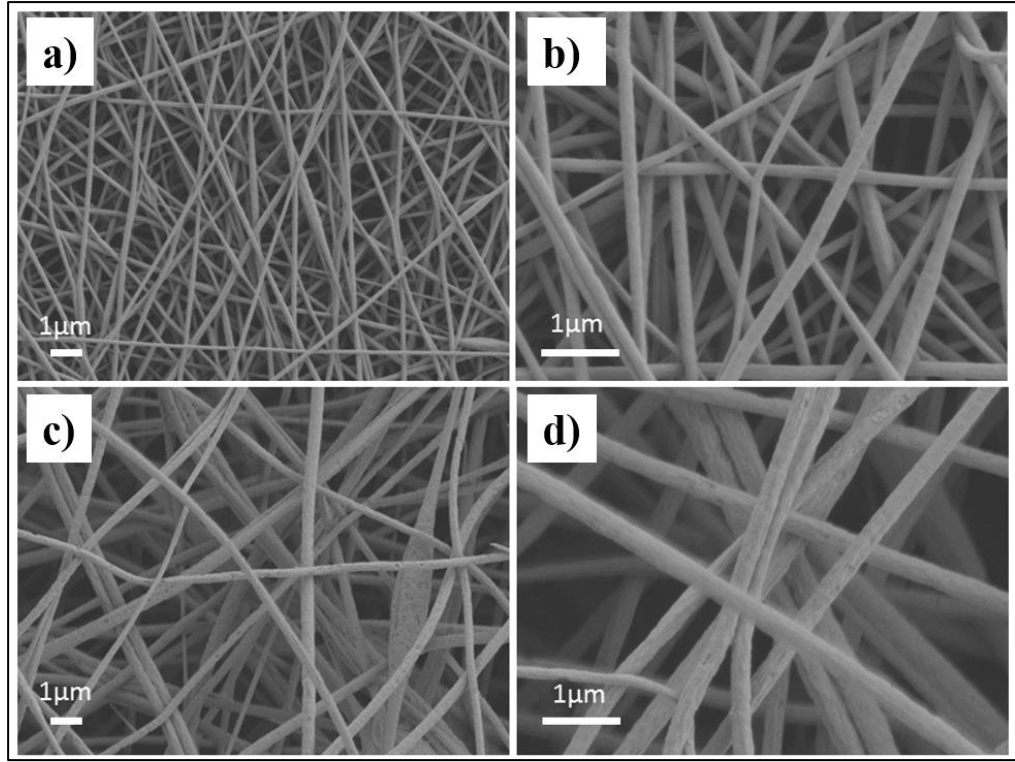
Döngüsel Voltametri (CV) testi lityuma karşı 1,7-3,0 V aralığında, Biologic VMP3 galvanostat/potansiyostat kullanılarak uygulanmıştır.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) hücrelerin direnç değişiminin incelenmesi amacıyla uygulanmıştır. Üç elektrotlu Swagelok™-tipi hücreler yüksek saflıkta argon (Ar) içeren eldivenli kabin (Innovative Technology, ABD) içerisinde hazırlanmıştır. sPAN-SiO_x içeren ve içermeyen piller aynı anda test edilmiştir. Temiz bir lityum parçası referans elektrot olarak 316L paslanmaz çelik üzerine sabitlenmiştir. Ölçüm Biologic VMP3 galvanostat/potansiyostat kullanılarak 200 kHz-2 mHz aralığında, lityuma karşı 0 V civarında 5 mV büyüklüğünde voltaj ile uygulanmıştır. Ölçümler açık devre voltajında, her iki saatte bir alınmıştır.

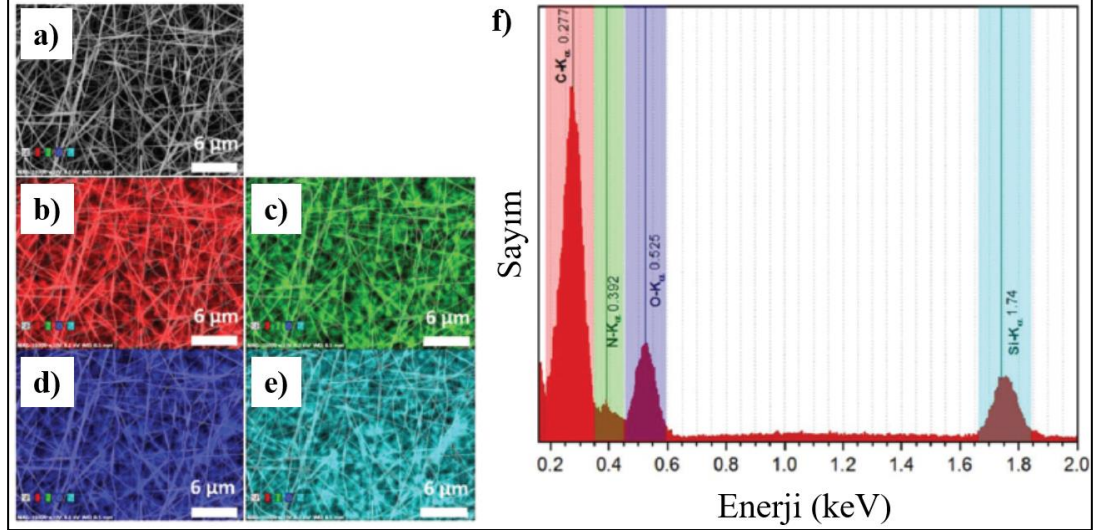
10.3. Sonuçlar ve Tartışma

10.3.1. sPAN-SiO_x Ara Tabaka Karakterizasyonu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi stabilize PAN-tabanlı ara tabakanın mikroyapısal ve morfolojik incelemesi için uygulanmıştır. Şekil 10.1.(a,b) ve (c,d) stabilize PAN'ın (sPAN) ve SiO_x içeren stabilize PAN'ın (sPAN-SiO_x) SEM fotoğraflarını sırasıyla göstermektedir. Kalıntı içermeyen fiberli yapı açıkça görülmektedir. SiO_x varlığında fiberler sPAN'a göre daha kalındır. PAN-TEOS çözeltisinin uygulanması sırasında daha yüksek bir akış hızı kullanılması ve elektrodokuma sırasında SiO_x oluşumu için TEOS'un işlem sırasında polimerize olması sPAN-SiO_x fiberlerinin PAN'a göre daha kalın olma nedeni olarak gösterilebilir. Birbirine bağlı lifli yapı daha iyi elektrolit yayılımı ve Li⁺ iyonik iletkenliği sağlayarak aktif malzeme ile elektrolit arasında daha iyi bir bağlantı kurulmasına yardımcı olur. Şekil 10.1'de bulunan EDS analizinde sPAN-SiO_x'te SiO_x kalıntılarının fiber yapı içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı gösterilmektedir.



Şekil 10.1: Farklı büyütmelerde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri. a, b) sPAN ve c, d) sPAN-SiO_x.

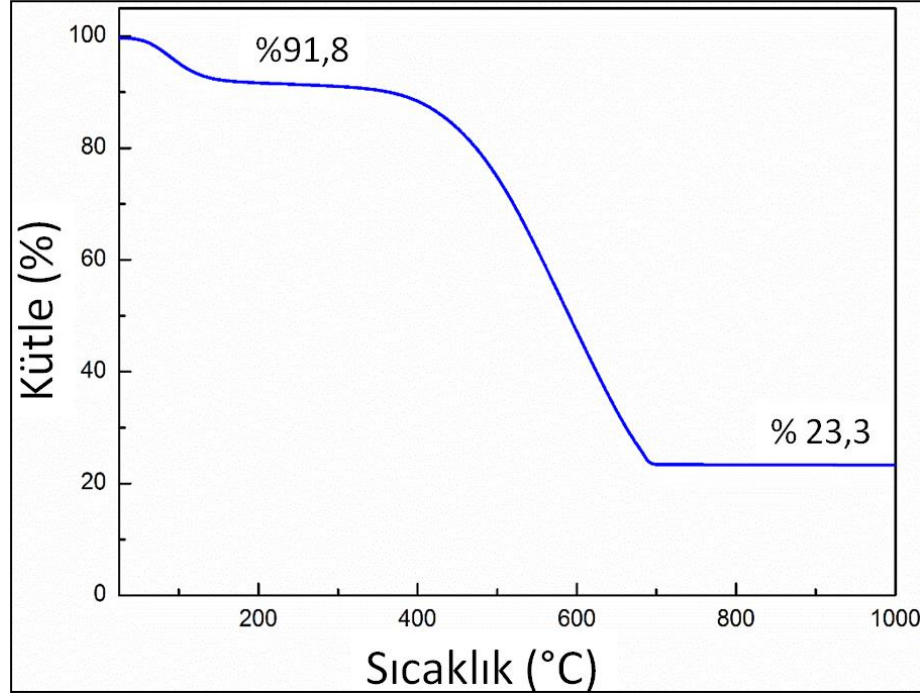


Şekil 10.2: sPAN-SiO_x'in EDS analizi. a) İkincil elektron görüntüsü, b) karbon, c) azot, d) oksijen, e) silisyum ve f) ilgili X-ışını spektrumu.

Ara tabakadaki SiO_x miktarı Termogravimetrik Analiz (TGA) ile belirlenmiştir. PAN-SiO_x hava ortamında muamele edilmiştir. TGA'daki ilk ağırlık kaybı yapıdaki nemden kaynaklanmaktadır. sPAN-SiO_x'in inorganik içeriğinin hesaplanması sırasında yüzeydeki absorblanmış nemin etkisini yok etmek için

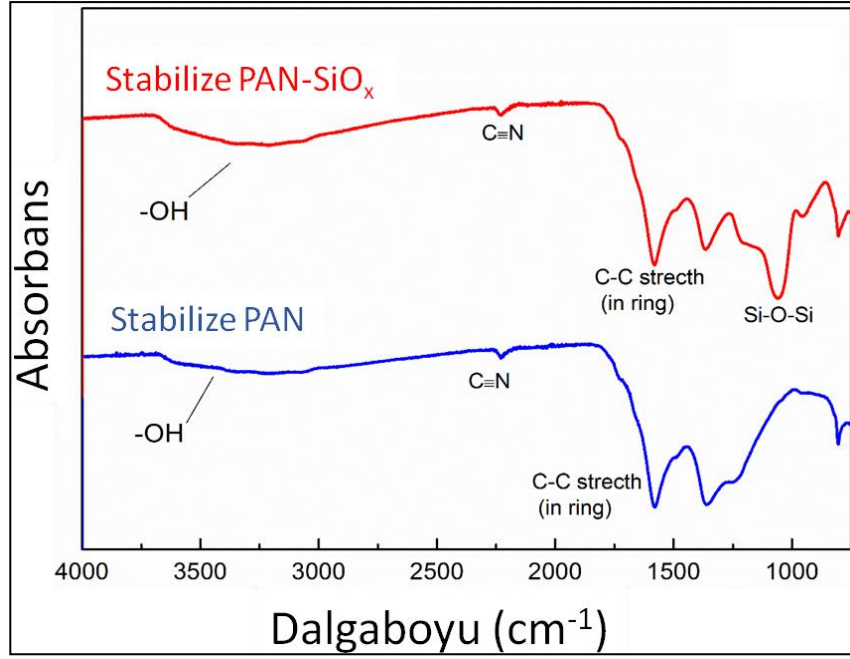
Denklem 10.2'deki hesaplamalar kullanılmıştır. 200°C'de kalan kütle hesaba katılmıştır. Ölçümler neticesinde PAN-SiO_x'teki SiO_x miktarı %25,4 olarak belirlenmiştir (Şekil 10.3).

$$\text{İnorganik içerik (ağ. \%)} = \left(\frac{1000^{\circ}\text{C'de kalan kütle}}{200^{\circ}\text{C'de kalan kütle}} \right) * 100 \quad (10.2)$$



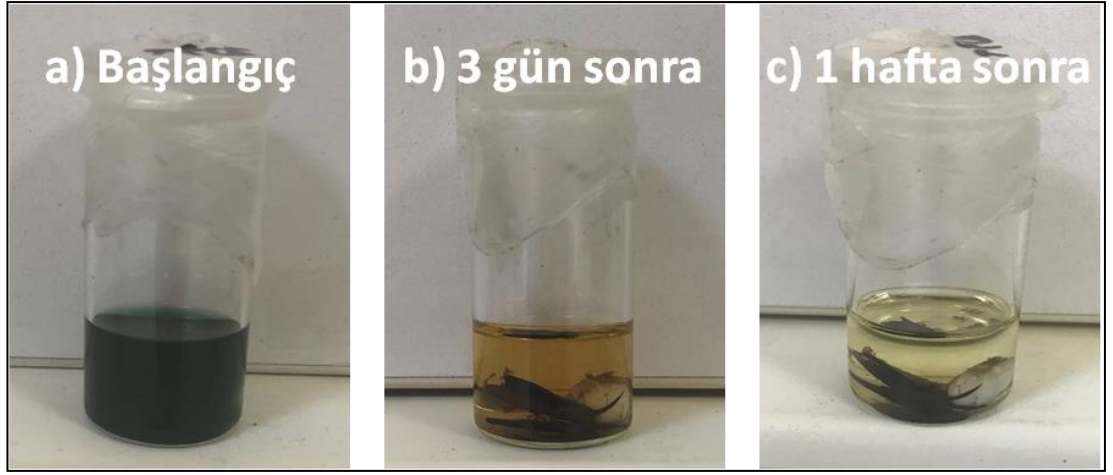
Şekil 10.3: PAN-SiO_x ara tabakanın Termogravimetrik Analiz (TGA) sonucu.

sPAN ve sPAN-SiO_x'teki fonksiyonel gruplar Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 10.4'te gösterilmektedir. İki spektra da 3000 cm⁻¹ civarında, sPAN'daki hidroksil gruplarına ait olan geniş bir adsorbsiyon göstermektedir. PAN'ın hava ortamında stabilizasyonu sırasındaki kimyasal yapı değişimine göre, yapının halka haline gelmesi ve dehidrojenasyonu halkada C=C ve C=N germe absorbsiyonuna yol açar, bu da 1580 cm⁻¹ civarında bulunan güçlü absorbsiyon ile gözlenebilir. Her iki malzemede de zayıf nitril (C≡N) bazlı absorbsiyonun olması, dehidrojenasyon ve siklizasyon geçirmemiş olan PAN'da reaksiyona girmeyen nitril grupları ile ilişkilendirilebilir [Lee et al., 2012]. 1730 cm⁻¹'de gözlemlenen omuz, karbonil (C=O) gruplarının varlığı ile alakalıdır [Zhang et al., 2016]. sPAN-SiO_x'teki Si-O-Si bağları 1060 cm⁻¹'deki güçlü absorbsiyon piki ile gösterilmiştir.



Şekil 10.4: sPAN ve sPAN-SiO_x'in Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) sonucu.

sPAN-SiO_x fiber ara tabakası düşük sıcaklıktaki stabilizasyon işlemi neticesinde fonksiyonel gruplarca zengindir. Bu fonksiyonel gruplar, PAN zincirlerinin halka haline gelmesi neticesi oluşan piridinik-N'i ve ağırlıkça %25,4 oranındaki SiO_x'i de kapsamaktadır. Daha evvel bahsedilen fonksiyonel grupların ve SiO_x'in polisülfid adsorbsiyon kabiliyeti sayesinde, sPAN-SiO_x Li-S bataryalarda ara tabaka olarak kullanılmak için iyi bir alternatif olabilir. Bu savı görsel olarak desteklemek için bir adsorbsiyon testi gerçekleştirilmiştir. 0,03 M Li₂S₄ içeren DOL çözeltisi hazırlanmış ve küçük bir sPAN-SiO_x parçası bu çözeltiye bırakılmıştır. Zamana bağlı olarak renk değişimi incelenmiştir. Görsel sonuçlar Şekil 10.5'te gösterilmektedir. Görüleceği üzere, 3 gün sonra çözeltinin rengi açılmış ve 1 hafta sonra ise neredeyse tamamen şeffaf hali almıştır. Rengin neredeyse tamamen kaybolması, polisülfitlerin ilgili ara tabaka tarafından adsorblandığının bir kanıtıdır. Adsorbsiyon testinin sonucunda, kapasite kaybının sPAN-SiO_x kullanımı ile büyük ölçüde engellenebileceği düşünülmüştür.



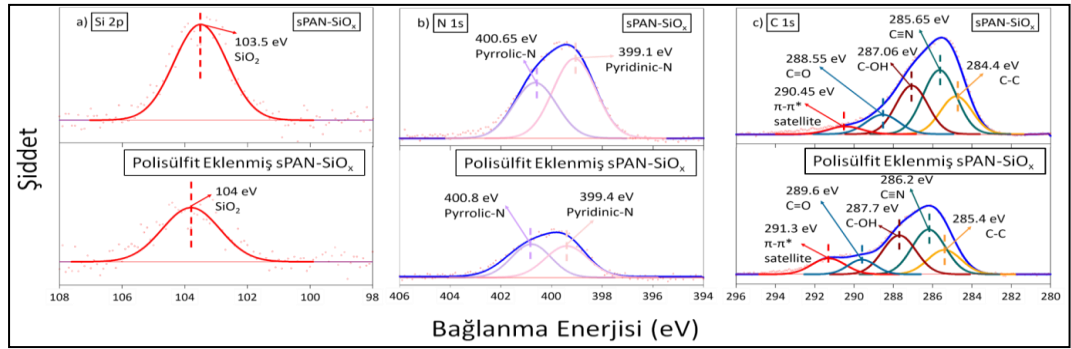
Şekil 10.5: sPAN-SiO_x ara tabakasının adsorbsiyon kabiliyetini gözlemlemek için yapılan adsorbsiyon testi. sPAN-SiO_x ara tabakasının 0,03 M Li₂S₄ içeren DOL çözeltisi içerisindeki renk değişimi. a) Başlangıç, b) 3 gün sonra, c) 1 hafta sonra.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), numunelerin 1-10 nm derinliğine kadar yüzey elementel yapısını analiz etmekte kullanılan hassas bir tekniktir. Bu çalışmada XPS sPAN-SiO_x'in kimyasal yapısını anlamak ve yukarıda bahsedilen tamamlayıcı polisülfid adsorblama kabiliyetini ispat etmek için uygulanmıştır. Adsorbsiyonun ispatı için 0,1 M Li₂S₄/DOL, sPAN-SiO_x üzerine dönüşmüş ve ardından inert ortamda kurumaya bırakılmıştır. Muamele edilmemiş sPAN-SiO_x parçası da karşılaştırma için XPS ile analiz edilmiştir. sPAN-SiO_x ve polisülfid dökülmüş olan sPAN-SiO_x'in Si 2p, N 1s ve C 1s spektrasi Şekil 10.6'da gösterilmektedir. Şekil 10.6.a'da gösterilmekte olan Si 2p spektrumunda, sPAN-SiO_x'teki SiO₂ oluşumunu gösteren pik 103,5 eV'de görülmektedir. Polisülfid muamelesi neticesinde, +0,5 eV'lik büyük bir kayma ve pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu iki parametredeki azalma, polisülfid ile ara tabaka tarafından arasındaki etkileşimin bir göstergesidir. Daha evvel tartışıldığı üzere, metal oksitler polisülfid adsorblayıcı etkisi en yüksek olan materyallerdendir [Tao et al., 2016] ve bu sav ilgili çalışmada da ispatlanmış bulunmaktadır.

