

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

**KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN BOROFEN KATKILI  
KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Çağrı Gökhan TÜRK**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**HAZİRAN 2023**



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

**KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN BOROFEN KATKILI  
KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Çağrı Gökhan TÜRK**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mahmud TOKUR**

**HAZİRAN 2023**



Çağrı Gökhan Türk tarafından hazırlanan “KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN BOROFEN KATKILI KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ ” adlı tez çalışması 31.05.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### Tez Jürisi

**Jüri Başkanı :** **Dr. Öğr. Üyesi Mahmud Tokur (Danışman).....**  
Sakarya Üniversitesi

**Jüri Üyesi :** **Dr. Öğr. Üyesi Hasan Algül .....**  
Sakarya Üniversitesi

**Jüri Üyesi :** **Dr. Öğr. Üyesi Harun Gül .....**  
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN BOROFEN KATKILI KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../...../20.....).

(imza)

Öğrencinin Adı Soyadı







*Aileme Íthafen*



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın tüm aşamalarında yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Mahmud Tokur’a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, tüm tez aşamalarımda ve deneylerimde bire bir yardımcı olan, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Abdulkadir Kızılaslan’a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezde yapılan çalışmalarda 2210-C yurt içi öncelikli alanlar burs programı kapsamında beni gerek maddi gerek manevi desteklediklerinden dolayı TÜBİTAK ve TÜBİTAK BİDEB’e teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda bu tezde yapılan çalışmalar 120N492 numaralı hibe anlaşması altında (Yerleşik Uygulamalar için Yüksek Enerji Yoğunluklu Lityum Sülfür Piller) proje kapsamında beni destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ve 100825 anlaşması ile uluslararası “ERA-NET Smart Energy Systems” programına ve beni bu programa uygun gören tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Mahmud Tokur’a tekrardan teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2022-7-24-133) teşekkür ederim.

Başta beni her bakımdan destekleyen ailem olmak üzere benim tezimi yazmamda emeği geçen birçok arkadaşşıma, Salimeh Goharikohnehsahri’ye ve beraber çalıştığım arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü ile Sakarya Üniversitesi Araştırma-Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (SARGEM) yönetici ve araştırmacılarına teşekkür ederim.

Çağrı Gökhan Türk



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                 |       |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....                               | v     |
| TEŞEKKÜR .....                                                                  | ix    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                               | xi    |
| KISALTMALAR .....                                                               | xiii  |
| SİMGELER .....                                                                  | xv    |
| TABLO LİSTESİ .....                                                             | xvii  |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                                             | xix   |
| ÖZET .....                                                                      | xxi   |
| SUMMARY .....                                                                   | xxiii |
| 1. GİRİŞ.....                                                                   | 1     |
| 2. LİTYUM SÜLFÜR PİLLER .....                                                   | 7     |
| 2.1. Lityum Sülfür Pillerde Gerçekleşen Reaksiyonlar .....                      | 8     |
| 2.2. Li-S Pillerde Karşılaşılan Başlıca Problemler .....                        | 9     |
| 2.2.1. Sülfürün hacimsel genişmesi .....                                        | 9     |
| 2.2.2. Hızlı kapasite solması .....                                             | 9     |
| 2.3. Katı Hal Lityum Sülfür Piller .....                                        | 11    |
| 2.3.1. Katı elektrolit ve sıvı elektrolit arasındaki farklar .....              | 11    |
| 2.3.2. Patlama riskini minimalimize eder .....                                  | 13    |
| 2.3.3. Katı elektrolitlerin enerji yoğunluğu .....                              | 13    |
| 2.4. Katı Elektrolitler .....                                                   | 15    |
| 2.4.1. Katı elektrolitlerin zorlukları ve çözümleri .....                       | 17    |
| 2.4.2. Elektrot-elektrolit arayüzey performansı .....                           | 17    |
| 2.4.3. Sülfür esaslı katı elektrolitler .....                                   | 18    |
| 2.5. MoS <sub>2</sub> .....                                                     | 20    |
| 2.5.1. MoS <sub>2</sub> 'ün pillerdeki kullanımı .....                          | 21    |
| 2.5.2. MoS <sub>2</sub> 'nin elektriksel özellikleri .....                      | 22    |
| 2.5.2.1. Tek boyutlu MoS <sub>2</sub> yapıları .....                            | 22    |
| 2.5.2.2. İki tabakalı MoS <sub>2</sub> nanotabakalı yapılar .....               | 23    |
| 2.5.2.3. Üç boyutlu nanoparçacıklı MoS <sub>2</sub> yapıları .....              | 25    |
| 2.6. Borofen .....                                                              | 26    |
| 2.6.1. Borofenin yapısal özellikleri .....                                      | 27    |
| 2.6.1.1. $\beta$ 12 borofen .....                                               | 27    |
| 2.6.1.2. Borofen yüzeylerinde Li <sub>2</sub> S <sub>x</sub> adsorpsiyonu ..... | 27    |
| 2.6.1.3. $\beta$ 12-borofenin bağlanma enerjileri .....                         | 28    |
| 3. MATERYAL VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ .....                                           | 31    |
| 3.1. Pil Teknolojileri .....                                                    | 31    |
| 3.2. Elektrokimyasal Teknikler .....                                            | 32    |
| 3.2.1. Döngüsel voltametri (CV) .....                                           | 32    |
| 3.2.2. Elektrokimyasal empedans spektrometresi (EIS) .....                      | 32    |
| 3.3. Fiziksel Karakterizasyon Teknikleri .....                                  | 35    |
| 3.3.1. X ışını kırınımı tekniği (XRD) .....                                     | 35    |

|                                                                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) .....                                              | 37        |
| 3.3.3. Enerji dağıtıcı x-ray analizi (EDX) .....                                                               | 37        |
| 3.3.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) .....                                                         | 38        |
| <b>4. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>                                                                               | <b>39</b> |
| 4.1. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in Sentezi, Termal Analizi, Morfolojisi ve Yapısal Analizleri ..... | 39        |
| 4.2. Borofenin Sentezi, Morfolojisi ve Yapısal Analizleri .....                                                | 45        |
| 4.3. $\text{MoS}_2$ 'nin Morfolojisi ve Yapısal Analizleri .....                                               | 49        |
| 4.4. Borofen Katkılı Nanokompozit Katotların İyonik İletkenliğe Etkisi .....                                   | 51        |
| 4.5. Borofen Katkılı Nanokompozit Katotların Elektriksel İletkenliğe Etkisi .....                              | 55        |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>                                                                               | <b>59</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                                                          | <b>61</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                                           | <b>65</b> |



## KISALTMALAR

|                            |                                               |
|----------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>CV</b>                  | : Çevrimsel voltametri                        |
| <b>XPS</b>                 | : X Işını Fotoelektron Spektroskopisi         |
| <b>EDX</b>                 | : Enerji Dağıtıcı X-Ray Analizi               |
| <b>FE-SEM</b>              | : Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopi |
| <b>XRD</b>                 | : X Işınımı Difraksiyon Kırınımı              |
| <b>V</b>                   | : Voltaj                                      |
| <b>Wh</b>                  | : Waat.saat                                   |
| <b>nm</b>                  | : Nanometre                                   |
| <b>Å</b>                   | : Armstrong                                   |
| <b>2D</b>                  | : 2 Boyutlu Yapılar                           |
| <b>mAh gr<sup>-1</sup></b> | : Miliamper.saat/gram                         |





## SİMGELER

|              |                                                           |
|--------------|-----------------------------------------------------------|
| $E_0$        | : Elektrotların Kombinasyonuna Dayalı Standart Potansiyel |
| $\beta_{12}$ | : Borofenin allotroplarından biri                         |
| $L$          | : Peletin Kalınlığı [ $\mu\text{m}$ ]                     |
| $F$          | : Faraday                                                 |
| $A$          | : Peletin alanı [ $\text{cm}^2$ ]                         |
| $\sigma$     | : İletkenlik [ $1/\rho$ ]                                 |
| $n$          | : Tamsayı Belirleme İndisi                                |
| $\lambda$    | : Dalga Boyu                                              |
| $\theta$     | : Saçılan Düzlemler Arasındaki Açısı                      |
| $d$          | : Dizilimdeki Atomlar Arası Mesafe                        |
| $R_{ct}$     | : Yük Transfer Direnci                                    |
| $R_s$        | : Çözeltinin Direnci                                      |
| $C_{dl}$     | : Elektrot Yüzeyindeki Çift Katmanlı Kapasitans           |
| $Z_w$        | : Warburg Direnci                                         |
| $R_{ct}$     | : Yük Transfer Direnci                                    |
| $ Z $        | : Empedans                                                |
| $f$          | : Frekans                                                 |
| $\omega$     | : Radyal Frekans                                          |
| $\theta$     | : X Işınlınının Atom Düzlemlerine Çarpma Açısı            |



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Farklı Katı Elektrolit Bileşikleri [18].....                                                                                                                                                                                                  | 19 |
| <b>Tablo 4.1.</b> $\text{MoS}_2$ / İletken Karbon / $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ +Borofen katotunun her pil için mg cinsinden oransal dağılımı (Pilin tamamı için ANOT: Lityum, KATI ELEKTROLİT: $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ kullanıldı).....  | 52 |
| <b>Tablo 4.2.</b> $\text{MoS}_2$ / $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ / İletken Karbon + Borofen katotunun her pil için mg cinsinden oransal dağılımı (Pilin tamamı için ANOT: Lityum, KATI ELEKTROLİT: $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ kullanıldı)..... | 55 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Li-S hücresi için tipik deşarj voltajı profili.....                                                                                                                                                                                                         | 9  |
| Şekil 2.2. Li-S pillerin şarj-deşarj davranışları temsili. ....                                                                                                                                                                                                        | 10 |
| Şekil 2.3. Katı Elektrolite Sahip Pil Hücresi.....                                                                                                                                                                                                                     | 11 |
| Şekil 2.4. Katı ve Sıvı Elektrolit Arasındaki İyonik Difüzyon Farklılıkları. ....                                                                                                                                                                                      | 12 |
| Şekil 2.5. Sıvı ve katı elektrolitli iki farklı sistemden oluşan pillerin paketlenmesinde yaşanabilecek sıkıntılar .....                                                                                                                                               | 14 |
| Şekil 2.6. Pillerin geçmişten geleceğe evrimi.....                                                                                                                                                                                                                     | 15 |
| Şekil 2.7. Katı Pillerde Organik ve İnorganik Elektrolitler .....                                                                                                                                                                                                      | 16 |
| Şekil 2.8. $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ Cam-Seramiğinin Termal Analizi. ....                                                                                                                                                                         | 20 |
| Şekil 2.9. a, b) $\text{MoS}_2$ 'nin kafes yapısı c, d, e) Bant Yapısı yoğunluk fonksiyonel teorisinden hesaplandığı gibi toplu ve tek katmanlı- $\text{MoS}_2$ . (Yığın için dolaylı, tek katmanlı- $\text{MoS}_2$ için doğrudan).....                                | 20 |
| Şekil 2.10. $\text{MoS}_2$ 'nin Yapısı .....                                                                                                                                                                                                                           | 21 |
| Şekil 2.11. $\text{MoS}_2$ yapısının TEM Görüntüsü .....                                                                                                                                                                                                               | 23 |
| Şekil 2.12. (a) MCHS/S ve (b) $\text{MoS}_2$ /MCHS/S elektrotları için polisülfidlerin önerilen adsorpsiyon mekanizması .....                                                                                                                                          | 24 |
| Şekil 2.13. Çekirdek- kabuk yapıları $\text{MoS}_2$ @S küresel katodun sentez yolunun şeması.....                                                                                                                                                                      | 26 |
| Şekil 2.14. $\beta$ 12 Borofenin Üzerinde test edilen $\text{Li}_2\text{S}_6$ konumlarının Görünümü .....                                                                                                                                                              | 28 |
| Şekil 2.15. $\beta$ 12-borofen bağının üstten ve yandan görünüşü a) $\text{Li}_2\text{S}_8$ b) $\text{Li}_2\text{S}_6$ c) $\text{Li}_2\text{S}_4$ d) $\text{Li}_2\text{S}_3$ e) $\text{Li}_2\text{S}_2$ f) $\text{Li}_2\text{S}$ , ve g) $\text{S}_8$ sistemleri. .... | 29 |
| Şekil 3.1. Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi (EIS) uygulamasından Empedans Vektörü. ....                                                                                                                                                                         | 33 |
| Şekil 3.2. Örnek Empedans Ölçümleri. ....                                                                                                                                                                                                                              | 34 |
| Şekil 4.1. Üretilen $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ katı elektrolite ait XRD analiz sonuçları.....                                                                                                                                                                | 40 |
| Şekil 4.2. Üretilen $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in DSC sonuçları.....                                                                                                                                                                                        | 41 |
| Şekil 4.3. Üretilen katı elektrolite ait Raman Analizi.....                                                                                                                                                                                                            | 43 |
| Şekil 4.4. $\text{In} / \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11} / \text{In}$ pilinin empedans sonuçları.....                                                                                                                                                                | 43 |
| Şekil 4.5. $\text{Li} / \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11} / \text{çelik}$ hücresi ile gerçekleştirilen CV analiz sonucu.....                                                                                                                                          | 45 |
| Şekil 4.6. Ultrasonik destekli solvotermal işlem ile ekfoliyeye edilen birkaç katmana sahip borofenin şematik gösterimi .....                                                                                                                                          | 45 |
| Şekil 4.7. Sırasıyla Bor Tozu ve Borofenin XRD Analizleri.....                                                                                                                                                                                                         | 46 |
| Şekil 4.8. $\beta$ 12 borofenin TERS spektrumları ile borofen grubunun kenarında etiketlenmiş ucu. ....                                                                                                                                                                | 47 |
| Şekil 4.9. Borofen Tozunun Ramanı.....                                                                                                                                                                                                                                 | 48 |
| Şekil 4.10. (a) ve (b) Borofenin FE-SEM görüntüleri (c) Borofen EDS görüntüsü ..                                                                                                                                                                                       | 49 |
| Şekil 4.11. $\text{MoS}_2$ 'nin XRD Sonucu. ....                                                                                                                                                                                                                       | 50 |
| Şekil 4.12. Tabakalı $\text{MoS}_2$ Partikülleri. ....                                                                                                                                                                                                                 | 50 |
| Şekil 4.13. (a) , (b) ve (c) farklı büyütme ölçeklerinde $\text{MoS}_2$ 'nin FESEM görüntüleri (d) $\text{MoS}_2$ 'nin EDS görüntüsü.....                                                                                                                              | 51 |
| Şekil 4.14. Pil 1 (a), pil 2 (b), pil 3 (c) şarj-deşarj grafikleri. ....                                                                                                                                                                                               | 53 |
| Şekil 4.15. Pil 1, pil 2, pil 3 spesifik kapasite eğrileri. ....                                                                                                                                                                                                       | 55 |

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.16.</b> Pil 4, pil 5, pil 6 için iletkenlik grafikleri..... | 56 |
|------------------------------------------------------------------------|----|



## KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN BOROFEN KATKILI KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

### ÖZET

Bu çalışmada, toz formda üretilen 2 boyutlu beta borofenin tam katı hal lityum sülfür pillerde katot katkısı olarak kullanılarak iyonik ve elektriksel iletkenlikleri üzerinde etkisi incelenmiştir. Literatürde borofenin genellikle anot kısmındaki katkıları tartışılırken, bu tezde özgün olarak katot katkısı üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında katot içerisinde aktif malzeme olarak  $\text{MoS}_2$ , elektriksel iletken malzeme olarak karbon karası ve iyonik iletken malzeme olarak da  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektroliti kullanılmıştır.

