

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ODA SICAKLIĞINDA ÇALIŞAN SODYUM-SÜLFÜR (Na-S)**  
**BATARYALAR İÇİN Na<sub>2</sub>S KATOT ELEKTRODUNUN**  
**GELİŞTİRİLMESİ**

**SÜMEYYE YILMAZ USLUKAYA**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2019**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ODA SICAKLIĞINDA ÇALIŞAN**  
**SODYUM-SÜLFÜR (Na-S) BATARYALAR**  
**İÇİN Na<sub>2</sub>S KATOT ELEKTRODUNUN**  
**GELİŞTİRİLMESİ**

**SÜMEYYE YILMAZ USLUKAYA**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN**

**GEBZE**  
**2019**

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

**DEVELOPMENT OF Na<sub>2</sub>S CATHODE  
ELECTRODE FOR SODIUM-SULPHURE  
(Na-S) BATTERIES WORKING AT ROOM  
TEMPERATURE**

**SÜMEYYE YILMAZ USLUKAYA**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING  
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR**  
**ASSOC. PROF. DR. REZAN DEMİR ÇAKAN**

**GEBZE**  
**2019**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/06/2019 tarih ve 19/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 24/09/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sümeyye Yılmaz Uslukaya'nın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Rezan Demir Çakan

ÜYE

: Doç. Dr. Ayça Meriç Hasanoğlu

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Enes Oruç

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../.....tarih ve ...../..... sayılı kararı.

## ÖZET

Batarya sistemleri, sahip oldukları enerji yoğunlukları ve geniş kullanım alanları sayesinde enerji depolama sistemleri içerisinde öne çıkan sistemlerden olmuşlardır. Batarya sistemleri içerisinde sodyum-kükürt bataryalar hem düşük maliyetleri, hem de nispeten yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle kullanımı ticari olarak tercih edilen sistemler arasında bulunmaktadır. Ancak, bu batarya tipinin yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeniyle, kullanımı güvenlik problemine yol açmaktadır. Bu nedenle ilgili sistemin oda sıcaklığında çalıştırılması güvenlik açığının önüne geçilmesini sağlayacaktır. İlgili tez çalışmasında, oda sıcaklığında çalışan sodyum-kükürt (Na-S) bataryalar için geleneksel karbon/sülfür katoda alternatif olarak kullanılabilir olan sodyum sülfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) malzemesi laboratuvar ortamında sentezlenmiştir.  $\text{Na}_2\text{S}$  kullanımı ile kükürtün deşarjı sonunda gerçekleşen faz dönüşümünden kaynaklanan yüksek hacim genleşmesinin önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Elektronik olarak yalıtkan bir malzeme olan  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in iletkenliğinin artırılması adına karbon ile kompoziti oluşturulmuştur.  $\text{Na}_2\text{S}$  ve karbon kompozitleri bilyalı değirmen ve havanda muamele edilerek oluşturulmuş, bunun sonucunda en iyi sonucu veren kompozit belirlenmiştir. Seçilen kompozisyon için uygun çalışma katot voltajı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, farklı elektrolitler kullanılarak en iyi performansı veren elektrolit kompozisyonu seçilmiştir. Mekik etkisinin azaltılması ve performansın artırılması adına ara tabaka kullanılmıştır. Sonuç olarak ilgili çalışmada, sentezlenen  $\text{Na}_2\text{S}$  için en iyi sonucu verecek olan kompozisyon, elektrolit ve çalışma voltaj aralığı belirlenmiş ve bu katot malzemesinin oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalarda kullanılabilirliği test edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Sodyum-Kükürt Batarya, Enerji Depolama, Sodyum Sülfid, Katot, Ara Tabaka.**

## SUMMARY

Battery systems have become one of the prominent systems in energy storage systems due to their energy density and wide usage areas. Among the battery systems, sodium-sulfur batteries are among the commercially preferred systems for use because of their low cost and relatively high energy density. However, as this type of battery operates at high temperatures, its use poses a safety problem. Therefore, operating the system at room temperature will prevent the security gap. In this thesis, sodium sulphite ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) material which can be used as an alternative to traditional carbon/sulfur cathode for sodium-sulfur (Na-S) batteries working at room temperature was synthesized in laboratory. With the use of  $\text{Na}_2\text{S}$ , it is aimed to prevent high volume expansion caused by phase transformation after the discharge of sulfur. In order to increase the conductivity of  $\text{Na}_2\text{S}$ , which is an electronically insulating material, a composite of carbon was formed.  $\text{Na}_2\text{S}$  and carbon composites were formed by ball mill and mortar treatment and the resultant composite was determined. The appropriate working cathode voltage for the selected composition was determined. In addition, the best electrolyte composition was selected using different electrolytes. Finally, an interlayer was used to reduce Shuttle effect and improve performance. The composition, electrolyte and working voltage range that will give the best results for the synthesized  $\text{Na}_2\text{S}$  were determined and the usability of this cathode material in Na-S batteries operating at room temperature was tested.

**Key Words: Sodium-Sulfur Battery, Sodium Sulfide, Cathode, Interlayer, Energy Storage.**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bana her konuda yardımcı olan, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç.Dr. Rezan DEMİR ÇAKAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın bütün süreçlerinde yardımını esirgemeyen, özellikle çalışan biri olarak deney sürecimdeki karşılaşacağım zorlukları öngörerek çalışma ortamımı planlayan ve deneyimlerini paylaşarak tez çalışmama yön veren çalışma arkadaşım Elif Ceylan CENGİZ'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmamdaki deneysel prosedüre olan katkılarından dolayı Dr. Serap HAYAT SOYTAŞ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve her konuda yardımını gördüğüm batarya araştırma laboratuvarı grup arkadaşlarıma ve özellikle Kamile Burcu ÇELİK'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi, manevi her zaman yanımda olan, aldığım kararlara saygı duyan ve beni her daim destekleyen eşim Kadir USLUKAYA'ya, annem Hacer YILMAZ, kardeşlerim Kevser YILMAZ, Furkan YILMAZ ve Emin YILMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. BATARYALAR	5
2.1. Pillerin Tarihçesi	7
2.2. Sodyum İyon Bataryalar	8
2.3. Sodyum-Kükürt Bataryalar	9
2.3.1. Yüksek Sıcaklıkta Çalışan Sodyum-Kükürt Bataryalar	9
2.4. Oda Sıcaklığında Sodyum Kükürt Bataryalar	11
2.4.1. Çalışma Mekanizması	12
2.4.2. Na-S Bataryalarda Görülen Problemler ve Literatürde Yapılmış Olan Çalışmalar	13
2.4.2.1. Katotta Görülen Problemler ve Çözüm Önerileri	13
2.4.2.2. Anotta Görülen Problemler ve Çözüm Önerileri	15
2.5. Alternatif Katot Elektrotu:Na <sub>2</sub> S	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	18
3.1. Na <sub>2</sub> S Sentezi	18
3.2. Na <sub>2</sub> S/C Katot Kompoziti Oluşturulması	18
3.3. Hücre Konfigürasyonu	19
4.DENEYSEL SONUÇLAR	20
4.1 Ticari Na <sub>2</sub> S ve Sentezlenen Na <sub>2</sub> S Yapısal Karakterizasyonu	20
4.2 Sentezlenen Na <sub>2</sub> S'in Elektrokimyasal Test Sonuçları	22
4.2.1 Havanda ve Bilyalı Değirmende Farklı Öğütme Süreleri Katot	22

4.2.2 Kesme Voltajı Belirlenmesi	25
4.2.3. Elektrolit Etkisi	26
4.2.4. Karbon Etkisi	28
4.2.5 Ticari-Sentez Na <sub>2</sub> S Karşılaştırılması	30
4.2.6 Ara Tabaka Kullanımı	32
4.2.6.1 PANVP Ara Tabakasının Karakterizasyonu	33
4.2.6.2.PANVP Ara Tabakasının Kullanımı	35
5. GENEL SONUÇLAR ve YORUM	38
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	45
EKLER	46

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
TW	: Terawatt
TWh	: Terawatt saat
Wh/kg	: Watt Saat/kilogram
mAs/g	: Mili Amper Saat/Gram
g/mol	: Gram/Mol
V	: Volt
vs	: Karşı
Li	: Lityum
Li-iyon	: Lityum İyon Bataryalar
Na	: Sodyum
S	Kükürt
Na-S	Sodyum-Kükürt
Li-S	: Lityum-Kükürt
Na <sub>2</sub> S	: Sodyum Sülfid
Na <sub>2</sub> S:C	: Sodyum Sülfid:Karbon Kompoziti
Zn-MnO <sub>2</sub>	: Çinko-Mangandioksit
Mg/MnO <sub>2</sub>	: Magnezyum-Mangandioksit
Zn-O <sub>2</sub>	: Çinko-Hava (Oksijen)
Pb-PbO <sub>2</sub>	: Kurşun-Kurşundioksit
NiOOH-H <sub>2</sub>	: Nikel Oksihidroksit-Hidrojen
C-LiCoO <sub>2</sub>	: Karbon-Lityum Kobalt Oksit
NaClO <sub>4</sub>	: Sodyum Perklorat
NaOTF	: Sodyum Triflorometan Sulfonat
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Beta-Alümina
Na <sub>2</sub> S <sub>x</sub> , 4<x<8	: Polisülfidler
CKB	: Karbon Ketjen Siyahı
CNF	: Karbon Nano-Fiber
CNT	: Karbon Nano-Tüp
EDS	: Energy-Dispersive Spectroscopy

FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
NGK	:	Nippon (Japan) Gaiishi (Insulator) Kaisha (Company)
NMR	:	Nuclear Magnetic Resonance
PAN	:	Poliakrilonitril
PANVP	:	Poli (akrilonitril-ko-vinil pirolidon)
PC	:	Propilen Karbonat
SEI	:	Solid Electrolyte Interface (Kati Elektrolit Ara Yüzü)
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SHE	:	Standard Hidrojen Elektrodu
TEGDME	:	Tetra Etilen Glikol Dimetil Eter
XPS	:	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Şekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1: Elementlerin yer kabuğundaki bulunma miktarı.	2
2.1: Deşarj-şarj durumundaki hücrenin şematik gösterimi.	6
2.2: Sodyum-Kükürt pilinin şematik gösterimi.	9
2.3: Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryaya ait deşarj profili.	12
2.4: Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryada gözlenen dendrit oluşumunun şematik gösterimi.	16
3.1: Na <sub>2</sub> S sentez şeması.	18
3.2: Swagelok™ batarya konfigürasyonu.	19
4.1: a) Sentezlenen Na <sub>2</sub> S'in 1000X büyütme, b) Sentezlenen Na <sub>2</sub> S'in 10000X büyütme, c) Ticari Na <sub>2</sub> S'in 1000X büyütme, d) Ticari Na <sub>2</sub> S'in 10000X büyütme SEM görüntüleri.	20
4.2: Sentezlenen Na <sub>2</sub> S XRD Sonucu.	21
4.3: Laboratuvar ortamında sentezlenmiş Na <sub>2</sub> S'in CKB ile bilyalı değirmende farklı karıştırma sürelerinin ve farklı karıştırma tekniklerinin elektrokimyasal performans açısından karşılaştırılması. Na <sub>2</sub> S:CKB (1:1) kompozitinin a) 6 saat, b) 3 saat, c) 1 saat, d) 15 dakika süreyle bilyalı değirmende ve e) havanda muamelesi.	23
4.4: Farklı karıştırma sürelerinde muamele edilmiş Na <sub>2</sub> S/CKB içeren pillere ait deşarj kapasitesi-çevrim sayısı karşılaştırması.	24
4.5: Katot kesme-voltajı karşılaştırma a) Aktivasyon işlemi yapılan numunenin voltaj-kapasite grafiği, b) Aktivasyon işlemi yapılan numunenin kapasite-çevrim sayısı grafiği, c) Voltaj-kapasite, d) Kapasite-çevrim sayısı grafiği.	26
4.6: Farklı elektrolitlere ait elektrokimyasal test sonuçları a) 1M NaClO <sub>4</sub> - PC elektrolitine ait voltaj-kapasite, b) 1M NaOTF-TEGDME elektrolitine ait voltaj-kapasite, c) 1M NaClO <sub>4</sub> - PC ve 1M NaOTF-TEGDME elektrolitlerine ait deşarj kapasite-çevrim sayısı.	27
4.7: Laboratuvar ortamında sentezlenmiş Na <sub>2</sub> S'in ve farklı CKB (karbon) oranları ile oluşturulan kompozitlerin a) voltaj profilleri, b) Kapasite-çevrim sayısı grafiği.	29
4.8: CKB (karbon) ait a) voltaj profilleri, b) Kapasite-çevrim sayısı grafiği.	30

- 4.9: Ticari- Laboratuvar ortamında sentezlenmiş Na<sub>2</sub>S karşılaştırma a) Aktivasyon işlemi yapılan ticari Na<sub>2</sub>S voltaj-kapasite grafiği, b) Aktivasyon işlemi yapılan sentezlenmiş Na<sub>2</sub>S voltaj-kapasite grafiği. 31
- 4.10: Atmosforik koşullarda ısıll işleme maruz bırakılan PAN polimerinin kimyasal reaksiyonları. 33
- 4.11: PANVP'ye ara tabakasına ait fotoğraf. 34
- 4.12: a) Akrilonitril, N-vinilpirolidon ve PANVP kopolimerinin FTIR spektrumları, b) PANVP kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu. 34
- 4.13: a) PANVP'nin 5µm, b) 1µm SEM görüntüsü, c) Oksijen elementine ait, d) Azot elementine ait, e) Karbon elementine ait EDS görüntüsü. 35
- 4.14: PANVP ara tabaka kullanılan ve kullanılmayan pillere ait CV sonuçları. 36
- 4.15: a) PANVP kullanılmayan hücreye ait voltaj profili, b) PANVP kullanılan hücreye ait voltaj profili, c) PANVP kullanılan ve kullanılmayan hücrelerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısının karşılaştırılması. 37

# TABLolar DİZİNİ

**Tablo No:**

**Sayfa**

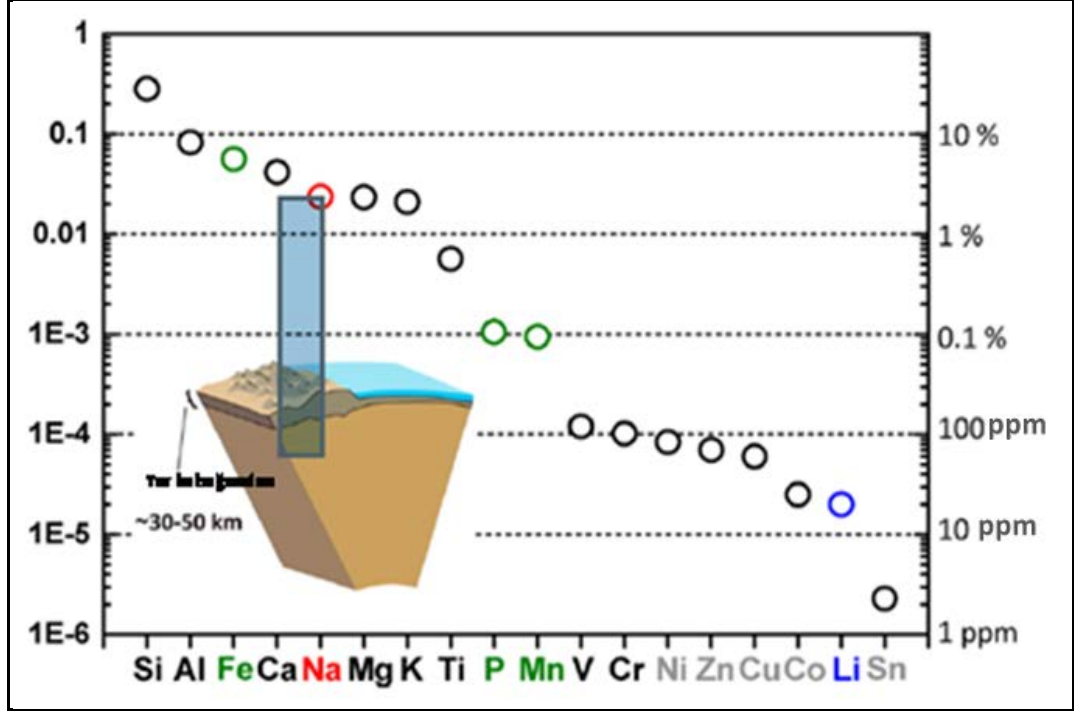
2.1: Sodyum ve lityumun karakteristik özellikleri.

8

# 1. GİRİŞ

Enerji üretimi ve enerji depolaması küresel sürdürülebilirliğin ve sosyal refahın anahtarıdır. Enerji talebinin ve fosil yakıtların fiyatındaki kademeli artışın ve çevresel etkilerin bir sonucu olarak, enerji depolama teknolojisi yakın gelecekte hayati öneme sahip olacaktır. Sürekli artan küresel nüfusun enerji talepleriyle başa çıkabilmek için, 2050 yılına kadar mevcut 14 TW enerji üretim oranının ikiye katlanması gerekmektedir. Bu değer yıllık 130.000 TWh'dir. Sürekli artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıt kaynaklarını tüketmek hem yenilenebilir enerji kaynakları, hem de sürdürülebilir depolama teknolojileri dahil olmak üzere sürdürülebilir enerji alternatiflerinin izlenmesini küresel bir zorunluluk haline getirmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarına rüzgar, güneş, gel-git, biyokütle ve jeotermal örnek olarak verilebilir, ancak bunların tümü şu anda elektrik enerjisinin büyük çoğunluğunu sağlayan büyük ölçekli tesisler gibi homojen dağılım göstermemektedir. Rüzgar, güneş gibi enerji kaynaklarından her zaman enerji elde etmek mümkün değildir. Bu sebeple bu kaynaklar kullanılarak enerjinin depolanması gerekmektedir. Enerji depolama teknolojileri arasında şarj edilebilir piller ön plana çıkmaktadır [Yu et al., 2014], [Hueso et al., 2013], [Larcher et al., 2015].

20 yıldan fazla bir süredir lityum-iyon piller (Li-iyon) taşınabilir cihaz pazarını domine etmektedir. Fakat, lityum iyonu içeren katot malzemelerinin sınırlı kapasitesi elektrikli araç gibi büyük ölçekli uygulamaların gerektirdiği yüksek enerji yoğunluğu talebini karşılayamamaktadır. Bu bağlamda, 2600 Wh/kg teorik enerji yoğunluğu ile lityum-kükürt bataryalar en uygun batarya sistemleri arasında görülmektedir. Bu duruma karşılık, sürdürülebilirlik ve ekonomik açıdan ele alındığında sodyumun lityumdan daha iyi bir seçenek olduğu düşünülmektedir. Sodyumun redoks potansiyeli ( $E^{\circ}_{(Na^{+}/Na)} = -2.71 \text{ V vs SHE}$ ) lityumdan sadece 0,3V düşüktür [Yu et al., 2014], [Manthiram et al., 2015].



