

**T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**LİTYUM KÜKÜRT PİLLER İÇİN POLİSÜLFÜR ADSORBANI
ESNEK KALIPLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem ADALI

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hilal GÜNSEL

Ekim 2022

T.C.
SAKARYA UYGULAMALI BİLİMLER ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

LİTYUM KÜKÜRT PİLLER İÇİN POLİSÜLFÜR ADSORBANI
ESNEK KALIPLARIN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem ADALI

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 31/10/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ	BAŞARI DURUMU
Jüri Başkanı: Prof. Dr. Ali Osman AYDIN	BAŞARILI
Üye: Doç. Dr. Esra ALTINTIĞ	BAŞARILI
Üye: Doç. Dr. Hilal GÜNSEL	BAŞARILI

BEYAN

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

Cem ADALI

06/10/2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Doç. Dr. Hilal GÜNSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Adem DEMİR'e, ayrıca bu süreçte bilgi, imkan ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocam Dr. Şeyma DOMBAYCIOĞLU ve Doç. Dr. Emrah BULUT'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 084-2022) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

BEYAN	iv
TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
TABLolar LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM KÜKÜRT PİLLERDE METAL OKSİT KULLANIMI	5
2.1. Lityum Piller	5
2.1.1. Lityum-iyon piller	6
2.1.2. Lityum-hava piller	9
2.1.3. Lityum-polimer piller	10
2.1.4. Lityum-kükürt piller.....	11
2.1.4.1. Li-S pil bileşenleri.....	14
2.2. Li-S Pillerde Metal Oksitlerin Kullanımı.....	16
2.2.1. Nikel oksit.....	17
2.2.2. Bakır oksit.....	21
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT	24
3.1. Grafen Oksit (GO) Üretimi.....	24
3.2. NiO Üretimi.....	26
3.3. CuO Üretimi.....	26
3.4. MO/rGO/S Kompozit Esnek Kağıt Elektrotların Üretimi.....	27
3.5. Materyallerin Karakterizasyonu.....	28
3.5.1. İnfrared spektroskopisi.....	28

3.5.2. Raman spektroskopisi.....	29
3.5.3. X-ışını difraksiyonu.....	29
3.5.4. Taramalı elektron mikroskobu.....	29
3.5.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi.....	30
3.6. Elektrokimyasal Hücrelerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Analizler.....	30
3.6.1. Dönüşümlü voltametri.....	30
3.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi.....	31

BÖLÜM 4.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. MO-rGO/S Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu.....	32
4.1.1. NiO-rGO/S kompozit malzemelerin karakterizasyonu.....	32
4.1.2. CuO-rGO/S kompozit malzemelerin karakterizasyonu.....	37
4.2. Kompozit Katotların Elektrokimyasal Analizleri.....	41

BÖLÜM 5.

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	47
-------------------------------	-----------

KAYNAKLAR.....	49
-----------------------	-----------

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

μm	: Mikrometre
θ	: X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı
C	: Galvanostatik çevrim hızı
CV	: Dönüşümlü voltametri
CuO	: Bakır (II) Oksit
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
KNT	: Karbon nanotüp
Li-S	: Lityum-kükürt
$\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$: Miliamper saat/gram
NiO	: Nikel (II) Oksit
TEGDME	: Tetraetilen glikol dimetil eter
TGA	: Termogravimetrik analiz
PP	: Polipropilen
PS	: Polisülfür
R_{ct}	: Yük transfer direnci
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
S	: Kükürt
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1: Şarj edilebilir pillerin özellikleri.....	3
Tablo 2.1: Lityum-iyon pillerin avantajları ve dezavantajları.....	7
Tablo 2.2: Lityum-kükürt pillerde şarj ve deşarj tepkimeleri.....	12
Tablo 4.1: NiO-rGO/S, CuO-rGO/S ve rGO/S katotlarının deşarj kapasiteleri.....	42



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 : Tipik bir elektrokimyasal hücre.....	2
Şekil 2.1 : Lityum elementinin periyodik tablodaki yer.....	5
Şekil 2.2 : Lityum-iyon pillerin şarj deşarj mekanizması ve gerçekleşen reaksiyonlar..	8
Şekil 2.3 : Lityum-iyon pil şarj adımları.....	8
Şekil 2.4 : Lityum-hava pili şarj ve deşarj döngüsü.....	10
Şekil 2.5 : Tipik bir Li-polimer pil hücre yapısı.....	11
Şekil 2.6 : Li-S pil hücresi şarj ve deşarj mekanizması	13
Şekil 2.7 : (a) NiO, (b) NiO/S kompoziti, (c) KNT, (d) KNT/S kompoziti, (e)NiO KNT/S kompozitinin SEM görüntüleri ve ayrıca C, Ni'nin karşılık gelen EDS eleman eşlemeleri.....	19
Şekil 2.8 : (a-c) NiO/rGO-Sn bağımsız filmin sentez sürecinin şematik gösterimi. (d) şarj-deşarj işlemi sırasında polisülfür absorpsiyon mekanizması şema d' de soldan sağa doğru sırasıyla lityum anot, seperatör, ara katman ve kükürt katottur.....	20
Şekil 2.9 : CuO-GO/S katodunun farklı şarj-deşarj akım hızlarında voltaj/kapasite oranları (0,1C (1), 0,4C (2), 0,7C (3), 0,8C (4), 1C (5) ve 2C (6).....	23
Şekil 3.1 : Ön işlem görmüş grafit tozu	25
Şekil 3.2 : Nikel dimetilglioksimatın üretim reaksiyonu.....	26
Şekil 3.3 : Bakır salen kompleksinin üretim reaksiyonu.....	27
Şekil 3.4 : Esnek kompozit kağıtların üretiminin şematik gösterimi.....	28
Şekil 4.1 : NiO-rGO/S kompozit katodun FTIR spektrumu.....	33
Şekil 4.2 : NiO-rGO/S kompozit katotlara ait Raman grafiği.....	34
Şekil 4.3 : NiO-rGO/S kompozit katotların XRD grafiği.....	35
Şekil 4.4 : NiO-rGO/S kompozit katotların FEG-SEM görüntüleri.....	36
Şekil 4.5 : NiO-rGO/S kompozit kağıdın EDS görüntüleri.....	36
Şekil 4.6 : CuO-rGO/S kompozit katodun FTIR spektrumu.....	37
Şekil 4.7 : CuO-rGO/S kompozit katotlara ait Raman grafiği.....	38
Şekil 4.8 : CuO-rGO/S kompozit katotların XRD grafiği.....	39
Şekil 4.9 : CuO-rGO/S kompozit katotların FEG-SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.10 : CuO-rGO/S kompozit kağıdın EDS görüntüleri.....	41
Şekil 4.11 : a) NiO-rGO/S ve rGO/S, b) CuO-rGO/S ve rGO/S 300 çevrim için spesifik deşarj kapasiteleri.....	42
Şekil 4.12 : NiO-rGO/S, CuO-rGO/S ve rGO/S katotların farklı akım hızlarında hız kabiliyetleri.....	43
Şekil 4.13 : a) NiO-rGO/S ve rGO/S, b) CuO-rGO/S ve rGO/S katotların ilk çevrimine ait şarj-deşarj eğrileri.....	44
Şekil 4.14 : a) rGO/S katodu b) NiO-rGO/S katodu c) CuO-rGO/S katodu dönüşümlü voltammogram (CV) grafikleri.....	45

Şekil 4.15 : a) NiO-rGO/S kompozit katotları, b) CuO-rGO/S kompozit katotları
ile rGO/S kompozit katotuna ait Nyquist eğrileri..... 46



LİTYUM KÜKÜRT PİLLER İÇİN POLİSÜLFÜR ADSORBANI ESNEK KALIPLARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Teknolojinin artması ve mobilite kavramının hayatımıza daha çok girmesi ile günümüzde depolanabilir enerji büyük önem kazanmıştır. Özellikle elektrikli araçların üretilmeye başlaması ve gelişmesiyle birlikte enerji depolama teknolojisinin uzun ömürlü, güvenli, düşük maliyetli ve çevre dostu olması büyük önem taşımaktadır.

Lityum-kükürt piller, en son teknoloji ürünü lityum-iyon pillerden 5 kat daha fazla teorik enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, özellikle büyük kapasite ve uzun pil ömrü gerektiren uygulamalar için dikkat çekmektedir. Polisülfürlerle bağlanma enerjisini daha fazla modüle etmek ve elektrotların bağlantı yoğunluğunu arttırmak için geçiş metal oksitleri, lityum polisülfürler için polar konak materyaller olarak ortaya çıkmıştır. Polar metal oksitler, doğaları gereği hidrofilik yüzeyleri üzerinde polisülfürleri adsorplar. Bununla birlikte, bu malzemeler kullanılarak üretilen kükürt katotları, polisülfür difüzyonu ve mekiği bastırmada fizisorpsiyona kıyasla daha yüksek kimyasal adsorpsiyon verimliliği göstererek önemli ölçüde geliştirilmiş uzun çevrim performansı sergilemektedir. Yüksek spesifik yüzey alanı ve hızlı iyon taşınımı nedeniyle, metal oksit nanoparçacıkları ile dekore edilmiş grafen oksit levhaların, polisülfürleri sınırlandırabildiği; yüksek enerji ve yüksek güç yoğunlukları elde etmek için deşarj sırasında hacim genişlemesini barındırabildiği ortaya konulmuştur.

Bu çalışmada, mekik etkisine karşı metal oksitlerin polisülfür adsorplama kabiliyetinden faydalanılacaktır. Bu amaçla, polisülfür adsorbenti olarak kullanılacak geçiş metal oksitleri NiO ve CuO, indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile birleştirilerek kükürt emdirilmiş serbest ve esnek MO-rGO/S kompozit kağıt elektrotlar hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit kağıtlar bağlayıcı kullanılmadan Li-S pillerde katot olarak kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında kompozit filmlerin optik, morfolojik ve yapısal analizleri sırasıyla Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR), Raman spektroskopisi, alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskopisi (FEG-SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ve x ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile yapılmıştır. Üretilen katot materyalleri kullanılarak CR2032 düğme pil hücresinin basılmasının ardından dönüşümlü voltametri (CV), şarj-deşarj performans testleri, hız kabiliyeti ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri yapılarak Li-S pil kapasiteleri kontrol edilmiştir. Sonuç olarak, katot yapısına ilave edilen metal oksitlerin polisülfürleri adsorbe etmesinden faydalanarak rGO/S bazlı kompozit elektrotların pil kapasitesi geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Li-S piller, polisülfür adsorbanları, MO-rGO/S kompozitler, esnek kağıt katotlar

DEVELOPMENT OF FLEXIBLE MOLDS AS POLYSULFIDE ADSORBENT FOR LITHIUM SULFUR BATTERIES

SUMMARY

With the increase in technology and the introduction of the concept of mobility into our lives, storable energy has gained great importance. Especially with the production and development of electric vehicles, it is of great importance that energy storage technology is long-lasting, safe, low-cost and environmentally friendly.

Lithium-sulfur batteries are particularly noteworthy for applications requiring large capacity and long battery life, as they have a theoretical energy density of 5 times higher than state-of-the-art lithium-ion batteries. Transition metal oxides have emerged as polar host materials for lithium polysulfides to further modulate the bonding energy with polysulfides and increase the coupling density of the electrodes. Polar metal oxides naturally adsorb polysulfides on their hydrophilic surfaces. Furthermore, sulfur cathodes produced using these metal oxides exhibit significantly improved long cycle performance, showing higher chemical adsorption efficiency compared to physisorption in suppressing polysulfide diffusion and shuttle effect. It has been demonstrated that due to the high specific surface area and fast ion transport, graphene oxide sheets decorated with metal oxide nanoparticles can confine polysulfides and it can accommodate volume expansion during discharge to achieve high energy and high power densities.

In this study, the polysulfide adsorbing ability of metal oxides against the shuttle effect will be utilized. For this purpose, free-standing and flexible MO-rGO/S composite paper electrodes impregnated with sulfur were prepared by combining the transition metal oxides, NiO and CuO, which will be used as a polysulfide adsorbent, with reduced graphene oxide (rGO). The obtained composite papers were used as cathodes in Li-S batteries without using binders. In this work, optical, morphological and structural analyzes of composite films were carried out by Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and x-ray diffraction (XRD) methods, respectively. After the CR2032 button cell was assembled using the produced cathode materials, cyclic voltammetry (CV), charge-discharge performance tests, rate capability and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyzes were performed to investigate the Li-S battery capacities. As a result, the battery capacity of rGO/S-based composite electrodes has been improved by taking advantage of the metal oxides added to the cathode structure to adsorb polysulfides.

Keywords: Li-S batteries, polysulfide adsorbent, MO-rGO/S composites, paper electrodes

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Enerji kullanımı günümüzün en önemli ihtiyaçlarından biri haline gelmiştir. Enerji kullanımı; piller, güneş panelleri, jeneratörler, aküler, doğalgaz, hidroelektrik santralleri ve rüzgâr türbinleri gibi farklı güç kaynaklarından temin edilmektedir. Bu güç kaynaklarının başında gelenlerinden biri ise pillerdir.

Piller, kimyasal reaksiyonlar neticesinde indirgenme ve yükseltgenme (redoks reaksiyonları) ile açığa çıkan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisi olarak depolayabilen kimyasal yapılardır. Piller hücre adı verilen birimlerden meydana gelir. Hücreler redoks reaksiyonlarından oluşan kimyasal enerjiyi içerir [1,2].

Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü yapılar olan piller; birincil piller ve ikincil piller (şarj edilebilir piller) olmak üzere iki gruba ayrılır:

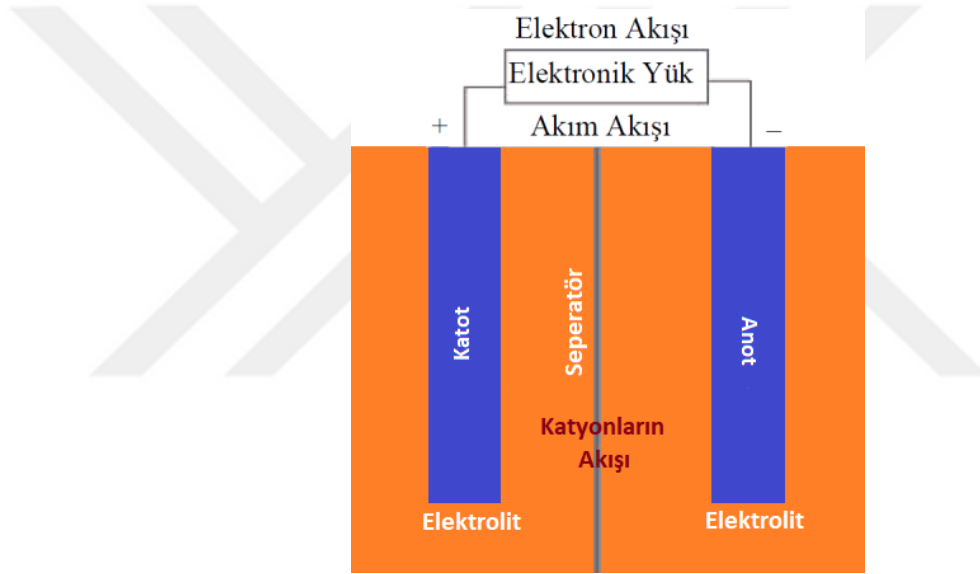
Bunlardan birincil piller kimyasal enerjiyi yalnızca bir kez elektrik enerjisine dönüştürmek amacıyla tasarlanan pillerdir [3]. Birincil piller, indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında yer alan ve kullanım sürecinde sürekli tükenebilen belirli miktarda tepken içerir. Tepken miktarının sonlanması ile pillerin ömürleri de sonlanmış olur. İkincil pillere göre daha ucuz olduklarından ve boyut olarak da küçük olduklarından saatler, uzaktan kumandalar ve el feneri gibi cihazlarda kullanım alanları oldukça yaygındır.

Bazı birincil pil türleri aşağıda sıralanmıştır.

- Leaclanche pili
- Çinko-hava pili
- Gümüş-oksit pili
- Çinko-alkali mangan dioksit pili
- Çinko-civa oksit pili

Birincil pillerde temel olarak anot ve katot olmak üzere iki elektrot bulunup anotta oksidasyon ve katotta da redüksiyon olmaktadır [4,5].

İkincil piller ise tersinir olarak enerji dönüştürme ve tekrar kullanılmak için deşarj olduktan sonra şarj edilmek üzere tasarlanmış pillerdir [3]. İkincil piller şarj olmaları esnasında elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmekte iken deşarj sırasında da tam tersi reaksiyon göstererek kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Bu reaksiyonlar sırasında enerjinin bir kısmı ısı enerjisine dönüşür. Pil verimliliği tam bir çevrimde %80-90 aralığında değişkenlik göstermektedir. Şekil 1.1’de tipik bir elektrokimyasal hücre gösterilmektedir [1,6].



Şekil 1.1: Tipik bir elektrokimyasal hücre.

Elektrokimyasal hücrede anot indirgeyici elektrot görevi görürken, katot ise yükseltgeyici elektrottur. Aralarında iletkenliği sağlama görevini üstlenen elektrolit bulunmaktadır. Negatif elektrot olan anot dış devreye elektronları verir ve elektrokimyasal reaksiyon boyunca yükseltgenir. Pozitif elektrot olan katot dış devreden elektronları alır ve elektrokimyasal reaksiyon boyunca indirgenir. Elektrolit ise ortama iyon sağlayarak şarj ve deşarj esnasında iletkenliği sağlar. Anot ve katotlar birbirleri ile izole edilmiş olup farklı iki terminale bağlanmaktadır. Bu hücreler çok düşük elektrik potansiyellerinde enerji depolayabilirler. Kapasite amper-saat (Ah) olarak tanımlanır. Amper-saat, bir saate karşılık hücrenin verebileceği amperi ifade eder [1,6].

İkincil pil çeşitleri aşağıda sıralanmıştır.

- Kurşun-asit pil
- Nikel-kadmiyum pil
- Nikel-metal hidrür pil
- Lityum (Li) içerikli piller [6]

Çeşitli şarj edilebilir pillerin elektrokimyasal özelliklerine bağlı olarak deşarj esnasındaki ortalama voltaj değerleri ve kapasite özellikleri gibi bazı bilgiler Tablo 1.1’de özetlenmiştir [3,7].

Tablo 1.1: Şarj edilebilir pillerin özellikleri.

Pil Özelliği	PbO	Ni-Cd	Ni-Mh	Li İyon	Li Polimer
Hücre Voltajı (V)	2	1,2	1,2	3,4	3
Enerji Yoğunluğu (Wh.kg ⁻¹)	40	50	70	125	200
Spesifik Güç (W.kg ⁻¹)	180	150	250-1000	1800	1800-3000
Çevrim Sayısı	500	1350	1350	1000	-
Enerji Verimliliği	% 82,0	% 72,5	% 70,0	% 90,0	-
Kendiliğinden Deşarj/Gün	% 1	% 5	% 2	% 1	-
Yıl Ömrü	2,5-4		5-7	5-10	
Açıklama	En Ucuz Teknolojidir	Hafıza Etkisi Gösterir	Sıcaklığa Duyarlıdır	Emniyetli, Metalik Lityum İçermez	Metalik Lityum İçerir

Tez çalışması kapsamında, şarj edilebilir lityum piller grubunda yer alan lityum-kükürt (Li-S) pillerde metal oksit kullanımı üzerine çalışılmıştır. Li-S piller enerji yoğunluğu ve kapasite özellikleri bakımından daha uzun çevrim ömürlü ve yüksek kapasite gerektiren elektronik teknolojisinde, özellikle de elektrikli araçlarda kullanılmak üzere gündemde yerini almaktadır. Li-S pillerin kapasitesini negatif yönde etkileyen ve mekik etkisi şeklinde adlandırılan aktif madde kaybının önüne geçmek için alınan birtakım önlemler bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında, polar özellikteki metal oksitlerin (MO) polisülfürleri adsorbe etme özelliğinden faydalanmak üzere katot yapısına katkı maddesi olarak ilavesi ile mekik etkisi giderilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, polisülfür adsorbantı olarak kullanılacak geçiş metal oksitlerinden CuO ve NiO ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) birleştirilerek kükürt emdirilmiş serbest ve esnek rGO/MO/S kompozit kağıt elektrotlar

hazırlanmıştır. rGO yapıya hem esneklik kazandıran bir iskelet görevi görmekte, hem de iletkenliği geliştirmektedir. Bu çalışmada üretilen katotların morfolojik, yapısal ve optik analizleri sırasıyla alan emisyon tabanlı taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS), x-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) ve Raman spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Sonrasında bu katotlar ile CR2032 düğme pil hücresi basılarak elektrokimyasal performans testleri yapılmış ve şarj-deşarj kapasiteleri 300 çevrim için araştırılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile pillerin elektrokimyasal kararlılığı ve direnci incelenmiştir. Sonuç olarak, metal oksit katkısının Li-S pillerin elektrokimyasal performansını geliştirdiği görülmüş ve çevre dostu kompozitler üretilmiştir.

BÖLÜM 2. LİTYUM KÜKÜRT PİLLERDE METAL OKSİT KULLANIMI

2.1. Lityum Piller

Lityum, hidrojen ve helyumdan sonra gelen en küçük üçüncü atomdur. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, lityum periyodik tabloda alkali metallerin yer aldığı 1A grubunda bulunur ve atom numarası 3’tür. 1A grubu elementlerinin özelliği elektron vererek pozitif yüklenmeye olan meyilleridir. Bunun dışında lityum, tüm metal elementleri arasında en büyük elektrokimyasal potansiyele sahiptir ve spesifik enerji yoğunluğunun çok fazla olması nedeniyle piller için kullanılabilir en uygun elementtir [8].

1	H				
3	Li	4	Be		
11	Na	12	Mg		
19	K	20	Ca	21	Sc
37	Rb	38	Sr	39	Y

Şekil 2.1: Lityum elementinin periyodik tablodaki yeri [8].