200-300°C gibi ortalama sıcaklıklardaki ısı işlemler sırasında, PAN'daki siyano grupları piridinik-N'e dönüşmektedir. Piridinik-N'in yapıdaki varlığı, Li-S bataryalarda kullanılan katot ve ara tabakalar için pozitif etki yaratmaktadır, zira piridinik-N yapıda Li-N bağı oluşturarak polisülfitleri etkili bir şekilde yakalamaktadır. Piridinik-N'deki azot atomunda bulunan çift π -elektronları, elektrolitte çözünen polisülfitlerin adsorbsiyonunu güçlendirmektedir [Li et al.,

2016a, Sun et al., 2013]. Bundan dolayı, N 1s spektrumu da incelenmiştir (Şekil 10.6.b). sPAN-SiO_x'e ait N 1s spektrumu 399,1 eV ve 400,65 eV'de olmak üzere iki pike ayrılmıştır. Bu pikler sırasıyla piridinik-N ve pirolik-N'i temsil etmektedirler. Li₂S₄ ilavesinden sonra ise hem piklerde kayma, hem de pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Piridinik-N'in yoğunluğundaki azalma, pirolik-N'inkinden daha güçlüdür ve bu da piridinik-N ile polisülfidler arasındaki etkileşimin daha güçlü olduğunun bir kanıtıdır [Li et al., 2016a].

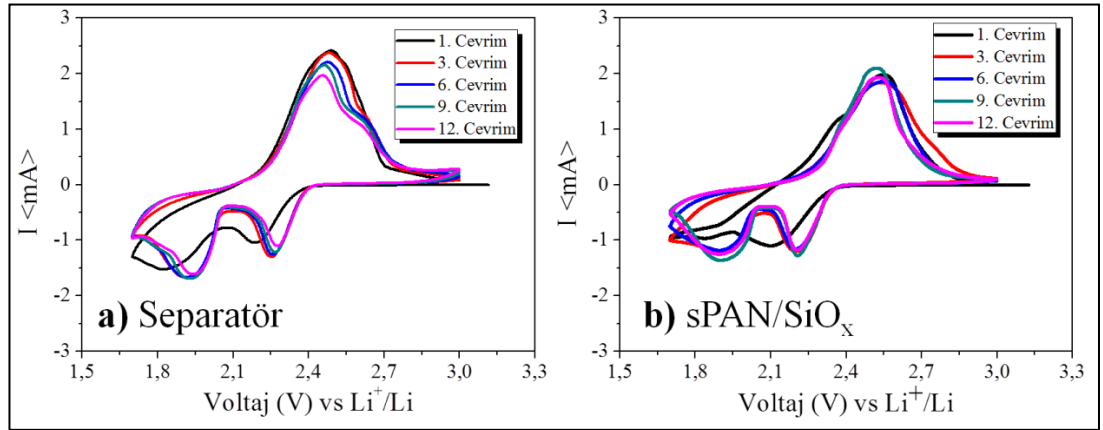
sPAN-SiO_x'e ait C 1s spektrumu Şekil 10.6.c'de gösterilmektedir. C 1s spektrumu altında 284,4 eV, 285,65 eV, 287,06 eV, 288,55 eV ve 290,45 eV'de bulunan 5 pik oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla C–C, C=N, C–OH, C=O ve $\pi-\pi^*$ satellite piklerini temsil etmektedir. C=N, C–OH, C=O fonksiyonel gruplarının polisülfid adsorbsiyon kabiliyeti bilinmektedir [Celik et al., 2018, Seh et al., 2013] ve elektrolitte çözünmüş olan polisülfitleri tutmada oldukça etkilidirler. Özellikle C=O, 1,1 eV mertebesinde güçlü bir bağlanma ile Li-O bağı oluşturarak polisülfitlerinin adsorbsiyonunu sağlamada en yüksek etkiye sahiptir [Seh et al., 2013]. Gerçekten de, sPAN-SiO_x çözeltiye eklendikten sonra piklerde ciddi boyutta azalma ve kayma görülmektedir.



Şekil 10.6: sPAN-SiO_x'e ait fit edilmiş X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) sonuçları. a) Si 2p spektrumu, b) N 1s spektrumu, c) C 1s spektrumu.

10.3.2. sPAN-SiO_x Ara Tabakanın Li-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları

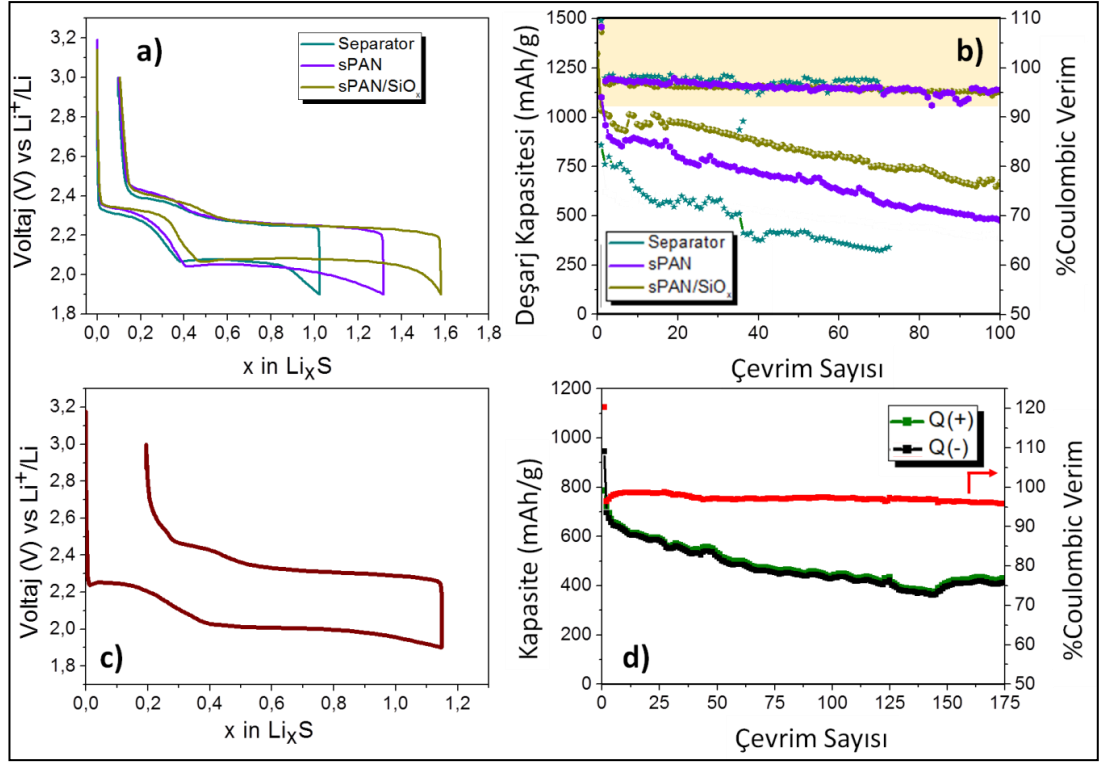
Ara tabaka içermeyen ve sPAN-SiO_x içeren pillere ait Döngüsel Voltametri (CV) sonuçları Şekil 10.7'de gösterilmektedir. Tarama hızı 0,1 mV/sn'dir. Her iki hücre de tipik anodik ve katodik CV piklerini göstermektedir. 2,5 V'de görülen anodik pikler Li₂S/Li₂S₂'nin uzun zincirli polisülfidlere dönüşümünü temsil etmektedir. Diğer yandan katodik taramada kükürtün uzun zincirli polisülfidlere ve uzun zincirli polisülfitlerin kısa zincirli polisülfidlere dönüştüğü, 2 tipik pik görülmektedir. Bu pikler sırasıyla yaklaşık 2,25 V ve 1,9 V'de görülmektedir. Her iki pilde de ilk çevrim sonrasında daha düşük voltaj seviyelerine kayma söz konusu olmuştur. Bunun nedeni, kükürtün enerji olarak daha uygun bölgelere dağılmasıdır [Singhal et al., 2015a, Su and Manthiram, 2012a]. İlerleyen çevrimlerde ara tabaka içermeyen pilde pik şiddetlerinde düşüş gözlemlenirken, sPAN-SiO_x içeren pilde anodik ve katodik taramalardaki piklerin şiddeti neredeyse aynı kalmıştır. Bu durum, sPAN-SiO_x'in sayesinde polisülfitlerin katot tarafında hapsolması nedeniyle daha hızlı redoks kinetiğinin sağlandığını, daha yüksek oranda aktif malzeme kullanımının gerçekleştiğini ve çevrim stabilitesinin daha iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 10.7: Döngüsel Voltametri (CV) sonuçları. a) Ara tabaka içermeyen pil, b) sPAN-SiO_x ara tabakalı pil.

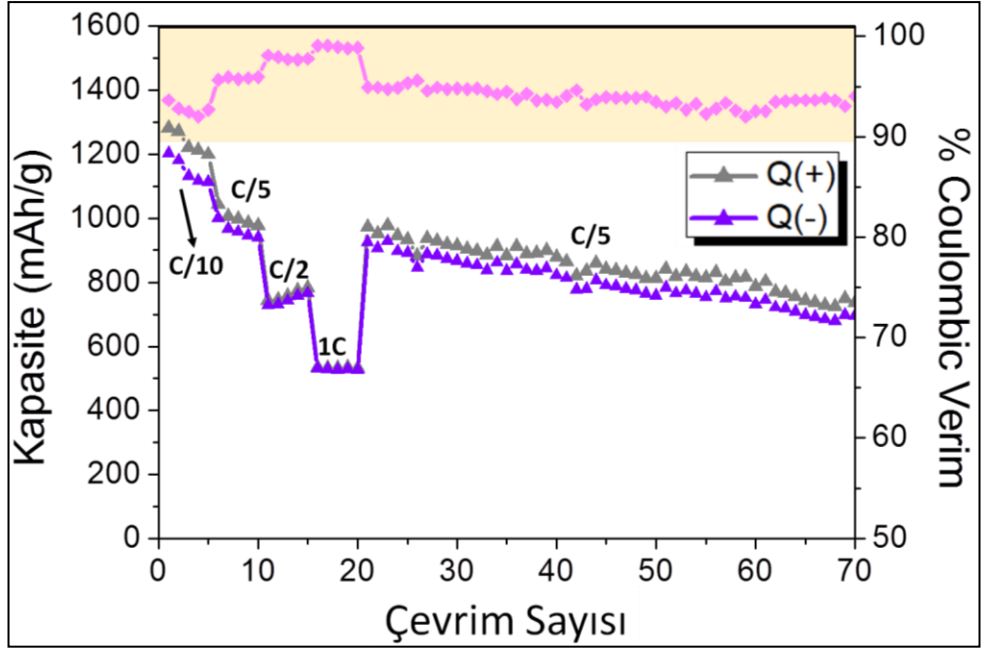
sPAN-SiO_x'in elektrokimyasal performans üzerindeki pozitif etkisinin açığa çıkartılması için galvanostatik şarj-deşarj testleri uygulanmıştır. Ara tabakasız ve sPAN içeren hücreler de karşılaştırma için ayrıca hazırlanmıştır. Hazırlanan hücreler C/5 hızında çalıştırılmıştır. İlgili hücrelerin ilk şarj-deşarj profilleri Şekil 10.8.a'da

gösterilmektedir. Tüm hücreler Li-S hücrelerde görülen tipik 2 plato davranışı göstermektedir. Bu davranış, CV sonuçları ile de uyumludur. Yaklaşık 2,35 V'de bulunan plato kükürtün uzun zincirli polisülfidlere, 2,0 V'de bulunan plato ise uzun zincirli polisüfitlerin kısa zincirli polisüfidlere dönüşümünü simgelemektedir. Beklendiği üzere, sPAN-SiO_x'li hücre diğerlerinden daha çok elektron almıştır ve dolayısıyla daha çok aktif malzeme kullanımı söz konusu olmuştur. Bu durum voltaj profilindeki uzun platodan anlaşılabilmektedir. Yüksek ve düşük voltaj platoların her ikisi de sPAN-SiO_x içeren hücrede diğer hücrelerin platolarından uzundur. Ara tabakasız hücrede, çözünmüş polisüfitler Li anot üzerinde birikmiştir ve bu da daha kısa zincirli polisüfitlerin elektrokimyasal reaksiyondan bağımsız olarak oluşmasına neden olur. Bu süreç, aktif malzeme kaybına ve dolayısıyla kapasite düşüşüne neden olmaktadır. Diğer yandan, sPAN'ın platoları ara tabakasız hücreninkilerden daha uzun olmasına rağmen, tek başına sPAN varlığı elektrokimyasal performansın iyileşmesi için yeterli olmamıştır. sPAN-SiO_x varlığında elektrolitteki polisüfitlerin sPAN-SiO_x ile daha iyi etkileşime geçmesi sayesinde aktif malzeme kullanımı artmıştır ve bu da platoların daha uzun olmasını sağlamıştır. İlgili hücrelere ait deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafikleri Şekil 10.8.b'de gösterilmektedir. C/5 hızında çalıştırılan hücrelerin ilk deşarj kapasiteleri ara tabakasız, sPAN ve sPAN-SiO_x içeren hücreler için sırasıyla 1321 mAh/g, 1100 mAh/g ve 854 mAh/g'dir. sPAN-SiO_x içeren hücre yüksek kapasitesini koruyarak, 100 çevrim sonrasında 646 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. Bu ciddi kapasite artışı yapıdaki SiO_x, azotça zengin yapı ve fonksiyonel grupların tamamlayıcı etkisi sayesinde elde edilmiştir. sPAN-SiO_x içeren hücre ayrıca daha yüksek hızda ve daha uzun çevrimdeki performansı incelemek amacıyla C/2 hızında test edilmiştir. İlgili testin voltaj profili tipik iki platolu Li-S batarya voltaj profilini temsil etmektedir (Şekil 10.8.c). Şarj-deşarj kapasitesinin çevrim sayısına bağlı olarak gösterildiği grafik ise Şekil 10.8.d'de gösterilmektedir. İlk çevrimde 975 mAh/g deşarj kapasitesine sahip olan hücre, 175 çevrim sonrası kapasitesinin yarısından fazlasını koruyarak 412 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir.



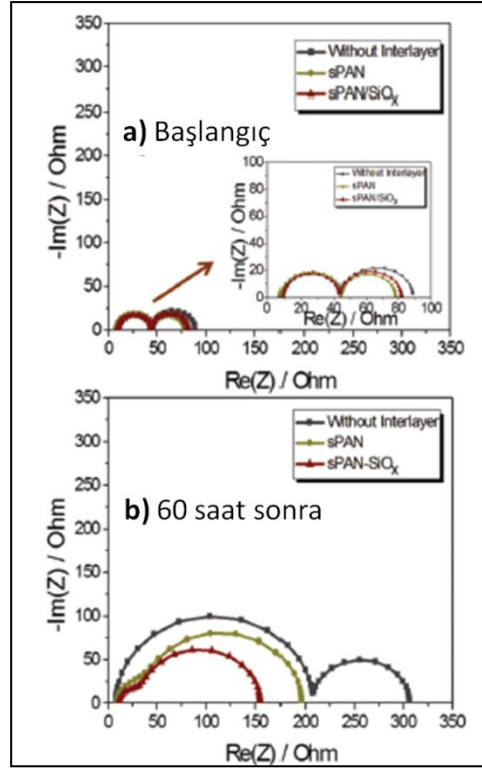
Şekil 10.8: C/5 hızında çalıştırılan ara tabakasız (Separator), sPAN ve sPAN-SiO_x içeren hücrelerin a) ilk çevrime ait voltaj profili, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği. C/2 hızında çalıştırılan ara tabakasız (Separator), sPAN ve sPAN-SiO_x içeren hücrelerin c) ilk çevrime ait voltaj profili, d) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

sPAN-SiO_x'li hücrenin farklı hızlardaki performansını gösteren teste ait grafik Şekil 10.9'da gösterilmektedir. Hücre C/10'dan 1C'ye kadar farklı hızlarda şarj/deşarj yapılmış ve ardından hız C/5'e sabitlenerek 50 çevrim alınmıştır. Hücre 1202 mAh/g, 1000 mAh/g, 730 mAh/g ve 531 mAh/g deşarj kapasitelerini sırasıyla C/10, C/5, C/2 ve 1C hızlarında sergilemiştir. Ardından hız C/5'e indirildiğinde, 925 mAh/g deşarj kapasitesini korumuştur. C/5 hızında 50 çevrim sonrasında 695 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir ve bu sonuç C/5 hızında yapılan test sonucu ile uyumludur.