Şekil 1.1: Elementlerin yer kabuğundaki bulunma miktarı.

Sodyum-kükürt (Na-S) batarya sistemleri, büyük ölçekli enerji depolama uygulamaları için düşük maliyetli bir seçenek olarak kabul edilmektedir. Hem sodyum, hem de kükürt yüksek elektrokimyasal kapasiteye sahiptir ve yer kabuğunda bol miktarda bulunmaktadır (Şekil 1.1). Yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S bataryalar, yerleşik enerji depolama sistemi olarak kullanılmaktadır. Bu sistem 300 °C üzerinde çalışmaktadır ve dolayısıyla elektrotlar eriyik halindedir. Sistem yüksek sıcaklıkta çalıştırılarak elektrolit olarak kullanılan katı  $\beta$ -alüminanın iyonik iletkenliğinin artırılması amaçlanmaktadır. Ancak sistemin yüksek sıcaklıkta çalışıyor olması beraberinde ek maliyet, güvenlik sorunları, bakım ve güvenilirlik sorunları getirmektedir. Bu nedenle, ortam veya oda sıcaklığında çalışan sodyum-kükürt batarya sistemleri son zamanlarda enerji depolama uygulamaları içerisinde düşük maliyetli bir alternatif olarak dikkat çekmektedir [Yabuuchi et al., 2014], [Yu et al., 2014].

2006 yılında Ahn ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışma ile aslında bu pil konfigürasyonunun oda sıcaklığında çalışabileceği gösterilmiştir [Wang et al., 2017]. Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalar, Li-S bataryalar ile benzer sistemlerdir. Bu nedenle iki sistem de aynı problemlere sahiptir.

Bu problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Deşarj sonunda oluşan uzun zincirli polisülfidlerin ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,  $4 < x < 8$ ) organik elektrolit içerisinde çözünmesi,
- Oluşan bu polisülfidlerin anot ve katot arasında sürekli hareketinin Mekik Etkisi'ne neden olması,
- Kükürdün deşarj sonunda yüksek hacme sahip olan sodyum sülfite ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) dönüşmesi ve bu hacim genleşmesinin (%260) sonucunda katot yapısında gerçekleşen çökme sebebiyle elektronik yolların tıkanması,
- Sodyum kaynaklı dendrit oluşumunun gözlenmesi ve bunun da güvenlik problemlerine yol açması.

Bahsi geçen bu problemler bataryanın kapasitesinin hızlıca düşmesine neden olmakta ve pratikte kullanımını engellemektedir.

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Sodyum ve kükürt elementleri yer kabuğunda yüksek oranda bulunmaktadır. Bu sebeple batarya sistemlerinde sodyum ve kükürdün kullanımını hem maliyeti düşürecek, hem de yüksek enerji yoğunluğunun elde edilmesini sağlayacaktır. Günümüzde, yüksek sıcaklıkta (300 °C) alışan ve yerleşik enerji depolama sistemi olarak kullanılan sodyum-kükürt bataryalar ticari olarak pazarda kendine yer edinmiştir. Ancak, yüksek çalışma sıcaklığı beraberinde ek maliyet, güvenlik sorunları ve bakım sorunları getirmektedir. 2006 yılında Ahn ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışma ile Na-S pil sisteminin oda sıcaklığında çalışabileceği gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasında oda sıcaklığında alışan Na-S pil sisteminde kullanılmak üzere sodyum sülfid ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve katot olarak test edilmiştir.

Tez alışmasında;

- Cairns ve çalışma arkadaşlarının gerçekleştirdiği lityum sülfid sentezinin Na-S pil sistemine göre uyarlanarak  $\text{Na}_2\text{S}$  sentezlenmesi, karakterizasyonu ve ticari olarak temin edilen  $\text{Na}_2\text{S}$  ile performans değerlerinin karşılaştırılması,

- Na<sub>2</sub>S kullanımı ile kükürdün deşarj sonundaki hacim genişmesinin önlenmesi,
- Farklı sürelerde bilyalı değirmende ve havanda Na<sub>2</sub>S:karbon (Na<sub>2</sub>S:C) kompozitleri oluşturulması. Bilyalı değirmende karıştırma süresinin etkisinin ve farklı karıştırma tekniklerinin (bilyalı değirmen ve havan) karşılaştırılması,
- Uygun çalışma voltaj aralığının belirlenmesi,
- Farklı elektrolitlerin etkisinin değerlendirilmesi,
- Ara tabaka kullanımının hücre performansına etkisinin incelenmesi

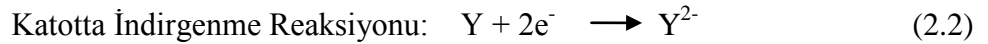
amaçlanmıştır.

## 2. BATARYALAR

Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve dönüştürülen bu enerjinin depolanmasını sağlayan sistemlerdir. Piller anot, katot ve elektrolitten oluşmaktadır. Anot, elektrokimyasal reaksiyon boyunca (pilin deşarjı esnasında) yükseltgenerek elektron veren negatif elektrottur. Katot, elektrokimyasal reaksiyon süresince (pilin deşarjı esnasında) elektron alan pozitif elektrottur. Elektrolit ise anot ve katot arasındaki iyon hareketini sağlamaktadır. Pilin şarj edilmesi durumunda anot ile katot elektrotun rolü değişir.

Pilin en temel elektrokimyasal birimine hücre denmektedir. İki veya daha fazla hücrenin seri, paralel ya da seri-paralel şekilde bağlanmasıyla pil sistemleri oluşturulur. Kısaca tek bir hücreye pil, pillerden oluşan sisteme ise batarya denmektedir.

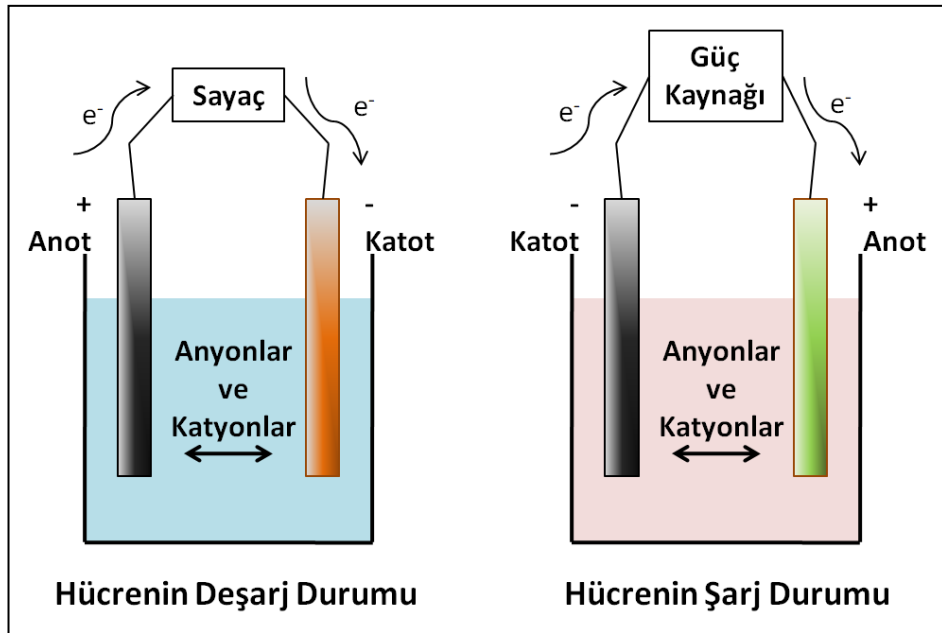
Bir hücrenin ana bileşenlerinden anot ve katotta kendiliğinden ilerleyen reaksiyonlar gerçekleşir. Reaksiyonlar sonucunda dış devrede anottan katota doğru elektron akışı oluşur. Akım yönü ise elektron akımının tersi olarak katottan anoda doğrudur. İyon akışı elektrolit içerisinde gerçekleşmektedir.



Anotta yükseltgenme reaksiyonu sonucunda elektron açığa çıkar. Bu elektronlar dış devreden katota doğru hareket ederek katotta indirgenme reaksiyonunda harcanır. Pillerde yükseltgenme olayının gerçekleştiği elektrot anot, indirgenme olayının gerçekleştiği elektrot katot olarak adlandırılır. Hangi elektrotun anot ya da katot olacağına sahip oldukları elektronegatiflik özellikleri doğrultusunda karar verilir. İki malzeme arasında yükseltgenme potansiyelleri karşılaştırılır. Anot, görece düşük elektronegatifliğe sahip olan elektrottur. Dolayısıyla elektron verme isteği ve yükseltgenme potansiyeli diğer elektrottan yüksek olacaktır. Anodun yükseltgenme potansiyelinin yüksek, üretiminin kolay, maliyetinin düşük, kararlılığının yüksek ve güvenli olması gerekmektedir. Katot ise kolay üretilebilen, düşük maliyetli, uygun çalışma voltajına sahip, güvenli, elektrolite karşı kararlılığını koruyabilen yapıda olmalıdır. Elektrolit ise kullanılan katot ve anot malzeme ile

uyumlu, iyonları taşıma kabiliyeti iyi olan, istenmeyen yan reaksiyonlar vermeyen, güvenli ve kararlı bir yapıda olmalıdır.

Pillerde dönüşüm sadece tek yönlü ise pil sadece tek sefer kullanılabilir ve bu durumda şarj edilemeyen piller olarak adlandırılırlar. Bu piller tek sefer deşarj olabilirler ve kullanım sonrasında atılırlar. Şarj edilemeyen pillere alkali ( $Zn-MnO_2$ ), çinko-hava ( $Zn-O_2$ ) piller örnek verilebilir. Dönüşümün iki yönde de gerçekleştiği piller ise şarj edilebilir piller olarak adlandırılırlar. Şarj edilebilen sistemlerde hem şarj, hem de deşarj reaksiyonu gerçekleşir. Deşarj sırasında anot yükseltgenme reaksiyonu sonucunda elektron verir ve katot harici devre yoluyla bu elektronu alarak indirgenir. Reaksiyonlar sırasında elektrotlar arasındaki iyon taşınımı elektrolit içerisinde gerçekleşir. Şarj işlemi sırasında ise akım ters yöne doğru akar. Yükseltgenme katotta, indirgenme ise anotta gerçekleşir. Elektrik devresi elektrolitteki anyonların (negatif yüklü iyonlar) ve katyonların (pozitif yüklü iyonlar) sırasıyla hareketi sonucunda tamamlanır. Şarj edilebilen pillere kurşun asit ( $Pb-PbO_2$ ), nikel-metal hidrür ( $Ni-MH$ ), lityum iyon ( $C-LiCoO_2$ ) piller örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.1: Deşarj-şarj durumundaki hücrenin şematik gösterimi.

## 2.1. Pillerin Tarihçesi

Pil tarihinin çok uzun zaman öncesine dayandığı bilinmektedir. “Bağdat Pili” olarak adlandırılan ilk elektrokimyasal hücre Bağdat’ın hemen dışındaki Khujut Rabu’da bulunmuştur. Asfalttan yapılmış bir tıpa ile kil kavanozdan oluşmaktadır. Kavanozun içerisinde asfalta yapıştırılmış bakır bir silindirle çevrili bir demir çubuk bulunmaktadır. Elektrolitik bir sıvı ile doldurulduğunda kavanozdan yaklaşık 1,1 Volt elektrik elde edilebilmektedir. Bağdat Pili’nin Parthia döneminden 2000 yıl kadar eski olduğuna inanılmaktadır. Bu bilgi, pil tarihinin milattan önceye dayandığını göstermektedir [Downes and Meyerhoff, 2000].

18.yy sonlarına doğru Luigi Galvani tarafından tesadüfi olarak metaller ile temas halindeki ölü kurbağa bacağına kasıldığı fark edilmiştir. Canlıları oluşturan hücrelerin elektrik içerdiğini ileri sürerek "hayvansal elektrik" teorisini ortaya atmıştır. Alessandro Volta ise kurbağa bacağından elektrik üretilmediğini, vücut sıvısının elektrolit etkisi yaparak elektrik iletimini sağladığını öne sürmüştür. Luigi Galvani’ye ait çalışmaya karşıt tezi ortaya atan Alessandro Volta elektrokimyasal pilin yapımını sağlayarak batarya çalışmalarının gelişmesine katkı sağlamıştır.

İlk batarya 1800 yılında Volta tarafından bakır ve çinko elektrotlar ile tuzlu su elektroliti kullanılarak elde edilmiştir. 1836 yılında John Frederic Daniell tarafından elektrokimyasal hücrede iki farklı elektrolit, elektrolitler arasından iletimi sağlayan tuz köprüsü, bakır ve çinko elektrotlar kullanılarak “Daniell Hücresi” oluşturulmuştur. 1866 yılında Georges Leclanché tarafından Leclanché pili yapılmıştır. Leclanché pili çinko/karbon hücrelerinin en temel halidir. Anot olarak çinko, katot olarak karbon-mangan dioksit karışımı ve su bazlı amonyum klorür ile çinko klorür elektrolit kullanılmıştır. Bu piller, birincil ve genellikle şarj edilemeyen pillerdir. Şarj edilebilen piller ikincil pil olarak adlandırılmaktadır. Şarj edilebilen piller, 1859 yılında Gaston Plante’nin geliştirdiği kurşun-asit pilleri ile başlamıştır. İkincil pil olarak da bilinen şarj edilebilir piller, kurşun-asit pillerin keşfinin ardından, 1899 yılında nikel- kadmiyum ve 1980’lerin ortalarında nikel-metal hidrit, 1977 yılında Li iyon pillerine doğru gelişme göstermiştir [Piccolino, 1998], [Rogulski et al., 2003], [Whittingham, 2012].

Günümüzde ileri teknoloji Li-iyon piller olarak adlandırılan Sodyum-Kükürt (Na-S), Sodyum-Hava, Lityum-Hava, Sodyum-İyon (Na-İyon) ve çok değerlikli (Ca, Zn ya da Al) pil çalışmaları yoğunluk kazanmıştır.

## 2.2. Sodyum İyon Bataryalar

Lityum, en hafif metal ve en elektropozitif elementtir (-3,04 V vs SHE). Yüksek elektrokimyasal gerilime sahip olması sebebi ile uzun yıllar boyunca çalışılmıştır. Lityum metalinin sınırlı rezervlere sahip olması, bu rezervlerin yeryüzünde homojen dağılım göstermemesi ve yüksek maliyeti nedeniyle, batarya üzerine yapılan araştırmalarda sodyum metalinin önemi artmıştır. Sodyum metal, dünyada bol ve en yaygın bulunan elementlerden biridir. Sodyum metal periyodik tabloda 1A grubunda bulunmaktadır ve lityum metalinden daha ağır bir metaldir. Sodyum ve lityum metalinin kimyası benzerdir. Bu iki metale ait bazı özelliklerin karşılaştırması Tablo 2.1’de gösterilmektedir.

1970’lerin sonunda ve 1980’lerin başında sodyum bazlı bataryalar, ilk olarak lityum bataryalar ile paralel bir şekilde araştırılmıştır [Balogun et al., 2016]. Lityum ve sodyumun negatif elektrot olarak ilk kullanımı kobalt ve mangan oksit bazlı katotlar ile olmuştur. Yapılan çalışmalarda kullanılan sodyum-kobalt ve sodyum-mangan oksit içeren hücrelerde, kullanılan elektrolite, ortamın sıcaklığına ve katot malzemesinin cinsine bağlı olarak hücre voltajı 2,8V- 4,1V aralığında değişkenlik göstermiştir. Sodyum iyon bataryalarda genelde katot malzemesi olarak fosfatlar (olivin ya da NASICON yapıda), elektrolit olarak karbonat bazlı, seramik ya da polimer elektrolitler, anot malzemesi olarak ise karbon bazlı elektrotlar veya silisyum ya da kalay alaşımları elektrot malzemeler kullanılmıştır [Palomares, et al., 2012].

Tablo 2.1: Sodyum ve lityumun karakteristik özellikleri.

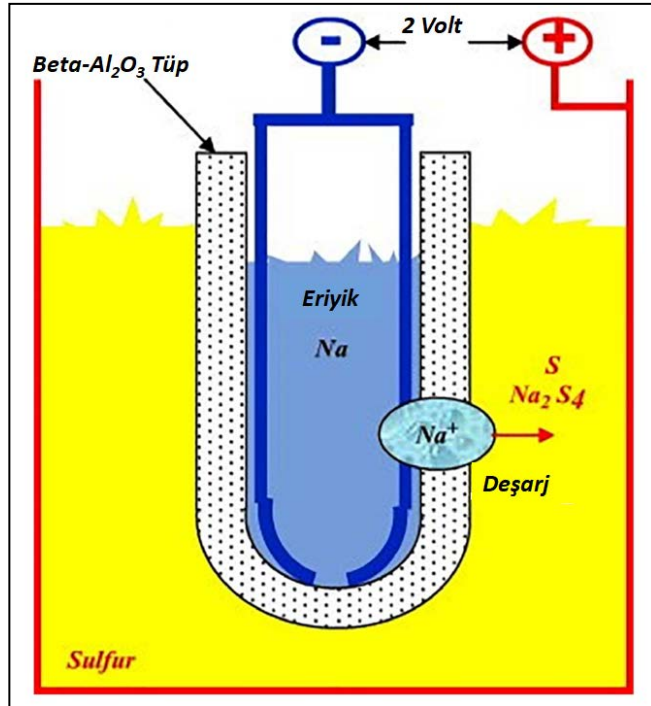
Karakteristik Özellikler	Sodyum (Na)	Lityum (Li)
Fiyatı (Karbonatlar için)	0,07-0,37 €/kg	4,11-4,49 €/kg
Kapasite	1,16 Ah/g	3,86 Ah/g
Voltaj (vs S.H.E)	-2,7 V	-3,0 V

## 2.3. Sodyum-Kükürt Bataryalar

### 2.3.1. Yüksek Sıcaklıkta Çalışan Sodyum-Kükürt Bataryalar

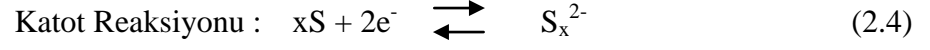
Bataryaların taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımının giderek artması ve elektrikli araç kullanımı fikrinin artık daha çok benimsenmesine bağlı olarak birçok araştırmacı yüksek enerji, yüksek güç yoğunluğuna ve düşük maliyete sahip olan batarya türlerini araştırmaya başlamıştır. Sodyum temelli bataryalar düşük maliyetli olmaları, uzun çevrim ömürleri ve yüksek enerji yoğunlukları ile dikkat çekmektedir [Park et al., 2007].

