

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM KÜKÜRT PİLLERDE h-BN/rGO/S KATOT
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe ŞAHİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali Osman AYDIN

Ortak Danışman : Doç. Dr. Hilal GÜNSEL

Mayıs 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM KÜKÜRT PİLLERDE h-BN/rGO/S KATOT
UYGULAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe ŞAHİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 23/06/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

Üye

Üye

BEYAN

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

17.05.2022

Ayşe ŞAHİN

TEŞEKKÜR

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

Tezimin başlangıç aşamasından itibaren araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında ve tüm laboratuvar çalışmalarında yanımda olan değerli ortak danışman hocam Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Hilal GÜNSEL'e teşekkür ederim.

Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve elemanlarına, ayrıca bu süreçte beni yalnız bırakmayan her adımda yanımda olan ve yardım eden Arş. Gör. Dr. Şeyma DOMBAYCIOĞLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2020-7-24-60) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM PİLLER	3
2.1. Birincil Piller.....	4
2.2. İkincil Piller.....	5
2.3. Şarj Edilebilir Lityum Pil Türleri	6
2.3.1. Li-iyon piller.....	6
2.3.1.1. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi	7
2.3.1.2. Lityum iyon piller için katot materyaller.....	9
2.3.1.3. Lityum iyon piller için anot materyaller	10
2.3.1.4. Lityum iyon piller için elektrolit ve separatör materyaller.....	12
2.3.2. Li-S piller	12
2.3.2.1. Li-S pillerin çalışma prensibi	14
2.3.2.2. Lityum kükürt piller için anot materyaller	17
2.3.2.3. Lityum kükürt piller için katot materyaller	17

2.3.2.4. Lityum kükürt piller için elektrolit ve separatör materyaller.....	18
2.3.3. Li-O ₂ piller.....	18
2.3.4. Lityum polimer piller	19
BÖLÜM 3.	
LİTYUM PİLLERDE BOR VE UYGULAMALARI.....	21
3.1. Bor, Bileşikleri ve Özellikleri.....	22
3.2. Hekzagonal Bor Nitrür, Yapısı ve Özellikleri.....	25
3.3. Hekzagonal Bor Nitrür Üretim Yöntemleri.....	27
3.3.1. Karbon- bor oksit nitrürleme yöntemi.....	28
3.3.2. Bor oksit - amonyak nitrürleme yöntemi.....	28
3.3.3. Bor oksit - boraks - üre nitrürleme yöntemi.....	28
3.3.4. Bor oksit - kalsiyum hagzaborür nitrürleme yöntemi.....	29
3.4. Lityum İyon Pillerde h-BN Uygulamaları	29
3.5. Lityum Kükürt Pillerde h-BN Uygulamaları	31
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOT.....	36
4.1. h-BN Fonksiyonelleştirme Çalışmaları.....	36
4.2. Hummers Metodu ile GO Üretimi.....	38
4.3. h-BN/rGO/S Kompozit Esnek Kağıt Elektrotların Üretimi.....	40
4.4. Materyallerin Karakterizasyonu.....	42
4.4.1. Termogravimetrik analiz.....	42
4.4.2. İnfrared spektroskopisi.....	43
4.4.3. X-ışınları difraksiyonu.....	43
4.4.4. Taramalı elektron mikroskobu,	44
4.4.5. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi.....	44
4.5. Elektrokimyasal Hücrelerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Analizler.....	45
4.5.1. CR2032 düğme pillerinin basılması	45
4.5.2. Dönüşümlü voltametri	46

4.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	46
BÖLÜM 5	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
5.1. h-BN/rGO/S Nanokompozit Katot Materyalinin Karakterizasyonu	48
5.2. h-BN/rGO/S Nanokompozit Katot Materyallerinin Elektrokimyasal Pil Performansı.....	53
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ.....	67

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

mAh/g	: Miliamper saat/gram
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
BN	: Bor nitrür
h-BN	: Hekzagonal bor nitrür
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
Li-S	: Lityum-kükürt
Li-Po	: Lityum-polimer
Li-O ₂	: Lityum-oksijen
DME	: 1,2-dimetoksietan
DMF	: Dimetil formamid
DOL	: 1,3-dioksolan
TGA	: Termogravimetrik analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-ışını kırınımı
1D	: 1 boyutlu
2D	: 2 boyutlu
3D	: 3 boyutlu
µm	: Mikrometre
CV	: Dönüşümlü voltametri
mL	: Mililitre
nm	: Nanometre
FEG-SEM	: Alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
J/kg.K	: Joule/Kilogram. Kelvin
V	: Volt
PP	: Polipropilen

PE	: Polietilen
Wh kg ⁻¹	: Watt saat / kilogram
gcm ⁻³	: Gram / santimetreküp
$\mu\text{m}/(\text{m.K})$: Mikrometre / metre kelvin
$\mu\text{S}/\text{cm}$: Mikrosiemens / santimetre
$^{\circ}\text{C}$: Santigratderece
BNNT	: Bor nitür nanotüp
LIB	: Lityum iyon batarya
Li-BNIC	: Lityum h-BN interkalasyon bileşikleri
GCPL	: Potansiyel sınırlamalı galvanostatik çevrim

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Birincil pilin çalışma mekanizması	4
Şekil 2.2. Birincil pillerin genel hücre yapısı	5
Şekil 2.3. İkincil pilin çalışma mekanizması	5
Şekil 2.4. Li-iyon pilin deşarj ve şarj süreci	8
Şekil 2.5. Lityum pil sisteminde anot, katot ve elektrolit türlerinin kombinasyonu	9
Şekil 2.6. Li-S pillerin tarihsel gelişimi.....	13
Şekil 2.7. a) Li-S pilin genel hücre yapısı ve reaksiyonu, b) Li-S pillerin tipik bir şarj-deşarj voltaj profili	15
Şekil 2.8. Li-S hücrelerinin deşarj-şarj voltaj profili	16
Şekil 2.9. Dört tip lityum-oksijen pil yapısı	19
Şekil 2.10. Li-Po pil yapısı	20
Şekil 3.1. Hekzagonal bor nitrürün tabakalı yapısı	25
Şekil 3.2. Grafitin tabakalı yapısı	25
Şekil 3.3. a) h-BN 2D bal peteği kafes yapısı, b) h-BN tek katmanlı birim hücre.	26
Şekil 3.4. Elektrotların yapısı. a) FBN/G ara katmanına sahip bir Li-S hücresinin şematik konfigürasyonu. b) FBN/G ara katmanı ve katodun kesitinin SEM görüntüsü. c) Bir FBN/G ara katmanının yüzeyinin SEM görüntüsü. d) Saf bir grafen ara tabakasının yüzeyinin SEM görüntüsü..	32
Şekil 3.5. Çok işlevli üç katmanlı membranın tasarımı. (a) Boşaltma işleminde bir bor nitrür (BN)-karbon ayırıcının sistemik rolünün şematik gösterimi; (b) her iki nanotozun (karbon, BN) ve bir BN-karbon ayırıcının her iki tarafının fotoğrafları; (c) bükülmüş bir BN-karbon ayırıcının görüntüsü; (d) bozulmamış bir ayırıcının, (e) BN tarafının ve (f) bir BN-karbon ayırıcının karbon tarafının taramalı elektron	

mikroskobu (SEM) görüntüleri ; ve (g) bir BN-karbon ayırıcının enine kesit görünümü	34
Şekil 4.1. Fonksiyonelleştirme çalışmaları. a) Santrifüj sonrası madde, b) santrifüjlenen ve süzülen madde, c) fonksiyonelleştirilmiş h-BN ile kompozit kağıt.....	37
Şekil 4.2. Fonksiyonelleştirme çalışması, ısı ile 12 saat asit çözeltisinde muamele işlemi	37
Şekil 4.3. a) Fırın atmosferinde yüksek ısı ile fonksiyonelleştirme çalışması. b) fonksiyonelleştirilmiş ve pul pul dökülmüş h-BN'nin sulu süspansiyonu	38
Şekil 4.4. Manyetik karıştırıcıdaki grafit, NaNO ₃ ve H ₂ SO ₄ karışımı	39
Şekil 4.5. Kağıt şeklindeki esnek, serbest h-BN/rGO/S kompozit film	41
Şekil 4.6. Katot olarak elde edilen son ürün	41
Şekil 4.7. Kompozit kağıt üretiminin deneysel aşamalarının gösterimi	42
Şekil 4.8. CR 2032 düğme tipi hücrenin yapısı	45
Şekil 5.1. Fırın atmosferinde yüksek ısı ile fonksiyonelleştirme sonrası ürüne ait FT-IR spektrumu	49
Şekil 5.2. h-BN/rGO/S içerikli kompozit kağıt katotların XRD difraktogramları.	50
Şekil 5.3. h-BN/rGO/S kompozit kağıtların FEG-SEM görüntüleri	51
Şekil 5.4. h-BN/rGO/S kompozit kağıtların EDS elementel haritaları	51
Şekil 5.5. h-BN/rGO/S kompozit kağıdın TG analizi.	52
Şekil 5.6. %5, %10, %15 h-BN katkılı ve katkısız kompozit katotların 100 çevrim için spesifik deşarj kapasite kıyası.	54
Şekil 5.7. Numunelerin dönüşümlü voltamogram (CV) grafikleri. a) h-BN katkılı kompozit katot numunesi. b) h-BN katkısız rGO-S katot numunesi	55
Şekil 5.8. h-BN katkılı ve katkısız kompozit katotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri	56
Şekil 5.9. h-BN katkılı ve katkısız kompozit katotların elektrokimyasal test sonrası EIS Nyquist eğrileri	56

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Li-iyon pillerde kullanılan bazı anot materyalleri ve teorik kapasiteleri	11
Tablo 3.1. Bor minerallerinin % B ₂ O ₃ miktarı ve buldukları yerler	24
Tablo 3.2. Bor nitrürün diğer yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslamalı olarak özellikleri	27
Tablo 5.1. h-BN katkıli ve katkısiz kompozit katotların çevrim kapasiteleri kıyaslaması.....	54

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Li-S piller, hekzagonal bor nitrür, h-BN/rGO/S kompozitler, kağıt elektrotlar

Günümüz teknolojik gelişmeleri göz önüne alındığında, depolanabilir enerji büyük önem kazanmaktadır. Lityum pillerin yüksek enerji yoğunluğu ve çevre dostu olması gibi avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar arasında yüksek sıcaklıklarda bozulma, koruyucu devre ihtiyacı, aşırı şarj veya termal bozulma sonucu kapasite kaybı sayılabilir. Bu dezavantajlardan kaçınmak için yapılan birçok çalışmada hekzagonal bor nitrür (h-BN) önemli bir rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, benzersiz özelliklere sahip olan ve kullanıldığı alanlarda avantaj sağlayan h-BN nanokompozit sayesinde Li-S pillerin özelliklerinin iyileştirilmesi ve dezavantajlarının önüne geçilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, üstün mekanik ve kimyasal özelliklere sahip h-BN'nin yüksek elektriksel iletkenliğe sahip indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile kompozit filmleri üretildi. Ağırlıkça farklı oranlarda h-BN içeren ve kükürt emdirilmiş serbest ve esnek h-BN/rGO/S kompozit kağıt elektrotlar hazırlandı. Elde edilen kompozit kağıtlar bağlayıcı kullanılmadan Li-S pillerde katot olarak kullanıldı.

bu çalışma kapsamında, kompozit filmlerin x-ışını kırınımı (XRD), alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) ile morfolojik ve yapısal analizleri yapılmıştır. CR2032 hücresinin basımı yapıldıktan sonra elektrokimyasal performans testleri yapılarak şarj-deşarj kapasiteleri kontrol edilmiştir. Sonuç olarak, h-BN/rGO bazlı kompozitler, lityum pillerin elektrokimyasal performansını ve elektron taşımalarını daha da artırarak çevre dostu ve metal içermeyen malzemeler olarak geliştirilmiştir.

h-BN/rGO/S CATHODE APPLICATIONS IN LITHIUM SULFUR BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Li-S batteries, hexagonal boron nitride, h-BN/rGO/S composites, paper electrodes

Considering today's technological developments, storable energy gains great importance. In addition to their advantages such as high energy density and environmental friendliness, lithium batteries also have some disadvantages. These disadvantages include degradation at high temperatures, the need for protective circuitry, loss of capacity due to overcharging, or thermal degradation. Hexagonal boron nitride (h-BN) plays an important role in many studies conducted to avoid these disadvantages.

In this study, it is aimed to improve the properties of Li-S batteries and prevent their disadvantages thanks to the h-BN nanocomposite, which has unique characteristics and provides advantages in the areas where it is used. For this purpose, the superior mechanical and chemical properties of h-BN were combined with reduced graphene oxide (rGO) to provide co-deposition of rGO layers in the composite film. In addition, free-standing and flexible h-BN/rGO/S composite paper electrodes containing different amounts of BN by weight and impregnated with sulfur were prepared. The obtained composite papers were used as cathodes in Li-S batteries without using binders.

Within the scope of this study, morphological and structural analyzes of the composite films were conducted with X-ray diffraction (XRD), field-emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). After the CR2032 cell was assembled, the charge-discharge capacities were checked by carrying out electrochemical performance tests. As a result, the h-BN/rGO based composites will be developed as environmentally friendly and metal-free materials by further increasing the electrochemical performance and electron transport of lithium batteries.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsanlığın çevre kirliliği ve fosil kaynakların tükenmesi gibi konularda farkındalığının artması ile tekrar şarj edilebilen piller, taşınabilir elektronik ve elektrikli eşyalarda sahip olduğu üstün özellikler sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüz teknolojisine bakılacak olursa enerjinin önemi gittikçe artmaktadır. Elektrikli araç endüstrisinin de gelişimi ile enerji depolama teknolojisinin uzun ömürlü, güvenli, düşük maliyetli ve çevre dostu olması büyük önem arz etmektedir. Enerji depolama konusu, yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli alanlarından bir tanesidir. Günlük hayatta kullanılan elektronik cihazlar, haberleşme cihazları, bilgisayar sistemleri, tıbbi cihazlar, elektrikli araçlar ve birçok alanda kullanılan sensörler için sürekli enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu gelişmeler doğrultusunda ağırlıklarına ve boyutlarına oranla sağladıkları yüksek enerji, yüksek depolama kapasitesi ve tekrar şarj kapasitesi lityum pillerin, son dönemlerde üzerinde çokça çalışma yapılan alternatif bir enerji kaynağı haline gelmiştir. Lityum piller enerji yoğunlukları ve çevre dostu olmaları gibi sebepler ile taşınabilir elektronik cihazlar için en çok kullanılan enerji kaynağıdır [1].

Elektrikli arabaların öneminin artması ve gün geçtikçe değer kazanması ile şarj edilebilir pillerden lityum kükürt (Li-S) piller üzerine yapılan çalışmalar enerji yoğunlukları ve çevre dostu olmaları gibi nedenlerden dolayı arttırmıştır. Çevre dostu olmaları salgıladıkları düşük seviyedeki CO₂ gazı salınımı sebebiyle olup, çevreye duyarlı tasarımcılar ve tüketiciler tarafından tercih edilmektedirler [2].

Li-S piller yüksek teorik kapasiteleri (1672 mAh g⁻¹) ve diğer Li pillerden çok daha yüksek enerji yoğunluğu sağladığı için elektrikli araç uygulamaları için yeni nesil piller olarak kabul edilir [3].

Her geçen gün üzerinde yapılan çalışmaların sayısının arttığı ve kullanım alanı genişleyen borun ülke olarak dünya bor rezervinin %73 'üne sahibiz. Bor cevherleri ve kimyasallarından üretilen çok sayıdaki bor bileşikleri çok yüksek katma değere sahiptir. Kendine has karakteristik özellikleri bulunan ve kullanıldığı alanlarda avantajlar sağlayan bor ürünlerinden önemli bir tanesi ise bor ve azot atomlarının bileşiği olan bor nitrürdür [4]. Li-S pillerin, yüksek sıcaklıklarda bozunması, koruyucu devre ihtiyacının oluşu, aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı veya termal bozunma gibi dezavantajlarını gidermek için yapılan çalışmaların birçoğunda h-BN başrolü oynar [5].

Bu tez çalışmasında, polisülfür sorununu hafifletmek için, h-BN / rGO kompozit tabakaları arasına homojen bir şekilde kükürt aktif maddesinin dekore edilmesiyle Li-S pillerin elektrokimyasal performansını kolaylaştırmak ve Li anodunu beklenmeyen reaksiyonlara karşı korumak amacıyla esnek ve bağlayıcısız kağıt elektrot tasarlanmıştır. Bu çalışma ile h-BN nanokompozit sayesinde Li-S pillerin özellikleri geliştirilecektir.

BÖLÜM 2. LİTYUM PİLLER

Lityum (Li) elementi atom numarası 3 olan ve IA grubunda yer alan alkali bir metaldir. Doğada saf olarak bulunmayan lityum yoğunluğu en düşük metal olup $0,53 \text{ g/cm}^3$ değerine sahiptir. Yumuşak ve gümüşü beyaz renktedir. Lityum elementi Johan August Arfwedson tarafından 1817 yılında bulunmuştur [6].

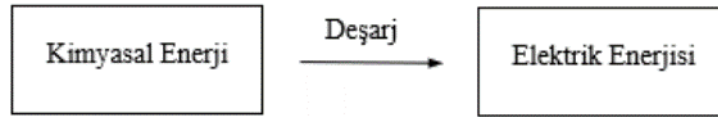
Lityum piller ile ilgili araştırmalar 1950'lerde başlamıştır. Lityum metali elektron dizilimi $1s^2 2s^1$ dir ve son orbitaldeki elektronunu kolayca vererek pozitif yüklenme eğilimine sahiptir. Ayrıca elektrokimyasal potansiyeli oldukça yüksektir. Ağırlık başına düşen enerji yoğunluğu fazla olduğundan piller için en uygun elementtir [7]. Lityum metalinin nispeten kararlı oluşu, yüksek özgül ısı (3582 J/kg.K), yüksek enerji yoğunluğu ve sıvı fazdaki geniş sıcaklık değeri lityumu kullanışlı hale getirmektedir [8].

Lityum piller ilk olarak 1970'lerde ortaya çıkmıştır. Exxon 1972'de lityum metalini anot ve karşılığında katot olarak da TiS_2 kullanarak lityum pilini üretmiştir. Lityum pillerinin şarj esnasında elektrot yüzeyinde dendritik yapılar oluşturması yani zamanla pozitif negatif yanları oluşturan bariyerin aşınmasına ve kısa devre oluşmasına neden olduğu gözlemlenmiştir [9].

Lityum metalinin bu dezavantajından dolayı araştırmalar grafit, metal alaşımlar ve polimer bileşiklerine doğru kaymıştır. Lityum pillerde metal oksitlerin katot olarak kullanılabilceğini Goodenough ve arkadaşları öne sürmüş ve bu çalışmalarını 1991 yılında Sony firması geliştirilerek ürettikleri Li pili piyasaya sürülmüştür. Katot olarak $LiCoO_2$ bileşiğinin, anot olarak karbonun kullanıldığı bu pillerden yaklaşık 3,6 V üstünde bir potansiyel elde edilmiştir [8].

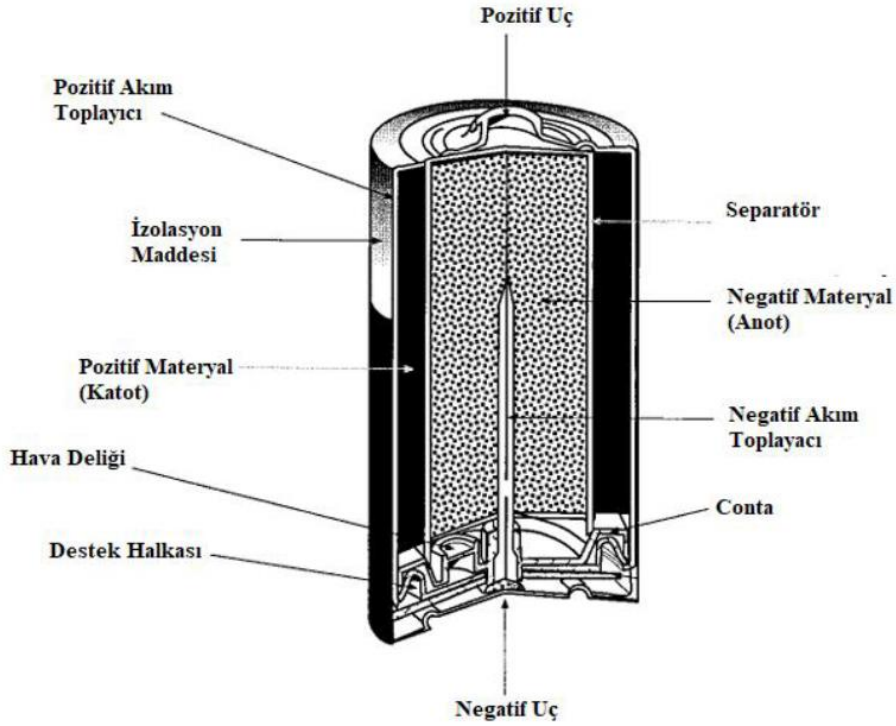
2.1. Birincil Piller

Piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren araçlardır. Anot, katot ve elektrotlardan oluşurlar. Bu mekanizmada indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşir. Bu redoks tepkimeleri tersinmez tepkimeler olduğunda pil tek yönlü olur ve tek kullanımlık olarak işlev görür. Bu tür piller Birincil (Primer) Pil olarak bilinir. Şekil 2.1. birincil pilin çalışma mekanizması gösterilmektedir. Kuru piller sıvı elektrolitin aksine macun kıvamında katı bir elektrolit içerir. Leclanché pilleri kuru pillere bir örnektir. Günlük hayatta karşılaştığımız kumanda, radyo, saat gibi cihazlarda tek kullanımlık kuru piller kullanılır.