Lityum pil, anot olarak lityuma sahip pillere denilmektedir. İkincil piller yani şarj edilebilir piller üzerine yapılan çalışmalar ile Li-iyon piller ön plana çıkmaktadır. Bu sebepten dolayı da lityum esaslı piller ikincil piller arasında en gözde olan pillerdir. Kapasiteleri bakımından yüksek enerji ve iyi performans göstermeleri ve de hafif olmaları, diğerlerine göre avantajlı konumda olmalarını sağlamaktadır. Ayrıca yenilenebilir enerji kaynaklarına girmelerinden dolayı tercih sırasında da başta gelmektedirler. Lityum piller bu özellikleri sebebiyle elektronik eşyalar haricinde elektrikli araçlarda da kullanılmaya başlanmıştır [9,10].

2.1.1. Lityum-iyon piller

Mobil elektronik cihazlar ve dizüstü bilgisayarlar vb. taşınabilir elektronik ürünler günümüzün vazgeçilmezleri arasındadır. Bununla beraber, elektronik araç teknolojilerinin gün geçtikçe geliştirilmeleri üzerine yakın geleceğin bu çevre dostu araçlara ait olacağını söyleyebiliriz [11].

Gün geçtikçe artan bu elektronik cihazların ve araçların daha güçlü, daha hızlı ve daha hafif olmaları için araştırmalar ve geliştirmeler sürerken mevcut olan batarya teknolojilerinin gerekli şartları yerine getirecek şekilde batarya üretimine ihtiyaç duyulmaktadır [12].

Günümüzde mobil cihazların ve mobilitesi yüksek taşınabilir elektronik cihazların sağladığı konfor ve kolaylıklar, hem hayatı kolaylaştırmak, hem de hafiflerinden dolayı portatif olmaları nedeniyle her kesim ve yaşta insana hitap etmelerini sağlamaktadır [13].

Lityum-iyon piller, öncelikli olarak taşınabilir cihazların kullanım ömrünü uzatan tekrar şarj edilebilir bataryalar olarak bilinmektedir. Geleneksel bataryalara kıyasla lityum-iyon piller daha uzun ömür, daha yüksek güç yoğunluğu, daha hafif ve daha hızlı şarj olma vb. birçok avantaj sunmaktadır. %100 e yakın enerji depolama verimliliği ve diğer pil teknolojileri ile karşılaştırıldığında yüksek enerji yoğunluğuna sahip pillerdir. Hafif yapılarına nazaran gerilim seviyeleri 4V'a ve enerji seviyeleri ise 100-150 Wh.kg⁻¹'a karşılık gelmektedir. Ayrıca şarj etmek için bataryanın tamamının boşalması klişesine de gerek olmadığı gibi, istenildiği zaman şarj edilebilir ve şarjdan çekilebilirler. Ortalama ömürleri 5 yıldır ve bunun sebebi de her sene kapasitelerinde %20-30 arasında kayıp yaşamalarıdır. Li-iyon bataryalar %40 doluluk oranında saklanmaları halinde pil kapasitesindeki kayıplar düşmektedir. Bu verilerde %40 doluluk oranındaki bir Li-iyon batarya 0°C'de %2'ye, 25°C'de %4'e, 40°C'de ise %15'e düşer. Bataryanın tamamen boşalması durumu ise pilde kapasite kaybına yol açar. Bu şekilde boş tutulması durumunda kapasitede %75-80'lik bir kayıp yaşanır. Laptoplar ve cep telefonlarındaki bu kayıplar 3-5 yıl içerisinde bataryanın kullanılamayacak derecelere kadar düşmesine yol açar. Bu bataryalar, direkt ısı ve güneş ışınlarından korunmalıdır. Direkt ısı ve güneş ışınları tutuşma veya patlama riski doğurabilmektedir [14,15].

Tablo 2.1'de lityum-iyon pillerin avantajları ve dezavantajları görülmektedir [14].

Tablo 2.1: Lityum-iyon pillerin avantajları ve dezavantajları.

AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Bakım gerektirmeyen kapalı hücreler	Başlangıç maliyeti
Uzun çevrim ömrü	Yüksek sıcaklıkta bozulma
Geniş sıcaklık çalışma aralığı	Koruyucu devreye ihtiyaç
Uzun raf ömrü	Aşırı deşarj durumunda kapasite kaybı ya da ısıl sızıntı
Kendi kendine deşarjın düşük olması	Silindirik dizaynlarda Ni-Cd ya da Ni-MH'den daha düşük güç yoğunluğu
Hızlı şarj kabiliyeti	
Yüksek hız ve güçte deşarj kabiliyeti	
Yüksek kulombik ve enerji etkinliği	
Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğu	
Hafıza etkisinin olmaması	

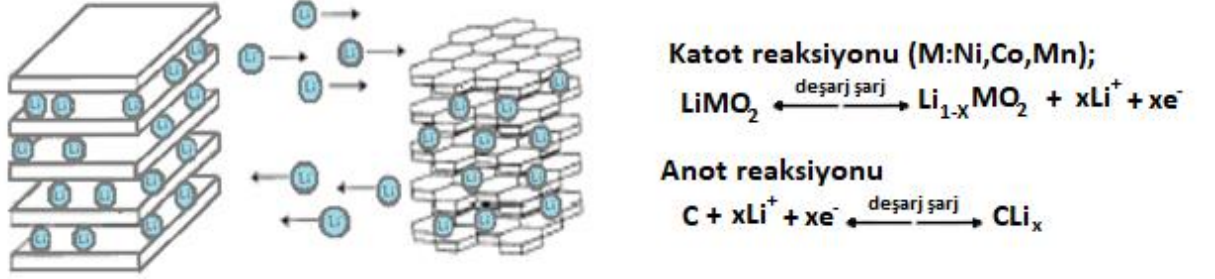
Li-iyon bataryalarda toplam şarj döngüsünün artması ile ya da bataryanın yaşlanması ile iç direnç artar. Bunun sonucunda bataryanın kullanımını için sağlanan voltaj ve maksimum akım düşer ve kullanım süreleri de kısalmıştır [16].

Bilim insanları ve araştırmacılar, Li-iyon pillerin geliştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmaları genel olarak farklı materyallerle elektrot üretimi üzerine yoğunlaştırmışlardır [17]. Yapılmakta olan bu çalışmalar ile üretim maliyetlerinin azaltılması da amaçlanmaktadır. Elektrotlarda grafit ve lityum-kobalt-oksit gibi geleneksel materyaller yerine düşük maliyetli fakat daha yüksek kapasiteli lityum-silisyum ve lityum-kalay vb. materyaller alternatif olarak kullanılmak üzere araştırılmaktadır [11,13].

2.1.2. Lityum-iyon pil çalışma prensibi

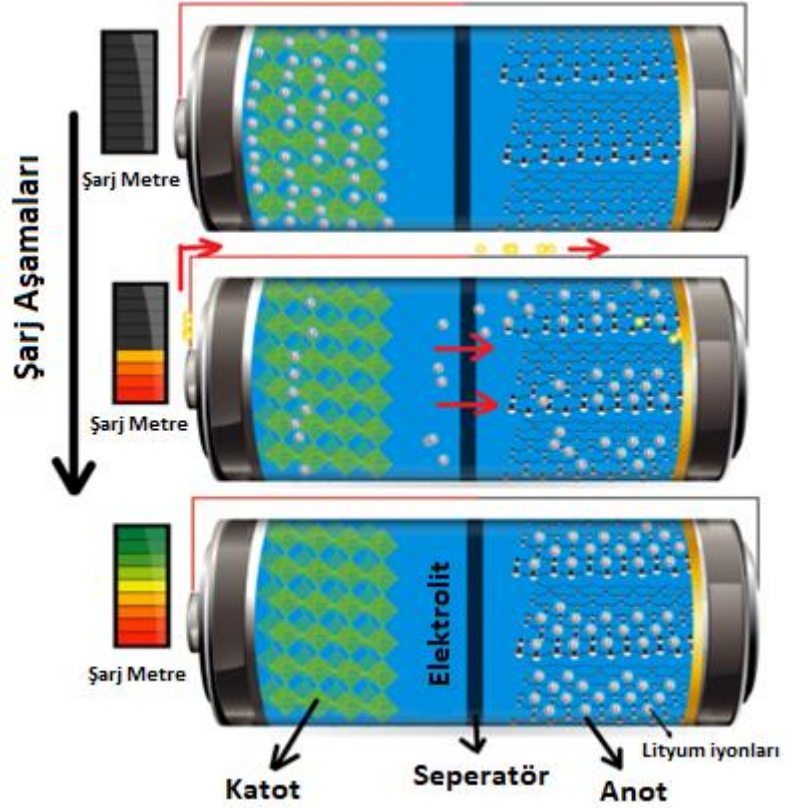
Bir lityum-iyon pil hücresi anot, katot ve elektrolit olmak üzere 3 ana bileşenden oluşmaktadır. Anot negatif elektrot, katot ise pozitif elektrot görevi görmektedir. Katot malzemesi olarak tünel ya da tabakalı yapıdaki metal oksitler (LiMOx) kullanılmaktadır. Anot olarak kullanılan elektrot da tabakalı yapıya sahiptir. Hücrenin şarj ve deşarj olması sırasında lityum iyonları bu tabakalı yapıya sahip anot ve katot elektrotları arasında yer değiştirebilir. Bu mekanizma topotaktik tepkimesi olarak adlandırılır. Lityum iyon pil hücresinde negatif ve pozitif elektrotlar aktif malzemeler olarak lityuma ev sahipliği yaparlar. Lityum ise misafirlik görevi görüp anot ve katot arasında yer değiştirme işlemi

yapar. Şekil 2.2’de şarj-deşarj esnasında Li iyonunun hareketi ve meydana gelen katot / anot reaksiyonları, Şekil 2.3’de ise lityum-iyon pilde oluşan şarj adımları gösterilmektedir [18-22].



Şekil 2.2 : Lityum-iyon pillerin şarj deşarj mekanizması ve gerçekleşen reaksiyonlar [21,22].

Şekil 2.3’te bir lityum iyon pilin şarj doluluk oranına göre fiziksel yapısı ve lityum iyonlarının pil içerisindeki hareketleri aşama aşama görülmektedir.



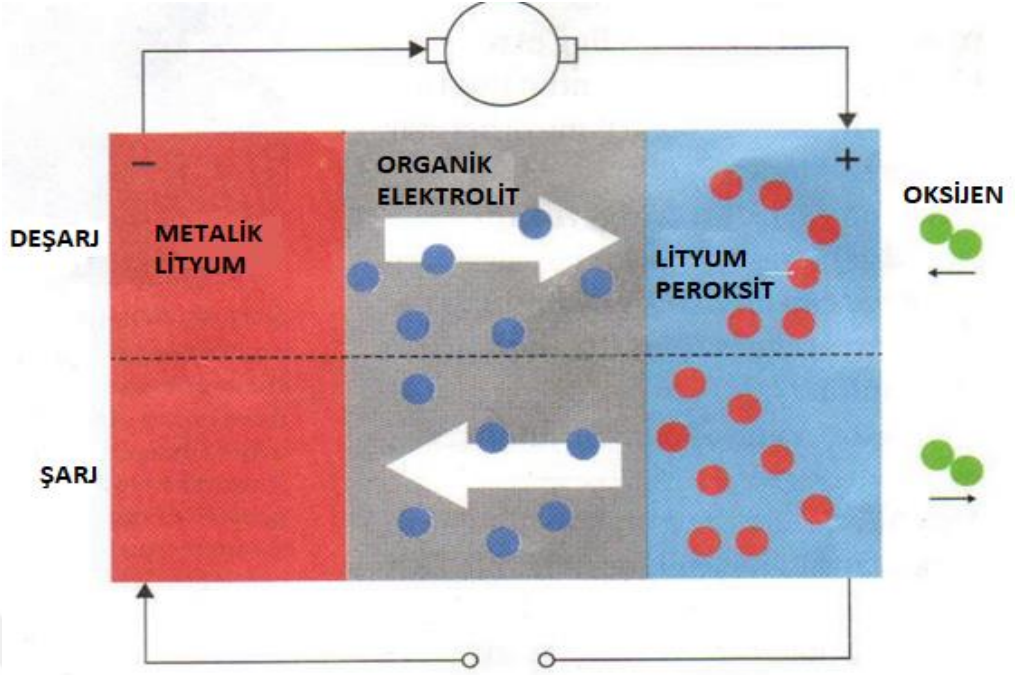
Şekil 2.3 : Lityum-iyon pil şarj adımları [23].

2.1.2. Lityum-hava piller

Enerji depolama gün geçtikçe daha da çok önem kazanmaktadır. Lityum piller, yüksek özgül enerji ve enerji yoğunlukları sebebiyle bu konuda ilgiyi üzerinde toplamaya devam etmektedir. Enerji depolama sistemleri içerisinde daha büyük enerji depolama konusunda taleplere cevap verebilmek için farklı yaklaşımlar ortaya atılmıştır. Bunlardan biri de ilk kez 1976 yılında Lockheed firması tarafından geliştirilmeye başlanan lityum-hava pilleridir. Her ne kadar bu proje Li metalinin su ile istenmeyen reaksiyona girmesi sebebiyle iptal edilmiş olsa da daha sonra Abraham ve çalışma ekibi tarafından 1990'lı yıllarda susuz, lityum anot ve gözenekli karbon malzemedan oluşturulan katot ile oluşturdukları elektrokimyasal hücre ile tekrardan gündeme gelmiştir [24,25].

Hava pilleri açık sistemli olduklarından sınırsız miktarda oksijen alabilmeye imkan sağlamaktadır. Bu da yüksek enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Hava pillerinin içerisinde enerji yoğunluğu ve kapasite bakımından lityum-hava pilleri başı çekmektedir [26].

Lityum-hava piller, lityum metali ve delikli yapıdaki elektrolit ile oluşturulan, havadaki oksijenin lityum ile reaksiyonu sonucu ortama enerji veren güç kaynaklarıdır. Her ne kadar lityum-hava pil teknolojisi yeni bir teknoloji olsa da, teorik olarak geleneksel lityum-iyon pillerden daha yüksek güç depolamaları söz konusudur [27]. Şekil 2.4 lityum-hava pilinin şarj ve deşarj döngüsünü göstermektedir [28].



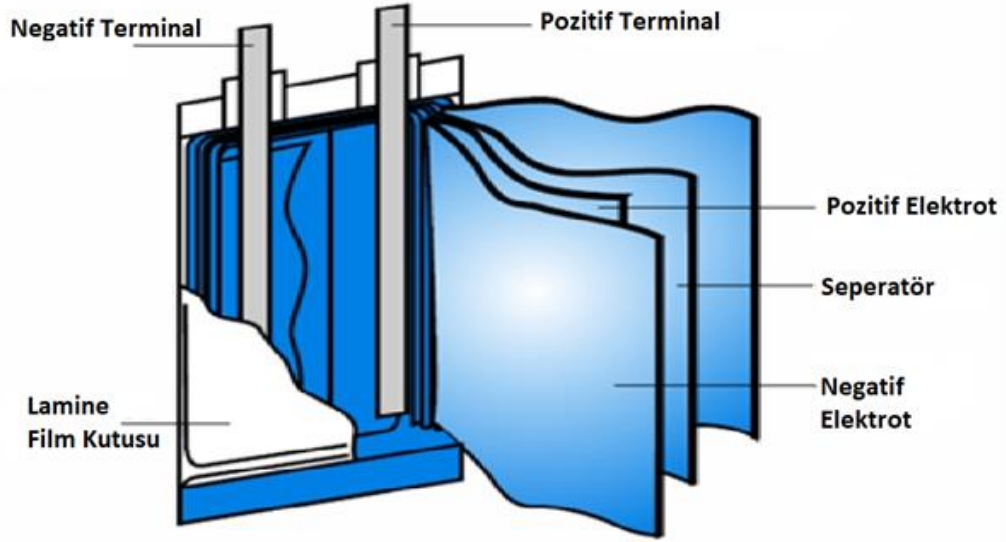
Şekil 2.4 : Lityum-hava pili şarj ve deşarj döngüsü [28].

Lityum-hava pili, lityum iyonlarını elektrot yüzeyinde oksijenle reaksiyona sokarak lityum peroksit oluşturur. Şarj sırasında reaksiyon tersine çevrilir. Kimyada, bataryanın kapasitesi elektrotun hacmine değil, yüzey alanına bağlıdır. Çok hafif bir elektrotun yüksek enerji yoğunluğu oluşturarak çok fazla enerji depolayabilmesinin nedeni de budur [28].

Lityum-hava pillerde lityumun anot olması ve oksijen temininde sorun teşkil etmemesi sebebiyle 13000 Wh/kg'lık teorik kapasite söz konusudur [24].

2.1.3. Lityum-polimer piller

Li-polimer bataryaları sıvı elektrolit yerine polimer elektrolit kullanan tekrar şarj edilebilir Li-iyon bataryalardır. Li-polimer bataryalarda güçlü ve sert bir muhafaza gerekli değildir. Bu sebeple bataryalar, Li-iyon bataryalara göre daha küçük ve daha hafif olabilir. Li-polimer batarya üretiminde kullanılan ince film teknolojisi, daha esnek tasarımlar yapmaya imkan sağlar. Bu hücre tasarımı sebebiyle daha çok enerji depolamayı da mümkün kılar. Li-polimer bataryalarda mikro gözenekli elektrolit kullanılır. Şekil 2.5'te de görülen tipik bir hücre anot, katot, seperatör ve elektrolit olmak üzere 4 ana bileşenden oluşmaktadır [29,30].



Şekil 2.5. Tipik bir Li-polimer pil hücre yapısı [31].

Li-polimer bataryalar, yüksek enerji yoğunlukları, esnek geometrileri ve elektrolit sızıntısı olmaması sayesinde yüksek güvenlik sağlamaları gibi avantajlar ile ön plana çıkmaktadır [32].

2.1.4. Lityum-kükürt piller

Teknolojinin hızlı gelişimi, mobilitenin hayatımızda daha önemli bir hale gelmesi, elektrikli araçların yaygınlaşması gibi etkenler yüksek enerji yoğunluğuna sahip ekonomik enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesinin gerekliliğini bize göstermektedir. Bu konuda, lityum-iyon pillerden 5 kat daha fazla teorik enerji yoğunluğuna sahip lityum-kükürt piller bize umut vaat etmektedir. Lityum-kükürt pillerin (Li-S), yüksek teorik kapasitesi (1672 mAh g^{-1}) ve yüksek teorik özgül enerjileri (2500 Wh kg^{-1}) ile bu ihtiyaçlara karşılık verebileceği düşünülmektedir [33].

Li-S pil teknolojisi çevre dostu olması, düşük maliyetli olması, kükürdün doğal olarak bol bulunabilir olması ve hafiflik gibi avantajları sayesinde batarya teknolojisinde ilgi çekmektedir. Bunlara ek olarak, soğuk koşullarda iyi çalışabiliyor olması elektrikli araç teknolojisi ve açık hava koşullarında çalışan cihazlar için de bu pilleri önemli hale getirmektedir. Araba akülerinde sıcaklık düşmesi ile kimyasal tepkimelerde yavaşlama ve güçte düşüş görülmesi sebebiyle araba akülerinde sıcaklık seviyelerine göre değerlendirmeler yapılmaktadır. Li-S batarya teknolojisinin bu soğuk hava şartlarında

kullanılmak için uygun olması da dikkatleri üzerine çekmektedir. Ayrıca, mobilitenin çok önemli olduğu günümüzde, hafifliğinden ötürü, spesifik performansının getirisi olarak, taşınabilir teknolojik araçlar için özellikle rakiplerine nazaran çok önemli olduğu söylenebilir [34].

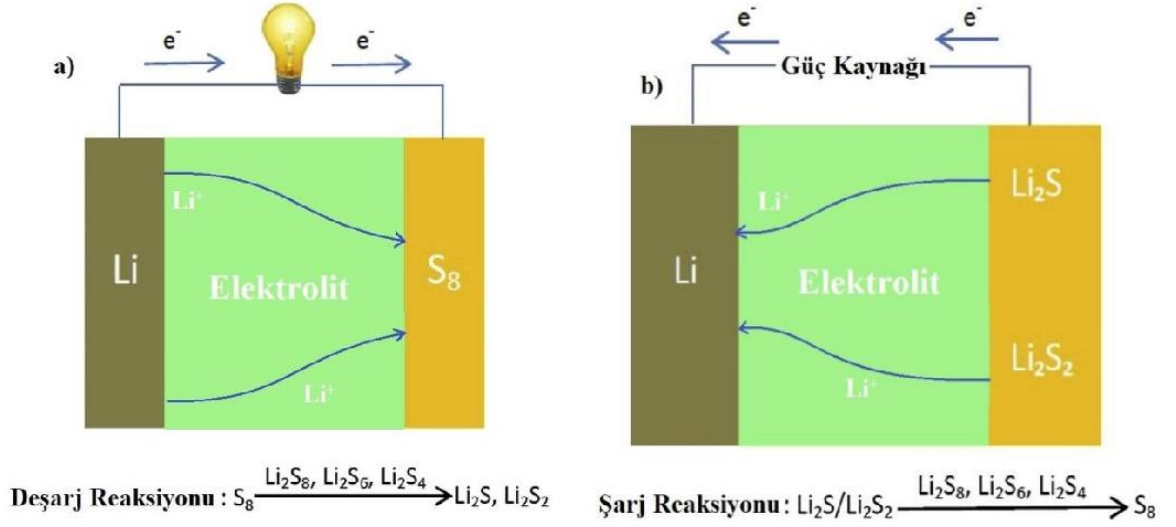
Li-S bataryaların avantajlarına rağmen, elementel kükürt ve lityum sülfürlerin yalıtım özelliklerinden, elektrolit içinde lityum polisülfürlerin çözünmesinden, katotta döngü esnasında hacim değişikliğinden ve anodu pasifleştiren dendrit oluşumunu engelleme ihtiyacından kaynaklanan aşılması gereken temel zorlukları da bulunmaktadır [35].

Şekil 2.6’da görüldüğü gibi, Li-S piller temel olarak kükürt içerikli katot, lityum metalinden oluşan anot, elektrolit çözeltisi ve separatör olmak üzere 4 ana bileşenden oluşmaktadır. Li-S batarya hücresi, katotta kükürdün elementel formu kullanıldığında şarjlı durumdadır ve çalışmaya deşarj ile başlar. Bu işlem sırasında, Li^+ ve elektronları üretmek için negatif elektrotta lityum metali yükseltgenir. Üretilmiş olan Li^+ , elektrolit vasıtası ile pozitif elektrotta doğru harekete geçer. Elektronlar harici bir yol ile pozitif elektrotta kanalize olması esnasında elektrik akımı üretilmiş olur. Pozitif elektrotta Li^+ ve elektronları alan kükürt lityum sülfüre (Li_2S) indirgenir. Li-S pillerde meydana gelen şarj ve deşarj tepkimeleri Tablo 2.2’de özetlenmiştir [36].