Boron tozundan eksfoliyasyon yöntemiyle elde edilen borofenin lityum sülfür pillerde katot katkısı olarak kullanılıp iyonik ve elektriksel etkileri araştırılmıştır.  $\text{Li}_2\text{S}$  ve  $\text{P}_2\text{S}_5$  kullanılarak elde edilen  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  elektrolit ise literatürdeki lityum sülfür piller için kullanılan en verimli katı elektrolitlerden biri olarak gösterilmektedir. Ancak arayüzey problemleri ve buna bağlı olarak iyonik iletkenlikte meydana gelen performans kayıpları nedeniyle, borofen katkısının katı elektrolitin kararlılığı üzerindeki etkileri incelemek bu tez kapsamında kayda değer bulunmuştur. Katotta kullanılan bir diğer malzeme olan  $\text{MoS}_2$  ise sülfür içerikli aktif malzeme olarak kullanılmıştır.  $\text{MoS}_2$ , iki boyutlu (2D) malzeme doğası gereği, sülfürün tek başına kullanıldığında sergilediği birçok dezavantajı ortadan kaldırmakta ve boşluklu sandviç yapısı sayesinde sülfürün tek başına çözemediği sorunların üstesinden geleceğini düşündürmektedir ve çokça rapor edilmektedir. Araştırmalara göre  $\text{MoS}_2$  sadece spesifik kapasiteye değil, aynı zamanda iyonik hareketliliğe de olumlu katkı verdiği teorik olarak kanıtlanmış olup, bu tez çalışmalarında tam katı hal lityum sülfür pillerin katot malzemesi olarak kullanılmak üzere değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında geliştirilen,  $\text{MoS}_2$  katotu,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektroliti ve Borofen katkısı, XRD, Raman, SEM gibi yapısal karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiş, DSC ve DTA gibi analiz teknikleriyle termal özellikleri belirlenmiş ve CV, empedans, galvanostatik şarj-deşarj testi ve iletkenlik testi gibi tekniklerle de elektriksel ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Lityum sülfür pil katotun iyonik ve elektriksel iletkenliğini iyileştirebilmek adına kullanılan borofenin katı hal hücrede karbon karası ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katkıları ile orantılı olarak yer değiştirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hücre içerisindeki katot bileşimi pil1, pil2, pil3 için  $\text{MoS}_2$  (%30) / İletken Karbon (%30) /  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ +Borofen (%40) şeklindedir. Pil 4, pil5 ve pil 6 için ise  $\text{MoS}_2$  (%30) /  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  (%30) / İletken Karbon+Borofen (%40) şeklinde olmak üzere farklı oranlar çalışılmıştır. Pil1, pil2 ve pil3 hücrelerinde borofenin iyonik iletkenlik üzerindeki etkileri incelenirken, pil 4, pil 5 ve pil 6 hücrelerinde ise borofenin elektriksel iletkenlik üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Öncelikle borofenin tam katı hal lityum sülfür pillerde iyonik iletkenlik üzerindeki etkisini görebilmek adına,  $\text{MoS}_2$  aktif malzeme ve karbon karası oranları sabit

tutulmuş ve farklı oranlarda ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  + Borofen) bileşimleri hazırlanmıştır. Ardından borofenin tam katı hal lityum sülfür pillerde elektriksel iletkenlik üzerindeki etkisini görebilmek adına,  $\text{MoS}_2$  aktif malzeme ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  oranları sabit tutulmuş ve farklı oranlarda (Karbon karası (İletken Karbon + Borofen) bileşimleri hazırlanmıştır.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre; katı elektrolitin miktarının azaltılıp borofenin miktarının artırıldığı hücrelerde (pil 1, pil 2, pil 3) spesifik kapasitenin olumsuz yönde etkilendiği, ancak kararlılığın ve çevrim ömrünün olumlu yönde etkilendiği gözlemlenmiştir. Aynı şekilde diğer oranlar sabit tutularak karbon karası miktarının azaltılıp borofen miktarının artırıldığı hücrelerde ise (pil 4, pil 5, pil 6), elektriksel iletkenliğin olumlu yönde etkilendiği gözlemlenmiştir.

Tez çalışmaları kapsamında kullanılan yöntemin pratik, uygulanabilir ve ölçeklendirilebilme imkânının yüksek olduğu söylenebilir. Bu sebeple yapılan çalışmaların yeni nesil elektrokimyasal enerji depolama sistemleri için ışık tutması ve ticarileştirilebilmesi noktasında da rehber olması beklenmektedir.





## DEVELOPMENT OF BOROPHENE REINFORCED CATHODES FOR SOLID-STATE LITHIUM SULFUR BATTERIES

### SUMMARY

Elemental sulfur (S) is an exciting rising star for the cathode part of batteries and shows promising results for next-generation battery technologies. The non-toxic and environmentally friendly character of sulfur, as well as its abundance in nature and low cost, makes sulfur more attractive for next-generation technologies and paves the way even more. With a theoretical capacity of  $1675 \text{ mAh g}^{-1}$  and an energy density of  $2567 \text{ Wh kg}^{-1}$ , lithium-sulfur batteries are 5 times higher than the specific energy density of today's known commercial Li-ion batteries. Because of that, lithium-sulfur batteries are considered an excellent alternative to lithium-ion batteries in the future. There is no significant difference between the working mechanisms with conventional battery technologies.

However, commercial implementation still has some difficulties when using their active materials in liquid electrolytes ambience. Most importantly, the shuttle effect is caused by the dissolution of the undesired lithium polysulfide intermediates into the lithium anode through the electrolyte and separator, resulting in low capacity and rapid capacity fading.

Recently, solid-state batteries have been recommended to overcome these problems. The difference between solid-state lithium-sulfur batteries and other batteries is that they only use a single solid electrolyte with high ionic conductivity instead of a liquid electrolyte and separator together. However, interface problems may arise between the electrolyte and the electrodes in this case. This may affect the ionic and electrical conductivity and reduces the cell's capacity and stability.

This thesis study has investigated the effect of 2-dimensional beta borophene as a cathode additive for all-solid-state lithium-sulfur batteries. The comparisons have been carried out regarding the impact on ionic and electrical conductivity. Although the studies of borophene's contributions in the literature on the anode component, this thesis focuses on the cathode contribution for the first time. While  $\text{MoS}_2$  has been selected as the cathode active material, carbon black has been selected as the electrical conductor, and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte has been selected as an ionic conductor in lithium-sulfur cells.

Borophene has been synthesized from boron powder by the exfoliation method.  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolytes were obtained by using  $\text{Li}_2\text{S}$  and  $\text{P}_2\text{S}_5$  ingredients and have been reported as one of the most efficient solid electrolytes for lithium-sulfur batteries in the literature. However, due to some interface problems of LPS electrolyte and consequent performance losses in ionic conductivity, one of the investigations has been focussed on the effects of borophene additive (partial replacement with solid electrolyte) on the stability of electrochemical cells in this thesis. As a cathode-active material,  $\text{MoS}_2$ , containing sulfur, and its two-dimensional (2D) material nature, eliminates many of the disadvantages that sulfur exhibits when used alone. Thanks to

its hollow sandwich structure, it has been widely reported that  $\text{MoS}_2$  positively contributes not only to the ionic conductivity but also to the electrochemical stability in lithium-sulfur cells.

In order to examine the effect of borophene on ionic conductivity in all-solid-state lithium-sulfur batteries, multicomponent composite cathodes were prepared in ( $\text{MoS}_2$  / Conductive Carbon /  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  + Borophene) overall compositions. 30%  $\text{MoS}_2$  active material and 30% carbon black conductive carbon amount of the cathode combinations were kept constant to investigate the effect of borophene on the stability of solid electrolytes. The remaining 40% is  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  + Borophene mixture. Solid electrolytes and borophene were mixed in different amounts and added to the total cathode amounts. In this way, it was observed more clearly how borophene affects the ionic conductivity of lithium-sulfur all-solid-state batteries. According to the results obtained in the thesis, the specific capacity of the cells was affected negatively when the borophene amount increased. However, the stability and cycle life of the lithium-sulfur cells was improved.

When LPS electrolyte is used 100% amount, the capacity of the cells increases up to the 10th cycle then a decrease is observed. This decrement continued gradually until the 50th cycle and completely faded its capacity at the end. When borophene is used in equal amounts with LPS, a continuous increase in capacity is observed from the 1st to the 50th cycle. The increase in the specific capacity of the cells is directly related to the gradual activation. After the 50th cycle, the cell protected its stability until the 100th cycle. This means that the activation process is completed and reflects the actual capacity of the cell after then. Electrochemical stability is also observed when borophene is completely substituted for the solid electrolyte. However, the capacity is observed as too low. It can be said that the contribution of full borophene to ionic conductivity is limited. According to the experimental results, equally using solid electrolytes and borophene contributes more positively to conserving capacity among all three combinations.

The cathodes ( $\text{MoS}_2$  /  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  / Conductive Carbon + Borophene) prepared by the same method for comparison the electrical conductivity and were kept constant with 30% active material and 40% solid electrolyte. In the remaining 30% of amount, carbon black and borophene were mixed in different compositions to see how borophene affects the electrical conductivity of all solid state lithium sulfur cells more clearly.

The borophene's contribution to electrical conductivity in lithium-sulfur cells was investigated in  $\text{MoS}_2$  /  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  / conductive carbon + borophene cathode combination by preparing three different conductive carbon + borophene compositions. Three different compositions with conductive carbon dominant, borophene dominant, and equally mixed versions were prepared, and the results were discussed.

According to the results of the experimental studies, when the borophene amount increased while the carbon black amount decreased, it has been observed negative effect on the electrical conductivity of the lithium-sulfur cell.

When the results are compared in terms of both ionic conductivity and electrical conductivity; it was concluded that borophene did not have a positive contribution to the electrical conductivity in lithium-sulfur battery cathodes. However, the same thing cannot be said about ionic conductivity. The stability of the cell increased with the increase of the borophene amount. However, the specific capacity has significantly decreased.

Based on these overall results, it is not recommended using of borophene as a substitute for conductive carbon in all-solid-state lithium-sulfur batteries. This thesis used borophene in high amounts to contribute to the solid electrolyte, resulting in a severe decrease in the specific capacity of the cell. For this reason, it is recommended to add borophene to the solid electrolyte in lithium-sulfur cathodes at lower rates to avoid reducing the cell's capacity and to obtain a positive contribution to the stability of the cell.

It can be said that the method developed within the scope of this thesis study-are easy, practical, and applicable. For this reason, the studies are expected to shed light on the new generation of electrochemical energy storage systems and be a guide for commercialization.





## 1. GİRİŞ

Günümüz dünyasının en büyük sorunlarından biri belki de en büyüğü ve en popüler olanı enerji sorunudur. Gün geçtikçe bu problem kendini daha fazla hissettirmeye devam etmektedir. Bu konu üzerindeki çalışmalar her geçen gün artmasına rağmen, enerji tüketimimiz de gün geçtikçe artmaktadır. Bu sorunlara binlerce kez çözüm aranmasına rağmen hâlâ tam olarak çözüldüğü ve çözülebileceği söylenemez.

Dünyadaki diğer milletlerin dolaylı yollardan da olsa birbiriyle savaşma ve sömürme sebebi olmasının yanı sıra refah seviyemizin artırmasına da doğrudan katkı sağlar. Bunların da ötesinde halkların endüstriyel kalkınmasında doğrudan destekleyecek yegâne ve tek şeydir. Ekonomiyi doğrudan çok fazla etkisi olduğu için her ülke kendi çıkarları doğrultusunda bu alana yatırımlarını artırarak yapmaya devam etmektedir. Sadece ekonomi için değil bu gezegende yaşayabilmemiz ve kendi türümüzün gelişimi için de doğadan enerji üretmeye ve bu ürettiğimiz enerjiyi depolayabilmeye ihtiyacımız vardır. Enerji ve insan türünün gelişimi arasında her zaman doğru orantılı bir ilişki vardır [1].

Dünyanın artan enerji ihtiyacını karşılarken bulunduğumuz gezegene zarar vermeden veya zararı en aza indireyecek şekilde yapmak zorundayız. Bu sorunu çözmek için birçok farklı bölümden ve farklı disiplinlerle ortak çalışan bilim insanları enerji üstüne çalışmalar yaparak enerji teknolojisindeki sorunlarla beraber mücadele etmektedir. Dünyada aşırı kirliliğin arttığı bu zamanlarda geri dönülmez yola girmeden olabildiğince hızlı fosil yakıtların yerini yenilenebilir enerji kaynakları almak zorundadır. Eğer bu dönüşüm hızlı bir şekilde olmazsa dünyamızı kaçınılmaz bir felaket beklemekte olup bir sonraki nesillere yaşanabilir bir dünya kalmayacaktır. Yaşanabilir bir dünya bırakmak için ilk olarak insanoğlu fosil yakıt kullanımını azaltmak zorundadır. Eğer böyle devam ederse gezegenimizde CO<sub>2</sub> emisyonu durdurulamaz noktaya gelip gezegendeki tüm canlı formlarının hayatını bitirebilir. Bunun yanı sıra iklimsel felaketleri de tetikleyerek dolaylı yoldan birçok canlının yaşamının son bulmasına da sebep olabilmektedir. Bunların hepsini en aza indirmek için CO<sub>2</sub> emisyonu azalmak zorundadır. Yani fosil yakıtlarla kullanılanların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarını tercih etmek yapılması gereken bir ihtiyaç olarak

gözükmemektedir. Bundan dolayı yenilenebilir enerji kaynakları (dalga, gelgit, güneş, rüzgâr, jeotermal, biokütle) günbegün daha fazla önem kazanmaktadır. Yenilenebilir enerji kullanımını arttırarak enerji ihtiyaçlarını karşılamanın yanında çevreyi ve havayı korumak daha yaşanabilir bir gezegen için tam ihtiyaç duyulan şeydir [2].