Sodyum-Kükürt (Na-S) bataryanın temelleri 1966 yılında atılmıştır. Ford Motor Firması'ndan Kummer ve Weber sodyum anot, kükürt katot ve  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seramik elektrolit kullanarak ilk Na-S bataryayı oluşturmuşlardır. Hazırlanan bu hücre oldukça yüksek bir sıcaklık olan 300 °C civarında çalışmakta ve bu nedenle anot ve katot elektrotlar eriyik halindedir. Bu denli yüksek sıcaklıkta çalışılmasının nedeni,  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seramik elektrolitin bu sıcaklık civarında yüksek sodyum iyon iletkenliği göstermesidir [Wen et al., 2008], [Kumar et al., 2017].



Şekil 2.2: Sodyum-Kükürt pilinin şematik gösterimi.

Yüksek sıcaklıkta çalışan bir Na-S pilinde aşağıdaki reaksiyonlar gözlenmektedir:



Yüksek sıcaklıkta çalışan Na-S bataryaların ticari olarak 2003 yılından beri NGK Insulators isimli Japon firması tarafından satışı yapılmaktadır. Bu sistemler yük dengeleme, yedek güç kaynağı ve enerji depolama alanında kullanılmaktadır. 2011 yılında Na-S batarya kullanımına bağlı olarak Japonya'da gerçekleşen bir yangın olayından itibaren NGK firması geçici olarak bu bataryaların üretimini durdurmuştur. Ticarileşme devam etmeden önce bu ciddi güvenlik sorununun çözümlenmesi gerekmektedir [Kumar et al., 2017].

## 2.4. Oda Sıcaklığında Sodyum Kükürt Bataryalar

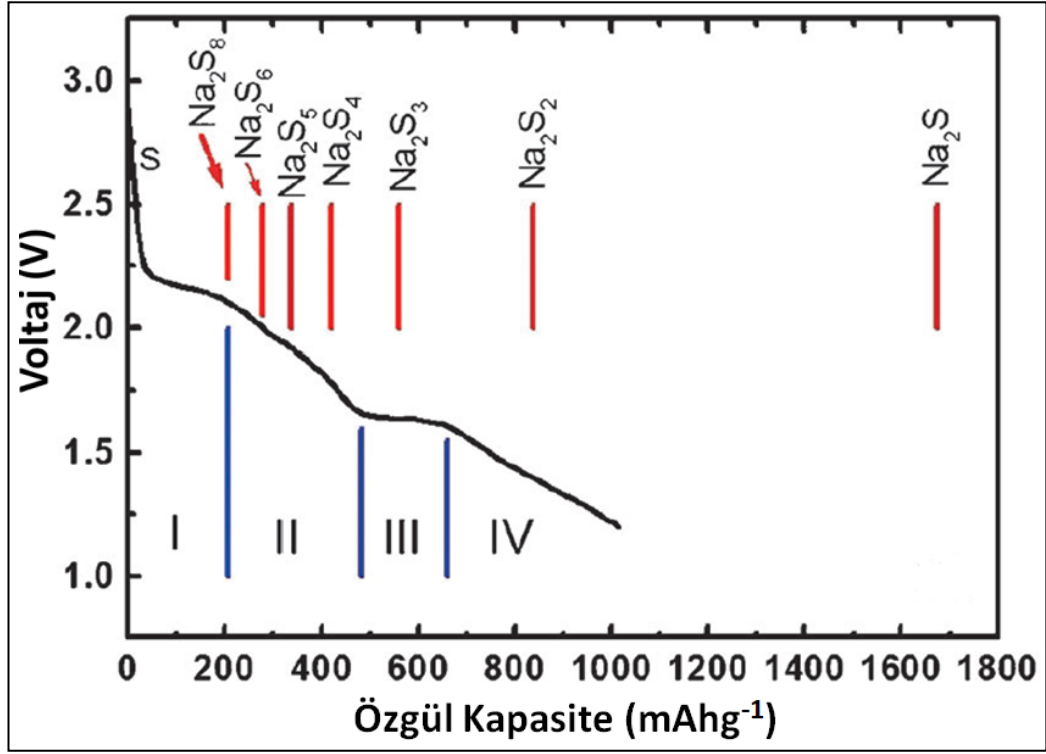
$\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seramik elektrolitinin yüksek iletkenliği için hücrenin çalışma sıcaklığının 300-350°C arasında olması gerekmektedir. Bu sistem düşük maliyet, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü ile öne çıkmaktadır. Batarya malzemelerinin %99'u geri dönüştürülebilmektedir. Ancak, yüksek sıcaklıkta eriyik halde bulunan elektrotlar güvenlik sorunları riski yaratmakta ve bu durum elektrikli araçlarda ve diğer uygulamalarda kullanımlarında engel teşkil etmektedir. Bu riskler, sodyum kükürt bataryaların oda sıcaklığında çalıştırılmasını gündeme getirmiştir. 2006 yılında Ahn ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışma ile aslında bu pil konfigürasyonunun oda sıcaklığında çalışabileceği gösterilmiştir [Yun-Xiao et al., 2017]. Ancak, oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalar, Li-S bataryalar ile benzer sistemlerdir. Bu nedenle iki sistem de aynı problemlere sahiptir.

Bu problemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Deşarj sonunda oluşan uzun zincirli polisülfidlerin ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,  $4 < x < 8$ ) organik elektrolit içerisinde çözünmesi,
- Oluşan bu polisülfidlerin anot ve katot arasında sürekli hareketinin Mekik (Shuttle) Etkisine neden olması,
- Kükürtün deşarj sonunda yüksek hacme sahip olan sodyum sülfite ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) dönüşmesi ve bu hacim genişmesinin (%260) sonucunda katot yapısında gerçekleşen çökme sebebiyle elektronik yolların tıkanması,
- Sodyum kaynaklı dendrit (sodyum yüzeyinde dallanma) oluşumunun gözlenmesi ve bunun da güvenlik problemlerine yol açması.

Bahsi geçen bu problemler bataryanın kapasitesinin hızlıca düşmesine neden olmakta ve pratikte kullanımını engellemektedir.

### 2.4.1. Çalışma Mekanizması

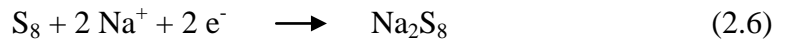


Şekil 2.3: Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryaya ait deşarj profili.

Na-S bataryalara ait voltaj profili Li-S bataryaların voltaj profiline benzemekte ve deşarj reaksiyonu sırasında iki plato gözlenmektedir. Şekil 2.3'te Na-S bataryaya ait bir deşarj profili yer almaktadır. Bu grafikte önemli bölgeler 4 ayrı alana ayrılmıştır ve aşağıda tek tek ele alınacaktır.

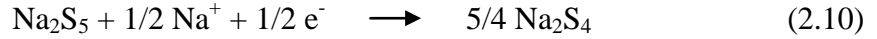
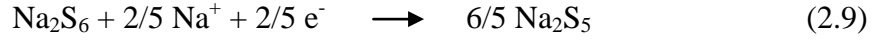
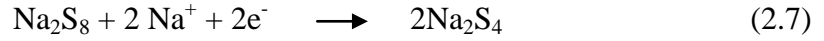
#### 1. Alan:

Ortalama 2,20V (vs Na) bölgesi yüksek voltaj bölgesidir. Bu bölgede halka yapısına sahip kükürt ( $S_8$ )  $Na_2S_8$ 'e dönüşmekte ve katı-sıvı geçişi gözlenmektedir.



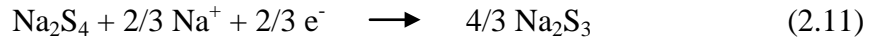
#### 2. Alan:

2,20V-1,65V voltaj aralığındaki bölgedir. Bu bölgede uzun zincirli polisülfidlerin oluşumu ( $Na_2S_x$ ,  $8 > x \geq 4$ ) gerçekleşmektedir. Bu aralıkta oluşan polisülfidler elektrolit içerisinde çözüldüğünden sıvı-sıvı geçişi söz konusudur.



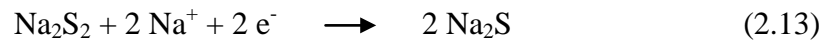
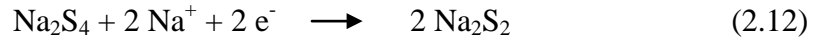
### **3. Alan:**

1,65V civarında bulunan düşük voltaj bölgesidir. Kısa zincirli polisülfidlerin oluşumu ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,  $4 > x \geq 2$ ) gerçekleşmektedir. Sıvı-katı dönüşümü gözlenmektedir.



### **4. Alan:**

1,65V-1,20V aralığında gözlenen bölgedir.  $\text{Na}_2\text{S}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{S}$  oluşumu gözlenmekte ve katı-katı dönüşümü gerçekleşmektedir [Yu et al.,2014].



## **2.4.2. Na-S Bataryalarda Görülen Problemler ve Literatürde Yapılmış Olan Çalışmalar**

### **2.4.2.1. Katotta Görülen Problemler ve Çözüm Önerileri**

Kükürt (S) sarı renkte, moleküler ağırlığı 32,066 g/mol, yoğunluğu 2,07 g/cm<sup>3</sup> ve erime sıcaklığı 115 °C olan bir ametaldir. Çevre dostudur ve doğada bol bulunması sebebi ile de ucuzdur. Oda sıcaklığında yalıtkan olup, iletkenliği  $\sigma = 5.10^{-30}$  S/cm'dir. Yalıtkan bir katot malzemesi olması sebebi ile elektrot malzemesi olarak

kullanılması durumunda iletkenliğinin artırılması gerekmektedir. En bilinen yöntem kükürdün iletken malzemeler ile kompozitinin oluşturulmasıdır. Genellikle yüzey alanları geniş ve iletkenlikleri yüksek olan karbon ketjen siyahı (CKB), aktif karbon veya super P kullanılmaktadır.

Li-S batarya alanında 2009 yılında Linda Nazar ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışma ile kükürde iletkenlik sağlanması açısından yeni bir yaklaşım geliştirilmiştir. Bu çalışmada kükürt, mezo gözenek karbon yapısı içerisine hapsedilmiştir. İlgili yöntem Na-S batarya alanında da sıkça kullanılmaktadır [Nazar, et al., 2009]

Katot kaynaklı görülen bir diğer problem, kükürtün deşarj reaksiyonu sonunda geçirdiği hacim genişmesidir. Deşarj ürünü olan  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in oluşumu sırasında %260 hacim genişmesi gözlenmektedir. Bu problem nedeniyle katot yapısı deforme olmakta ve elektronik bağlantı yolları kesilmektedir. Bunun bir sonucu olarak aktif malzeme kullanımı azalmakta ve kapasite kaybı gerçekleşmektedir.

Kükürt katota ait bir diğer problem ise Li-S bataryalarda da görülen ve pilin ömrünü etkileyen 'Mekik Etkisi'dir. Deşarj sırasında oluşan uzun zincirli polisülfidler katotta yoğunlukla bulunmaktadır. Anot tarafında ise az olduğundan, oluşan konsantrasyon farkı nedeniyle katottaki polisülfidler negatif elektrotta doğru hareket ederler ve sodyum ile reaksiyona girerek kısa zincirli polisülfidleri oluştururlar. Daha sonra kısa zincirli polisülfidler, katota difüze eder ve uzun zincirli polisülfidlere yükseltgenirler. Polisülfidlerin gerçekleştirdiği bu hareket ve reaksiyonlar, anot ve katot arasında sürekli olarak devam eder ve sonsuz bir redoks reaksiyonuna neden olur. Bu durum 'Mekik Etkisi' olarak adlandırılır. Deşarj ürünü olan  $\text{Na}_2\text{S}$ , elektrot yüzeylerine kaplanır ve aktif malzeme kaybına neden olur. Aynı zamanda  $\text{Na}_2\text{S}$  yalıtkan olduğu için hücre direncini de artırır. Bahsedilen bu olumsuzluklar pilin çevrim ömrünü ve kapasitesini etkilemektedir [Song et al., 2013].

Kim ve çalışma arkadaşları, kükürtlü poliakrilonitrilnanofiber (SPAN) örgüsünden oluşan esnek katot kullanmışlardır. Kullanılan katot malzeme herhangi bir bağlayıcı, iletken katkı maddesi ve akım toplayıcı içermediği halde iyi elektrokimyasal özellikler göstermiştir [Kim et al., 2016]. Yu ve Manthiram tarafından çok duvarlı karbon nano-tüp elektrot kullanılmıştır. Bu elektrot, yüksek yüzey alanı sahip akım toplayıcı olarak görev yapmıştır [Yu et al., 2014]. Başka bir çalışmada Yu ve Manthiram, ilk deşarjdan sonra kapasitenin kaybolmasını önlemek için oda sıcaklığında kükürt/uzun zincirli polisülfid redoks çiftiyle çalıştırılan Na-S

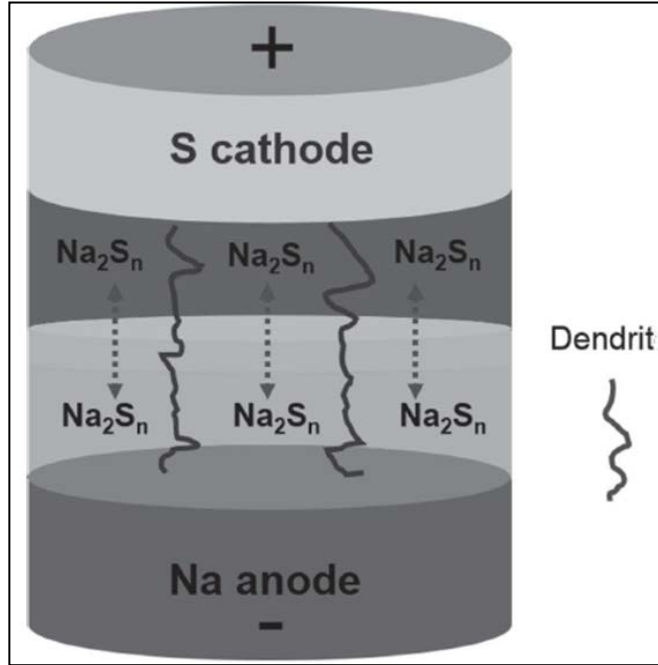
hücreyi geliştirdi. Çözünür polisülfid türlerini hapsetmek ve anotlara göç etmelerini önlemek için kükürt katotu ve ayırıcı arasına bir karbon nano-köpük ara katmanı yerleştirerek gelişmiş bir katot yapısı geliştirmişlerdir [Yu et al., 2014]. Carter ve çalışma arkadaşları tarafından sükrözden türetilmiş mikro gözenekli karbon katot kullanarak, elektrot ve elektrolit aktivitesini, çözülebilir deşarj ara ürünlerinin kaybını etkin bir şekilde azaltabilen çalışma ortaya koymuşlardır [Carter et al., 2017]. Wang ve çalışma arkadaşları tarafından kükürde içi boş mezo gözenekli nano-karbon kürelerden oluşan katot malzeme kullanarak deşarj kapasitesini ve çevrim kararlılığını geliştirmişlerdir [Wang et al., 2016] [Kumar et al., 2017].

#### **2.4.2.2. Anotta Görülen Problemler ve Çözüm Önerileri**

Na-S bataryalara dayalı çalışmaların çoğunda sodyum metali anot olarak kullanılmaktadır. Sodyum yüksek teorik kapasiteye ( $1166 \text{ mA h g}^{-1}$ ) ve düşük redoks potansiyeline sahiptir. Ancak, sodyum metalinin sıvı elektrolit ile kullanımı güvenlik problemlerine neden olabilir. Hücrenin çalışması sırasında sodyum yüzeyinden ayrılan sodyum iyonları, sodyum yüzeyine geri döndüğünde sodyum yüzeyinde tercihli olarak birikir. Bu da dendrit adı verilen yapıları oluşturur. Dendritler kimi zaman seperatörü delerek, katota kadar ulaşır ve kısa devreye neden olur. Diğer yandan, dendritlerin etrafında oluşan aşırı ısınma, hücrenin patlamasına sebebiyet verebilmektedir. Bu yapıların oluşumunun engellenmesi için sodyum yüzeyinin korunması gerekmektedir. Bu bağlamda Lee ve çalışma arkadaşları tarafından Na-Sn-C alaşım anot kullanılarak bataryanın kararlılığı arttırılmış, fakat bu durum açık hücre voltajının (OCV) düşük olmasına neden olmuştur [Manthiram et al., 2015]. Cui ve çalışma grubu, sodyum yüzeyinin korunması için  $\text{NaPF}_6$  tuzunun eter bazlı çözücüler ile kullanımını önermişlerdir [Seh et al., 2015].  $\text{NaPF}_6$  tuzu sayesinde sodyum yüzeyinde NaF bileşeni oluşmuş ve bu bileşen sodyum yüzeyini pasifleştirmiştir.

Yukarıda bahsi geçen çalışmaların yanında, sodyum harici anot malzemelerinin kullanımı yöntemi de literatürde yer almaktadır. Bu çalışmalardan birinde anot olarak sert karbon kullanılmıştır [Kohl et al., 2016]. Sert karbon anot kullanımı ile Mekik Etkisi'nin önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Anot yüzeyinin korunması için anot yüzeyinde bir ilk katı elektrolit arayüzü (Solid Electrolyte Interface-SEI) oluşturulması amacıyla elektrolit olarak dietil karbonat, etilen karbonat ve floroetilen

karbonat içeren çözelti kullanılmıştır.  $\text{Na}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5$  katkılı tetraetilen glikol dimetil eter bazlı elektrolit kullanılarak ikinci bir elektrolit arayüzü oluşturulması sağlanmış ve Mekik Etkisi daha da azaltılmıştır. Diğer yandan, lityum ve sodyumun benzer yapısal özelliklere sahip olması nedeniyle, lityum iyon bataryalar için geliştirilen pil konfigürasyonları sodyum bataryalara da uyarlanmıştır. Bu amaçla, içi boş karbon-kükürt kompozit katot ve nano yapılı kalay-karbon anot kullanılarak, sodyum triflorometan sülfonat ( $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ) içeren TEGDME elektroliti varlığında performans testi yapılmıştır. Geliştirilen pil ile yüksek elektrot kinetiğinin ve daha uzun çevrim ömrünün elde edilmesi sağlanmış ve Mekik Etkisi'nin önüne büyük ölçüde geçilmiştir [Lee et al., 2013].