Tablo 2.2 : Lityum-kükürt pillerde şarj ve deşarj tepkimeleri.

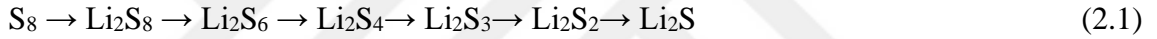
	DEŞARJ	ŞARJ
Katot Tepkimesi	$\text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$	$8\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^-$
Anot Tepkimesi	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$

Şekil.2.6’da bir lityum kükürt pil hücresinin şarj ve deşarj çalışma prensibi görülmektedir.



Şekil 2.6 : Li-S pil hücresi şarj ve deşarj mekanizması [37].

Şekil 2.6’da görüldüğü gibi, Li-S pil hücresinde kükürt aşağıda görüldüğü gibi çok aşamalı bir süreçten geçerek elektrokimyasal olarak indirgenmektedir.



Li_2S , kükürdün en indirgenmiş halidir ve elektrolitlerde çözünmez. Elektrolitlerde çözünemiyor oluşu elektrokimyasal döngüde yer alamamasına yol açmaktadır. Ancak yine elektrolitte çözünemeyen Li_2S_2 için durum farklıdır. Li_2S_2 çözünme özelliği gösteren yüksek dereceden polisülfürlerle tepkime vererek elektrolit çözeltisine geçiş yapar. Anoda doğru elektrolit içerisinde mekik hareketi gerçekleştirmekte olan ve yükseltgenmiş polisülfür oluşturmak için lityum ile parazit tepkimeleri yapan polisülfürlerin tersinir olmayan çözünmelerinden kaynaklanan ve inaktif elektrokimyasal Li_2S oluşumu nedeniyle döngü esnasında sülfürün kapasitesinde bir azalma görülür. Çözünür polisülfürlerin kendi içerisindeki parazit tepkimeleri büyük ölçüde kendi kendine deşarj olmasına sebep olur. Gelecek teknolojisi olarak batarya sistemleri için umut vaat eden Li-S pillerin kapasite kaybına yol açan nedenlerin çözüme kavuşması ile bu batarya teknolojisinin ticarileşmesi için yapılacak araştırmalar, elektrikli araçlar başta olmak üzere büyük önem taşımaktadır [38,39].

Li-S piller, lityum ile elementel kükürdün Li_2S dönüşümü ($\text{S}_8 + 16\text{Li} \leftrightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$) ile geçiş metal temeline dayanan lityum iyon bataryaların katotlarına nazaran daha fazla Li^+ iyonu

bulundurarak daha fazla enerji depolamaktadır. Lityum-iyon bataryaların enerji yoğunluğu olarak gerçek sınırına yaklaştığı düşünülmektedir. Lityum-iyon bataryalarda interkalasyon tepkimeleri için teorik olarak tamamen lityumlanan konak malzemesi, geçiş metali başına yalnızca 1 Li⁺ iyonu yerleştirebilmektedir [40].

2.1.4.1. Li-S pil bileşenleri

a. Anot

Li-S pil teknolojisi bileşenlerinin en önemli malzemelerinden biri anot malzemesidir. Bunun sebebi, lityum kükürt pillerin çevrimsel kararlılık süresinin anodun kararlılığı ile doğru orantılı olarak değişim göstermesidir. Elektrokimyasal kararlılık ve güvenlik gibi avantajları nedeniyle lityum, anot malzemesi olarak tercih edilmektedir. Gravimetrik yoğunluğunun düşük olması (0,59 g cm⁻³), özgül kapasitesinin yüksek olması (3860 mAh g⁻¹) ve standart hidrojen elektrota karşı negatif redoks potansiyelinin iyi olması (-3,040 V) gibi özellikleri sayesinde gösterdiği performansın mükemmelliği lityumun tercih sebeplerindedir. Tüm bu özellikler lityum metalini yeni nesil enerji depolama teknolojileri için vazgeçilmez yapmaktadır [41-45].

Ancak bu özelliklerine rağmen, yüksek kimyasal aktiviteye sahip olan lityum metali, elektrolit ile tepkimeye girmesi çok kolay olduğu için çevrim verimliliğinde performans kaybına yol açmaktadır. Ayrıca, anodun yüzey kısmında lityum dendrit oluşumu ve büyümesi gibi sorunlar Li-S pillerin uygulama alanlarında karşımıza çözülmesi gereken sorunlar olarak çıkmaktadır ve bu da bizi alternatif anot arayışına sevk etmektedir [46,47].

Li-S pillerde genel olarak tercih edilen anotlar şu şekildedir [47-49].

- a. Karbon bazlı anotlar,
- b. Lityum metal anotlar,
- c. Silikon bazlı anotlar.

b. Elektrolit ve separatör

Anot ve katot arasında gerçekleşen iyon aktarımı elektrolit vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Yüksek iyon aktarım performansları sebebiyle bataryalarda genellikle sıvı elektrolitler tercih edilmektedir. Polisülfür çözünmesi Li-S pillerde hücre performansını etkileyen faktörlerden biri olduğu için elektrolit büyük önem arz etmektedir.

Geleneksel olarak Li-S pillerde kısa zincirli eterler (DME gibi) ve ya siklik eterler (DOL gibi) ve ayrıca DEGDME ve TEGDME dahil olmak üzere glikol eterler ailesi kullanılır [39].

Separatörler ise bataryanın yapı blokları olan anot ve katot arasında bulunan ve izole görevi görürken aynı zamanda iyonların geçişlerine fonksiyonel olarak izin veren yapılardır [50].

Mekik etkisi Li-S pillerin performansını direkt olarak etkilemektedir. Mekik etkisini bastırmak üzere yapılan çalışmalarda iki yol izlenebilmektedir. Bu çalışma mekanizmalarından ilki elektrolite polisülfür difüzyonunu engellemek, bir diğer mekanizma ise polisülfürün anoda doğru göçüne engel olmaktır [51].

c. Katot

Li-S pil sistemlerinde lityum anot olarak görev yapmaktayken katot ise kükürten oluşmaktadır. Aktif materyal kükürt çevrim süresince %80 oranında hacimsel olarak genişleme göstermektedir. Bu genişlemenin sebebi, elementel kükürdün $2,03 \text{ g cm}^{-3}$ yoğunluğa sahip iken Li_2S 'ün $1,66 \text{ g cm}^{-3}$ gibi daha düşük yoğunluğa sahip olması ile açıklanabilir [52-54]. Ayrıca, kükürt düşük iletkenliğe sahiptir ($5 \times 10^{-30} \text{ Scm}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de). Bu dezavantajlarından dolayı kükürde hem yeterli oranda iletkenlik sağlamak, hem de hacim değişimine adapte ederek tampon işlemi gerçekleştirmek için iletken olan konak materyallerin Li_2S ve S elektrotlarında kullanımı gerekmektedir. Bu amaçla, katot yapısına iletken karbon katılarak kükürt için gereken iletkenlik büyük oranda sağlanmaktadır. Kükürdün yüksek enerji yoğunluğunu stabil tutabilmek için %70 kükürt içeriği ile $2\text{-}3 \text{ mAh cm}^{-2}$ 'lik kapasiteye denk gelecek kükürt yüklemesi gerekmektedir [55].

Zayıf elektriksel iletkenliğe sahip olan elementel kükürdün iletken olan karbon malzemeleri ile direkt teması elektron transferini arttırmakta olup elektrokimyasal reaksiyonları kolaylaştırmakta iken, elementel kükürdün yoğun dağılım gösterdiği bölgelerde ise zorlaşmaktadır. Bu da karbon-kükürt arayüzey alanının performans üzerindeki etkisini göstermektedir. Bu alan maksimize edildiğinde kükürdün karbon yüzeyine yayılması ile elektrokimyasal tepkimeler için gereken kükürt miktarına erişilebilmesini ve kapasitenin de gelişmesini sağlamaktadır. Kükürt-karbon arayüzeyindeki yoğun kükürt birikintilerinin oluşturduğu istenmeyen küme yapılarını

ortadan kaldırmak için kontrollü süblimasyon yöntemi kullanılarak performans artışı sağlanmaktadır [56].

Lityum-kükürt pillerde iletken konak malzemesi için aşağıda sıralanan nanoyapıdaki karbon ve türevlerinin üç boyutlu yapısı ve sahip olduğu etkin elektron kanalları ile karbon-kükürt kompozit katotları oluşturularak kükürt kullanımını mümkün hale gelmektedir [57,58]

- Mikroporöz karbon [59]
- Mezoporöz karbon [60]
- Mikro-mezo-makroporöz karbon [61]
- Karbon fiberler [62]
- Karbon küreler [63]
- Karbon nanotüpler [64]
- Grafen [65]

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi grafen türevlerinin kükürt katot için ideal iletken matrisler olduğu gösterilmiştir. GO, tabakalarındaki karbonil ve karboksil yapılarına ek olarak, bazal düzlemlerinde epoksi ve hidroksil fonksiyonel grupları taşıyan oksijenli bir yapıdır. Kompozit üretiminde Lewis asidi olarak kullanılan metal oksitlerin, grafen oksidin epoksi gruplarına ait C—O bağlarını kırdığı ve C—S bağlarının sayısını arttırdığı kanıtlanmıştır [66-70].

2.2. Li-S Pillerde Metal Oksitlerin Kullanımı

Geçiş metal oksitleri gibi nanoyapılı polar inorganik bileşikler, polisülfürler ile bağlanma enerjisini daha iyi modüle etmek ve elektrotların bağlantı yoğunluğunu arttırmak amacıyla lityum polisülfürler için polar konak materyaller olarak belirlenmiştir [71].

Polar metal oksitler, doğaları gereği hidrofilik yüzeyleri üzerinde polisülfürleri adsorplar. Bununla birlikte, bu malzemeler kullanılarak üretilen kükürt katotları, polisülfür difüzyonu ve mekiği bastırmada fisorpsiyona kıyasla daha yüksek kimyasal adsorpsiyon verimliliği göstererek önemli ölçüde geliştirilmiş uzun çevrim performansı sergilemektedir [72].

Yüksek spesifik yüzey alanı ve hızlı iyon taşınımı nedeniyle, metal oksit nanoparçacıkları ile dekore edilmiş grafen oksit levhaların polisülfürleri sınırlandırabildiği ve yüksek enerji ve yüksek güç yoğunlukları elde etmek için deşarj sırasında hacim genişlemesini barındırabildiği ortaya konmuştur [73].

Metal oksitlerin elektriksel iletkenliği genel olarak zayıftır. Kulombik verimliliği konusunda dezavantaj sağlayan bu sorunun iletken karbon bazlı maddeler ile çözülebileceği öne sürülmektedir. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi grafen türevleri lityum-kükürt bataryalar için kükürt katot oluşturmada mükemmel fiziksel özellikleri, eşsiz atom kalınlığı (2D yapı), esnekliği sayesinde bağımsız film oluşturabilme vb. özellikleri ile mükemmel birer adaydır. Grafen oksit, tabakalarda bulunan karbonil ve karboksil gruplarına ilaveten, bazal düzlemlerinde hidroksil ve epoksi fonksiyonel grupları taşıyan çok oksijenli bir yapıdır. Lewis asidi olan metal oksitlerin bu epoksi gruplarına ait C—O bağlarını kırdığı ve C—S bağlarının sayısını arttırdığı kanıtlanmıştır. Ayrıca, kükürt nanoparçacıklarının ve polisülfür ara maddelerinin matris içinde daha iyi hapsedilmesine neden olur. GO, kükürt katodun hacim genişlemesini etkin bir şekilde tamponlayabilir ve bu da Li-S pil için belirgin şekilde geliştirilmiş döngü kararlılığına yol açar. Son zamanlarda, metal oksit kükürt kompozitleri, polisülfürleri güçlü bir şekilde tutmak ve lityum-kükürt pillerin döngüsel stabilitesini arttırmak için yüksek bir potansiyel göstermiştir. Li-S pil gelişmeleri hakkında rapor edilen sonuçlara bakıldığında, yüksek spesifik yüzey alanı ve hızlı iyon taşınımı nedeniyle, metal oksit nanoparçacıkları ile dekore edilmiş grafen oksit levhaların polisülfürleri sınırlaması ve yüksek enerji ve yüksek güç yoğunlukları elde etmek için deşarj sırasında hacim genişlemesini barındırması beklenmektedir [66-70,74-78].

2.2.1. Nikel oksit

Nikel oksit, metal oksitlerin arasında uygulama alanlarının genişliği sebebiyle büyük ilgiye maruz kalmaktadır. Elektrokromik, manyetik, seramik, heterojen katalitik malzemelerin üretimi, alkalın bataryaların üretimi ve p-tipi şeffaf iletken film vb. uygulamalar için iyi bir dağılım ve düzgün boyutlara sahip, ultra ince NiO parçacıklar istenmektedir [79,80].

Nikel oksit, iyi kimyasal özellikleri, uygun maliyeti, kolay bulunabiliyor oluşu, yüksek teorik kapasitansı ile metal oksitlerin arasında da yüksek oranda tercih edilmektedir [81].

Nikelin temel oksiti, NiO formülüne sahip nikel(II) oksit'tir. Nikel oksit doğada bunsenit minerali olarak az miktarda bulunur. Bazik özellikte bir metal oksittir. Kaya tuzu yapısında olup, oktahedral Ni²⁺ and O²⁻ yapıya sahiptir. Yoğunluğu 6,67 g/cm³, molar kütlesi 74,6928 g/mol'dür. Diğer ikili birçok metal oksitte olduğu gibi genel olarak stokiyometrik olmayan bir yapıya sahiptir. Bu stokiyometrik olmayan yapısına ölçü olarak stokiyometrilüğünün doğruluğu ölçüsünde doğru ise yeşil, değilse siyah renk eşlik etmektedir [82,83].

Nikel oksit kısmen doldurulmuş 3d banda (8/10 olası 3d bandı elektron) sahiptir ve bu sebeple iletkenliğinin iyi olması beklenmektedir lakin; d bandı elektronları arasındaki güçlü Coulomb itmesi ile oluşan korelasyon etkisi, nikel oksidin geniş bant aralığında Mott yalıtkanı olmasını sağlar. NiO, p-tipi bir yarı-iletken olmasına karşın aynı zamanda 3,6-4,0 eV bant aralığına da sahip bir metal oksittir. Liu ve Anderson, 1996 yılındaki bir çalışmalarında hazırladıkları gözenekli yapıdaki nikel oksitin 50-64 F/g kapasitans değerine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bu sebeple şunu söyleyebiliriz ki; nikel oksit ne tamamen yalıtkan ne de tamamen iletken diyemeyeceğimiz fakat ikisinin karşını diyebileceğimiz bir yapıya sahiptir [84-86].

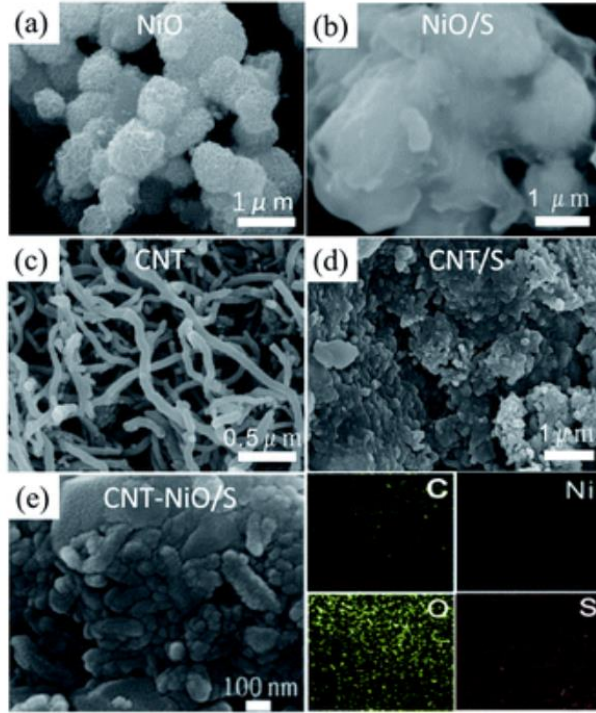
Birçok farklı üretim yöntemine sahip olan NiO, genel olarak 400 °C'nin üzerine ısıtılan nikel tozunun oksijen ile reaksiyon vermesi sonucu oluşmaktadır. Ayrıca 1000 °C'ye ısıtılan nikel tozu-su karışımı ile de bazı ticari işlemler için yeşil nikel oksit tozu üretilebilmektedir [87,88]. Kimyasal sıvı çökeltme, elektrodepozisyon ve sol-jel yöntemi ile NiO üretiminin başarılı bir şekilde üretilebildiği de gösterilmiştir [89-91]. Bu üretim yöntemleri bize kristalli NiO üretiminin minimum 250°C'de kalsinasyon yapılmasını göstermektedir. Ayrıca oksit partikül boyutları vb. özellikleri ayarlanması da güçtür. NiO nanoparçacıkları kararlı nikel öncü çökeltisinin oluşumu ve sonrasında ısıl işlem ile nano-NiO'e dönüşüm şeklinde iki aşamadan meydana gelmektedir [92,93].

Geniş uygulama alanına sahip olan NiO, Li-S pillerde çok sınırlı sayıda çalışmada yer almıştır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Literatürde yapılan ve lityum kükürt pillerin elektrokimyasal performansını iyileştirmek için gerçekleştirilen NiO ve karbon türevleriyle ilgili bir çalışmada kükürt katotlarının

elektrokimyasal performansını iyileştirmek için nikel oksit kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonundan faydalanmak amacıyla; KNT-NiO/S kompoziti hazırlanmış ve etkileri gösterilmiştir [98].

İlgili çalışmada, NiO ve KNT içeren kükürlü kompozitlerin yapısal analizinde üçlü yapının elde edilebildiği gösterilmiştir. Morfolojik karakterizasyonu ve elementel haritalaması yapılarak NiO'nun mikro ve mezo gözenekli yapısının fiziksel adsorpsiyon ile kükürt yüklemesi için yer sağlayabileceği sunulmuştur. NiO ve kükürt kompozitinde ise NiO gözenekli yapısı tamamen ortadan kalkarak hasar görmeden NiO/S yapısı oluşmuştur. KNT-NiO/S yapısına gelindiğinde karbon nanotüpün kükürt ile kaplanarak karbon nanotüpün iletkenliği ile sinerji oluşturması sonucunda genel elektrokimyasal performansın daha da iyileştiği gösterilmiştir.

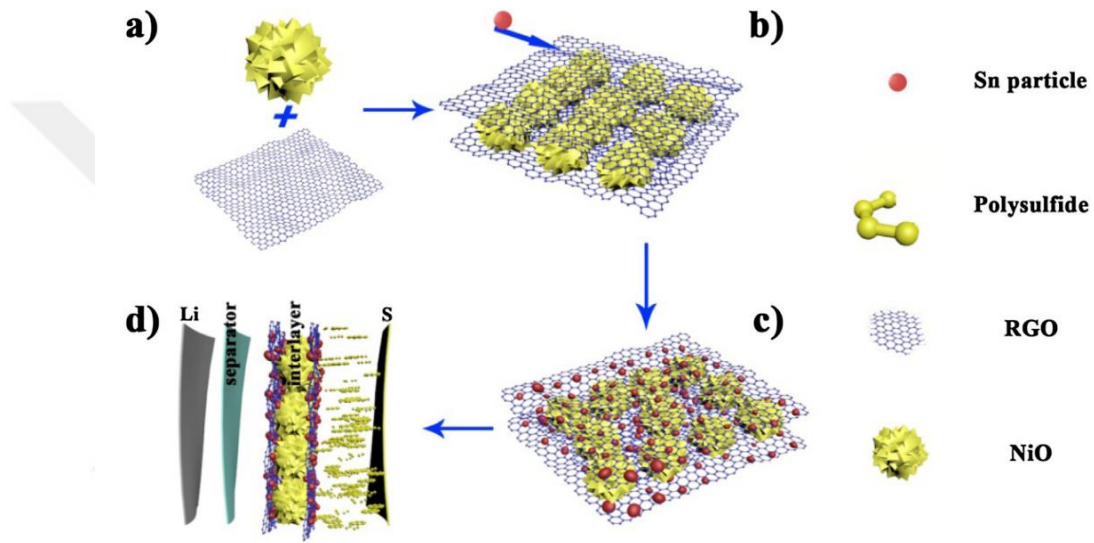


Şekil 2.7 : (a) NiO, (b) NiO/S kompoziti, (c) KNT, (d) KNT/S kompoziti, (e) NiO–KNT/S kompozitinin SEM görüntüleri ve ayrıca C, Ni, O ve S'nin karşılık gelen EDS eleman eşlemeleri [98].

Geliştirilmiş kompozitin (KNT-NiO/S), saf NiO ve KNT'ye göre lityum polisülfürün, NiO ve KNT'nin çift adsorpsiyonu (kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon) altındaki daha yüksek bir etki kuvvetine maruz kalması sebebiyle daha iyi elektrokimyasal performans, yüksek döngü kararlılığı, daha yüksek kapasite tutma ve daha düşük kapasite düşüşü

sunduğu gösterilmiştir. 0,1 C hızda ilk çevrimde 1072 mAh g⁻¹ ve 160 çevrim sonunda 609 mAh g⁻¹ tersinir deşarj kapasitesi elde edilmiştir [98].

Literatürde lityum kükürt piller ile ilgili yapılan bir başka çalışmada ise, NiO/rGO-Sn kompoziti araştırılmıştır [99]. Şekil 2.8’de NiO/rGO-Sn bağımsız filmin sentez sürecinin şematik gösterimi ve şarj-deşarj işlemi sırasında polisülfür absorpsiyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.8 : (a-c) NiO/rGO-Sn bağımsız filmin sentez sürecinin şematik gösterimi. (d) şarj-deşarj işlemi sırasında polisülfür absorpsiyon mekanizması. Şema d'de soldan sağa doğru sırasıyla lityum anot, separator, ara katman ve kükürt katottur [99].