İnsanoğlu yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanarak enerji elde etmenin yanı sıra; zaman geçtikçe enerjiye bağımlılığı artmakta olup yanında kullanabilecek ve taşıyabileceği bir şekilde enerjiyi bulundurmaya daha çok isteyecektir. Taşınabilir elektrikli araçların ticari başarısı bile tamamiyle bu durumla alakalıdır. Bundan dolayı enerji depolamanın çok önemli olduğu hatta gelecekte daha da önemli hale geleceği düşünüldüğünde bilim insanlarının bu alanda çalışmalarını arttırıp; iş adamlarının ve devletlerin ise bu alana ekonomik destek olmasının önünde hiçbir sebep görünmemektedir.

Enerji depolama, enerjiyi daha sonra kullanmak üzere depolama yeteneğini ifade etmektedir. Her biri kendi yararları ve sakıncaları olan birçok farklı enerji depolama yöntemi bulunmaktadır. En yaygın enerji depolama biçimlerinden bazıları şunlardır:

- Elektrokimyasal depolama: Bu, daha sonra elektrikli araçlara güç sağlamak için veya evler, işyerleri için yedek güç kaynağı olarak kullanılabilecek enerji depolama cihazlarıdır.
- Termal depolama: Bu yöntem, daha sonra konsantre güneş enerjisi gibi teknolojiler yoluyla elektrik üretmek için kullanılabilecek ısı şeklinde enerji depolamayı içermektedir.
- Pompaj hidro depolama: Bu, enerji depolamanın en yaygın yöntemidir, bu yöntem suyu daha yüksek bir rakıma pompalamak için elektriği kullanır ve daha sonra yokuş aşağı geri akarken elektrik üretmek üzere serbest bırakılabilir.
- Volan enerji depolama: Bu yöntem, daha sonra elektrik üretmek için kullanılabilecek enerjiyi depolamak için dönen bir volanın kinetik enerjisini kullanmaktadır.
- Basınçlı hava enerji depolaması: Bu yöntem havayı sıkıştırdıktan sonra, onu bir yer altı mağarasında veya yer üstü bir yapıda depolar, ardından ihtiyaç duyulduğunda elektrik üretmek için depolanan basınçlı havayı kullanmaktadır.

Bunlardan dolayı pil teknolojilerinin ve daha başka enerji depolama hidrojen yakıt hücreleri, süper iletken manyetik enerji depolama (SMES) ve benzeri gibi

teknolojilerin her geçen gün önemi artmaktadır. Gelecekte ise kullanılması beklenen enerji depolama yöntemleri kronolojik olarak verilmiştir.

- Lityum-iyon piller: Bu, şu anda en yaygın kullanılan enerji depolama teknolojisidir ve son yıllarda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Lityum-iyon pillerin maliyet ve verimlilik açısından gelişmeye devam etmesi beklenmektedir.
- Katı hal piller: Bu teknoloji hala geliştirme aşamasındadır, ancak lityum iyon pillerden daha fazla enerji yoğun, daha güvenli ve daha uzun ömürlü olma potansiyeline sahiptir. Katı hal piller, önümüzdeki on yılda ticari olarak uygulanabilir hale gelmesi beklenmektedir.
- Redox akışlı piller: Bu pil türü, enerjiyi depolamak ve serbest bırakmak için iki elektrolit solüsyonu kullanır. Redox akış pilleri, uzun süreli enerji depolama sağlama potansiyeline sahiptir ve şu anda büyük ölçekli uygulamalarda test edilmektedir.
- Hidrojen yakıt hücreleri: Kesinlikle bir enerji depolama teknolojisi olmasa da hidrojen yakıt hücreleri, esnek ve temiz bir güç kaynağı sağlayarak, hidrojen ve oksijeni birleştirerek elektrik üretebilir ve atık ürün olarak su sunmaktadır. Teknoloji geliştikçe ve maliyetler düştükçe, hidrojen yakıt hücreleri önemli bir enerji depolama seçeneği haline gelebilir.
- Yerçekimi depolama: Bu teknoloji, enerjiyi depolamak ve serbest bırakmak için büyük ağırlıklar kullanır, bu da onu uzun süreli enerji depolama için düşük maliyetli ve ölçeklenebilir bir seçenek haline getirir. Hala geliştirme aşamasındayken yerçekimi depolaması önümüzdeki yüz yılda ticari olarak uygulanabilir hale gelebileceği bilim insanları tarafından düşünülmektedir.

Her yöntemin kendi avantajları ve dezavantajları vardır ve hangi yöntemin kullanılacağı, maliyet, verimlilik, ölçeklenebilirlik gibi çeşitli faktörlere bağlı olacaktır. Verimli, uygun maliyetli enerji depolama çözümleri geliştirmek, güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının daha yaygın kullanımını sağlamak amacıyla aktif bir araştırma alanı olup, güncelliğini koruyarak devam etmektedir.

Günümüzde pil teknolojisinin önemi her geçen gün daha da fazla arttığından dolayı pillerin geliştirilmesi ve geliştirilmiş teknolojilerin ticarileştirilmesi de olabildiğince o hızda ilerlemek durumundadır. Bunlardan dolayıdır ki her geçen gün daha da

globalleşen dünyada artık günümüz teknolojilerine sahip piller (Li-ion) yetersiz kalmaya başlamıştır. Bilim insanları daha iyi piller (çevrim ömrü, kapasitesi vb.) geliştirmek mecburiyetinde kaldığından dolayı daha birçok farklı malzemeyle pil (yeni nesil batarya teknolojileri) çalışan bilim insanlarına daha fazla ihtiyaç duyulur hale gelmiştir. Şu an lityum iyon pil teknolojilerinden sonra akademik olarak en çok çalışılan ve ticarileşmeye en yakın pil teknolojisi Li-S piller olarak öne çıkmaktadır [45]. Özellikle  $2600 \text{ Wh kg}^{-1}$  yüksek teorik enerji yoğunluğu nedeniyle ve  $1672 \text{ mAh g}^{-1}$  teorik enerji kapasitesinden dolayı gelecek nesil pil teknolojisi için gözde hale gelmiştir ve bu gelişimi hâlâ devam etmektedir. Bunun yanında Li-S pillerde doğal sülfür bolluğu, düşük toksite, üretim maliyeti düşüklüğü ve ucuz olmasından dolayı katot kısmında sülfür elementi gelecek nesil batarya teknolojisi için daha da önemli hale gelmesi beklenmektedir. Sülfürün özelliklerinden dolayı ileride pil teknolojisinde yerini almasını beklemek çok da hayal ürünü değildir. Fakat gelişmesi beklenen her pilde olduğu gibi Li-S pil teknolojisinde de bazı sıkıntılar vardır. Bunlardan en popüler olanı; istenmeyen lityum polisülfürlerin ara maddelerin içinde çözünmesinden kaynaklanan mekik etkisidir (anottan katota göç eden lityumların sülfüre yapışıp anota geri dönmesi ve geri dönerken elektrolit, katot ve anotun yapısını bozması). Bu da düşük kapasite ve hızlı kapasite solmasına (çevrim ömrü azalması) neden olur [3]. Çoğu farklı disiplinlerle ortak çalışan bilim insanları bu sorunu çözüp Li-S pilleri ticari hale getirip gelişen dünyamızın enerji depolama sorununa katkı sunmak istemektedirler. Bu gelişmelerden bir tanesi de katot malzemenin tasarımının değiştirilerek (nano gözenekli karbon sülfür, iletken polimer sülfür kompozitler vb) daha yüksek kapasite, daha yüksek enerji yoğunluğu, daha fazla güvenlik ve buna bağlı olarak daha yüksek kararlılık elde etmektir.

Bunun yanında sadece katot için katotların da ötesinde elektrolit ve anot için de çalışmalar yapılarak ve bu yapılan çalışmalar gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Özellikle elektrolitlerin üzerinde pil performansı açısından daha da fazla durulmaktadır. Hem katota hem de anota temas etmesinden dolayı elektrolitlerin performansı fazlasıyla önemlidir. Li iyonlarının taşınması görevini üstlenen elektrolitler iyonik ve elektriksel iletkenlikle doğrudan orantılıdır. Bazı elektrolitler bazı özel katı malzemeler üzerinden iyonik iletkenlik sağlarken, bazılarında ise elektrolit görevini bir sıvı üstlendiğinden dolayı sıvının lityum taşıyabilme kapasitesi elektrolitin performansını doğrudan belirler. Fakat elektrolitin sıvı olması: sülfürün; lityuma veya elektrolite yapışmasına yardımcı olup yapının bozulma ihtimalini



arttırmaktadır. Yani elektrolitin sıvı olması mekik etkisi problemini bastırmak yerine daha fazla problem oluşturmaktadır. Bundan dolayı katı hal pil (sıvı elektrolit içermeyen) teknolojisine ihtiyaç duyulmaktadır. Katı pillerin sıvı pillerden farkı elektrolitin sıvı yerine katı olmasıdır. Bu durum mekik etkisini ortadan kaldırmaktadır. Avantajları bununa sınırlı kalmayıp pilin çevrim ömrünü, pil içindeki malzemelerin bozulmasını geciktirmeyi ve daha fazla kapasite sunmasıyla birlikte yeni nesil pil teknolojileri arasında en merak edilenlerin arasında yer almaktadır. Fakat katı elektrolitlerin de bazı dezavantajları vardır (sıvı olmadığından kaynaklı). Katı elektrolitlerin (katı olmasından dolayı) ıslanabilirliği ve kararlılığı düşüktür [4]. Araştırmacılar yeni nesil katı pillerin gerek iyonik iletkenlikleri ve elektriksel iletkenlikleri için hâlâ birçok yeni malzemeler üzerinde çalışmalarına devam etmektedir.

Bu tez kapsamında yüksek iyonik iletkenlik gösteren  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektroliti belirli oranlardaki  $\text{Li}_2\text{S}$  ve  $\text{P}_2\text{S}_5$  bileşenlerinin bilyalı değirmen yardımıyla karıştırılması ile elde edilmiştir. Üretilen katı elektrolit sadece elektrolit kısmında değil aynı zamanda katot kısmında (katı elektrolit olduğundan dolayı iyonik iletkenlik sağlanması için de kullanılmaktadır. Tez kapsamında sadece katı elektrolit veya katot performansı incelenmemiş, aynı zamanda borofenin (2D bor) katot içerisine katkılanarak elektriksel ve iyonik iletkenlik üzerinde nasıl bir etki yaptığı da araştırılmıştır.  $\text{Li} / \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11} / (\text{Borofen} + \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11} + \text{Karbon siyahı} + \text{MoS}_2)$  yapısında sırasıyla anot, elektrolit ve katot içeren hücreler hazırlanmıştır. Burada genellemelerin dışına çıkılarak sülfür yerine molibden sülfür grafen yerine karbon siyahı kullanılarak borofene daha fazla odaklanabilmek amaçlanmıştır. Borofenin katotta ve tamamlanmış pil devresinde ne gibi sonuçlar verebileceği incelenmiştir. Bu bağlamda tez kapsamında özgün olarak üretilen katı elektrolitin ve katotun, pil reaksiyonlarında bir değişim olmadan (çalışır halde) iyonik iletkenliğinin ve elektriksel iletkenliğinin iyileştirilmesinin yanında elektrokimyasal kararlılığında artırılması hedeflenmiştir.



## 2. LİTYUM SÜLFÜR PİLLER

Elementel sülfür (S), bataryaların katot kısmı için heyecan verici olup gelecek nesil pil teknolojisi için umut vadetmektedir. Toksik olmayışı ve doğada bol bulunması, sürekli kullanım için çevre dostu olması sülfürün gelecek nesil pil teknolojisinde kullanımını arttırıp, önünü daha çok açmaktadır. Bunların yanısıra sülfürün teorik kapasitesi 1675 mAh g<sup>-1</sup>, enerji yoğunluğu ise 2567 Wh kg<sup>-1</sup>. Li-S piller günümüzde kullanılan ve bilinen hatta ticari olarak üretimi yapılan Li-ion pillerin spesifik enerji yoğunluğundan bile 5 kat daha fazladır. Bu kadar iyi enerji yoğunluğuna sahip olmasından dolayı Li-S piller ileride, Li-ion pillerin yerine geçeceğine kesin gözüyle bakılmaktadır. Çalışma mekanizmaları arasında fark yoktur (elektroliti sıvı olan tüm pillerin mekanizmaları aynıdır). Her iki pil de sıvı elektrolit sayesinde anottan katota yükler taşınır ve tekrar katottan anota ters yoldan ters göç ile devam eder. Bu durum pilin şarj ve deşarj olmasını sağlar. Bu mekanizma sayesinde pil cihaza gerekli enerjiyi sağlamış olur.

Bununla birlikte, ticari uygulama konusunda hala bazı sıkıntılar karşımıza çıkmaktadır. En önemlisi istenmeyen lityum polisülfid ara maddelerinin içinde çözünmesinden kaynaklanan mekik etkisi elektrolit ve separatör yoluyla Li anotuna göçü, ve bunun sonucunda da düşük kapasite ve hızlı kapasite azalmasına sebep olmasıdır. Hücre içerisinde sırasıyla bu mekanizmalar oluşur (Polisülfidin göç yolu).

- Uzun zincirli polisülfid oluşumu
- Polisülfidin sülfür konağından ayrılması
- Polisülfidin elektrolitle çözülmesi
- Polisülfidin lityum anoda doğru göçü
- Polisülfir ve lityum anot arasındaki reaksiyon.