Şekil 10.9: sPAN-SiO_x içeren hücrenin farklı hızlardaki elektrokimyasal performans test sonucu.

sPAN-SiO_x içeren ve içermeyen hücrelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) her iki saatte bir, açık devre voltajında (OCV) uygulanmıştır. Bu testte Li anot yüzeyinde gerçekleşen direnç değişimleri incelenmiştir. Özetle, Li metal anotun hem referans, hem de çalışma elektrotu olarak kullanıldığı üç elektrotlu SwagelokTM-tipi hücreler oluşturulmuştur. Başlangıçtaki ve 60 saat sonraki Nyquist eğrileri Şekil 10.10'da gösterilmektedir. Tüm hücreler yüksekten orta frekans ve orta frekanstan düşük frekans seviyesine iki yarım daire göstermektedir. Başlangıçta iki hücre de yakın seviyede direnç değerleri göstermiştir. Ancak, 60 saat bekleme süresinden sonra elektrolit ve polisülfidlerin lityum yüzeyi ile reaksiyonu sonucu iki hücrenin de direncinde artış meydana gelmiştir. Bu etkileşimler ara tabakasız hücrede daha şiddetlidir, zira sPAN-SiO_x varlığında polisülfidler katot tarafında ara tabakanın olumlu özellikleri sayesinde büyük ölçüde tutulmuştur. Bunun sonucunda ara tabakasız hücrede dirence bağlı oluşan yarım daireler, sPAN-SiO_x'inkinden daha geniştir.



Şekil 10.10: Ara tabakalı ve ara tabakasız hücrelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) sonuçları. a) Başlangıç, b) 60 saat sonra.

Özetle, ilgili çalışmada sPAN-SiO_x ara tabaka polisülfid adsorblayıcı bileşen olarak kullanılmıştır. Literatürde daha evvel yayınlanmış çalışmaların aksine bu çalışmada stabilize olmuş olan ara tabaka ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Bu sayede, yapıdaki metal oksitlerin yanında fonksiyonel gruplardan da faydalanılarak polisülfid anyonları tutulmuştur. Ayrıca, metal oksitlerin Li-O bağı kurma yolu ile polisülfitleri yakalayıp katot tarafında tutmada güçlü bir etkisi olduğu da literatürden bilinmektedir. Metal oksit olan SiO_x yanında, sPAN-SiO_x fonksiyonel gruplara ve azotça zengin bir yapıya da sahiptir ve bunların hepsi polisülfitlerin katot tarafında tutulmasında büyük bir olumlu etki yaratmaktadır. Öncelikle sPAN-SiO_x'in polisülfitleri adsorblama kabiliyeti görsel olarak basit bir test ile ispat edilmiştir. Daha sonra bu test XPS ölçümünde gözlenen belirgin kaymalar ve pik şiddetindeki azalmalar ile ispat edilmiştir. sPAN-SiO_x'li hücre galvanostatik olarak test edildiğinde ara tabakasız ve sPAN'lı hücreye göre ciddi bir kapasite artışı elde edilmiştir. sPAN-SiO_x içeren hücre 100 çevrim sonrasında C/5 hızında 646 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiştir. Ara tabakadaki tamamlayıcı metal oksit, fonksiyonel gruplar ve azotça zengin yapı sayesinde sPAN-SiO_x ara tabaka aktif malzeme kullanımını sağlamış ve daha iyi bir hücre performansı elde edilmiştir.

Bu bölümde yapılan çalışmalar Bölüm 9'daki yaklaşımın ispatı niteliğindedir. Bölüm 9'da metal oksitlerin polisülfidlerin bozunmasına neden olabildiği ve bunun kapasite kaybına sebep olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, oPANVP/SnCl₂ ara tabaka ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmadan, yalnızca okside edilerek SnCl₂ matrisi içerisinde kısmi olarak SnO_x partiküllerinin oluşumu sağlanmıştır. Bu bölümde ise, SiO_x destekleyici materyal olarak doğrudan kullanılmıştır. İki bölümde elde edilen kapasite değerleri karşılaştırıldığında oPANVP/SnCl₂ ara tabakanın sPAN-SiO_x ara tabakadan daha iyi kapasite sergilediği belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu sonuç, Bölüm 9'da ele alınan yaklaşımın doğruluğunu kanıtlamaktadır.

11. GRAFEN ARA TABAKA KULLANIMI

11.1. Çalışmanın Amacı

Grafen, mükemmel mekanik ve elektronik özellikleriyle enerji, elektronik ve biyoteknoloji alanında oldukça yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir malzemedir [Dursun et al., 2017, Polat et al., 2016, Salihoglu et al., 2012, Yazici et al., 2018]. Geniş yüzey alanına ve oldukça yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Batarya teknolojisinde grafen elektrot malzemesi [Hassoun et al., 2014, Wang et al., 2009], elektrot destek malzemesi [Dursun et al., 2017, Lian et al., 2014] ve ara tabaka [Deng et al., 2016, Hoang et al., 2016, Xiao et al., 2015a] olarak kullanılmıştır. Şu zamana kadar grafen [Du et al., 2017, Guo et al., 2016, Vizintin et al., 2014, Wang et al., 2013, Zhai et al., 2017], hibrit grafen kompoziti [Chai et al., 2015, Li et al., 2017a, Ou et al., 2018, Sun et al., 2016, Wu et al., 2017b, Zeng et al., 2015, Zhou et al., 2015a] ve fonksiyonelleştirilmiş grafen [Deng et al., 2016, Fan et al., 2015a, Wang et al., 2016a, Wu et al., 2017a] bazlı ara tabakalar literatürde Li-S batarya alanında çalışılmıştır. Grafen ara tabakasının yerleştirilmesi sayesinde polisülfidler grafenin polisülfid adsorblayıcı kabiliyeti ile katot tarafında tutulabilmiş ve Li anot ile teması büyük ölçüde kesilmiştir. Yüzeyindeki fonksiyonel gruplar da polisülfid yakalamadaki etkisini arttırmaktadır. Ayrıca yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde, katot ile yakın temas kurması halinde ikincil bir akım toplayıcı şeklinde çalıştığı için hücre direncini azaltıcı etkisi de bulunmaktadır.

Daha evvel bahsedildiği gibi, literatürde Li-S alanında birçok farklı grafen bazlı ara tabaka çalışması yapılmıştır. Bu çalışmaların büyük çoğunluğu grafen/grafen oksit tozlarının bağlayıcı ile karıştırılarak separatör üzerine kaplanmasını içermektedir. Bu yaklaşım ara tabakanın ağırlığının artmasına ve buna bağlı olarak da enerji yoğunluğunun azalmasına neden olmaktadır. Bu bağlamda, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemiyle bağlayıcı gerektirmeden oldukça ince kaplamalar yapılabilir. Şimdiye kadar Li-S batarya alanında CVD ile büyütülmüş olan grafen ara tabakalar iki farklı çalışmaya konu olmuştur. Du ve çalışma arkadaşları CVD ile büyütülmüş, ticari bir grafen kaplamasını ara tabaka olarak kullanmışlardır [Du et al., 2017]. Diğer yandan, Ou ve çalışma arkadaşları ise polimetil metakrilat kaplı, CVD ile büyütülmüş grafeni polipropilen separatöre

kaplamışlardır [Ou et al., 2018]. Bu çalışmada ise, çok tabakalı grafen önce CVD ile nikel folyo üzerine sentezlenmiş ve ardından büyütülen grafen tabakaları fishing proses isimli bir transfer prosedürü ile saf su içerisinde separatöre transfer edilmiştir. Bu proses sayesinde kısa sürede ve kolay bir şekilde kaplama transferi sağlanabilmektedir.

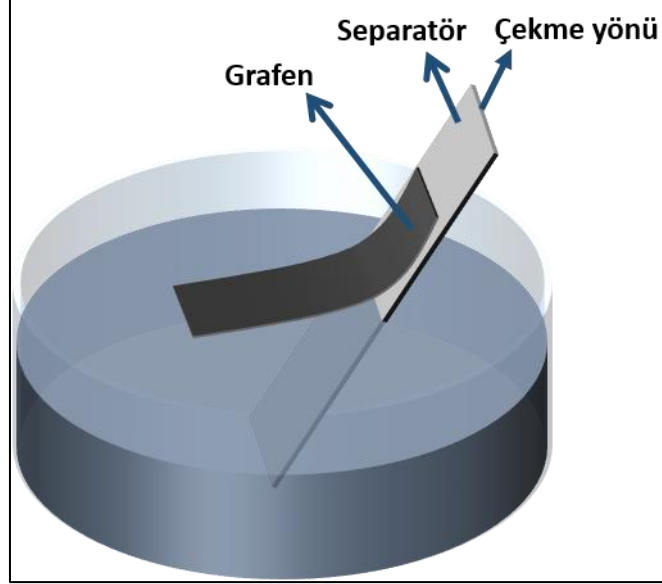
Bu çalışmada, çok düşük ağırlıkta çok tabakalı grafen kaplı separatör Li-S bataryada ara tabaka olarak kullanılmıştır. Bu kaplama separatör üzerinde neredeyse hiçbir ekstra ağırlık yaratmadığı gibi, enerji yoğunluğuna da olumsuz bir etkisi yoktur. Li-S batarya alanında ara tabaka ağırlığı oldukça önemli bir parametredir ve ciddiye alınması gerekmektedir. Zira, enerji yoğunluğunu oldukça etkilemekte ve Li-S bataryaların LİB'lerin yerini alabilmesi için enerji yoğunluğunun yüksek olması gerekmektedir. Bu çalışmada elde edilen grafen bazlı ara tabaka, literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında en düşük ağırlığa sahip olan ara tabakalardan biridir [Wang et al., 2016a, Wu et al., 2017a, Xiao et al., 2015a, Xing et al., 2016]. Ayrıca sentez yöntemi ve transfer tekniği açısından da Li-S batarya alanında tektir. Sonuç olarak, grafen ara tabaka kullanılmayan pil ile karşılaştırıldığında, yüksek elektriksel iletkenliği ve polisülfid adsorbsiyon kabiliyeti sayesinde belirgin bir kapasite artışı elde edilmiştir.

11.2. Deneysel Prosedür

11.2.1. Grafen Ara Tabaka Sentez Prosedürü

Çok tabakalı grafen, 50 µm kalınlığında nikel folyo (Alfa Aesar, #12722) üzerine Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemiyle kaplanmıştır. Nikel üzerindeki oksit tabakasını gidermek için folyolar 1000°C sıcaklıkta ve 100 sccm H₂ ve 100 sccm Ar gazları akışında tavlanmıştır. Grafen, 1000°C'de ortam basıncında, 30 sccm H₂, 100 sccm Ar ve 100 sccm CH₄ gaz akışı altında büyütülmüştür. 5 dakika büyütme süresi ardından, numuneler oda sıcaklığında ve Ar akışı altında hızlı soğutmaya tabi tutulmuştur. Çok tabakalı grafen, "fishing prosesi" adı verilen bir yöntem ile separatöre transfer edilmiştir. Bu teknikte grafen kaplı nikel folyo yoğun demir triklorid çözeltisine (1 M) daldırılmış ve bu şekilde nikel folyo yüzeyinde ayrılarak saf su yüzeyine alınmıştır. Sonrasında ise bir separatör parçası grafen

kaplamanın bulunduğu saf suya daldırılmış ve separatör grafene denk getirilerek yavaşça çekilmiştir (Şekil 11.1). Elde edilen kaplanmış separatör hava ortamında 70°C'de 4 saat boyunca kurutulmuştur.



Şekil 11.1: Grafen kaplamanın saf su içerisinde separatöre transferinin şematik gösterimi.

11.2.2. Li_2S_5 Tozlarının Sentezi

Stokiyometrik oranlarda lityum metali ve kükürt tozları etilen glikol dietil eter içerisine eklenmiş ve karışım 150°C'de 2 gün boyunca Li_2S_5 partikülleri elde edilmesi için karıştırılmıştır. Kurutma işleminin ardından, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümü için 0,1 M Li_2S_5 içeren 1,3-Dioksolan (DOL) çözeltisi hazırlanmıştır.

11.2.3. Malzeme Karakterizasyonu

Malzemelerin X-Işını Difraksiyonu (XRD) Rigaku D-MAX 2200 difraktometresi (40 kV, 40 mA) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cu K_α ışınması (dalga boyu) kullanılarak, 5°'den 60°'ye kadar 0,5°/dk hız ile tarama yapılmıştır.

Grafen kaplamanın mikroyapı analizi Enerji Dağıtım X-Işını Spektroskopisi (EDS) eklentili SEM FEI/Philips XL30 FEG ESEM marka Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Grafenin optik geçirgenliğinin incelenmesi için Bruker Vertex 70V FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Bu amaçla çok tabakalı grafen PVC altlığa 120°C'de laminasyon tekniği kullanılarak transfer edilmiştir [Polat et al., 2014]. İlgili cihaz Raman spektroskopisi eklentili olduğundan, Raman ölçümü de bu cihaz ile yapılmıştır.

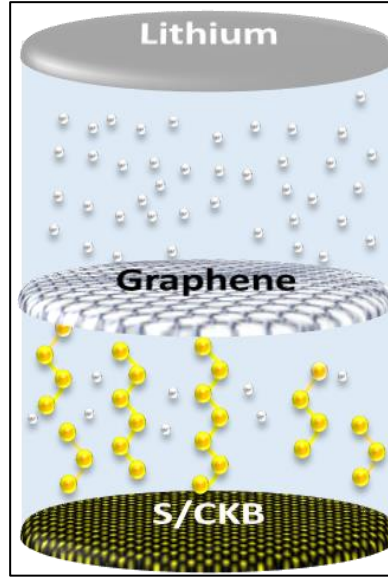
Grafen kaplamasının kimyasal kompozisyonunu incelemek ve adsorbsiyon kabiliyetini incelemek için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Ölçüm Phoibos 150 Specs yüklü partikül analizörü kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler sırasında 300 W'ta (15 kV ve 20 mA) Al K_α (hν = 1486,61 eV) radyasyonu kullanılmıştır. Bu çalışmayı yapmak için 0,1 M Li₂S₅ içeren 1,3-Dioksolan (DOL) çözeltisi grafen kaplı separatör üzerine dökülmüş ve 1 gece kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminin ardından numune XPS ile analiz edilmiştir. Polisülfid damlatılmamış grafen kaplı separatör, ara tabakanın elementel yapısının anlaşılması ve karşılaştırma için ayrıca analiz edilmiştir. Spektranın yorumlanması için yapılan fit çalışmaları, tarafımızca modifiye edilen Igor 4.0 programı kullanılarak yapılmıştır.

11.2.4. Hücre Oluşturma, Elektrokimyasal Ölçümler ve Test Koşulları

Kükürt (S) ve Karbon Ketjen Siyahından (CKB) oluşan kompozit katot olarak kullanılmıştır. Katot elektrotu hazırlamak için S ve CKB bir havanda öğütülmüştür. Daha sonra karışım 155°C'de 6 saat boyunca atmosferik koşullarda ısıtılma tabi tutulmuştur. Hazırlanan kompozit katotun %63 oranında S içerdiği TGA ile belirlenmiştir (Şekil 5.2). Her bir hücredeki toplam kükürt miktarı 3 mg/cm²'dir.

Hücreler iki elektrotlu SwagelokTM-tipi hücreler yüksek saflıkta argon gazı ile dolu olan eldivenli kabin içerisinde hazırlanmıştır. Lityum metali hem referans, hem de karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. 1 M LiTFSI içeren 1:1 oranındaki DOL:DME çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Elektrolit/Kükürt (E/S) oranı 30 µL/mg'dir. Grafen kaplı separatör anot ve katot arasına yerleştirilmiştir. Boş separatörün ağırlığı 4,7 mg/cm²'dir. Grafen kaplaması 100 tabaka olarak kaplanmıştır [Polat et al., 2014] ve ağırlığı ~8 µg/cm²'dir. Dolayısıyla kaplamanın ağırlığı enerji yoğunluğu hesabında ihmal edilecek kadar azdır. LİB çalışmalarında kullanılan polipropilen separatörün ağırlığı (1,4 mg/cm²), cam fiber separatöre (4,7 mg/cm²) göre oldukça az

olmasına rağmen, daha evvel yapılmış bir çalışmada Li-S bataryalarda cam fiber separator ile daha iyi çevrim kapasitesi elde edildiği görülmüştür [Salihoglu and Demir-Cakan, 2017]. Oluşturulan hücrenin şematik gösterimi Şekil 10.2'de gösterilmektedir.



Şekil 11.2: Galvanostatik testler için hazırlanan pilin şematik gösterimi.

Hücreler Biologic VMP3 cihazı kullanılarak, lityuma karşı 1,9 V-3,0 V arasında çalıştırılmıştır. Kapasiteler kükürtün ağırlığı baz alınarak hesaplanmıştır.

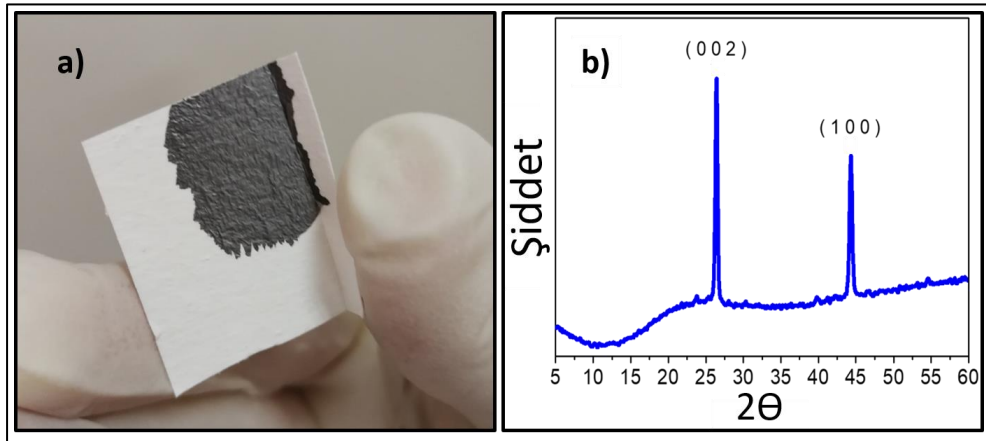
Döngüsel Voltametri (CV) testi 1,7 V-3,0 V arasında, 0,1 mV/sn tarama hızıyla Biologic VMP3 cihazı kullanılarak uygulanmıştır.