Şekil 2.8’deki gibi hazırlanan kompozit yapıda ara katman olarak NiO/rGO-Sn kullanılmış ve kükürt yüklemeli aktif maddeler için alan içeriğini iyileştirdiği gösterilmiştir. İndirgenmiş grafen oksit nano tabakalarının içi boş yapıdaki NiO yapısının yüzeyine sarılması ile katottan anoda polisülfür yayılımını önlemek ve mekik etkisini engellemek amacıyla bariyer katmanları misyonunu yüklediği gösterilmiştir. Kalay nanoparçacıklarının (homojen yerleşmiş), kalay, nikel oksit ve polisülfürler arasında kimyasal tepkime ile polisülfürleri ve kükürt türlerini etkisiz hale getirdiği gösterilmiştir. Bağımsız filmdeki geniş alan hacmi (NiO tarafından desteklenmiş), hacim değişikliklerini (yükleme-boşaltmadan kaynaklanan) etkili biçimde hafifletebileceği ve katot için yapısal stabiliteyi yükseltebileceği gösterilmiştir [99].

2.2.2. Bakır oksit

Bakır (II) oksit (CuO) yarı-iletken bir inorganik bileşiktir. CuO oksitlenmiş bakır metalidir. Oksijen fazlalığı bulunan ortamlarda kararlı bir yapı göstermektedir. Siyah-kahverengi arasında değişen bir renge sahiptir. Tabiatta bol miktarda tenorit minerali olarak bulunur. Alkol ve suda çözünmez. Potasyum siyanür ve amonyum klorürde çözünür. Yoğunluğu 6,315 g/cm³ ve molar kütlesi 79,545 g/mol'dür. Monoklinik kristal yapıya sahiptir. 2/m - C_{2h} kristolografik nokta grubu ve a = 4,6837(5), b=3,4226(5), c=5,1288(6), α=90°, β=99,54(1)°, γ=90° örgü parametreleri olan C2/c uzay grubuna aittir. Kristal yapısındaki bakır atomu boşlukları sebebiyle p-tipi yarıiletken özellik göstermektedir. Doğal bir yarı-iletken olan bakır oksidin 1,2-1,9 eV aralığında oldukça dar olan bant aralığı vardır [100-102].

Bakır oksit, geçiş metal oksitleri içerisinde uygun optik özellikleri ve güneş hücresi uygulamaları nedeniyle gelecek vaat etmektedir. Seramik sektöründe kırmızı, yeşil ve mavi (bazen pembe, siyah veya gri) sır üretimi, optik malzeme parlatımı, opto-elektronik aygıt üretimi, elektronik teknolojisi, kuru pil üretimi, lityum-iyon bataryalarda katot görevinde ve soğurucu tabaka özelliğiyle güneş pili teknolojilerinde çokça kullanılmaktadır [102-105].

Bakır (II) oksit, hava ortamında bakırın ısıtılması ile üretilebilir.

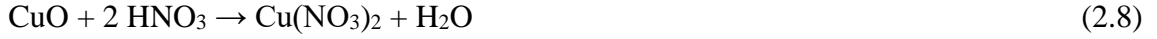


Bu tepkime sonucunda bakır(I) oksit de ortaya çıkar. Bu sebeple saf bakır(II) oksit üretimi bakır(II) hidroksit, bakır(II) nitrat veya bakır(II) karbonatın ısıtılması ile gerçekleşir.



İlgili bakır tuzlarının üretimi, bazik oksit olan bakır(II) oksit'in nitrik asit, sülfürik asit veya hidroklorik asit gibi mineral asitlerde çözünmesi yöntemiyle ilgili bakır(II) oksit tuzları üretilir.





Derişik alkali çözeltiler ile tepkime sonucunda kuprat tuzları üretilir.



Bakır(II) oksit karbon monoksit veya hidrojen ile metalik bakıra indirgenir.

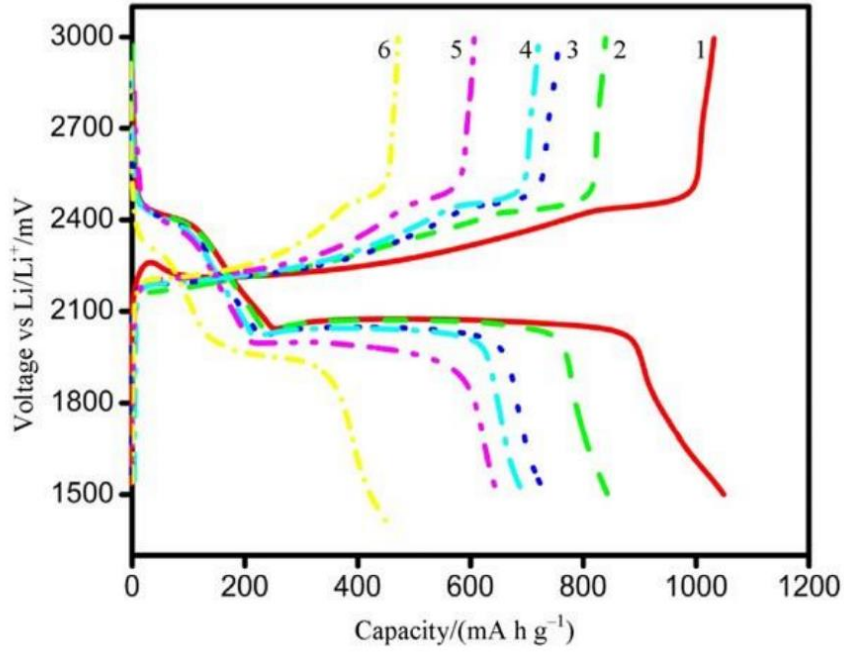


Ayrıca bir başka bakır(II) oksit üretimi olan bir laboratuvar prosesi de orta gerilimdeki sodyum bikarbonatlı suyun bakır anot ile elektroliz işlemidir. Üretilen bakır karbonat, bakır hidroksit ve bazik bakır karbonat karışımının toplanması ve ısıtılması ile bakır (II) oksit üretilir [101].

Geniş uygulama alanına sahip olan CuO, Li-S pillerde çok sınırlı sayıda çalışmada yer almıştır. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Literatürde, lityum kükürt pillerde elektrokimyasal performansı iyileştirmek için yapılan CuO ve karbon türevleriyle ilgili bir çalışmada; polar yüzeyler ve polisülfür türleri arasında güçlü bir kimyasal ve fiziksel bağlanmaya sahip CuO-GO/S kompozit katodu hazırlanmıştır. CuO levhaların epoksit halkasını açma işlevi ve çok sayıda C—S bağının oluşumunu sağlaması, CuO-GO/S kompozitleri kükürdün düzgün bir şekilde hareketsizleştirilmesi ve yüksek dereceli polisülfürlerin elektrolit içine difüzyonunu azaltmak için ideal bir matris haline getirir. CuO, GO'nun epoksi gruplarındaki C—O bağlarını kırıp, C—S bağlarının sentez hızını arttıran Lewis asidi olarak bilinmektedir. Bunun sonucu olarak CuO-GO/S kompozitindeki C—S bağları GO/S'ye göre daha fazladır. Ayrıca, C-S bağlarının oluşumu, Li₂S₂/Li₂S çekirdeklenme ve sentezine destek sağladığı, elektrolit içine yüksek polisülfür ara difüzyonuna işaret eder. CuO türlerinin varlığında, artan C-S etkileşimi nedeniyle, Li-S pilin elektrokimyasal performansının geliştiği belirtilmiştir [73].

Şekil 2.9.'da CuO-GO/S katodunun farklı şarj-deşarj akım hızlarında voltaj/kapasite oranları verilmiştir.



Şekil 2.9 : CuO-GO/S katodunun farklı şarj-deşarj akım hızlarında voltaj/kapasite oranları (0,1C (1), 0,4C (2), 0,7C (3), 0,8C (4), 1C (5) ve 2C (6)) [73].

Şekil 2.9'da 0,1C, 0,4C, 0,7C, 0,8C, 1C ve 2C'lik akım hızlarında sırasıyla 1048,95 mA hg⁻¹, 841,74 mA hg⁻¹, 736,49 mA hg⁻¹, 695,17 mA hg⁻¹, 643,86 mA hg⁻¹ ve 457,08 mA hg⁻¹'lik iyi bir spesifik kapasite ve hız performansı göstermiştir. Deşarj özgül kapasitesinin akım oranının yükselmesi ile azalıyor oluşu, mekik etkisinin yüksek akım hızı ile artarak anot ve katoda zarar vermesine dayandırılmaktadır [73].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, mekik etkisine karşı metal oksitlerin polisülfür adsorplama kabiliyetini indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile birleştirerek lityum kükürt (Li-S) pillerde kükürt emdirilmiş serbest ve esnek MO/rGO/S (metal oksit / indirgenmiş grafen oksit / kükürt) kompozit kağıt elektrotlar hazırlanması hedeflenmiştir. Bu amaçla, polisülfür adsorbendi olarak kullanılacak geçiş metal oksitleri NiO ve CuO seçilmiştir. Elementel kükürt ve metal oksitin indirgenmiş grafen oksit katmanları arasında dekorasyonu ile kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaca binaen öncelikle Hummers yöntemi ile grafen oksit üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında NiO ve CuO üretimi gerçekleştirilmiştir. 5, 10 ve 15 mg NiO ve CuO katkısı ile ayrı ayrı NiO/rGO/S ve CuO/rGO/S serbest, esnek kağıt kompozit elektrotlar hazırlanması amaçlanmıştır. Ayrıca, metal oksit katkısının Li-S pillere etkisini incelemek için NiO ve CuO içermeyen katkısız rGO/S katotlar da aynı yöntemle hazırlanmıştır. Sonuç olarak toplam elektrot ağırlığının % 0, % 2, % 4 ve % 6 sına tekabül eden metal oksit katkılı katotlar elde edilmiştir. Kompozit elektrotları üretmek için ultrasonikasyon yöntemi ile kompozit süspansiyonları hazırlanmış ve vakum filtrasyonla süzme işlemi yapılarak esnek kağıt elektrotların üretimi gerçekleştirilmiştir.

3.1. Grafen Oksit (GO) Üretimi

Çalışmada kullanılan grafen oksit üretimi Hummers metodu uygulanılarak gerçekleştirildi. Hummers metodu ile grafen oksit üretimi için, grafit tozu, H₂SO₄, NaNO₃, HNO₃, HCl, H₂O₂ ve KMnO₄ maddeleri kullanıldı.

Grafen oksit üretiminin ilk aşamasında 2,0 gram saf grafit tozu hacimce 1:3 oranında HNO₃/H₂SO₄'in karıştırılması ile oluşan çözelti içerisine alınarak 2 saat aralıksız manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya bırakıldı. Karıştırma işlemi bitince içerisine 1000 mL saf su ilavesi yapıldı. Karışımın son haline filtrasyon ile süzme işlemi uygulandı ve

saf su ile yıkama işleminden sonra 24 saat etüvde 80°C’de kurumaya bırakıldı. Kurutma işleminden sonra hava atmosferinde 850°C’de 2 dk tutuldu.

Şekil 3.1’de görülen ön işlem görmüş grafit tozundan 1,00 gram alındı. 0,5 gram katı NaNO₃ ile bu grafit tozu behere alınarak üzerine 23 mL H₂SO₄ ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca karıştırıldı.



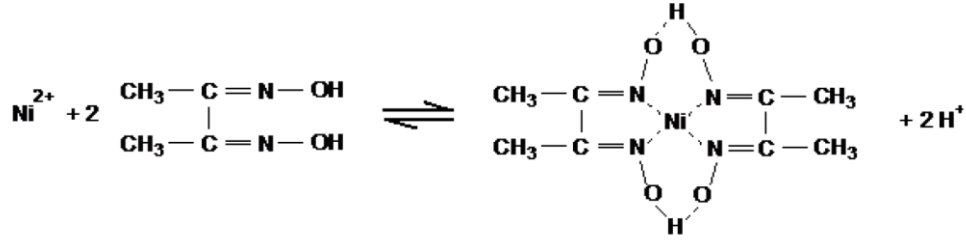
Şekil 3.1: Ön işlem görmüş grafit tozu.

Elde edilen karışım 0° C’ye kadar buz banyosunda soğutuldu ve tepkime sıcaklığı 20° C’nin altında tutulup 3,0 gram katı potasyum permanganat (KMnO₄) kontrollü ve yavaşça karışıma ilave edildi. Tepkime tamamlandıktan sonra buz banyosundan ayırarak 30 dakika boyunca 35° C’de ısıtıldı. Sonrasında karışıma 46 mL saf su kontrollü bir şekilde ilave edildi. Ekzotermik tepkime sonucu sıcaklığın artması sebebiyle 15 dakika 98°C’de sıcaklık korundu. Daha sonra 140 mL sıcak su ve 10 mL sulu hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisi sırası ile karışıma ilave edildi ve manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonucunda koyu sarı renkli homojen süspansiyon elde edildi.

Elde edilen homojen süspansiyona 210 mL saf su ile 90 mL HCl eklendi. Elde edilen son karışım santrifüjlenerek pH değeri 7 olana dek yıkanıp santrifüjlendi. Elde edilen ürünün pH değeri 7’ye ulaşınca huni metodu ile süzme işlemi gerçekleştirilerek etüvde 24 saat 60° C’de kurumaya bırakıldı ve grafen oksit üretimi gerçekleştirilmiş oldu.

3.2. NiO Üretimi

NiO/rGO/S hibrit kompozitleri üretmek için geçiş metal oksitlerinden NiO tozu üretildi. NiO elde etmek için nikelin nitel tayininde de kullanılan ve seçici reaksiyon veren dimetilgliksim ile kırmızı renkli nikel (II) dimetilgliksimat kompleks çökeltisi elde edildi. Bu amaçla, 0,1 M NiSO₄.6H₂O çözeltisi NH₃ - NH₄Cl tamponu ile pH 9 a ayarlandı. Bundan sonra çözeltiliye çökme sona erinceye kadar %1'lik alkollü dimetilgliksim çözeltisi ilave edildi. Çökelti bir süzgeç krozesinden (Gooch) süzüldü ve çökelek, klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar sıcak su ile yıkandı. 120 °C de sabit tartıma getirildi ve nikel-dimetilgliksim (Ni(C₄H₇O₂N₂)₂) kompleks oluşumu meydana geldi. İlgili reaksiyon Şekil 3.2'deki gibidir.

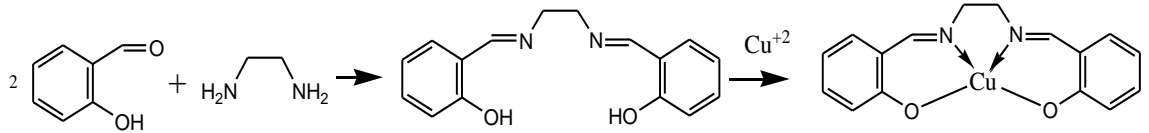


Şekil 3.2: Nikel dimetilgliksimatın üretim reaksiyonu.

Oluşan kompleks bileşik hava atmosferinde 500 °C'de kalsine edilerek karbon ve azot bazlı bileşenler yapıdan uzaklaştırıldı ve NiO tozu elde edildi.

3.3.CuO Üretimi

CuO/rGO/S hibrit kompozitleri üretmek için geçiş metal oksitlerinden CuO tozu üretildi. CuO tozunun özgün üretimi için öncelikle bir Schiff bazı kompleksi olan bakır salen kompleksi sentezlendi ve ardından hava atmosferinde kalsinasyon işlemi yapıldı. Schiff bazları, bir aldehit ve bir aminin kondenzasyonu olarak tanımlanmaktadır. Schiff bazları, azometin grubundaki azotun bağ yapmamış σ_n moleküler orbitalindeki elektronlarını metal iyonlarına vererek ligand olarak davranır. Bakır salen kompleksi oluşum reaksiyonu Şekil 3.3.'deki gibidir.

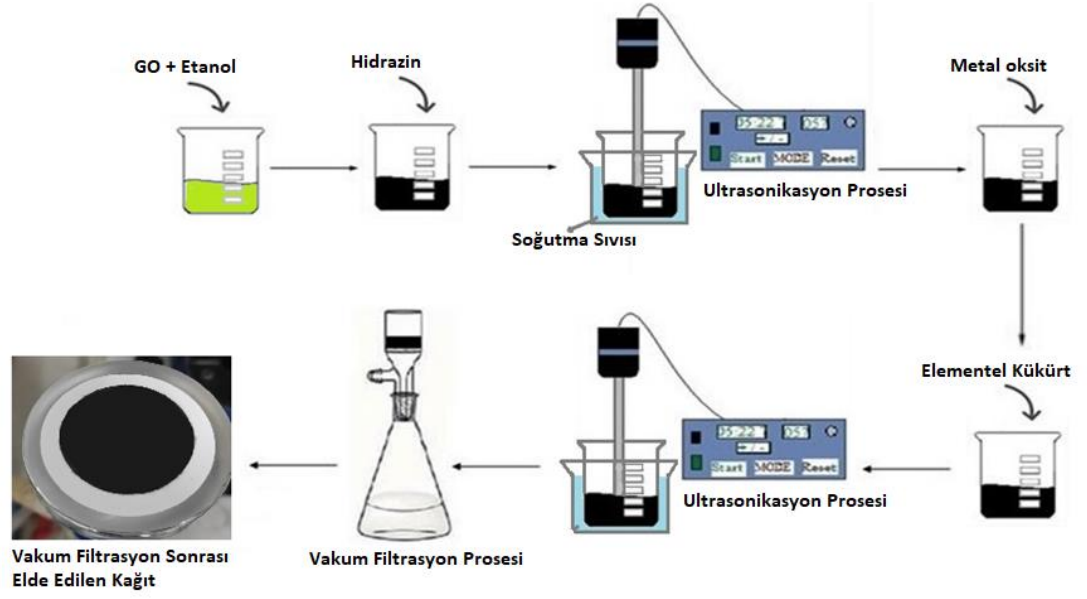


Şekil 3.3: Bakır salen kompleksinin üretim reaksiyonu.

Ürünün sentezi için bir reaksiyon balonu içinde 0,5 mL salisilaldehit ve 0,15 mL etilendiamin, 10 mL etil alkol içinde 1 saat 40 °C de karıştırıldı. Karışıma 1 saat sonra 0,47 g Cu(OAc)₂.H₂O ilave edildi ve sıcaklık 70-80 °C çıkarıldı. Karışım 80 °C de 1 saat tutulduktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve oluşan çökelek santrifüj edilerek ayrıldı. Elde edilen katı kompleks önce iki defa 5 mL su ile sonra 2 defa etil alkol ile yıkandı ve santrifüj edilerek yıkama çözeltilerinden ayrıldı. Elde edilen Cu-salen-kompleksi kurutuldu. Oluşan ürünün 500 °C’de kalsinasyonu sonucunda karbon ve azot bazlı bileşenler uzaklaşarak CuO elde edilmiştir.

3.4. MO/rGO/S Kompozit Esnek Kağıt Elektrotların Üretimi

Metal oksit eldesinden sonra MO-GO bileşimi farklı oranlarda değiştirilerek MO/GO/S kompozit katot üretimi gerçekleştirilmek amacıyla öncelikle grafen oksit, etanol içerisinde (1 mg/mL) ultrasonikasyon işlemine tabi tutularak homojen bir şekilde dağıtıldı. Etanol içerisinde grafen oksitin dağılma işleminin gerçekleşmesinden sonra grafen oksitin indirgenmesi için 0,1 mL hidrazin çözeltisi grafen oksit-etanol çözeltisine eklendi ve tekrar ultrasonikasyon işlemine tabi tutuldu. Bir süre sonra çözeltiliye ağırlıkça farklı oranlarda (0, 5, 10 ve 15 mg) metal oksit eklenerek tekrar ultrasonikasyon işlemine tabi tutuldu. Daha sonra ağırlıkça %70 olacak şekilde elementel kükürt ilavesi ile 2 saat boyunca ultrasonikasyon işlemi sonucunda homojen bir süspansiyon elde edilmiş oldu. Elde edilen bu homojen süspansiyon 0,22 µm gözenekli PVDF membran filtreden (Millipore, Durapore Membrane) vakum filtrasyon sistemi ile süzüldü. Bu işlem sonucunda elde edilen kağıt yapısı kurutularak membran filtreden sıyırılması sonucunda ağırlıkça farklı oranlarda metal oksit içeren NiO/rGO/S ve CuO/rGO/S kompozit katotlarının üretimi gerçekleştirilmiş oldu. Elde edilen esnek yapılı kağıt 155 °C de ısıtılma maruz bırakılarak kükürdün yapı içerisine tamamen emdirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.4: Esnek kompozit kağıtların üretiminin şematik gösterimi.

3.5. Materyallerin Karakterizasyonu

3.5.1. İnfrared spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi (IR), titreşim spektroskopisi olarak da adlandırılmaktadır. Bunun nedeni ise infrared ışınlarının moleküldeki titreşim hareketleri ile absorplanmasıdır. Çünkü infrared ışınları, yüksek enerjili olmadıkları için görünür bölge ışınları ve UV vb. elektronik geçişleri sağlayamaz; fakat molekülde dönme-titreşim geçişlerini gerçekleştirebilir. İnfrared spektroskopisinde, 0,78-1000 μm aralığında dalga boyuna sahip olan infrared ışınlarından 2,5-25 μm aralığındaki dalga boyuna sahip ışımalarından faydalanılmaktadır. İnfrared ışınlarının molekülün absorblayabilmesi için dipol momentinde bir değişime ihtiyaç duymaktadır (Bu maddelerin bir diğer adı IR aktif maddelerdir). Moleküle gönderilen infrared ışınlarının frekansı, ancak moleküldeki titreşim frekansı ile eşit olduğunda absorpsiyon gerçekleşebilmektedir. HCl örneğini verirsek, Cl elementinin elektronegatif olması sebebiyle Cl atomu tarafından H-Cl arasındaki bağ elektronları çekilecektir. Yük dağılımı simetrik olmayacak ve Cl atomu etrafında elektronlar yoğunlaşacaktır. Bu sebepten ötürü HCl, polar bir yapıdadır ve net bir dipol momentine sahiptir. N_2 , O_2 , Cl_2 vb. homonükleer moleküllerde

titreşim-dönme eylemleri esnasında net bir dipol moment değişimi gerçekleşmediği için infrared ışınmasının da absorblanması söz konusu değildir [106-109].