Şekil 2.1. Birincil pilin çalışma mekanizması [8].

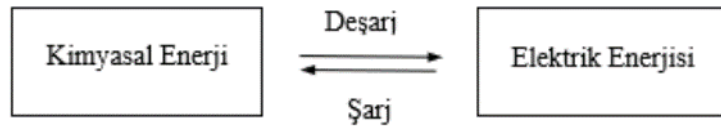
Birincil pillerde cıva, kurşun, vanadyum, çinko ve lityum gibi çeşitli maddeler kullanılabilir. Temel prensip aynıdır. Anot ve katottan oluşan ve hücre içerisinde yükseltgenme-indirgenme tepkimesini veren hücrelerdir. Pil kullanılırken, katot yani pozitif yüklü elektrotta indirgeme; negatif yüklü anotta da yükseltgeme gerçekleştirir [7,8]. Birincil pillerin genel hücre yapısı Şekil 2.2.'de gösterilmiştir [7].



Şekil 2.2. Birincil pillerin genel hücre yapısı [7].

2.2. İkincil Piller

İkincil piller de birincil pillerde olduğu gibi temel prensip aynı yalnız birincil pillerin aksine tersinir pillerdir. İkincil piller deşarj-şarj dengesi oluşturularak tekrar şarj olabilen yani doldurulabilen pillerdir. Şekil 2.3.'de ikincil pilin çalışma mekanizması gösterilmiştir. Tekrar tekrar şarj yapılabildiklerinden tek kullanımlık birincil pillere göre daha avantajlı, daha kullanışlı ve çevre dostudurlar. Yalnız şarj-deşarj döngüsünde dendrit oluşma ve bariyerin delinmesi ile kısa devre oluşturması sonucu yüksek sıcaklık artışı cihaza zarar verebileceği gibi patlamaya sebep olabilir [7,8,10].



Şekil 2.3. İkincil pilin çalışma mekanizması [10].

Kurşun-asit pil, nikel-kadmiyum pil, nikel-metal hidrür pil ve lityum piller tekrar dolabilen pillere örneklerdir [10].

Elektrikli araçlar, telefonlar, tableteler, saatler uzaktan kumandalar gibi teknolojik aletlerin yaygınlaşmasıyla doldurulabilen bataryalara ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Doldurulabilen bataryaların yüksek kapasite, güvenlik, çevre dostu olması da oldukça önemlidir. İkincil bataryalar bunu hedeflemektedir.

2.3. Şarj Edilebilir Lityum Piller

Günümüzde çok kullanılan lityum pilleri prensip olarak aynıdır. Bu pillerin anot elektrotunu lityum metali oluştururken katot pil türüne göre değişir. Lityum esaslı piller Li-iyon, Li-O₂, Li-Po, Li-S pilleri olarak sıralanabilir [10].

2.3.1. Li-iyon piller

Mükemmel özelliklere sahip lityum metalinin keşfinden sonra, lityum pil gelişimi için oldukça önemli olmuştur. Lityum metali ile anot gelişimine paralel olarak, daha iyi katot malzemeleri de aranmıştır. 1980'de John B. Goodenough ve Oxford'daki iş arkadaşlarıyla, katot malzemesi olarak Li_xCoO₂ bileşimini elde etti. Lityum iyonlarının yeterince hareketli olmasının önerildiği göz önüne alındığında, özellikle umut verici olarak kabul edildi [11,12].

Deşarj olduktan sonra tekrar şarj edilerek birçok kez kullanılabilen lityum iyon pillerin sahip olduğu bazı avantaj ve dezavantajlar söz konusudur. Bunlar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir [2,13].

Avantajları:

- Kapalı sistem olması,
- Bakım ihtiyacının olmaması,
- Çevrim ömrünün uzun olması,
- Çalışma sıcaklık aralığının geniş olması,

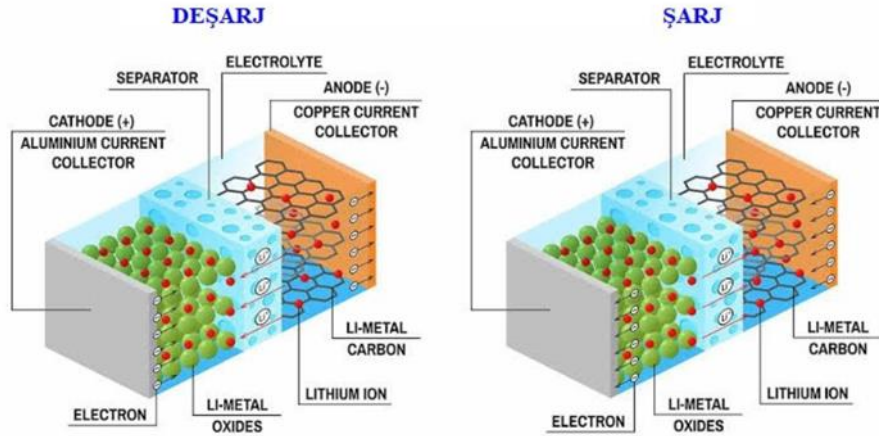
- Hızlı şarj olabilmesi,
- Çevrim kapasitesinin yüksek olması
- Yüksek enerji kapasitesinin olması,
- Yüksek enerji yoğunluğunun olması,
- Kendi kendine deşarj olabilme,

Dezavantajları:

- Maliyetinin yüksek olması
- Yüksek sıcaklıklarda bozunması
- Koruyucu devre ihtiyacının olması,
- Aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı olası
- Aşırı şarj sonucunda termal bozunma olmasıdır [2,13].

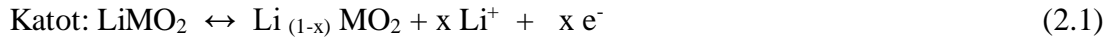
2.3.1.1. Lityum iyon pillerin çalışma prensibi

Lityum iyon pillerde bir hücre sistemi, diğer pillerde olduğu gibi katot ve anot elektrotlar, separatör ve elektrolitten oluşur. Lityum iyon pillerde katot pozitif elektrot lityum metali veya lityum metal oksitlerinden oluşurken anot negatif elektrodu grafit (karbon), titanattan ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) ve katmanlı yapıdaki kompozitlerden oluşabilir. Separatör negatif ve pozitif kısımları ayıran, kısa devreyi engelleyen, iyon geçişlerini sağlayan bir ayırıcı olarak kullanılır ve lityum iyon pillerde genellikle polietilen, polipropilen film ayraçlar kullanılır. Elektrolit olarak da susuz elektrolitler tercih edilir ki bunlar lityum tuzları veya organik çözücülerdir [7,14]. Çok yaygın olarak kullanılan Li iyon pillerin genel olarak deşarj ve şarj süreci aşağıda Şekil 2.4.'de gösterilmiştir [7].



Şekil 2.4. Li-iyon pilin deşarj ve şarj süreci [7].

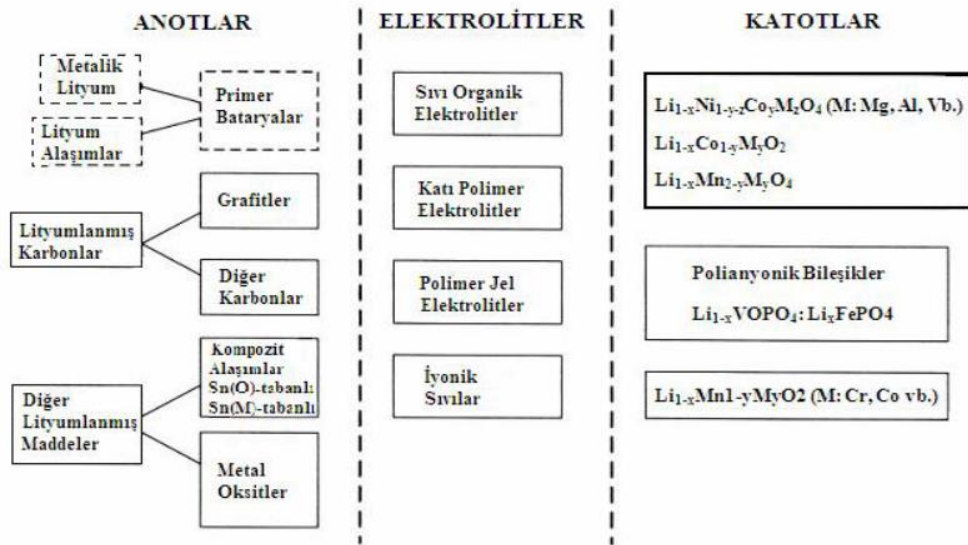
Lityum pillerin çalışma prensibi şarj ve deşarj döngüsüne dayanır. Li iyonları deşarj esnasında pozitif uçtan negatif uca, şarj esnasında da negatif uçtan pozitif uç arasında gidip gelmektedir. Bu lityum iyonlarının gidiş gelişleri aşağıdaki (2.1), (2.2) ve (2.3) reaksiyon mekanizmalarında gösterilmiştir [8].



Toplam hücre reaksiyonu:



Lityum iyon pillerde şarj deşarj döngüsü arttıkça lityum metalinin pozitif uca doğru dendrit büyüme oluşabilir bu durum pilin kısa devre yapmasına, pilin ısınmasına ve patlamasına neden olabilir. Bu da göstermiş ki metalik lityumun elektrot olarak uygun olmadığı ve çalışmalarda problemin önüne geçmek için çeşitli kombinasyonlar üzerinde çalışılmış çok farklı türde lityum piller ortaya çıkmıştır [9]. Lityum pil sistemlerine bakıldığında çeşitli türleri ve kombinasyonları Şekil 2.5.'de verildiği şekilde sınıflandırılmıştır.



Şekil 2.5. Lityum pil sisteminde anot, katot ve elektrolit türlerinin kombinasyonu [9].

2.3.1.2. Lityum iyon piller için katot materyaller

Lityum iyon pilin voltajı ve kapasitesi büyük ölçüde katot malzemelerine bağlıdır. Kullanılan katot aktif materyalin kimyasal ve mekanik kararlılığı, pillerin çevrim sayısını artırır [9].

Lityum iyon piller için 4 farklı tür katot materyallerinden söz edilebilir. Bunlar katmanlı yapı bileşikler ($LiMO_2$), olivin bileşikleri ($LiFePO_4$), spinel yapı bileşikleri ($LiMn_2O_4$) ve yeni nesil kompozit yapılarıdır. İlk olarak Li iyon pil yapımı Exxon tarafından 1972'de katot olarak TiS_2 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu katodun şarj esnasında elektrot yüzeyinde dendritik yapılar oluşturması, pozitif-negatif elektrotları birbirinden ayıran bariyerin zamanla aşınmasına ve kısa devre oluşmasına neden olmuştur. Ardından piyasadan kaldırılan bu pil daha sonra Sony firması tarafından geliştirilerek, katot olarak $LiCoO_2$ kullanılmış ve bu elektrot, kullanımı kolay, kapasitesinin yüksek, çevrim ömrünün uzun olması gibi nedenlerle tercih sebebi olmuştur [9].

Yalnız katot $LiCoO_2$ lityum iyon pillerde maliyet düşünülünce Co yerine maliyeti düşürecek alternatifler aranmış ve Ni, Mn elementleri öne çıkarak $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$

katot aktif maddeleri kullanılmaya başlanmıştır. Yeni nesil katot materyallerinin araştırılmasıyla, kompozit yapıya veya silikat tipi katot malzemeleri öne çıkmaya başlamıştır. Bu tür çalışmalar materyallerin yapısal sorunların bir kısmını ortadan kaldırırken, ekonomik malzemeler elde edildi. Farklı maddeleri birleştirerek daha iyi özelliklerde katot malzemeleri üretme fikri farklı türde katot malzemeleri ile sonuçlandı [15].

Lityum içeren pillerde bileşiklerin katot aktif malzeme olarak kullanılabilmesi için aşağıdaki bazı özelliklerin olması gerekmektedir [14].

- Kristal örgüsü yapısında lityum iyonlarının yerleşebileceği yapı boşlukları olmalı.
- Bileşiğin kimyasal potansiyelinin yüksek olmalı.
- Deşarj reaksiyonunun olabildiğince yüksek bir negatif Gibbs serbest enerjisine sahip olmalı.
- Elektrot potansiyeli, lityum miktarı ile az değişmeli.
- Bileşik iyi bir yapısal kararlılığa sahip olmalı.
- Şarj-deşarj hızının büyük olması için lityumun yüksek difüzyon hızına sahip olmalı.
- Şarj-deşarj döngü ömrünün fazla olması için lityum iyon değişikliğe uğramadan reaksiyon tersinir olmalı.
- Şarj-deşarj döngüsü sırasında yapısal değişiklikleri azaltmak için iyi bir iyon iletkenliğine sahip olmalı
- Kristal yapısında çözücü türlerin yerleşebileceği boyutta boşluk olmamalı.
- Ucuz olmalı, hafif ve çevre dostu olmalı.
- Elektrolit ile istenmeyen reaksiyona girmemeli.

2.3.1.3. Lityum iyon piller için anot materyaller

İlk anot materyali olarak lityum metali ve metal oksitleri şeklinde ortaya çıktı. Lityum metalinin avantajlarının yanı sıra dendrit oluşumu ve kısa devre yapmasıyla yangın patlama ile sonuçlanması lityumun pillerde kullanılmasını düşündürdü. Daha sonra karbon lityum aktif maddesi ile kullanılmaya başlandı. Lityumun elektropozitif doğasından dolayı birçok etken madde ile temasında bozunma gerçekleştirdi.

Sony ilk ticari lityum iyon pili üretmeyi başardı. Bu lityum iyon pillerde LiCoO_2 bileşiğinin katot, karbonun anot olarak kullanarak yaklaşık 3,6 V potansiyel elde etmiş, piyasada bulunan diğer pillerle hızlı bir rekabete girişmiştir [2]. Lityum metali ise 3862 mAh/g kapasiteli, 3,045 V düşük elektrot potansiyeline sahip en uygun anot malzemelerinden biri olmuştur [8]. Pil sistemlerinin zayıf döngüsü sınırlı kullanım ömrü ve güvenlik endişeleri nedeniyle alternatif anot malzeme arayışı sürmüştür [16]. Yeni nesil lityum iyon pillerde Silikon-karbon, Si-karbon nanotüp, Silikon- grefen, kompozitler, CuSi alaşımlar ve çeşitli yapılarda anot materyalleri ortaya çıkmış ve lityum iyon pil sorunlarını gidermek için birçok çalışma yapılmıştır. Li-iyon pillerde kullanılan bazı anot materyalleri ve teorik kapasiteleri Tablo 2.1.'de verilmiştir [17].

Tablo 2.1. Li-iyon pillerde kullanılan bazı anot materyalleri ve teorik kapasiteleri [17].

Elektrot malzemesi	Anot reaksiyonu sonrası bileşik	Teorik kapasite (mAhg ⁻¹)
Grafit	LiC_6	372
Kok	LiO.5C_6	185
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	160
Al	LiAl	800
Sn	$\text{Li}_4.4\text{Sn}$	790
SnO	$\text{Li}_4.4\text{Sn/Li}_2\text{O}$	998
Sn_2Fe	$\text{Li}_4.4\text{Sn/Fe}$	658
SnO_2	$\text{Li}_4.4\text{Sn/Li}_2\text{O}$	1458
Si	$\text{Li}_4.4\text{Si}$	4200

Lityum içeren pillerde bileşiklerin anot aktif malzeme olarak aşağıdaki bazı özelliklerin olması gerekmektedir.

- Lityum iyonlarının şarj-deşarj döngü reaksiyonlarına lityum iyon değişikliğe uğramadan tersinir olmalı.
- Şarj-deşarj döngü reaksiyonları sırasında az enerji ile yüksek kapasite sergilemeli.
- Lityum iyonlarının şarj-deşarj döngü reaksiyonları sırasında yapısında olabildiğince az yapısal ve redoks potansiyeli değişikliği olmalı.
- Elektronik iletkenliği yüksek olmalı
- Li iyon difüzyonu hızlı olmalı
- Elektrolitle istenmeyen reaksiyonlara girmemeli.

2.3.1.4. Lityum iyon piller için elektrolit ve separatör materyaller

Elektrolitler lityum iyonlarını anot ve katot arasında taşıma işlevi gören maddelerdir. Bunlar organik, inorganik, jeli polimer yapıda aynı zamanda sıvı veya katı fazda da olabilirler [18]. Lityum iyon piller için elektrolitler, inert, doğa dostu, ucuz, yüksek dielektrik sabiti, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, iletkenliği yüksek olmalıdır [17]. Lityum iyon pillerde sulu elektrolitler kullanılmaz. Voltaj aralığı daha geniş olan lityum tuzlarının organik çözeltileri tercih edilir [14].

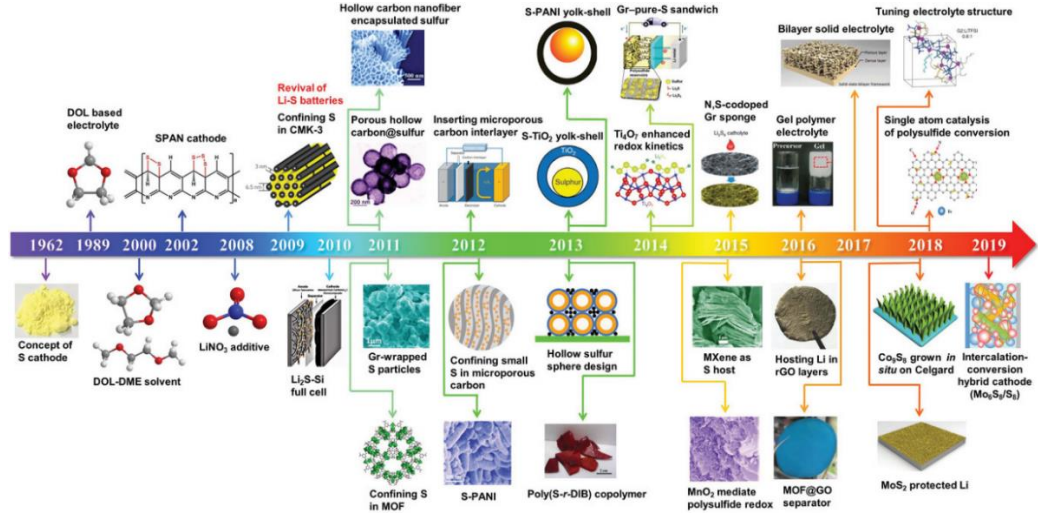
Separatörler, lityum iyon pillerde pozitif ve negatif elektrotun birbirine temasını engelleyen fakat iyon hareketlerine izin veren gözenekli (20-30 μm) polimer filmlerdir [19]. Ticari olarak tek katmanlı (PE, PP) ya da çok katmanlı separatörler kullanılmaktadır [8].

2.3.2. Li-S piller

Kükürt elementi ucuz olması, bol bulunması, zehirsiz olması ve bunların yanında yüksek teorik kapasite ve iyi döngü kararlılığı sunması sebebiyle bataryalar için alternatif haline geliyor.

İlk bilinen Li-S pil, Herbert ve Ulam'ın sülfür katot konseptini ilk kez tanıttığı 1962 yılı düşünülüyor. Sony Co.'nun lityum iyon pillerinin ticarileştirilmesi ile 1990'larda çok daha istikrarlı bir çevrim performansı ve daha iyi güvenlik sunan Li-S pilleriyle ilgili araştırmalar bir süre daha sona erdi. 2000 yılından sonra, elektrikli araçlar ve elektrik enerjisi depolama gibi yeni çıkan uygulamaların hızlı gelişimi, geleneksel lityum iyon pillerin enerji yoğunluklarına talepler arttıkça, Li-S bataryaları ile ilgili araştırmalar yeniden yoğunlaşmıştı. 2009 yılında Nazar ve ark. düzenli bir nano yapılı karbon- kükürt kompozit katot üzerinde çalışmışlar ve yüksek deşarj kapasitesi ve 20 döngü boyunca sabit döngü elde edildiğini bildirdiklerinde [20], Li-S pillerinin tamamen yeniden canlanmasına doğrudan neden olan büyük bir atılım yapılmıştır. O zamandan bu yana Li-S pillerin araştırılmasında büyük bir artış yaşadı ve belirli

kapasite ve döngü performansı açısından önemli ilerleme kaydedildi. Şekil 2.6.'da Li-S pillerin tarihsel gelişimi özetlenmiştir [21].