Şekil 2.4: Oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryada gözlenen dendrit oluşumunun şematik gösterimi.

## 2.5. Alternatif Katot Elektrotu: $\text{Na}_2\text{S}$

Na-S bataryalarda görülen en önemli problem, ilk çevrimlerin ardından gerçekleşen hızlı kapasite kaybıdır. Bunun en önemli nedenlerinden biri, deşarj sonucu oluşan ve büyük hacim genişmesine neden olan sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) oluşumudur. Gerçekleşen hacim genişmesi katot yapısının çökmesine ve elektronik bağlantıların kopmasına neden olmaktadır. Hacim genişmesini önlemek için yapılabilecek en akılcı çözümün deşarj ürünü olan  $\text{Na}_2\text{S}$  kullanımı olduğu

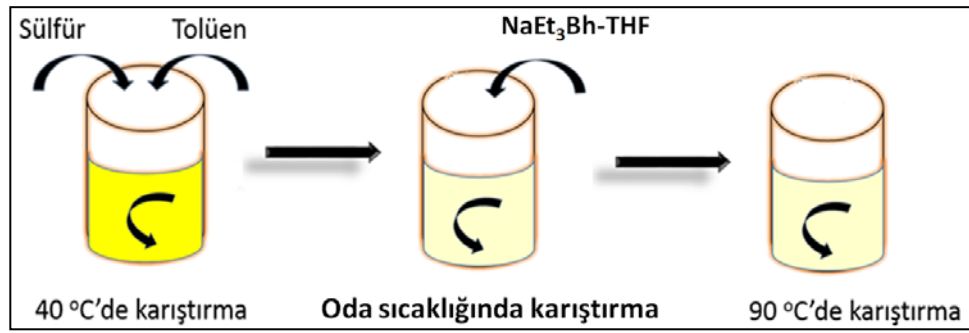
düşünülmektedir. Çünkü halihazırda yüksek hacimde bulunan  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in kükürde dönüşümünde hacim genişmesinin aksine hacim küçülmesi gerçekleşecektir. Bu sayede katot deformasyonu engellenmiş olacaktır. Diğer yandan,  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in zaten sodyumlu bir yapıda olması sayesinde sodyum iyonu içermeyen anot yapılarıyla (Sn gibi) hücrenin oluşturmasının da yolu açılacak, bu sayede güvenlik problemleri de ortadan kalkmış olacaktır. Tüm bu avantajların yanı sıra,  $\text{Na}_2\text{S}$  görece yüksek teorik kapasiteye (666 mAh/g) sahiptir. Ancak,  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in sırasında ileri derecedeki yalıtkanlığı nedeniyle kullanımı sırasında mutlaka iletken yapılarla kompozitinin oluşturulması gerekmektedir.

Şu zamana kadar oda sıcaklığında çalışan Na-S batarya alanında  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in katot olarak kullanıldığı 2 adet çalışma vardır. Bunlar  $\text{Na}_2\text{S}$  ile karbon kompozitlerini oluşturmaya yönelik çalışmalardır. Bu çalışmalarda kullanılan karbon yapıları aktifleştirilmiş karbon nano-fiber [Yu et al., 2016] ve karbon nano-tüptür [Yu et al., 2015].  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in katot olarak kullanımı alanında fazla çalışma yapılmamıştır ve bu alanda ilerleme kaydedilmesi için farklı yöntemlerin denenmesine ihtiyaç vardır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Na<sub>2</sub>S Sentezi

Tez çalışmasında katot olarak kullanılacak olan sodyum sülfid (Na<sub>2</sub>S), Cairns ve çalışma grubunun lityum sülfid sentezine göre uyarlanarak sentezlenmiştir. Na<sub>2</sub>S'in neme karşı hassas olması sebebi ile tüm deneysel çalışmalar oksijen ve nem seviyesi 0,5 ppm altında olan yüksek saflıkta argon dolu kabin içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1: Na<sub>2</sub>S sentez şeması.

Na<sub>2</sub>S'in sentez prosedürünü özetleyen bir şema Şekil 3.1'de resmedilmiştir. İlk olarak, 128 mg kükürt (Alfa Aesar), 6 ml tolüen içinde 40 °C'de 5 dakika karıştırılarak çözdürülmüştür. Elde edilen çözeltiliye sodyum kaynağı olarak 8,4 mL 1 M sodyum trietil borahidrat (NaEt<sub>3</sub>BH in THF Sigma) eklenerek oda sıcaklığında 2 dakika karıştırılmıştır. Ardından, çözeltinin sıcaklığı 90 °C'ye yükseltilmiştir. Çözelti 90 °C'de 7 dakika süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen beyaz renkteki tozlar (sodyum sülfid) tetrahidrofuran (THF-VWR) ve/veya hekzan ile santrifüj işleminden geçirilerek muamele edilmiştir. Bu işlemin ardından tozlar eldivenli kabin içerisinde kurumaya bırakılmıştır.

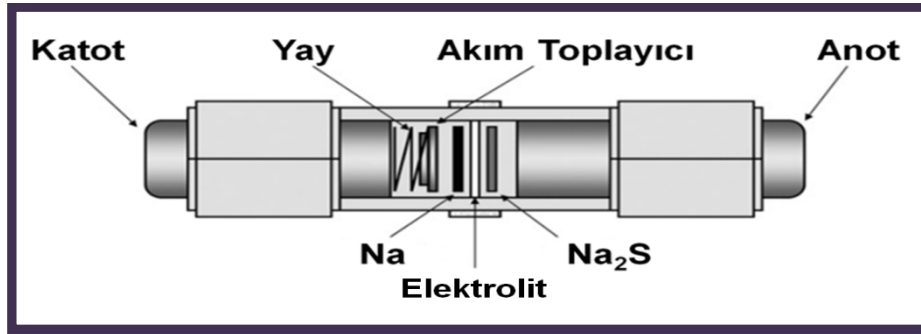
#### 3.2. Na<sub>2</sub>S/C Katot Kompoziti Oluşturulması

Sodyum sülfidin yalıtkan bir malzemedir. Bu nedenle iletkenliğinin artırılması için iletkenliği yüksek olan bir karbon malzemesi ile kompozitinin oluşturulması gerekmektedir. İlgili çalışmada bu amaca yönelik olarak karbon ketjen siyahı (CKB) kullanılmıştır. Deneysel süreçte Na<sub>2</sub>S ve CKB kompozitinin oluşturulması için Retsch

MM 40 marka bilyalı değirmen ve havan kullanılmıştır. Öncelikle bilyalı değirmende farklı öğütme süreleri ve 20 rpm hız ile hazırlanmış kompozitler oluşturulmuş ve ardından havan ile muamele edilmiş olan Na<sub>2</sub>S/CKB kompoziti hazırlanarak, bu yöntemlerin elektrokimyasal performans testlerine etkisi incelenmiştir. Kullanılan farklı karıştırma teknikleri dışında, farklı oranlarda Na<sub>2</sub>S/CKB karışımı hazırlanarak, optimum değeri veren konfigürasyon seçilmiştir.

### 3.3. Hücre Konfigürasyonu

Elektrokimyasal test performans testleri Swagelok™ hücreleri kullanılarak yapılmıştır. Anot olarak sodyum, katot olarak ise sentezlenen Na<sub>2</sub>S/CKB kullanılmıştır. Elektrolit olarak ise 1M sodyum perklorat (NaClO<sub>4</sub>) içeren propilen karbonat (PC) ve 1M sodyum triflorometan sulfonat içeren (NaOTF) tetraetilen glikol dimetil eterde (TEGDME) kullanılmıştır.

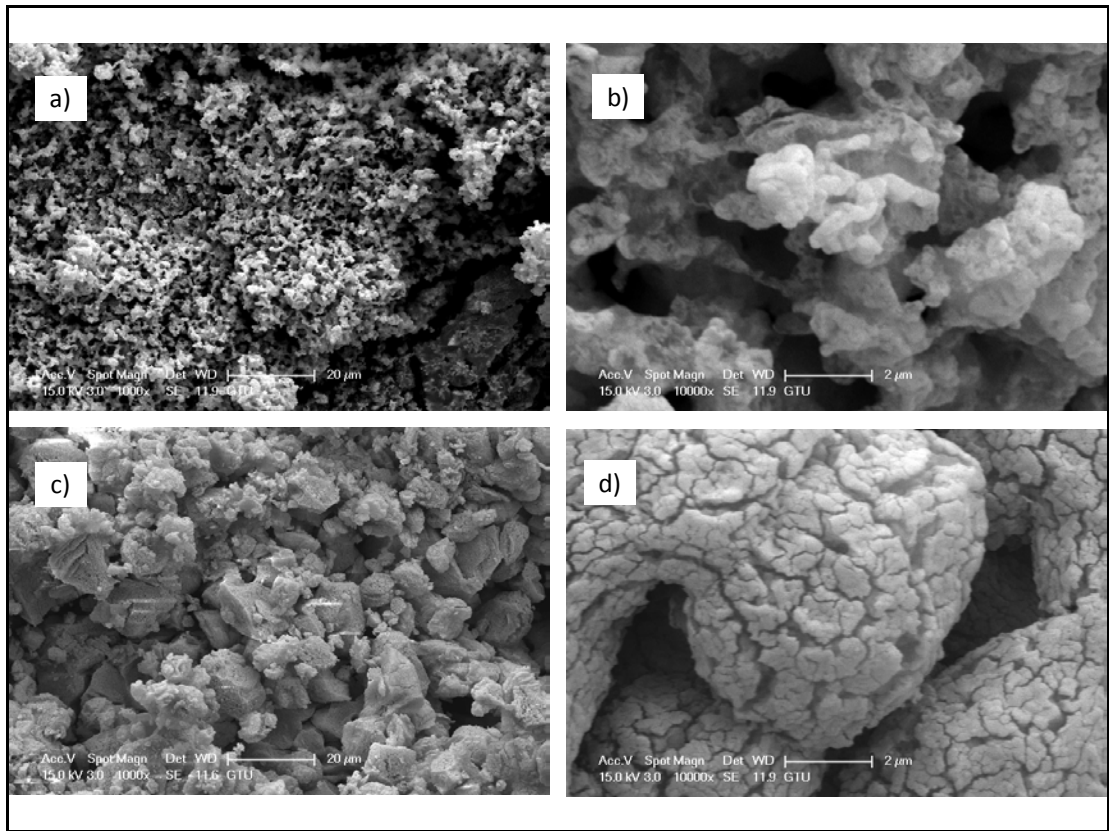


Şekil 3.2: Swagelok™ batarya konfigürasyonu.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1. Ticari $\text{Na}_2\text{S}$ ve Sentezlenen $\text{Na}_2\text{S}$ Yapısal Karakterizasyonu

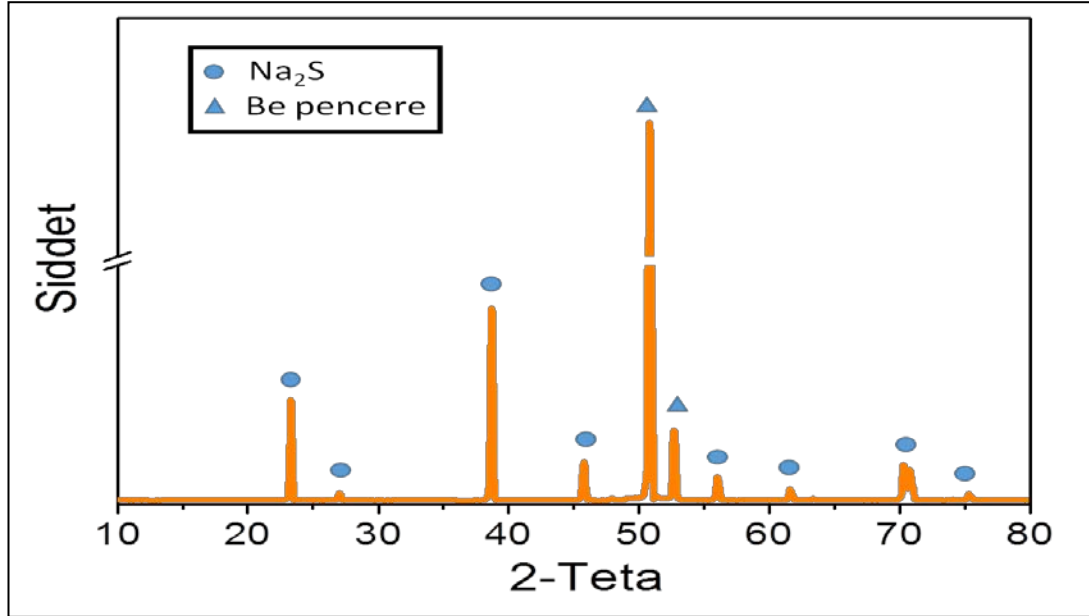
Sentezlenen numunelerin X-Işını Kırınım (XRD) desenleri “Bruker D8 Advance” marka XRD cihazı kullanılarak ( $\theta$ - $2\theta$  modunda,  $\text{Co K}\alpha$  ışınması,  $k = 1,7903 \text{ \AA}$ ) elde edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Philips XL30 cihazı ile çekilmiştir.



Şekil 4.1: a) Sentezlenen  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in 1000X büyütme, b) Sentezlenen  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in 10000X büyütme, c) Ticari  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in 1000X büyütme, d) Ticari  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in 10000X büyütme SEM görüntüleri.

Şekilde 4.1.a ve 4.1.b'de laboratuvar ortamında sentezlenen  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in, Şekil 4.1.c ve 4.1.d'de ticari  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri gösterilmektedir. Sentez ve ticari  $\text{Na}_2\text{S}$  partikülleri karşılaştırıldığında, ticari  $\text{Na}_2\text{S}$  partiküllerinin çoğunlukla aglomere halde ve homojen olmayan bir partikül dağılımına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.1.c ve d). Ticari  $\text{Na}_2\text{S}$  partiküllerinin

nanometre mertebesinde partikül boyutuna sahip olmadığı görülmektedir. Diğer yandan, sentezlenen  $\text{Na}_2\text{S}$  partiküllerinin SEM görüntülerine bakıldığında partikül boyutunun homojen dağılım gösterdiği ve nanometre boyutunda olduğu görülmektedir (Şekil 4.1.a ve b).



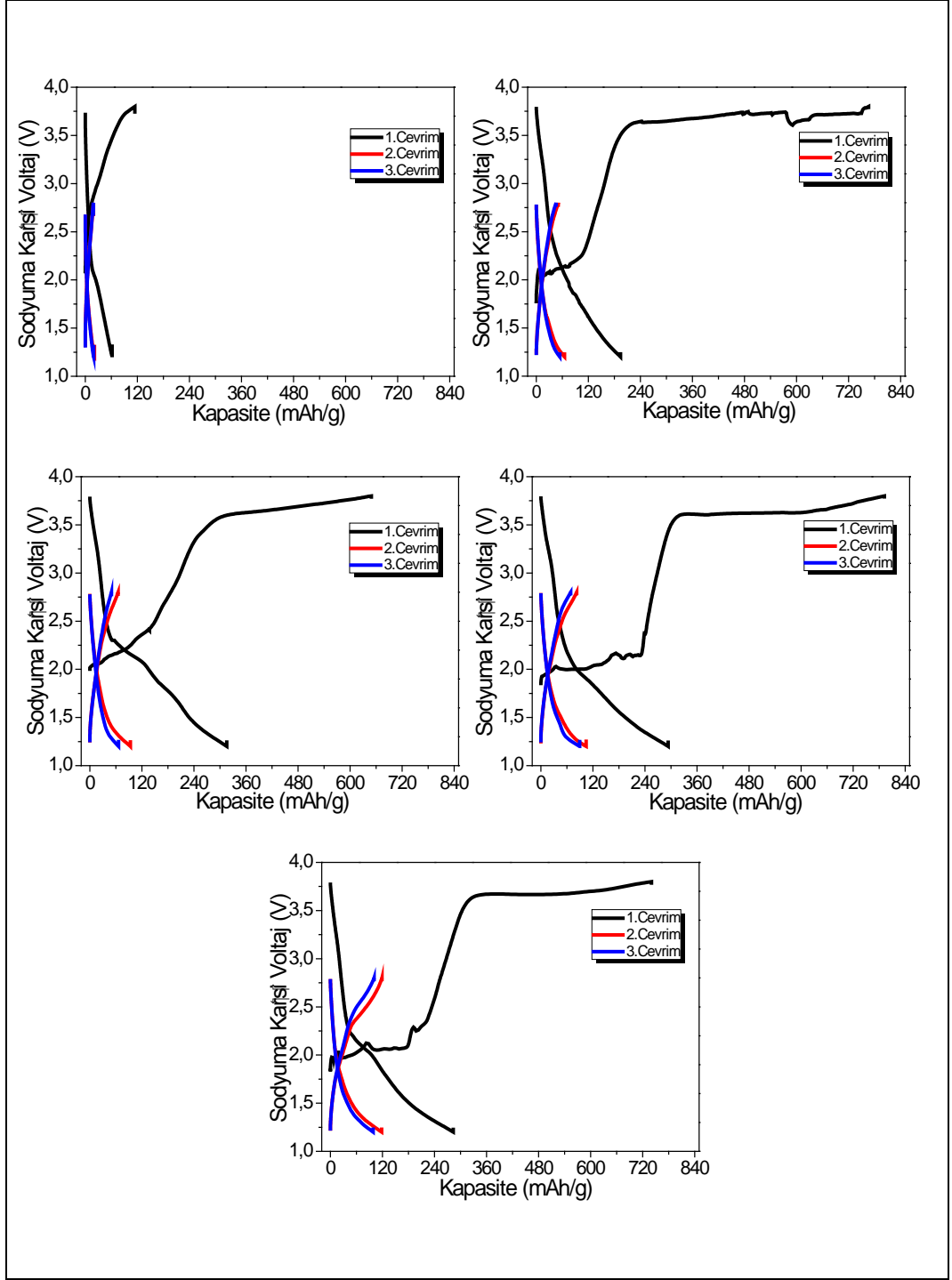
Şekil 4.2: Sentezlenen  $\text{Na}_2\text{S}$  XRD Sonucu.

$\text{Na}_2\text{S}$  partiküllerinin başarıyla sentezlenip sentezlenmediğinin tespiti için X-Işını Kırınımı (XRD) kullanılmıştır.  $\text{Na}_2\text{S}$  oldukça higroskopik bir malzeme olduğundan, XRD işlemi için bir berilyum penceresi ile kaplanmış olan numune tutucu kullanılmıştır. Şekil 4.2, laboratuvar koşullarında sentezlenen  $\text{Na}_2\text{S}$  partiküllerinin X-Işını Kırınım modelini göstermektedir. Şekilde bulunan keskin pikler, kristalin  $\text{Na}_2\text{S}$  partiküllerini temsil etmektedir. Bu bilgilerin ışığında, Cairns metodu ile sentezlenmiş olan  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in herhangi bir safsızlık oluşmadan elde edildiği söylenebilir.