Li-S pillerde oluşan shuttle effect (mekik etkisi) gözükmemekte olup, Li-S pillerin hâlâ ticarileştirilememesinin önünde en büyük engel olarak durmaktadır. Başka bir deyişle şarj deşarj prosesi sırasında pilde indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyon sırasında lityum katota gidip sonra tekrardan anota doğru geri dönerken lityum iyonlarının katot kısmındaki sülfüre yapışması sonucu polisülfat (Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, 3 ≤ n ≤ 8) oluşumu gözlenir. Bu olaya mekik etkisi denir. Yani katotta oluşan

çözünür yüksek sıralı polisülfidler, elektrolit yoluyla anoda taşınırlar ve düşük sıralı polisülfidlerin oluşturulmuş ürünleri katoda geri yayılabilir, böylece sonuç olarak düşük verimlilik, aktif madde kaybı ve kısa döngü ömrü ile sonuçlanan bir mekik mekanizması oluşur [5].

## 2.1. Lityum Sülfür Pillerde Gerçekleşen Reaksiyonlar

Deşarj sırasında hücrenin anotunda meydana gelen reaksiyonlar şu şekildedir:



Katotta oluşan reaksiyon ise şu şekildedir:



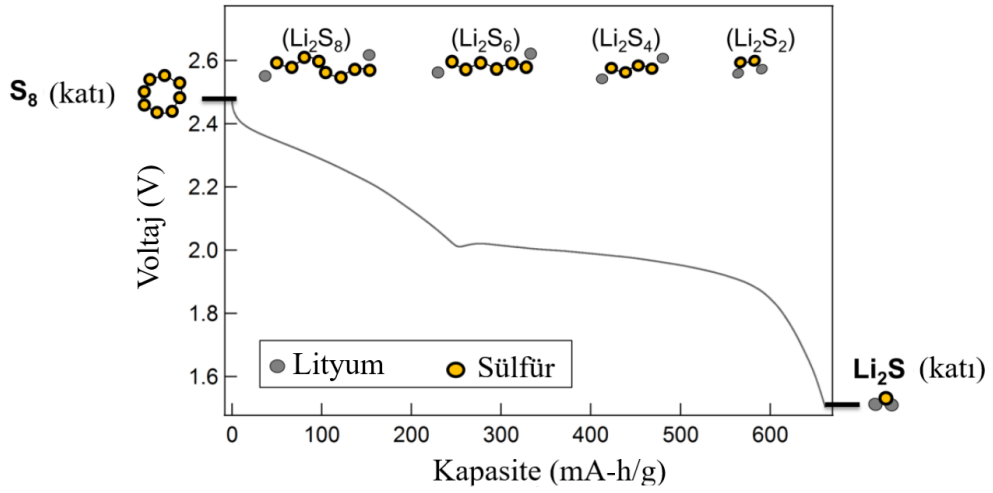
Anotta gerçekleşen  $\text{Li}^+$  iyonu elektrolitten geçerek sülfür konağına ulaşır. Bu sırada devrenin dışından  $\text{e}^-$  geçerek herhangi bir cihaza enerji sağlamaya çalışır.



Şarj sırasında ise (2.1), (2.2) ve (2.3) reaksiyonlarının tersi gerçekleşir. Ancak reaksiyon mekanizması çok daha karmaşıktır ve bir dizi lityum polisülfid reaksiyon ara ürünlerinin oluşturulduğu elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Lityum polisülfid molekülleri, birbirine kovalent olarak bağlanmış sülfür atomlarının zincirlerinden oluşur [3].

İki form mevcuttur: lityum polisülfid dianyon türleri ( $\text{Li}_2\text{S}_x$ ,  $2 \leq x \leq 8$ ) ve lityum polisülfid radikali anyonlar ( $\text{LiS}_x$  biçiminde,  $3 \leq x \leq 5$ )

Li-S pil için örnek bir voltaj profili deşarj işlemi gösterilmiştir. Burada hücre voltajı kabaca 2,45 V'ta başlar ve katot sadece  $\text{S}_8$  içerir. Deşarj başladığında,  $\text{S}_8$ , çözünür polisülfid oluşturmak için lityum ile reaksiyona girer. Sonra polisülfid türleri lityum sülfür oluşturmak üzere indirgenir. Şekil 2.1'de voltaj eğrileri gösterilmiştir. Birinci plato da lityum polisülfat oluşması için sülfür çözünür. Elemental sülfür, çözünür lityum polisülfid türlerine dönüştürülür. İkinci platoda ise  $\text{Li}_2\text{S}$  katı haline gelmeye başlamıştır. Polisülfid türlerinin katı lityum sülfüre indirgenmesi gerçekleşmiştir.



**Şekil 2.1.** Li-S hücresi için tipik deşarj voltajı profili [6].

## 2.2. Li-S Pillerde Karşılaşılan Başlıca Problemler

Karşılaşılan ilk problem  $\text{Li}_2\text{S}_2$  ve  $\text{Li}_2\text{S}$ 'nin iletken olmamasıdır. Sadece bu bileşiği değil sülfürün birçok farklı bileşiği yalıtkandır veya yüksek dirence sahiptir ( $5 \times 10^{-30} \text{ cm}^{-1}$  yüksek direnç). Buradaki yüksek direnç lityumun düşük aktif kullanımına yol açar, iç direncini arttırıp, ömrünü azaltır. Bu durum pilin daha erken çevrim ömrünün bitmesine aynı zamanda pil içinde polarizasyonlara sebep olur.

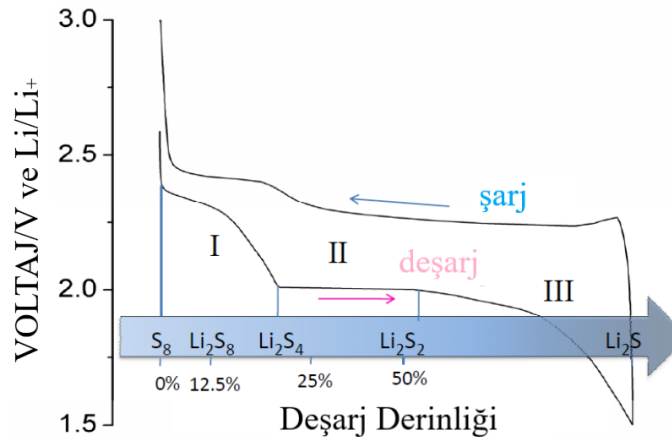
### 2.2.1. Sülfürün hacimsel genleşmesi

Sülfür deşarj sırasında genişleyen yüksek kütle yoğunluğuna sahiptir ( $2,03 \text{ g cm}^{-3}$ ). Nihai deşarj ürünleri oluşunca ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) daha da yoğunluğu düşmeye başlar ( $1,67 \text{ g cm}^{-3}$ ). Sülfür katotları tasarlanırken, pilin içinde gerilime neden olur ve lityum polisülfid türlerinin ayrılmasıyla sonuçlanan büyük bir çatlak oluşur. Bu olay döngünün düşük verimlilik ve hızlı kapasite düşüşüne yol açması ile sonuçlanır. İletken polimer malzemelerin kullanılması veya bağlayıcı içermeyen sülfür elektrotları üretilerek araştırmacılar bu sorunları hafifletmeye çalışırlar [7].

### 2.2.2. Hızlı kapasite solması

Sülfür oranı elektrokimyasal sistemlerde hücrenin performansında önemli bir rol oynamaktadır. Sülfür yalıtkan olduğundan dolayı sadece sülfür oranı değil, sülfürün yanına eklediğimiz (iletkenliği artırması için eklediğimiz diğer malzemeler) malzemeler, katot hazırlandıktan sonra pil testlerinde hızlı kapasite solması gözlemlenebilir. Hızlı kapasite solmasının en büyük özelliklerinin başında  $\text{Li}_2\text{S}$  ve

$\text{Li}_2\text{S}_2$  yalıtkan oluşundan kaynaklı olup katottan elektrolite geçerken elektrolitte çözünmeden anot yüzeyinde anot birikir ve aktif malzeme kaybına uğrar.



Şekil 2.2. Li-S pillerin şarj-deşarj davranışları temsili [8].



Elementel sülfürün lityum polisülfidlere indirgenmesi çok daha karmaşıktır.

I. Polisüfit zincirindeki azalma polisülfid sülfürün indirgenmesi



II. Li<sub>2</sub>S nin hızlı indirgenmesi sonucu polisüfud zincir uzunluğu korunabilir ancak toplamda elektrolit içindeki lityum polisüfit konsantrasyonunda azalma olur.



III. Lityum polisüfitlerin elektrokimyasal indirgenmesinin asıl mekanizması daha karmaşıktır ve elektrolit sisteminin birinci veya ikinci mekanizması, bileşime bağlı olarak uygulanabilir.

Lityum sülfür pillerin şarjında kısa zincirli polisülfatlar uzun zincirli olanlara dönüşür. Bunun şeması aşağıda verilmiştir.



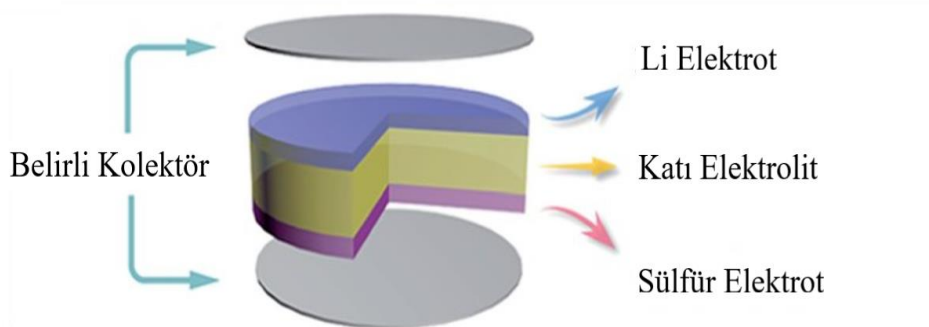
Bu işlemin sonunda uzun zincirli polisülfitler elementler sülfüre indirgenir. (potansiyel aralığı 2,4 ~ 2,6 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)



Elektrolit çözeltilerinin viskozitesi, artan lityum polisülfit ile artar. Bu nedenle, elektrolit ve polisülfit viskozitesinin ayarlanması arasındaki etkileşim Li-S piller için çok fazla öneme sahiptir [8].

### 2.3. Katı Hal Lityum Sülfür Piller

Katı hal lityum sülfür pilleri (katı lityum pilleri) diğer pillerden (elektroliti sıvı olan pillerden) ayıran şey sıvı elektrolit ve seperatör yerine (2 malzeme yerine) yalnızca iyonik iletkenliği yüksek tek bir katı elektrolit kullanabiliyor olmasıdır. Bu da pil bileşenlerinden sıvının çıkarılmasını yani pilde sıvının bulunmamasına sebep olur. Katı hal lityum pillerinde kullanılan katı elektrolitler böylelikle seperatör ve sıvı elektrolitin yerini alarak sadece malzemeden tasarruf etmenin yanı sıra; bir malzemenin daha az malzeme ile yapılabiliyor olması aynı zamanda malzemenin dizaynını da kolaylaştıracaktır.

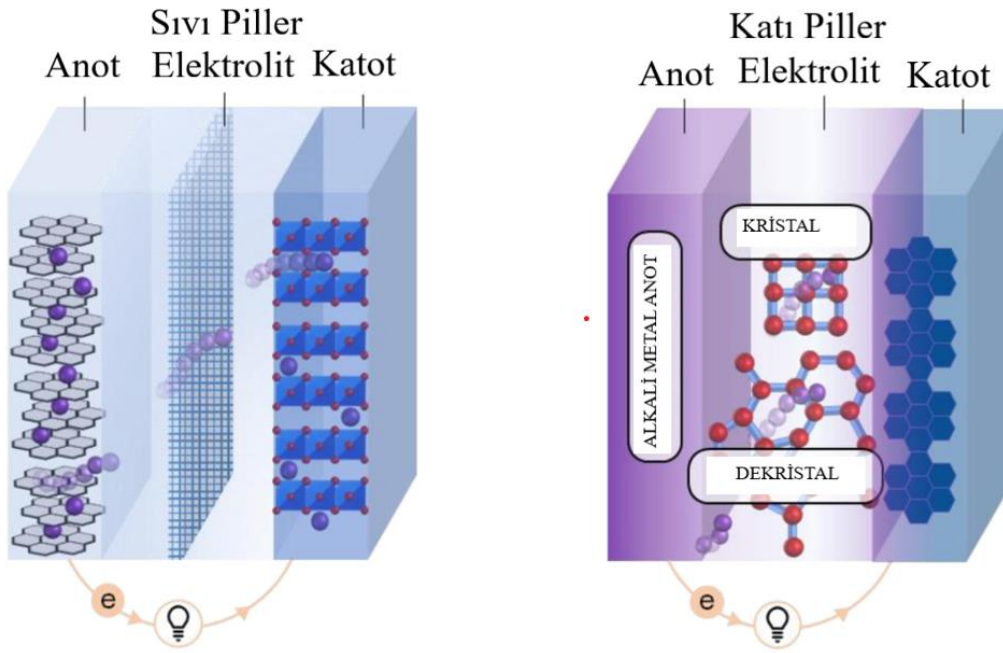


Şekil 2.3. Katı Elektrolite Sahip Pil Hücresi [9].

#### 2.3.1. Katı elektrolit ve sıvı elektrolit arasındaki farklar

Sıvı elektrolitlerde son yapılan geliştirmeler ve çalışmalar sayesinde elektrolit ömrünün nerdeyse 5 yıl civarlarına çıktığı görülmektedir[10]. Bu durum şimdilik telefon, bilgisayar gibi elektronik cihazlarda yeterli gibi gözükse bile ileride

yetemeyeceğini şimdiden görmek çok zor değildir. Bunun yanısıra 5 yıllık bir süreç belki elektronik araçlar için yeterli gözükse bile bunu otomotiv sanayisi için düşünersek pek yeterli olmayacaktır. Sıvı elektrolitlerde sıvının çok fazla reaksiyona girmesinden dolayı pil ömrünü bu durum olumsuz etkilemektedir. Fakat bu durum katı elektrolitli katı pil sistemlerinde değişiklik göstermektedir. Katı pillerde ana ve yan reaksiyonlar sıvı pillere oranla daha az görülmektedir. Sıvı elektrolitlerdeki sıvının katottan anoda göç ederken veya anottan katoda göç ederken; anottaki parçacıkları veya katottaki parçacıkları diğer taraflara taşıyarak pilin iyonik iletkenliğini sağlayan mekanizma aynı zamanda bozulma sürecini de hızlandırır. Sıvı pillerde lityum iyon transfer sayısı 0,5 civarlarında iken bu oran katıda ise 1'dir. Buradan çıkan değerler bize yan reaksiyonların geliştirmeyip pilin yapısını ve pilin ömrünü (sıvı elektrolitli pillere oranla) daha uzun gideceğinin bir göstergesidir.