Bu çalışmada, MO/rGO/S kompozit katotlarının üretiminde hidrazin ile GO indirgenerek üretilen rGO'nun indirgenme işlemi incelemesi Spectrum Two model PerkinElmer Fourier Transformation Infrared Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5.2. Raman spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi ile gözlemlenemeyen veya zayıf absorpsiyona sahip titreşim modları genellikle Raman spektroskopisi ile görülebilmektedir. Raman spektroskopisi ışının absorbe edilmesinden ziyade saçılması kaynaklı analiz verir. Numune ile etkileşime giren ışının çoğunluğu elastik (Rayleigh), az bir miktarı ise elastik olmayan (Raman) yayılım yapar [109].

Yapılan çalışmada, RAMAN RXN SYSTEMS raman cihazı kullanılarak katotların indirgenme işlemi ile ilgili sonuçlar elde edilmiştir.

3.5.3. X-ışını difraksiyonu

X-ışını difraksiyonu, malzemelerin kendine özgü kristal yapılarının ve atomik dizilimlerinin x-ışınlarını kendi karakteristik yapısı içerisinde kırmasına dayanan bir tahribatsız analiz yöntemidir. X-ışını difraksiyonu analizi ile tane boyutu, tercihli yönelme ve kristal yapı vb. özellikler ile veri tabanı karşılaştırılması sonucu içerdiği fazlar hakkında da bilgi sahibi olunabilmektedir [110].

Bu çalışmada, MO/rGO/S kompozit katotlarının kristal yapısını gösteren XRD analizleri 5-90° arasında Rigaku D/MAX/2200/PC cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.5.4. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, yüksek enerjiye sahip elektronların malzeme ile etkileşimi sonucu foton ve elektron sinyalleri oluşmasını sağlar. Farklı dereceli açılarda yayılan elektronlar, dedektör ile toplanarak sinyaller işlenir ve görüntü elde edilir. Malzeme topografisi, geri saçılan elektronlar ve ikincil elektronlar, kontrast ve atom numarasına bağlı atomik kompozisyon hakkında bilgi verir [111].

Bu çalışmada, FEI Quanta 450 FEG model alan emisyon tabanlı taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) ile MO/rGO/S kompozit katotlarının yüzey morfolojileri incelenmiştir.

3.5.5. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi

Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi, kombine bir şekilde taramalı elektron mikroskobu ile birlikte çalışır. Taramalı elektron mikroskobunda yüksek enerjili elektron demeti ile katı maddenin yüzeyini tarama yöntemi kullanılırken, enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi yönteminde ise elektron bombardımanı sonucu katı numunedeki x-ışını emisyonu ile nitel ve nicel olarak yüzeydeki bileşenlerin analizi gerçekleştirilmektedir [112].

Bu çalışmada MO/rGO/S kompozit katotlarının, FEG-SEM (FEI Quanta 450 FEG) cihazı ile kimyasal bileşimleri analiz edilmiştir.

3.6. Elektrokimyasal Hücrelerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Analizler

CR2032 Li-S düğme pilleri, anot olarak metalik Li, katot olarak tez çalışmasında üretilen MO/rGO/S kompozit elektrotlar, polipropilen separatör ve elektrolit olarak DME/DOL (a/a 1/1) karışımı içerisinde 1 M lityum bis(triflorometansulfonil)imid (LiTFSI) ve 0,1 M LiNO₃ tuzlarını içeren çözelti kullanılarak Ar atmosferinde MBraun-Labstar MB10 Compact marka glove box (eldivenli kutu) içerisinde basılmıştır. MO/rGO/S katotları ile hazırlanan Li-S pillerin sabit deşarj akımında, 0,1C hızında ve 1,5-3,0 V aralığında Li⁺/Li elektrota karşı galvanostatik şarj-deşarj eğrileri alınarak elektrokimyasal performansları spesifik deşarj kapasitesine karşılık çevrim sayısı şeklinde belirlenmiştir.

3.6.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, çok küçük bir alana sahip olan mikro çalışma elektrotunun çalışma elektrotu ile arasına uygulanmakta olup, zamanla değerinde değişme olan potansiyele bağlı, karşıt elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki akım ölçümü prensibine dayanır [107].

Dönüşümlü voltametri analizinde potansiyel, belirli bir tarama hızı ile belirli bir başlangıç potansiyelinden bir dönüşüm potansiyeline kadar sürdürülür. Dönüşüm potansiyeline gelindiğinde ara vermeyerek başlangıçtaki potansiyeline aynı tarama hızıyla geri döndürülür. Tarama bu şekilde istek miktarınca gerçekleştirilebilir. Tarama hızları isteğe bağlı olarak farklı ya da aynı olarak kullanılabilir. Voltamogramlar reaksiyon mekanizmasına göre değişik şekil gösterebilir. Voltamogramlar yarı dönüşümlü, dönüşümlü ya da dönüşümsüz olabilir. Genel olarak voltaqramın şeklini elektrotta gerçekleşen reaksiyonlar, kütle transfer hızı ve elektron transfer hızı belirler [113].

Bu çalışmada OrigaFlex OGF500 model OrigaLys ElectroChem SAS cihazı ile dönüşümlü voltametri analizleri 0,1 mV/s tarama hızında 1,5-3,0 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.6.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Empedans, bir devredeki toplam dirençtir. Empedans spektroskopisi ise polarizasyon direncinin alternatif akım ile belirlenmesidir. Empedans davranışı bir pilin çalışma karakteristikleri ile ilgili bilgi almak için kullanılan çok yaygın bir yöntemdir. Frekans değişimi ile empedans spektrumunda görülen yarıdaireysel davranış gerçekleşmekte olan aktif bir olayın varlığını göstermektedir [114].

Bu çalışmada, elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri OrigaFlex OGF500 model OrigaLys ElectroChem SAS cihazı ile 10 mV şiddetinde (genliğinde) ve 0,1-1000 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. MO-rGO/S Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

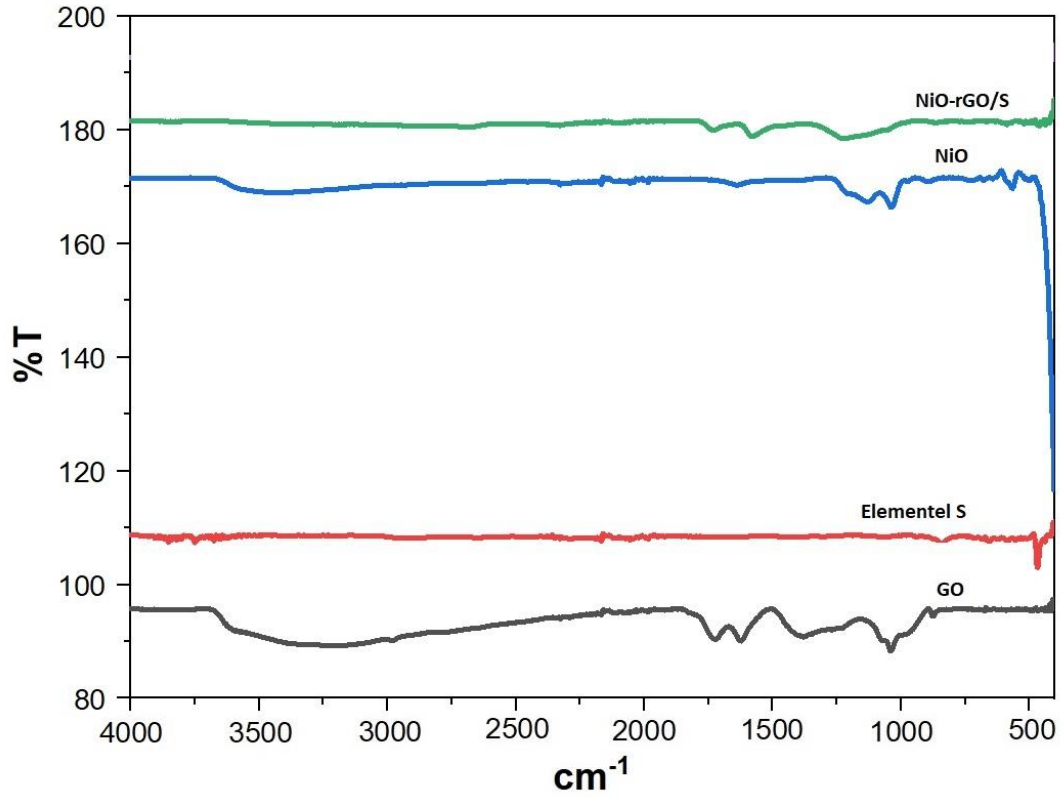
NiO-rGO/S ve CuO-rGO/S kompozitlerin optik karakterizasyonu FTIR ve Raman spektroskopisi ile morfolojik analizi ve bileşimi FEG-SEM ve EDS ile yapısal analizleri ise XRD yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. NiO-rGO/S kompozit malzemelerin karakterizasyonu

Şekil 4.1’de NiO-rGO/S kompozit katodunun FTIR spektrumu görülmektedir. GO’nun spektrumuna bakıldığında, yaklaşık olarak 3450 cm^{-1} civarındaki geniş pik C-OH ve su içeriğine ait O-H gerilme titreşimine aittir. 1742 ve 1629 cm^{-1} deki absorpsiyon bantları sırasıyla $-\text{COOH}$ grubuna ait güçlü C=O gerilme bandına ve C=C bağlarına (oksitlenmemiş sp^2 C-C bağları) dayanmaktadır. 1410 ve 1062 cm^{-1} deki pikler ise sırası ile epoksi gruplarındaki C-OH eğilme ve C-O gerilme titreşimini bize belirtmektedir.

NiO gibi metal oksitler genel olarak 800 cm^{-1} altında, atomlar arasındaki titreşimden kaynaklı absorpsiyon bantları vermektedir. Şekil 4.1’de NiO’nun FTIR spektrumuna bakıldığında, $540-413\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölgeye baktığımızda Ni-O bağ gerilme titreşim frekansına karşılık gelen nanokristal NiO varlığını bize göstermektedir. NiO nanopartikülleri fiziksel olarak suyu absorbe etmeye meyillidir, bu sebeple diğer düşük şiddetli pikler suya ait O-H asimetrik gerilme ve eğilme titreşimleri ile ilgilidir [115].

NiO-rGO/S kompozit katodunda grafen oksidin karakteristik yapısı olan O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması ve karboksil grubuna ait titreşim pik şiddetinin azalması, grafen oksidin yeterli düzeyde indirgenmiş olduğunu ve NiO-rGO/S kompozit katodunun üretildiği sonucunu bize vermektedir.

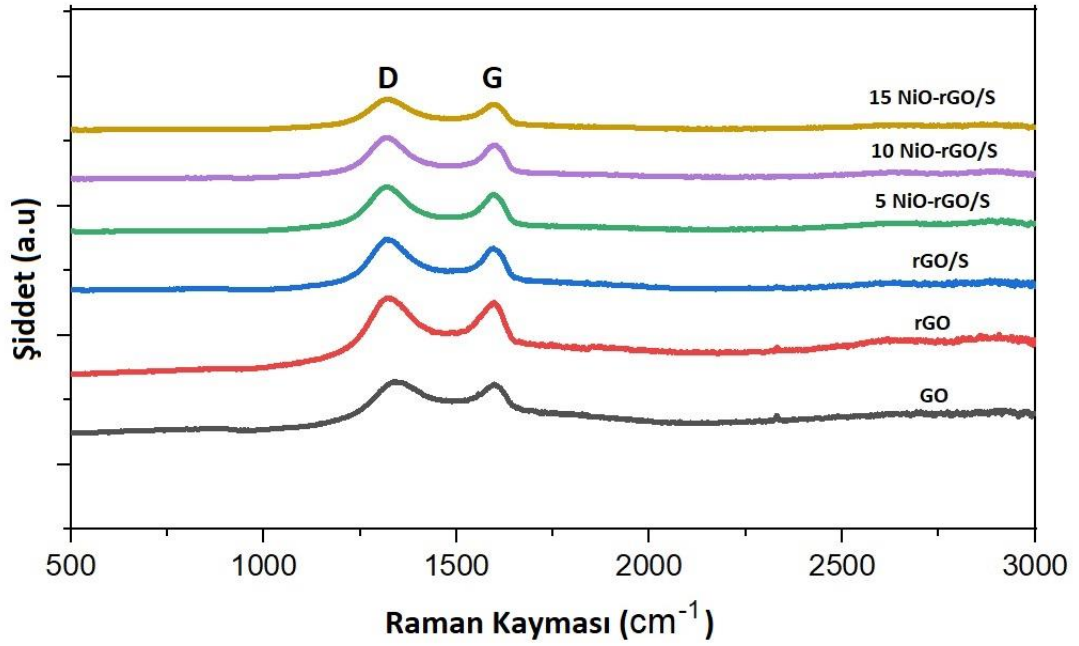


Şekil 4.1: NiO-rGO/S kompozit katodun FTIR spektrumu.

Şekil 4.2’de GO, rGO, rGO/S ve NiO-rGO/S kompozit katotlara ait Raman spektrumları görülmektedir. Yaklaşık olarak 1590 cm^{-1} e denk gelen G bandı kaynağının, düzenli yapıdaki sp^2 C atomları olduğu söylenebilir. Yaklaşık olarak 1320 cm^{-1} e denk gelen D bandının ise düzensiz, amorf veya dejenere olmuş bir yapı ile bağlantılı olduğu ve sp^3 C atomlarından ileri geldiği bilinmektedir. Bantlardaki yoğunluk oranları (I_D/I_G) yapıdaki bozuklukları belirtirken, I_D/I_G oranının yapıdaki dejenerasyon ile doğru orantılıdır [116].

GO, rGO ve rGO/S sırasıyla 1,03, 1,04 ve 1,18 I_D/I_G oranlarına sahiptir. Bu da, grafen oksidin indirgenme ile dejenerasyona uğramadığını, lakin kükürt ile kompozit oluşturması sonucu kükürdün grafen oksit tabakaları arasına yerleşerek poröz bir yapı meydana gelmesi sonucu dejenerasyonun arttığını göstermektedir.

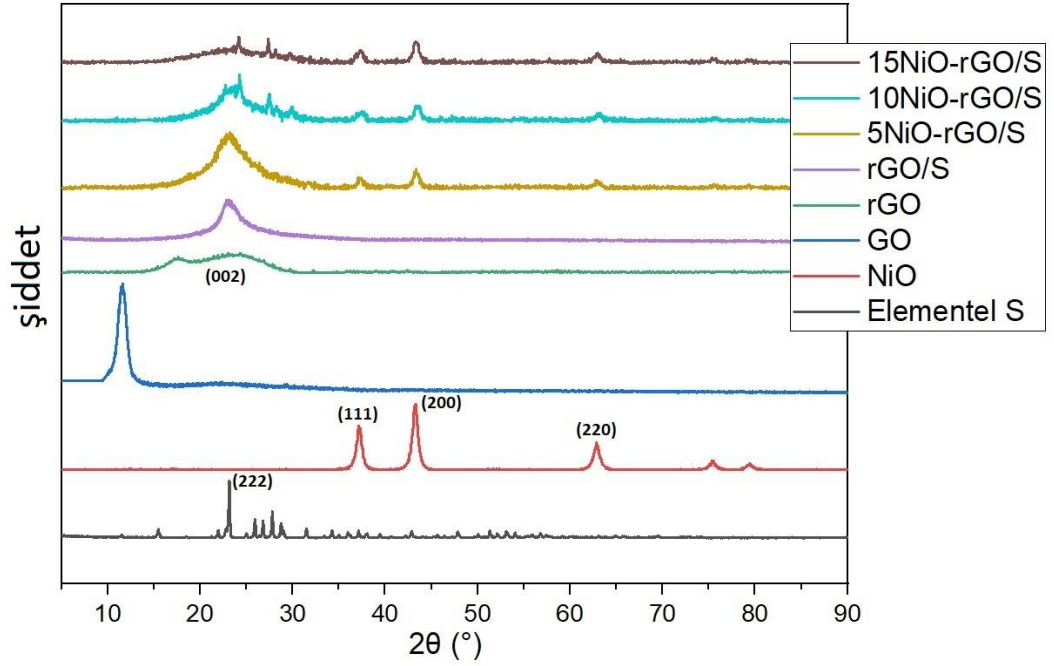
5-10-15 NiO-rGO/S’nin I_D/I_G oranları sırası ile 1,18, 1,17 ve 1,16’dır. NiO-rGO/S ve rGO/S I_D/I_G oranları arasında belirgin bir fark olmaması, dejenerasyonun NiO miktarı ile değişiklik göstermediğini ortaya koymaktadır. rGO tabakaları arasına S veya NiO/S yerleşimi rGO porözitesini benzer şekilde arttırmaktadır.



Şekil 4.2: NiO-rGO/S kompozit katotlara ait Raman grafiği.

Farklı NiO katkı maddeleri ile üretilen NiO-rGO/S katotlarının Şekil 4.3’de görülen XRD sonuçlarında elementel S (JCPDS 00-008-0247), rGO (JCPDS 00-026-1080) ve NiO (JCPDS 00-089-7130) piklerinin varlığı, kompozit yapıların başarılı bir şekilde üretildiğini göstermektedir. Kompozit yapıların XRD difraktogramlarında, S (222) ana kristal düzlemi ile rGO ya ait karbon (002) düzlemi varlığını göstermektedir. Her iki pik yaklaşık 26° civarında olduğu için kompozit yapılarda piklerin çakışması sonucu örtüşme meydana gelmektedir. 11° civarındaki GO pikinin ise kompozit yapılara ait sonuçlarda görülmemesi, başlangıç maddesi olarak kullanılan GO’nun üretilen katotlarda rGO’ya indirgenliğini kanıtlamaktadır.

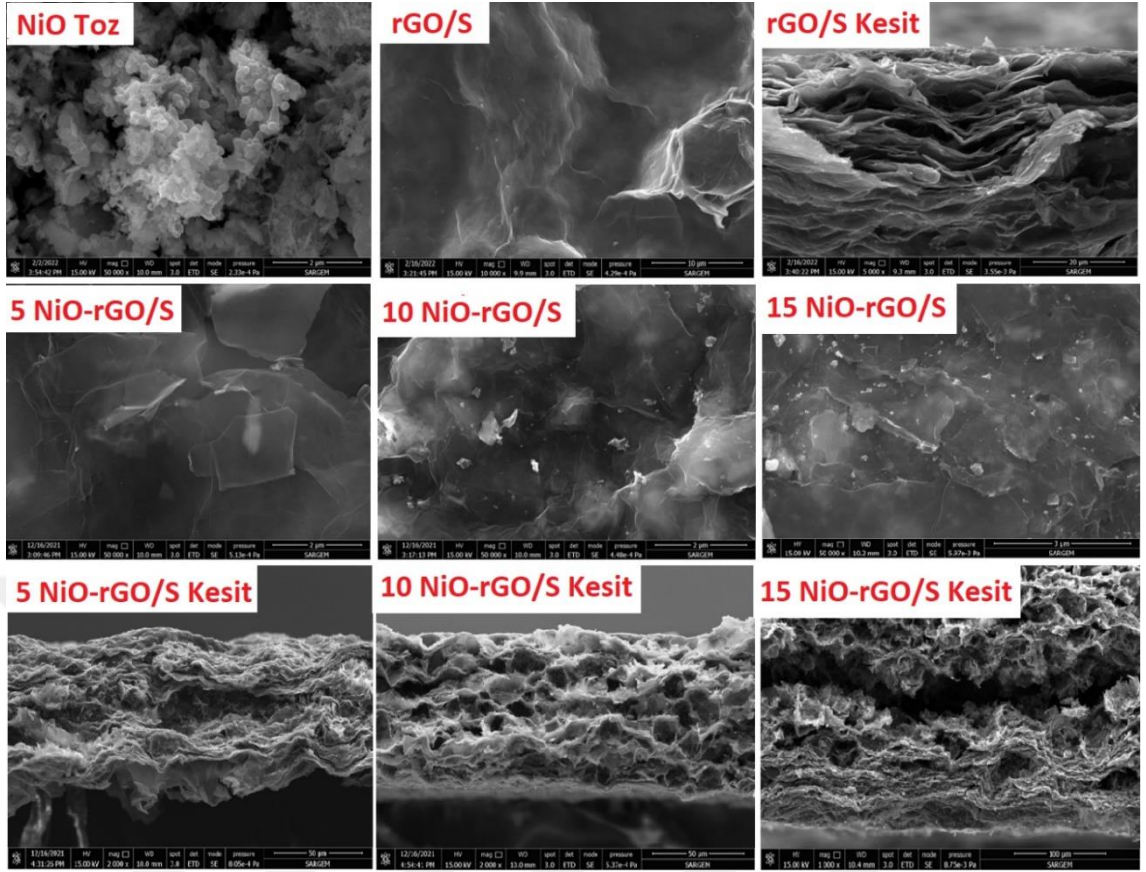
Ayrıca, NiO-rGO/S kompozitlerinin XRD difraktogramında NiO’nun kafes düzlemine karşılık gelen (111), (200) ve (220) tepe noktalarının varlığı, NiO ve rGO/S arasındaki etkili kombinasyonu göstermektedir. Ayrıca, NiO-rGO/S ile ilgili XRD piklerinin NiO’nunkinden daha zayıf hale geldiği görülmektedir. Bu da NiO’nun rGO/S tarafından sarıldığını göstermektedir.



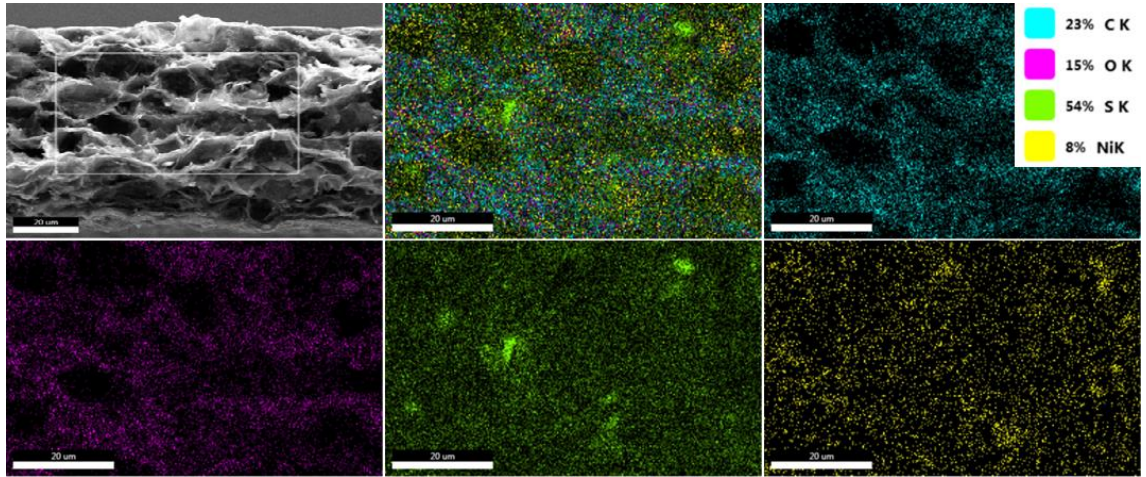
Şekil 4.3: NiO-rGO/S kompozit katotların XRD grafiği.