Lityum metal anotun Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri el yapımı üç elektrotlu SwagelokTM-tipi hücreler kullanılarak yapılmıştır. Bu hücrelerde lityum hem referans, hem çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Referans olarak kullanılan temiz lityum parçası 316L paslanmaz çelik tel üzerine sabitlenmiştir. Ölçüm 200 kHz-2 mHz aralığında, lityuma karşı 0 V civarında 5 mV büyüklüğünde voltaj ile uygulanmıştır. Ölçümler açık devre voltajında, her iki saatte bir alınmıştır. Karşılaştırma için biri grafen kaplı separator içeren pil, diğeri ise ara tabaka kullanılmayan pil olmak üzere iki hücre hazırlanmıştır.

11.3. Sonuçlar ve Tartışma

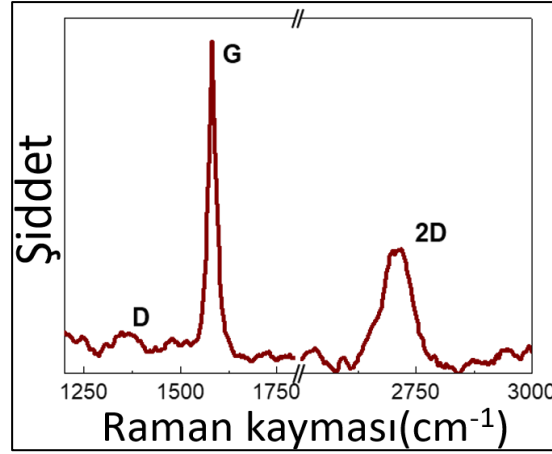
11.3.1. Grafen Ara Tabaka Karakterizasyonu

Grafen kaplamanın separatörün yüzeyine kaplanması sürecinin şematik gösterimi ve hazırlanan ara tabaka sırasıyla Şekil 11.1 ve Şekil 11.3.a'da gösterilmektedir. Elektrokimyasal karakterizasyonlar sırasında, grafen kaplama Şekil 11.2'de gösterildiği gibi anot ile katot elektrotları arasına yerleştirilmiştir. Şekil 11.3.b'de grafen kaplı separatöre ait X-Işını Difraksiyonu paterni gösterilmektedir. $2\theta=26^\circ$ 'de bulunan keskin pik, 3,34 Å düzlemler arası mesafeye sahip olan (002) düzlemine tekabül etmektedir. $2\theta=44^\circ$ ise grafenin (100) düzlemine aittir. Bu pikler, grafen tabakalarının yüksek düzendeki yapısına ait karakteristik piklerdir.



Şekil 11.3: a) Grafen kaplamanın fotoğrafı, b) Grafen kaplamanın X-Işını Difraksiyonu paterni.

Çok tabakalı grafene ait Raman spektrumu (Şekil 11.4) grafene ait tipik bir davranış sergilemektedir, bu da elde edilen grafenin yüksek kalitede olduğunu göstermektedir (2D/G şiddet oranı 0,58'dir ve defect modunun (D) şiddeti ihmal edilmektedir).



Şekil 11.4: Grafene ait Raman spektrumu.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) grafen kaplı separatörün morfolojisini tayin etmek için uygulanmıştır. Şekil 11.5.a boş separatöre ait SEM görüntüsünü göstermektedir. Şekil 11.5.b’de ise grafen kaplaması yapıldıktan sonraki SEM görüntüsü bulunmaktadır. Grafen kaplaması yapıldıktan sonra separatöre ait fiber görüntüsü tamamen kaybolmuştur ve pürüzsüz bir grafen tabakası açıkça görülmektedir. Kaplamaya ait kesit SEM görüntüsü de Şekil 11.5.b içerisinde bulunan küçük fotoğraftan görülebilir. Separatör üzerinde pürüzsüz ve düzgün bir kaplama elde edilmesine rağmen, kaplama kalınlığı SEM görüntüsünün düşük çözünürlüğü nedeniyle anlaşılamamaktadır. Grafen kaplamasından EDS tarafından elde edilen karbon sinyalleri Şekil 11.5.c’den görülebilir.

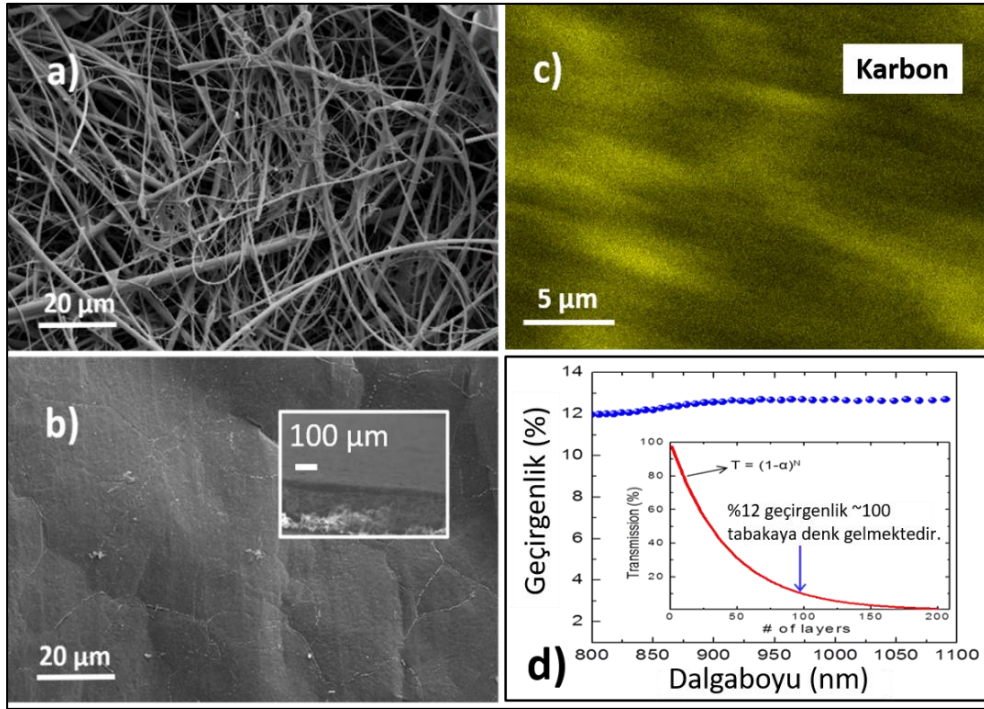
Kaplama kalınlığının belirlenebilmesi için grafen kaplamasına optik geçirgenlik testi uygulanmıştır (Şekil 11.5.d). Bunun için, çok tabakalı grafen PVC altlığa 120 °C’de laminasyon tekniği uygulanarak transfer edilmiştir [43]. Çok tabakalı grafenin optik geçirgenlik spektrası aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır:

$$T = (1-\alpha)^N \quad (11.1)$$

- T: Geçirgenlik
- N: Grafen tabakası sayısı
- α : Tek grafen tabakasının absorpsiyonu, (%2,3 olarak alınmıştır.)

Optik ölçümler, çok tabakalı grafenin %12 geçirgenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı Şekil 11.5.d’nin içerisinde bulunan grafik

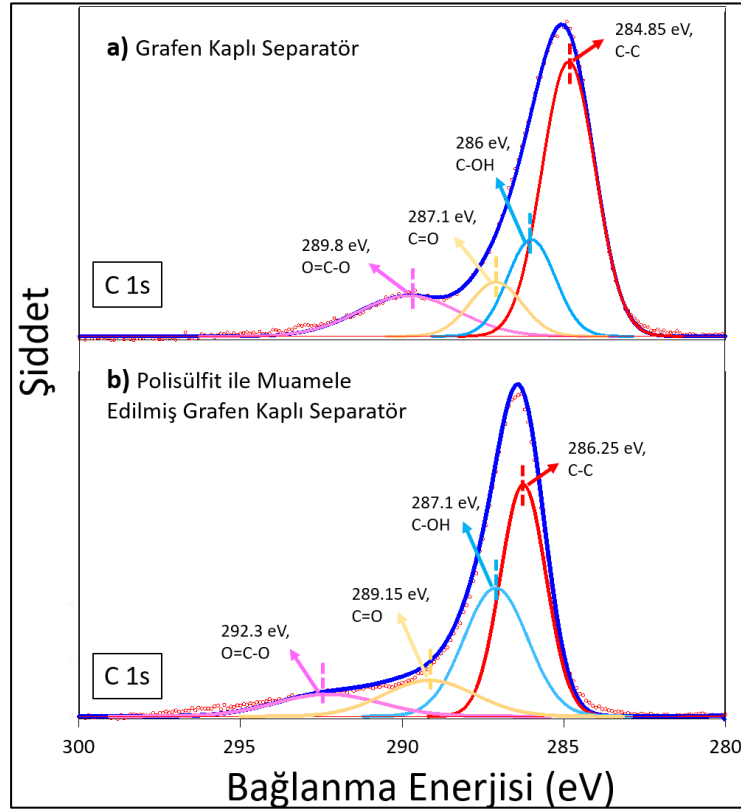
kullanılarak grafen tabaka sayısı 100 olarak bulunmuştur. Tek bir grafen tabakası 0,34 nm'dir. 100 grafen tabakasının kalınlığının 34 nm'den biraz fazla olduğu düşünülmektedir, çünkü büyütme ve aktarma prosedürleri sırasında grafen numunelerinde bazı kalıntılar oluşabilmektedir. Grafenin kütle yoğunluğunun teorik olarak $\sim 76 \text{ ng/cm}^2$ olduğu hesaplanmıştır, dolayısıyla 100 tabakanın ağırlığının yaklaşık $8 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, 100 grafen tabakasının yüzey direnci (sheet resistance) $240 \text{ } \Omega/\text{sq}$ olarak bulunmuştur [Polat et al., 2016].



Şekil 11.5: a) Kaplama yapılan separatöre ait SEM görüntüsü, b) grafen kaplaması sonrası SEM görüntüsü, iç fotoğraf: kesit SEM görüntüsü, c) grafen kaplamasına ait EDS haritalama görüntüsü, d) çok tabakalı grafene ait optik geçirgenlik testi. İçeride bulunan grafik çok tabakalı grafenin optik geçirgenliğe karşı tabaka sayısını vermektedir.

Grafen kaplamasının kimyasal yapısını anlamak ve grafenin polisülfid adsorbsiyon kabiliyetine sahip olduğunun ispatı için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi uygulanmıştır. Adsorbsiyon olgusunun anlaşılabilmesi için 0,1 M Li_2S_5 içeren DOL çözeltisi grafen kaplı kağıda damlatılmıştır. Kurutma aşamasından sonra numune XPS ile incelenmiştir. Polisülfid damlatılmamış grafen kaplaması da kaplamanın kimyasal yapısının anlaşılması ve karşılaştırma için incelenmiştir. Şekil 11.6 grafen kaplamasına ait C 1s spektrumunu göstermektedir. C 1s spektrumu 284,85 eV, 286 eV, 287,1 eV ve 289,8 eV'de bulunan 4 ayrı pikten

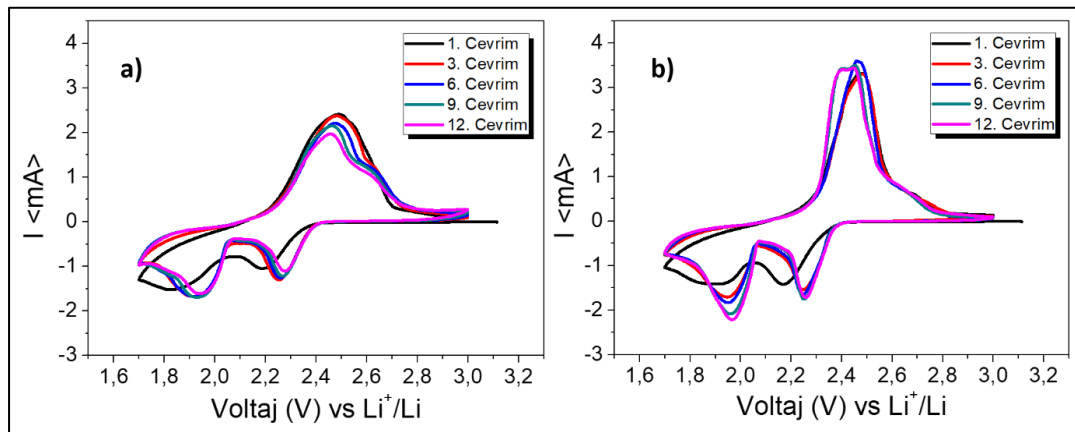
oluşmaktadır. Bu pikler sırasıyla sp^2 -hibritleşmiş domainindeki C-C bağı, hidroksil (C-OH) gruplarını, karbonil (C=O) ve karboksil gruplarını (O=C-O) temsil etmektedir. Bu fonksiyonel gruplar, polisülfidleri yapılarındaki oksijenli gruplar sayesinde polisülfidlerdeki Li ile Li-O bağı kurarak yakalama ve katot tarafında tutma kabiliyetine sahiptirler. Gerçekten de Li_2S_5 içeren DOL çözeltisi grafen kaplamasına döküldüğünde, adsorbsiyonun belirtisi olan bağlanma enerjisinde kaymalar görülmektedir. Li_2S_5 ile muamele edilmiş grafen kaplamasına ait XPS sonucu Şekil 11.6.b'den görülebilir. Polisülfid ile muamele edilmiş grafen kaplamasının C 1s spektrumu da, temiz grafen kaplaması gibi 4 pikten oluşmaktadır. C-C bağına ait olan pik 284,85 eV'den 286,25 eV'ye kaymıştır. Hidroksil gruplarını temsil eden pik 286 eV'den 287,1 eV'ye, 287,1 eV'de bulunan C=O bağına ait pik 289,15 eV'ye kaymıştır. Temiz grafen kaplamasının XPS sonucunda 289,8 eV'de bulunan O=C-O grupları ise polisülfid muamelesinin ardından 292,3 eV'de görülmektedir. Bu belirgin pik kaymaları grafenin adsorbsiyon kabiliyetinin güçlü olduğunu gözler önüne sermektedir.



Şekil 11.6: Grafen kaplı separatora ait X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi, yüksek çözünürlükteki C 1s taraması. a) Grafen kaplı separator, b) polisülfid ile muamele edilmiş grafen kaplı separator.

11.3.2. Grafen Ara Tabakanın Li-S Bataryalarda Kullanımı ve Elektrokimyasal Test Sonuçları

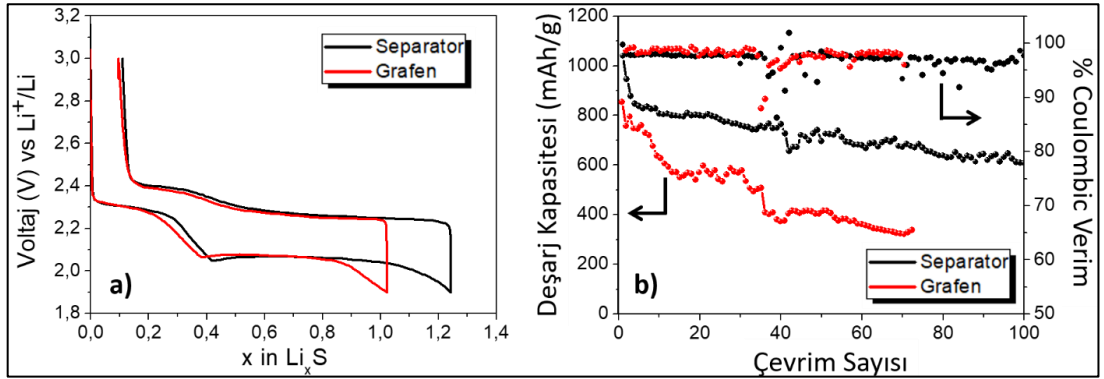
Şekil 11.7’de grafen kaplı separatör içeren ve içermeyen pillere ait Döngüsel Voltametri (CV) sonucu görülmektedir. Ölçüm 1,7 V-3,0 V arasında ve 0,1 mV/sn tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 11.7.a ara tabakasız hücrenin, Şekil 11.7.b grafen kaplı separatör içeren hücrenin CV analizi sonucunu göstermektedir. Her bir hücre katodik taramada 2,25 V ve 1,95 V’de olmak üzere iki indirgenme piki göstermektedir. Bu pikler sırasıyla elementel kükürtün uzun zincirli polisülfidlere, uzun zincirli polisülfitlerin kısa zincirli polisülfidlere indirgenmesini temsil etmektedir. Ara tabakasız pilde çevrim sayısı arttıkça piklerin şiddeti azalmaktadır. Diğer yandan grafen kaplı ara tabakanın hücreye yerleştirilmesi ile piklerde stabilite sağlanmıştır. Bu durum grafen kaplamanın hücreye sağladığı iyileşmiş iyon ve elektron taşınımı ile ilişkilendirilebilir [Hoang et al., 2016]. Buna ek olarak, grafen kaplama içeren pilin akım büyüklükleri, ara tabakasız pile nazaran daha yüksektir. Bu davranış, hızlı elektrokimyasal kinetiğin sağlandığının ve aktif malzeme kullanımının arttığının işaretidir [Chai et al., 2015]. Bu sonuçlar grafen ara tabaka sayesinde yüksek elektrokimyasal kararlılığın ve tersinir kapasitenin sağlandığını göstermektedir.



Şekil 11.7: Döngüsel Voltametri (CV) sonuçları. a) Ara tabakasız pil, b) Grafen kaplı separatör içeren pil.