**Şekil 2.4.** Katı ve Sıvı Elektrolit Arasındaki İyonik Difüzyon Farklılıkları [11].

Gelecekte otomobil sistemlerinde hatta uçak ve daha ağır taşıtlarda (tır vb.) gerek enerji gerek güç yoğunluğundan dolayı her şekilde katı pillerin yaşadığımız gezegene olan katkısını daha ilerleyen zamanlarda daha net bir şekilde anlaşılacaktır. Daha ağır taşıtların (uçak, tır vb.) günümüz teknolojisi pillerle kalkışı ve devamlılığı zor olduğu anlaşıldığında katı elektrolitli katı pillere talep her zaman olduğundan daha fazla artacaktır. Bunlara nispeten katı pillerin en önemli özelliklerinden biri de katı pillerin



ömrünün uzunluğudur. Bu durum katı elektrolitlere sahip katı pillerin gelecekte kullanılmasına kesin gözüyle bakılmasını sağlamaktadır [12].

### **2.3.2. Patlama riskini minimalimize eder**

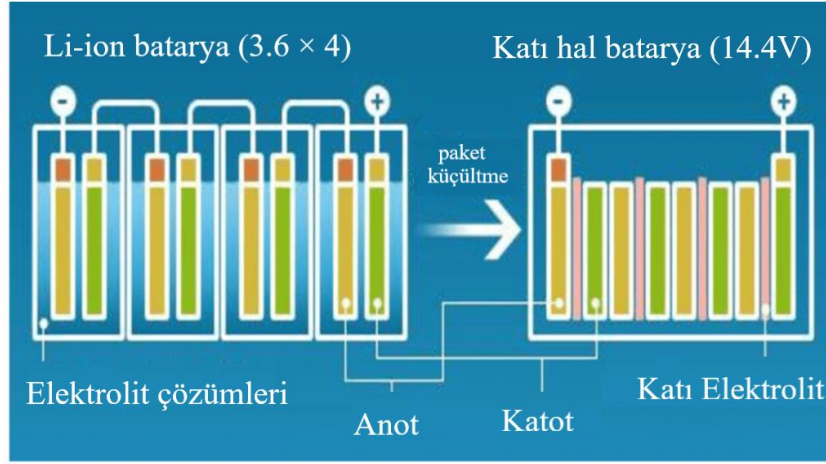
Günümüz dünyasında özellikle lityum iyon pillerde eskiden olan ve hâlâ devam eden patlama ve yanma sorunları, eskisine oranla artarak devam etmektedir. Son dönemlerde birkaç Tesla arabalarının yanması da dünyanın daha da bu sorunlarla uğraşacağını göstermektedir. Patlama sorunları her ne kadar küçük batarya sistemlerini etkilemese de gelecekte arabalarda ve daha ağır taşıtlarda elektroliti sıvı olan (sıvı piller) pillerin gelecekte daha başka sorunlarla karşı karşıya kalması beklenmektedir. Bu riskler canlı hayatını da doğrudan etkilemektedir. Bu risklere önlem alıp olabildiğince riskleri azaltmak; insan ve doğanın geleceği için fazlasıyla önem arz etmektedir.

Bunlardan dolayı bu riskleri minimize etmek için bilim insanları tarafından laboratuvarlarda katı piller geliştirilmeye devam etmektedir. Aynı zamanda katı pillerin sıcaklığa dayanımı sıvı pillerin dayanımından çok daha yüksektir. Sıvı pillerde 130-150°C sıcaklıklara ulaştığında sıvı pilin yapısı bozularak ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşir. Sıvı elektrolitli pillerde organik veya inorganik bileşiklerin fazlalığı kararlılığını koruyamayarak bozulmaları için süreci hızlandırır. Sıvı elektrolitlerin dayanabileceği maksimum sıcaklıklar 60-70°C civarındır[13]. Bu sıcaklıklarda sıvı elektrolitin elektrotla temas anında hidrokarbon gazları ( $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ) açığa çıkar ve pilin yapısını bozulmasını hızlandırırlar.

### **2.3.3. Katı elektrolitlerin enerji yoğunluğu**

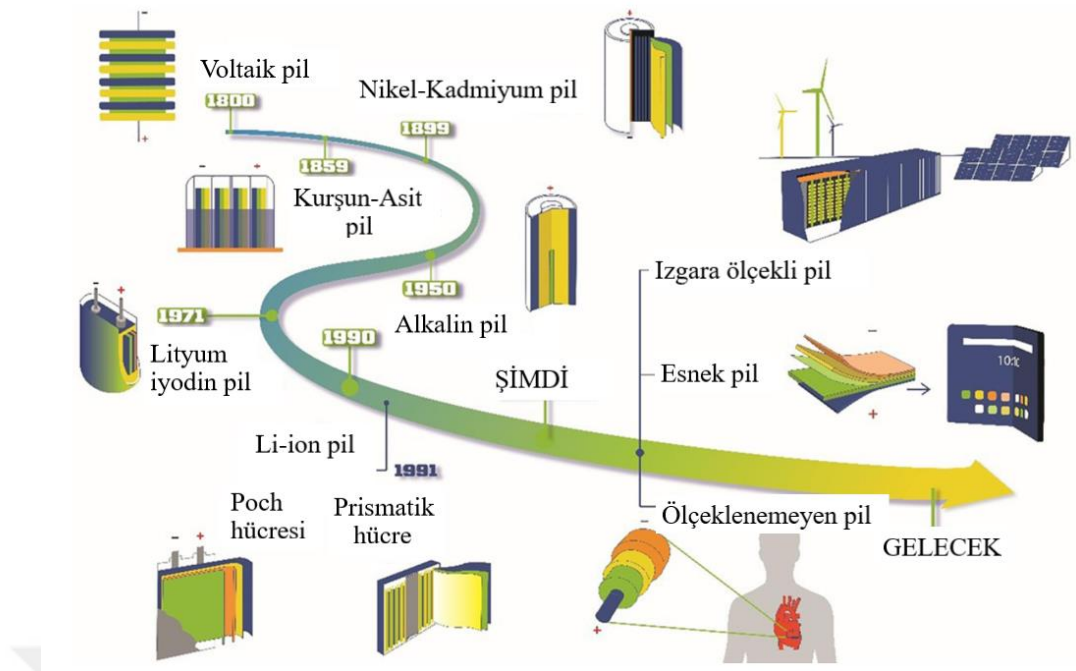
Katı elektrolitli pillerin enerji yoğunluğu, sıvı elektrolitli pillerin enerji yoğunluğundan çok daha fazladır. Elektrokimyasal pencere bakımından da yüksek voltajlı katotlar ile çalışabilirler; sıvı elektrolitlerin elektrokimyasal penceresi ise katı pillere göre çok daha düşüktür. Bu da katı elektrolitlerin daha yüksek voltajda çalışmasına imkân sağlar. Özellikle bazı elektrikli cihazlar çalışabilmeleri için yüksek voltaj değerlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum gösteriyor ki katı pillerin sıvı pillere göre daha yüksek voltajlarla çalışmak isteyen cihazları çalıştırabilme kabiliyeti daha yüksektir. Sadece yüksek voltajtan değil paketlenme stilinden dolayı da sıvı elektrolitlerin sızıntı yapmadığına hiçbir zaman emin olamayız. Bu da sıvı pillerin seri bağlanması engelleyen en büyük problemlerden biridir. Bu sistemde her bir sıvı pil

hücresine ayrı bir paket gerekmektedir. Katı pilde ise tek bir paket yeterli olacaktır. Yani katı piller sıvı pile oranla daha sıkı paketlenabilir. Bundan anlaşılacağı gibi katı pilde gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğunu sıvı pile oranla daha rahat korunabilmektedir.



**Şekil 2.5.** Sıvı ve katı elektrolitli iki farklı sistemden oluşan pillerin paketlenmesinde yaşanabilecek sıkıntılar [14].

Sadece pillerin paketlemelerin de değil ısı kontrol ünitelerinde de (sıvı olmasından dolayı) sıkıntılar yaşanmaktadır. Hem sıvı sistemler (sıvı elektrolitli piller) risk faktörünü arttırmaktadır. Hem de yüksek sıcaklıklara çıkıldığında katı elektrolitli piller daha iyi performans gösterirken; (sıcaklık katı pillerde iyonik iletkenliği; iyonik iletkenlikten dolayı da elektriksel iletkenliğini arttırmayı sağlar) sıvı elektrolitli piller de ise yüksek sıcaklıkta daha tehlikeli bir hâl alabilmektedir. Sadece tehlikeli hâl alması değil aynı zamanda üretim bandında da (seri üretimde) ekstra bir maliyete (ekstra soğutma bandı) sebep olmaktadır. Aşağıda da şekildeki (şekil 2.6) gibi pillerin geçmişten günümüze gelene kadar ne kadar yol aldığı gözükmektedir. Katı pillerin gelişmiş kaplama yöntemleriyle veya daha seri üretime uygun pelet oluşturulmuş katı elektrotlarla katı pillerin üretilmesi gelecek için umut vadeci gözükmektedir.



Şekil 2.6. Pillerin geçmişten geleceğe evrimi [15].

## 2.4. Katı Elektrolitler

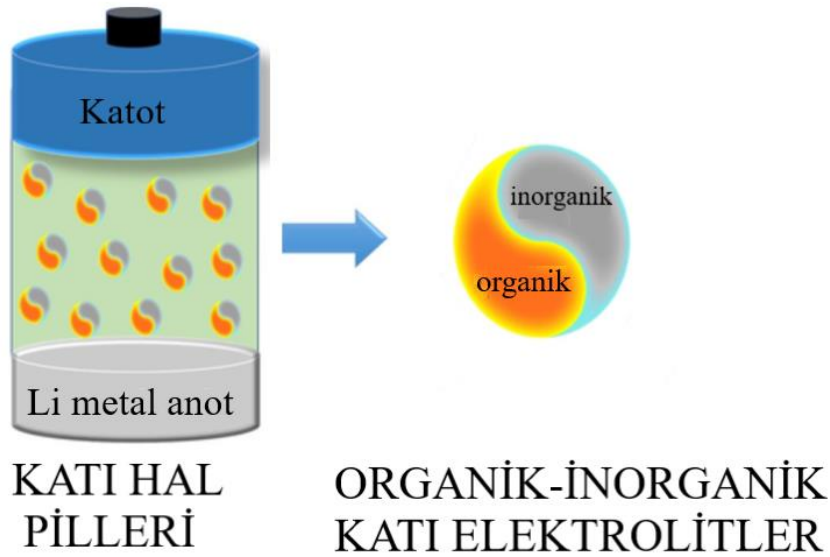
Bildiğimiz gibi diğer sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında en belirgin iki özelliği çok daha fazla güvenli ve enerji yoğunluğu yüksektir. Sebebi elektrolitin sıvı yerine katı olmasıdır. Bu zamana kadar katı elektrolitlerde birçok iyileştirmeler yapılmış olup hala da yapılmaya devam etmektedir. Ama mekanik ve elektrokimyasal olarak (ticari olarak kullanılabilmesi için) hala birçok eksikliğe sahiptir. En belirgin sorunlar:

- (i) Katı elektrolitin mümkün olduğunca iyonik iletkenliğini artırmak ve geliştirmek (elektrolit kısmında daha iyonik iletkenliği yüksek malzemeler kullanmak)
- (ii) Katot ve anotun elektrolit ile kimyasal olarak kararsız olması
- (iii) Katı pil tasarımında elektrotlar ve elektrolitlerin etkisi (son dönem çalışmalarında elektrotlara sinterleme yaparak yüzey alanı artırılıp katı pil de karşılaşılabilecek sorunlar ortadan kaldırılıyor).

Bunların yanında katı elektrolitler sadece güvenlik için değil yüksek voltajlarda çalışabilecek büyük araçlarında geleceğidir ve doğası gereği termal stabilitesi yüksek olduğundan dolayı gelecek nesil pil teknolojileri için en uygun adaylardır. Aynı zamanda sıvı pillerin soğukta çalışmama, sıcakta ise patlama riski varken; katı pillerde sıvı pillere nazaran bu risk çok daha düşüktür. Katı piller sadece enerji yoğunluğunu arttırmakla kalmaz. Güç yoğunlukları da deneysel çalışmalarda iyi sonuçlar verdiği

gözükmektedir. Bundan dolayı katı elektrolite bağlı çalışmalar gün geçtikçe hız kazanmaktadır. Fakat katı elektrolitlerin hâlâ iyonik iletkenlikleri istenilen seviyelerde değildir.

Başlıca bilimsel çalışan araştırmacılar inorganik, organik ve kompozit elektrotlar üzerine çalışılmalar yürütmektedir. Bazı inorganik elektrolitler şimdiden sıvı elektrolitlere rakip olmuş durumdadır.  $10^{-4}$  S/cm civarı iyonik iletkenlikler elde edilmektedir. Organik polimerler ise inorganik polimerlere oranla büyük ölçüde farklılık gösterir. Bunun yanında hem doğal oldukları için çevreye zararlı değildir ve genelde yumuşak yapıda olurlar bu da ileri nesil uzay çalışmaları, giyilebilir enerji depolama cihazları, nano piller için gelecek vadedecek katı elektrolitlerdendir. Bu durum daha farklı pil dizaynlarına izin verir. Ancak bu malzemeler inorganik elektrolitler kadar iyonları iyi iletmezler ( $10^{-5}$  S/cm). Bunun yanı sıra yüksek volt değerlerinde de inorganiklere oranla daha hızlı oksitlenme ve bozulma yaşarlar.



**Şekil 2.7.** Katı Pillerde Organik ve İnorganik Elektrolitler [16].

Organik ve inorganik elektrolitlerin kendilerine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Araştırmacılar her ikisinin dezavantajlarını yok edip avantajlarını kullanmak istemesinden dolayı kompozit katotlar ortaya atmışlardır. Bazı araştırmacılar ise iki farklı elektrolit türü olan seramik ve polimer elektrolitleri birleştirerek yeni arayışlara (iyonik iletkenliği artırmak için) girmişlerdir. Kompozit malzemelerdeki amaç her iki

malzemenin de avantajlarını tek bir malzeme altında toplayabilmektir. Aynı zamanda sadece iyonik iletkenlikte oluşan sorunları değil arayüz temas sorunlarını da araştırmacılar tarafından geliştirilen kompozit elektrolitlerle çözülebileceğine düşünmektedir.