Şekil 2.6. Li-S pillerin tarihsel gelişimi [21].

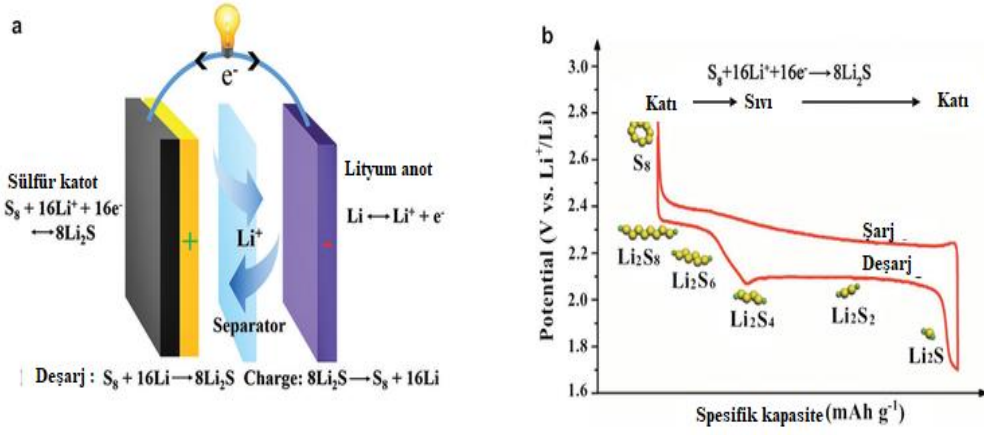
Li-S bataryaların diğerlerine oranla daha fazla yük taşıması, batarya boyutunun küçük olması, diğer bataryalara oranla yüksek enerji yoğunluğu (2500 Wh kg^{-1}) ve yüksek teorik (1672 mAh g^{-1}) kapasitesinin olması gibi ayrıcalıkları vardır. Ancak, Li-S pillerde lityum sülfür zayıf bir elektrik iletkenliğine sahiptir. Şarj-deşarj sırasında oluşan çözünebilir polisülfürler, elektrotlar arasında yerleşerek pilin elektrokimyasal performansını etkiler ve hızlı kapasite kaybı sorununa neden olur. Lityum dendritler separatorü delebilir ve pilin kısa devre yaparak yanmasına veya patlamasına neden olabilir [10].

Li-S pillerde, çözünebilir polisülfürlerden kaynaklanan yük transfer direnci ve mekik sorunu gibi etkileri önlemek amacıyla çeşitli anot ve katot kompozitler ve katman yapıları tasarlanmakta ve üretilmektedir [22].

2.3.2.1. Li-S pillerin çalışma prensibi

Lityum piller, yeni nesil elektrikli araçlara güç sağlamak için en umut verici enerji depolama cihazlarından biri olarak tanımlanmıştır [23]. Li-S piller, Li-iyon pillerden 5 kat fazla kapasite de yani lityum iyon piller 200 Wh kg^{-1} enerji yoğunluğuna sahipken lityum kükürt piller teorikte 2600 Wh kg^{-1} 'lık oldukça yüksek bir kapasiteye sahiptir [10,24]. Enerji depolama araçlarında en çok dikkate alınması gereken parametreler, maliyet, enerji, güç, döngü ömrü, güvenlik ve çevre uyumluluğu olmalıdır [19]. Şarj edilebilir Li-S piller, yeni nesil pillerin yüksek enerji taleplerini karşılama potansiyeline sahiptir [25]. Bununla birlikte, çözünebilir polisüflerlerin elektrotlar arasında gidip gelmesinden kaynaklanan hızlı kapasite azalması sorunu, pratik uygulamalar için ana engel olmaya devam etmektedir [22]. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için öncelikle Li-S pillerin çalışma mekanizmasını anlamak gerekmektedir.

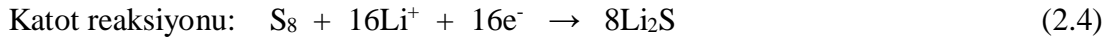
Li-S pil hücresi, bir lityum metal anot, bir organik elektrolit ve bir kükürt kompozit katottan oluşur. Kükürt yüklü durumda olduğu için hücrenin çalışması deşarj ile başlar. Deşarj reaksiyonu sırasında, lityum iyonları ve elektronları üretmek için lityum metali negatif elektrotta oksitlenir. Üretilen lityum iyonları, elektrolit aracılığı ile pozitif elektrota hareket ederler. Hareket eden elektronların harici elektrik devresi kanalıyla pozitif elektrota geçişi sağlanırken elektrik akımı üretilir. Kükürt, pozitif elektrotta lityum iyonlarını ve elektronları alarak lityum sülfüre indirgenir [19]. Şekil 2.6. Li-S pillerinin genel hücre yapısı ve reaksiyonunu göstermektedir [21].



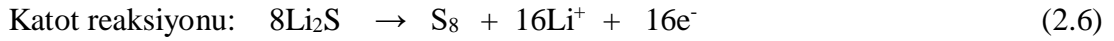
Şekil 2.7. a) Li-S pilin genel hücre yapısı ve reaksiyonu, b) Li-S pillerin tipik bir şarj-deşarj voltaj profili [21].

Lityum kükürt pillerde genel olarak deşarj, şarj durumunda anot ve katot reaksiyonları (2.4), (2.5), (2.6) ve (2.7) mekanizmalarıyla gösterilmiştir [21].

Deşarj durumunda:

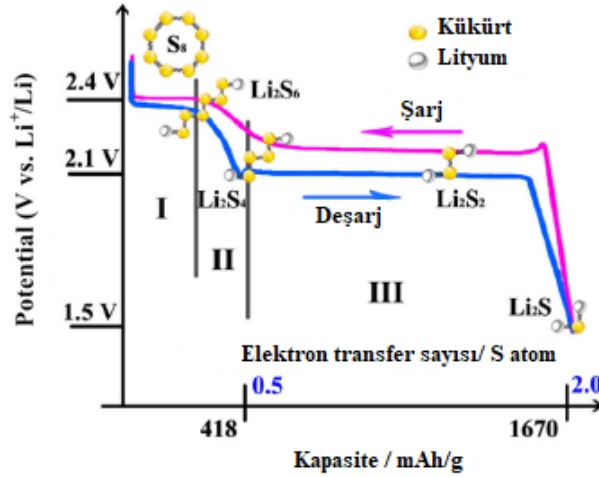


Şarj durumunda:



Li-S pillerin uygulama için benzersiz elektrokimyasal reaksiyonlarını anlamak önemlidir. Elementel kükürt deşarj sırasında katotta bir dizi kimyasal adım şeklinde ilerlemektedir. Şekil 2.6.b'de görüldüğü gibi tek bir seferde değil adım adım S_8 moleküllerinin iki lityum iyonu ve iki elektron alarak Li_2S 'ye dönüşümü gerçekleşir [26]. Kükürt, birçok polar elektrolit çözücünde az çözünür. Elementel kükürdün aksine, küçük polisülfür anyonları çözeltide kolayca ve kararlı bir şekilde oluşturulabilir. Li-S pillerin performansı için polisülfürlerin çözünmesi esastır. Ancak tüm bu Li-S pil hücre problemleri elementel kükürdün sıvı elektrolit içerisinde çözünmesi ile ilgilidir.

Li-S pil hücrelerinin kükürt türlerinin faz değişimine bağlı olarak deşarj işlemi dört indirgeme bölgesine ayrılabilir [27]. Şekil 2.8.'de Li-S hücrelerinin deşarj-şarj voltaj profili verilmiştir [28].



Şekil 2.8. Li-S hücrelerinin deşarj-şarj voltaj profili [28].

Kükürt katotta indirgenir ve lityum iyonları ve elektronlarla reaksiyona girerek önce çözünür ara ürünler Li_2S_8 , Li_2S_6 , Li_2S_4 oluşturur ve sonra çözünmeyen Li_2S_2 ve Li_2S oluşturur. Şekil 2.8'de pilin deşarj eğrisinde I. kısımda yani deşarjın ilk aşamasında yaklaşık 2,4V'da elementel kükürt indirgenir ve çözünebilir polisülfürlere dönüşmesine karşılık gelir. Ardından II. Kısımda çözülmüş Li_2S_6 'den Li_2S_4 gibi düşük dereceli polisülfürlere indirgenme gerçekleşmektedir ve 2,4V'dan 2,1V'a voltaj düşüşü gerçekleşir. III. kısımda 2,1 V civarında lityum polisülfürler tekrar indirgenerek çözünmeyen lityum sülfürlere dönüşür. Son olarak IV. Kısım da çözünmeyen lityum disülfürün (Li_2S_2) lityum sülfüre (Li_2S) indirgenme işlemi gerçekleşir, deşarj işlemi de tamamlanmaktadır. Son iki basamakta reaksiyon kinetikleri çok ağır işlemektedir. Tüm bu reaksiyonlar boyunca lityum, anotta Li^+ iyonuna yükseltgenir ve oluşan elektron harici devre üzerinden aktarılır [10,17,26,28-30].

Li-S hücrelerinin deşarj ve şarj döngülerinde deşarjın aksi yönde şarj prosesi devam etmekte Li^+/Li şeklinde tersine dönerek Lityum indirgenme, sülfür yükseltgenme

reaksiyonları elementel kükürt seviyesine dönene kadar büyüyen lityum sülfür zincirleri olarak gerçekleşmektedir [26].

Li-S hücrelerinin sistemik sorunların üstesinden gelmek, Li-S pillerin performansını iyileştirmek için çeşitli tasarım stratejileri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu tasarım stratejileri 5 kısımda sınıflandırılabilir. Bunlar; kükürt katot konak tasarımı, ayırıcı modifikasyonu, bağlayıcı iyileştirme, elektrolit optimizasyonu ve lityum metal korumasıdır [21]. Son yıllarda bu sorunları hafifletmek, pil performanslarını iyileştirmek için bu stratejiler üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

2.3.2.2. Lityum kükürt piller için anot materyaller

Li-S piller ultra yüksek enerji yoğunluğuna sahip yeni nesil enerji depolama sistemleri olduğuna inanılıyor. Li metal anot olarak kullanılmaktadır. Lityumun düşük gravimetrik yoğunluğu ($0,59 \text{ g cm}^{-3}$), yüksek teorik özgül kapasitesi (3860 mAh g^{-1}) ve iyi bir negatif redoks potansiyeli (standart hidrojen elektrotuna karşı $-3,040 \text{ V}$)ne sahip olması anot olarak kullanılmasının tercih nedenlerindedir. Pratikte 500 Wh kg^{-1} 'in ötesinde bir enerji kapasitesini hedefleyen Li-S pil geniş ilgi görmektedir. Kükürt katodundaki hızlı gelişmeye rağmen, Li metal anot, toplu uygulama için ana zorluk olmaya devam etmektedir. Li-S pillerde lityum anodun performans bozulmasına yol açan mekik etkisi nedeniyle erozyon ve güvenlik sorununa yol açan dendrit oluşumu çözülmeyi bekleyen sorunlar arasındadır [17,31,32].

2.3.2.3. Lityum kükürt piller için katot materyaller

Li-S pillerde Lityum katot olarak kullanılırken kükürt katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Kükürt içeren katot malzemelerinin kapasiteleri (1670 mAh/g), diğer katot malzemelerinden çok daha yüksektir. Kükürt elementinin bol, ucuz, çevreye zarar vermeyen, geniş sıcaklık çalışma aralığına ve uzun döngü oluşturma potansiyeline sahiptir. Bunun yanında polisülfür etkisi, güvenlik sorunları, zayıf çevrim ve hızlı kapasite kaybı gibi dezavantajlara sahiptir. Bu gibi sebeplerden dolayı ticari olarak geniş kullanım alanına sahip değildir [17,21,33].

Li_2S bazlı pillerde kükürt ve onun ara polisüflürlerini fiziksel olarak sınırlayabilen veya kimyasal olarak bağlayabilen çözümler düşünülmüştür. Li-S pillerde polisüflür etkisinin azaltılması ve uzun ömürlü piller için aktif kükürdü bileşenler içinde dağıtmak veya kompozitler oluşturmak üzere karbon, grafen, organik maddeler, metaller veya bu maddelerin bileşimleri veya kompozitleri kullanılmıştır [21].

2.3.2.4. Lityum kükürt piller için elektrolit ve separatör materyaller

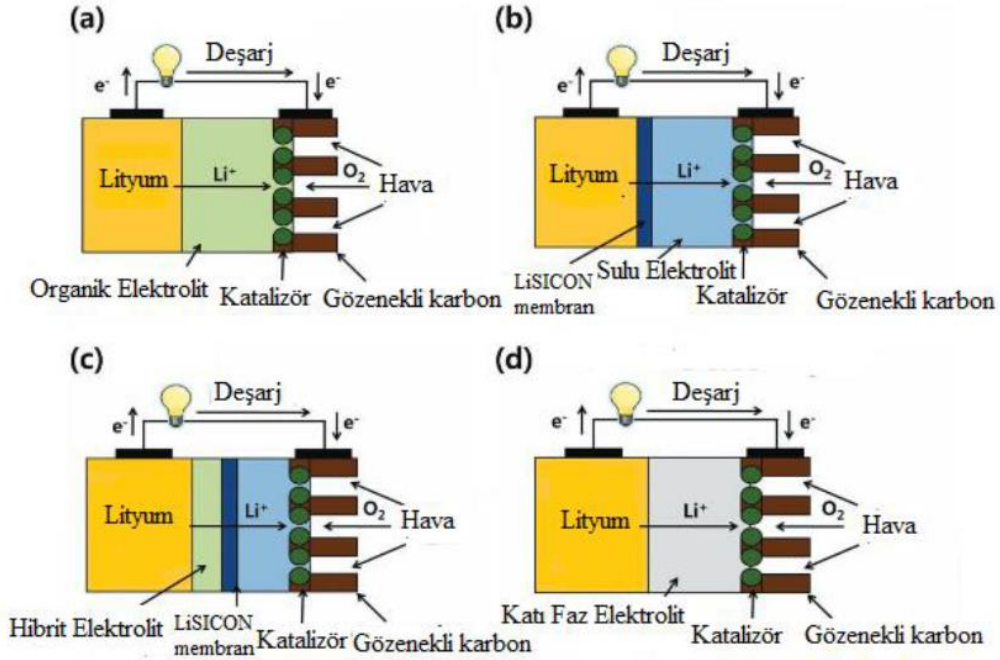
Elektrolitler anot ve katot arasındaki iyon taşıma görevi yaparlar. Sıvı elektrolitler yüksek iyonik iletkenlikleri nedeniyle pillerde yaygın olarak kullanılırlar. Li-S pillerde elektrolit çok önemlidir çünkü hücrenin performansı için polisüflürlerin çözünmesi esastır [19].

Separatörler, pillerde kullanılan gözenekli polimer filmlerdir, Fiziksel olarak anot ve katot ayıran, fakat iyon hareketlerine izin veren işlevsel ayırıcılardır [19]. Li-S pillerde, katot ve anot arasına fonksiyonel ara katmanlar yerleştirme ayırıcıların modifikasyonu ve yeni elektrolit geliştirme vb. çabaların sebepleri arasında mekik etkisinin engellemesi en çekici olanıdır çünkü Li-S pillerin enerji yoğunluğu ve ömrü üzerinde doğrudan etkisi vardır. Yapılan birçok çalışmaya göre, mekik etkisini bastırmada iki ana strateji vardır, biri polisüflürün elektrolit içine difüzyonunu engellemek, diğeri polisüflürün anot tarafına doğru göç yollarını engellemektir. İlk strateji, esas olarak, gözenekli karbon, inorganik malzemeler, polimer bazlı kompozitler, lityum tuzları ve iyonik sıvılar gibi katot veya elektrolit içine fonksiyonel malzemelerin eklenmesiyle gerçekleştirilir. İkinci strateji, esas olarak, ayırıcıyı değiştirerek veya polisüflürün difüzyon yolunu bloke edebilen ara katmanları ekleyerek gerçekleştirilir [34].

2.3.3. Li-O₂ piller

Lityum-oksijen piller, anotta lityum metali, gözenekli bir elektrolit ve havadaki oksijenin lityum ile tepkimesi ile gerçekleşen pillerdir. Oksijeni havadan almaları ve sınırlamanın olması nedeniyle enerji yoğunluğu fazladır. Yalnız lityum metalinin su ile tepkimesinden ve bunun yanında havadan alınan diğeri gazlarda lityum ile

tepkimeye girerek istenmeyen durumlar söz konusu olabilir. Li-O₂ pillerde, sulu veya susuz elektrolitli olarak çeşitli lityum oksijen pil türleri mevcuttur. Şekil 2.9. dört tip lityum-hava pilin yapısını göstermektedir [10].



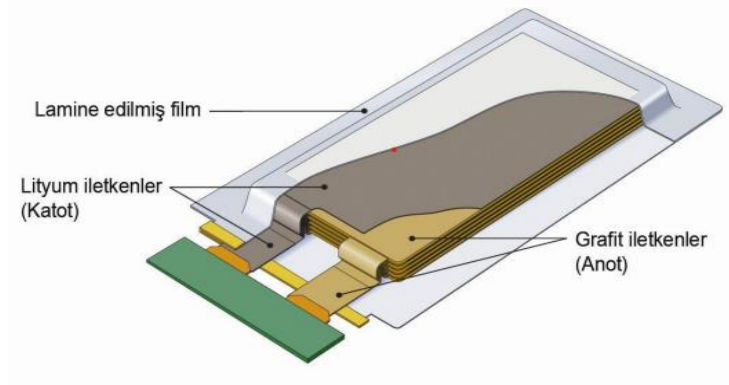
Şekil 2.9. Dört tip lityum-oksijen pil yapısı [10].

2.3.4. Lityum polimer piller

Lityum polimer piller (Li-Po) ilk olarak 1998 yılında ticari olarak ortaya çıkmıştır. Lityum iyon pillerden farklı bir elektrolit kullanılmıştır. Anot ve katot lityum iyon piller ile benzer iken elektrolit farklı bir polimer malzemeden üretilmiş aynı zamanda separator görevi de gören bir yapıdır. Lityum polimer pillerde elektrolit, iletken olmamakla birlikte iyon geçişine olanak sağlayan polimer bir yapıdır [35,36].

Katı elektrolit kullanılması pillerdeki sızma olayının önüne geçmekle birlikte üretimi basitleştirmiştir. Dış yapının metal yerine alüminyum veya folyo kullanılabilir. Bu durum pil güvenliğini arttırmış ve daha ince pillerin yapılmasına olanak sağlamaktadır [37]. Li-Po pillerin 60 °C ve sıcaklık arttıkça iletkenliği artmasıyla

beraber, taşınabilir pillerde böyle bir uygulamanın yapılması mümkün değildir. Şekil 2.10.'da lityum polimer pil yapısını göstermektedir [35].



Şekil 2.10. Li-Po pil yapısı [35].

BÖLÜM 3. LİTYUM PİLLERDE BOR NİTRÜR VE UYGULAMALARI

Bor; savunma sanayisinden, cam sanayisine, temizlik ve deterjan sanayisinden, tarıma, yakıttan, sağlığa ve nükleer enerjiye kadar çok geniş bir alanda kullanılan bir maddedir. Borun endüstriyel kullanımının genişlemesi, borun katma değeri yüksek bir hammadde olması değerini daha da arttırmaktadır. Dünyanın en zengin bor rezervlerinin Türkiye'de olması büyük önem taşımaktadır. Dünyanın toplam bor rezervlerinin %73,6 'sı Türkiye'de bulunmaktadır. Bu oranın 956.000 ton B_2O_3 olduğu tahmin edilmektedir [38].

Dünya bor rezervlerinin değişmeyeceği düşünülerek dünya bor ihtiyacını ABD ve Rusya rezervleri 70 yıl, Türkiye rezervleri ise 400 yıl kadar karşılayabileceği söylenebilir. Türkiye için bor çalışmaları bu yüzden önemli değere sahiptir [39].

Bor ürünleri, ham bor, rafine bor ürünleri ve ileri teknoloji ürünler şeklinde 3 grup da incelenebilir. İleri teknoloji ürünleri, ileri teknoloji gerektiren yöntemler ile ham ve rafine ürünlerden üretilirler. Ham ve rafine bor ürünlerine göre üretilen ileri teknoloji ürün sayısı daha fazladır. İleri teknoloji ürünler olarak elementel bor, bor halojenür, bor karbür, bor azot bileşikleri, inorganik boratlar ve bor alaşımları vb. örnek gösterilebilir [39,40].