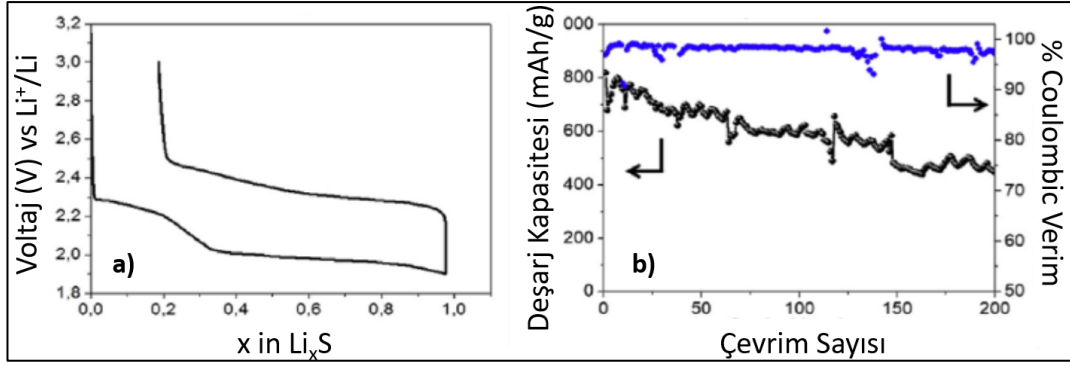
Grafen kaplı separatörün hücreye sağladığı olumlu etkinin elektrokimyasal performansa etkisini görmek için galvanostatik performans testleri uygulanmıştır. Bunun için, grafen kaplama içeren ve içermeyen hücreler aynı anda hazırlanmış ve

C/5 hızında (1C hızı teorik kapasiteye 1 saatte ulaşılması anlamına gelmektedir.) 1,9 V ile 3,0 V arasında çalıştırılmıştır. Dar bir voltaj aralığında çalışılmasının nedeni, elektrolitte katkı malzemesi olarak kullanılan LiNO_3 'ün bozunmasını engellemektir [Rosenman et al., 2015]. Voltaj profilleri Şekil 11.8.a'da, çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitesini gösteren grafik ise Şekil 11.8.b'de gösterilmektedir. İki hücre de deşarj sırasında tipik Li-S voltaj profilini göstermektedir; 2,3 V'de bulunan üst deşarj platosunda kükürt uzun zincirli polisülfidlere, 2,0 V'de bulunan alt deşarj platosunda uzun zincirli polisülfidler kısa zincirli polisüfidlere indirgenirler. Grafen kaplı separatör içeren hücre ilk çevrimde 1039 mAh/g deşarj kapasitesi göstermiş ve 50 çevrim sonrasında deşarj kapasitesinin büyük bir kısmı korunarak 703 mAh/g elde edilmiştir. Diğer yandan, ara tabakasız hücrenin ilk deşarj kapasite değeri 854 mAh/g'dir ve 50 çevrim sonrasındaki değer 396 mAh/g'dir. 76 çevrim sonrasında ise pil Mekik Etkisi nedeniyle sonlanmıştır. Ayrıca, Şekil 11.8.b'de görüleceği üzere Kolombik verimdeki dalgalanmalar grafen ara tabaka kullanımı ile azalmıştır.



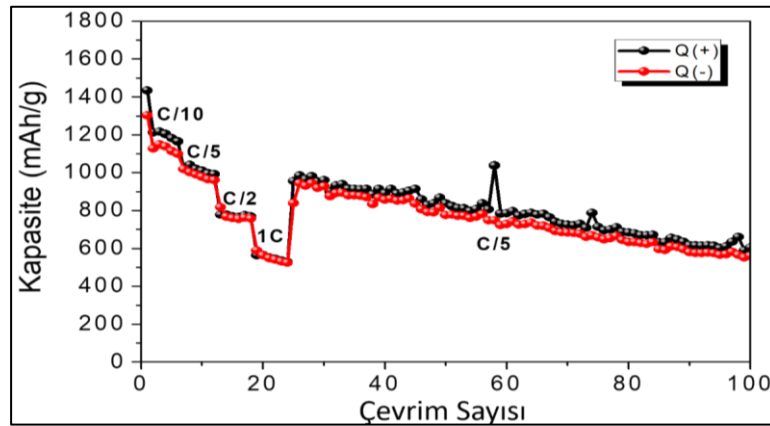
Şekil 11.8: C/5 hızında çalıştırılan ara tabakasız (Separatör) ve grafen kaplı separatör (Grafen) içeren pillere ait a) voltaj profili, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

Grafen kaplı separatör içeren pilin yüksek hızlarda ve görece daha uzun çevrimde çalıştırıldığı galvanostatik test sonuçları Şekil 11.9.a ve Şekil 11.9.b 'de gösterilmektedir. Hücre C/2 hızda çalıştırılmıştır. İlk çevrimde 817 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiş ve 200 çevrim sonrasında kapasitenin %55'i korunarak 450 mAh/g deşarj kapasitesi sağlanmıştır.



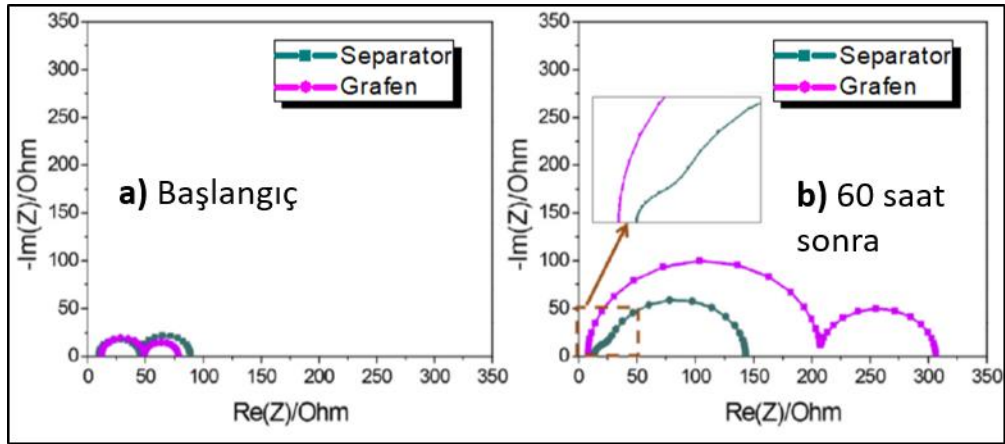
Şekil 11.9: C/2 hızında çalıştırılan grafen kaplı separatör içeren pile ait a) voltaj profili, b) deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği.

Grafen kaplı separatör kullanılan pilin farklı hızlarda çalıştırıldığı test sonuçları Şekil 11.10'da gösterilmektedir. Hücre C/10 gibi yavaş hızlarda çalıştırılmaya başlanmış ve hız yavaş yavaş artırılmıştır. C/5, C/2 ve 1C hızlarında yapılan testlerin ardından hücre tekrar C/5 hızında çalıştırılmıştır. Hücre C/10 ile başlatılan ilk çevrimde 1303 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir ve ardından kapasite 1115 mAh/g'ye düşmüştür. Hız C/5, C/2 ve 1C'ye artırıldığında deşarj kapasitesi sırayla 960 mAh/g, 760 mAh/g and 524 mAh/g'ye düşmüştür. Hız tekrar C/5'e döndürüldüğünde hücre C/5'teki kapasitesine geri dönmüş ve ~950 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. Bahsedilen bütün elektrokimyasal sonuçlar göz önüne alındığında, grafen kaplaması içeren pil daha iyi çevrim stabilitesi ve elektrokimyasal performansı gösterdiği görülmüştür. Performansın iyileşmesi grafenin mükemmel elektronik iletkenliği ve polisülfidleri adsorbe etme kabiliyeti ile ilişkilendirilmiştir.



Şekil 11.10: Grafen kaplı separatör içeren pilin farklı hızlardaki galvanostatik testine ait kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Daha evvel de bahsedildiği gibi grafen mükemmel elektronik iletkenliği ile bilinmektedir ve bu davranışının hücre direncini düşürmesi beklenmektedir. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Li anot yüzeyi üzerindeki katı elektrolit ara yüzeyinin (SEI) büyümesini kontrol etmek için uygulanmıştır. Ara tabaka içermeyen pil de karşılaştırma olması için analiz edilmiştir. Bunun için üç elektrotlu el yapımı Swagelok™-tipi hücreler kullanılmış ve EIS her iki saatte bir açık devre voltajında (OCV) herhangi bir voltaj uygulanmadan kaydedilmiştir. Şekil 11.11.a hücrelerin başlangıçtaki, Şekil 11.11.b ise 60 saat sonraki Nyquist eğrilerini göstermektedir. İki hücre de yüksek frekanstan orta frekansa ve orta frekanstan düşük frekansa olmak üzere iki adet yarım daire eğrisi göstermektedir. Her iki durumda da reaktif lityum ile elektrolitin ve oluşan polisülfidlerin etkileşime geçmesi neticesinde yüzey direnci artmıştır. Ancak, grafen kaplı separatörün kullanılması durumunda, 60 saatin sonunda direnç artışı ara tabakasız pile göre daha az olmuştur. Bu sonuç iyileşmiş elektrot/elektrolit ara yüzeyine ve iletken oldukça iletken olan grafen kaplamasının kullanımı nedeniyle artan yük transferine bağlanabilir.



Şekil 11.11: Ara tabakasız ve grafen kaplı separatör içeren hücrelerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) sonuçları. a) Başlangıç, b) 60 saat sonra.

Li-S bataryalarda ara tabaka oldukça fazla ele alınan bir konu olsa da, çoğu zaman kaplamanın ağırlığı ve kalınlığının önemi gözden kaçabilmektedir. Çünkü ara tabakanın ağırlığı arttıkça, enerji yoğunluğu düşmektedir. Bu çalışmada ağırlığı neredeyse ihmal edilebilecek seviyede ($\sim 8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) olan, CVD ile büyütülmüş çok tabakalı grafen kaplı separatör ara tabaka olarak kullanılmıştır. Yapılan elektrokimyasal birtakım ölçümler neticesinde ara tabaka kullanılmayan pile göre

daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Performans artışı grafenin mükemmel elektriksel iletkenliği ve polisülfid adsorblama kabiliyetine bağlanmıştır. Yapılan EIS testi grafen kaplı separatörün bahsedilen iyi elektriksel iletkenliği neticesinde hücre direncini de azalttığını göstermiştir. Ayrıca, Yapılan XPS analizi de elde edilen belirgin bağlanma enerjisi kaymaları ile grafenin polisülfid adsorblama kabiliyetinin ispatlanmasını sağlamıştır. Sonuç olarak, belirgin bir kapasite artışı ile birlikte C/5 hızında 100 çevrim sonrasında 610 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

12. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu tez çalışmasında, sülfür tabanlı bataryaların temel sorunu olan, polisülfidlerin lityum ile etkileşimi neticesinde meydana gelen Mekik etkisi problemini önlemek amacıyla ara tabaka yaklaşımı kullanılmıştır. Bu amaçla beş farklı ara tabaka üretilmiştir. Bu ara tabakalardan biri oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalarda, diğer dört tanesi ise Li-S bataryalarda denenmiştir.

Bölüm 7'de oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalarda Al_2O_3 -Nafyon ara tabaka kullanımı ele alınmıştır. Al_2O_3 kuvvetli polisülfid adsorblayıcı özelliğe sahiptir. Diğer yandan, Nafyon yapısındaki sülfonik gruplar sayesinde eksi yüklü polisülfidleri yapısından itebilmektedir. Bu düşünceyle, önerilen ara tabakanın polisülfidleri katot tarafına hapsederek, sodyum ile temasının kesilmesi amaçlanmıştır. Ara tabaka, Al_2O_3 -Nafyon çözeltisinin ipek baskı cihazı aracılığıyla separatöre kaplanmıştır. Ayrıca, katot olarak geleneksel sülfür/karbon kompoziti yerine, katolit kullanılmıştır. Yapılan testlerde Al_2O_3 -Nafyon kaplı separatörün polisülfidleri sızdırmadığı ispatlanmıştır. C/10 hızında yapılan pil performans testinde 100 çevrim sonrası sadece Nafyon kaplı separatör içeren ve herhangi bir ara tabaka içermeyen pile göre belirgin bir artış sağlanarak, 250 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir [Ceylan Cengiz et al., 2017]. Bölüme ait bilgiler Tablo 12.1'de gösterilmektedir.

Tablo 12.1: Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalarda kullanılan ara tabakaya ait özet bilgiler.

Bölüm	Ara Tabaka	Pil Tipi	Çevrim Sayısı	Akım Hızı	Deşarj Kapasitesi
7	Al_2O_3 -Nafyon	Na-S	100	C/10	250 mAh/g

Na-S bataryalar alanında yapılan bu çalışma ile belirgin bir performans artışı sağlanmış olsa da, elde edilen deşarj kapasitesi maalesef yeterli değildir. Ayrıca, pahalı bir malzeme olan Nafyon'un kullanımı maliyeti arttırmaktadır. Bu bağlamda, daha ucuz malzemelerle, daha yüksek kapasiteler elde edilmesi için çalışmalara devam edilmesi gerekmektedir. Çalışmanın literatür ile karşılaştırması Tablo 12.2'de verilmiştir.

Tablo 12.2: Al₂O₃-Nafyon ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.

Ara Tabaka	Katot	Çevrim Sayısı	Akım Hızı	Deşarj Kapasitesi	Referans
CNF	S/C	20	-	400 mAh/g	[Yu and Manthiram, 2014c]
MWCNT	Na ₂ S ₆	30	C/10	400 mAh/g	[Yu and Manthiram, 2014b]
Sodyumlanmış Nafyon	S/C	20	C/10	350 mAh/g	[Bauer et al., 2014]
Al ₂ O ₃ -Nafyon	Na ₂ S ₅	100	C/10	250 mAh/g	Bu çalışma

Bölüm 8'de Li-S bataryalarda karbon kaplı TiO₂ parçacıklarını içeren ara tabaka (TiO₂/G) kullanımı ele alınmıştır. Bu amaçla, TiO₂ ve glukozamin saf suda karıştırılarak, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile kompozit sentezi gerçekleştirilmiştir. TiO₂ güçlü bir polisülfid adsorbandır. Diğer yandan, malzeme hidrotermal karbonizasyon sonrası ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmadığından, TiO₂ etrafında bulunan karbon yapısı fonksiyonel gruplarca zengindir. Fonksiyonel gruplar polisülfitlerin yakalanmasında etkili bir rol oynamaktadır. Elde edilen malzeme kağıda kaplanarak ara tabaka elde edilmiştir. Malzemenin adsorbsiyon kabiliyeti adsorbsiyon testi ve XPS ile ispatlanmıştır. TiO₂/G ara tabaka olarak kullanıldığında C/5 hızında 100 çevrim sonrası 630 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Çalışmanın literatür ile karşılaştırması Tablo 12.3'te verilmiştir.

Tablo 12.3: TiO₂/G ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.

Ara Tabaka	Ara Tabaka Ağırlığı	Katot	Çevrim Sayısı	Akım Hızı	Deşarj Kapasitesi	Referans
TiO ₂ /Grafen	0,15 mg/cm ²	S/C	300	C/2	1040 mAh/g	[Xiao et al., 2015a]
Yumurta Kabuğu	-	Li ₂ S ₆	100	C/10	1000 mAh/g	[Chung and Manthiram, 2014c]
Yaprak	-		100	C/5	850 mAh/g	[Chung and Manthiram, 2014b]
TiO ₂ / Glukozamin	4 mg/cm ²	S/C	100	C/5	630 mAh/g	Bu çalışma

Bölüm 9'da SnCl₂ içeren, okside edilmiş poliakrilonitril-ko-vinilpirolidon (oPANVP/SnCl₂) ara tabaka kullanımı irdelenmiştir. SnCl₂ içeren PANVP çözeltisi elektrodokuma yöntemi ile fiber haline getirilmiştir. Elde edilen ara tabaka 200°C'de okside edilmiştir. Yapının 200°C'de okside edilmesi beraberinde iki olumlu gelişmeyi getirmektedir: i) PAN'ın yapısında bulunan siyano grupları, oksidasyon işlemi sonrası polisülfidleri yakalamada güçlü bir rol oynayan piridinik-N ve pirolük-N'e dönüşmektedir. ii) Oksidasyon sırasında kısmi olarak SnO₂ oluşumu gözlenmektedir. iii) Malzeme ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmadığından, fonksiyonel gruplarca zengindir. Bu üç maddede bahsedilen özellikler, polisülfidlerin yapı tarafından kuvvetli bir şekilde tutulmasını sağlamaktadır. Malzemenin adsorbsiyon kabiliyeti adsorbsiyon testi ve XPS ile ispatlanmıştır. Elde edilen bu ara tabakanın kullanımı neticesinde C/5 hızında 100 çevrim sonrası 700 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir [Cengiz et al., 2019b]. Çalışmanın literatür ile karşılaştırması Tablo 12.4'te verilmiştir.

Tablo 12.4: oPANVP/SnCl₂ ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.

Ara Tabaka	Ara Tabaka Ağırlığı	Katot	Çevrim Sayısı	Akım Hızı	Deşarj Kapasitesi	Referans
Cyclized PAN	1,2 mg/cm ²	S/C	200	0,3C	710 mAh/g	[Li et al., 2016a]
CNF	4,2 mg/cm ²	S/C	100	C/5	1285 mAh/g	[Singhal et al., 2015b]
Fe₃C/CNF	4,1 mg/cm ²	S/C	100	C/10	893 mAh/g	[Huang et al., 2015]
oPANVP/ SnCl₂	0,6 mg/cm²	S/C	100	C/5	700 mAh/g	Bu çalışma

Bölüm 10'da SiO_x içeren, stabilize edilmiş poliakrilonitril (sPAN-SiO_x) ara tabaka kullanımı irdelenmiştir. Malzeme, elektrodokuma yöntemi ile üretilmiş ve 280°C'de stabilize edilmiştir. Malzeme ileri karbonizasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Daha evvel de belirtildiği üzere, SiO_x bir metal oksit olduğundan, polisülfidleri güçlü bir şekilde adsorblamaktadır. PAN da yapısında barındırdığı azot grupları sayesinde polisülfidleri güçlü bir şekilde bağlayabilmektedir. Malzemenin adsorbsiyon kabiliyeti adsorbsiyon testi ve XPS ile ispatlanmıştır. Elde edilen bu ara tabakanın kullanımı neticesinde C/5 hızında 100 çevrim sonrası 646 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir [Cengiz et al., 2019a].

Tablo 12.5: sPAN-SiO_x ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.