## **4.2. Sentezlenen Na<sub>2</sub>S'in Elektrokimyasal Test Sonuçları**

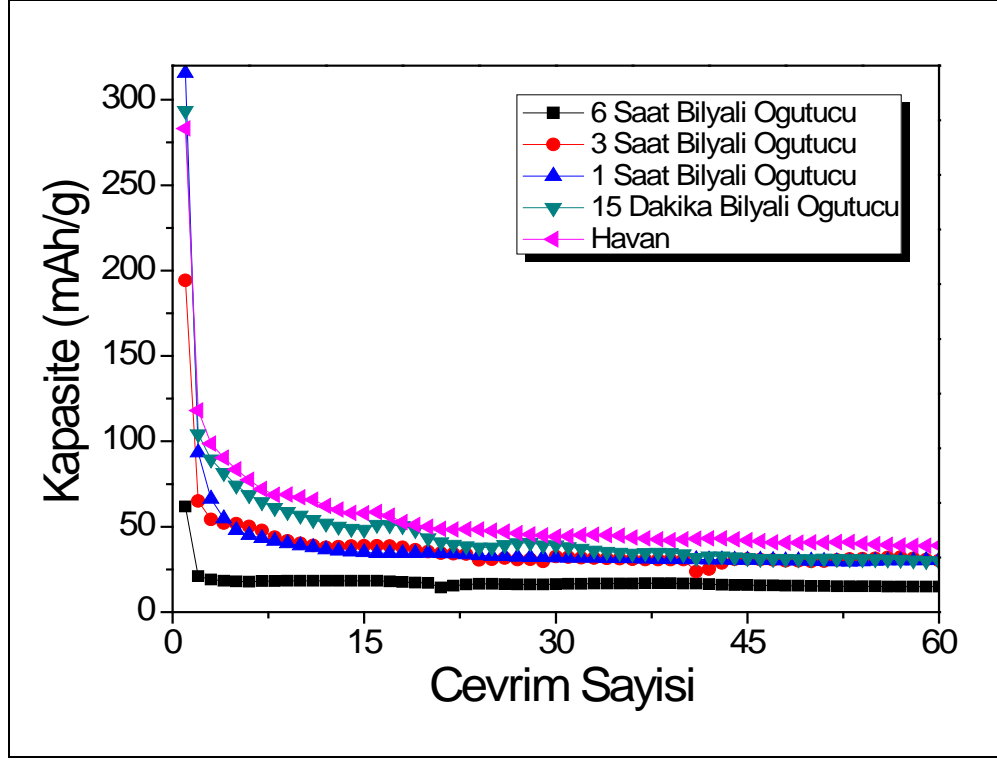
### **4.2.1. Havanda ve Bilyalı Değirmende Farklı Öğütme Süreleri Uygulanarak Kompozit Oluşturulması**

Laboratuvar ortamında sentezlenmiş olan Na<sub>2</sub>S'in elektrokimyasal performansını test etmek için öncelikle karbon ketjen siyahı ile 1:1 oranında kompoziti hazırlanmıştır. Kompozitler bilyalı değirmende 20 rpm hızda, 6 saat, 3 saat, 1 saat ve 15 dakika süre ile muamele edilerek oluşturulmuştur. Bunun yanı sıra aynı oranda karışım, havan ile muamele edilmiştir. Elektrolit, 1M sodyum perkloratın (NaClO<sub>4</sub>) propilen karbonat (PC) içerisinde çözdürülmesiyle hazırlanmıştır. Kompozitler, sodyum metale karşı test edilmiştir. Sodyum aynı zamanda referans elektrot olarak da kullanılmıştır. Piller ilk çevrimde aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 4.3: Laboratuvar ortamında sentezlenmiş  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in CKB ile bilyalı değirmende farklı karıştırma sürelerinin ve farklı karıştırma tekniklerinin elektrokimyasal performans açısından karşılaştırılması.  $\text{Na}_2\text{S}:\text{CKB}$  (1:1) kompozitinin a) 6 saat, b) 3 saat, c) 1 saat, d) 15 dakika süreyle bilyalı değirmende ve e) havanda muamelesi.

Not: Testlerde kompozit olarak  $\text{Na}_2\text{S}/\text{CKB}$  (1:1) ve elektrolit olarak 1M  $\text{NaClO}_4$  çözündüğü propilen karbonat (PC) kullanılmıştır. İlk çevrimde aktivasyon işlemi uygulanmıştır; voltaj değeri 3,8V ve çevrim hızı  $C/20$ 'tir. Devam eden çevrimlerde voltaj değeri 1,2V-2,8V'dir ve çevrim hızı  $C/10$ 'dur.



Şekil 4.4: Farklı karıştırma sürelerinde muamele edilmiş Na<sub>2</sub>S/CKB içeren pillere ait deşarj kapasitesi-çevrim sayısı karşılaştırması.

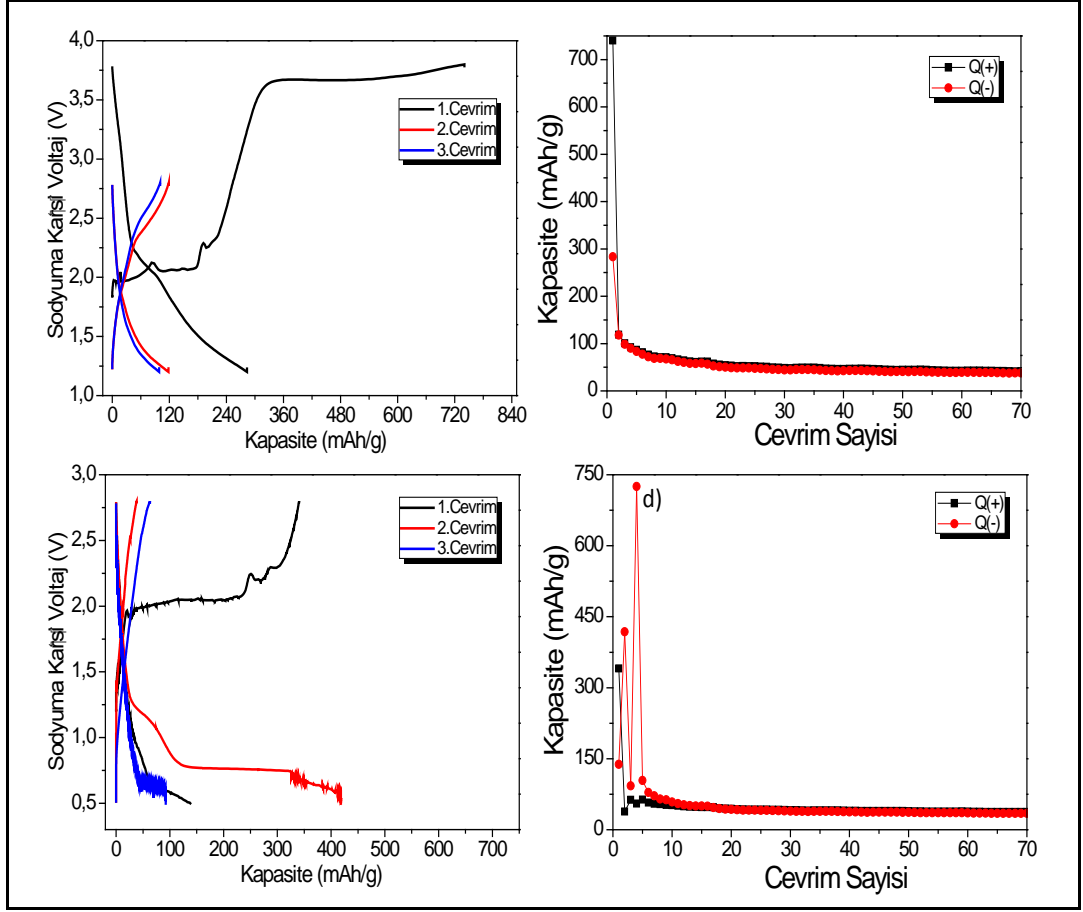
Not: Testlerde kompozit olarak Na<sub>2</sub>S/CKB (1:1) ve elektrolit olarak 1M NaClO<sub>4</sub> çözüldüğü propilen karbonat (PC) kullanılmıştır. İlk çevrimde aktivasyon işlemi uygulanmıştır; voltaj değeri 3,8V ve çevrim hızı C/20'tir. Devam eden çevrimlerde voltaj değeri 1,2V-2,8V'dir ve çevrim hızı C/10'dur.

Na<sub>2</sub>S partiküllerini elektrokimyasal olarak aktif hale getirmek için, tüm hücreler ilk çevrimde C/20 hızında 3,8V seviyesine şarj edilmiştir. Döngülerin geri kalanı için mevcut hız C/10 olarak belirlenmiş ve 1,2V-2,8V aralığında çalışılmıştır. Şekil 4.3'te pillere ait voltaj profilleri gösterilmektedir. Kükürt tabanlı pillerde genellikle eter bazlı çözücüler kullanılmakta ve bunun sonucunda deşarj profilinde 2 plato görülmektedir. Ancak ilgili grafiklerde tek plato görülmektedir (Şekil 4.3). Bu durum karbonat bazlı çözücü kullanımından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3'te voltaj profili gösterilmekte olan pillerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısı Şekil 4.4 grafiğinde gösterilmektedir. Grafiğe göre, bilyalı öğütme süresi arttıkça, deşarj kapasitesinin düştüğü görülmektedir. Buna karşılık, havanda muamele edilmiş Na<sub>2</sub>S/CKB kompozitine ait pilin en iyi sonuç verdiği grafikten anlaşılmaktadır. Literatürde günümüze kadar verilen bilgilere dayanarak bilyalı değirmende muamele edilen öğütme süresi arttıkça deşarj kapasitesinin artması beklenmektedir. Ancak beklenenin aksine değirmen süresi arttıkça deşarj kapasitesi azalmıştır. Bu durum

öğütme süresi artışının kompozit yapısını bozmasına ve/veya değirmende öğütme süresinin artışı ile nanometre büyüklüğündeki Na<sub>2</sub>S partiküllerin topaklanması ihtimaline bağlanmıştır.

#### 4.2.2. Katot Kesme Voltajı Belirlenmesi

Laboratuvar ortamında sentezlenmiş olan Na<sub>2</sub>S ile 1:1 oranında Na<sub>2</sub>S:CKB kompoziti oluşturulmuştur. 1M sodyum perkloratın (NaClO<sub>4</sub>) propilen karbonat (PC) içerisinde çözdürülmesiyle hazırlanmış olan elektrolit kullanılarak hücreler hazırlanmıştır. Na<sub>2</sub>S partiküllerini elektrokimyasal olarak aktif hale getirmek için bütün piller ilk çevrimde C/20 hız uygulanarak 3,8 V seviyesine şarj edilmiştir. Döngülerin geri kalanı için mevcut hız C/10 olarak belirlenmiş ve 1,2V-2,8V aralığında çalışılmıştır. Şekil 4.5.a ve Şekil 4.5.b'de aktivasyon işlemi uygulanan pillere ait çevrim sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.5 c ve Şekil 4.5.d'de sonuçları gösterilmekte olan pile ise aktivasyon işlemi uygulanmamıştır ve 0,5V-2,8V aralığında çalışılmıştır. Na<sub>2</sub>S hem elektriksel hem de iyonik olarak yalıtkan olduğundan dolayı elektrokimyasal olarak aktif bir malzeme değildir. Aktif olmamasına bağlı olarak ilk çevrimde, Na<sub>2</sub>S'in sülfüre dönüşüm reaksiyonunda aktivasyon bariyeri meydana gelmektedir. Meydana gelen aktivasyon bariyerinin düşük akım yoğunluğunda yüksek voltaj değerine çıkılması ile çözüleceği kanısı taşımaktadır. Bu sebep ile aktivasyon uygulanan pilde Na<sub>2</sub>S partikülleri elektrokimyasal olarak aktif hale getirildiğinden dolayı, performansın daha iyi olması beklenmektedir. Fakat 0,5 V-2,8V (vs Na<sup>+</sup>/Na) aralığında çalıştırılmış olan pil konfigürasyonundan kapasite olarak çok farklı bir sonuç elde edilmemiştir. Bunun nedeni, aktivasyon işleminin genelde µm boyutundaki sülfid partiküllerinde sonuç vermesidir. Ancak, tez çalışmasında sentezlenen Na<sub>2</sub>S halihazırda nano boyutta olduğu için aktivasyon işleminin sonuca ekstra bir katkıda bulunmadığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, yüksek voltaj seviyelerine çıkılması elektrolitin bozunmasına neden olacaktır. Bu bağlamda, aktivasyon uygulanan pilde ilk şarj sırasında elektrolit bozunması riski olduğundan ve sentezlenen Na<sub>2</sub>S'in halihazırda nano boyutta olmasına nedeniyle çalışmalara 0,5V – 2,8V aralığında devam edilmiştir [Zu et al., 2014], [Wu et al., 2015].



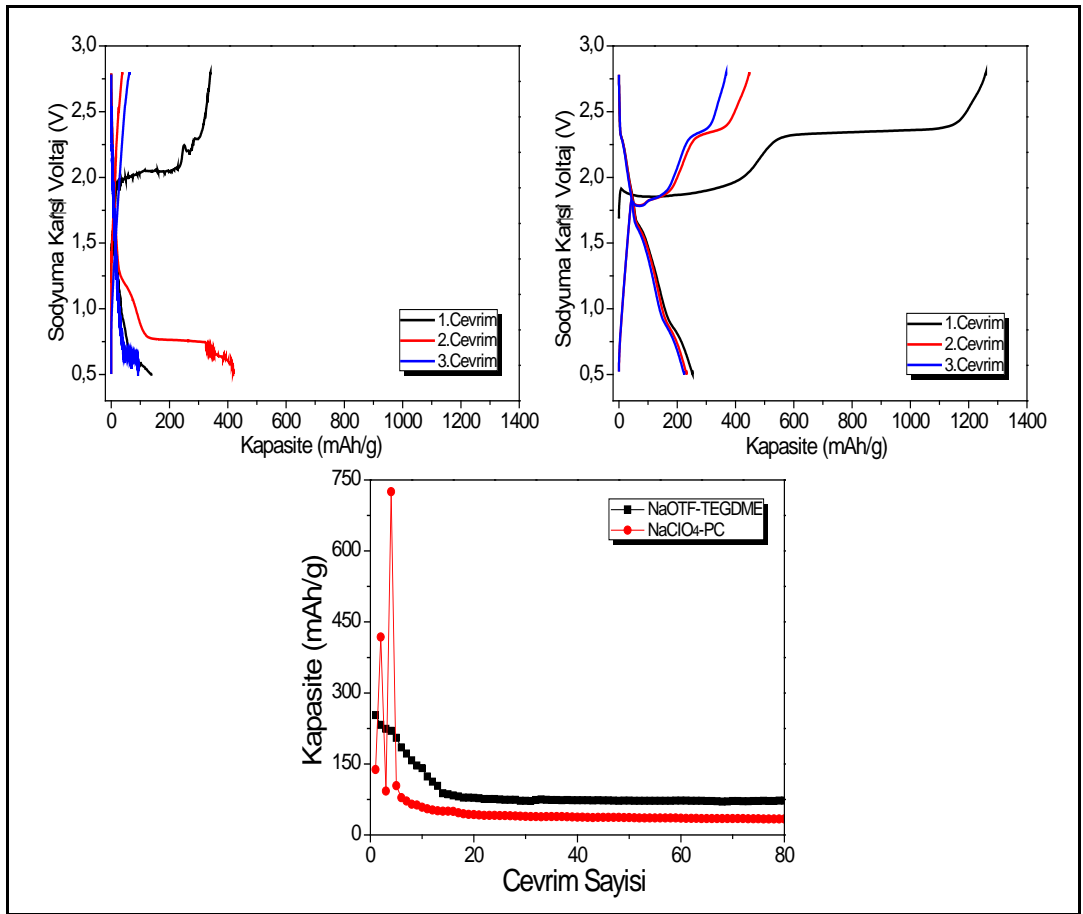
Şekil 4.5: Katot kesme-voltajı karşılaştırma a) Aktivasyon işlemi yapılan numunenin voltaj-kapasite grafiği, b) Aktivasyon işlemi yapılan numunenin kapasite-çevrim sayısı grafiği, c) Voltaj-kapasite, d) Kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Not: Testlerde kompozit olarak Na<sub>2</sub>S/CKB (1:1) ve elektrolit olarak 1M NaClO<sub>4</sub> çözündüğü propilen karbonat (PC) kullanılmıştır. a,b) Aktivasyonlu (İlk çevrimde voltaj değeri 3,8V, çevrim hızı C/20, devam eden çevrimlerde voltaj değeri 1,2V-2,8V, çevrim hızı C/10), c,d) Voltaj değeri 0,5V-2,8V, çevrim hızı C/10.

#### 4.2.3. Elektrolit Etkisi

Laboratuvar ortamında sentezlenen Na<sub>2</sub>S ve karbon ketjensiyahı ile karıştırılarak hazırlanmış olan katot kompozitleri, farklı elektrolitler kullanılarak test edilmiştir. Elektrolitler, 1M sodyum perkloratın (NaClO<sub>4</sub>) propilen karbonatta (PC) ve 1M sodyum triflorometan sulfonatın (NaOTF) tetraetilen glikol dimetil eterde (TEGDME) çözdürülmesiyle hazırlanmış, referans ve karşıt elektrot olarak sodyum metaline karşı C/10 hızında ve 0,5-2,8 V aralığında test edilmiştir. Şekil 4.6.a'da gösterilmekte olan akım-voltaj grafiğinde tipik sülfür bazlı batarya voltaj profili görülmemektedir. Bu durum, karbonat bazlı çözücü kullanılmasından

kaynaklanmaktadır. Bunun yanı sıra, Şekil 4.6.b’de gösterilen grafikte eter bazlı çözücü kullanıldığından dolayı sülfür bazlı bataryalar için tipik olan iki plato davranışı görülmektedir. Bu platolar sülfürün deşarj sırasındaki faz dönüşümünü göstermektedir. Yüksek deşarj voltajında (~2,2 V vs Na<sup>+</sup>/Na) sülfür uzun zincirli polisülfütlere, düşük deşarj voltajında ise uzun zincirli polisülfütlere kısa zincirli polisülfütlere dönüşmektedir. Şekil 4.6.c’de yer alan deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği sonucuna bakarak en iyi sonucu NaOTF-TEGDME elektrolitinin verdiği görülmektedir. Bu sebeple çalışmalara 1 M NaOTF içeren TEGDME elektrolit konfigürasyonu ile devam edilmiştir.