Şekil 4.4 ile NiO-rGO/S kompozit katotların FEG-SEM görüntüleri verilmektedir. rGO/S'nin görüntüsünde iki boyutlu karbon atomlarının dizilişiyile oluşmuş grafen tabakalarını ve kesit görüntüsünde de tabakalı yapıyı görmekteyiz. 5 NiO içerikli rGO/S yüzey yapısına bakıldığında ilk mikrografta küresel tanecikli NiO nanopartiküllerin rGO/S tarafından tamamen sarıldığı görülmektedir. 10 ve 15 NiO görüntülerine gelindiğinde ise NiO içeriği ile doğru orantılı olarak yüzey ve tabakalarda NiO taneciklerinin arttığı görülmektedir. Kesit görüntülerinde ise mezoporöz yapı kendini göstermektedir. Bu poröz yapılar polisülfürlerin tuzaklanması için istenen yapılardır.

Şekil 4.5'te NiO-rGO/S kompozit katodun elementel haritalaması mevcuttur. Elementel haritalamada katodun içeriğindeki Ni, C, O ve S elementleri farklı renklerle görüntülenirken, içeriğinde başka safsızlık bulunmadığı, kesit boyunca bileşenlerin homojen dağıldığı ve kükürtün yapıya tamamen emdirildiği görülmektedir.



Şekil 4.4: NiO-rGO/S kompozit katotların FEG-SEM görüntüleri.

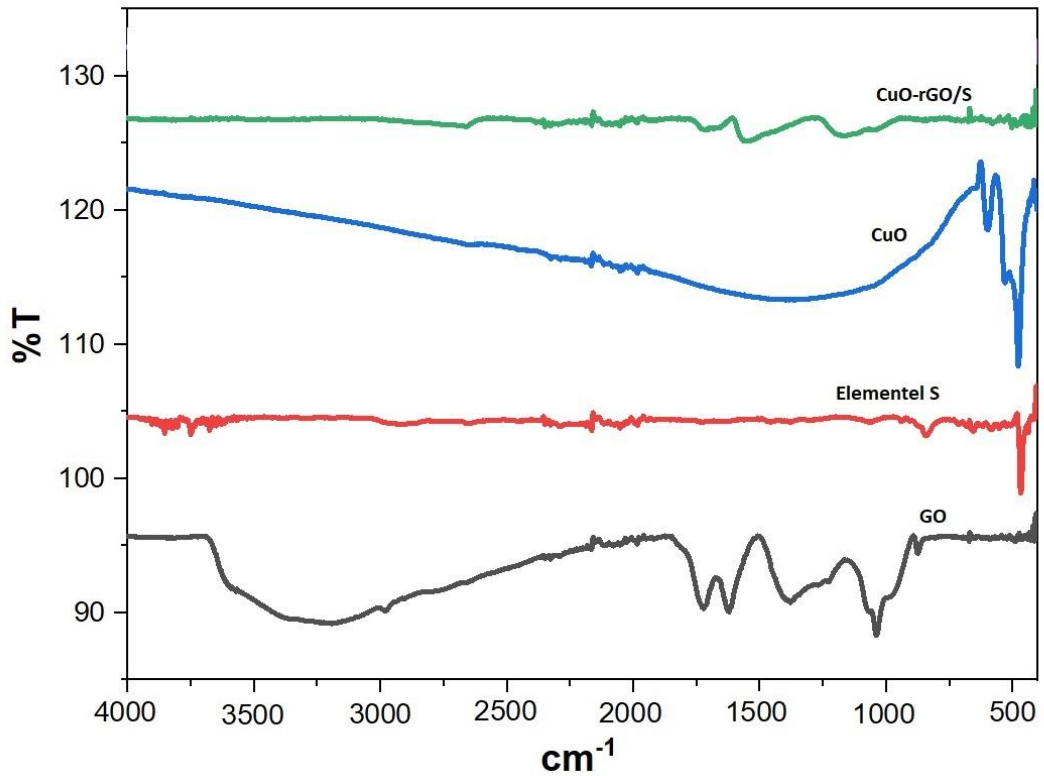


Şekil 4.5: NiO-rGO/S kompozit kağıdın EDS görüntüleri.

4.1.2. CuO-rGO/S kompozit malzemelerin karakterizasyonu

Şekil 4.6'da CuO-rGO/S kompozit katodunun FTIR spektrumu görülmektedir. GO'nun spektrumuna bakıldığında, yaklaşık olarak 3450 cm^{-1} civarındaki geniş pik C-OH ve su içeriğine ait O-H gerilme titreşimine aittir. 1742 ve 1629 cm^{-1} deki absorpsiyon bantları sırasıyla $-\text{COOH}$ grubuna ait güçlü C=O gerilme bandına ve C=C bağlarına (oksitlenmemiş sp^2 C-C bağları) dayanmaktadır. 1410 ve 1062 cm^{-1} deki pikler ise sırası ile epoksi gruplarındaki C-OH eğilme ve C-O gerilme titreşimini bize belirtmektedir.

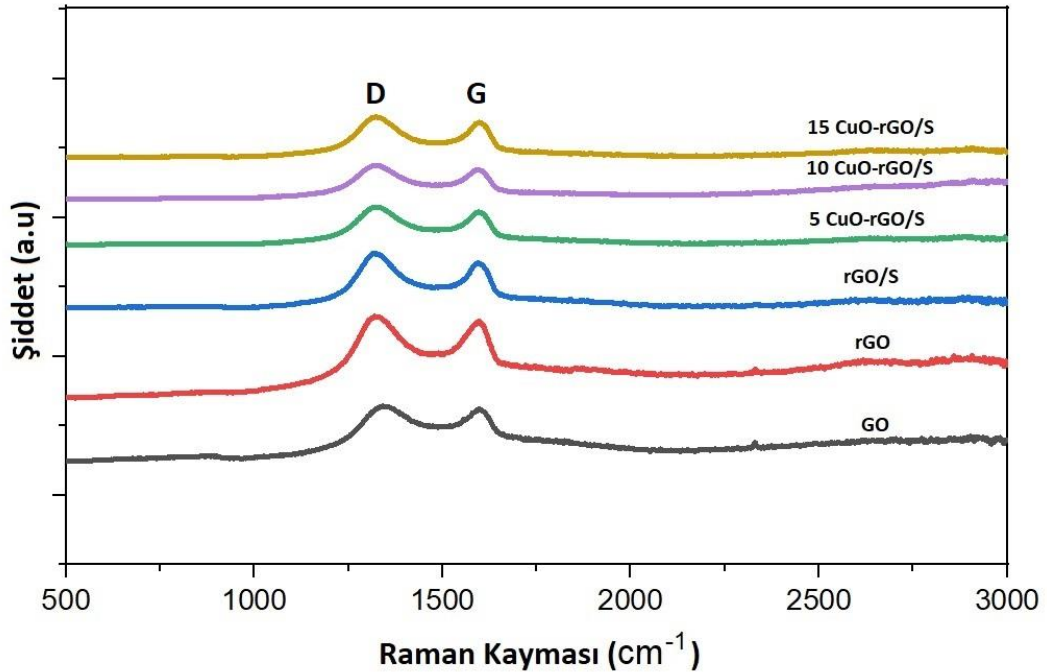
Şekil 4.6'da CuO spektrumuna baktığımızda ise 590 , 541 ve 522 cm^{-1} deki pikler Cu ve O arasındaki bağın gerilme frekansına karşılık gelmekte olup Cu-O bağını doğrulamaktadır. CuO-rGO/S kompozit katodunda grafen oksidin karakteristik yapısı olan O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması ve karboksil grubuna ait titreşim pik şiddetinin azalması, grafen oksidin yeterli düzeyde indirgenmiş olduğunu ve CuO-rGO/S kompozit katodunun üretildiği sonucunu bize göstermektedir.



Şekil 4.6: CuO-rGO/S kompozit katodun FTIR spektrumu.

Şekil 4.7’de GO, rGO, rGO/S ve CuO-rGO/S kompozit katotlara ait Raman spektrumları görülmektedir. Yaklaşık olarak 1590 cm^{-1} e denk gelen G bandı kaynağının, düzenli yapıdaki sp^2 C atomları olduğu söylenebilir. Yaklaşık olarak 1320 cm^{-1} e denk gelen D bandının ise düzensiz, amorf veya dejenere olmuş bir yapı ile bağlantılı olduğu ve sp^3 C atomlarından ileri geldiği bilinmektedir. Bantlardaki yoğunluk oranları (I_D/I_G) yapıdaki bozuklukları belirtirken, I_D/I_G oranının yapıdaki dejenerasyon ile doğru orantılıdır [116]. GO, rGO ve rGO/S sırasıyla 1,03, 1,04 ve 1,18 I_D/I_G oranlarına sahiptir. Bu da, grafen oksidin indirgenme ile dejenerasyona uğramadığını, lakin kükürt ile kompozit oluşturması sonucu kükürdün grafen oksit tabakaları arasına yerleşerek poröz bir yapı meydana gelmesi sonucu dejenerasyonun arttığını göstermektedir.

CuO-rGO/S kompozit katoduna gelindiğinde ise 5-10-15 CuO-rGO/S sırası ile 1,11, 1,11 ve 1,13 I_D/I_G oranlarına sahiptir. Bu da CuO’nun, rGO ile kıyaslısak poröziteyi arttırdığını, rGO/S ile kıyaslısak gözeneklere yerleşen CuO ile oluşan kompozitin poröziteyi ve sonuç olarak da dejenerasyon miktarını azalttığını göstermektedir.

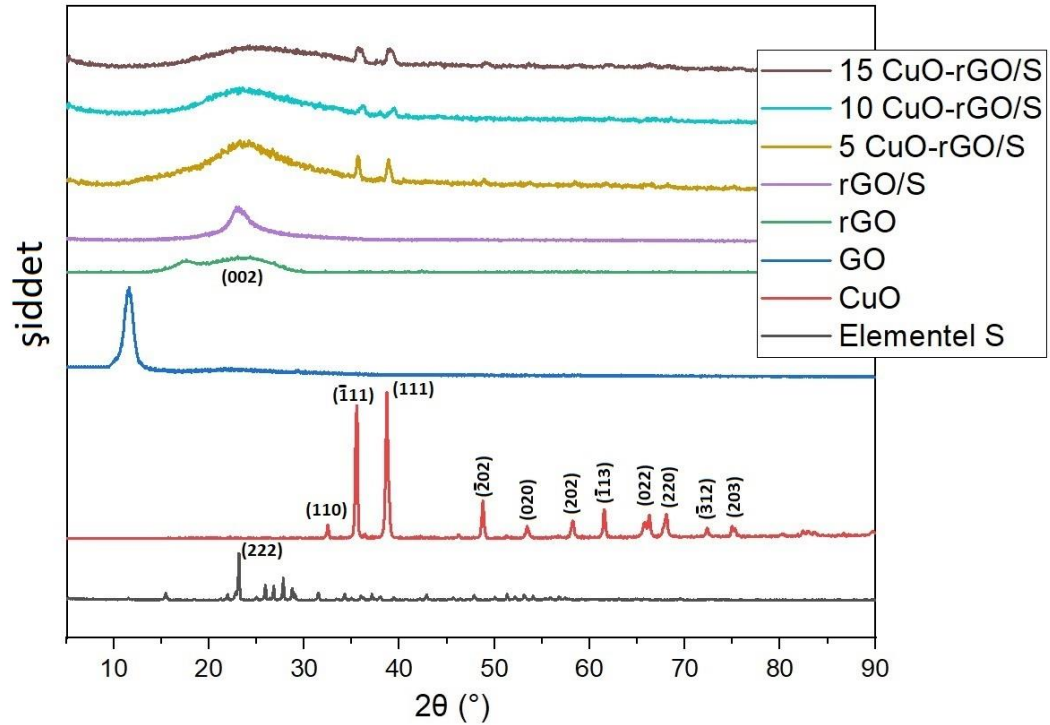


Şekil 4.7: CuO-rGO/S kompozit katotlara ait Raman grafiği.

Şekil 4.8’de görülen XRD difraktogramında, farklı CuO katkı maddeleri ile üretilen CuO-rGO/S kompozit fazlarının her birinde elementel S (JCPDS 00-008-0247), rGO (JCPDS 00-026-1080) ve CuO (JCPDS 01-089-5895) içeriği görülmektedir. Bu da, CuO-rGO/S kompozit yapıların başarılı bir şekilde üretildiğini göstermektedir.

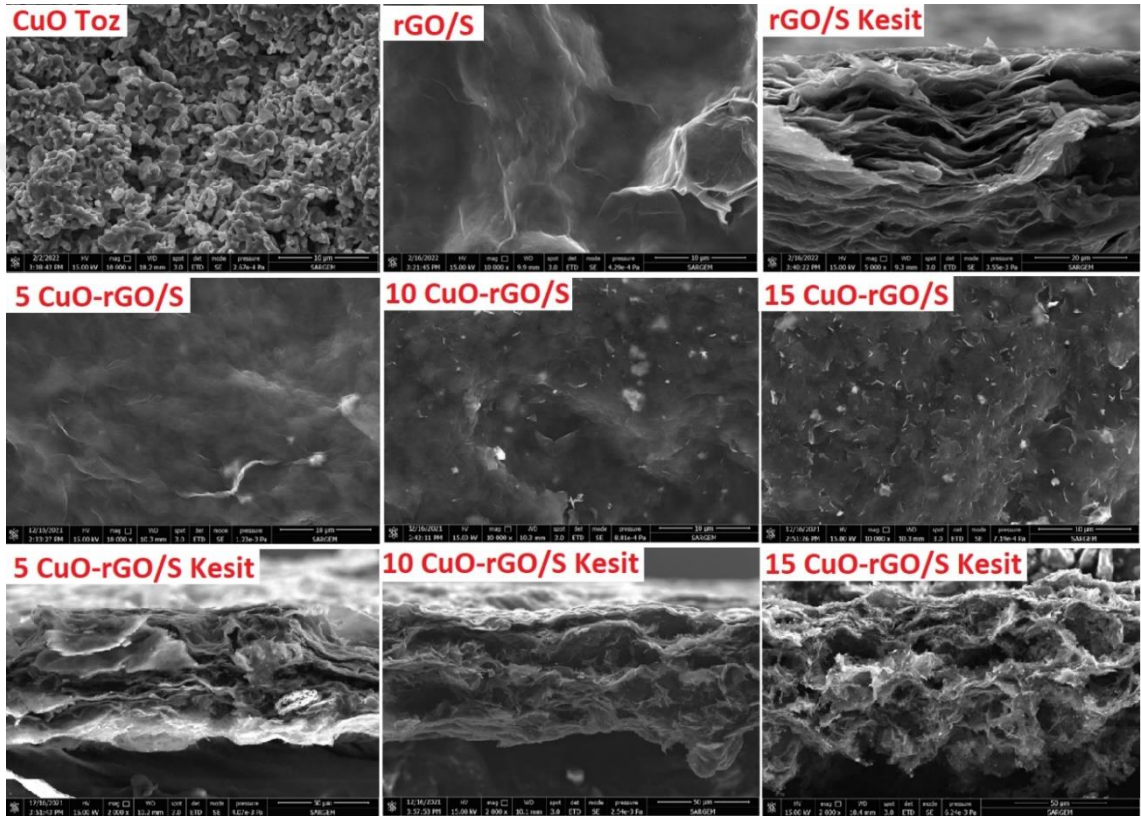
Kompozit yapıların XRD analizi sonucu S (222) kristal düzlemi ile rGO ya ait karbon (002) düzlemi en şiddetli pik olarak varlığını göstermektedir. Her iki pik yaklaşık 26° civarında çakışarak örtüşmektedir. 11° civarındaki GO piki ise kompozit yapıların sonuçlarında görülmemiş olup, GO’nun başarılı şekilde rGO’ya indirgenliğini kanıtlamaktadır.

CuO-rGO/S için XRD difraktogramında CuO’nun kafes düzlemine karşılık gelen ($\bar{1}11$), (111) ve ($\bar{2}02$) tepe noktalarının varlığı, CuO ve rGO/S arasındaki etkili kombinasyonu göstermektedir. Ayrıca, CuO-rGO/S ile ilgili XRD piklerinin saf CuO piklerine göre daha zayıf hale geldiği görülmektedir. Bu durum, CuO’nun rGO/S tarafından sarılarak kompozit yapıda iyi bir etkileşim gösterdiğini ortaya koymaktadır.



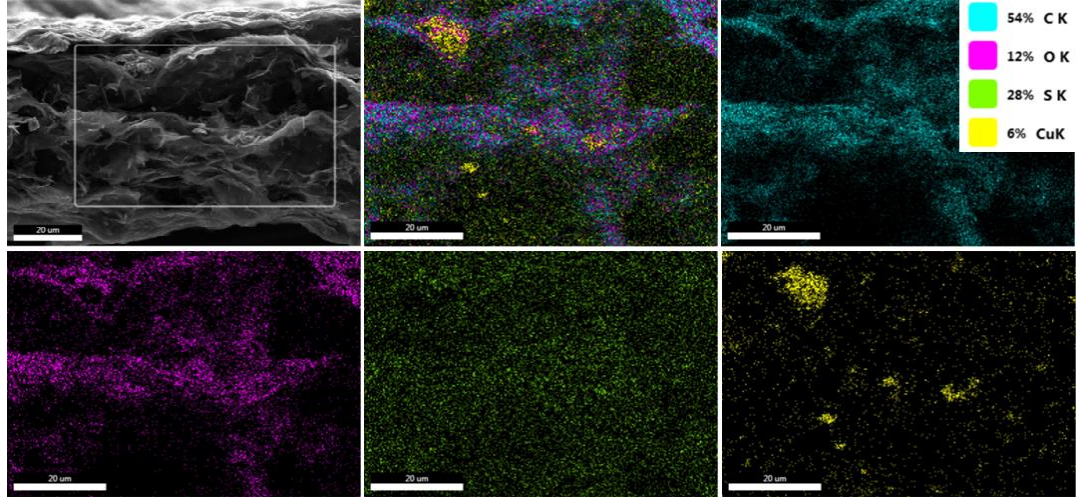
Şekil 4.8: CuO-rGO/S kompozit katotların XRD grafiği.

Şekil 4.9’da CuO-rGO/S kompozit katotların FEG-SEM görüntüleri görülmektedir. rGO/S’in görüntüsünde iki boyutlu karbon atomlarının dizilişiyile oluşmuş grafen tabakalarını ve kesit görüntüsünde de tabakalı yapıyı görmekteyiz. CuO içerikli rGO/S kompozitlerde CuO tanecikli yapının grafen oksit tarafından tamamen sarıldığı ve 5-10-15 CuO-rGO/S görüntülerinde CuO miktarının artması ile yüzey ve tabakalarda CuO taneciklerinin artışı görülmektedir. Kesit görüntülerinde görülen tabakalı ve mezoporöz yapı ise polisülfürlerin tuzaklanması için istenilen yapılardır.



Şekil 4.9: CuO-rGO/S kompozit katotların FEG-SEM görüntüleri.

Şekil 4.10’da CuO-rGO/S kompozit katodun elementel haritalaması mevcuttur. Elementel haritalamada katodun içeriğindeki CuO, C, O ve S elementleri farklı renkler ile görüntülenirken, içeriğinde başka safsızlık bulunmadığı, kesit boyunca bileşenlerin homojen dağıldığı ve kükürtün yapıya tamamen emdirildiği görülmektedir.

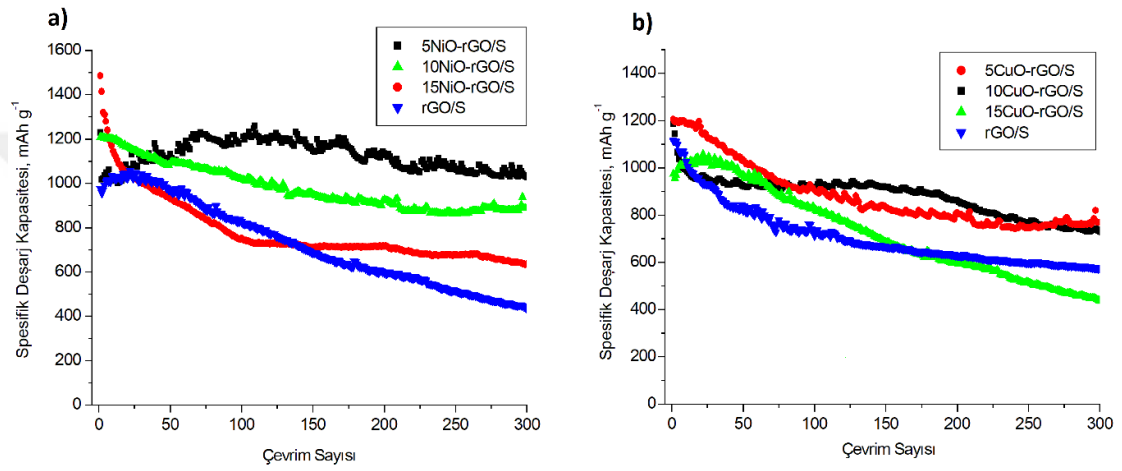


Şekil 4.10: CuO-rGO/S kompozit kağıdın EDS görüntüleri.