Ara Tabaka	Ara Tabaka Ağırlığı	Katot	Çevrim Sayısı	Akım Hızı	Deşarj Kapasitesi	Referans
Cyclized PAN	1,2 mg/cm ²	S/C	200	0,3C	710 mAh/g	[Li et al., 2016a]
PAN-NC	0,14 mg/cm ²	S/C	100	C/10	1030 mAh/g	[Peng et al., 2017]
PP-SiO ₂	-	S/CNT	200	C/5	603,5 mAh/g	[Li et al., 2017b]
sPAN-SiO _x	0,7 mg/cm ²	S/C	100	C/5	646 mAh/g	Bu çalışma

Bölüm 11'de grafen ara tabaka kullanımı irdelenmiştir. Bu ara tabakanın özelliği, neredeyse ağırlıksız oluşudur. Li-S bataryaların ulaşması gereken enerji yoğunluğu göz önüne alındığında, elde edilen malzemenin Li-S bataryalar için gerekli enerji yoğunluğunu sağlamada büyük bir öneme sahip olacağı düşünülmektedir. Malzeme CVD metoduyla üretilmiş ve de fishing yöntemi ile separatöre aktarılmıştır. Malzemenin adsorbsiyon kabiliyeti adsorbsiyon testi ve XPS ile ispatlanmıştır. Elde edilen bu ara tabakanın kullanımı neticesinde C/5 hızında 100 çevrim sonrası 610 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir [Cengiz et al., 2019c].

Tablo 12.6: Çok tabakalı Grafen ara tabakanın literatür ile karşılaştırması.

Ara Tabaka	Ara Tabaka Ağırlığı	Katot	Çevrim Sayısı	Akım Hızı	Deşarj Kapasitesi	Referans
Polimer Kaplı Grafen Film	-	S/C	20	C/10	798,6 mAh/g	[Ou et al., 2018]
Ticari Grafen Ara Tabaka	-	S/C	300	2C	415 mAh/g	[Hoang et al., 2016]
Grafen Nanokağıt Ara Tabaka	1,5 mg/cm ²	S/CNT	100	C/10	451 mAh/g	[Wang et al., 2009]
Çok Tabakalı Grafen	8 µg/cm ²	S/C	100	C/5	610 mAh/g	Bu çalışma

Li-S batarya çalışmalarında kullanılan bütün ara tabakalara ait özet bilgi Tablo 12.2'de gösterilmektedir.

Tablo 12.7: Li-S bataryalarda kullanılan ara tabakalara ait özet bilgiler.

Bölüm	Ara Tabaka	Pil Tipi	Ağırlığı	Çevrim Sayısı	Akım Hızı	Deşarj Kapasitesi
8	TiO ₂ /G	Li-S	4 mg/cm ²	100	C/5	630 mAh/g
9	oPANVP/SnCl ₂	Li-S	0,6 mg/cm ²	100	C/5	700 mAh/g
10	sPAN-SiO _x	Li-S	0,7 mg/cm ²	100	C/5	646 mAh/g
11	Grafen	Li-S	8 µg/cm ²	100	C/5	610 mAh/g

Li-S batarya alanında yapılan çalışmalar ele alındığında, en uygun ara tabakanın oPANVP/SnCl₂ olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, maliyet olarak çok pahalı olmayan malzemeler içermesi, üretim yönteminin karmaşık olmaması, nispeten hafif bir malzeme olması, altlık gerektirmemesi (free-standing olması) ve elde edilen en yüksek deşarj kapasite değerine sahip olmasıdır.

Sülfür temelli bataryalar, vaat ettikleri yüksek enerji yoğunluğu ile elektrikli araçlar gibi büyük ölçekli uygulamalar için kullanımı arzu edilen batarya tiplerinden biri olmuştur. Bu bağlamda literatürde sülfür temelli bataryalar üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Önümüzdeki 10 yıl içerisinde Li-S bataryaların ticarileşmesi beklenmektedir. Bu bağlamda ilgili tez çalışmasında, sülfür bazlı bataryaların ticarileşmesini engelleyen parametreler irdelenmiş ve çözüm yöntemi olarak ara tabaka kullanımı sunulmuştur. Yapılan çalışmalar ile literatüre faydalı bulgular kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

Abouimrane A., Belharouak I., Amine K., (2009), "Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries", *Electrochem Commun*, 11 (5), 1073-1076.

Aurbach D., Pollak E., Elazari R., Salitra G., Kelley C. S., Affinito J., (2009), "On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li-Sulfur Batteries", *J Electrochem Soc*, 156 (8), A694-A702.

Balach J., Jaumann T., Klose M., Oswald S., Eckert J., Giebeler L., (2015), "Functional Mesoporous Carbon-Coated Separator for Long-Life, High-Energy Lithium-Sulfur Batteries", *Advanced Functional Materials*, 25 (33), 5285-5291.

Balach J., Jaumann T., Mühlenhoff S., Eckert J., Giebeler L., (2016), "Enhanced polysulphide redox reaction using a RuO₂ nanoparticle-decorated mesoporous carbon as functional separator coating for advanced lithium-sulphur batteries", *Chem Commun*, 52 (52), 8134-8137.

Bauer I., Kohl M., Althues H., Kaskel S., (2014), "Shuttle suppression in room temperature sodium-sulfur batteries using ion selective polymer membranes", *Chem Commun (Camb)*, 50 (24), 3208-3210.

Bruce P. G., Freunberger S. A., Hardwick L. J., Tarascon J. M., (2012), "Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage", *Nat Mater*, 11 (1), 19-29.

Brun N., Sakaushi K., Yu L., Giebeler L., Eckert J., Titirici M. M., (2013), "Hydrothermal carbon-based nanostructured hollow spheres as electrode materials for high-power lithium-sulfur batteries", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (16), 6080-6087.

Cai K., Song M.-K., Cairns E. J., Zhang Y., (2012), "Nanostructured Li₂S-C Composites as Cathode Material for High-Energy Lithium/Sulfur Batteries", *Nano Lett*, 12 (12), 6474-6479.

Celik K. B., Cengiz E. C., Sar T., Dursun B., Ozturk O., Akbas M. Y., Demir-Cakan R., (2018), "In-situ wrapping of tin oxide nanoparticles by bacterial cellulose derived carbon nanofibers and its application as freestanding interlayer in lithium sulfide based lithium-sulfur batteries", *Journal of Colloid and Interface Science*, 530 137-145.

Cengiz E. C., Ansari Hamedani A., Hayat Soytaş S., Demir-Cakan R., (2019a), "The adsorption effect of freestanding SiO_x-decorated stabilized polyacrylonitrile interlayers in lithium-sulfur batteries", *Dalton Transactions*, 48 (13), 4353-4361.

Cengiz E. C., Ozturk O., Hayat Soytaş S., Demir-Cakan R., (2019b), "Freestanding oxidized poly(acrylonitrile-co-vinylpyrrolidone)/SnCl₂ nanofibers as interlayer for LithiumSulfur batteries", *J Power Sources*, 412 472-479.

Cengiz E. C., Salihoglu O., Ozturk O., Kocabas C., Demir-Cakan R., (2019c), "Ultra-lightweight Chemical Vapor Deposition grown multilayered graphene coatings on paper separator as interlayer in lithium-sulfur batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, 777 1017-1024.

Ceylan Cengiz E., Erdol Z., Sakar B., Aslan A., Ata A., Ozturk O., Demir-Cakan R., (2017), "Investigation of the Effect of Using Al₂O₃-Nafion Barrier on Room-Temperature Na-S Batteries", *J Phys Chem C*, 121 (28), 15120-15126.

Chai L., Wang J., Wang H., Zhang L., Yu W., Mai L., (2015), "Porous carbonized graphene-embedded fungus film as an interlayer for superior Li-S batteries", *Nano Energy*, 17 224-232.

Chang C.-H., Chung S.-H., Manthiram A., (2016), "Effective Stabilization of a High-Loading Sulfur Cathode and a Lithium-Metal Anode in Li-S Batteries Utilizing SWCNT-Modulated Separators", *Small*, 12 (2), 174-179.

Cheng X.-B., Huang J.-Q., Peng H.-J., Nie J.-Q., Liu X.-Y., Zhang Q., Wei F., (2014), "Polysulfide shuttle control: Towards a lithium-sulfur battery with superior capacity performance up to 1000 cycles by matching the sulfur/electrolyte loading", *J Power Sources*, 253 263-268.

Chung S.-H., Manthiram A., (2014a), "Bifunctional Separator with a Light-Weight Carbon-Coating for Dynamically and Statically Stable Lithium-Sulfur Batteries", *Advanced Functional Materials*, 24 (33), 5299-5306.

Chung S.-H., Manthiram A., (2014b), "A Natural Carbonized Leaf as Polysulfide Diffusion Inhibitor for High-Performance Lithium-Sulfur Battery Cells", *ChemSusChem*, 7 (6), 1655-1661.

Chung S.-H., Manthiram A., (2014c), "Carbonized Eggshell Membrane as a Natural Polysulfide Reservoir for Highly Reversible Li-S Batteries", *Adv Mater*, 26 (9), 1360-1365.

Chung W. J., Griebel J. J., Kim E. T., Yoon H., Simmonds A. G., Ji H. J., Dirlam P. T., Glass R. S., Wie J. J., Nguyen N. A., Guralnick B. W., Park J., Somogyi Á., Theato P., Mackay M. E., Sung Y.-E., Char K., Pyun J., (2013), "The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials", *Nature Chemistry*, 5 518.

Dahbi M., Ghamouss F., Tran-Van F., Lemordant D., Anouti M., (2011), "Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage", *J Power Sources*, 196 (22), 9743-9750.

Demir-Cakan R., (2017), "Li-S Batteries: The Challenges, Chemistry, Materials, And Future Perspectives", 978-1-78634-251-5, World Scientific Publishing Company.

Demir-Cakan R., (2015), "Targeting the role of lithium sulphide formation for the rapid capacity fading in lithium-sulphur batteries", *J Power Sources*, 282 437-443.

Demir-Cakan R., Hu Y.-S., Antonietti M., Maier J., Titirici M.-M., (2008), “Facile One-Pot Synthesis of Mesoporous SnO₂ Microspheres via Nanoparticles Assembly and Lithium Storage Properties”, *Chemistry of Materials*, 20 (4), 1227-1229.

Demir-Cakan R., Morcrette M., Gangulibabu, Gueguen A., Dedryvere R., Tarascon J.-M., (2013), “Li-S batteries: simple approaches for superior performance”, *Energ Environ Sci*, 6 (1), 176-182.

Demir-Cakan R., Morcrette M., Nouar F., Davoisne C., Devic T., Gonbeau D., Dominko R., Serre C., Férey G., Tarascon J.-M., (2011), “Cathode Composites for Li-S Batteries via the Use of Oxygenated Porous Architectures”, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (40), 16154-16160.

Deng H., Yao L., Huang Q.-A., Su Q., Zhang J., Du G., (2016), “Highly improved electrochemical performance of Li-S batteries with heavily nitrogen-doped three-dimensional porous graphene interlayers”, *Materials Research Bulletin*, 84 218-224.

Díaz E., Valenciano R., Landa P., Luis Arana J., González J., (2002), “Viscometric study of complexes of poly(vinyl pyrrolidone) with Co²⁺”, *Polymer Testing*, 21 (3), 247-251.

Ding F., Xu W., Graff G. L., Zhang J., Sushko M. L., Chen X., Shao Y., Engelhard M. H., Nie Z., Xiao J., Liu X., Sushko P. V., Liu J., Zhang J.-G., (2013), “Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism”, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (11), 4450-4456.

Donar Y. O., Bilge S., Sinağ A., Pliekhov O., (2018), “TiO₂/Carbon Materials Derived from Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Highly Efficient, Low-Cost Visible-Light-Driven Photocatalyst”, *ChemCatChem*, 10 (5), 1134-1139.

Du W., Xu Q., Zhan R., Zhang Y., Luo Y., Xu M., (2018), “Synthesis of hollow porous carbon microspheres and their application to room-temperature Na-S batteries”, *Materials Letters*, 221 66-69.

Du Z., Guo C., Wang L., Hu A., Jin S., Zhang T., Jin H., Qi Z., Xin S., Kong X., Guo Y.-G., Ji H., Wan L.-J., (2017), “Atom-Thick Interlayer Made of CVD-Grown Graphene Film on Separator for Advanced Lithium–Sulfur Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (50), 43696-43703.

Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M., (2011), “Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices”, *Science*, 334 (6058), 928-935.

Dursun B., Topac E., Alibeyli R., Ata A., Ozturk O., Demir-Cakan R., (2017), “Fast microwave synthesis of SnO₂@graphene/N-doped carbons as anode materials in sodium ion batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, 728 1305-1314.

Elazari R., Salitra G., Gershinshy G., Garsuch A., Panchenko A., Aurbach D., (2012), “Rechargeable lithiated silicon–sulfur (SLS) battery prototypes”, *Electrochem Commun*, 14 (1), 21-24.

Evers S., Nazar L. F., (2013), “New Approaches for High Energy Density Lithium–Sulfur Battery Cathodes”, *Accounts of Chemical Research*, 46 (5), 1135-1143.

Evers S., Yim T., Nazar L. F., (2012), “Understanding the Nature of Absorption/Adsorption in Nanoporous Polysulfide Sorbents for the Li–S Battery”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (37), 19653-19658.

Fan C.-Y., Li H.-H., Zhang L.-L., Sun H.-Z., Wu X.-L., Xie H.-M., Zhang J.-P., (2015a), “Fabrication of functionalized polysulfide reservoirs from large graphene sheets to improve the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (36), 23481-23488.

Fan F. Y., Carter W. C., Chiang Y. M., (2015b), “Mechanism and Kinetics of Li₂S Precipitation in Lithium-Sulfur Batteries”, *Adv Mater*, 27 (35), 5203-5209.

Fan L., Ma R., Yang Y., Chen S., Lu B., (2016), “Covalent sulfur for advanced room temperature sodium-sulfur batteries”, *Nano Energy*, 28 304-310.

Fan W., Zhang L., Liu T., (2018), “Multifunctional second barrier layers for lithium–sulfur batteries”, *Materials Chemistry Frontiers*, 2 (2), 235-252.

Fu Z., Liu B., Sun L., Zhang H., (2017), “Study on the thermal oxidative stabilization reactions and the formed structures in polyacrylonitrile during thermal treatment”, *Polymer Degradation and Stability*, 140 104-113.

Gao J., Lowe M. A., Kiya Y., Abruña H. D., (2011), “Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (50), 25132-25137.

Ghosh A., Shukla S., Monisha M., Kumar A., Lochab B., Mitra S., (2017), “Sulfur Copolymer: A New Cathode Structure for Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries”, *ACS Energy Letters*, 2 (10), 2478-2485.

Gonbeau D., Guimon C., Pfister-Guillouzo G., Levasseur A., Meunier G., Dormoy R., (1991), “XPS study of thin films of titanium oxysulfides”, *Surf Sci*, 254 (1), 81-89.

Guo J., Xu Y., Wang C., (2011), “Sulfur-Impregnated Disordered Carbon Nanotubes Cathode for Lithium–Sulfur Batteries”, *Nano Lett*, 11 (10), 4288-4294.

Guo J., Yang Z., Yu Y., Abruña H. D., Archer L. A., (2013), “Lithium–Sulfur Battery Cathode Enabled by Lithium–Nitrile Interaction”, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (2), 763-767.

Guo Y., Zhao G., Wu N., Zhang Y., Xiang M., Wang B., Liu H., Wu H., (2016), “Efficient Synthesis of Graphene Nanoscrolls for Fabricating Sulfur-Loaded Cathode and Flexible Hybrid Interlayer toward High-Performance Li–S Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (50), 34185-34193.

Hagen M., Hanselmann D., Ahlbrecht K., Maça R., Gerber D., Tübke J., (2015), “Lithium–Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells”, *Adv Energy Mater*, 5 (16), 1401986.

Hagen M., Quiroga-González E., Dörfler S., Fahrer G., Tübke J., Hoffmann M. J., Althues H., Speck R., Krampfert M., Kaskel S., Föll H., (2014), “Studies on preventing Li dendrite formation in Li–S batteries by using pre-lithiated Si microwire anodes”, *J Power Sources*, 248 1058-1066.

Hao Y., Li X., Sun X., Wang C., (2017), “Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets/S Composites as Cathode in Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries”, *ChemistrySelect*, 2 (29), 9425-9432.

Hassoun J., Bonaccorso F., Agostini M., Angelucci M., Betti M. G., Cingolani R., Gemmi M., Mariani C., Panero S., Pellegrini V., Scrosati B., (2014), “An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Graphene Anode and a Lithium Iron Phosphate Cathode”, *Nano Lett*, 14 (8), 4901-4906.

Hassoun J., Sun Y.-K., Scrosati B., (2011), “Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery”, *J Power Sources*, 196 (1), 343-348.

Hoang V. C., Do V., Nah I. W., Lee C., Cho W. I., Oh I. H., (2016), “Facile Coating of Graphene Interlayer onto Li₂S as a High Electrochemical Performance Cathode for Lithium Sulfur Battery”, *Electrochim Acta*, 210 1-6.

Hong X., Mei J., Wen L., Tong Y., Vasileff A. J., Wang L., Liang J., Sun Z., Dou S. X., (2019), “Nonlithium Metal–Sulfur Batteries: Steps Toward a Leap”, *Adv Mater*, 31 (5), 1802822.

Huang J.-Q., Wang Z., Xu Z.-L., Chong W. G., Qin X., Wang X., Kim J.-K., (2016a), “Three-Dimensional Porous Graphene Aerogel Cathode with High Sulfur Loading and Embedded TiO₂ Nanoparticles for Advanced Lithium–Sulfur Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (42), 28663-28670.

Huang J.-Q., Xu Z.-L., Abouali S., Akbari Garakani M., Kim J.-K., (2016b), “Porous graphene oxide/carbon nanotube hybrid films as interlayer for lithium-sulfur batteries”, *Carbon*, 99 624-632.

Huang J.-Q., Zhang B., Xu Z.-L., Abouali S., Akbari Garakani M., Huang J., Kim J.-K., (2015), “Novel interlayer made from Fe₃C/carbon nanofiber webs for high performance lithium–sulfur batteries”, *J Power Sources*, 285 43-50.