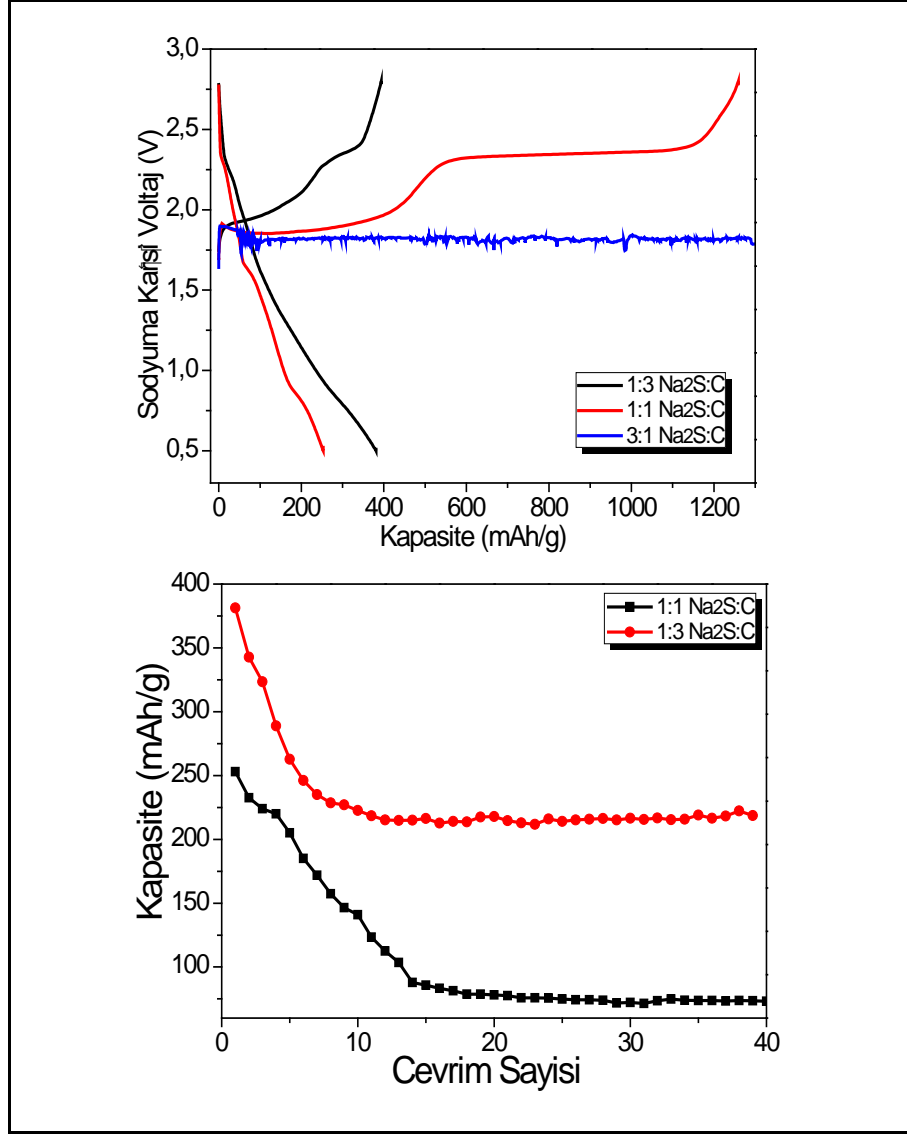


Şekil 4.6: Farklı elektrolitlere ait elektrokimyasal test sonuçları a) 1M NaClO<sub>4</sub> - PC elektrolitine ait voltaj-kapasite, b) 1M NaOTF-TEGDME elektrolitine ait voltaj-kapasite, c) 1M NaClO<sub>4</sub> - PC ve 1M NaOTF-TEGDME elektrolitlerine ait deşarj kapasite-çevrim sayısı.

Not: Testlerde kompozit olarak Na<sub>2</sub>S/CKB (1:1) kullanılmıştır. Elektrolit olarak 1M NaClO<sub>4</sub> propilen karbonat (PC) ve 1M NaOTF tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME), voltaj değeri 0,5V-2,8V, çevrim hızı C/10.

#### 4.2.4. Karbon Etkisi

$\text{Na}_2\text{S}$  iyonik ve elektriksel olarak yalıtkan bir malzemedir. Sentezlenmiş  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in iletkenliğinin artırılması için iletken malzeme olarak karbon ketjen siyahı (CKB) kullanılmıştır. 1:3, 1:1, 3:1 oranlarında  $\text{Na}_2\text{S}$ :CKB kompozitleri hazırlanmıştır. Elektrolit olarak 1M NaOTF/TEGDME kullanılmıştır. Kompozitler, referans ve karşıt elektrot olarak sodyum metaline karşı C/10 hızında ve 0,5-2,8 V (vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) aralığında test edilmiştir. Şekil 4.7'de bulunan grafiklere bakıldığı zaman en düşük karbon oranına sahip olan 3:1 kompozisyonundaki  $\text{Na}_2\text{S}$ :CKB katot konfigürasyonunun tam anlamı ile çalışmadığı görülmüştür. Buna karşın, karbon oranı en fazla olan 1:3 oranındaki katot kompoziti daha düşük polarizasyon göstermiştir. Kompozitteki karbon oranının arttırılmasıyla kapasitede artış sağlanmıştır. Bu durum nedeninin  $\text{Na}_2\text{S}$ 'in yüksek yalıtkan doğası olduğu düşünülmektedir. 40 çevrim sonrasında ortalama 218 mAh/g kapasite elde edilmiştir.

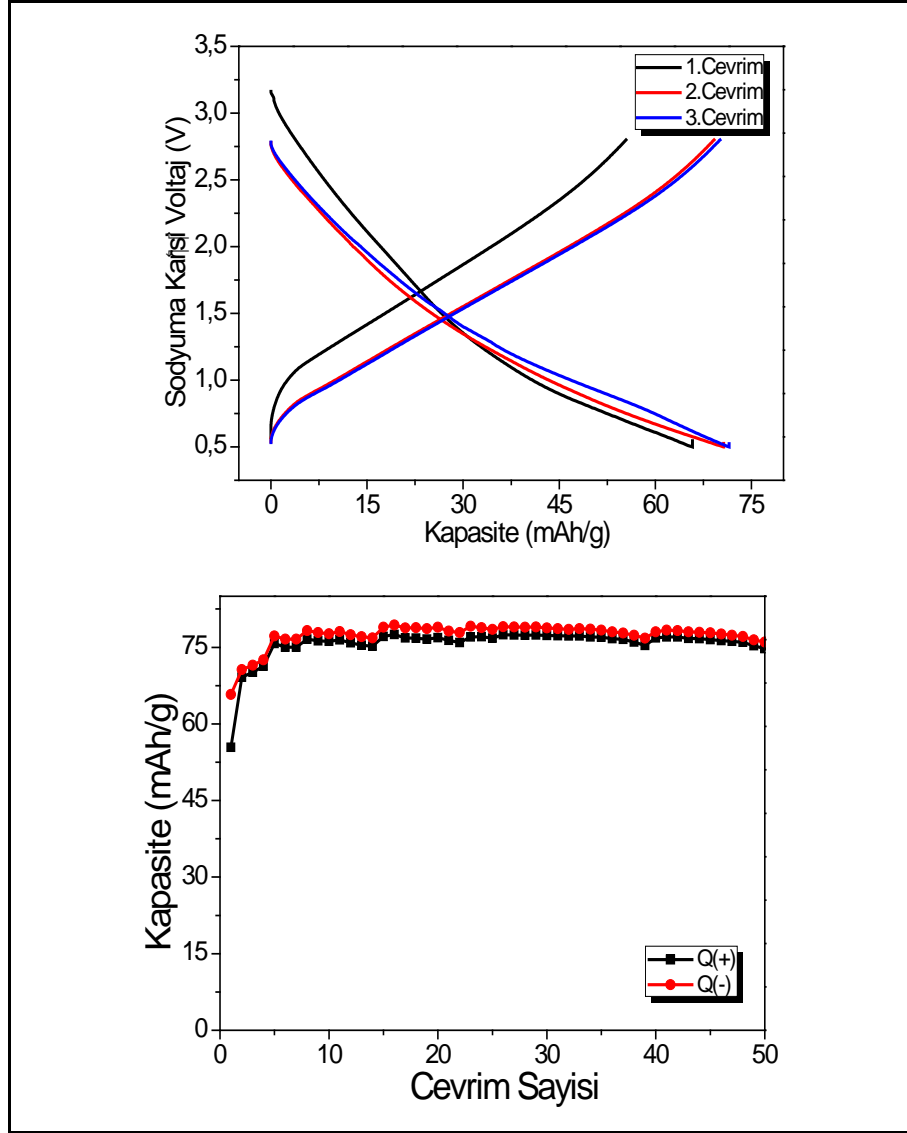


Şekil 4.7: Laboratuvar ortamında sentezlenmiş Na<sub>2</sub>S'in ve farklı CKB (karbon) oranları ile oluşturulan kompozitlerin a) voltaj profilleri, b) Kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Not: Testlerde kompozit olarak Na<sub>2</sub>S/CKB(1:3, 1:1, 3:1) ve elektrolit olarak 1M NaOTF tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) kullanılmıştır. Voltaj değeri 0,5V-2,8V, çevrim hızı C/10' dur.

Pillerin kapasitesine karbonun etkisi de ayrıca incelenmiştir. Karbon kaynağı olarak karbon ketjen siyahı (CKB) kullanılmıştır. CKB numunesi, referans ve karşı elektrot olarak sodyum metaline karşı C/10 hızında ve 0,5V-2,8V aralığında test edilmiştir. Şekil 4.8 a ve b grafiklerinde görüldüğü üzere pil deşarj ile başlamıştır. 50 çevrim sonrasında 75 mAh/g deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Bu durumda, Na<sub>2</sub>S:CKB kompozitinin katot olarak kullanıldığı pilden 40 çevrim sonrası 78 mAh/g

deşarj kapasitesi elde edildiği düşünülürken, kapasitenin çoğunun yine Na<sub>2</sub>S'ten geldiği bu sonuç ile birlikte açıkça görülebilmektedir.



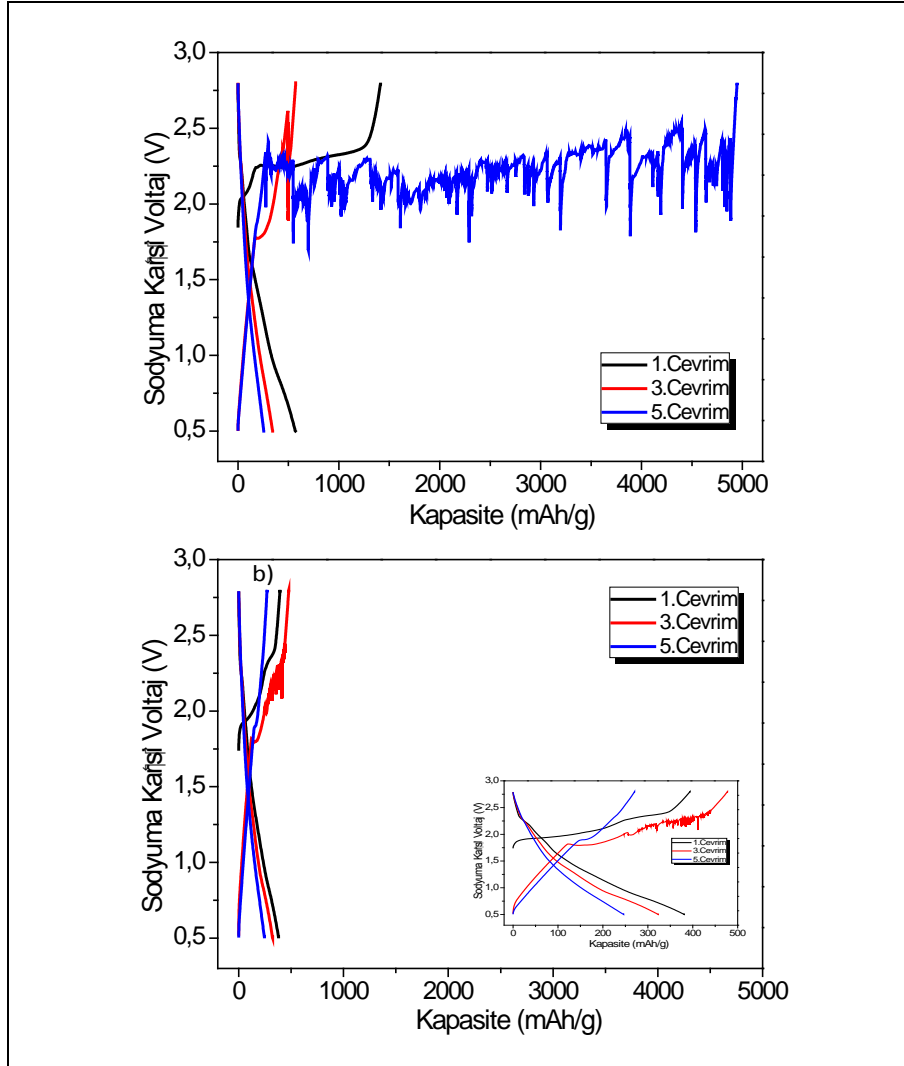
Şekil 4.8: CKB (karbon) ait a) voltaj profilleri, b) Kapasite-çevrim sayısı grafiği.

Not: Elektrot olarak CKB ve elektrolit olarak 1M NaOTF tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) kullanılmıştır. Voltaj değeri 0,5V-2,8V, çevrim hızı C/10'dur.

#### 4.2.5. Ticari-Sentez Na<sub>2</sub>S Karşılaştırılması

Çalışmalarda son olarak, sentezlenen ve optimizasyonu yapılan ve ticari olarak temin edilen Na<sub>2</sub>S karşılaştırılmıştır. Şekil 4.9'da yer alan sonuçlardan da görüldüğü gibi, ticari Na<sub>2</sub>S numunesinde 5. çevrimden sonra mekik etkisi olarak adlandırılan polisülfid anyonlarının sürekli olarak oksidasyonu gözlemlenmiştir. Bu mekik

etkisinin ticari olan  $\text{Na}_2\text{S}$ 'de daha fazla görülmesinin sebebi ise ilk deşarj adımında ticari numunenin çok yüksek şarj kapasitesi vermesine rağmen devam eden adımdaki deşarj kapasitesi çok düşük kalmıştır. Kapasiteye dahil olmayan polisülfidler ise sodyum anot yüzeyinden kimyasal indirgenmeye devam eder ve mekik etkisi baskın olarak hissedilir. Ancak bu durum parçacık boyutu küçük olan sentezlenmiş  $\text{Na}_2\text{S}$  için söz konusu değildir.



Şekil 4.9: Ticari- Laboratuvar ortamında sentezlenmiş  $\text{Na}_2\text{S}$  karşılaştırma a) Aktivasyon işlemi yapılan ticari  $\text{Na}_2\text{S}$  voltaj-kapasite grafiği, b) Aktivasyon işlemi yapılan sentezlenmiş  $\text{Na}_2\text{S}$  voltaj-kapasite grafiği.

Not: Testlerde kompozit olarak  $\text{Na}_2\text{S}/\text{CKB}$  (1:3) ve elektrolit olarak 1M NaOTF tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) kullanılmıştır. Aktivasyonlu (İlk çevrimde voltaj değeri 3,8V, çevrim hızı C/20, devam eden çevrimlerde voltaj değeri 1,2V-2,8V, çevrim hızı C/10).

#### 4.2.6. Ara Tabaka Kullanımı

Kükürt temelli bataryalarda deşarj sırasında oluşan uzun zincirli polisülfidler ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ ) organik elektrolit içerisinde çözünmektedir. Oluşan polisülfidler anot ile katot arasında sürekli gidip gelerek mekik etkisine neden olmaktadır. Mekik etkisi pilin çevrim ömrünü ve kapasitesini etkilemektedir. Mekik etkisini engellemek için literatürde birçok yaklaşım geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlardan en önemlilerinden biri Manthiram ve çalışma grubunun Li-S batarya alanında geliştirdiği “ara tabaka” (interlayer) yaklaşımıdır. İlgili yaklaşımda, katot ve seperatör arasına mikro gözenekli karbon kağıdı yerleştirme yoluna gidilmiştir. Yine aynı grup, Na-S batarya alanında ara tabaka olarak karbon nano-fiber (CNF), karbon nano-tüp (CNT) ve ticari karbon köpük (CCF, Marketech Intl. Inc.) kullanmıştır. Bu yaklaşım sayesinde polisülfidler ara tabaka tarafından tutulmuş ve polisülfidler anot tarafına geçişi engellenmiştir [Yu et al., 2014]

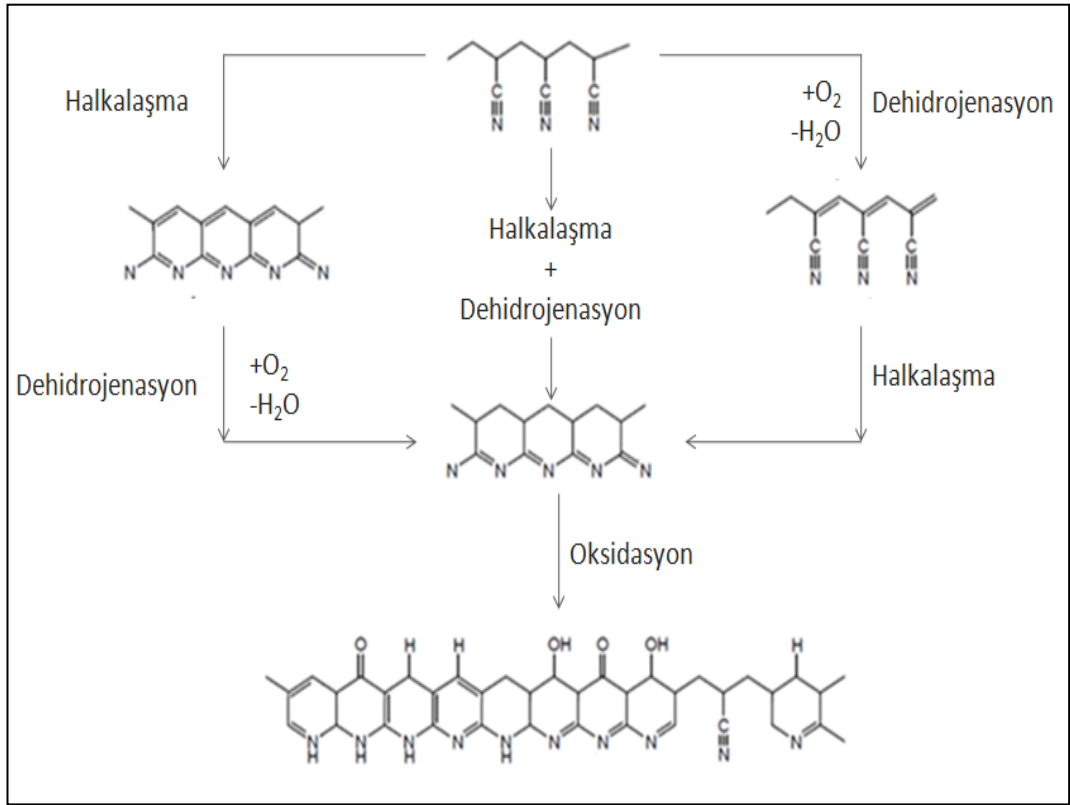
Genel olarak, bir ara katman şu üç önemli rolü oynar:

- Ara tabakalar, uzun zincirli sodyum polisülfid türlerini yakalayabilen ve anota hareketlerini önleyebilen özelliklere sahiptir.
- Karbon bazlı ara tabaka elektriksel olarak iletken ve deşarj/şarj sonunda ara tabaka tarafından polisülfid türlerinin yakalanması ve tutulması için ikincil bir akım toplayıcı görevi görür [Manthiram et al., 2015]. İletkenliği sayesinde hücre direncinin azalmasında rol oynar.
- Ara tabaka, deşarj sonunda gerçekleşen hacim genişlemesinin bir kısmını tolere edebilir ve hacim değişikliklerine dayanabilir.