4.2. Kompozit Katotların Elektrokimyasal Analizleri

Üretilen 5-10-15 NiO-rGO/S, 5-10-15 CuO-rGO/S ve rGO/S kompozit katotlarının 300 çevrim boyunca spesifik deşarj kapasite değişimleri Şekil 4.11’de görölmektedir. Tablo 4.1’de NiO-rGO/S, CuO-rGO/S ve rGO/S katotlarına ait 1., 2., 100. ve 300. çevrim deşarj kapasiteleri ve 300 çevrim sonunda elde edilen % kapasite korunumları görölmektedir. Şekil 4.11.a’da elde edilen bu sonuçlara göre 5 mg NiO içerikli katot 100. çevrim sonunda başlangıç kapasitesini korurken 300. çevrime gelindiğinde %16,9’luk bir düşüş yaşayarak % 83,1 oranında kapasitesini korumaktadır. 1485 mAh g⁻¹ en yüksek başlangıç kapasitesine sahip olan 15 mg NiO içerikli katot ise 100. çevrime gelindiğinde kapasitesinde yarı yarıya bir düşüş yaşarken, 100. çevrimden 300. çevrime geçerken 100. çevrimdeki kapasitesinin % 15,8’ini kaybetmiştir. 300. çevrim sonunda ise başlangıç kapasitesine göre sadece % 42,7 oranında kapasitesini korumaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, NiO miktarının artması ile başlangıç kapasitesinde etkili bir artış görülürken çevrim sayısı ilerledikçe kapasitede daha hızlı bir düşüş meydana gelmiş ve kapasite korunumunda azalmaya sebep olmuştur. Bu durum, fazla NiO katkısı ile başlangıçta polisülfür adsorplama kabiliyetinin etkisi ile artışın gözlenmesi, sonrasında şarj-deşarj döngüsünün ilerlemesiyle yapının deformasyonu sonucu iletken rGO tabakaları ve kükürt arasındaki iletimin azalması şeklinde yorumlanabilir. Aynı durum Şekil 4.11.b’de deşarj kabiliyeti verilen CuO katkılı kompozit katotların kapasite korunumlarında da gözlemlenmiştir. 5-10-15 NiO içerikli katotlar 300. çevrim sonunda

sırasıyla % 83,1 - 73,4 - 42,47 oranlarında kapasitelerini korurken, CuO içerikli katotlara gelindiğinde ise 300 çevrim sonunda 5-10-15 mg CuO içerikli katotlar sırası ile % 63,8 - 61,9 - 51,4 oranlarında kapasitelerini korumuştur. Metal oksit içermeyen katot ise hem başlangıç kapasitesinde hem de 300 çevrim sonunda (% 45,2 lik kapasite korunumu ile) metal oksit içeren katotların çok gerisinde kalmıştır. Metal oksit içeren katotlar NiO ve CuO'nun polisülfür adsorplama özelliği sayesinde daha az kapasite kaybı yaşayarak ortalama olarak % 27 oranında daha yüksek performans göstermiştir.



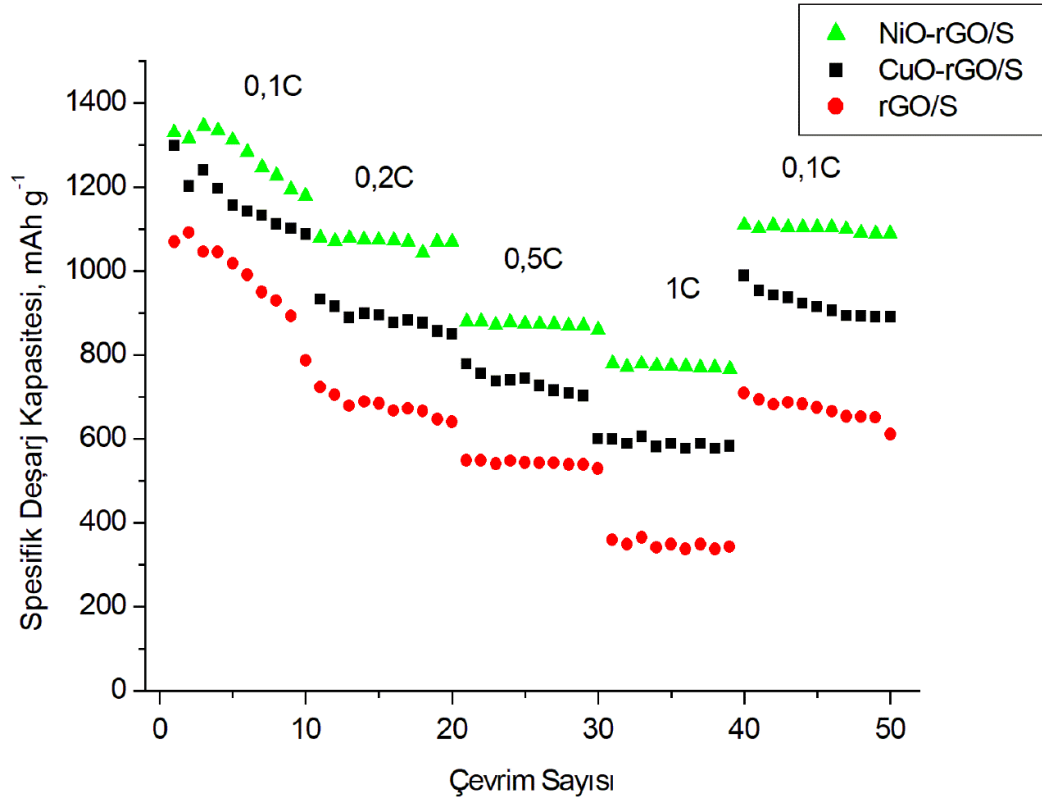
Şekil 4.11: a) NiO-rGO/S ve rGO/S, b) CuO-rGO/S ve rGO/S 300 çevrim için spesifik deşarj kapasiteleri.

Tablo 4.1: NiO-rGO/S, CuO-rGO/S ve rGO/S katotlarının deşarj kapasiteleri.

Numune	1. çevrim, mAh g ⁻¹	2. çevrim, mAh g ⁻¹	100. çevrim, mAh g ⁻¹	300. çevrim, mAh g ⁻¹	Kapasite Korunumu, %
5NiO-rGO/S	1230	1022	1211	1029	83,1
10NiO-rGO/S	1208	1208	1019	887	73,4
15NiO-rGO/S	1485	1413	753	634	42,7
5CuO-rGO/S	1205	1194	904	769	63,8
10CuO-rGO/S	1187	1143	915	735	61,9
15CuO-rGO/S	1115	1113	713	574	51,4
rGO/S	974	955	826	440	45,2

Şekil 4.12'de en iyi elektrokimyasal performans gösteren 5NiO-rGO/S, 5CuO-rGO/S ile rGO/S katotlarının 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C ve tekrar 0,1C farklı akım hızlarında gerçekleştirilen hız performans testleri görülmektedir. NiO-rGO/S 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C ve 0,1C akım hızlarında sırasıyla 1328, 1078, 879, 778, 1101 mAh g⁻¹'lik spesifik kapasite ve hız performansı göstermiştir. CuO-rGO/S 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C ve 0,1C akım hızlarında sırasıyla 1297, 932, 778, 599, 953 mAh g⁻¹'lik spesifik kapasite ve hız

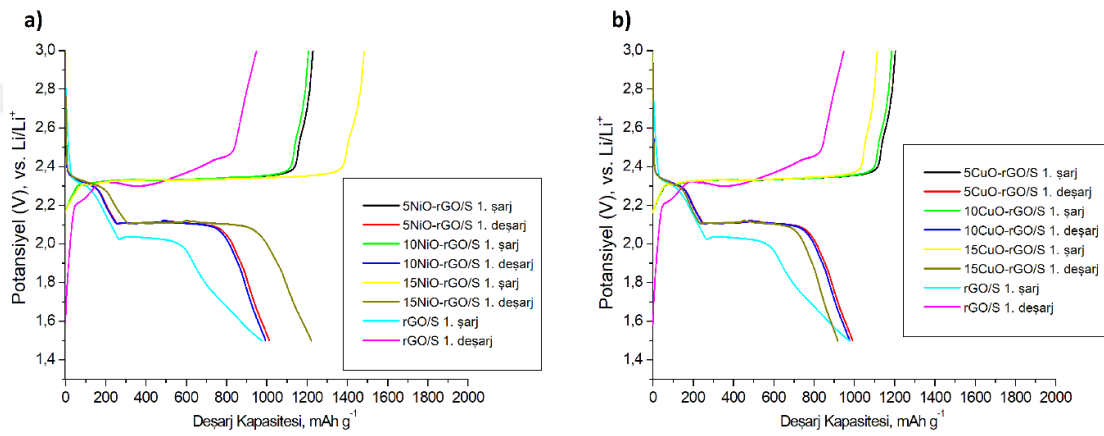
performansı göstermiştir. Kompozit katotlarda akım yoğunluğu 0,1C'ye geri döndürüldüğünde, tersinir kapasitenin NiO-rGO/S ve CuO-rGO/S için sırasıyla 1101 ve 953 mAh g⁻¹ değerleri ile başlangıç kapasitesine yakın bir değer sağlaması, istikrarlı bir hız performansı ve mükemmel bir kapasiteye sahip olduğunu doğrulamaktadır. rGO/S'ye gelindiğinde ise 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C ve 0,1C akım hızlarında sırasıyla 1068, 722, 548, 359, 693 spesifik kapasite ve hız performansı göstermiştir ve bu da metal oksit içeren katotların, metal oksit içermeyenlere göre daha iyi bir spesifik kapasite ve hız performansı sunduğunu göstermektedir. Genel olarak, deşarj özgül kapasitenin akım oranının yükselmesi ile azalıyor oluşu, mekik etkisinin yüksek akım hızı ile artarak anot ve katoda zarar vermesine dayandırılmaktadır [73].



Şekil 4.12: NiO-rGO/S, CuO-rGO/S ve rGO/S katotların farklı akım hızlarında hız kabiliyetleri.

Şekil 4.13'de NiO-rGO/S, CuO-rGO/S ve rGO/S katotlarının sabit akım ve 0,1C hızda gerçekleştirilen ilk çevrimlerine ait galvanostatik şarj-deşarj eğrileri verilmiştir. Grafikte görülen eğriler şarj-deşarj sırasındaki indirgenme tepkimeleri ve yükseltgenme tepkimelerinin oluşum potansiyellerini platolar ile göstermektedir. Şekil 4.13'de

görüldüğü üzere NiO-rGO/S, CuO-rGO/S ve rGO/S'ye ait deşarj eğrilerinde iki adet polisülfür oluşumunu belirten plato mevcuttur. Şekil 4.13 a'da 5-10-15 NiO-rGO/S'ye ait platoların çakıştığı, 2,4 V civarında ve 2,1 V civarında olduğu görülmektedir. Şekil 4.13 b'de 5-10-15 CuO-rGO/S'ye ait platoların çakıştığı, 2,4 V civarında ve 2,1 V civarında olduğu görülmektedir. rGO/S platolarının ise 2,3 V civarında ve 2,0 V civarında olduğu görülmektedir. İlk indirgenme piki kükürdün uzun zincirli polisülfürlere dönüşümü ($Li_2S_n, 2 < n \leq 8$) ile ilgiliyken, ikinci indirgenme piki kısa zincirli polisülfürlerin oluşumu (Li_2S_2 ve Li_2S) ile ilgilidir [117].



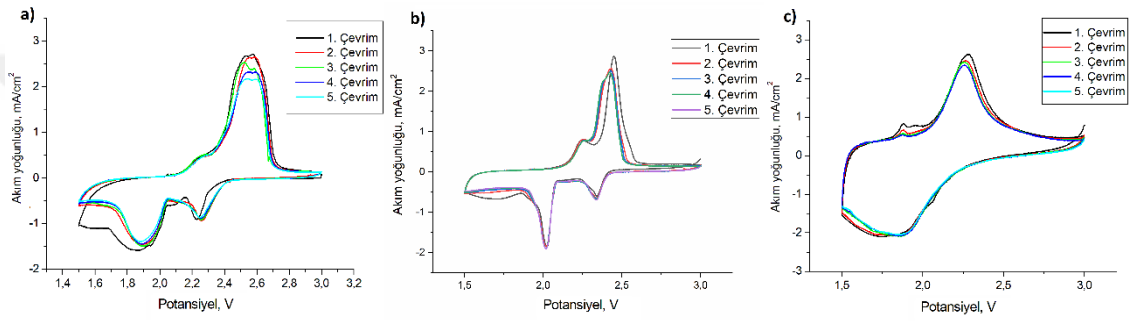
Şekil 4.13: a) NiO-rGO/S ve rGO/S, b) CuO-rGO/S ve rGO/S katotların ilk çevrimine ait şarj-deşarj eğrileri.

Şekil 4.14'te metal oksit katkısız rGO/S kompozit katodu, NiO katkılı rGO/S kompozit katodu ve CuO katkılı rGO/S kompozit katodunun CV grafikleri görülmektedir. CV analizleri, $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızı ve 1,5-3,0 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.14 a'da rGO/S hücrelerine ait CV eğrilerinde, birincisi 2,3 V civarında, ikincisi ise 1,9 V civarında olmak üzere iki belirgin indirgenme piki görülmektedir. Şekil 4.14 b'de verilen NiO-rGO/S voltamogramında, birincisi 2,4 V civarında ikincisi ise 2,1 V civarında olmak üzere iki belirgin indirgenme piki görülmektedir. Şekil 4.14 c'de CuO-rGO/S numunesinde ise birbirine yakın bulunan birinci ve ikinci indirgenme pikinin birleşmesiyle yaklaşık 1,9 V civarında geniş bir pik görülmektedir. İlk indirgenme piki kükürdün uzun zincirli polisülfürlere dönüşümü ($Li_2S_n, 2 < n \leq 8$) ile ilgiliyken, ikinci indirgenme piki kısa zincirli polisülfürlerin oluşumu (Li_2S_2 ve Li_2S) ile ilgilidir. İkinci

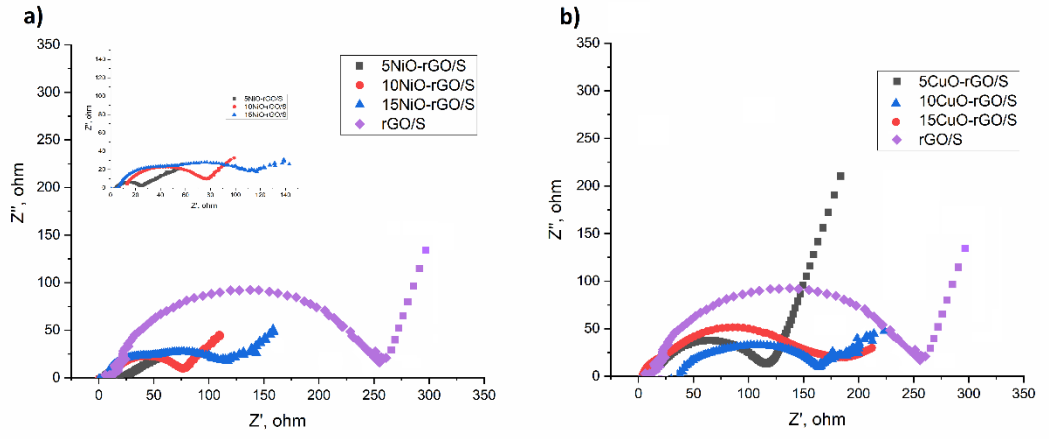
çevrim ve sonrasında eğrilerin çakışıyor oluşu, iyi bir çevrim kabiliyeti olduğunu göstermektedir [117].

Yükseltgenme piklerine gelindiğinde ise rGO/S numunesinin 2,5 V civarında birbirine çok yakın iki piki bulunmaktadır. NiO-rGO/S numunesinde birinci pik 2,3 V civarında ve ikinci pik 2,5 V civarındadır. CuO-rGO/S numunesinde ise birinci pik 1,8 V civarında ve ikinci pik ise 2,3 V civarındadır. Oksidasyon proseslerinde birinci pik $\text{Li}_2\text{S}_2 / \text{Li}_2\text{S}$ oksidasyonu sonucunda Li_2S_n ($n > 2$) oluşumuyla ilgili iken, ikinci pik ise kükürt (S_8) oluşumunu göstermektedir [118,119].



Şekil 4.14: a) rGO/S katodu b) NiO-rGO/S katodu c) CuO-rGO/S katodu dönüşümlü voltammogram (CV) grafikleri.

NiO-rGO/S, CuO-rGO/S ve rGO/S kompozit katotlarının elektrokimyasal direncini ölçmek için EIS ölçümleri yapıldı. Şekil 4.15 a’da 5-10-15 NiO-rGO/S ve rGO/S; Şekil 4.15 b’de ise 5-10-15 CuO-rGO/S ve rGO/S ye ait Nyquist plotlarında yüksek frekans bölgesindeki (R_{ct}) yarı daireler yük transfer direncini ifade ederken, düşük frekans bölgesindeki eğik çizgiler ise yarı-sonsuz Warburg difüzyon prosesiyle (Z_w) ilgilidir. Şekil 4.15 a’da NiO-rGO/S’ye ait yarı dairelerin alanları rGO/S’ye göre daha küçüktür. Aynı şekilde Şekil 4.15 b’de de CuO-rGO/S’ye ait yarı dairelerin alanları rGO/S’ye göre daha küçüktür ve bu da, metal oksit içeren rGO/S katotların, metal oksit içermeyen rGO/S katotlarına göre daha az dirence sahip olduğunu göstermektedir. GO tabakalarının arasına yerleşen metal oksitlerin GO tabakalarının istiflenmesini engellemesi ile oluşan mezoporöz yapının buna sebep olduğu söylenebilir. Ayrıca GO tabakaları arasındaki metal oksit miktarının artması ile bu porözite azaldığı için, yarı daire alanlarının büyüdüğünü ve yük transfer direncinin arttığı da grafiklerden görülmektedir.



Şekil 4.15: a) NiO-rGO/S kompozit katotları, b) CuO-rGO/S kompozit katotları ile rGO/S kompozit katotuna ait Nyquist eğrileri.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, grafen oksidin üstün özelliklerinden ve mekik etkisine karşı metal oksitlerin polisülfür adsorplama kabiliyetinden yararlanarak; Li-S pillerin özelliklerini geliştirmek amacıyla MO-rGO/S kompozit katotların üretilmesi ve incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, polisülfür adsorbenti olarak kullanılacak geçiş metal oksitleri NiO ve CuO tercih edilmiş ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile birleştirilerek kükürt emdirilmiş serbest ve esnek MO-rGO/S kompozit kağıt elektrotlar hazırlanmıştır.

İlk aşamada nano boyutlu metal oksit ve grafitten grafen oksit üretimi gerçekleştirildikten sonra elementel kükürt ile hibrit kompozitin üretimi için, grafen oksit hidrazin çözeltisi kullanılarak kimyasal yolla indirgenmiştir. Metal oksit ve kükürdün ultrasonikasyon işlemiyle grafen tabakaları üzerine depozisyonu ve ardından filtrasyonu sonucu serbest MO-rGO/S hibrit kompozit kağıt katotların sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında üretilen bu kağıt katotların optik, morfolojik ve yapısal karakterizasyonları yapılmış ve sonrasında da pil basım işlemleri gerçekleştirilip elektrokimyasal pil testleri gerçekleştirilmiştir.

MO-rGO/S içerikli kompozit katotlara yapılan FTIR analizi ile grafen oksidin fonksiyonel grubu olan O-H gerilme titreşimine ait pikin kaybolması ve karboksil grubuna ait titreşim pik şiddetinin azalması, grafen oksidin yeterli düzeyde indirgenmiş olduğunu ve NiO-rGO/S ve CuO-rGO/S kompozit katotların başarılı bir şekilde üretildiği sonucunu göstermektedir.

MO-rGO/S içerikli kompozit katotların XRD difraktogramında, NiO, CuO, S ve karbon kristal yapılarına ait ana pikler, belirgin bir şekilde kompozit yapıda görülmekte olup herhangi bir safsızlık içermediği görülmektedir. EDS analizleri ile gerçekleştirilen elementel haritalama sonuçlarında S, C, O, Ni ve Cu elementlerinin homojen dağılımı ve başka safsızlıkların görülmemesi de bunu desteklemektedir. Ayrıca EDS analiz sonuçlarında kükürdün yapıya tamamen emdirildiği de görülmektedir.

Üretilen MO-rGO/S içerikli kompozit katotların FEG-SEM analizlerinde, metal oksitlerin tanecikli yapısının grafen oksidin tabakalı yapısı tarafından tamamen sarıldığını ve metal oksit miktarı arttıkça yüzey ve tabakalarda metal oksit taneciklerinin arttığı görülmektedir. Kesit görüntülerinde ise mezoporöz yapı kendini göstermektedir. Bu poröz yapılar polisülfürlerin tuzaklanması için istenen yapılardır ve sonuçlar başarılı bir şekilde üretildiğini göstermektedir.