Huang J.-Q., Zhang Q., Peng H.-J., Liu X.-Y., Qian W.-Z., Wei F., (2014), “Ionic shield for polysulfides towards highly-stable lithium–sulfur batteries”, *Energ Environ Sci*, 7 (1), 347-353.

Hueso K. B., Armand M., Rojo T., (2013), “High temperature sodium batteries: Status, challenges and future trends”, *Energy and Environmental Science*, 6 (3), 734-749.

Hwang T. H., Jung D. S., Kim J. S., Kim B. G., Choi J. W., (2013), “One-Dimensional Carbon-Sulfur Composite Fibers for Na-S Rechargeable Batteries Operating at Room Temperature”, *Nano Lett*, 13 (9), 4532-4538.

Ji L., Rao M., Zheng H., Zhang L., Li Y., Duan W., Guo J., Cairns E. J., Zhang Y., (2011a), “Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells”, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (46), 18522-18525.

Ji X., Evers S., Black R., Nazar L. F., (2011b), “Stabilizing lithium–sulphur cathodes using polysulphide reservoirs”, *Nature Communications*, 2 325.

Ji X. L., Lee K. T., Nazar L. F., (2009), “A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries”, *Nat Mater*, 8 (6), 500-506.

Jin Z., Xie K., Hong X., Hu Z., Liu X., (2012), “Application of lithiated Nafion ionomer film as functional separator for lithium sulfur cells”, *J Power Sources*, 218 163-167.

Kim H., Lee J., Ahn H., Kim O., Park M. J., (2015), “Synthesis of three-dimensionally interconnected sulfur-rich polymers for cathode materials of high-rate lithium–sulfur batteries”, *Nature Communications*, 6 7278.

Kim H. M., Hwang J.-Y., Manthiram A., Sun Y.-K., (2016a), “High-Performance Lithium–Sulfur Batteries with a Self-Assembled Multiwall Carbon Nanotube Interlayer and a Robust Electrode–Electrolyte Interface”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (1), 983-987.

Kim I., Kim C. H., Choi S. h., Ahn J.-P., Ahn J.-H., Kim K.-W., Cairns E. J., Ahn H.-J., (2016b), “A singular flexible cathode for room temperature sodium/sulfur battery”, *J Power Sources*, 307 31-37.

Kim I., Park J. Y., Kim C. H., Park J. W., Ahn J. P., Ahn J. H., Kim K. W., Ahn H. J., (2016c), “A room temperature Na/S battery using a beta " alumina solid electrolyte separator, tetraethylene glycol dimethyl ether electrolyte, and a S/C composite cathode”, *J Power Sources*, 301 332-337.

Kim J.-S., Ahn H.-J., Kim I.-P., Kim K.-W., Ahn J.-H., Park C.-W., Ryu H.-S., (2008), “The short-term cycling properties of Na/PVdF/S battery at ambient temperature”, *J Solid State Electr*, 12 (7-8), 861-865.

Kohl M., Borrmann F., Althues H., Kaskel S., (2016), “Hard Carbon Anodes and Novel Electrolytes for Long-Cycle-Life Room Temperature Sodium-Sulfur Full Cell Batteries”, *Adv Energy Mater*, 6 (6), 1502185.

Kolosnitsyn V. S., Karaseva E. V., (2008), “Lithium-sulfur batteries: Problems and solutions”, *Russ J Electrochem+*, 44 (5), 506-509.

Kong W., Yan L., Luo Y., Wang D., Jiang K., Li Q., Fan S., Wang J., (2017), “Ultrathin MnO₂/Graphene Oxide/Carbon Nanotube Interlayer as Efficient

Polysulfide-Trapping Shield for High-Performance Li–S Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 27 (18), 1606663.

Kumar A., Ghosh A., Roy A., Panda M. R., Forsyth M., MacFarlane D. R., Mitra S., (2018), “High-energy density room temperature sodium-sulfur battery enabled by sodium polysulfide catholyte and carbon cloth current collector decorated with MnO₂ nanoarrays”, *Energy Storage Materials*.

Kumar D., Suleman M., Hashmi S. A., (2011), “Studies on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) based gel electrolyte nanocomposite for sodium–sulfur batteries”, *Solid State Ionics*, 202 (1), 45-53.

Lee D.-J., Agostini M., Park J.-W., Sun Y.-K., Hassoun J., Scrosati B., (2013a), “Progress in Lithium–Sulfur Batteries: The Effective Role of a Polysulfide-Added Electrolyte as Buffer to Prevent Cathode Dissolution”, *ChemSusChem*, 6 (12), 2245-2248.

Lee D.-J., Park J.-W., Hasa I., Sun Y.-K., Scrosati B., Hassoun J., (2013b), “Alternative materials for sodium ion–sulphur batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (17), 5256.

Lee J. K., An K. W., Ju J. B., Cho B. W., Cho W. I., Park D., Yun K. S., (2001), “Electrochemical properties of PAN-based carbon fibers as anodes for rechargeable lithium ion batteries”, *Carbon*, 39 (9), 1299-1305.

Lee S.-H., Kim J.-H., Ku B.-C., Kim J.-Y., Joh H.-I., (2012), “Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization”, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2 (2), 275-282.

Lee Y. M., Choi N.-S., Park J. H., Park J.-K., (2003), “Electrochemical performance of lithium/sulfur batteries with protected Li anodes”, *J Power Sources*, 119-121 964-972.

Li C., Xi Z., Guo D., Chen X., Yin L., (2018a), “Chemical Immobilization Effect on Lithium Polysulfides for Lithium–Sulfur Batteries”, *Small*, 14 (4), 1701986.

Li G., Li Z., Zhang B., Lin Z., (2015), “Developments of Electrolyte Systems for Lithium–Sulfur Batteries: A Review”, *Frontiers in Energy Research*, 3 (5).

Li G., Wang X., Seo M. H., Li M., Ma L., Yuan Y., Wu T., Yu A., Wang S., Lu J., Chen Z., (2018b), “Chemisorption of polysulfides through redox reactions with organic molecules for lithium–sulfur batteries”, *Nature Communications*, 9 (1), 705.

Li H., Sun L., Zhang Y., Tan T., Wang G., Bakenov Z., (2017a), “Enhanced cycle performance of Li/S battery with the reduced graphene oxide/activated carbon functional interlayer”, *Journal of Energy Chemistry*, 26 (6), 1276-1281.

Li J., Huang Y., Zhang S., Jia W., Wang X., Guo Y., Jia D., Wang L., (2017b), “Decoration of Silica Nanoparticles on Polypropylene Separator for Lithium–Sulfur Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (8), 7499-7504.

Li L., Ruan G., Peng Z., Yang Y., Fei H., Raji A.-R. O., Samuel E. L. G., Tour J. M., (2014a), “Enhanced Cycling Stability of Lithium Sulfur Batteries Using Sulfur–Polyaniline–Graphene Nanoribbon Composite Cathodes”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (17), 15033-15039.

Li M., Chen Y., Huang Z.-H., Kang F., (2014b), “Asymmetric Electrodes Constructed with PAN-Based Activated Carbon Fiber in Capacitive Deionization”, *Journal of Nanomaterials*, 2014 6.

Li Q., Liu M., Qin X., Wu J., Han W., Liang G., Zhou D., He Y.-B., Li B., Kang F., (2016a), “Cyclized-polyacrylonitrile modified carbon nanofiber interlayers enabling strong trapping of polysulfides in lithium-sulfur batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (33), 12973-12980.

Li S., Xie M., Liu J., Wang H., Yan H., (2011), “Layer Structured Sulfur/Expanded Graphite Composite as Cathode for Lithium Battery”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14 (7), A105-A107.

Li W. J., Han C., Chou S. L., Wang J. Z., Li Z., Kang Y. M., Liu H. K., Dou S. X., (2016b), “Graphite-Nanoplate-Coated Bi₂ S₃ Composite with High-Volume Energy Density and Excellent Cycle Life for Room-Temperature Sodium-Sulfide Batteries”, *Chemistry*, 22 (2), 590-597.

Li Z., Li C., Ge X., Ma J., Zhang Z., Li Q., Wang C., Yin L., (2016c), “Reduced graphene oxide wrapped MOFs-derived cobalt-doped porous carbon polyhedrons as sulfur immobilizers as cathodes for high performance lithium sulfur batteries”, *Nano Energy*, 23 15-26.

Lian P., Wang J., Cai D., Ding L., Jia Q., Wang H., (2014), “Porous SnO₂@C/graphene nanocomposite with 3D carbon conductive network as a superior anode material for lithium-ion batteries”, *Electrochim Acta*, 116 103-110.

Liang G., Wu J., Qin X., Liu M., Li Q., He Y.-B., Kim J.-K., Li B., Kang F., (2016a), “Ultrafine TiO₂ Decorated Carbon Nanofibers as Multifunctional Interlayer for High-Performance Lithium–Sulfur Battery”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (35), 23105-23113.

Liang X., Hart C., Pang Q., Garsuch A., Weiss T., Nazar L. F., (2015), “A highly efficient polysulfide mediator for lithium–sulfur batteries”, *Nature Communications*, 6 5682.

Liang X., Kwok C. Y., Lodi-Marzano F., Pang Q., Cuisinier M., Huang H., Hart C. J., Houtarde D., Kaup K., Sommer H., Brezesinski T., Janek J., Nazar L. F., (2016b), “Tuning Transition Metal Oxide–Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The “Goldilocks” Principle”, *Adv Energy Mater*, 6 (6), 1501636.

Liang Z., Zheng G., Li W., Seh Z. W., Yao H., Yan K., Kong D., Cui Y., (2014), “Sulfur Cathodes with Hydrogen Reduced Titanium Dioxide Inverse Opal Structure”, *Acs Nano*, 8 (5), 5249-5256.

Lim D.-H., Agostini M., Ahn J.-H., Matic A., (2018), “An Electrospun Nanofiber Membrane as Gel-Based Electrolyte for Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries”, *Energy Technology*, 6 (7), 1214-1219.

Lin Z., Liu Z., Fu W., Dudney N. J., Liang C., (2013), “Phosphorous Pentasulfide as a Novel Additive for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 23 (8), 1064-1069.

Liu F., Xiao Q., Wu H. B., Shen L., Xu D., Cai M., Lu Y., (2018), “Fabrication of Hybrid Silicate Coatings by a Simple Vapor Deposition Method for Lithium Metal Anodes”, *Adv Energy Mater*, 8 (6), 1701744.

Liu M., Li Q., Qin X., Liang G., Han W., Zhou D., He Y.-B., Li B., Kang F., (2017a), “Suppressing Self-Discharge and Shuttle Effect of Lithium–Sulfur Batteries with V₂O₅-Decorated Carbon Nanofiber Interlayer”, *Small*, 13 (12), 1602539.

Liu X., Huang J.-Q., Zhang Q., Mai L., (2017b), “Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium–Sulfur Batteries”, *Adv Mater*, 29 (20), 1601759.

Luo C., Zhu Y., Borodin O., Gao T., Fan X., Xu Y., Xu K., Wang C., (2016), “Activation of Oxygen-Stabilized Sulfur for Li and Na Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 26 (5), 745-752.

Ma G., Wen Z., Jin J., Wu M., Wu X., Zhang J., (2014), “Enhanced cycle performance of Li–S battery with a polypyrrole functional interlayer”, *J Power Sources*, 267 542-546.

Ma Z., Li Z., Hu K., Liu D., Huo J., Wang S., (2016), “The enhancement of polysulfide absorption in LiS batteries by hierarchically porous CoS₂/carbon paper interlayer”, *J Power Sources*, 325 71-78.

Mikhaylik Y., 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 Transactions*, 23-34.

Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B., (1981), “Li_xCoO₂ (0<x≤1): A new cathode material for batteries of high energy density”, *Solid State Ionics*, 3-4 171-174.

Nan C., Lin Z., Liao H., Song M.-K., Li Y., Cairns E. J., (2014), “Durable Carbon-Coated Li₂S Core–Shell Spheres for High Performance Lithium/Sulfur Cells”, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (12), 4659-4663.

Oshima T., Kajita M., Okuno A., (2004), “Development of Sodium-Sulfur Batteries”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 (3), 269-276.

Ou X., Yu Y., Wu R., Tyagi A., Zhuang M., Ding Y., Abidi I. H., Wu H., Wang F., Luo Z., (2018), “Shuttle Suppression by Polymer-Sealed Graphene-Coated Polypropylene Separator”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (6), 5534-5542.

Pal U., Sanchez Ramirez J. F., Sivla Gonzalez R., Diaz-Estrada J. R., (2005), "Organization of metal nanoclusters on fatty amine films using ion-dipole interaction", *Applied Physics A*, 80 (3), 477-481.

Park C. W., Ahn J. H., Ryu H. S., Kim K. W., Ahn H. J., (2006), "Room-temperature solid-state sodium-sulfur battery", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (3).

Park J., Yu B.-C., Park J. S., Choi J. W., Kim C., Sung Y.-E., Goodenough J. B., (2017), "Tungsten Disulfide Catalysts Supported on a Carbon Cloth Interlayer for High Performance Li-S Battery", *Adv Energy Mater*, 7 (11), 1602567.

Park J., Yu S.-H., Sung Y.-E., (2018), "Design of structural and functional nanomaterials for lithium-sulfur batteries", *Nano Today*, 18 35-64.

Peng Y., Zhang Y., Wang Y., Shen X., Wang F., Li H., Hwang B.-J., Zhao J., (2017), "Directly Coating a Multifunctional Interlayer on the Cathode via Electrospinning for Advanced Lithium-Sulfur Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (35), 29804-29811.

Placke T., Klopsch R., Dühnen S., Winter M., (2017), "Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density", *J Solid State Electr*, 21 (7), 1939-1964.

Polat E. O., Balci O., Kocabas C., (2014), "Graphene based flexible electrochromic devices", *Sci Rep-Uk*, 4 6484.

Polat E. O., Uzlu H. B., Balci O., Kakenov N., Kovalska E., Kocabas C., (2016), "Graphene-Enabled Optoelectronics on Paper", *ACS Photonics*, 3 (6), 964-971.

Qiang Z., Chen Y.-M., Xia Y., Liang W., Zhu Y., Vogt B. D., (2017), "Ultra-long cycle life, low-cost room temperature sodium-sulfur batteries enabled by highly doped (N,S) nanoporous carbons", *Nano Energy*, 32 59-66.

Ren Y. X., Jiang H. R., Zhao T. S., Zeng L., Xiong C., (2018), "Remedies of capacity fading in room-temperature sodium-sulfur batteries", *J Power Sources*, 396 304-313.

Reshma C., Haritha H., Murugan R., Mary G. J., Manuel S. A., (2017), "Sulfur-Immobilized Nitrogen and Oxygen Co-Doped Hierarchically Porous Biomass Carbon for Lithium-Sulfur Batteries: Influence of Sulfur Content and Distribution on Its Performance", *ChemistrySelect*, 2 (32), 10484-10495.

Rosenberg S., Hintennach A., (2014), "A significant alternative: Microwave-assisted preparation path of room temperature operated Na/S batteries", *Russ J Electrochem+*, 50 (12), 1142-1148.

Rosenman A., Elazari R., Salitra G., Markevich E., Aurbach D., Garsuch A., (2015), "The effect of interactions and reduction products of LiNO₃, the anti-shuttle agent, in Li-S battery systems", *J Electrochem Soc*, 162 (3), A470-A473.

Ryu H.-S., Ahn H.-J., Kim K.-W., Ahn J.-H., Cho K.-K., Nam T.-H., Kim J.-U., Cho G.-B., (2006), "Discharge behavior of lithium/sulfur cell with TEGDME based electrolyte at low temperature", *J Power Sources*, 163 (1), 201-206.

Ryu H., Kim T., Kim K., Ahn J.-H., Nam T., Wang G., Ahn H.-J., (2011), "Discharge reaction mechanism of room-temperature sodium-sulfur battery with tetra ethylene glycol dimethyl ether liquid electrolyte", *J Power Sources*, 196 (11), 5186-5190.

Salihoglu O., Balci S., Kocabas C., (2012), "Plasmon-polaritons on graphene-metal surface and their use in biosensors", *Appl Phys Lett*, 100 (21), 213110.

Salihoglu O., Demir-Cakan R., (2017), "Factors Affecting the Proper Functioning of a 3Ah Li-S Pouch Cell", *J Electrochem Soc*, 164 (13), A2948-A2955.

Scrosati B., (2011), "History of lithium batteries", *J Solid State Electr*, 15 (7), 1623-1630.

Seh Z. W., Sun J., Sun Y., Cui Y., (2015), "A Highly Reversible Room-Temperature Sodium Metal Anode", *ACS Central Science*, 1 (8), 449-455.

Seh Z. W., Zhang Q., Li W., Zheng G., Yao H., Cui Y., (2013), "Stable cycling of lithium sulfide cathodes through strong affinity with a bifunctional binder", *Chemical Science*, 4 (9), 3673-3677.

ShakooriOskooie M., Menciloglu Y. Z., Unal S., Hayat Soytaş S., (2018), "Rapid Microwave-assisted Synthesis of Platinum Nanoparticles Immobilized in Electrospun Carbon Nanofibers for Electrochemical Catalysis", *ACS Applied Nano Materials*.

Shang X., Qin T., Guo P., Sun K., Su H., Tao K., He D., (2019), "A Novel Strategy for the Selection of Polysulfide Adsorbents Toward High-Performance Lithium-Sulfur Batteries", *Advanced Materials Interfaces*, 6 (11), 1900393.

Singhal R., Chung S.-H., Manthiram A., Kalra V., (2015a), "A free-standing carbon nanofiber interlayer for high-performance lithium-sulfur batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (8), 4530-4538.

Singhal R., Chung S.-H., Manthiram A., Kalra V., (2015b), "A free-standing carbon nanofiber interlayer for high-performance lithium-sulfur batteries", *J. Mater. Chem. A*, 3 (8), 4530-4538.

Song J., Xu T., Gordin M. L., Zhu P., Lv D., Jiang Y.-B., Chen Y., Duan Y., Wang D., (2014), "Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Promoted Chemical Adsorption of Sulfur and Fabrication of High-Areal-Capacity Sulfur Cathode with Exceptional Cycling Stability for Lithium-Sulfur Batteries", *Advanced Functional Materials*, 24 (9), 1243-1250.