Ayrıca katı piller için ihtiyaç duyduğumuz katı elektrolitler Li-S pillerde en çok karşılaşılan problem olan mekik etkisinede bir çözüm yolu bulmaktadır. Sıvı elektrolitlerde olan elektrolit sıvısının anottan katota, katottan anoda doğru göçü sırasında pilin ömrünü kısaltmasına sebep olup, sadece ömrünü kısaltmak ile kalmayıp aynı zamanda pili çalışamaz hale getirebilmektedir. Bu problemlerin birçoğu katı elektrolitlerin bozulmasına sebep olan en belirgin faktörlerdir. Bunun sebebi ise lityum iyon difizyon kinetiği, elektrot elektrolit arayüzü ve bileşenler arasındaki temas ile bağlantılıdır [17].

#### **2.4.1. Katı elektrolitlerin zorlukları ve çözümleri**

Katı elektrolitli katı pil sistemlerinde elektrokimyasal pencereden bakılırsa katı elektrolitin sıvı elektrolitlere oranla çok daha avantajlarının olduğu görülebilmektedir. Katı elektrolitli sistemleri cazip kılan en belirgin özellikleri; yüksek iyonik iletkenlik ( $\sigma_{Li}^{+} 10^{-4}$  S/cm), Li-S pillerde oluşan dentritler ve mekik etkisi sorunlarını önleyebilmek, yeterli mekanik mukavemet, yapısal kusuraların az olması, katı pillerin kolay hazırlık süreçleri, daha düşük maliyetli ham kaynakları daha rahat şekilde kullanılabilirliği, lityum transferi için daha düşük aktivasyon enerjisidir.

Araştırmacılar, bu alanda çalışan özel şirketler ve bilim insanlarının birçoğu sadece yüksek iyonik iletkenliğe sahip elektrolitler aramamaktadırlar. Bazıları daha etkili elektrotları üretmeye çalışmaktadırlar. Bazıları ise elektrolit ile elektrot arayüzeyini optimize ederek (teması arttırmak veya nanokaplamalar yaparak) pilin performansını iyileştirmeye ve geliştirmeye devam etmektedirler.

#### **2.4.2. Elektrot-elektrolit arayüzey performansı**

Son yıllarda katı elektrolit üstüne artan çalışmalar ile birlikte bilim insanları seramik katı elektrolitleri (daha kararlı ve iyonik iletkenliği daha yüksek), polimer elektrolitlerden daha iyi olduğunu söylemektedir. Fakat iyonik iletkenliklerinin yüksek olması tane sınırlarında büyük bir iyon bariyeri oluşmasına yol açmaktadır. Bu durum enerji yoğunluğunu belki baltalamıyor ama güç yoğunluğunu baltaladığı bir kesinat olarak gözükmemektedir.

Elektrolitlerin bir görevi ise elektrotlar arasında iyi bir arayüzey oluşturmaktır (Günümüzde çok iyi bir şekilde bu arayüzey şartları oluşturulamamaktadır. Bunun için daha fazla kaplama teknolojisinin gelişmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Bilinen en iyi kaplama teknolojilerinden biri olan Atomik Katman Biriktirme (ALD) teknolojisi ile ilgili elektrolit kaplama çalışmaları hız kaybetmeden devam etmektedir). Çok iyi bir arayüzey oluşturulabilirse yüzeyler arasındaki direnç  $1,710 \Omega$ 'lardan  $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 'lere bile indirilebilir. Arayüzeyde olan kusurları azaltmak pilde oluşan kapasite kayıpları ve arayüzey sorunları minimuma indirebilmenin en önemli yollarında birisidir. Pildeki empedansı azaltarak iyonların daha rahat hareket etmesini sağlamaya; anot, katot ve elektrolit arasındaki temassızlığı ve tutarsızlığın oluşmamasını sağlamaktır. Bundan dolayıdır ki elektrolit ile elektrot arasındaki arayüzey problemleri de çözülmeyi bekleyen en önemli sorunlardan biridir.

Seramik katı elektrolitler, diğer katı elektrolitlerle (cam, polimer vb.) karşılaştırıldığında daha sert ve daha az izotropiklerdir.

#### **2.4.3. Sülfür esaslı katı elektrolitler**

Sülfür içeren katı elektrolitler son dönemlerde en çok çalışılan katı elektrolit çeşitlerindendir ve her geçen gün sülfür katı elektrolitler üzerine çalışmalar artmaktadır. Özellikle son zamanlarda  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  ve  $\text{Li}_{11}\text{Si}_2\text{PS}_{12}$  katı elektrolitler bilimsel çalışmalarda çok fazla rağbet görmektedir. Hatta bu malzemelerin iyonik iletkenlikleri kimi zaman  $10^{-2} \text{ S/cm}$  değerlerini görmektedir.

Tasarlanan sülfür esaslı katı elektrolitlerin belirli bir yapıları olmak zorundadır. Çünkü katı elektrolitin görevi, hareket eden iyonların (uygun boyutu ile) iletimini sağlamaktır. Bazen düzensizlikler olabilir ve sülfürün yarıçapından dolayı  $\text{Li}^+$  taşıma olayında lityum geçen boğazları büyütebilir. Bu da daha rahat polarize olmasına sebep olur. Fakat sülfür polarize olma kabiliyeti olarak en iyilerden biridir. Bu durumda  $\text{Li}^+$  iyonlarıyla olan etkileşimi azaltır ve nispeten iyi bir iyonik iletkenlik sunar. Örneğin tablo 2.1'de  $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{GeS}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$  bileşikleri listelenmektedir.

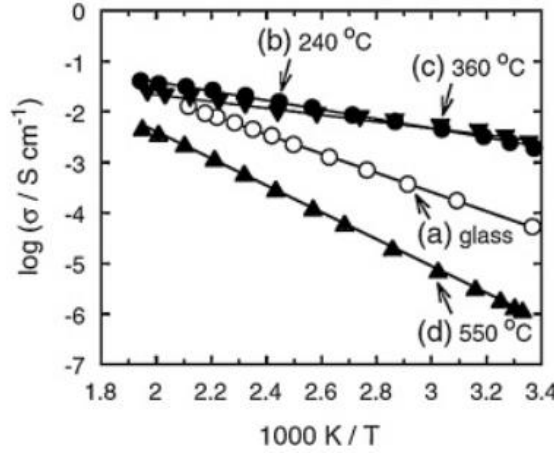
**Tablo 2.1.** Farklı Katı Elektrolit Bileşikleri [18]

| Kompozisyon                                                                                     | İletkenlik<br>S/cm    | Sınıflandırma |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------|
| 2Li <sub>2</sub> S-P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                                | $1.0 \times 10^{-4}$  | Glass         |
| 70Li <sub>2</sub> S-30P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                             | $5.4 \times 10^{-5}$  | Glass         |
| 75Li <sub>2</sub> S-25P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                             | $2.0 \times 10^{-4}$  | Glass         |
| 70Li <sub>2</sub> S-30P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                             | $3.2 \times 10^{-3}$  | Glass-ceramic |
| 80Li <sub>2</sub> S-20P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                                             | $7.4 \times 10^{-4}$  | Glass-ceramic |
| Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11-2</sub>                                                | $5.4 \times 10^{-3}$  | Glass-ceramic |
| Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub>                                                  | $1.7 \times 10^{-2}$  | Glass-ceramic |
| Li <sub>3.25</sub> P <sub>0.95</sub> S <sub>4</sub>                                             | $1.3 \times 10^{-3}$  | Glass-ceramic |
| $\gamma$ -Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>                                                       | $3.0 \times 10^{-7}$  | Crystalline   |
| $\beta$ -Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>                                                        | $1.6 \times 10^{-4}$  | Crystalline   |
| Li <sub>3.25</sub> Ge <sub>0.25</sub> P <sub>0.75</sub> S <sub>4</sub>                          | $2.2 \times 10^{-3}$  | Crystalline   |
| Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub>                                               | $1.2 \times 10^{-2}$  | Crystalline   |
| Li <sub>10</sub> SnP <sub>2</sub> S <sub>12</sub>                                               | $4.0 \times 10^{-3}$  | Crystalline   |
| Li <sub>11</sub> Si <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>12</sub>                                 | $>1.2 \times 10^{-2}$ | Crystalline   |
| 80(0.7Li <sub>2</sub> S-0.3P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> )-20LiI                                | $5.6 \times 10^{-4}$  | Glass         |
| 95(0.8Li <sub>2</sub> S-0.2P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> )-5LiI                                 | $2.7 \times 10^{-3}$  | Glass         |
| Li <sub>7</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> I                                                 | $6.3 \times 10^{-4}$  | Crystalline   |
| 56Li <sub>2</sub> S-24P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> -20Li <sub>2</sub> O                        | $>1.0 \times 10^{-4}$ | Glass         |
| 75Li <sub>2</sub> S-21P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> -4P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>             | $>1.0 \times 10^{-4}$ | Glass         |
| 67.5Li <sub>2</sub> S-7.5Li <sub>2</sub> O-25P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>                      | $1.1 \times 10^{-4}$  | Glass         |
| 0.33(0.7B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -0.3P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> )-0.67Li <sub>2</sub> S | $1.4 \times 10^{-4}$  | Glass         |
| 67(0.75Li <sub>2</sub> S-0.25P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> )-33LiBH <sub>4</sub>                | $1.6 \times 10^{-3}$  | Glass         |

Birçok farklı yöntemle Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> bu bileşik hazırlanabilir. Genellikle oda sıcaklığında Li-ion pillerde  $10^{-4}$  S/cm üzeri iyonik iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bu ikili sistemlerde kristalografik olarak amorf yapılar elde edilir. Bu yapıda genellikle yüzde 70 veya 75 Li<sub>2</sub>S içeriği kullanılır. Bu camsı tozlar, tez çalışmasına da konu olan Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> süper iyonik iletkenlik ile ön plana çıkarlar ( $1.7 \times 10^{-2}$  S/cm). Bu camsı iletkenliği artırmak için bu elektrolitlere farklı yaklaşımlar önerilmiştir. En önemlisi bu katı elektrolitlerin termodinamik olarak kararlı olup olmadığıdır [19].

Ancak bazen iyonik iletkenlik için farklı sonuçlarda rapor edilmiştir (Cu<sup>+</sup> iyonu ile yapılan katı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin ciddi oranda iyileştiği). Genellikle bu katı elektroliti üretmek için aslında birkaç farklı yöntem mevcuttur. Eğer mekanik yöntemle üretilecekse bilyalı değirmen yardımıyla neredeyse 1 gün boyunca karıştırılarak veya sıvı yöntem ise yine uygun solüsyon hazırlanmak şartıyla yine neredeyse bir gün glove box'ın içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla hazırlanır. Daha sonra fırın içerisinde 240 ile 250 °C arasında 2 veya 2 saat 30 dakika gibi tutularak gerekli fazda kristalleşmesi sağlanır. Bu sıcaklıkta istenilen fazda çöken numuneler hızlıca suda soğutularak kristallenir. Şekil 2.8'de görüldüğü üzere birçok farklı

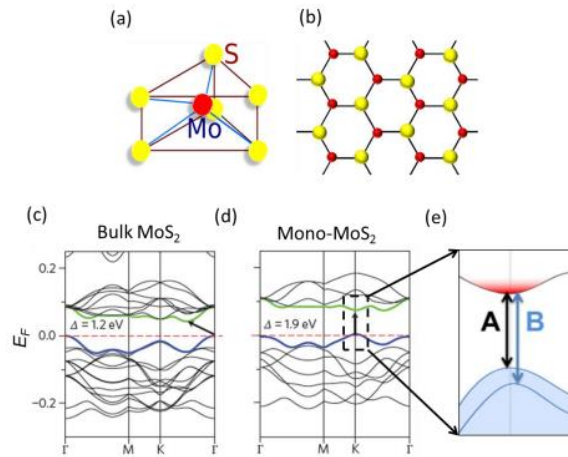
sıcaklıkta termal analiz alınmış olup hangi sıcaklıkta ısıtılmasının katı elektrolit için daha iyi olduğunu anlaşılmasını sağlamaktadır.



**Şekil 2.8.** Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Cam-Seramiğinin Termal Analizi [18].

## 2.5. MoS<sub>2</sub>

Atomik yapısı altıgen olan MoS<sub>2</sub>'nin aynı zamanda dikalkojenitlerinin geçiş metali ailesinden gelir (MX<sub>2</sub>, M = Mo, W; X = S, Se, Te) ve 2D yapılu bir malzemedir. MoS<sub>2</sub> üçgen prizmatik yapıda üst üste katmanlanmıştır (iyonların rahat hareketine izin verir). Elektron gap (boşluk) bölgesi 1.29 eV bant aralığına sahiptirler. Bundan dolayı tek katmanlı MoS<sub>2</sub> yapısı yarı iletkenler ve optik özellikler gösterir [20].



**Şekil 2.9.** a, b) MoS<sub>2</sub>'nin kafes yapısı c, d, e) Bant Yapısı yoğunluk fonksiyonel teorisinden hesaplandığı gibi toplu ve tek katmanlı-MoS<sub>2</sub>. (Yığın için dolaylı, tek katmanlı-MoS<sub>2</sub> için doğrudan). [21].

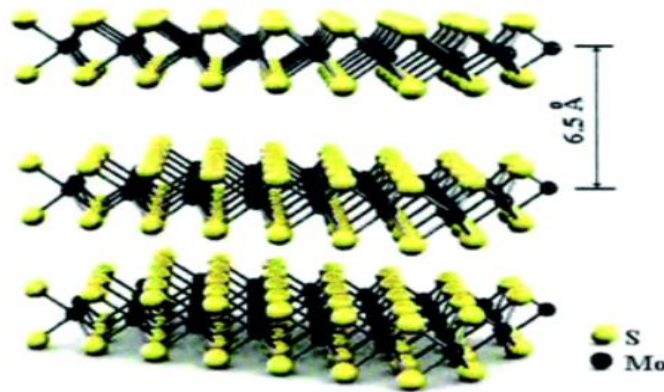


### 2.5.1. MoS<sub>2</sub>'ün pillerdeki kullanımı

Pil uygulamalarında ise tercih edilme nedenlerinden biri 670 mAh g<sup>-1</sup> teorik kapasiteye sahip olmasıdır. Bundan dolayı çoğu pil üzerinde çalışan araştırmacılar lityum yerine MoS<sub>2</sub> kullanmayı hedeflemektedir. Teorik yoğunluğundan dolayı anot yerine kullanılması üzerinde durulmuştur. Yalnız yapının sülfür içermesinden dolayı (sülfürün düşük elektriksel iletkenliği) anot olarak kullanılmasını zorlaştırmaktadır (Anot olarak çalışan bilim insanları sülfürün elektriksel iletkenliğini nasıl arttırabileceklerine dair çalışmalar yapmaktadırlar). MoS<sub>2</sub>'ün teorik kapasitesinin iyi olmasından dolayı batarya kullanımlarından gelecekte literatürde daha fazla çalışılan bir malzeme olması beklenmektedir ve pilin anot kısmında daha farklı tasarımlar ilerleyen zamanlarda daha fazla karşımıza çıkacaktır. Anot olarak kullanımında daha fazla zorlukla karşılaşıldığı için, bu konu üzerine çalışan araştırmacılar katotta kullanımı üzerinde yoğunlaşıp çalışmalar yapmaktadırlar.