Sonuç olarak, etkili bir ara tabakanın iyi bir elektrolit geçirgenliğine,  $\text{Na}^+$  iyon taşınımına sahip olması ve polisülfidleri katot tarafında tutabilecek yapıda olması gerekmektedir. Tez çalışmasının bu bölümünde Mekik etkisinin engellenmesi için okside edilmiş PANVP (poliakrilonitril-co-vinilpirolidon) fiber tabakası ara tabaka olarak kullanılmıştır. Ara tabakalar Sabancı Üniversite’si öğretim üyesi sayın Dr. Serap Hayat Soytaş tarafından sentezlenmiştir.

#### 4.2.6.1.PANVP Ara Tabakasının Karakterizasyonu

PAN ve PAN (poliakrilonitril) kopolimerleri hava ortamında 300°C'de ekzotermik reaksiyonlar gerçekleştirmektedir. PAN, hava ortamındaki oksijen ile reaksiyona girerek dehidrojenasyon reaksiyonu geçirir ve lineer polimer zincirleri birbirine yaklaşarak halkalaşma ile halkalı polimere dönüşür veya ilk önce halkalaşma basamağında halkalı yapı oluşur, sonrasında dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleşir. 200 °C'de oksidasyon reaksiyonu gerçekleşerek oksijenli fonksiyonel gruplar oluşur (Şekil 4.10). Sonuç olarak, PANVP yapısında oksijenli fonksiyonel gruplar, pirol ve piridin halkaları bulunur.Yapının azot bakımından zengin olması ve azotun polisülfidlerdeki sodyum ile etkileşimi nedeniyle tercih edilmiştir [Cengiz et al., 2019], [Fu et al., 2017].



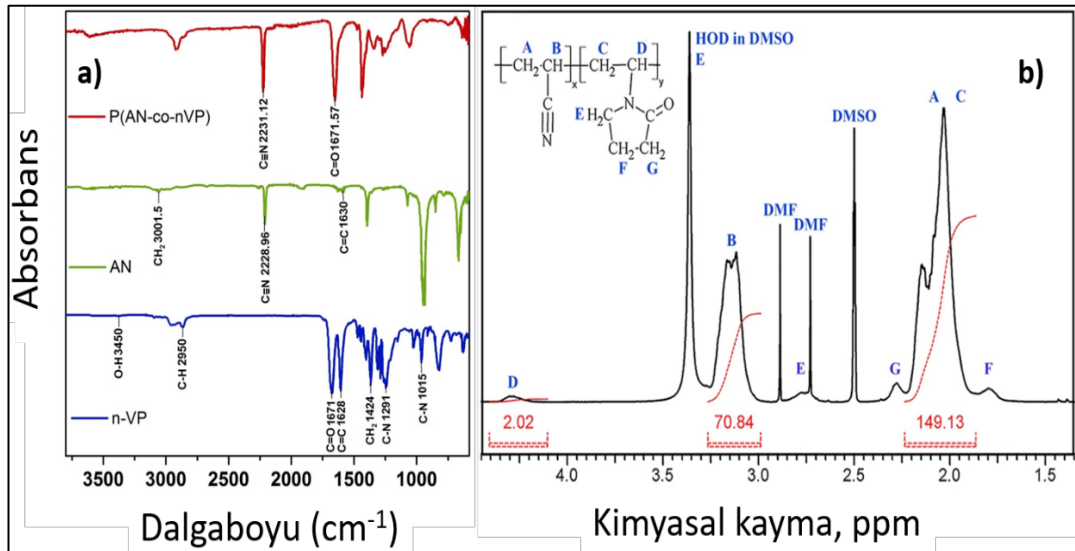
Şekil 4.10: Atmosforik koşullarda ısıll işleme maruz bırakılan PAN polimerinin kimyasal reaksiyonları.

Tez çalışmasında kullanılan PANVP ara tabakası Sabancı Üniversitesi'nden Dr. Serap Hayat Soytaş ve ekibi tarafından sentezlenmiştir (Şekil 4.11).



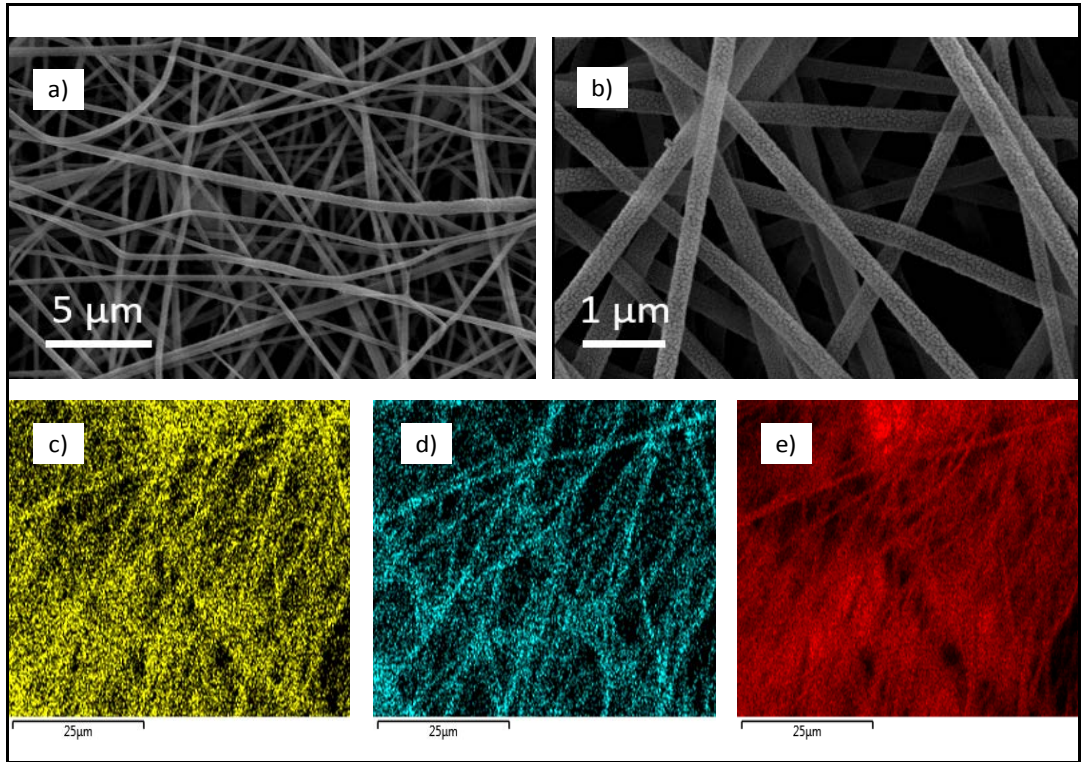
Şekil 4.11: PANVP'ye ara tabakasına ait fotoğraf.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Bruker Equinox 55 FTIR spektrometre ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), Varian Inova 500 MHz NMR spektrometre cihazları kullanılarak çekilmiştir. PANVP ve akrilonitril'de  $C\equiv N$  bağın varlığı  $\sim 2231\text{ cm}^{-1}$  ve  $CH$  bağın varlığı  $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$  PANVP'deki, halkalı yapıdaki  $C=O$  bağın varlığı  $1671\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda Şekil 4.12.a'da FTIR spektrumlarında gösterilmiştir.  $=N-H$ ,  $C-O$ ,  $C=C$ ,  $CH_2$ ,  $C-N$  bağları  $\sim 1650-1000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyları arasında yer almaktadır. Kritik oksidasyon reaksiyonlarından sonra oluşan  $C=N$  bağı, polisülfidler ile kimyasal bağlanma etkileşiminde bulunması sebebi ile pil kapasitesinin hızlıca düşmesini önleyebilir. Şekil 4.12.b'de PANVP kopolimerine ait  $^1H$  NMR spektrumu yer almaktadır. Spektrum üzerinde gruplar numaralandırılarak verilmiştir.



Şekil 4.12: a) Akrilonitril, N-vinilpirolidon ve PANVP kopolimerinin FTIR spektrumları, b) PANVP kopolimerinin  $^1H$  NMR spektrumu.

Şekil 4.13'de PANVP'nin mikro yapısını ve morfolojisine ait nano lifler taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) görüntüleri FEI/Philips XL30 FEG ESEM cihazı ile çekilmiştir. Birbirine bağlanmış lifli yapılar, pil içerisinde elektrolitin yayılımını, elektrolitin içerisinde çözülmüş olan aktif maddeler ile etkileşimini ve  $\text{Na}^+$  iyonun difüzyonuna katkı sağlayacaktır. PANVP yapısında yer alan Şekil 4.13.c'de oksijen, Şekil 4.13.d'de azot ve Şekil 4.13.e'de karbon elementlerinin dağılımları verilmiştir.

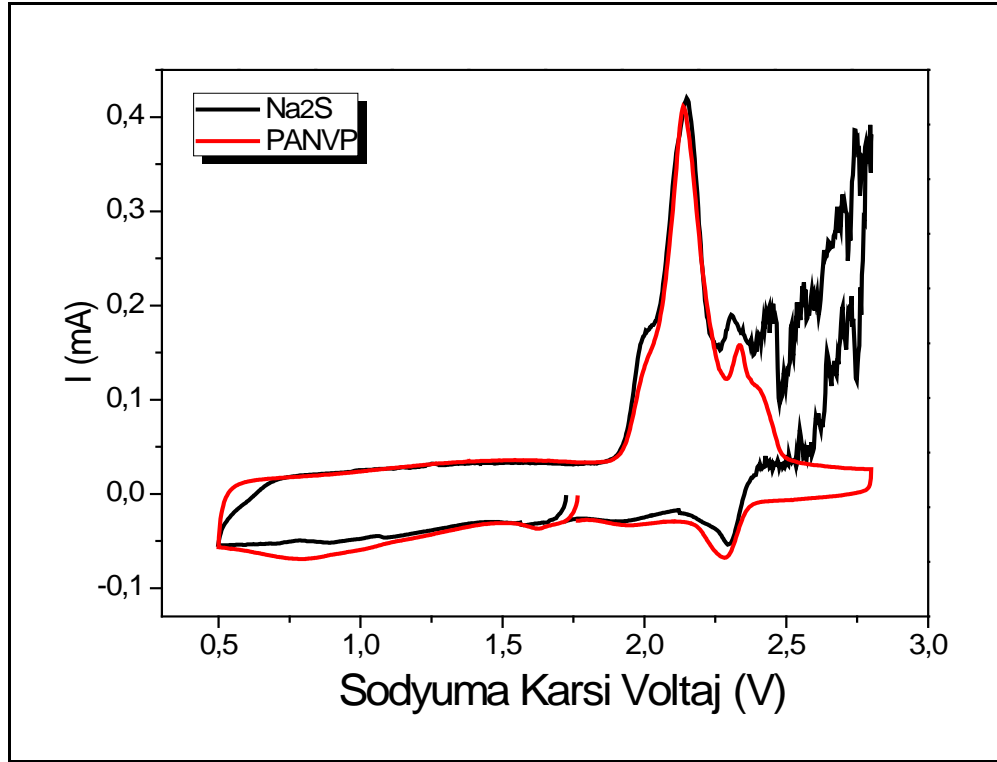


Şekil 4.13: a) PANVP'nin 5µm, b) 1µm SEM görüntüsü, c) Oksijen elementine ait, d) Azot elementine ait, e) Karbon elementine ait EDS görüntüsü.

#### 4.2.6.2.PANVP Ara Tabakasının Kullanımı

PANVP ara tabakanın Na-S bataryanın elektrokimyasal performansına etkisinin anlaşılması için ara tabaka içeren ve içermeyen hücreler hazırlanarak, galvanostatik çevrime tabi tutulmuştur. Katot olarak  $\text{Na}_2\text{S}:\text{CKB}$  (1:3) kompoziti, elektrolit olarak ise 1M NaOTF/TEGDME kullanılmıştır. Şekil 4.14'te grafiğinde ara tabaka kullanılan ve kullanılmayan pillere ait döngüsel voltametri (CV) sonuçları gösterilmektedir. Tarama 0,1 mV/s hızla 0,5V-2,8V aralığında yapılmıştır. Her iki pil de sülfüre ait dönüşümleri simgeleyen pikleri sergilemektedir. Anodik taramada

~2,3V ve ~1,9V'de olmak üzere iki pik bulunmaktadır. Bu pikler sırasıyla sülfürün uzun zincirli polisülfidlere, uzun zincirli polisüfitleerin kısa zincirli polisüfitleere dönüşümünü göstermektedir. Ancak, PANVP ara tabaka içermeyen hücrenin Mekik etkisinden etkilendiği katodik taramada 2,8V ile 2,2V aralığında görülmekte olan yukarıya yükselen bölge ile anlaşılmaktadır. Bu sonucun ışığında, Şekil 4.14'te görüldüğü üzere ara tabakalı hücrenin ara tabakasız hücreye göre daha iyi sonuç verdiği belirgin bir şekilde görülmektedir. Mekik etkisinde hedeflenen iyileşme PANVP ara tabaka sayesinde sağlanmıştır.

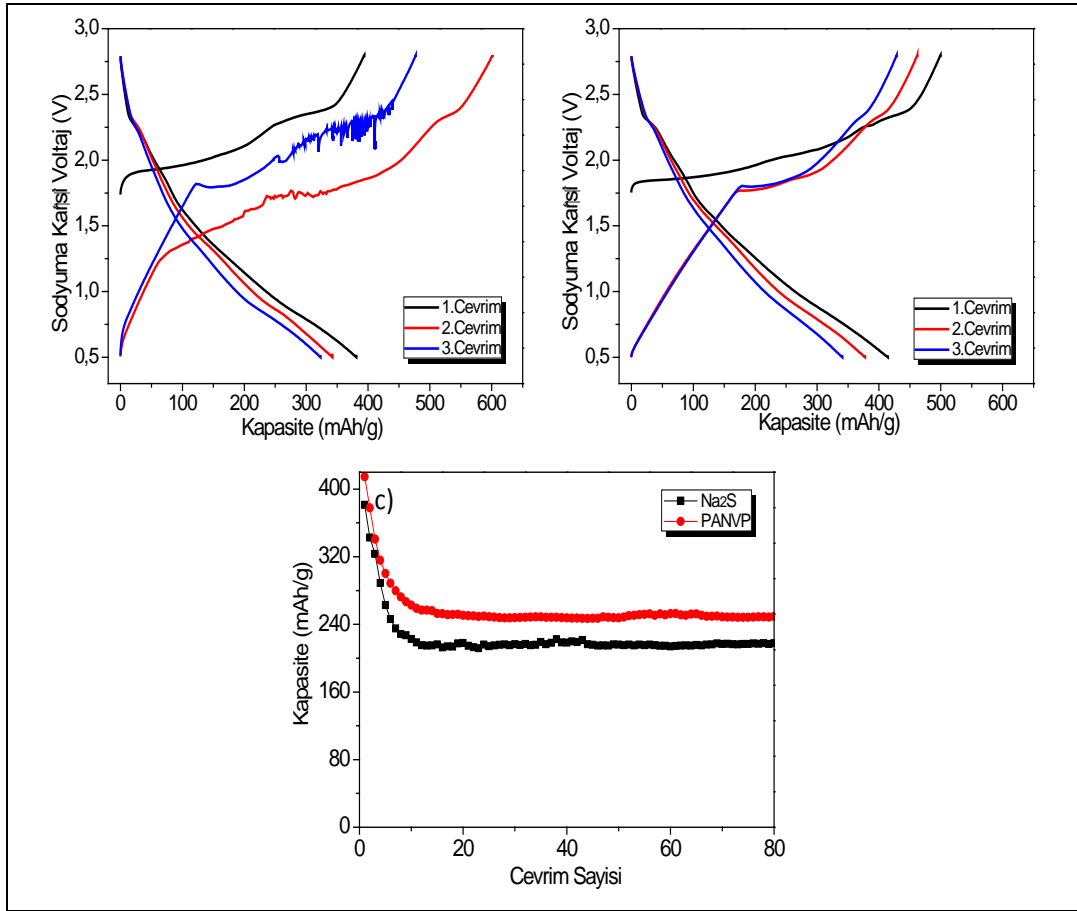


Şekil 4.14: PANVP ara tabaka kullanılan ve kullanılmayan pillere ait CV sonuçları.

Not: Testlerde kompozit olarak Na<sub>2</sub>S/CKB (1:3) ve elektrolit olarak 1M NaOTF tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) kullanılmıştır. Voltaj değeri 0,5V-2,8V, tarama hızı 0,1 mV/s'dir.