Bor nitrür doğal bir malzeme olmasına karşın, birçok üstün özelliklere sahiptir. Bunlar ısıl şok direncinin yüksek olması, ısıl iletkenliği, elektriksel yalıtkanlığı, kimyasal kararlılığı ve yağlayıcılık gibi bir çok özellik sayılabilir. Bu özellikleri sebebiyle metalürjide yüksek sıcaklık uygulamalarında, elektrik-elektronik sanayisinde, seramik sanayisinde, kompozit malzemelerin yapımında ve kimya sanayisinde toz, şekillendirilmiş kütleler, spre ve macun biçimlerinde kullanılmaktadır ve yeni

kullanım alanları bulmaya yönelik bir potansiyeli de sahip olduğu özelliklerde barındırmaktadır. Bor nitrür doğada bulunmaz. 19. yüzyılın başlarında sentetik olarak elde edilmesine rağmen ticari anlamda 20. yüzyılın ikinci yarısında üretilmeye ve kullanılmaya başlanmıştır. Bor nitrürün üç farklı kristal formu mevcuttur. Bunlar; hekzagonal formu (h-BN), kübik formu (c-BN) ve pirolitik bor nitrür (p-BN) formudur.

Üçüncü ticari bor nitrür tipi olan p-BN kimyasal buhar indirgeme yöntemi ile üretilmektedir. Bunlar çok farklı fiziksel özelliklere sahiptir ve çok farklı uygulamalarda kullanılırlar [41].

3.1. Bor, Bileşikleri ve Özellikleri

Bor, kelime kökeni Arapça, “Burag/Baurach” ve Farsça’da “Burah” kelimelerinden türemiştir. Tarihte ilk olarak Babillerin altın işlemeciliğinde kullandığı bor bileşikleri, Mısırlılar, Romalılar, Yunanlılar ve Araplar tarafından, altın işlemeciliği, metal işçiliği, temizlik, mumyalama ve tıbbi amaçlı olarak kullanılmıştır [42].

Bor elementi doğada en yaygın bulunan 51. elementtir. Doğada saf element halinde bulunmaz. Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız Kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz Kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir. 200 den fazla bor minerali bilinmektedir. Borun elektron yapısı ise $1s^2 2s^2 2p^1$ olup periyodik tablonun 2. periyot 3A grubunda yer alır. “B” sembolü ile gösterilir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81dir. Ergime noktası 2075 °C, termal genleşme katsayısı 8,3 $\mu\text{m}/(\text{m.K})$, (0 °C’ de), elektriksel iletkenlik $1,0 \cdot 10^{-12} \mu\text{S}/\text{cm}$, ısı iletkenlik 0,274 W/cm.K ve yoğunluğu 2,34 g/cm^3 (25 °C’de), görünüşü sarı-kahverengi kristal olan bor, sert ve kırılğan bir elementtir [43,44].

Bor, periyodik tablonun 3A grubundaki en önemli elementtir. Ametalik özelliktedir. Komşuları karbon ve silisyum ile birçok benzerliği vardır. C ve Si gibi, bor da bileşiklerinde kovalent bağ yapar. C ve Si dan farklı olarak daha az değerlik elektronuna sahip olduğu için farklılık gösterir. Buna “elektron eksikliği” olarak

adlandırılır ve borun kimyasal davranışı üzerinde baskın bir etkisi vardır. Bu şekilde genellikle metalik bağlama beklenirken, ancak borun küçük boyutlu ve yüksek iyonizasyon enerjileri metalik bağlanma yerine kovalent bağlanma gözükür. Boş p orbitaline sahip olan üç koordineli bor atomu, güçlü bir π elektron alıcısıdır. Genellikle bileşiklerinde 3 veya 4 koordinasyon sayısına sahiptir. Ancak 5-6 gibi daha yüksek koordinasyon sayısına sahip bileşikler olabildiği gibi 2-3 koordinasyon sayısına sahip olanlarda vardır [45,46].

Bor'un ^{10}B ve ^{11}B şeklinde karalı 2 tane izotopu vardır. ^{10}B ve ^{11}B izotoplarının sırayla doğada bulunma yüzdeleri %80 ve %20 şeklindedir [47]. Doğada serbest halde bulunmayan bor elementi, çeşitli metal veya ametal elementlerle farklı özellikler gösteren bileşikler oluşturmaktadır. Bu sayede, birçok bor bileşiği, endüstrinin farklı dallarında kullanılmaktadır.

Saf bor ise karbon gibi elektrik iletkenliği özelliği taşımaktadır. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikler bakımında elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Kristal yapıdaki bor birçok kimyasal tepkimelere karşı ilgisiz olduğu hâlde amorf yapıdaki bor aktiftir. Havada kararlıdır, ısıtıldığında B_2O_3 ve BN vererek oksitlenir [42,43].

Türkiye bor minerali açısından en zengin 1. ülkedir. Dünyadaki bor rezervlerinin %73,6'sı ülkemizde bulunmaktadır [38]. Bor doğada; borat veya borosilikat, borik asit halinde bulunmaktadır. Ticari anlamda borlar, genelde içerdikleri B_2O_3 içeriğine göre değerlendirilmektedir. Ticari öneme sahip başlıca bor mineralleri ise; kernit, tinkalkonit, tinkal, probertit, üleksit, kolemanit, meyerhofferit, inyoit, pandermite, İnderit, hidroborasit, borasit, aşarite, datolit ve sassolit olmaktadır [42].

Tablo 3.1.'de bor minerallerinin $\% \text{B}_2\text{O}_3$ miktarı ve buldukları yerler görülmektedir [46-49].

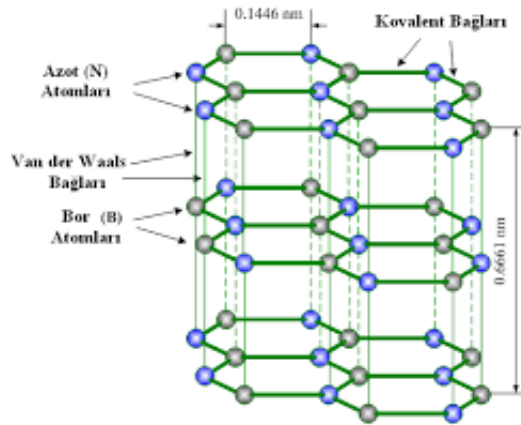
Tablo 3.1. Bor minerallerinin %B₂O₃ miktarı ve buldukları yerler [46-49].

Mineral grubu	Mineral ismi	Formülü	B ₂ O ₃ miktarı (%)	Bölge
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	50,9	ABD (Boron, Kaliforniya), Arjantin.
Sodyum Boratlar	Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	Türkiye (Kırka), Amerika, Arjantin, Hindistan, Bolivya
	Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	48,8	Türkiye (Kırka),
	Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	ABD (Kaliforniya)
Sodyum – kalsiyum boratlar	Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Türkiye (Kırka, Kestelek, Bigadiç, Emet), Arjantin, Amerika, Bolivya, Peru, Şile, Sırbistan, Çin
	Meyerhofferit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O	46,7	ABD (Kaliforniya)
	inyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,6	Türkiye (Kırka, Bigadiç), Kazakistan, Arjantin
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	Türkiye (Kestelek, Bigadiç, Emet, Kırka, Susurluk), Amerika, Arjantin, Peru, Sırbistan, Meksika
	Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Türkiye (Bigadiç, Susurluk), Peru
	İnderit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37,3	Türkiye (Kırka), Kazakistan
Magnezyum Boratlar	Kurnakovit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37,3	Türkiye (Kırka)
	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Almanya
	Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41,4	Rusya ve Çin
Sodyum Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Rusya (Kafkaslar), Arjantin
Diğer boratlar	Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21,8	Kazakistan
	Tünelit	SrB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	52,9	Türkiye (Kırka)
Katı borik asit	Sasolit	H ₃ BO ₃	50,6	İtalya (Tuscany)

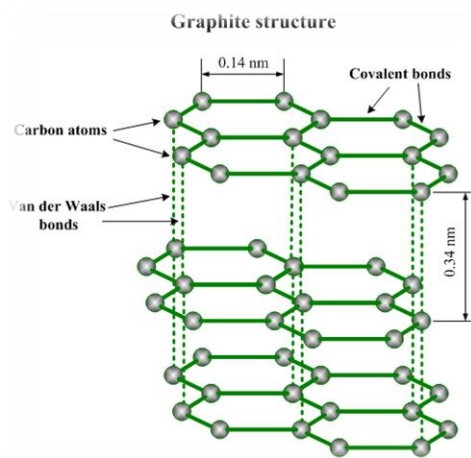
3.2. Hekzagonal Bor Nitrür, Yapısı ve Özellikleri

Bor nitrür, atomlar arası kovalent bağ ve moleküller arası van der Waals etkileşiminin olduğu bir bor azot bileşiğidir Şekil 3.1.'de hekzagonal bor nitrürün tabakalı yapısı görülmektedir. BN formülündeki bileşik ilk olarak 1842 yılında üretilmiştir [25].

Karbon atomlarıyla aynı örgü yapısına ve aynı elektron sayısına sahip h-BN izoelektroniktir ve grafitte olduğu gibi halkalı ve tabakalı bir yapı içermektedir. Bununla birlikte, h-BN yapısının grafit allotropuna olan benzerliği onun grafitik bor nitrür olarak adlandırılmasına neden olmuştur. Ayrıca, grafit siyah renkli iken h-BN beyaz renklidir ve bu sebeple beyaz grafit olarak da adlandırılmaktadır. Grafitin tabakalı yapısı ise Şekil 3.2.'de görülmektedir [50].

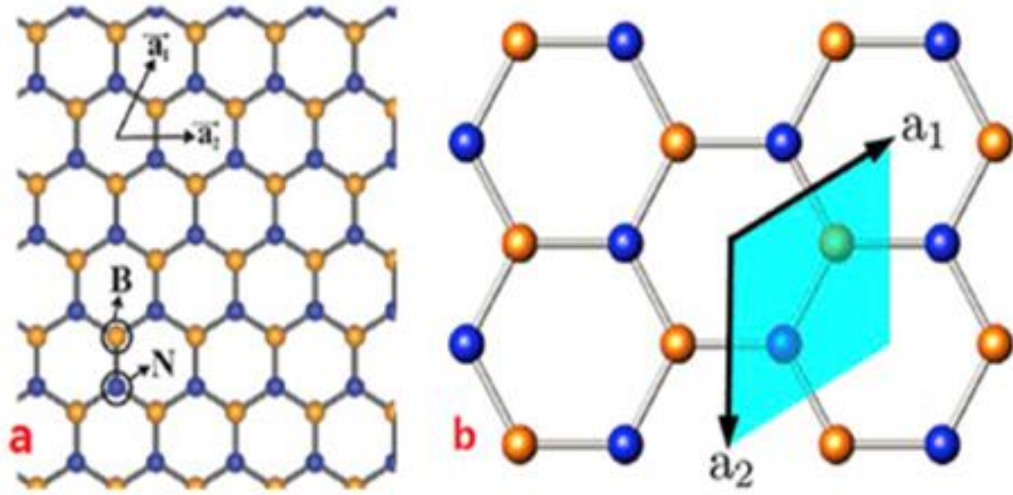


Şekil 3.1. Hekzagonal bor nitrürün tabakalı yapısı [50]



Şekil 3.2. Grafitin tabakalı yapısı [50].

Hekzagonal bor nitrür atomunun her biri, hekzagonal prizma düzeninde yerleşmiş B ve N atomlarından oluşan hekzagonal tabakaların sonsuz bir uzantısıdır. Her bir katmanda bulunan B ve N atomları arasındaki bağ uzunluğu $a = b = 0,2504$ nm şeklinde olan sp^2 hibriti yapmış güçlü kovalent bağ ile bağlanır. Bor ve azot atomu arasındaki elektronegatiflik farkı bir bal peteği yapısını oluşturur. Farklı katmanlar zayıf van der Waals bağları ile bağlanır ve bağ uzunluğu $0,6661$ nm'dir, yoğunluğu ise $2,28$ g/cm³ dür. Sonuç olarak, h-BN'nin farklı katmanlar boyunca bağlanma kuvveti küçüktür ve katmanlar arasındaki mesafenin kaydırılması kolaydır. Şekil 3.3.a.'da h-BN 2D bal peteği kafes yapısı ve Şekil 3.3.b.'de ise h-BN tek katmanlı birim hücresi gösterilmiştir [51].



Şekil 3.3. a) h-BN 2D bal peteği kafes yapısı, b) h-BN tek katmanlı birim hücre [51].

Grafite benzer yapısı nedeniyle beyaz grafit şeklinde adlandırılan bor nitrür ve grafitin kristal örgü yapıları tabakalı yapıya sahip olmaları, sertlikleri, yağlayıcılığı gibi bazı özellikleri ile grafite rakip malzeme olabileceği tartışılmaktadır.

Bor nitrürün bazı fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri, grafitle ve refrakter kullanımda rakip malzeme olan alümina ile kıyaslamalı olarak Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Bor nitrürün diğer yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslamalı olarak özellikleri [41].

Özellikler	Bor nitrür	Alümina	Teknik grafit
Yoğunluk	2,15-2,20	3,7-3,9	1,66 ± %10
Sertlik	2 Mohs	9 Mohs	-
Erime noktası	>3000 °C (N ₂ ortamında 2730 °C)	2015 °C	3700 ± 100 °C
Elektrik direnci	1,7.10 ¹³ (25 °C)	1.10 ¹⁶ (14 °C)	109.10 ⁻⁶ (25 °C)
Ohm-cm	3,1.10 ⁴ (1000 °C)	3.10 ¹³ (300 °C)	8-15.10 ⁴ (1000 °C)
Dielektrik katsayısı	4,15	9,0-10,0	-
Termal genişleme katsayısı (cm/cm °C *10 ⁻⁶)	0,7(⊥) 7,5 (//)	6-10	32(⊥) 46(//)
Çalışma Sıcaklığı (°C)			
havada	1000	1600-1700	330
azot ortamında	3000	2000	1650
klor ortamında	700	-	-
Termal iletkenlik Watt/metre °C	36 (//) 34 (⊥)	17-30	138(//) 95(⊥)

Hekzagonal bor nitrüren ait diğer bazı temel özellikler aşağıda maddeler halinde verilmiştir [41, 52].

- Beyaz renklidir,
- Zehirsiz,
- Kaygan ve yağlayıcı özelliği olan bir malzemedir.
- Yapısal yönden grafitte, görünüm olarak alüminaya benzer.
- Özkütlesi 2,27 g/cm³ olup en düşük özkütleyle sahip seramik malzemedir.
- Yüksek iyonik iletkenliği mevcuttur.
- Yüksek ısıl dayanıklılığı mevcuttur. (İnert ortamda 3000 °C'ye kadar, NK 1400 °C'ye kadar).
- Isıl şok direnci yüksektir. (0-2000 °C)
- Kimyasalların korozyon etkisine dayanımı yüksektir.
- Düşük sıcaklıklarda elektrik yalıtım özelliğine ve yüksek sıcaklıklarda yarı iletkenlik özelliğine sahiptir.

3.3. Hekzagonal Bor Nitür Üretim Yöntemleri

Bor nitür endüstriyel alanda aşağıda açıklanan dört yolla üretilmektedir.

- Karbon - bor oksit nitürleme yöntemi.

- Bor oksit - amonyak nitrürleme yöntemi
- Bor oksit - boraks - üre nitrürleme yöntemi
- Bor oksit - kalsiyum hekzaborür nitrürleme yöntemi

3.3.1. Karbon - bor oksit nitrürleme yöntemi

Bu yöntem dünyada bor nitrür üretiminde en yaygın olan bu proses karbotermik redüksiyon yöntemi olarak da bilinir. Bu yöntemde bor oksit ve karbon arasında azot atmosferinde 1500 °C civarında reaksiyon gerçekleştirilir.



Bu yöntemde B_2O_3 ve kömür tozları karıştırılıp preslenir. Preslenen karışım elektrik ısıtmalı fırında azot gazı ortamında yaklaşık 2 saat süreyle 1500 °C civarında ısıtılmaktadır. Bor oksit, karbon tarafından indirgenmekte ve açığa çıkan B ise derhal azot ile reaksiyona girerek bor nitrür oluşturmaktadır. Yaklaşık %92 saflıkta BN oluşmakta, oluşan safsızlık içinde B_4C , BN-C, BN-O, B_2O_3 ve kül vardır. İçerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılması için hidroklorik asit/ su çözeltisinde liç edilmektedir.

3.3.2. Bor oksit - amonyak nitrürleme yöntemi

Susuz bor oksitin amonyak gazı ile trikalsiyum fosfat varlığında 900 °C'da ısıtılması ile gerçekleşen reaksiyon (3.2) sonrası saflaştırma ve takiben 1500 °C'da ısıtım uygulanması ile BN elde edilir.



3.3.3. Bor oksit - boraks - üre nitrürleme yöntemi

Bu yöntemde, bor trioksit veya boraksın, organik azot taşıyıcı bileşikler olan üre ve melamin ile 1000 °C'de reaksiyonu ile BN üretilmektedir.



3.3.4. Bor oksit - kalsiyum hegzaborür nitrürleme yöntemi

Kalsiyum hegzaborür ve susuz bor trioksitin azot atmosferinde 1500 °C civarında reaksiyonu ile BN elde edilir.



Üretilen bor nitrür; tabakalı bir yapıda, beyaz renkte, yumuşak halde elde edilir [53,54].

3.4. Lityum İyon Pillerde h-BN Uygulamaları

Lityum iyon pillerin avantajlarının yanı sıra bazı dezavantajları da vardır [2]. Bunlar sırasıyla; yüksek sıcaklıklarda bozunma, koruyucu devre ihtiyacının oluşu, aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı veya termal bozunma şeklinde sıralanabilir. Bu dezavantajları gidermek için yapılan çalışmaların birçoğunda h-bor nitrür başrolü oynar.

Aydın ve ark. elektrospinning yöntemiyle yeni h-BN/poliakrilonitril kompozit nanofiberler tasarlamışlar ve şarj edilebilir lityum-iyon pil uygulamaları için elektrolit ile yükleme yapmışlardır. Bu çalışmada, üretilen kompozit nanofiber malzemelerin karakterizasyon çalışmaları sonucunda, elektrolit yüklü nanofiber, oda sıcaklığında %10'luk en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması, elektrokimyasal oksidasyon limiti 4,7 V gibi yüksek bir elektrokimyasal kararlılık sergilemesi ve %92,4 kapasite ile lityum iyon piller için potansiyel ayırıcı malzeme olarak sunulmuştur [55].

Chen ve ark. lityum iyon pillerin güvenliği için yaptığı bir çalışmada hücrenin yüksek sıcaklık ve yüksek akım ortamlarında kısa devreye neden olduğunu belirtmiştir. Kısa devreyi önlemek için ana bileşen olan separatörün termal stabilitesi çok önemlidir. Bu çalışmada, bor nitrür nanotüpler (BNNT) ilk kez kısa devreyi önlemek için yüksek

performanslı inorganik nanomalzeme olarak sentezlenmiş ve kullanılmıştır. Böylelikle, geleneksel polyolefin separatörünün değiştirilmesi için yeni bir yapılandırma stratejisi sunulmuştur. Bu amaçla, Li^+ iyon difüzyonu için geleneksel separatörün gözenekli kanallarını engellemeden, uygun şekilde tasarlanmış uzun ve ince BNNT'ler kullanılmıştır. Bu yeni BNNT separatörü, 150°C 'ye kadar gelişmiş termal stabilite sunarak Li-iyon batarya hücrelerinin yüksek sıcaklıklarda güvenli çalışmasını sağlamıştır. BNNT separatörlü hücrenin yüksek hız kapasitesi, ekstra ısıyı emerek ve çevrim işlemi sırasında ısıyı BNNT'ye yayarak önemli ölçüde geliştirilmiştir. BNNT, yüksek sıcaklık ve yüksek akımlı çalışmada termal küçülmeyi koruyarak ve kısa devreyi önleyerek poliolefin separatörünün termal istikrarını artırmada yeni nanomalzeme olarak sergilenmiştir [56].

Kim ve ark. hekzagonal bor nitrid (h-BN), lityum iyon piller için iyi bilinen bir anot malzemesi olan grafit ile benzer kristal yapısı nedeniyle lityum interkalasyon açısından incelemiştir. Lityum h-BN interkalasyon bileşikleri (Li-BNIC'ler) ısıtılma yoluyla sentezlenmiştir. Bu çalışmayı saf grafit, saf h-BN ve 2,5 saat öğütülmüş çeşitli muadilleri üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal özellikler döngüsel voltametri (CV) ve potansiyel sınırlamalı galvanostatik çevrim (GCPL) tekniği ile karakterize edilmiştir. h-BN'nin kimyasal potansiyeli yaklaşık 1,0 V olarak bulunmuştur. Li-BNIC, termodinamik açısından Li-GIC'lerden daha kararlı olmasının yanında BN'nin Li interkalasyonunun, elektrokimyasal işlemle grafitten daha zor olduğu ortaya konulmuştur. Bununla birlikte, öğütme yoluyla BN'de kusurlar oluşturularak Li interkalasyonunun iyileştirildiği görülmüştür [57].