Aynı zamanda Li-S bataryalarda MoS<sub>2</sub>'nin iki boyutlu ve katmanlı bir yapıya sahip olmasından dolayı shuttle effect (mekik etkisini) engelleyebilir. Kısmen polisülfürlerin hareketini kısıtlar. Lityum ile tepkimeye girdiğinde ( $\text{MoS}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mo} + 2\text{Li}_2\text{S}$ ) yapısı oluşur ve enerji yoğunluğu grafinin bile neredeyse iki katı kadardır (372 mAh g<sup>-1</sup>).

Molibden sülfürün katmanlı yapısına ithafen h-BN, Siloksen ve WS<sub>2</sub> benzeri katmanlı bir yapıya sahiptir. Ayrıca her katman S-Mo-S benzeri kovalent bağlı sandviç yapı oluşturur. Yani molibdenin her katmanı sülfür atomları dış taraflarında olacak şekilde molibdeni çevreler ve van der Waals kuvvetiyle bağlar. Katmanlar arası boşluklar 65 nm (nanometre) civarlarındadır. Şematik olarak Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. MoS<sub>2</sub>'nin Yapısı [3].

MoS<sub>2</sub>'nin bu yapısı katmanlar içindeki etkileşimi güçlü yapıp, katmanlar arasındaki etkileşimi ise zayıf yaparak anottan gelen lityumların daha iyi yapıya girebilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca bu yapı doğasından ötürü iyi bir şarj depolama alanına sahiptir. Bundan dolayıdır ki kendisine oranla kat ve kat daha fazla olan lityum iyonlarını kendi yapısında tutup depolayabilir. Li-S pillerin katot kısmında kullanılan MoS<sub>2</sub> ve Li<sup>+</sup> arasındaki elektrokimyasal reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



MoS<sub>2</sub>'de ki güçlü adsorpsiyon, Li-S pillerde oluşan polisülfüdün çözülmesini önleyebilir. Böylece, yüzlerce şarj/deşarj döngüsü boyunca daha düşük hacim genişlemesi ve daha iyi döngü kararlılığı sağlayabilir. Polisülfütlerde oluşan güçlü adsorbisyonu MoS<sub>2</sub>'nin yardımıyla reaksiyon kinetiğini hızlanması ile başlayan elektronların hızlı transferiyle sonuçlanan bir mekanizma oluşur.

### 2.5.2. MoS<sub>2</sub>'nin elektriksel özellikleri

MoS<sub>2</sub> yapısı diğer katottaki aktif malzemelere oranla daha ağır (molibdenin atom ağırlığından dolayı) olmakla kalmaz aynı zamanda daha iyi bir kapasite ve döngü kararlılığı sunar. Bundan dolayıdır ki son zamanlarda Li-S katı pillerde katotta veya anotta son çalışmalarda kullanım alanları artmıştır ve kullanılan MoS<sub>2</sub>'nin elektrokimyasal performansı iyileştirdiği kanıtlanmıştır. Üç farklı tür MoS<sub>2</sub> yapısı mevcuttur.

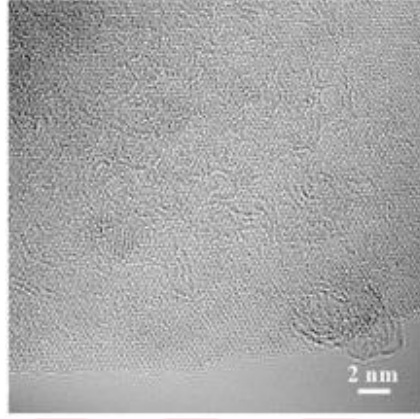
- i) Tek boyutlu nanotüpler
- ii) İki boyutlu nanotabakalar
- iii) Üç boyutlu nano yapı ve nanoparçacıklı yapılar

#### 2.5.2.1. Tek boyutlu MoS<sub>2</sub> yapıları

Şekil 2.11'de CVD yöntemi ile üretilmiş tek katmnlı kristalin MoS<sub>2</sub> yapısının TEM görüntüleri yer almaktadır [54]. Biriktirme işleminin SiO/SiO<sub>2</sub> yüzeyine başarıyla gerçekleştirildiği bildirmiştir.

Mo 3d<sub>3/2</sub> ve 3d<sub>5/2</sub> pikleri konumları sırasıyla 230 ve 233.2 eV, 2p<sub>1/2</sub> ve 2p<sub>3/2</sub> pikleri ise sırasıyla konumlarının enerji seviyeleri 164 ve 162.9 eV'dir. Mo piklerinin konumları

2H-MoS<sub>2</sub> kristalleri için tutarlı olduğu gözükmemektedir. CVD yöntemi ile üretilen MoS<sub>2</sub> azot ile havzaya taşınan molibden ve sülfürün Mo<sup>+6</sup>'dan (MoO<sub>3</sub>) Mo<sup>+4</sup>'e (MoS<sub>2</sub>) indirgenmesi ile 2D yapılı MoS<sub>2</sub> elde edilmiştir. Mo 3d ve S 2p'nin oranları yaklaşık 1:1.97'dir. Bu ince kaplama yöntemiyle üretilen film stokiometrik ve S boşlukları bulunmaktadır.



**Şekil 2.11.** MoS<sub>2</sub> yapısının TEM Görüntüsü [54]

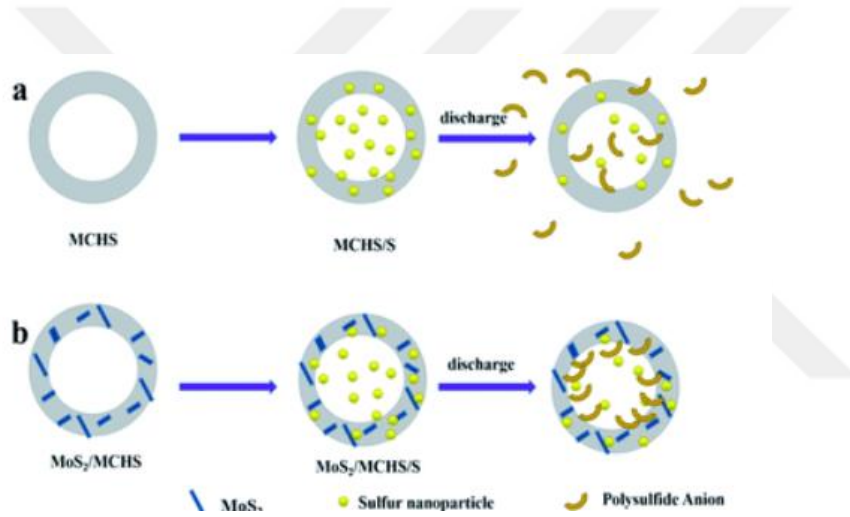
Bütün bunların yanında hiçbir çalışmada tek boyutlu MoS<sub>2</sub> yapısının mekik (shuttle effect) etkisini önlediğine dair net bir sonuç bulunmamaktadır. Bundan dolayı bilim insanları hala bu konu üzerine çalışmalara devam etmektedir. Mezogözenekli bir yapıya sahip MoS<sub>2</sub> nanotüpler sentezlenebilirse, sülfür yükleme hızı ve elektrot malzemelerinin döngüsel özellikleri büyük ölçüde geliştirilebilecektir. Bu yapı, 155°C'de MoS<sub>2</sub> nanotüplerinin mikro gözeneklerinden sülfür akışına katkıda bulunabilir. Bir yandan MoS<sub>2</sub> nanotüplerin yüzey alanı iki katına çıkar, bu nedenle sülfür yüklemesi artar ve elektrokimyasal reaksiyon için daha fazla reaktif bölge sağlanır. Öte yandan, elektrokimyasal reaksiyon sürecinde, molibden polisülfidler, Li-S pillerin mekik etkisini engelleyebilen MoS<sub>2</sub> nanotüpleri içinde kontrol ve adsorbe edilebilirler [23].

#### **2.5.2.2. İki tabakalı MoS<sub>2</sub> nanotabakalı yapılar**

İki boyutlu nanomalzemeler, özel yapıları gerek ise yüksek özgül yüzey alanı gibi mükemmel fiziksel özellikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir ve son zamanlarda en çok çalışılan konulardan birisi olarak güncelliğini korumaya devam etmektedir. İki boyutlu yapılar üst üste binme ve yığılma yoluyla ağlar oluşturabilir ve bu oluşan ağlar iyonların daha rahat hareket edebilmesine olanak sağlar. Ayrıca daha reaktif alanlar ve açık gözenek yapısı sağlayabilen geniş bir yüzey alanına sahip

oluşumlar gösterirler. Bu özellikler, polisülfidlerin etkin bir şekilde bağlanmasını sağlamak ve reaksiyon kinetiğini geliştirmek için çok ama çok faydalıdır.

Mekik etkisi ile başa çıkmak, aktif malzeme kaybını önlemek ve Li-S pillerin performans düşüşünü önleyebilmek için verimli bir sülfür katot olarak bir  $\text{MoS}_2$ /mezoporoz karbon (MCHS) yapısı önerilmiştir [24]. Ultra ince çok katmanlı  $\text{MoS}_2$  mezo gözenekli yapı karbon içi boş kürelerde eşit olarak dağıtılır, bu da çözünür polisülfidlere doğru fiziksel adsorpsiyon ve hapsetme işlevselliklerini arttırmaktadır. Polar  $\text{MoS}_2$ , güçlü kimyasal bağlar yoluyla polisülfitleri yakalayabilir. Bu nedenle polisülfidler büyük ölçüde yakalanıp ve sonrasında sabitlenir ve Şekil 2.12'de de gösterildiği gibi iletken MCHS'nin içinde kalır. Bu yapısal avantajlardan yararlanan sülfür emdirilmiş  $\text{MoS}_2$ /MCHS katodu, dikkate değer bir elektrokimyasal performans sunar [25].



**Şekil 2.12.** (a) MCHS/S ve (b)  $\text{MoS}_2$ /MCHS/S elektrotları için polisülfidlerin önerilen adsorpsiyon mekanizması [26].

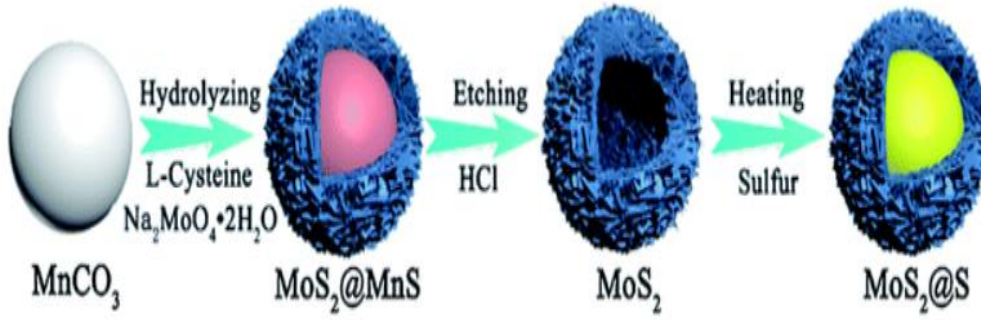
Şekil 2.12'de gösterildiği gibi, katmanlı  $\text{MoS}_2$  nano tabaka yapıları karbon ve türevleri ile iyi koordinasyon sağlayabilir ve aynı zamanda oluşan polisülfidleri karbon ve türevleri (grafen, CNT vb.) baskılayabilir. Li-S pillerin katotunda sıvı bazlı bir yöntem ile ultra ince bir  $\text{MoS}_2$  (10-40 nm) nano pul tabakası katot yüzeyine biriktirilmesi ile alakalı birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca  $\text{MoS}_2$  ara katmanı, ayırıcı boyunca polisülfid difüzyonunu engelleyebilir ve pil performansını önemli ölçüde artırabilir. Yüksek yoğunluklu katalitik aktif kenarlara sahip  $\text{MoS}_2$  filmleri, kendi yapısında fazla miktarda sülfür bulundurabileceğinden dolayı son dönemlerde katotta en çok çalışılan malzemelerden birileri arasına girmektedir.

İki boyutlu  $\text{MoS}_2$ , geniş bir yüzey alanına sahiptir ve özellikle daha aktif alanlar sağlayabilen ince tabakası katotu korur. Bu sayede katot ve elektrolit birbiriyle tamamen temas edebilir ve hızlı bir şekilde elektrokimyasal reaksiyon kinetiğini gerçekleştirmeye yardımcı olur. Aynı zamanda  $\text{MoS}_2$  katmanları, zayıf van der Waals kuvvetleri ile birbirine bağlanır. Bununla birlikte genellikle yalnızca sıvı haldeyken küçük bir miktar ince tabakalı yapıda kalmış olabilirler. Bu yapıyı hem sıvı halde tutmak hem de çok sayıda  $\text{MoS}_2$  ürününü elde edebilmek en büyük zorluklarından birisidir [27].

### 2.5.2.3. Üç boyutlu nanoparçacıklı $\text{MoS}_2$ yapıları

Üç boyutlu malzemelerde elektronlar üç boyutta rahatça hareket edebildiği için nanoparçacıklı ve üç boyutlu yapılarda morfolojileri gereği rahatça hareket edebilme kabiliyeti sunar. Son zamanlarda üç boyutlu parçacık yapılar daha popüler hale gelmeye başlamıştır. Polisülfütleri kabuğun içine sabitleyen (bir üç boyutlu bir top ve benzeri bir yapı yaparak polisülfütlerin ulaşmasını engellemek) ve aktif maddeyi dışarı çıkarmadan 3 boyutlu malzemenin içine hapseden ve aynı zamanda polisülfütlerin veya istemediğimiz malzemelerin aktif maddeyle karışmasını kesen, aktif madde kaybını nispeten azaltan, malzemenin tersine çevrilebilir döngü performansını iyileştirebilen  $\text{MoS}_2$  kabuk yapılarının sentezi için destekleyici malzemeler sağlayabilmesidir.