Elektrokimyasal test sonuçlarına gelindiğinde, 5-10-15 NiO içerikli katotlar 300 çevrim sonunda sırasıyla % 83,1 - 73,4 - 42,47 oranlarında kapasitelerini korurken, CuO içerikli katotlara gelindiğinde ise 300 çevrim sonunda 5-10-15 CuO içerikli katotlar sırası ile % 63,8 - 61,9 - 51,4 oranlarında kapasitelerini korumuştur. Metal oksit içermeyen katot ise hem başlangıç kapasitesinde hem de 300 çevrim sonunda (% 45,2 lik kapasite korunumu ile) metal oksit içeren katotların çok gerisinde kalmıştır. Metal oksit içeren katotlar, NiO ve CuO'nun polisülfür adsorplama özelliği sayesinde daha az kapasite kaybı yaşayarak ortalama olarak % 27 oranında daha yüksek performans göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre, NiO miktarının artması ile başlangıç kapasitesinde etkili bir artış görülürken çevrim sayısı ilerledikçe kapasitede daha hızlı bir düşüş meydana gelmiş ve kapasite korunumunda azalmaya sebep olmuştur. Bu durum, fazla NiO katkısı ile başlangıçta polisülfür adsorplama kabiliyetinin etkisi ile artışın gözlenmesi, sonrasında şarj-deşarj döngüsünün ilerlemesiyle yapının deformasyonu sonucu iletken rGO tabakaları ve kükürt arasındaki iletimin azalması şeklinde yorumlanabilir. Aynı durum CuO katkılı kompozit katotların kapasite korunumlarında da gözlemlenmiştir. Ayrıca kompozit katotların 0,1C, 0,2C, 0,5C, 1C ve tekrar 0,1C akım hızlarında gerçekleştirilen hız performans testlerinde akım yoğunluğu 0,1C'ye geri döndüğünde, tersinir kapasitenin NiO-rGO/S ve CuO-rGO/S için sırasıyla 1101 ve 953 mAh g⁻¹ değerleri ile başlangıç kapasitesine yakın bir değer sağlaması, katotların istikrarlı bir hız performansı ve mükemmel bir kapasiteye sahip olduğunu doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, katot yapısına ilave edilen metal oksitlerin polisülfürleri adsorbe etmesinden faydalanarak rGO/S bazlı kompozit elektrotların pil kapasitesi geliştirilmiştir. Bu çalışmanın devamında daha düşük metal oksit katkısı, farklı metal oksitlerin ilavesi veya farklı çalışma sıcaklık koşullarında performans testleri yapmak gibi ilave çalışmalar öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Winter, M., Brodd, R.J. (2004). What are batteries, fuel cells, and supercapacitors, *Chem. Revs.*, 104(10), 4245–4269.
- [2] Tie, S.F. and Tan, C.W. (2013). A Review of Energy Sources and Energy Management System in Electric Vehicles, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 82-102.
- [3] Kiehne, H.A. (2003) *Battery Technology Handbook*. 2. Baskı, Expert Verlag, 1-509.
- [4] Turan, D., Yönetken, A. (2016). Enerji depolama sistemlerinin araştırılması ve analizi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16:113-121.
- [5] Dell, R. M., Rand, D. A. J. (2001). *Understanding batteries*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, Chapter 8-10.
- [6] Kumar, R.V. Sarakonsri, T. (2010). *High energy density lithium batteries materials, engineering, applications*. Aifantis KE, Hackney SA, Kumar RV (eds) Wiley: Weinheim, pp. 1-25.
- [7] Nickolic, Z., Živanovic, Z. (2012). *New generation of electric vehicles*. Stevic Z. (ed); InTech, Chapter 2, pp. 27-66.
- [8] Goodenough J.B. (2019). Nobel Kimya Ödülü 2019 (İlay Çelik Sezer, Çev.) *TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi 2019*, 64-66.
- [9] Shuva, M. D, Kurny, A. (2013). Hydrometallurgical recovery of value metals from spent lithium ion batteries. *American Journal of Materials Engineering and Technology*, 1:8-12.
- [10] Wu, Q., Jiang, R., Mu, L., Xu, S. (2019). Fe₃O₄ anodes for lithium batteries: production techniques and general applications. *Comptes Rendus Chimie*, 22: 96-102.
- [11] Scrosati, B., Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *J. Power Sources*, 195: 2419–2430.
- [12] Divya, K.C., Østergaard, J. (2009). Battery energy storage technology for power systems-An overview. *Electric Power Systems Research*, 79: 511–520.

- [13] Reddy, MV., Subba Rao GV., Chowdari, BVR. (2013). Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chem. Rev.*, 113(7):5364–5457.
- [14] Linden, D. (2002). *Handbook of batteries*. Linden D, Reddy TB (eds); McGraw-Hill:New York, Chapter 1-3.
- [15] Url-15 <<https://www.enerjiportali.com/lityum-iyon-pil-nedir-ozellikleri-nelerdir/>>, erişim tarihi 29.06.2022.
- [16] Url-16 <http://batteryuniversity.com/learn/article/the_secrets_of_battery_runtime>, erişim tarihi 30.06.2022.
- [17] Kim, H., Han, B., Choo, J., Cho, J. (2008). Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries. *Angew.Chem. Int. Ed.*, 47:10151-10154.
- [18] Yoshio, M., Brodd, R.J. and Kozawa, A. (2009). *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*, Springer Science and Business Media, Newyork, USA, pp. 1-7.
- [19] Ozawa, K., (2009). *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 5-8.
- [20] Nazri, G.A. and Pistoia, G. (2009). *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer Science and Business Media, Newyork, pp. 8-11.
- [21] Linden, D. and Reddy, T.B. (2002). *Handbook of Batteries*, Third Eddition, McGraw-Hill, Bölüm 22 ve 35.
- [22] Uysal, M., Karşlıoğlu, R., Guler M.O., Alp, A. and Akbulut, H. (2009). Rod and wire like morphologies of thin oxide developed with plasma oxidation after electro deposition, *Materials Letters*, 63, 422-424.
- [23] Url-23 <<https://www.energy.gov/science/doe-explainsbatteries>>, erişim tarihi 30.06.07
- [24] Beattie, S. D., Manolescu, D. M., Blair, S. L. (2008). High-capacity lithium–air cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 156: A 44-47.
- [25] Padbury, R., Zhang, X. (2011). Lithium-oxygen batteries-limiting factors that affect. *Journal of Power Sources*, 196: 4436-4444.
- [26] Armand, M., Tarascon, J. (2008) Building better batteries. *Nature*, 451: 2-7.

- [27] Neale, A.R., Sharpe, R., Yeandel, S.R., Yen, C., Luzyanin, K.V., Goddard, P., Petrucco, E.A., Hardwick, L.J. (2021) Design Parameters for Ionic Liquid–Molecular Solvent Blend Electrolytes to Enable Stable Li Metal Cycling Within Li–O₂ Batteries. *Advanced Functional Materials* Volume 31, Issue 27 2010627. ISSN 1616-301X.
- [28] Wilcke, W.W., Kim, H. (2016). The 800-km battery lithium-ion batteries are played out. Next up: Lithium-air. *Journals & Magazines IEEE Spectrum* Volume: 53 Issue: 3, Pages: 42-61.
- [29] URL-29 <<https://hci.rwth-aachen.de/lipo>>, erişim tarihi 01.07.2022
- [30] Url-30 <https://tr.wikipedia.org/wiki/Lityum_polimer_pil>, erişim tarihi 01.07.22
- [31] Url-31 <[web.archive.org/web/20161227010003/http://www.lipolbattery.info](http://www.lipolbattery.info)>, erişim tarihi 02.07.2022
- [32] Lancaster, D. (2000). Algae hydrogen source, applying taylor series, surplus & auction update, lithium, polymer batteries, and understanding nonlinearity. *Poptronics*, 1: 66-71.
- [33] Zhou, G., Tian, H., Jin, Y., Tao, X., Liu, B., Zhang, R., Seh, Z.W., Zhuo, D., Liu, Y., Sun, J., Zhao, J., Zu, C., Wu, D.S., Zhang, Q., Cui, Y., (2017). Catalytic oxidation of Li₂S on the surface of metal sulfides for Li–S batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 114, 840–5.
- [34] Url-34 <www.netinbag.com/tr/technology/what-are-lithium-sulfur-batteries.html>, erişim tarihi 05.07.2022.
- [35] T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı (2021) *Ankara İli Lityum Sülfür Batarya Üretimi Ön Fizibilite Raporu*. Ankara: T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı.
- [36] Chen, Y., Wang, T., Tian, H., Su, D., Zhang, Q., Wang, G. (2021). Advances in Lithium–Sulfur Batteries: From Academic Research to Commercial Viability. *Advange Materials*, 33- 29.
- [37] Fang, C., Zhang, G., Lau, J., Liu, G. (2019). Recent advances in polysulfide mediation of lithium-sulfur batteries via facile cathode and electrolyte modification. *APL Materials* 7, 8.
- [38] Aifantis, KE., Hackney, SA., Kumar, RV. (2010). *High Energy Density Lithium Batteries*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-265.
- [39] 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. *Electrochimica Acta*. 107: 454–460.

- [40] Xu, R., Lu, J., Amine, K. (2015). Progress in Mechanistic Understanding and Characterization Techniques of Li-S Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5.
- [41] Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y., Zhang, J-G., (2014) Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, 7, 513–37.
- [42] Kim, H., Jeong, G., Kim, Y-U., Kim, J-H., Park, C-M., Sohn, H-J. (2013). Metallic anodes for next generation secondary batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 9011–34.
- [43] Cao, R., Xu, W., Lv, D., Xiao, J., Zhang, J-G. (2015). Anodes for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5.
- [44] Sun, Y., Liu, N., Cui, Y. (2016) Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nat. Energy*, 1, 1–12.
- [45] Cheng, X-B., Zhang, Q. (2015) Dendrite-free lithium metal anodes: stable solid electrolyte interphases for high-efficiency batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3, 7207–9.
- [46] Wang, D., Zhang, W., Zheng, W., Cui, X., Rojo, T., Zhang, Q., (2017). Towards High-Safe lithium metal anodes: suppressing lithium dendrites via tuning surface energy. *Adv. Sci.*, 4.
- [47] Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S. H., Zu, C., Su, Y. S. (2014). Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chemical Reviews*, 114: 11751-11757.
- [48] Liang, J., Sun, Z. H., Li, F., Cheng, H. M. (2016). Carbon materials for Li-S batteries: functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*, 2: 76-106.
- [49] Wu, S., Ge, R., Lu, M., Xu, R., Zhang, Z. (2015). Graphene-based nano-materials for lithium-sulfur battery and sodium-ion battery. *Nano Energy*, 15: 379-405.
- [50] Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S.H., Zu, C., Su, Y.S. (2014). Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem Rev. Dec* 10;114(23):11751-87.
- [51] Ren, W., Ma, W., Zhang, S., Tang, R., (2019). Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium sulfur batteries. *Energy Storage Materials*. 23, 707-732.
- [52] Song, M-K., J. Cairns, E., Zhang, Y. (2013) Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities. *Nanoscale*, 5, 2186– 204.
- [53] Yeon, J-T., Jang, J-Y., Han, J-G., Cho, J., Lee, K.T., Choi, N-S. (2012). Raman Spectroscopic and X-ray Diffraction Studies of Sulfur Composite Electrodes during Discharge and Charge. *J. Electrochem. Soc.*, 159.

- [54] Yang, Y., Zheng, G., Misra, S., Nelson, J., Toney, M.F., Cui, Y. (2012) HighCapacity micrometer-sized Li_2S particles as cathode materials for advanced rechargeable Lithium-Ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 15387–94.
- [55] Zhang, S.S. (2013). Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. *J. Power Sources*, 231, 153–62.
- [56] Michaelis, C. (2017) *Lithium-Sulfur Batteries: Investigation of Sulfur Loading and Carbon Templating*. (Master's Thesis). University of Virginia.
- [57] Yang, Y., Zheng, G., Cui, Y. (2013) Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3018–32.
- [58] Yu, M., Li, R., Wu, M., Shi, G. (2015). Graphene materials for lithium–sulfur batteries. *Energy Storage Mater.*, 1, 51–73.
- [59] Zhang, B., Qin, X., Li, G.R., Gao, X.P. (2010) Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ. Sci.*, 3, 1531–7.
- [60] Ji, X., Lee, K.T., Nazar, L.F. (2009). A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nat. Mater.*, 8, 500–6.
- [61] Zhang, K., Zhao, Q., Tao, Z., Chen, J. (2013). Composite of sulfur impregnated in porous hollow carbon spheres as the cathode of Li-S batteries with high performance. *Nano Res.*, 6, 38–46.
- [62] Zheng, G., Zhang, Q., Cha, J.J., Yang, Y., Li, W., Seh, Z.W., Cui, Y. (2013). Amphiphilic Surface Modification of Hollow Carbon Nanofibers for Improved Cycle Life of Lithium Sulfur Batteries. *Nano Lett.*, 13, 1265–70.
- [63] Zhang, C., Wu, H.B., Yuan, C., Guo, Z., Lou, X.W. (2012) Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, 51, 9592–5.
- [64] Yuan, L., Yuan, H., Qiu, X., Chen, L., Zhu, W. (2009) Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries. *J. Power Sources*, 189, 1141–6.
- [65] Zhao, M-Q., Zhang, Q., Huang, J-Q., Tian, G-L., Nie, J-Q., Peng, H-J., Wei, F. (2014) Unstacked double-layer templated graphene for high-rate lithium–sulphur batteries. *Nat. Commun.*, 5, 3410.
- [66] Ji, L.W., Rao, M. M., Zheng, H. M., Zhang, L. A., Li, Y. C., Duan, W. H., Guo, J. H., Cairns, E. J., & Zhang, Y. G. (2011). Graphene oxide as a sulfur immobilizer in high performance lithium/sulfur cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 18522–18525.

- [67] Zu, C. X., & Manthiram, A. (2013). Hydroxylated graphene–sulfur nanocomposites for high rate lithium–sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 3, 1008–1012.
- [68] Rong, J. P., Ge, M. Y., Fang, X., & Zhou, C. W. (2014). Solution ionic strength engineering as a generic strategy to coat graphene oxide (GO) on various functional particles and its application in high-performance lithium–sulfur (Li–S) batteries. *Nano Letters*, 14, 473–479.
- [69] Wang, B., Wen, Y. F., Ye, D. L., Yu, H., Sun, B., Wang, G. X., Hulicova-Jurcakova, D., & Wang, L. Z. (2014). Dual protection of sulfur by carbon nanospheres and graphene sheets for lithium–sulfur batteries. *Chemistry – A European Journal*, 20, 5224–5230.
- [70] Zaccheria, F., Santoro, F., Psaro, R., & Ravasio, N. (2011). CuO/SiO₂: a simple and efficient solid acid catalyst for epoxide ring opening. *Green Chemistry*, 13, 545–548.
- [71] Liu, X., Huang, J-Q., Zhang, Q., Mai, L. (2017) Nanostructured Metal Oxides and Sulfides for Lithium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* 29.
- [72] Liang, X., Kwok, C.Y., Lodi-Marzano, F., Pang, Q., Cuisinier, M., et.al. (2016). Tuning Transition Metal Oxide–Sulfur Interactions for Long Life Lithium Sulfur Batteries: The "Goldilocks" Principle, *Adv. Energy Mater.* 6.
- [73] Seyyedini, S.T., Sovizi, M.R., Yaftian, M.R. (2016). Enhancing lithium–sulphur battery performance by copper oxide@graphene oxide nanocomposite-modified cathode, *Chemical Papers* 70 (12) 1590–1599.
- [74] She, Z.W., Li, W.Y., Cha, J.J., Zheng, G.Y., Yang, Y., McDowell, M. T., Hsu, P. C., & Cui, Y. (2013). Sulphur–TiO₂ yolk–shell nanoarchitecture with internal void space for longcycle lithium–sulphur batteries. *Nature Communications*, 4, 1331–1337.
- [75] Tao, X.Y., Wang, J.G., Ying, Z.G., Cai, Q.X., Zheng, G.Y., Gan, Y.P., Huang, H., Xia, Y., Liang, C., Zhang, W.K., & Cui, Y. (2014). Strong sulfur binding with conducting Magn´eli-phase TinO₂n⁻¹ nanomaterials for improving lithium–sulfur batteries. *Nano Letters*, 14, 5288–5294.
- [76] Yin, L.C., Liang, J., Zhou, G.M., Li, F., Saito, R., Cheng, H.M. (2016). Understanding the interactions between lithium polysulfides and N-doped graphene using density functional theory calculations. 203–210.
- [77] Yu, M., Li, R., Wu, M., Shi, G. (2015). Graphene Materials for Lithium–Sulfur Batteries. *Energy Storage Materials* 1. 51–73.
- [78] Wu, S., Xu, R., Lu, M., Ge, R., Iocozzia, J., Han, C., Jiang, B., Lin, Z. (2015). Lithium-Ion Batteries: Graphene-Containing Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* 5 1500400.

- [79] Chen, X., Hu, X., Feng, J. (1995). Nanostructured nickel oxide films and their electrochromic properties. *Nanostruct. Mater.* 6, 309.
- [80] Pejova, B., Kocareva, T., Najadoski, M., Grozdanor, I. (2000). A solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films. *Appl. Surf. Sci.* 165, 271.
- [81] Huang, J., Wang, K., Wei, Z. (2010). Conducting polymer nanowire arrays with enhanced electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry*, 20: 1117-1121.
- [82] Url-82 <<https://www.turkcebilgi.com/nikel>>, erişim tarihi 10.10.2022
- [83] Url-83 <[https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\(II\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel(II)_oxide)>, erişim tarihi 10.10.2022
- [84] Venter, A., Botha, J.R. (2011). Optical and electrical properties of NiO for possible dielectric applications. *South African Journal of Science*, 107: 1-8.
- [85] Kuiper, P., Kruizinga, G., Ghijsen, J., Sawatzky, G. A., Verweij, H. (1989). Character of Holes in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ and Their Magnetic Behavior. *Physical Review Letters*, 62.
- [86] Mott, N. F. (1949). "The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals". *Proceedings of the Physical Society. Section A.* 62 (7): 416–422.
- [87] Greenwood, N., Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the elements*. Oxford: Pergamon Press, UK, pp, 1600.
- [88] Paradyot, P. (2002). *Handbook of inorganic chemicals*. McGraw-Hill Publications, USA, pp, 1125.
- [89] Xing, W., Li, F., Yan, Z.F., Lu, G.Q. (2004). Synthesis and electrochemical properties of mesoporous nickel oxide. *Journal of Power Sources* Volume 134, Issue 2, Pages 324-330
- [90] Lin, Y., Xie, T., Cheng, B., Geng, B., Zhang, L. (2003). Ordered nickel oxide nanowire arrays and their optical absorption properties. *Chemical Physics Letters* Volume 380, Issues 5–6, Pages 521-525.
- [91] Liu, K.C. and Anderson, M.A. (1996). Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 143, 124.
- [92] Wang, S.F., Shi, L.Y., Feng, X., Ma, S.R. (2007). Eutectic assisted synthesis of nanocrystalline NiO through chemical precipitation. *Materials Letters* Volume 61, Issue 7, Pages 1549-1551.

- [93] Deng, X., Chen, Z. (2004). Preparation of nano-NiO by ammonia precipitation and reaction in solution and competitive balance. *Materials Letters* Volume 58, Issues 3–4, Pages 276-280.
- [94] Kooti, M., Jorf, M. (2009). Synthesis and characterization of nanosized NiO₂ and NiO using Triton® X-100” Cent. *Eur. J. Chem.* 7(1) 155-158.
- [95] George, M.V. and Balachandran, K.S. (1975). Nickel-peroxide oxidation of organic compounds. *Chem. Rev.* 75, 4, 491–519.
- [96] Ji, H., Wang, T., Zhang, M., She, Y., Wang, L. (2005). Simple fabrication of nano-sized NiO₂ powder and its application to oxidation reaction. *Applied Catalysis A: General* Volume 282, Issues 1–2, Pages 25-30
- [97] Grill, J.M., Ogle, J.W. and Miller, S.A. (2006). An Efficient and Practical System for the Catalytic Oxidation of Alcohols, Aldehydes, and α,β -Unsaturated Carboxylic Acids. *J. Org. Chem.* 71, 25, 9291–9296.
- [98] Jia, X., Liu, B., Liu, J., Zhang, S., Sun, Z., He, X., Li, H., Wang G. and Chang, H. (2021). Fabrication of NiO–carbon nanotube/sulfur composites for lithium-sulfur battery application. *Retrieved from RSC Advances*, Issue 18. 10753-10759
- [99] Li, C., Dong, S., Guo, D., Zhang, Z., Wang, M., Yin, L. (2017). Ternary NiO/RGO-Sn Hybrid Flexible Freestanding Film as Interlayer for Lithium-Sulfur Batteries with Improved Performance. *Electrochimica Acta* Volume 251, Pages 43-50
- [100] Forsyth, J.B. and Hull, S. (1991). The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO. *J. Phys.* 3 (28). s. 5257-5261.
- [101] Url-101 <[https://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r\(II\)_oksit](https://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r(II)_oksit)>, erişim tarihi 11.10.2022
- [102] Johan, M.R., Mohd-Suan, M.S., Hawari, N.L., Ching, H.A., (2011). Annealing Effects on the Properties of Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Deposition. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 6, pp. 6094-6099.
- [103] Kumar, K. S., Suresh, S., Murugesan, S., Raj, S. P. (2013). CuO Thin Films Made of Nanofibers for Solar Selective Absorber Applications. *Solar Energy*, 94: 299-304.
- [104] Bulut, V. (2015). Farklı optik özelliklere sahip Cu₂O ve CuO nanoyapılarının elektrokimyasal olarak hazırlanması ve karakterizasyonu. (Yüksek Lisans Tezi). Bingöl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl.
- [105] Aker, D. (2019). Kimyasal depolama yöntemiyle üretilen Cu₂O ince filmlerin yapısal ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi). Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

- [106] Url-106 <<http://biyokure.org/2011/10/02/infrared-spektroskopisi/>>, erişim tarihi 11.07.2022
- [107] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998). *Elektroanalitik kimya, enstrümantal analiz ilkeleri* (E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz Çev). Bilim Yayıncılık: Ankara, sf. 563-673.
- [108] Gündüz, T. (1997). *Enstrümantal Analiz*. Bilge Yayıncılık: Ankara.
- [109] Erdik, E. (2005). *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Gazi Kitabevi: Ankara, s. 82.
- [110] Url-110 <https://www.atum.itu.edu.tr/tr/?page_id=309> , erişim tarihi 15.07.2022
- [111] Url-111 <nukbilimler.ankara.edu.tr/elektron-mikroskopu/>, erişim tarihi 15.07.22
- [112] Khurshid, A. (2011) *Scanning electron microscope optics and spectrometers. Chapter 1*, World Scientific Publishing: Singapore.
- [113] Compton, R. G., Banks, C. E. (2007). *Understanding voltammetry*. World Scientific Publishing Co.: London, 112-114.
- [114] Berndt, D. (2003). *Battery technology handbook*. 2. ed. Kiehne H. A (ed); Marcel Dekker, Inc.: New York.
- [115] Gogoi, P., Saikia, B.J., Dolu, S.K. (2014). Effects of Nickel Oxide (NiO) Nanoparticles on the Performance Characteristics of the Jatropha Oil Based Alkyd and Epoxy Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 41490, 132.
- [116] Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S., Karataş, Ş., Yazıcı, M. (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20: 349-357.
- [117] Li, R., Zhang, M., Li, Y., Chen, J., Yao, B., Yu, M., Shi, G. (2016) Mildly reduced less defective graphene oxide/sulfur/carbon nanotube composite films for high-performance lithium-sulfur batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18: 11104-11110.
- [118] Li, X., Pan, Z., Li, Z., Wang, X., Saravanakumar, B., Zhong, Y., Xing, L., Xu, M., Guo, C., Li, W. (2019). Coral-like reduced graphene oxide/tungsten sulfide hybrid as a cathode host of high performance lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 420: 22-28.
- [119] Kim, J., Kang, Y., Song, S. W., Suk, J. (2019). Freestanding sulfur-graphene oxide/carbon composite paper as a stable cathode for high performance lithium-sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 299: 27-33.