Yağ endüstrisi gibi zorlu ortamlarda lityum iyon pillerle çalışmak termal kaçaktan kaynaklanan çalışma güvenliği bakımından önemli bir engeldir. Alsharaeh ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, yüksek sıcaklıklı Li-iyon piller için Co_3O_4 /indirgenmiş grafit oksit (rGO) / hekzagonal bor nitrid (h-BN) nanokompozitler anot olarak hazırlanmıştır. Bu nanokompozitlerin hazırlanması için mikrodalga ışınlama tekniği (MWI) kullanılmıştır. Sonuç olarak, h-BN eklenmesinin Co_3O_4 /rGO nanokompozitlerin termal istikrarını artırmakla kalmayıp yüzey alanını da geliştirdiği görülmüştür. Co_3O_4 /rGO/h-BN nanokompozitler, rGO ile h-BN arasındaki sinerjik

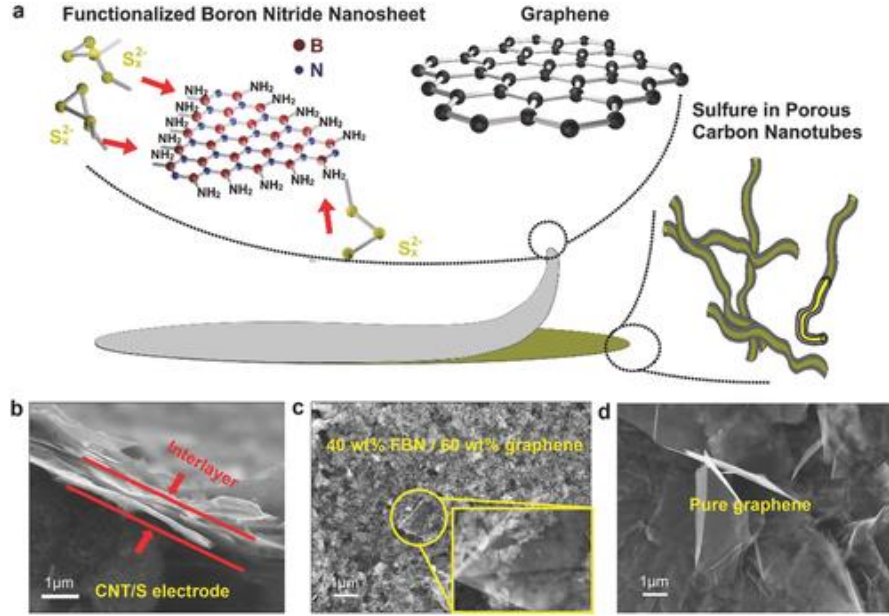
etkileri kanıtlayan 191 m²/g'lik yüksek yüzey alanı göstermiştir. Ayrıca, Co₃O₄/rGO/h-BN 100 döngüden sonra yüksek performans ve daha düşük iç direnç ile kararlı bir şekilde tersinirlik sağlayarak yüksek özgül kapasite sergilemiştir. İlginç bir şekilde, bu yeni nanokompozit, mükemmel bir döngü kararlılığı (%100 kapasite tutma) ve 150 °C'de azaltılmış iç direnç ile olağanüstü yüksek sıcaklık performansı sergilemiştir [58].

Fonksiyonelleştirilmiş bor nitürler (FBN), örneğin katı hal pillerde enerji depolama cihazlarındaki katot uygulamaları için büyük potansiyele sahiptir. FBN lerin açık yüzeyleri nedeniyle Li, Na ve Mg iyonlarıyla hızlı iyonik difüzyon mümkündür. 2D h-BN nin fonksiyonelleştirilmiş versiyonlarında iyonlar çok hızlı bir şekilde difüze olabilir ve ilgili elektrokimyasal enerji depolama cihazlarının hızlı şarj ve deşarjını sağlar. Fonksiyonelleştirilmiş h-BN aynı zamanda mükemmel bir iyonik iletken olduğundan, eşzamanlı iyonik ve elektrik iletkenliğini temsil eder ve potansiyel olarak güvenlik ve performans sorunları için son derece arzu edilen katı hal pillere imkan sağlar [59].

3.5. Lityum Kükürt Pillerde h-BN Uygulamaları

Lityum kükürt pillerde h-BN uygulamalarında genellikle polisülfürlerin mekik etkisi üzerine çalışılmış ve dendrit etkilerini azaltma ve kapasite artırımı üzerine yoğunlaşmıştır.

Yang ve ark. hızlı ve uzun ömürlü lityum-kükürt pil üretimi için bor nitür nanotabakalar/grafen ara katmanı üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada, pratik uygulamalar için ana engel olmaya devam eden çözünebilir polisülfürlerin elektrotlar arasında gidip gelmesinden kaynaklanan hızlı kapasite azalması sorunu ele alınmıştır. Bu amaçla, yük transfer direncini azaltmak ve mekik sorununu hafifletmek için, katot yüzeyi ince bir fonksiyonelleştirilmiş bor nitür nanotabaka ve grafen filmi ile kaplanarak ince ve seçici bir ara katman yapısı tasarlanmıştır. Şekil 3.4.'de elektrotların yapısı, Li-S hücresinin şematik konfigürasyonu ve SEM görüntüleri verilmiştir.



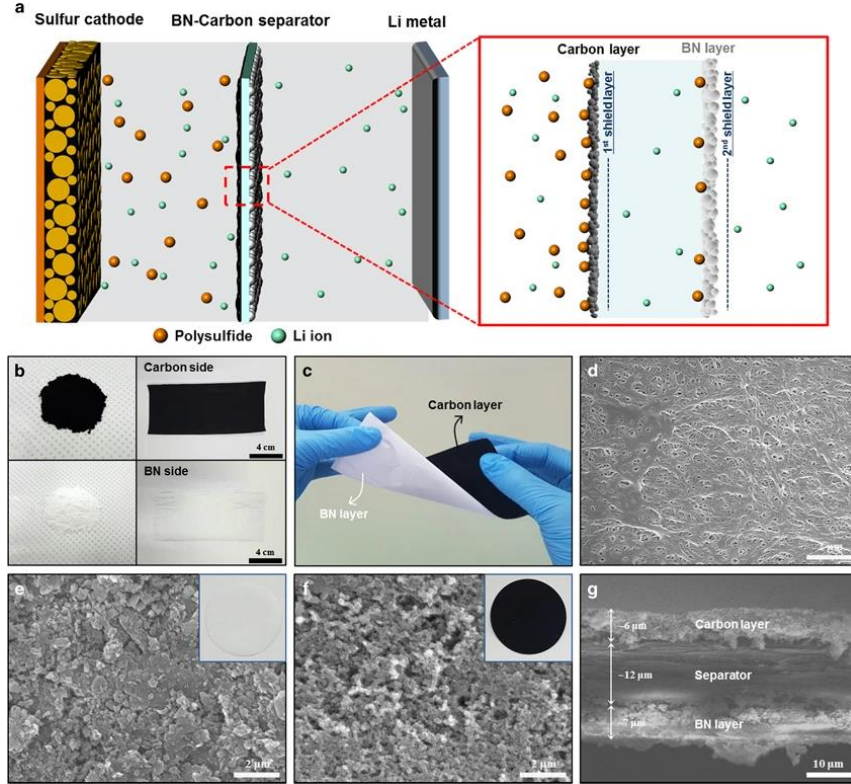
Şekil 3.4. Elektrotların yapısı. a) FBN/G ara katmanına sahip bir Li-S hücresinin şematik konfigürasyonu. b) FBN/G ara katmanı ve katodun kesitinin SEM görüntüsü. c) Bir FBN/G ara katmanın yüzeyinin SEM görüntüsü. d) Saf bir grafen ara tabakasının yüzeyinin SEM görüntüsü [22].

Bu ince ve ultra hafif ara katman, Li-S pillerin spesifik kapasitesini ve çevrim stabilitesini 1000 döngüden uzun bir kullanım ömrüyle önemli ölçüde artırmıştır. Çalışma sonunda, 3C'de 1100 mA h g⁻¹ spesifik kapasite ve döngü başına %0,0037'e kadar düşük bir döngü azalması görülmüştür. Bu yeni ara katmanın Li-S pillerin performansını önemli ölçüde artırmak için umut verici bir yaklaşım olduğu ifade edilmiştir [22].

Polisülfürün “mekik etkisi” üzerine birçok çalışma yapılmasına rağmen, lityum metal anot da zorlu bir problemdir ve bu problem de kısa çevrim ömrüne, düşük kulombik verime ve dendritlerle ilgili güvenlik sorunlarına yol açmaktadır. Bundan dolayı, Wu ve ark. lityum metal anodun iyileştirilmesinin lityum kükürt pil performansını iyileştirmede önemli bir yol olduğunu ifade etmiştir. Yapılan çalışmada, lityum metal anodunun iyileştirilmesi iki açıdan sınıflandırılmıştır. Bunlardan birincisi aktif lityumun yan reaksiyonlardan korunması, ikincisi ise lityumun düzgün bir şekilde birikmesine rehberlik edilmesidir.

Söz konusu çalışmada, belirtilen sorunları gidermek amacıyla bazı umut verici yöntemler özetlenmiştir. Bunlar; (i) elektrolite katkı maddeleri eklemek, (ii) katı elektrolitler veya jel polimer elektrolitler kullanmak, (iii) ayırıcıların değiştirilmesi, (iv) koruyucu tabakaları doğrudan lityum yüzeyine kaplamak, (v) lityum biriktirme için ana malzeme sağlanması şeklinde sıralanmıştır [60].

Bir diğer çalışmada ise Kim ve ark. polisülfürlerin mekik etkisiyle ilişkili olan ve zayıf elektrokimyasal performansa neden olan birkaç sorun üzerine çalışmıştır. Bu sistemik zorlukların üstesinden gelmek için karbon modifiyeli ayırıcılar tasarlanmıştır. Bu yaklaşımda, çözünmüş polisülfürlerin katodik tarafta baskılanmasına odaklanılmıştır. İlk olarak, Li-S pillerin elektrokimyasal performansını kolaylaştırmak ve Li anodunu beklenmeyen yan reaksiyonlardan korumak için bir karbon tabakası ve bir bor nitrür (BN) tabakası içeren çok işlevli bir üç tabakalı membran tasarlanmıştır. Bir BN-karbon ayırıcı kullanılması Li'nin yüksek akım yoğunluğunda düzgün bir şekilde birikmesini/ayrılmasını kolaylaştırmış ve böylece elektrot üzerinde dendritik Li'nin şiddetli büyümesi bastırılmıştır. Böylece Li anodun yüksek kulombik verimlilik ve iyileştirilmiş mekik performansı ile istikrarlı bir şekilde çalıştığı ifade edilmiştir [3]. Şekil 3.5.'de çok işlevli üç katmanlı membranın tasarımı verilmiştir.



Şekil 3.5. Çok işlevli üç katmanlı membranın tasarımı. (a) Boşaltma işleminde bir bor nitrür (BN)-karbon ayırıcının sistemik rolünün şematik gösterimi; (b) her iki nanotuzun (karbon, BN) ve bir BN-karbon ayırıcının her iki tarafının fotoğrafları; (c) bükülmüş bir BN-karbon ayırıcının görüntüsü; (d) bozulmamış bir ayırıcının, (e) BN tarafının ve (f) bir BN-karbon ayırıcının karbon tarafının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri ; ve (g) bir BN-karbon ayırıcının enine kesit görünümü [3].

Chen ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, işlevsel negatif yüklü gruplarla işlevselleştirilmiş bor nitrür nanotabakalarını ticari bir Celgard separatörüne dahil ederek çok işlevli bir separatör tasarlamıştır. Tasarlanan bor nitrür ayırıcı, negatif yüklü polisülfürlerin negatif yüklü bor nitrür nanotabakaları tarafından güçlü iyon itilmesinden dolayı separatörden polisülfür göçünü etkili bir şekilde önleyebilir. Bor nitrür ayırıcılı lityum-sülfür hücrenin 7 C ($1,18\text{ A g}^{-1}$) çok yüksek akımda 1000 döngüye kadar mükemmel uzun süreli çevrim stabilitesi ve 718 mA h g^{-1} yüksek kapasite sunduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada mükemmel bir yüksek hız kapasitesi ve hücrenin uzun süreli stabilitesi, dahili redoks mekiğini engelleyen ve lityum iyonlarının difüzyon katsayısını artıran bor nitrür ayırıcılar tarafından kesinlikle katkıda bulunduğu ifade edilmiştir [61].

Alsharaeh ve ark. lityum kükürt (Li-S) pillerin bir sınırlaması, mekik etkisi ve sülfürün yalıtım yapısı olarak adlandırılan uzun zincirli lityum polisülfür (Li_2S_x) türünden kaynaklanan hızlı kapasite kaybı üzerine bir çalışma sundular. Olağanüstü özellikleri nedeniyle Li-S pillerinin dezavantajlarının üstesinden gelmek için 2D grafen ve türevlerini geniş bir şekilde araştırmışlardır. 2D grafenlerin hekzagonal bor nitrid (h-BN) gibi diğer 2D malzemelerle entegrasyonunun, bu sorunu önlemek için mantıklı bir seçenek olduğu çalışmada ifade edilmiştir. Bu çalışmada, h-BN'nin indirgenmiş grafen oksite (rGO) eklenmesinin grafen tabanlı Li-S pillerin elektrokimyasal performansında 2,5 kat artış olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, rGO/h-BN/S bileşiklerinin de $\sim 100^\circ\text{C}$ 'lik yüksek sıcaklıklarda dengeli performans gösterdiği sonucuna varılmıştır. rGO/h-BN/S kompozitlerinden, ağırlıkça %70 GO içeren kompozitin 50 çevrim için 105,59 mAh/g'lık bir deşarj kapasitesi ile en yüksek deşarj kapasitesi sergilediği görülmüştür. Elektrokimyasal çalışmalar, rGO, h-BN ile sinerji içinde kullanıldığında, gelişmiş Li-S pil performansları göstermiştir. Yüksek sıcaklıkta bile, rGO/h-BN/S kompoziti, tersinir bir kapasite ile kararlı çevrim performansı sergilemiştir [49].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

Bu tez çalışmasında, hegzagonal bor nitrür (h-BN)'ün üstün mekanik ve kimyasal özelliklerini indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile birleştirerek Li-S pillerde katot üretimi hedeflenmiştir. Üretilen kompozit filmde, rGO katmanları arasına elementel kükürt ve h-BN dekorasyonu sağlanmıştır. Bu amaçla öncelikle modifiye Hummers metodu ile grafen oksit üretimi yapılmıştır. Çalışmalarda kullanılan h-BN (Aldrich, %98) ise ticari olarak satın alınmıştır. h-BN içeriği ağırlıkça %0, %5, %10 ve %15 olan h-BN /rGO/S kompozitlerin serbest ve esnek kağıt elektrotlar şeklinde hazırlanması ve Li-S pillerde elektrot olarak kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, kompozitlerin ultrasonikasyon yöntemi ile homojen süspansiyonları hazırlanmış ve vakum filtrasyonla süzülerek kâğıt şeklinde esnek elektrotlar elde edilmiştir.

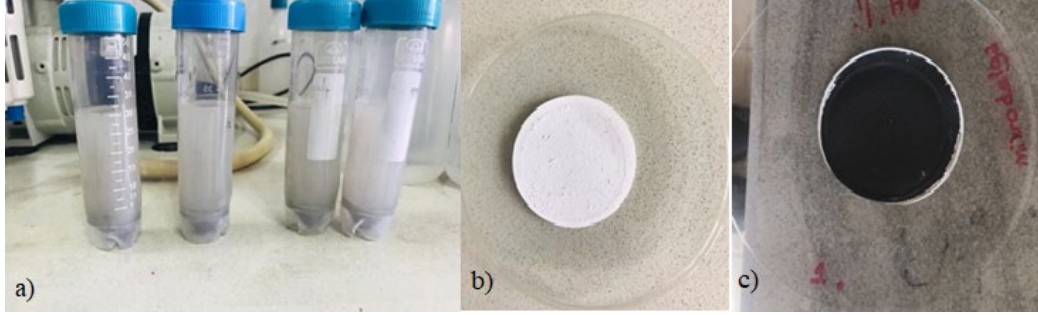
4.1. h-BN Fonksiyonelleştirme Çalışmaları

Elektrot üretiminde h-BN'ün homojen dağılımını sağlamak için h-BN fonksiyonelleştirilmesi üzerine çalışmalar yapıldı.

İlk olarak, h-BN tozu NaOH ile bilyeli değirmende 24 saat boyunca öğütülmesinin ardından HCl asit ile muamele edildi. Süzme, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra 20 mg h-BN ile 40 mg GO tartım alınarak ultrasonifikasyon yapıldıktan sonra homojen süspansiyon vakum filtrasyon ile membran filtreden süzüldü. h-BN/GO kağıt elde edildi [62].

İkinci olarak, h-BN 550 mg, 5 mL H₂SO₄ ve 10 mL %30 luk H₂O₂, 50 mL damıtılmış su içinde karıştırıldı. Karışım 30 dakika ultrasonikasyon işleminin ardından 15 dakika 180 °C'de 900 W ve 150 psi'de hidrotermal mikrodalga ışınlaması (CEM One touch teknolojisi MARS 6) izlendi. Malzeme yıkandı, santrifüjlendi (Heraeus-Labofuge 400

Santrifüj) ve gece boyunca 60 °C'de kurutuldu. 20 mg h-BN ile 40 mg GO tartımı alınarak ultrasonifikasyon yapıldıktan sonra vakumlu filtrasyon ile membran filtreden süzüldü. h-BN/GO kağıt elde edildi [62]. Bu yöntemle yapılan fonksiyonelleştirme çalışmaları Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Fonksiyonelleştirme çalışmaları. a) Santrifüj sonrası madde, b) santrifüjlenen ve süzülen madde, c)fonksiyonelleştirilmiş h-BN ile kompozit kâğıt.

Üçüncü yöntem olarak uygulanan fonksiyonelleştirme işleminde h-BN tozu HNO_3 ve H_2SO_4 karışımı ile 90 °C'de 12 saat karıştırılarak ısıtıldı ve süzme, yıkama ve kurutma işlemleri uygulandı [63]. Şekil 4.2.'de 12 saat boyunca asit çözeltisinde ısı ile muamele edilen karışım görülmektedir.



Şekil 4.2. Fonksiyonelleştirme çalışması, ısı ile 12 saat asit çözeltisinde muamele işlemi.

Dördüncü yöntem olarak ise h-BN tozu 900 °C hava atmosferinde ısıtıldı. Bu işlem ile hava oksijeni yardımıyla fonksiyonelleştirme sağlandı [64]. Şekil 4.3.'de fırın atmosferinde yüksek ısı ile fonksiyonelleştirilen madde ve h-BN'nin sulu süspansiyonu görülmektedir.



Şekil 4.3. a) Fırın atmosferinde yüksek ısı ile fonksiyonelleştirme çalışması. b) fonksiyonelleştirilmiş ve pul pul dökülmüş h-BN'nin sulu süspansiyonu.

Hekzagonal bor nitrür oksidasyona karşı çok dirençli olduğundan, GO oluşturmak için kullanılan kimyasal işlemler h-BN'de çalışmaz. Ancak h-BN kafesine oksijen dahil edildiğinden, hBN'nin havada ısıtılmasının bir kütle kazancı ile sonuçlandığını görülmüş. Isıl işlemin ardından, malzemenin deiyonize su içinde birkaç dakika karıştırılması, süspansiyon olmasını sağlamıştır. Süspansiyonun oluşma hızını artırmak için normal olarak hafif banyo sonikasyonu kullanılmasına rağmen, bu tabakalar sonikasyona ihtiyaç duymadan bir süspansiyon oluşturur [64].

4.2. Hummers Metodu ile GO Üretimi

Kâğıt elektrotların üretiminde kullanılan GO, Hummers metodu kullanılarak elde edildi. Hummers metodu ile GO üretimi için; grafit tozu, HNO_3 , H_2SO_4 , NaNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 ve HCl maddeleri kullanıldı.

GO sentezinin ilk aşaması için 2,0 g saf grafit tozu ($<20 \mu\text{m}$) HNO_3 ve H_2SO_4 in hacimce 1:3 oranında karıştırılması ile elde edilen çözelti içerisine alınarak manyetik karıştırıcıda 2 saat aralıksız karıştırmaya bırakılırdı. İşlem sonunda karışıma 1000 mL saf su ilave edildi. Son karışım vakum filtrasyon sistemiyle süzme işlemine tabi tutuldu

ve saf su ile yıkama işlemi sonrasında 80 °C'de etüvde 24 saat kurumaya bırakıldı. Kurutma sonrası ürün 850 °C'de 2 dk hava atmosferinde tutuldu.

Ön işlem görmüş grafit tozundan 1,00 gram alındı. Katı NaNO_3 0,5 g tartılarak grafit tozu ile birlikte behere alındı. Bu katı karışımın üzerine H_2SO_4 çözeltisinden 23 mL ilave edildi ve Şekil 4.4.'de görüldüğü gibi karışım 2 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı.



Şekil 4.4. Manyetik karıştırıcıdaki grafit, NaNO_3 ve H_2SO_4 karışımı.