Şekil 4.15'te PANVP içeren ve içermeyen hücrelere ait sonuçlar gösterilmektedir.. Şekil 4.15.a ve Şekil 4.15.b'de görüldüğü üzere, her iki hücre de tipik Na-S batarya voltaj profili sergilemektedir. Şekil 4.15.c'de ise hücrelere ait deşarj kapasitesi-çevrim sayısı grafiği bulunmaktadır. PANVP kullanılan hücrenin daha iyi deşarj kapasitesi sergilediği görülmektedir. Bunun nedeni, PANVP ara

tabakanın piridinik azot içermesi ve fonksiyonel gruplarca zengin olmasıdır. Bu özellikleri sayesinde PANVP etkili bir polisülfid adsorbantı olarak görülmektedir [Cengiz et al., 2019]. Ara tabaka kullanılmayan hücreden elde edilen ilk kapasite 381 mAh/g, PANVP ara tabaka kullanılan hücrede ilk kapasite ise 414 mAh/g'dır. 80 çevrim sonunda ara tabaka kullanılmayan hücrede 217 mAh/g, PANVP ara tabaka kullanılan hücrede 249 mAh/g elde edilmiştir. Bahsedilen özellikleri sayesinde, PANVP ara tabaka kullanılan hücrede belirgin bir performans artışı sağlanmıştır.



Şekil 4.15: a) PANVP kullanılmayan hücreye ait voltaj profili, b) PANVP kullanılan hücreye ait voltaj profili, c) PANVP kullanılan ve kullanılmayan hücrelerin deşarj kapasitesi-çevrim sayısının karşılaştırılması.

Not: Testlerde kompozit olarak Na<sub>2</sub>S/CKB (1:3) ve elektrolit olarak 1M NaOTF tetraetilen glikol dimetil eter (TEGDME) kullanılmıştır. Voltaj değeri 0,5V-2,8V, çevrim hızı C/10'dur.

## 5. GENEL SONUÇLAR ve YORUM

Bu tez çalışmasında Na<sub>2</sub>S'in katot malzemesi olarak oda sıcaklığında çalışan Na-S bataryalarda kullanılabilirliği test edilmiştir. Na<sub>2</sub>S kullanımı ile kükürtün deşarj sonundaki hacim genişmesinin önlenerek, katot bütünlüğünün korunması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda Na<sub>2</sub>S, Cairns ve çalışma grubunun Li<sub>2</sub>S sentezinden uyarlanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen ve ticari Na<sub>2</sub>S partikülleri karşılaştırıldığında, ticari Na<sub>2</sub>S partiküllerinin çoğunlukla aglomere halde, homojen olmayan bir partikül dağılımına ve nanometre mertebesinde partikül boyutuna sahip olmadığı tespit edilmiştir. Diğer yandan, sentezlenen Na<sub>2</sub>S partiküllerinin ticari Na<sub>2</sub>S partiküllerine göre partikül boyutunun homojen dağılım gösterdiği ve nanometre boyutunda olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, X-Işını Kırınımı (XRD) analizi ile, sentezlenen Na<sub>2</sub>S partiküllerinin başarıyla sentezlendiği gösterilmiştir.

Tez çalışması sırasında, karıştırma hızı ve süresinin, katot kesme voltajının, farklı elektrolit kullanımının, farklı karbon oranlarının ve ara tabaka kullanımı gibi parametrelerin pil performansına etkileri tartışılmıştır. Öncelikle karıştırma hızı ve süresinin etkisi incelenmiştir. Farklı sürelerde bilyalı değirmende ve havanda Na<sub>2</sub>S/karbon kompozitleri oluşturulmuştur. Bilyalı değirmende öğütme süresi arttıkça, deşarj kapasitesinin düştüğü görülmüştür. Buna karşılık, havanda muamele edilmiş olan Na<sub>2</sub>S-CKB kompozitine ait pilin en iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. Literatürde günümüze kadar verilen bilgilere dayanarak, bilyalı değirmendeki öğütme süresi arttıkça deşarj kapasitesinin artması beklenmektedir. Ancak beklenenin aksine, değirmenleme süresi arttıkça deşarj kapasitesi azalmıştır. Bu durum öğütme süresi artışının kompozit yapısının bozulmasına yol açmasına ve/veya değirmende öğütme süresinin artışı ile nanometre büyüklüğündeki Na<sub>2</sub>S partiküllerinde topaklaşma meydana gelmesine bağlanmıştır.

Bu çalışma sonrasında hücre çalışma voltajı belirlenmiştir. Bu bağlamda iki pil oluşturulmuştur. Birinde ilk şarj uygulamasında 4,0 V (*vs* Na<sup>+</sup>/Na) değerine kadar çıkılmış ve ardından pil 1,2 V-2,8 V (*vs* Na<sup>+</sup>/Na) arasında çalıştırılmıştır. Diğer pil ise 0,5V-2,8V aralığında çalıştırılmıştır. Aktivasyonlu pil konfigürasyonu Na<sub>2</sub>S partiküllerini elektrokimyasal olarak aktif hale getirdiğinden dolayı sonucun daha iyi çıkması beklenmektedir. Fakat 0,5 V-2,8V (*vs* Na<sup>+</sup>/Na) aralığında çalıştırılmış olan pil konfigürasyonundan kapasite olarak çok farklı bir sonuç elde edilmemiştir. Bunun nedeni, aktivasyon işleminin genelde µm boyutundaki sülfid partiküllerinde işe

yaramasıdır. Ancak, tez çalışmasında sentezlenen Na<sub>2</sub>S halihazırda nano boyutta olduğu için aktivasyon işleminin sonuca ekstra bir katkıda bulunmadığı düşünülmektedir. Aynı zamanda, yüksek voltaj seviyelerine çıkılması organik yapıdaki elektrolitin yapısını ayrıştıracaktır. Bu bağlamda, aktivasyon uygulanan pilde ilk şarj sırasında elektrolit bozunacağından ve sentezlenen Na<sub>2</sub>S halihazırda nano boyutta olması sebebi ile çalışmalara 0,5V – 2,8V aralığında devam edilmiştir.

Hücre çalışma voltajı belirlenmesinden sonra farklı elektrolitlerin pil performansına etkisi incelenmiştir. Elektrolitler, 1M sodyum perkloratın (NaClO<sub>4</sub>) propilen karbonatta (PC) ve 1M sodyum triflorometan sulfonatin (NaOTF) tetraetilen glikol dimetil eterde (TEGDME) çözülmesiyle hazırlanmıştır. Yapılan test çalışmalarında en iyi sonucu 1M NaOTF/TEGDME konfigürasyonunun verdiği görülmüştür. Bunun nedeni NaOTF tuzunun içerdiği flor elementi sayesinde sodyum yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturmasına bağlanmıştır.

Tez çalışmasında, Na<sub>2</sub>S'in oldukça yalıtkan bir katot malzeme olması nedeniyle iletken katkı malzemesi olarak karbon kullanılmıştır. Bu nedenle, tez çalışmasında farklı yüzdelerdeki karbon miktarının hücre performansına etkisi incelenmiştir. Kompozitteki karbon oranının artırılmasıyla kapasitede artış sağlanmıştır. Ayrıca karbon oranı en fazla olan 1:3 oranındaki katot kompoziti daha düşük polarizasyon göstermiştir. Bu bağlamda, karbon ketjen siyahı test edilerek pil konfigürasyonundaki karbonun elektrokimyasal etkisi tartışılmıştır. Test sonuçları doğrultusunda elektrokimyasal performansın büyük çoğunluğunun Na<sub>2</sub>S'ten geldiği görülmüştür.

Tez çalışmasında sentezlenen ve optimizasyonu yapılmış olan ve ticari olarak temin edilen Na<sub>2</sub>S elektrokimyasal karşılaştırması yapılmıştır. Ticari Na<sub>2</sub>S'e ait sonuçta 5. çevrimden sonra mekik etkisinin etkili olduğu gözlenmiştir. Bu bağlamda, ticari Na<sub>2</sub>S'in yüksek deşarj kapasitesi vermesine karşın devam çevrimlerde deşarj kapasitesi daha düşük kalmıştır. Ancak bu durum parçacık boyutu küçük olan sentezlenmiş Na<sub>2</sub>S için söz konusu değildir.

Tez çalışmasında son olarak, mekik etkisinin önlenmesi için ara tabaka kullanılmıştır. Ara tabaka olarak elektrodokuma yöntemi ile sentezlenmiş olan okside Poliakrilonitril-co-vinilpirolidon (PANVP) nano-fiber tabakası kullanılmıştır. PANVP, PAN içermesi sebebiyle yapısında siyano grupları bulunmaktadır. Siyano grupları, 200 °C'de gerçekleşen oksidasyon işlemi neticesinde piridinik azot ve pirolid azota dönüşmektedir. Diğer yandan, oksidasyon işlemi neticesinde ara

tabakada oksitli grup oluşumu sağlanmıştır. Bu iki özellik sayesinde polisüflitlerin PANVP ara tabaka tarafından kuvvetli bir şekilde tutulacağı düşünülmüştür. Bunun sonucunda ara tabaka kullanımı sayesinde 80 çevrim sonrası PANVP ara tabaka kullanılan hücrede 249 mAh/g deşarj kapasitesi sergilemiştir. Bunun sonucunda ara tabakaların polisüflitleri kuvvetli bir şekilde tutması ve belirgin bir kapasite artışı sağlanmıştır.

Tez çalışmasında Cairns ve çalışma grubunun lityum sülfid sentezine göre uyarlanarak sentezlenmiş olan Na<sub>2</sub>S'in elektrokimyasal performansı test edilmiş ve belli noktaya kadar getirilerek optimizasyonu sağlanmıştır. 1M sodyum triflorometan sulfonatın (NaOTF) tetraetilen glikol dimetil eterde (TEGDME) çözdürülmesiyle hazırlanmış olan elektrolit tez çalışmasında kullanılmıştır. Tez çalışmasında elde edilen sonuçların iyileştirilebilmesi için de sentezlenmiş Na<sub>2</sub>S ile hazırlanmış hücrenin performansını artırmak amacıyla düşük maliyetli, uygun çalışma voltajına sahip, güvenli, katot ve anot malzeme ile uyumlu, iyonları taşıma kabiliyeti iyi olan, istenmeyen yan reaksiyonlar vermeyen, güvenli ve kararlı bir yapıda farklı elektrolit kombinasyonları seçilebilir ve test edilebilir.

Farklı elektrolit kullanımının yanı sıra, Na<sub>2</sub>S'in yalıtkan malzeme olması sebebi ile tez çalışmasında kullanılan karbon ketjen siyahı (CKB) yerine farklı karbon kaynakları da kullanılabilir. Tez çalışmasında karbon ketjen siyahı kullanılmış olup kapasitenin büyük çoğunluğunun Na<sub>2</sub>S'ten geldiği gösterilmiştir. Bu sebep ile hem performansa etkisi olabilecek hem de yüzey alanları geniş ve iletkenlikleri yüksek olan karbon kaynağı (grafen vb) tercih edilebilir.

Son olarak, Na<sub>2</sub>S hücrelerinde meydana gelen uzun zincirli sodyum polisüflit türlerinin sebep olduğu mekik etkisinin azaltılması adına tez çalışmasında PANVP kullanılmış ve hücrenin performansında iyileşme gözlemlenmiştir. Uzun zincirli sodyum polisüflit türlerini yakalayabilen ve anota hareketlerini önleyebilen, elektrolit geçirgenliğine, Na<sup>+</sup> iyon taşınımına sahip olan farklı ara tabakalar kullanılabilir ve test edilebilir.

Bu geliştirilen sistemde anot olarak kullanılan sodyum hem reaktif bir malzeme olması hem de düşük erime sıcaklığına sahip olması sebebi ile güvenli değildir ve alternatif anot malzemeler geliştirilebilir. Tez çalışmasında Na<sub>2</sub>S katot olarak kullanılmıştır ve farklı anot malzemeler ile tam hücre tasarımları da yapılabilir. Tam hücre testlerinde sodyum iyon pilleri için çok sıklıkla kullanılan kalay temelli anot

malzemeleri (Sn, SnO<sub>2</sub>) ile yüksek enerji yoğunluğuna sahip pil sistemlerinin de geliştirilmesi m¼mk¼nd¼r.

## KAYNAKLAR

Çelik K. Ç., (2017), “Li<sub>2</sub>S/Karbon Kompozitlerinin Li-S Bataryalarda Katot Malzemesi Olarak Kullanılması ve Optimizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi

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

Hueso K.B., Armand M., Rojo T., (2013), “High Temperature Sodium Batteries: Status, Challenges and Future Trends”, *Energy & Environmental Science*, 6 (3), 734-749.

Larcher D., Tarascon J. M., (2015), “Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage”, *Nature Chemistry*, 7, 19–29.

Manthiram A., Yu X. (2015), “Ambient Temperature Sodium–Sulfur Batteries”, *Small*, 11 (18), 2108-2114

Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S., (2014), “Research Development on Sodium-ion Batteries”, *Chemical Reviews*, 114 (23), 11636-11682

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

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

Downes D., Meyerhoff A., (2000), “Battery, Baghdad, 250 BCE”, *Museum of Ancient Inventions*.

Piccolino M., (1998), “Animal Electricity and The Birth of Electrophysiology: The Legacy of Luigi Galvani”, *Brain research bulletin*, 46 (5), 381-407.

Rogulski Z., Czerwiński A., (2003), “Cathode Modification in The Leclanché Cell”, *Solid State Electrochemistry*, 7 (2), 118-121

Whittingham M. S., (2012), “History, Evolution, and Future Status of Energy Storage”, *Proceedings of the IEEE*, 100 (Special Centennial Issue), 1518-1534.

Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K. B., Carretero Gonzalez J., Rojo T., (2012), “Na-ion Batteries, Recent Advances and Present Challenges to Become Low Costenergy Storage Systems”, *Energy & Environmental Science*, 5 (3), 5884-5901.

Park C.-W., Ryu H. S., Kim K. W., Ahn J. H., Lee J. Y., Ahn H. J., (2007), “Discharge Properties of All-Solid Sodium–Sulfur Battery Using Poly(Ethylene Oxide) Electrolyte”, *Journal of Power Sources*, 165 (1), 450-454.

Yu X., Manthiram A, (2015), “Na<sub>2</sub>S-Carbon Nanotube Fabric Electrodes for Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries”, *Chemistry*, 21(11), 4233-4237.

Balogun M-S., Luo Y., Qiu W., Liu P., Tong Y., (2016), “A Review of Carbon Materials and Their Composites with Alloy Materials for Sodium Ion Battery Anodes”, *Carbon*, 98, 162-178.

Hussien Z.F., Cheung L.W., Siam M. F .M., Ismail A.B, (2007) “Modeling of Sodium Sulfur Battery for Power System Applications” *Elektrika*, 9 (2), 66-72

Kumar D., Kumar Rajouria S., Kuhar S. B., Kanchan D.K., (2017), “Progress and Prospects of Sodium-Sulfur Batteries: A Review”, *Solid State Ionics*, 312, 8-16

Lee D. J., Park J. W., Hasa I., Sun Y. K., Scrosati B., Hassoun J., (2013), “Alternative Materials for Sodium Ion–Sulphur Batteries”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (17), 5256-5261.

Bitto A., (2005), “Overview of The Sodium-Sulfur Battery for The IEEE Stationary Battery Committee”, *IEEE Power Engineering Society General Meeting*

Nazar L. F., Ji X., Lee K. T., (2009), “A Highly Ordered Nanostructured Carbon–Sulphur Cathode for Lithium–Sulphur Batteries”, *Nature Materials*, 8, 500–506.

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 Na<sub>2</sub>S/activated Carbon Nanofiber Cathode”, *Chemistry of Materials*, 28 (3), 896-905.

Song M.-K., Cairns E. J., Zhang Y., (2013), “Lithium/Sulfur Batteries with High Specific Energy: Old Challenges and New Opportunities”, *Nanoscale*, 5 (6), 2186-2204.

Kim I., Kim C. H., Choi S. H., Ahn J. P., Ahn J.-H., Kim K. W., Cairns E. J., Ahn H. J., (2016), “A Singular Flexible Cathode for Room Temperature Sodium/Sulfur Battery”, *Journal of Power Sources*, 307, 31-37.

Yu X., Manthiram, (2014), “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, (2014), “Highly Reversible Room-Temperature Sulfur/Long-Chain Sodium Polysulfide Batteries”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5 (11), 1943-1947.

Carter R., Oakes Landon, Douglas A., Muralidharan N., Cohn A. P., Pint C. L., (2017), "A Sugar-Derived Room-Temperature Sodium Sulfur Battery with Long Term Cycling Stability", *Nano Letters*, 17 (3), 1863-1869.

Wang Y. X., Yang J., Lai W., Chou S. L., Gu Q. F., Liu H. K., Zhao D., Dou S. X., (2016), "Achieving High-Performance Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries with S@Interconnected Mesoporous Carbon Hollow Nanospheres", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 138 (51), 16576-16579.

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.

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", *Advanced Energy Materials*, 6 (6), 1502185.

El Shinawi H., Cussen E. J., Corr S. A., (2018) "Selective and Facile Synthesis of Sodium Sulfide and Sodium Disulfide Polymorphs", *Inorganic Chemistry*, 57 (13), 7499-7502

Zu C., Klein M., Manthiram A., (2014), "Activated Li<sub>2</sub>S as a high-Performance Cathode for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries", *The journal of physical chemistry letters*, 5 (22), 3986-3991

Wu F., Lee J. T., Nitta N., Kim H., Borodin O., Yushin G., (2015), "Lithium Iodide as a Promising Electrolyte Additive for Lithium-Sulfur Batteries: Mechanisms of Performance Enhancement", *Advanced Materials*, 27 (1), 101-108.

Cengiz, C. E., Ozturk O., Soytaş H. S., Cakan, D. R., (2019), "Freestanding Oxidized Poly(Acrylonitrile-co-vinylpyrrolidone)/SnCl<sub>2</sub> Nanofibers as Interlayer for Lithium Sulfur Batteries", 412, 472-479

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.

## ÖZGEÇMİŞ

Sümeyye Yılmaz Uslukaya 1988 yılında Kocaeli’de doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Kocaeli’de tamamladıktan sonra 2007 yılında Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde başladığı lisans eğitimini 2012 yılında tamamladı. 2014 yılında İlaç Sektörü’nde işe başlamış olup hala İlaç Sektöründe çalışmaya devam etmektedir. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

## **EKLER**

### **Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar**

Uslukaya Y. S., Cengiz C. E., Cakan D.R., “Oda Sıcaklığında Çalışan Sodyum-Sülfür (Na-S) Bataryalar için Na<sub>2</sub>S Katot Elektrodunun Geliştirilmesi”, GTÜ Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu ve Tanıtım Günleri 2018. (Poster Sunumu), Kocaeli, Türkiye, 14-16 Mayıs.

Cengiz C. E., Uslukaya Y. S., Cakan D. R., “Na<sub>2</sub>S as a Potential Cathode Candidate for Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries”, 19th International Metallurgy & Materials Congress, IMMC 2018, İstanbul, Türkiye, 25-27 Ekim.