Su Y.-S., Manthiram A., (2012a), “A new approach to improve cycle performance of rechargeable lithium-sulfur batteries by inserting a free-standing MWCNT interlayer”, *Chem Commun*, 48 (70), 8817-8819.

Su Y. S., Manthiram A., (2012b), “Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer”, *Nature Communications*, 3.

Su Y. S., Manthiram A., (2012c), “A new approach to improve cycle performance of rechargeable lithium-sulfur batteries by inserting a free-standing MWCNT interlayer”, *Chem Commun (Camb)*, 48 (70), 8817-8819.

Sun F., Wang J., Chen H., Li W., Qiao W., Long D., Ling L., (2013), “High Efficiency Immobilization of Sulfur on Nitrogen-Enriched Mesoporous Carbons for Li-S Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5 (12), 5630-5638.

Sun W., Ou X., Yue X., Yang Y., Wang Z., Rooney D., Sun K., (2016), “A simply effective double-coating cathode with MnO₂ nanosheets/graphene as functionalized interlayer for high performance lithium-sulfur batteries”, *Electrochim Acta*, 207 198-206.

Suo L., Hu Y.-S., Li H., Armand M., Chen L., (2013), “A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries”, *Nature Communications*, 4 1481.

Tao X., Wan J., Liu C., Wang H., Yao H., Zheng G., Seh Z. W., Cai Q., Li W., Zhou G., Zu C., Cui Y., (2016), “Balancing surface adsorption and diffusion of lithium-polysulfides on nonconductive oxides for lithium-sulfur battery design”, *Nature Communications*, 7.

Tao X., Wang J., Ying Z., Cai Q., Zheng G., Gan Y., Huang H., Xia Y., Liang C., Zhang W., Cui Y., (2014), “Strong Sulfur Binding with Conducting Magnéli-Phase TiO_{2n-1} Nanomaterials for Improving Lithium-Sulfur Batteries”, *Nano Lett*, 14 (9), 5288-5294.

Vizintin A., Patel M. U. M., Genorio B., Dominko R., (2014), “Effective Separation of Lithium Anode and Sulfur Cathode in Lithium-Sulfur Batteries”, *ChemElectroChem*, 1 (6), 1040-1045.

Wang G., Shen X., Yao J., Park J., (2009), “Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries”, *Carbon*, 47 (8), 2049-2053.

Wang H., Yang Y., Liang Y., Robinson J. T., Li Y., Jackson A., Cui Y., Dai H., (2011), “Graphene-Wrapped Sulfur Particles as a Rechargeable Lithium-Sulfur Battery Cathode Material with High Capacity and Cycling Stability”, *Nano Lett*, 11 (7), 2644-2647.

Wang J., Yang Y., Kang F., (2015), “Porous carbon nanofiber paper as an effective interlayer for high-performance lithium-sulfur batteries”, *Electrochim Acta*, 168 271-276.

Wang J. L., Yang J., Nuli Y., Holze R., (2007), “Room temperature Na/S batteries with sulfur composite cathode materials”, *Electrochem Commun*, 9 (1), 31-34.

Wang L., Yang Z., Nie H., Gu C., Hua W., Xu X., Chen X. a., Chen Y., Huang S., (2016a), “A lightweight multifunctional interlayer of sulfur-nitrogen dual-doped graphene for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (40), 15343-15352.

Wang X., Gao T., Fan X., Han F., Wu Y., Zhang Z., Li J., Wang C., (2016b), “Tailoring Surface Acidity of Metal Oxide for Better Polysulfide Entrapment in Li-S Batteries”, *Advanced Functional Materials*, 26 (39), 7164-7169.

Wang X., Li G., Li J., Zhang Y., Wook A., Yu A., Chen Z., (2016c), “Structural and chemical synergistic encapsulation of polysulfides enables ultralong-life lithium–sulfur batteries”, *Energ Environ Sci*, 9 (8), 2533-2538.

Wang X., Wang Z., Chen L., (2013), “Reduced graphene oxide film as a shuttle-inhibiting interlayer in a lithium–sulfur battery”, *J Power Sources*, 242 65-69.

Wang Y.-X., Zhang B., Lai W., Xu Y., Chou S.-L., Liu H.-K., Dou S.-X., (2017), “Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review on Research Progress and Cell Chemistry”, *Adv Energy Mater*, 7 (24), 1602829.

Wang Y. X., Yang J., Lai W., Chou S. L., Gu Q. F., Liu H. K., Zhao D., Dou S. X., (2016d), “Achieving High-Performance Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries With S@Interconnected Mesoporous Carbon Hollow Nanospheres”, *J Am Chem Soc*, 138 (51), 16576-16579.

Wei S., Xu S., Agrawal A., Choudhury S., Lu Y., Tu Z., Ma L., Archer L. A., (2016), “A stable room-temperature sodium–sulfur battery”, *Nature Communications*, 7 11722.

Wei Seh Z., Li W., Cha J. J., Zheng G., Yang Y., McDowell M. T., Hsu P.-C., Cui Y., (2013), “Sulphur–TiO₂ yolk–shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium–sulphur batteries”, *Nature Communications*, 4 1331.

Wu F., Qian J., Chen R., Lu J., Li L., Wu H., Chen J., Zhao T., Ye Y., Amine K., (2014), “An Effective Approach To Protect Lithium Anode and Improve Cycle Performance for Li–S Batteries”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (17), 15542-15549.

Wu H., Huang Y., Xu S., Zhang W., Wang K., Zong M., (2017a), “Fabricating three-dimensional hierarchical porous N-doped graphene by a tunable assembly method for interlayer assisted lithium-sulfur batteries”, *Chemical Engineering Journal*, 327 855-867.

Wu H., Huang Y., Zhang W., Sun X., Yang Y., Wang L., Zong M., (2017b), “Lock of sulfur with carbon black and a three-dimensional graphene@carbon nanotubes coated separator for lithium-sulfur batteries”, *Journal of Alloys and Compounds*, 708 743-750.

Xiao Z., Yang Z., Wang L., Nie H., Zhong M., Lai Q., Xu X., Zhang L., Huang S., (2015a), "A Lightweight TiO₂/Graphene Interlayer, Applied as a Highly Effective Polysulfide Absorbent for Fast, Long-Life Lithium-Sulfur Batteries", *Adv Mater*, 27 (18), 2891-2898.

Xiao Z., Yang Z., Wang L., Nie H., Zhong M. e., Lai Q., Xu X., Zhang L., Huang S., (2015b), "A Lightweight TiO₂/Graphene Interlayer, Applied as a Highly Effective Polysulfide Absorbent for Fast, Long-Life Lithium-Sulfur Batteries", *Adv Mater*, 27 (18), 2891-2898.

Xing L.-B., Xi K., Li Q., Su Z., Lai C., Zhao X., Kumar R. V., (2016), "Nitrogen, sulfur-codoped graphene sponge as electroactive carbon interlayer for high-energy and -power lithium-sulfur batteries", *J Power Sources*, 303 22-28.

Xu G., Yuan J., Tao X., Ding B., Dou H., Yan X., Xiao Y., Zhang X., (2015), "Absorption mechanism of carbon-nanotube paper-titanium dioxide as a multifunctional barrier material for lithium-sulfur batteries", *Nano Research*, 8 (9), 3066-3074.

Xu J., Shui J., Wang J., Wang M., Liu H.-K., Dou S. X., Jeon I.-Y., Seo J.-M., Baek J.-B., Dai L., (2014), "Sulfur-Graphene Nanostructured Cathodes via Ball-Milling for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries", *Acs Nano*, 8 (10), 10920-10930.

Xu R., Belharouak I., Li J. C. M., Zhang X., Bloom I., Bareño J., (2013), "Role of Polysulfides in Self-Healing Lithium-Sulfur Batteries", *Adv Energy Mater*, 3 (7), 833-838.

Xu X., Zhou D., Qin X., Lin K., Kang F., Li B., Shanmukaraj D., Rojo T., Armand M., Wang G., (2018), "A room-temperature sodium-sulfur battery with high capacity and stable cycling performance", *Nature Communications*, 9 (1), 3870.

Yan B., Li X., Bai Z., Song X., Xiong D., Zhao M., Li D., Lu S., (2017), "A review of atomic layer deposition providing high performance lithium sulfur batteries", *J Power Sources*, 338 34-48.

Yan N., Yang X., Zhou W., Zhang H., Li X., Zhang H., (2015), "Fabrication of a nano-Li⁺-channel interlayer for high performance Li-S battery application", *RSC Advances*, 5 (33), 26273-26155.

Yang C.-P., Yin Y.-X., Ye H., Jiang K.-C., Zhang J., Guo Y.-G., (2014), "Insight into the Effect of Boron Doping on Sulfur/Carbon Cathode in Lithium-Sulfur Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (11), 8789-8795.

Yang Y., Zheng G., Misra S., Nelson J., Toney M. F., Cui Y., (2012), "High-Capacity Micrometer-Sized Li₂S Particles as Cathode Materials for Advanced Rechargeable Lithium-Ion Batteries", *Journal of the American Chemical Society*, 134 (37), 15387-15394.

Yao H., Yan K., Li W., Zheng G., Kong D., Seh Z. W., Narasimhan V. K., Liang Z., Cui Y., (2014), “Improved lithium–sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive S-related species at the cathode–separator interface”, *Energ Environ Sci*, 7 (10), 3381-3390.

Yazami R., Touzain P., (1983), “A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators”, *J Power Sources*, 9 (3), 365-371.

Yazici M. S., Azder M. A., Salihoglu O., (2018), “CVD grown graphene as catalyst for acid electrolytes”, *International Journal of Hydrogen Energy*.

Yim T., Park M.-S., Yu J.-S., Kim K. J., Im K. Y., Kim J.-H., Jeong G., Jo Y. N., Woo S.-G., Kang K. S., Lee I., Kim Y.-J., (2013), “Effect of chemical reactivity of polysulfide toward carbonate-based electrolyte on the electrochemical performance of Li–S batteries”, *Electrochim Acta*, 107 454-460.

Yin Y.-X., Xin S., Guo Y.-G., Wan L.-J., (2013), “Lithium–Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects”, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (50), 13186-13200.

Yu X., Joseph J., Manthiram A., (2015), “Polymer lithium–sulfur batteries with a Nafion membrane and an advanced sulfur electrode”, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (30), 15683-15691.

Yu X., Manthiram A., (2014a), “Capacity Enhancement and Discharge Mechanisms of Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries”, *ChemElectroChem*, 1 (8), 1275-1280.

Yu X., Manthiram A., (2016), “Performance Enhancement and Mechanistic Studies of Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries with a Carbon-Coated Functional Nafion Separator and a Na₂S/Activated Carbon Nanofiber Cathode”, *Chemistry of Materials*, 28 (3), 896-905.

Yu X., Manthiram A., (2015a), “Na₂S-carbon nanotube fabric electrodes for room-temperature sodium-sulfur batteries”, *Chemistry*, 21 (11), 4233-4237.

Yu X., Manthiram A., (2015b), “Ambient-Temperature Sodium-Sulfur Batteries with a Sodiated Nafion Membrane and a Carbon Nanofiber-Activated Carbon Composite Electrode”, *Adv Energy Mater*, 5 (12), 1500350.

Yu X., Manthiram A., (2014b), “Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries with Liquid-Phase Sodium Polysulfide Catholytes and Binder-Free Multiwall Carbon Nanotube Fabric Electrodes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (40), 22952-22959.

Yu X., Manthiram A., (2014c), “Highly Reversible Room-Temperature Sulfur/Long-Chain Sodium Polysulfide Batteries”, *J Phys Chem Lett*, 5 (11), 1943-1947.

Zeng Q., Leng X., Wu K.-H., Gentle I. R., Wang D.-W., (2015), “Electroactive cellulose-supported graphene oxide interlayers for Li–S batteries”, *Carbon*, 93 611-619.

Zhai P.-Y., Peng H.-J., Cheng X.-B., Zhu L., Huang J.-Q., Zhu W., Zhang Q., (2017), “Scaled-up fabrication of porous-graphene-modified separators for high-capacity lithium–sulfur batteries”, *Energy Storage Materials*, 7 56-63.

Zhang B.-W., Sheng T., Liu Y.-D., Wang Y.-X., Zhang L., Lai W.-H., Wang L., Yang J., Gu Q.-F., Chou S.-L., Liu H.-K., Dou S.-X., (2018), “Atomic cobalt as an efficient electrocatalyst in sulfur cathodes for superior room-temperature sodium-sulfur batteries”, *Nature Communications*, 9 (1), 4082.

Zhang B., Kang F., Tarascon J.-M., Kim J.-K., (2016), “Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage”, *Progress in Materials Science*, 76 319-380.

Zhang C., Wu H. B., Yuan C., Guo Z., Lou X. W., (2012a), “Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries”, *Angewandte Chemie - International Edition*, 51 (38), 9592-9595.

Zhang L., Ji L., Glans P.-A., Zhang Y., Zhu J., Guo J., (2012b), “Electronic structure and chemical bonding of a graphene oxide–sulfur nanocomposite for use in superior performance lithium–sulfur cells”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (39), 13670-13675.

Zhang Q., Wang Y., Seh Z. W., Fu Z., Zhang R., Cui Y., (2015), “Understanding the Anchoring Effect of Two-Dimensional Layered Materials for Lithium–Sulfur Batteries”, *Nano Lett*, 15 (6), 3780-3786.

Zhang S. S., (2013), “Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions”, *J Power Sources*, 231 153-162.

Zhang Y., Zhao Y., Yermukhambetova A., Bakenov Z., Chen P., (2013), “Ternary sulfur/polyacrylonitrile/Mg_{0.6}Ni_{0.4}O composite cathodes for high performance lithium/sulfur batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (2), 295-301.

Zhang Z., Lai Y., Zhang Z., Zhang K., Li J., (2014), “Al₂O₃-coated porous separator for enhanced electrochemical performance of lithium sulfur batteries”, *Electrochim Acta*, 129 55-61.

Zhao Y., Ye Y., Wu F., Li Y., Li L., Chen R., (2019), “Anode Interface Engineering and Architecture Design for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries”, *Adv Mater*, 31 (12), 1806532.

Zheng G., Yang Y., Cha J. J., Hong S. S., Cui Y., (2011), “Hollow Carbon Nanofiber-Encapsulated Sulfur Cathodes for High Specific Capacity Rechargeable Lithium Batteries”, *Nano Lett*, 11 (10), 4462-4467.

Zheng S., Han P., Han Z., Li P., Zhang H., Yang J., (2014), “Nano-Copper-Assisted Immobilization of Sulfur in High-Surface-Area Mesoporous Carbon Cathodes for Room Temperature Na-S Batteries”, *Adv Energy Mater*, 4 (12), 1400226.

Zhou G., Li L., Wang D. W., Shan X. y., Pei S., Li F., Cheng H. M., (2015a), “A Flexible Sulfur-Graphene-Polypropylene Separator Integrated Electrode for Advanced Li-S Batteries”, *Adv Mater*, 27 (4), 641-647.

Zhou G., Zhao Y., Zu C., Manthiram A., (2015b), “Free-standing TiO₂ nanowire-embedded graphene hybrid membrane for advanced Li/dissolved polysulfide batteries”, *Nano Energy*, 12 240-249.

Zu C., Su Y. S., Fu Y., Manthiram A., (2013), “Improved lithium-sulfur cells with a treated carbon paper interlayer”, *Phys Chem Chem Phys*, 15 (7), 2291-2297.

ÖZGEÇMİŞ

Elif Ceylan CENGİZ 1986 yılında İstanbul’da doğdu. 2004 yılında Beşiktaş Atatürk Anadolu Lisesi’ni bitirdi. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde başladığı lisans eğitimini 2010 yılında tamamladı. 2011 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoscience and Nanoengineering yüksek lisans programına başladı. Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI ve Prof.Dr. Osman ÖZTÜRK danışmanlığında yaptığı yüksek lisans tezini 2013 yılında tamamladı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda doktora öğrenimine başladı. 2012 yılından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Cengiz E.C., Erdol Z., Ata A., Aslan A., Demir-Cakan R., (2016), "Use of Al_2O_3 /Nafion Membranes for Room-Temperature Sodium-Sulfur (Na-S) Batteries", 229th The Electrochemical Society Meeting, San Diego, California, ABD, 29 Mayıs - 2 Haziran.

Cengiz E.C., Demir-Cakan R., (2016), "Use of Polysulfides as Cathode Active Materials in Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries", 12th Nanoscience and Nanotechnology Conference, Kocaeli, Türkiye, 3-5 Haziran.

Cengiz E.C., Salihoglu O., Demir-Cakan R., (2017), "The Use of Multilayer Graphene Coated Separators as a Shuttle Inhibitor Interlayer for Li-S Batteries", Lithium Sulfur Batteries: Mechanisms, Modelling and Materials, Londra, İngiltere, 26-27 Nisan.

Cengiz E.C., Erdol Z., Sakar B., Aslan A., Ata A., Ozturk O., Demir-Cakan R., (2017). "Investigation of the Effect of Using Al_2O_3 -Nafion Barrier on Room-Temperature Na-S Batteries", J. Phys. Chem. C, 121, 15120–15126.

Cengiz E.C., Salihoglu O., Ozturk O., Kocabas C., Demir-Cakan R., (2019), "Ultra-Lightweight Chemical Vapor Deposition Grown Multilayered Graphene Coatings on Paper Separator as Interlayer in Lithium-Sulfur Batteries", J. of Alloys and Compounds, 777, 1017-1024.

Cengiz E.C., Ozturk O., Hayat Soytaş S., Demir-Cakan R., (2019), "Freestanding oxidized poly (acrylonitrile-co-vinylpyrrolidone)/ SnCl_2 nanofibers as interlayer for LithiumSulfur batteries", J. of Power Sources, 412, 472-479.

Cengiz E.C., Hamedani A.A., Hayat Soytaş S., Demir-Cakan R., (2019), "Adsorption effect of freestanding SiO_x -decorated stabilized polyacrylonitrile interlayers in lithium-sulfur batteries", Dalton Transactions 48, 4353-4361.