Daha sonra karışım 0 °C'de buz banyosunda 20 °C'nin altında olacak şekilde soğutuldu. Karışıma 3,0 g KMnO_4 kontrollü bir şekilde ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım buz banyosundan uzaklaştırıldı ve sıcaklığı 35 °C de olacak şekilde kontrollü olarak 30 dk boyunca ısıtıldı. Üzerine 46 mL saf su yavaş yavaş ilave edildi. Gerçekleşen tepkimenin ekzotermik olması nedeniyle sıcaklığın yükselmesi kontrollü bir şekilde takip edildi. Sıcaklık 98 °C'de sabit tutularak 15 dk karıştırıldı. Sonrasında 140 mL sıcak su, 10 mL sulu hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisi karışıma sırayla ilave edildi ve 2 saat magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. 2 saatin sonunda koyu sarı renkli homojen süspansiyon elde edildi.

Elde edilen karışıma 210 mL saf su ve 90 mL HCl ilave edildi. Son elde edilen ürün büyük santrifüj tüplerine paylaştırıldı ve santrifüjlendi. Santrifüj içerisindeki numune pH 7 olana kadar yıkandı ve santrifüjlendi. pH 7 olan numune huni sisteminden

süzüldü ve 60 °C’de etüvde 24 saat kurutmaya bırakıldı. Sonuç olarak, GO Hummers metodu ile elde edildi.

4.3. h-BN/rGO/S Kompozit Esnek Kâğıt Elektrotların Üretimi

Tez çalışmasında hedefimiz h-BN’ün üstün mekanik ve kimyasal özelliklerini rGO ile birleştirerek, kompozit filmdeki rGO katmanlarının yeniden biriktirilmesidir. Li-S pillerde aktif katot materyali olarak elementel kükürt (Alfa Aesar, %99,5) kullanılmıştır. Hummers metodu ile grafen oksit üretimi gerçekleştirildikten sonra, kükürt içeriği ağırlıkça en az %50 ve h-BN içeriği ağırlıkça %0, %5, %10 ve %15 olacak şekilde h-BN/rGO/S kompozitleri serbest ve esnek kâğıt elektrotlar şeklinde hazırlanmış ve Li-S pillerde elektrot olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, kompozitlerin ultrasonikasyon yöntemi ile homojen süspansiyonları hazırlanmış vakum filtrasyonla süzme yöntemiyle üretim gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamaları sırasıyla aşağıda verilmektedir.

İlk aşamada, Kısım 4.1.’de verilen ve elektrot üretiminde h-BN’ün homojenizasyonunu sağlamak amacıyla gerçekleştirilen fonksiyonelleştirme çalışmalarının ardından, elde edilen h-BN tozlarının yapı karakterizasyonları Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR) ile yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon ve homojenizasyon işlemleri sonucunda 4. yöntem seçilerek, elektrot üretiminde bu fonksiyonelleştirme yöntemiyle üretilen h-BN kullanılmıştır.

İkinci aşamada, h-BN/rGO/S kompozit esnek kâğıt elektrotların üretimi için GO saf etil alkolde (1 mg/mL) ultrasonikasyon işlemine tabi tutuldu. GO etanolde dağıldıktan sonra GO yapısının rGO şeklinde indirgenmesi amacıyla ultrasonikasyon ortamına sulu hidrazin çözeltisinden 0,1 mL ilave edildi. Bir süre daha işleme devam edildikten sonra ağırlıkça farklı oranlarda h-BN ilavesi yapılarak süspansiyon edildi. Ultrasonikasyonun son aşamasında ise elementel S ilave edilerek ultrasonikasyona 2 saat boyunca devam edildi. Elde edilen homojen süspansiyon vakum filtrasyon ile PvDF membran filtreden (0,22 µm gözenekli) süzülerek kâğıt şeklinde, esnek ve serbest h-BN/rGO/S kompozit film üretimi gerçekleştirildi (Şekil 4.5.).



Şekil 4.5. Kâğıt şeklindeki esnek, serbest h-BN/rGO/S kompozit film.

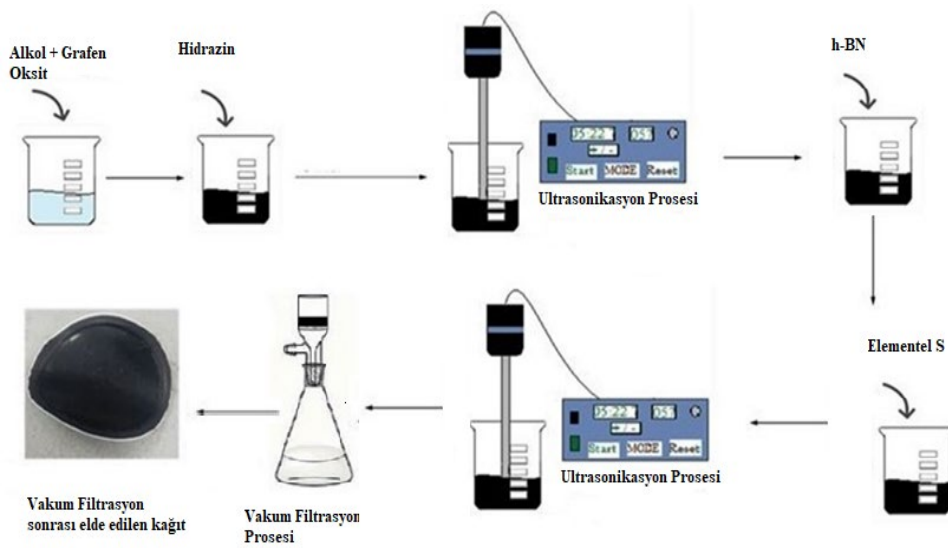
Sonuç olarak, h-BN içeriği ağırlıkça %0, %5, %10 ve %15 olan h-BN/rGO/S kompozit kâğıt elektrotlar Li-S pillerde katot olarak kullanılmak üzere hazırlandı. %0, %5, %10 ve %15 olan h-BN/rGO/S katotlar sırasıyla 0h-BN, 5h-BN, 10h-BN ve 15h-BN şeklinde kodlandı.

En son aşamada, üretilen h-BN/rGO/S kompozit kâğıtlar 155 °C 2 saat etüvde bekletildi. Elementel kükürdün eriyerek tabakalar arasına nüfuz etmesi sağlandı. Şekil 4.6.'da katot olarak elde edilen son ürün görülmektedir.



Şekil 4.6. Katot olarak elde edilen son ürün.

Gerçekleştirilen deneysel aşamalar Şekil 4.7.'de sırasıyla gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Kompozit kağıt üretiminin deneysel aşamalarının gösterimi.

4.4. Materyallerin Karakterizasyonu

4.4.1. Termogravimetrik analiz

Numunenin ağırlığında sıcaklık değişimiyle meydana gelen değişimi ölçen bir analiz biçimidir. Bu analizlerde atmosferik ortamda (azot, hava) ağırlık ve sıcaklık değişiminin hassas bir şekilde ölçülmesiyle sonuç elde edilir. Termogravimetrik analiz testleri ile faz değişimleri, absorpsiyon, adsorpsiyon, dehidrasyon gibi fiziksel; oksidasyon, redüksiyon, korozyon gibi kimyasal birçok ölçüm elde edilir. Cihaz; fırın, analitik hassas bir terazi, verileri kontrol işlemcisi kısımlarından oluşur [65].

Farklı h-BN katkı maddeleri ile üretilen h-BN/rGO/S katotlarının termogravimetrik analiz testleri Netzsch marka STA 449 F1 Jupiter model termal analiz cihazı ile 10 °C/dk ısıtma hızında ve N₂ atmosferinde Al₂O₃ referans materyali kullanılarak 25-900 °C arasında gerçekleştirilmiştir.

4.4.2. İnfrared spektroskopisi

Moleküllerin titreşen enerji düzeyleri uyarılarak kızılötesi ışınmasını absorplanması sonucu elde edilen spektrumların okunup yorumlanması şeklindeki analiz yöntemidir. Absorplanan ışınlar infrared ışınlarıdır. Elektromanyetik spektrumun 0,78 μm (780 nm) - 1000 μm (1 mm) arası infrared (kızılötesi) alanıdır ve yakın IR, orta IR ve uzak IR olmak üzere 3 kısımdan oluşur.

Moleküller dipol momentlerindeki değişikliklerle infrared ışınmasını absorplayabilir. Molekülün titreşim frekansı, moleküle gönderilen infrared ışınmasının frekansına eşit olduğu zaman absorpsiyon meydana gelir. HF bileşiğinde, F atomunun H atomuna göre elektronegatifliği fazladır ve bağ elektronları F atomu tarafından çekilir. Bu nedenle HF bileşiği polar bir bileşiktir ve dipol momentleri sıfırdan farklıdır. HF gibi dipol momente sahip polar moleküller infrared ışınmasını absorplarken, O₂, F₂, N₂ gibi diatomik moleküllerde elektronegatiflik eşit olduğundan dipol momentlerinde değişiklik olmaz ve infrared ışınması absorplanmaz [66].

h-BN/rGO/S içerikli kompozit film üretiminde hidrazin ile muamele sonucu GO'lerde indirgeme işlemini incelenmek amacı ile IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Spectrum Two model PerkinElmer Fourier Transformation Infrared spektroskopisi kullanılarak alınmıştır.

4.4.3. X-ışınları difraksiyonu

Kristallerin atom ve moleküllerinin geometrik düzeni ve kristal atomları arasındaki mesafe gibi parametreleri tanımlamayı sağlayan bir analiz yöntemidir. X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile kristallerin niteliksel özelliklerinin tanınması mümkün olabilir. Analizin temel prensibi, analiz dileyen her kristalin geometrik diziliminin karakteristik olması nedeniyle, gönderilen x-ışınlarının da aynı karakteristik özellikte kırınım oluşturması esasına dayanmaktadır. X-ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemi kristal yapısını, saflığını, doğrultularını ve kristalin örgü sabitlerini belirleme olanağı sunar. Bu x-ışını dalgaları bir nevi kristali tanımlayan parmak izi gibidir.

Bir kristalin yapısını incelemek için en çok kullanılan kırınım tekniği x ışını difraksiyonudur. XRD tekniği üretmiş olduğumuz kompozit film gibi ince filmlerin analizi için de uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınım teknikleri, numuneyi tahrip etmez ve az miktardaki numuneyi analiz etme imkânı sunar [10,24,67].

Üretilen kompozit katotların kristal yapısı Rigaku D/MAX/2200/PC marka Cu/K α radyasyonu ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$) kullanılan x-ışını difraksiyon (XRD) cihazı ile analiz edilmiştir. Taramalar $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ aralığında yapılmıştır.

4.4.4. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), temel olarak üç bölümden oluşur. Bunlar elektron tabancası, manyetik lensler ve dedektörlerdir. Elektron tabancasından çıkan yüksek voltaj ile hızlandırılmış bir elektron demeti manyetik lensler vasıtasıyla odaklanarak numune üzerine gönderilir. Numune yüzeyini tarayarak, elektron-numune etkileşmesi sonucu saçılan elektronlar çeşitli dedektörler vasıtasıyla analiz edilir. Taramalı elektron mikroskobu, katı yüzeyler hakkında yapısal ve topografik bilgi vermektedir. Numuneler SEM ile yüksek veya düşük vakumda, yüksek veya düşük sıcaklıklarda ve ıslak ortamda incelenebilir. SEM’de temel amaç yüksek büyütmelerde yüzey görüntüsü alabilmektir. Numunede hangi elementlerin olduğu, hangi oranlarda bulunduğu tespit edilir [10,17].

h-BN/rGO/S kompozit kağıtların yüzey özellikleri, h-BN dağılımı ile meydana gelebilecek değişiklikler, özetle yüzey ve kesit morfolojisi alan emisyon tabancalı taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) ile görüntülenmiştir. Bu amaçla elektrotların morfolojileri FEI QUANTA 450 marka FEG-SEM ile incelenmiştir.

4.4.5. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi

Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi, kristal yüzeyindeki bileşenlerin özelliklerine göre tanımlanmasında maddenin x-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. EDS ile nitel ve nicel analiz yapılmaktadır. Ancak EDS, taramalı

elektron mikroskobu ile birlikte kombineli şekilde çalışır. Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi, analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar [10].

h-BN/rGO/S katotlarının elementel S, rGO ve h-BN içeriklerinin dağılımını gözlemlemek ve üretilen kompozitin yapısını incelemek için FEG-SEM e bağlı EDS cihazı kullanılmıştır.

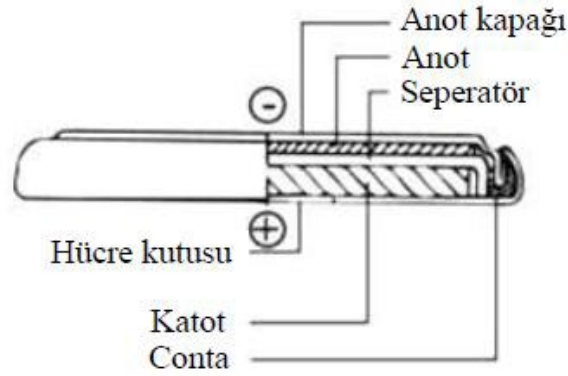
4.5. Elektrokimyasal Hücrelerin Hazırlanması ve Elektrokimyasal Analizler

4.5.1. CR2032 düğme pillerinin basılması

Tez çalışması için üretmiş olduğumuz h-BN/rGO/S serbest ve esnek kâğıt elektrotlar CR2032 düğme pilde katot olarak kullanırken karşısına anot olarak lityum metali kullanılmıştır. Separatör olarak ticari polipropilen (Celgrad 2400) ve elektrolit olarak da ağırlıkça 1:1 oranında 1,3-dioksolan (DOL) ve 1,2-dimetoksietan (DME) içerisinde hazırlanmış 1 M LiTFSI ve 0,1 M LiNO₃ çözeltileri kullanıldı.

Lityumun havadaki nem ve oksijenden etkilenmemesi için üretmiş olduğumuz tüm elektrotların pil basımları argon gazı ile doldurulmuş MBraun-Labstar MB10 Compact marka eldivenli kabinde (glovebox) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8.'de CR2032 düğme tipi test hücresinin bileşenleri görülmektedir.

Elektrokimyasal deşarj kapasitesini test etmek için pillerin şarj-deşarj işlemi oda sıcaklığında 1,5–3,0 V aralığında, sabit akım yoğunluğunda ve 0,1C hız ile MTI BST8–MA Battery Analyzer cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 4.8. CR 2032 düğme tipi hücrenin yapısı [17].

4.5.2. Dönüşümlü voltametri

Voltametri, akım, potansiyel ve derişim değerleri arasındaki elektrokimyasal davranışlarını inceleyen yöntemdir. Mikro çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasına uygulanan ve değeri zamanla değişen potansiyele karşı hücrede çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasında geçen akım ölçülür [68].

Voltametri, analitik amaçlı çalışmalarla birlikte yükseltgenme ve indirgenme olaylarının ve yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin incelenmesi ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron geçiş mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan çalışmalarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [11].

Elektrokimyasal verileri, uygulanan potansiyel değeri ve oluşan difüzyon akımı grafiğine voltamogram denir. Voltamogramlar; dönüşümlü, dönüşümsüz ya da yarı dönüşümlü olarak üçe ayrılır. Genellikle elektron transfer hızı, kütle transfer hızı ve elektrotta meydana gelen tepkimeler bir voltamogramın şeklinde belirleyicidir [69].

Dönüşümlü voltametri (CV) potansiyel, ilk olarak başlama potansiyeli E_1 ve ikinci olarak değişimin gerçekleştiği potansiyele E_2 diyelim. E_1 'den başlanarak sabit bir tarama hızıyla E_2 potansiyeline kadar tarama yapılır. E_2 potansiyeline ulaşıldığında hiç

ara verilmeden tekrar aynı tarama hızıyla E_1 potansiyeline geri dönülür. İleri ve geri yöndeki tarama hızları aynı olabileceği gibi farklı tarama hızları da olabilir. Bu şekilde sayısız tarama yapılabilir. [10,70,71].

Üretmiş olduğumuz kompozit katotlar ile elde ettiğimiz hücrelerin dönüşümlü voltametri (CV) analizi OrigaFlex OGF500 model OrigaLys ElectroChem SAS cihazı ile 1,5–3,0 V aralığında ve $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

4.5.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal olayları araştırmak için uygulanan bir tekniktir. Bir devredeki toplam dirence empedans denir. Empedans spektroskopisi ise alternatif akım uygulanarak polarizasyon direncinin belirlenmesidir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi diğer elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak hem hacim analizlerinde hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı ara yüzey analizlerinde kullanılabilir [11,72].

Bir pilin empedans davranışı pilin çalışma karakteristikleri hakkında büyük oranda bilgi veren ve yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Frekans değişimi ile empedans spektrumunda gözlenen yarı dairesel davranış aktif bir olayın gerçekleştiğini göstermektedir [11].

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

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE BULGULAR

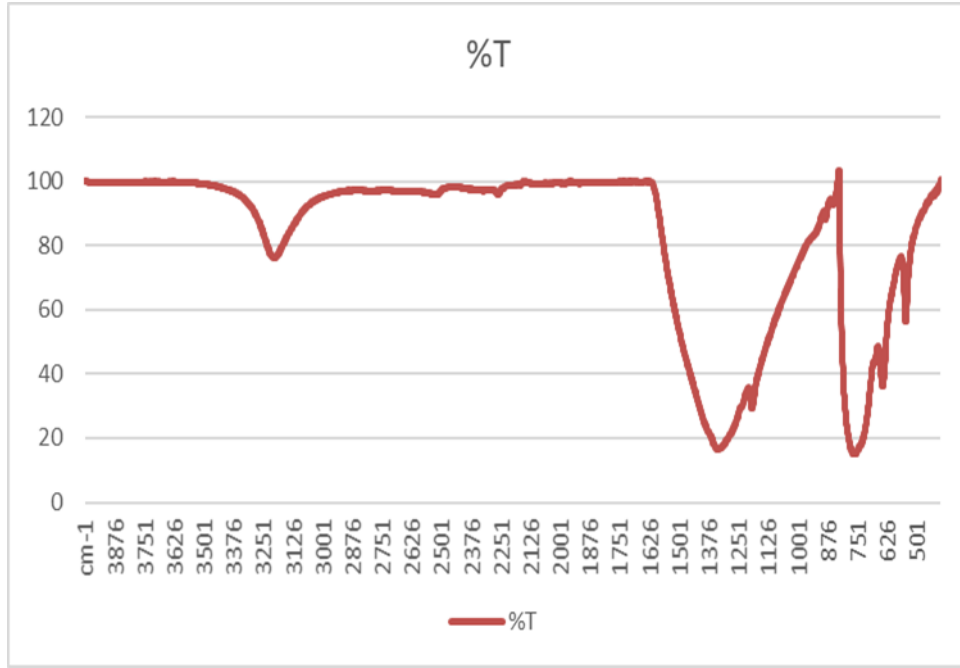
5.1. h-BN/rGO/S Nanokompozit Katot Materyalinin Karakterizasyonu

Bu çalışmada, benzersiz özelliklere sahip olan ve kullanıldığı alanlarda avantaj sağlayan h-BN nanokompozit sayesinde Li-S pillerin özelliklerinin iyileştirilmesi ve dezavantajlarının önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, h-BN'nin üstün mekanik ve kimyasal özellikleri, kompozit filmde rGO katmanlarının birlikte birikmesini sağlamak için indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile birleştirilmiştir. Ayrıca ağırlıkça farklı miktarlarda h-BN içeren ve kükürt emdirilmiş serbest ve esnek h-BN/rGO/S kompozit kâğıt elektrotlar hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit kâğıtlar bağlayıcı kullanılmadan Li-S pillerde katot olarak kullanılmıştır.

Bu çalışma kapsamında, öncelikle elektrot üretiminde h-BN'ün homojen dağılımını sağlamak için h-BN fonksiyonelleştirilmesi gerçekleştirilip, daha sonra üretilmiş olduğumuz h-BN/rGO/S nanokompozit kâğıtlar pilde katot olarak kullanılacaktır. Öncelikle h-BN fonksiyonelleştirilmesi Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi ile kontrol edildi ve üretilmiş olduğumuz katotların x-ışını kırınımı (XRD), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS), termogravimetrik analiz (TGA) ile morfolojik ve yapısal analizleri yapıldı. CR2032 hücresinin montajı yapıldıktan sonra elektrokimyasal performans testleri yapılarak şarj-deşarj kapasiteleri kontrol edildi.

Elektrot üretiminde h-BN'ün homojen dağılımını sağlamak için h-BN fonksiyonelleştirilmesi üzerine yapılan çeşitli çalışmalar sonucunda en iyi sonucu elde ettiğimiz 900 °C hava atmosferinde yüksek ısı ile fonksiyonelleştirme çalışması FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi.

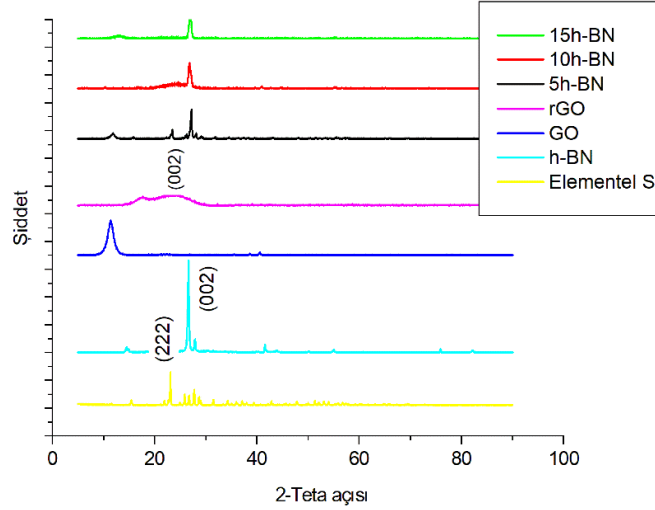
Şekil 5.1.'de fırın atmosferinde yüksek ısı ile fonksiyonelleştirme çalışması sonrası ürüne ait FT-IR spektrumu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, fonksiyonelleştirme sonrası h-BN numunesine ait spektrumda h-BN'nin karakteristik pikleri olan B-N düzleminin gerilme titreşimi ve B-N-B düzlem dışı eğilme titreşimine ait pikler sırasıyla 1300 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} civarında görülmektedir. h-BN yüzey ve kenar düzlemlerinde bulunan -OH gruplarına ait karakteristik pik ise yaklaşık 3250 cm^{-1} civarında bir -O-H titreşim bandı olarak ortaya çıkmaktadır [64].



Şekil 5.1. Fırın atmosferinde yüksek ısı ile fonksiyonelleştirme sonrası ürüne ait FT-IR spektrumu.

Şekil 5.2.'de h-BN/rGO/S içerikli kompozit kâğıt katot yapısına ait XRD analizi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, farklı h-BN katkı maddeleri ile üretilen h-BN/rGO/S katotlarının elementel S, rGO ve h-BN piklerinin varlığı kompozit yapıların başarılı bir şekilde üretildiğini göstermektedir. Üretilen h-BN/rGO/S kompozit fazlarının XRD tepe noktaları esas olarak S (JCPDS, 00-008-0247), h-BN (JCPDS, 00-034-0421) ve karbon (JCPDS, 00-026-1080) içerir. GO üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği XRD analizinde yaklaşık 11° civarında görülen karakteristik düzlem piki ile kanıtlanmıştır. GO indirgendikten sonra bu pik 26° civarına kaymakta ve rGO karbon piki olarak görülmektedir. S (222), C (002) ve h-BN (002) kafes

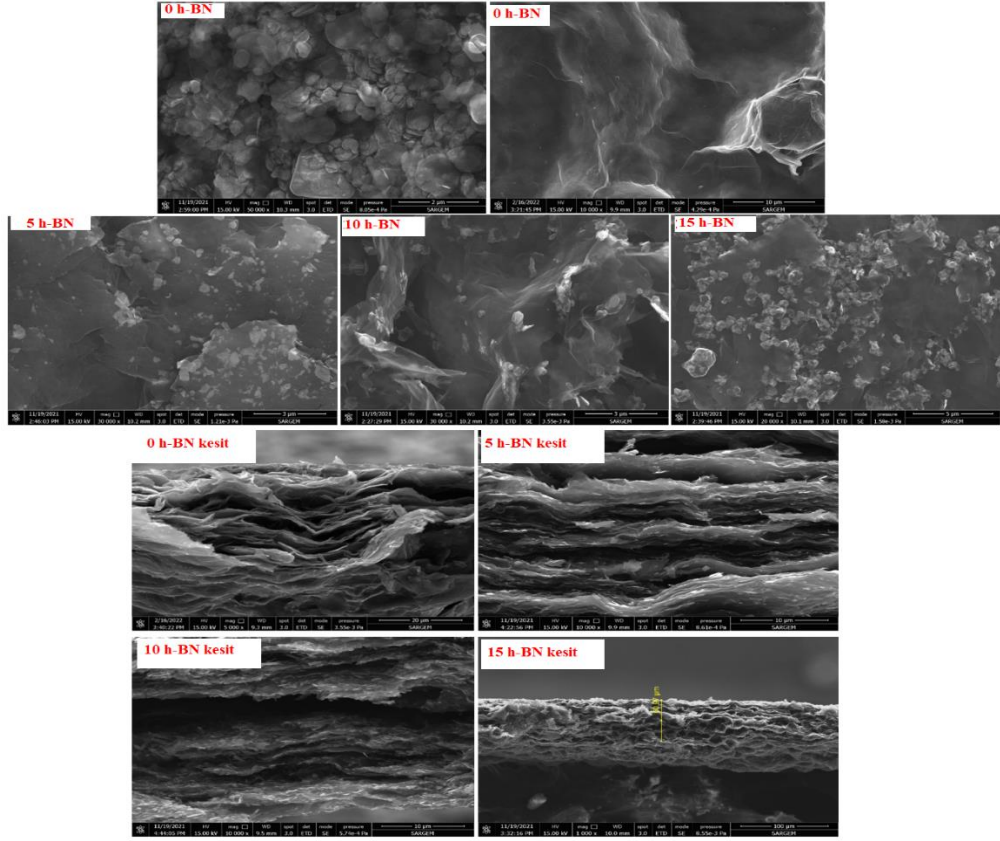
düzlemleri ise $\theta \sim 26^\circ$ civarında örtüşmektedir [72]. S, h-BN ve karbon kristal yapılarının ana pikleri kompozit yapıda açıkça görülmektedir.



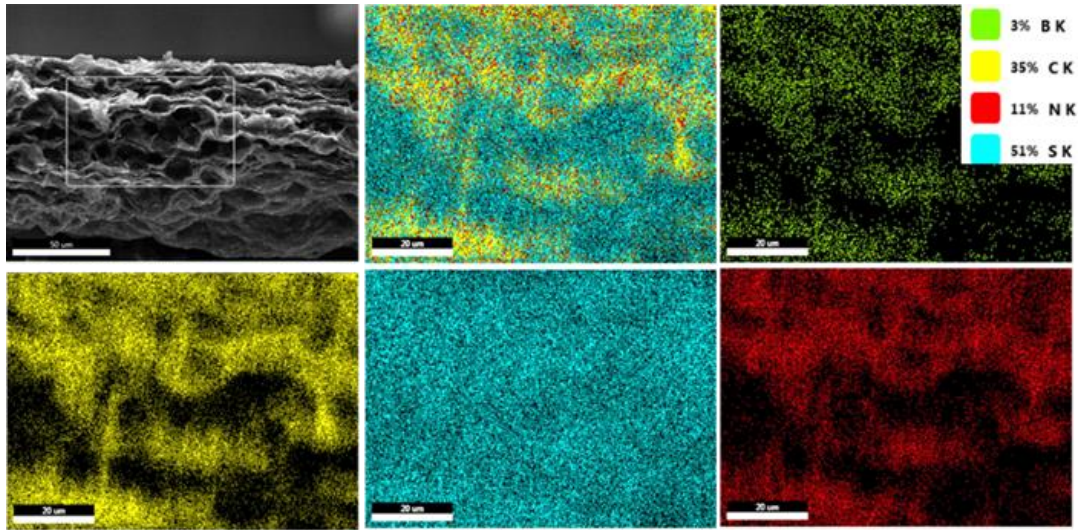
Şekil 5.2. h-BN/rGO/S içerikli kompozit kâğıt katotların XRD difraktogramları.

Üretilen katotların morfolojisi hem yüzey hem de kesitlerinden FEG-SEM ile görüntülenmiştir. Numunelerin kimyasal bileşimi FEG-SEM (FEI Quanta 450 FEG) cihazına bağlı EDS ile belirlenmiştir. Şekil 5.3. FEG-SEM ile alınan yüzey ve kesit mikrograflarını, Şekil 5.4. ise EDS ile elementel haritalama sonuçlarını göstermektedir.

h-BN/rGO/S kompozit kağıtların FEG-SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeydeki mezogözenekli tabakalarda ve kesitlerde homojen h-BN dağılımı gözlenmektedir. h-BN içeriği en fazla olan 15h-BN numunesinin yüzeyde aglomerasyona sebep olduğu görülmektedir. Şekil 5.3.'deki kesit görüntüleri incelendiğinde ise tabakalı ve boşluklu yapılar görülmektedir. Bu da Li-S pillerde aktif maddenin ve polisülfürlerin tuzaklanması için istenen bir morfolojidir. Şekil 5.3.'de kesitten alınan görüntüde kâğıt kalınlığı 60 μm olarak görülmektedir.



Şekil 5.3. h-BN/rGO/S kompozit kağıtların FEG-SEM görüntüleri.

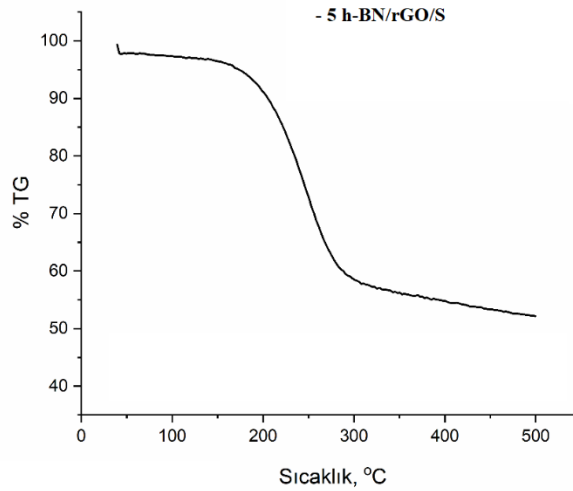


Şekil 5.4. h-BN/rGO/S kompozit kağıtların EDS elementel haritaları.

Şekil 5.4.'de görüldüğü üzere, üretilen h-BN/rGO/S kompozit katodun içeriğinde bulunan B, N, C ve S elementleri farklı renklerle görüntülenmekte ve ürünün yapısında

başka bir safsızlık içermediği görülmektedir. Elementel haritalamada, bileşenlerin kesit boyunca homojen olarak dağıldığı ve kükürdün tamamen emdirildiği görülmektedir. Elementel yüzdelere bakıldığında elementlerin dağılımı ve kükürt içeriği ürünümüzün yapısı ile uyum göstermektedir.

Bu çalışma kapsamında üretmiş olduğumuz h-BN/rGO/S kompozit katot membranların sıcaklık stabilitelelerini değerlendirmek için termogravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda h-BN/rGO/S kompozit katotların termal stabilitesi ve kükürt bileşeninin kütlece yüzdesi termogravimetrik analiz yöntemiyle 20-500 °C aralığında ve N₂ atmosferinde incelendi. Şekil 5.5.'de verilen TG eğrisi incelendiğinde, 200 °C'ye kadar herhangi bir ağırlık azalması olmamıştır. Bunun sebebi, numune ön kurutma işleminden geçirildiği için numuneye adsorplanan suyun kaybının gözlemlenmemesidir. Kompozit yapıda bulunan h-BN çalışılan bu sıcaklık aralığında yüksek termal stabiliteye sahiptir [49].



Şekil 5.5. h-BN/rGO/S kompozit kâğıdın TG analizi.

Termal işlem azot atmosferinde gerçekleştirildiği için karbon içerikli rGO kaybı da meydana gelmemiştir. Bu yüzden üründe meydana gelen azalma kükürt bileşenine aittir. Şekil 5.5.'de görüldüğü gibi, h-BN/rGO/S kompozitte meydana gelen ağırlık azalması 200 °C den itibaren başlamış ve sıcaklık 300 °C civarına geldiğinde kükürt tamamen süblime olmuştur. Bu noktada, toplam ağırlığın yaklaşık %50'si

kaybedilmiştir. TG ile elde edilen sonuca göre, hedeflenen katot aktif madde içeriğinin (%50) sağlandığı görülmektedir.

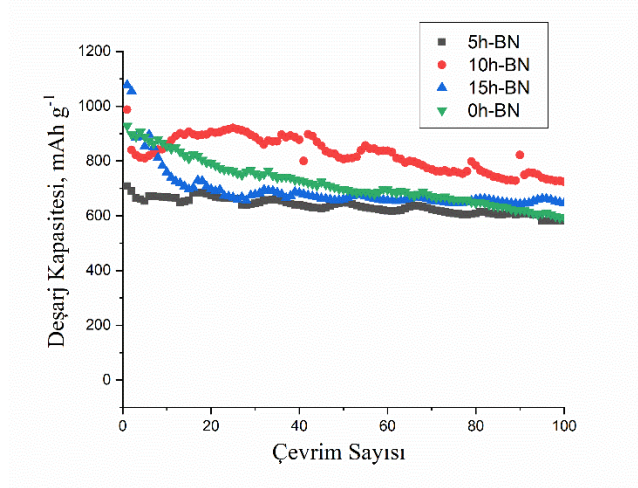
5.2. h-BN/rGO/S Nanokompozit Katot Materyallerinin Elektrokimyasal Performansı

Tez çalışmasında üretmiş olduğumuz h-BN/rGO/S kompozit katotların argon gazı ile doldurulmuş MBraun-Labstar MB10 Compact marka eldivenli kabinde (glovebox) CR2032 düğme pil basımları gerçekleştirilmiştir.

Üretmiş olduğumuz serbest ve esnek kâğıt elektrotları pilimizde katot olarak kullanırken karşısına anot olarak lityum metali kullanılmıştır. Separatör olarak ticari polipropilen (Celgrad 2400) ve elektrolit olarak da ağırlıkça 1:1 oranında 1,3-dioksolan (DOL) ve 1,2-dimetoksietan (DME) içerisinde hazırlanmış 1 M LiTFSI ve 0,1 M LiNO₃ çözeltileri kullanıldı. Elektrokimyasal testler MTI BST8-MA Battery Analyzer cihazı ile 25 °C sıcaklığında 1,5-3,0 V aralığında, 0,1C çevrim hızında ve 100 çevrim şeklinde yapılmıştır.

Üretmiş olduğumuz h-BN katkısız, %5, %10, %15 h-BN katkılı olan 0h-BN, 5h-BN, 10h-BN ve 15h-BN serbest katotlara ait yarı hücrelerin 100 çevrim boyunca spesifik deşarj kapasitesinin değişimi Şekil 5.6.'da kıyaslanarak gösterilmektedir. Tablo 5.1.'de ise h-BN katkılı ve katkısız katotların 1., 2., 50. ve 100. çevrimdeki deşarj kapasiteleri özetlenmiştir. Sonuçlara göre, 100 çevrim sonunda h-BN içeriği %10 olan numune daha yüksek deşarj kapasitesi sunmuştur. Bunun yanında çalışmamızdaki h-BN katkılı katot numuneleri, katkısız katot numunesine oranla daha yüksek deşarj kapasitesi sunmuştur. İlk deşarjda %5, %10, %15 h-BN katkılı katotlardan sırasıyla 708, 987 ve 1078 mAh/g, ikinci deşarjda 691, 840 ve 1055 mAh/g, 50. deşarjda 648, 807 ve 660 mAh/g ve 100. deşarjda ise 581, 781 ve 645 mAh/g kapasite elde edilmiştir. h-BN katkısız kağıt katot ise ilk deşarjda 928 mAh/g, ikinci deşarjda 896 mAh/g, 50. deşarjda 698 mAh/g, 100. deşarjda 593 mAh/g kapasite sağlamıştır. 0h-BN numunesi başlangıçta yüksek deşarj kapasitesi göstermiş, fakat çevrim sayısı arttıkça h-BN katkılı katotlara göre kapasitede daha hızlı düşüş yaşamıştır. Sonuç olarak, h-BN

katkılı katot numunelerindeki kapasite düşüşünün çok daha az olduğu ve h-BN termal dağılımı düzenli sağladığı için stabilitenin çevrim sayısı ile daha iyi konuma geldiği görülmüştür.



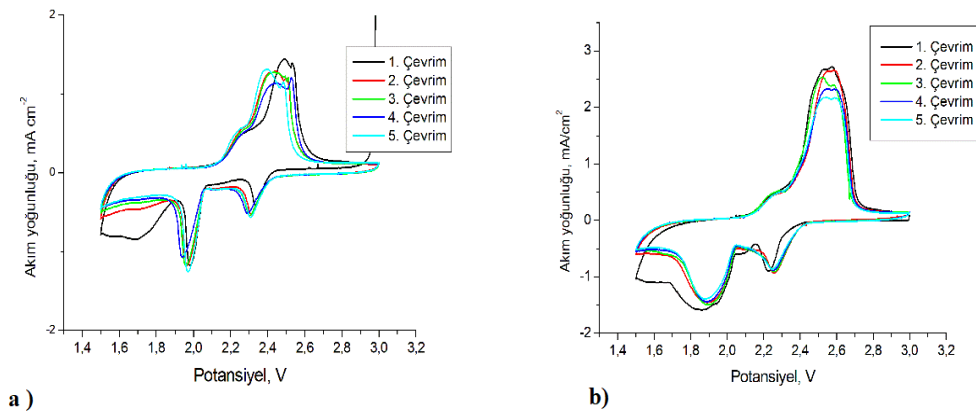
Şekil 5.6. %5, %10, %15 h-BN katkıli ve katkısiz kompozit katotların 100 çevrim için spesifik deşarj kapasite kıyası.

Tablo 5.1. h-BN katkıli ve katkısiz kompozit katotların çevrim kapasiteleri kıyaslaması.

Numune	1. Çevrim, mAh g ⁻¹	2. Çevrim, mAh g ⁻¹	50. çevrim, mAh g ⁻¹	100. çevrim, mAh g ⁻¹
0h-BN	928	896	698	593
5h-BN	708	691	648	581
10h-BN	987	840	807	724
15 h-BN	1078	1055	660	645

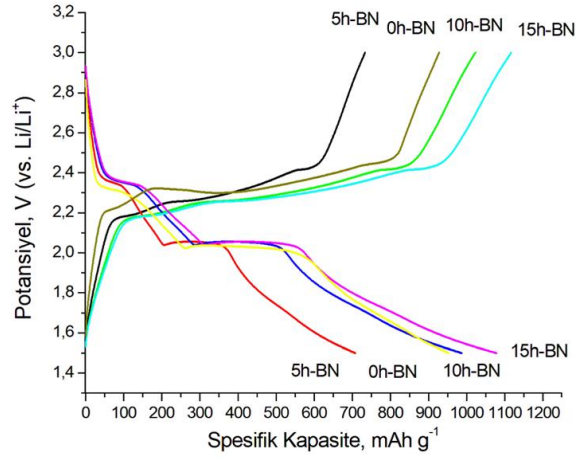
Pillerin pratikte kullanılabilmesi açısından çalışma voltaj aralıklarında elektrokimyasal kararlılığının olması önemlidir [17]. Şekil 5.7.'de h-BN katkıli kompozit katot ve rGO/S kompozit katot olan hücrelerin dönüşümlü voltammogram (CV) eğrilerini göstermektedir. CV analizi 1,5-3,0 V potansiyel aralığında 0,1 mV s⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Li-S pil katodu için analiz sonucunda şarj noktasındaki iki indirgenme piki ve iki yükseltgenme piki gözlemlenmektedir. h-BN katkıli ve rGO/S kompozit katot numunesine ait eğride birinci indirgenme piki 2,3 V civarında gözlemlenirken, ikinci indirgenme pikleri 2,0 V civarındadır. 2,3 civarındaki

birinci indirgenme piki elementel kükürt (S_8) yapısından uzun zincirli polisülfürlerin (Li_2S_n , $n=4-8$) oluşumuna atfedilir. 2,0 V civarındaki ikinci indirgenme piki ise Li_2S_2 ve Li_2S kısa zincirli polisülfürlerin oluşumu ile ilgilidir. Yükseltgenme pikleri incelendiğinde ise h-BN katkılı kompozit katot numunesine ait eğride birinci yükseltgenme piki 2,4 V civarında, ikinci oksidasyon piki ise 2,5 V civarında zayıf bir olarak görülmektedir. rGO/S kompozit katot numunesinde ise birinci ve ikinci oksidasyon piki birbirine daha yakın şekilde 2,5 V dolaylarında gözlenmektedir. Birinci yükseltgenme piki Li_2S_2 / Li_2S oksidasyonu sonucunda Li_2S_n ($n > 2$) oluşumu ile ilgili olup, ikinci oksidasyon piki kükürt oluşumu ile ilişkilidir [72]. İki katoda ait CV eğrileri kıyaslandığında, h-BN katkılı katoda ait eğrilerde çevrim sayısı arttıkça polarizasyonun azaldığı görülmekte, bu da h-BN katkısının pil stabilitesini geliştirdiğini göstermektedir.



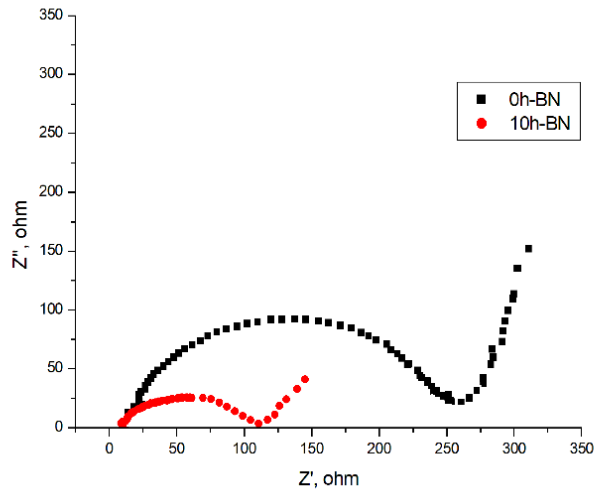
Şekil 5.7. Numunelerin dönüşümlü voltamogram (CV) grafikleri. a) h-BN katkılı kompozit katot numunesi. b) h-BN katkısız rGO-S katot numunesi.

Sabit akım yoğunluğunda 0,1C hızda 100 çevrim çalışan h-BN katkılı ve katkısız katotlar ile oluşturulan Li-S yarı hücrelerden elde edilen galvanostatik şarj-deşarj eğrileri birinci çevrimler için Şekil 5.8.'de kıyaslanarak gösterilmektedir. Bu eğriler şarj vedeşarj esnasında meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyelini platolarla göstermektedir. Şekilde aşağıya doğru gidendeşarj eğrileri indirgenme reaksiyonlarını temsil etmekte ve her bir numune için CV eğrileri ile uyumlu bir şekilde indirgenme reaksiyonlarına ait platolar sırasıyla 2,3 ve 2,0 V civarlarında görülmektedir.



Şekil 5.8. h-BN katkılı ve katkısız kompozit katotların galvanostatik şarj-deşarj eğrileri.

h-BN katkılı ve katkısız kompozit katotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile elektrokimyasal direnci incelenmiştir. Elektrokimyasal şarj-deşarj testleri tamamlandıktan sonra alınan Nyquist eğrileri Şekil 5.9.'da görülmektedir. Nyquist eğrileri yarı-daireler şeklinde görülmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki yarı-daireler yük transferi direnci (R_{ct}) olarak ifade edilmektedir. Şekil 5.9.'da Nyquist eğrilerindeki h-BN katkılı ve katkısız katotların yarı-daireleri kıyaslandığında h-BN katkılı katodun direncinin daha düşük olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuç, katotların elektrokimyasal kapasite değerleri ile uyumludur.



Şekil 5.9. h-BN katkılı ve katkısız kompozit katotların elektrokimyasal test sonrası EIS Nyquist eğrileri.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Li-S pillerin özelliklerinin iyileştirilmesi ve dezavantajlarının önüne geçilmesi amacıyla katot olarak tasarlanan h-BN/rGO/S kompozit kâğıt elektrot malzemeler kullanılmış ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Bu çalışmada, ilk olarak, h-BN'nin homojen dağılımı için fonksiyonelleştirilme çalışmaları yapıldı. Daha sonra modifiye Hummers metodu ile grafen oksit üretimi gerçekleştirildi. Sırasıyla, hidrazin ile indirgenen grafen, h-BN ve S ultrasonikasyon ile karıştırıldı ve son olarak vakum filtrasyon ile ağırlıkça %5, %10, %15 oranlarında h-BN içeren h-BN/rGO/S katot üretimi gerçekleştirildi. Üretilen kompozit kâğıt katotların karakterizasyon işlemleri yapıldı. Daha sonra, üretilen kompozit katot malzemelerinden pil basılarak pil testleri gerçekleştirildi.

h-BN fonksiyonelleştirme çalışması sonucu elde edilen numuneler FT-IR spektroskopisi ile kontrol edildi. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, 900 °C hava atmosferinde yüksek ısı ile fonksiyonelleştirme çalışmasında en iyi sonucun elde edildiği görüldü. FT-IR spektrumlarında -O-H pikleri ve h-BN karakteristik pikleri net olarak gözlemlendi. Fonksiyonelleştirme sonucu elde edilen h-BN'nin homojen dağılımı sağlanarak kompozit üretimi gerçekleştirildi.

Üretimi gerçekleştirilen h-BN/rGO/S kompozit kâğıt katot için yapılan XRD analiz sonuçlarına ait spektrumlar incelendiğinde kağıtların başarılı bir şekilde üretildiği görüldü. S, h-BN ve karbon kristal yapılarının ana pikleri kompozit yapıda açıkça elde edildi. EDS sonuçları incelendiğinde, h-BN/rGO/S kompozit katot materyalinin içeriğinde bulunan B, N, C ve S elementleri farklı renklerle görüntülendi ve ürünün yapısında herhangi bir safsızlık içermediği görüldü. Elementel haritalamada, bileşenlerin kesit boyunca homojen olarak dağıldığı ve kükürdün yapıya tamamen

entegre olduğu görüldü. Elementel yüzdelere bakıldığında elementlerin dağılımı ile ürün yapısı uyum gösterdi. Üretmiş olduğumuz kompozit katotların morfolojisi hem yüzey hem de kesitlerinden FEG-SEM ile görüntüledi. FEG-SEM yüzey ve kesit görüntüleri incelendiğinde, h-BN katkılı her oranda kompozit kâğıt yüzey morfolojisi çatlaksız ve homojen dağılımlı gözüktü. Ancak h-BN içeriği en fazla olan 15h-BN numunesinin yüzeyde aglomerasyona sebep olduğu görüldü. h-BN katkılı kompozit kâğıt numunelerinin kesit görüntüleri incelendiğinde ise tabakalı ve boşluklu yapılar gözlemlendi. Bu da, Li-S pillerde aktif maddenin tutulması için istenen bir morfolojidir. Sonuç olarak, FEG-SEM görüntülerinden beklenen doğrultuda sonuçlar alındı.

Üretmiş olduğumuz %5, %10, %15 h-BN katkılı ve katkısız katot numunelerine ait 100 çevrim boyunca spesifik deşarj kapasitesinin değişimine bakıldığında, % 10 h-BN içeriği olan katot numunesi daha yüksek deşarj kapasitesi sunmuştur. Bunun yanında, çalışmamızdaki h-BN katkılı katot numuneleri, katkısız katot numunesine oranla daha yüksek deşarj kapasitesi göstermiştir. Numunelerin ilk ve 100. çevrim kapasiteleri kıyaslandığında, katkısız katot numunesine oranla h-BN katkılı katot numunelerinde kapasite düşüşünün çok daha az olduğu görülmüştür.

Li-S pillerde pil kapasitesinin düşmesinin en önemli sebeplerinden biri polisüflürlerin oluşması ve bunların pilin çalışması esnasında mekik hareketi gerçekleştirmesidir. Şarj-deşarj eğrileri incelendiğinde polisüflür etkisinin önüne kısmen geçildiği görülmektedir. Polisüflür sızıntılarını önlemek için Li-S pillerde konak malzeme olarak grafen bazlı h-BN kompozitler kullanılmıştır. Böylece, h-BN'nin doğal adsorpsiyon özelliği polisüflürleri adsorbe edebilirken, grafen iletkenliğe ve esnekliğe katkıda bulunmaktadır. h-BN ve rGO arasındaki sinerjik etkinin, polisüflürlerin adsorpsiyonunu büyük ölçüde arttırdığı ve böylece kapasiteyi geliştirdiği görülmektedir.

Ayrıca, h-BN mekanik ve ısı dayanıklılığı olan bir malzemedir. h-BN düzenli ısı dağılımı sağlayarak kapasite korunumuna katkı sağlamaktadır. Bu çalışmanın

devamında daha uzun çevrim sayıları ile yüksek sıcaklıklarda pil testleri gerçekleştirilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Uysal, M., Gül, H. Lityum iyon piller için Sn -Cu/rGO (indirgenmiş grafen oksit) anot malzemelerin, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özellikleri. Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Düzce Üniversitesi Gümüşova Meslek Yüksekokul. Cilt 5, Sayı 3, 19, 2017.
- [2] Polat, B. D., Keleş, Ö. Lityum İyon Pil Teknolojisi. TMMOB, Metalurji Mühendisleri Odası Teknik Yazı. s.42-48. 2012.
- [3] Kim, P., Seo, J., Fu, K. Synergistic protective effect of a BN-carbon separator for highly stable lithium sulfur batteries. NPG Asia Mater 9. e375. 2017.
- [4] Acarkan, N. Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları, İTÜ. Maden Fakültesi, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, 80626 Maslak-Istanbul
- [5] Li, H., Tay, R. Y. Tsang, S. H., Liu, W., Teo, E.H. T. Reduced Graphene Oxide/Boron Nitride Composite Film as a Novel Binder-Free Anode for Lithium Ion Batteries with Enhanced Performances, Electrochimica Acta, 166, 197-205, 2015.
- [6] T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı. Ankara İli Lityum İyon bataryası Hücresi üretim Tesisi, Ön fizibilite raporu. Mart 2021.
- [7] Kul, B. Geçmişten Günümüze Piller. Takvim-i Vekayi, 8 (1), 2020. 104-115. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/takvim/issue/55145/674402>
- [8] Er, M. Synthesis of Sn-Sb-Cu-C and Sn-Co-C and investigation of them using as anode material for lithium ion batteries. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Tezi. 2016.
- [9] Patat, Ş., Kılınç, F., Şahan, H. Lityum iyon pillerde anot aktif madde olarak kullanılan $Li_4Ti_5O_{12}$ bileşiğinin elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Yükseköğretim Kurumları Destekli Proje. 2010 – 2014.

- [10] Şahin, B. Li-S piller için nanokompozit katot üretimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi. 2019.
- [11] Köse, H. Lityum iyon piller için sol-jel yöntemiyle SnO₂/ÇDKNT nanokompozit anot üretimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi. 2014.
- [12] Karahan, B. D. Lityum iyon bataryalarda negatif elektrot olarak kullanımları için M-Si (M: Ag, Cu) ince filmlerin tasarlanması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi, 2016.
- [13] Denizli, F. Lityum iyon pilleri için elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme (EBPVD) yöntemi kullanılarak ince film anot malzemesi üretimi ve karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi. 2011.
- [14] Akkuş, N. Şarj edilebilir lityum bataryalarda katot aktif madde olarak kullanılan LiMn₂O₄ bileşiğinin çoklu katyon katkılama ile döngü performansının iyileştirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi. 2011.
- [15] Çoban, H. C. Metal oxide (SnO₂) modified LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode material for lithium ion batteries. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. 2014.
- [16] Lithium-Ion Batteries, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry. 2019.
- [17] Karaal, Ş. Lityum iyon pillerde elektrolit olarak LiBF₄ kullanımının incelenmesi. Sakarya Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi. 2013.
- [18] Taylan, G., Lityum iyon pil hücresinin termal karakterizasyonu, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. 2019.
- [19] Manthiram A, Fu Y, Chung SH, Zu C, Su YS. Rechargeable lithium-sulfur batteries. Chem Rev. Dec 10;114(23):11751-87. 2014.
- [20] Ji, X., Lee, K. T., Nazar, L. F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. Nature materials, 8(6), 500-506. 2009.

- [21] Chen, Y., Wang, T., Tian, H., Su, D., Zhang, Q., Wang, G. Advances in Lithium–Sulfur Batteries: From Academic Research to Commercial Viability. *Advange Materials*, 33- 29. 2021.
- [22] Yang, Z., Hua, W., Liu, D., Tao, T., Rahman, M., M., Lei, W., Huang, S., Chen, Y. Functionalized Boron Nitride Nanosheets/Graphene Interlayer for Fast and Long-Life Lithium–Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*. 7(13), 2017.
- [23] Weng, W., Pol, V. G., Amine, K. Ultrasound Assisted Design of Sulfur/Carbon Cathodes with Partially Fluorinated Ether Electrolytes for Highly Efficient Li/S Batteries. *Advange Materials*, 2013. 25 (11), 1608-1615.
- [24] Dombaycıoğlu, Ş. Lityum kükürt piller için nanodolgulu kompozit membranların geliştirilmesi. Sakarya Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi. 2020.
- [25] Fu, Y., Zu, C., Manthiram, A. In Situ-Formed Li₂S in Lithiated Graphite Electrodes for Lithium–Sulfur Batteries. *Journal of the American Chemical Society*. 135 (48), 18044-18047. 2013.
- [26] Michaelis, C. Lithium-Sulfur Batteries: Investigation of Sulfur Loading and Carbon Templating. University of Virginia, Yüksek Lisans Tezi. 2017.
- [27] Zhang, S.S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. *J. Power Sources*, 231, 153–62, 2013.
- [28] Liang, J., Sun, Z. H., Li, F., Cheng, H. M., Carbon materials for Li-S batteries: functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*, 2: 76-106, 2016.
- [29] Kang, W., Deng, N., Ju, J., Li, Q., Wu, D., Ma, X., Li, L., Naebe, M., Cheng, B. A review of recent developments in rechargeable lithium–sulfur batteries. *Nanoscale*, 8, 16541-16588. 2016.
- [30] Yao, C., Li, W., Duan, K., Zhu, C., Li, j., Ren, Q., Bai, G. Properties of S-Functionalized Nitrogen-Based MXene (Ti₂NS₂) as a Hosting Material for Lithium-Sulfur Batteries. *Nanomaterials (Basel)*. 11(10): 2478. 2021.
- [31] Wang, D., Zhang, W., Zheng, W., Cui, X., Rojo, T., Zhang, Q., Towards High-Safe Lithium Metal Anodes: Suppressing Lithium Dendrites via Tuning Surface Energy. *Adv. Sci.*, 4, 1600168, 2017.

- [32] Liang, J., Sun, Z. H., Li, F., Cheng, H. M., Carbon materials for Li-S batteries: functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*, 2: 76-106, 2016.
- [33] Öz, Ö., Bor Katkılı Li-İyon Pil Üretimi ve Elektriksel Performanslarının Araştırılması, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı, 2015.
- [34] Ren, W., Ma, W., Zhang, S., Tang, R., Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium sulfur batteries. *Energy Storage Materials*. 23, 707-732. 2019.
- [35] Dönmez, M., Türkiye’de atık pillerin değerlendirilmesi ve örnek bir tesiste incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2011.
- [36] Kayıpmaz, T. C. Li-iyon polimer pil karakteristiklerinin analizi ve arıza tanısı. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik Mühendisliği, Doktora Tezi, Haziran 2009.
- [37] Cura, B. Aktif karbon ve grafen esaslı süperkapasitörlerin farklı deşarj akımı ve iyon türlerindeki elektrolitler ile gösterdiği performans değişimleri. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2015.
- [38] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Bor Sektör Raporu. Mayıs 2021.
- [39] Acarkan, N. Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları, İTÜ. Maden Fakültesi, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, 80626 Maslak-İstanbul.
- [40] Güyagüler, T. Türkiye Bor Potansiyeli, Maden Mühendisleri Odası, Ankara. 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu 118. İzmir, Türkiye. 2001.
- [41] Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü. Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü. Mayıs 2003.
- [42] Dal, İ., Dal, Ş., A. Bor Mineralinin Tekstil Sanayiinde Kullanımı ve Türkiye. Yıl 2021, Cilt 8, Sayı 2, 53 – 69. 28.12.2021.
- [43] Millî Eğitim Bakanlığı, Anorganik Kimya Dersi, 3A grubu elementleri, ders modülü.

- [44] Tombal, T., D. Özkan, Ş., G., Ünver, İ., G., Osmanlıoğlu, A., E., Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi. *Bor Dergisi*. Yıl 2016, Cilt 1, Sayı 2, 86 – 95. 2016.
- [45] Özkan, A. Dinamik karbotermal indirgeme ile bor karbür tozu üretim parametrelerinin incelenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. 2019.
- [46] Karağaç, K. Homotrinükleer boroksin gruplu bor komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve biyolojik aktivitesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. 2019.
- [47] Ediz, N., Özdağ, Ö. Bor mineralleri ve ekonomisi. Yıl 2001, Cilt, Sayı 002, 133–151. 15.06.2001.
- [48] TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası. Bor Raporu. Temmuz 2003.
- [49] Mussa, Y., Bayhan, Z., Alhubaiti, N., Arsalan, M., Alsharaeh, E. Hexagonal boron nitride effect on the performance of graphene-based lithium- sulfur batteries and its stability at elevated temperatures. *Materials Chemistry and Physics* 257, 123807, 2021.
- [50] Öz, M. Hegzagonal bor nitrürün açık atmosferde termal davranışları. Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Gerede Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi. Fen Bilimleri Dergisi (CFD), Cilt 37, No. 1. 30.03.2016.
- [51] Wang, J. Ma, F. Liang, W. Sun, M. Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures, *Materials Today Physics*, 2, 6-34. 2017.
- [52] Elmusa, B., Ay, N., Lityum iyon pilleri sistemlerinde Hekzagonal Bor Nitrür kullanımı ve Gelişmeler. *BORON* 7(1), 440- 452, 2022.
- [53] Türedi, H., E. Epoksi / MWCNT ve epoksi / BN kompozit malzemeler. Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi. 2015.
- [54] Çelik, Ç. Nano boyutta titanyum diborür katkılı sıcak preslenmiş hegzagonal bor nitrür – titanyum diborür kompozitlerinin özelliklerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. 2010.

- [55] Aydin, H., Celik, S., Bozkurt, A. Electrolyte loaded hexagonal boron nitride/polyacrylonitrile nanofibers for lithium ion battery application. *Solid State Ionics*, 309(None), 71-76. 2017.
- [56] Rahman, M., M., Mateti, S., Cai, Q., Sultana, I., Fan, Y., Wang, X., Hou, C., Chen, Y. High temperature and high rate lithium-ion batteries with boron nitride nanotubes coated polypropylene separators. *Energy Storage Materials*. 19, 352-359, 2019.
- [57] Kim, J., Yamasue, E., Ichitsubo, T., Okumura, H., & Ishihara, K. N. Electrochemical lithium intercalation behavior of pristine and milled hexagonal boron nitride. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799, 263-269. 2017.
- [58] Mussa, Y., Ahmed, F., Arsalan, M. Two dimensional (2D) reduced graphene oxide (RGO)/hexagonal boron nitride (h-BN) based nanocomposites as anodes for high temperature rechargeable lithium-ion batteries. *Sci Rep* 10, 1882. 2020.
- [59] Nemeth, K. Simultaneous Oxygen and Boron Trifluoride Functionalization of Hexagonal Boron Nitride. Physics Department, Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois 60616, USA. 2018.
- [60] Xiong, X., Yan, W., You, C., Zhu, Y., Chen, Y., Fu, L., Zhang, Y., Yu N., Wu, Y. Methods to Improve Lithium Metal Anode for Li-S Batteries. *Chem*. 7:827. 2019.
- [61]- Liu, D., Rahman, M., M., Tao, T., Lei, W., Mateti, S., Yu, B., Wang, J., Chen, Y., Chen, Y. Repelling Polysulfide Ions by Boron Nitride Nanosheet Coated Separators in Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 2 (4), 2620-2628. 2019.
- [62] Weng, Q., Wang, X., Wang, X., Bando, Y., Golberg, D., Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. 45, 3989-4012. 2016.
- [63] Abdel-Magid, B., Zhanga, X., Li, G., Zhang, Q., Qu, X., Li, C., Le, Z., Cyanate ester resin based composites with high toughness and thermal conductivity. *RSC Adv.*, 9, 5722-5730. 2019.
- [64] Cui, z., Oyer, A. J., Glover, A. J., Schniepp, H. C., Adamson, D. H., Large Scale Thermal Exfoliation and Functionalization of Boron Nitride. *Nano micro small*, 10(12), 2352-2355. 2014.
- [65] https://stringfixer.com/tr/Thermogravimetric_analysis. 05.2022.

- [66] Mutlutürk, E., Öz, S. Aletli Analiz Laboratuvarı. 32-33. 2020.
- [67] Kırmızıgül, F. CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi. 2008.
- [68] Karabudak, F. Voltametik yöntemler ve uygulamaları. Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Bitirme Tezi. 2013.
- [69] Aydın, A. O., Şişman, İ. Bileşik yarı iletken ince filmlerin ve nanotellerin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu. Proje No: 107T398. 2009.
- [70] Compton, R. G., Banks, C. E., Understanding voltammetry. World Scientific. Publishing Co.: London, 112-114, 2007.
- [71] Tekin, S. Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 2008.
- [72] Köse, H., Kurt, B. K., Dombaycıoğlu, Ş., Aydın, A. O. Rational of cathode structure based on free-standing S/rGO/CNT nanocomposite for Li-S batteries, Synthetic Metals, 267, p. 116471, 2020.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe ŞAHİN

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Bölümü	Devam ediyor
Yüksek Lisans	Selçuk Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi / Kimya Öğretmenliği	2008
Lisans	Selçuk Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü	2007
Lise	Konya Anadolu Lisesi	2003

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2022-Halen	Sakarya Erenler Şen Piliç MTAL	Öğretmen
2019-2019	Sakarya Erenler Yunus Çiloğlu MTAL	Öğretmen
2014-2017	Sakarya Geyve Sinanbey MTAL	Öğretmen
2009-2014	İğdır Mesleki ve Teknik Anadolu lisesi	Öğretmen

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. A. ŞAHİN, H.GÜNSEL, Ş. DOMBAYCIOĞLU, A.O. AYDIN, Applications of h-BN in Lithium-Sulfur Batteries, International Congress on Multidisciplinary Natural Sciences and Engineering (ICOMNAS 2021), p. 111, Ankara / TURKEY, Dec 01-02 2021. ISBN: **978-605-71156-0-7**