Şekil 2.13'de gösterildiği gibi bir şablon olarak  $\text{MnCO}_3$  kullanarak kimyasal bir yolla bir çekirdek-kabuk yapıları  $\text{MoS}_2@\text{S}$  katot malzemesini sentezlenmiştir [28]. Şekil 2.13'de çekirdek-kabuk yapıları  $\text{MoS}_2@\text{S}$ 'nin şematik bir resmi gösterilmektedir. 1C oranında kapasitesi  $800,6 \text{ mA h g}^{-1}$ 'dir ve 200 çevrim sonunda kapasite verimliliği %79'dur. Karşılaştırma için bir  $\text{MoS}_2/\text{S}$  katodu da sentezlenmiştir [28]. Çekirdek-kabuk yapılarının  $\text{MoS}_2@\text{S}$  katotunun elektrokimyasal performansının,  $\text{MoS}_2/\text{S}$  kompozitine kıyasla çok daha iyi olduğu bulunmuştur.  $\text{MoS}_2@\text{S}$  katot malzemelerinin yüksek kapasitesi ve döngüsel kararlılığı, polar  $\text{MoS}_2$  kabuğunun lityum polisülfidlerle mekanik inhibisyonuna ve kimyasal kombinasyonuna atfedilmiştir. Bu durumda  $\text{MoS}_2@\text{S}$ 'nin çekirdek-kabuk yapısının polisülfitlerin geçişini etkili bir şekilde engelleyebileceğini göstermektedir.



**Şekil 2.13.** Çekirdek- kabuk yapılı MoS<sub>2</sub>@S küresel katodun sentez yolunun şeması [28].

## 2.6. Borofen

Günümüz dünyasında enerjiye artan talep enerji depolama teknolojisinde doğrudan etkilemiştir. Bu durum pil üzerine çalışan bilim insanlarını daha yeni malzemeler aramaya itmiştir ve son zamanlarda çalışılan 2D malzemeler umut verici gözükmemektedir. Bunun sebebi 2D yüzeylerin yapısından dolayı daha hızlı difüzyona sebebiyet vermektedir. En popüler 2D malzemelerden biri olan grafen yüksek kolomb verimliliği, düşük teorik kapasitesi (372 mAh g<sup>-1</sup>) ile yeni nesil pillerde popüler olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda 2D yapılar güçlü lityum polisülfid türlerini yeterince hareketsiz hale getirdiği birçok testle gözükmemektedir (örneğin, iki boyutlu geçiş metali dikalkojenitler ReS<sub>2</sub> olarak anılan malzemenin lityum polisülfidleri hapsedme vaadi göstermiştir ve Li-S hücresinin döngü stabilitesini arttırdığı gözlemlenmiştir [29].

Borofen allotropları 2010'ların başında DFT simülasyonları yardımıyla tahmin edilmeye başlandı. 2015'lere doğru ise sadece simülasyonlarda değil Ag (111) yüzeyinde sentezlendi. Daha öncelerinde ise piller için olmasa da diğer kimya uygulamaları için borun 2D versiyonları çalışılmıştır. β12, χ3 ve soyulmuş borofen şeklinde ilk olarak bu üç allotrop olarak sentezlendi. Bu allotropların tümü kimyasal olarak aktif bölgelere sahiptir.

Bu sentezlenen borofen diğer 2D malzemeler gibi oldukça ilgi çeken bir malzeme olmayı başardı ve piller için yüksek iletkenliğe sahip olduğundan dolayı gelecek nesil pil teknolojilerinde çok iyi bir adaydır. DFT simülasyonları gösteriyor ki üretilen borofenin üç allotropuda çok iyi anot özellikleri göstermektedir (Teorik kapasitelerine göre β12, χ3 ve soyulmuş borofen sırasıyla 1984 mAh g<sup>-1</sup>, 1240 mAh g<sup>-1</sup> ve 1239 mAh g<sup>-1</sup>). Borofenin 2 katmanlı yapısı ve yüzey kimyası, Li-S pillerde performansta

iyileştirmeler yapacağına kanıt olarak sunulabilir. Aralarında en yüksek teorik kapasiteye sahip olan  $\beta 12$  allotropu, pillerde en çok kullanılan ve araştırma yapmak için en doğru allotroplardan biridir. Atomik yapıdaki farklılıkları  $\beta 12$  allotropunu mükemmel yakın hale getirir. Bu nedenle bu allotropun katı pillerde katot katkı malzemesi olarak çalışılması en uygun (gerek kapasitesinden gerekse düzlemsel diziliminden kaynaklı) adaylardan biri olduğu düşünülmektedir [30].

### **2.6.1. Borofenin yapısal özellikleri**

Bor atomlarının 2D şeklinde yapı oluşturup atomların uzaya levha şeklinde dizildiği boronun bir allotropudur. 1990’larda teorik olarak tahmin edilen (grafende olduğu gibi 1950’lerde tahmin edilen grafen o zamanlar kuantum fiziği gelişmediğinden dolayı termodinamiksel olarak olmayacağı düşünülüyordu) borofen teknolojisi, 2000’lerde deneysel olarak doğrulanmıştır. Birçok yöntemle sentezlenen borofen hala 2D malzemelerde en popüler olan ve seri üretime en yakın olan ıslak kimya yöntemiyle sentezlenememektedir. En popüler yöntemleri teknolojik kaplama ve pul pul dökülme yöntemleri ile elde edilir.  $\beta 12$ ,  $\chi 3$  ve soyulmuş borofen şeklinde ilk olarak bu üç allotrop olarak sentezlenmektedir[31,41].

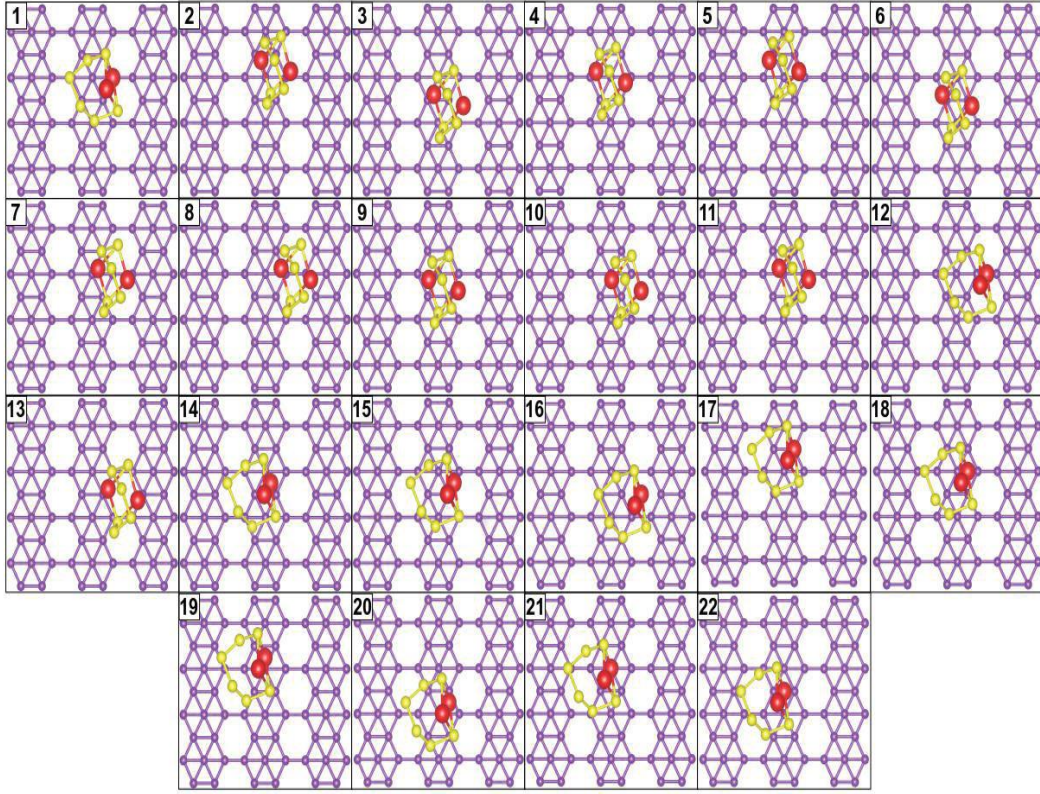
#### **2.6.1.1. $\beta 12$ borofen**

$\beta 12$  Borofen yapısı birçok bilimsel makalede incelenmiştir ve birim hücrelerinde  $a=2.92621\text{\AA}$  ve  $b=5.06337\text{\AA}$  olduğu belirlenmiştir.  $a=2.926\text{\AA}$  önceden hesaplanmış ve deneysel olarak belirlenmiş kafes parametreleri ile ve sırasıyla  $b=5.068\text{\AA}$  ve  $a=3\text{\AA}$ . Yapısı çok benzersiz olup diğer allotroplarıyla da farklıdır. Yapısında meydana gelen boş yerler ile önemli bir boşluk konsantrasyonuna sahip olan borofenin bu allotropu piller için en uygun aday gözükmektedir [31].

#### **2.6.1.2. Borofen yüzeylerinde $\text{Li}_2\text{S}_x$ adsorbsiyonu**

$\text{Li}_2\text{S}_x$ ’in her türünde kapsamlı bir adsorbsiyon gerçekleştirilmiştir ve  $\text{Li}_2\text{S}$  oluşan her bir bölgede testler yapılmıştır. Her bir  $\text{Li}_2\text{S}_x$  bileşiği iki farklı rotasyonda test ile elde edildi ve en kararlı adsorpsiyon bölgesini elde etmek için çalışmalar yapılmıştır. Çeşitli yöntemler ile test edildi ve  $\beta 12$  üzerinde  $\text{Li}_2\text{S}_6$  üzerinde şekil 2.14’de gösterilmiştir. (Taştaltın ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada [41] ıslak kimya yöntemleri kullanılarak  $\beta 12$  Borofeni sentezlenmiştir).





**Şekil 2.14.**  $\beta_{12}$  Borofenin Üzerinde test edilen  $\text{Li}_2\text{S}_6$  konumlarının Görünümü [32].

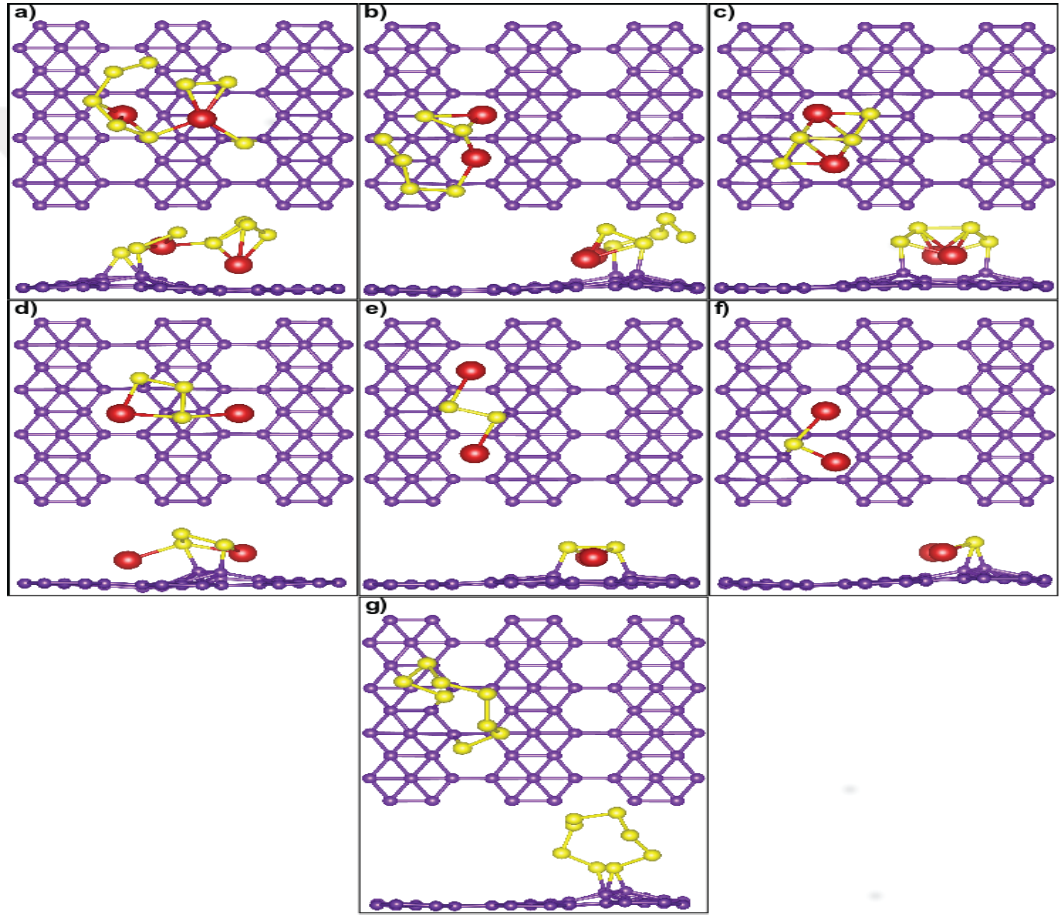
### 2.6.1.3. $\beta_{12}$ -borofenin bağlanma enerjileri

$\beta_{12}$ -borofenin bağlanma enerjileri, tek boşluklu grafenden bile çok daha küçüktür. Güçlü ve büyük olan lityum polisülfidler ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$  ve  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ) bağlanma enerjileri için çoğu malzemenin yerine 2D malzemeler tercih edilir. Bazen ise beklediğimiz bağlanma için gerekli enerjiyi 2D malzemelerin çoğu da yetersiz kalabilmektedir. Aksine,  $\beta_{12}$  borofenin ve soyulmuş borofenin bağlanma gücü çalışılan diğer 2D malzemelerden önemli ölçüde daha güçlüdür.  $-2,5$  eV ve  $-2,66$  eV kadar güçlü bağlama enerjileri elde edilmiştir. Bağlanma gücünü artırmaya yönelik genel bir eğilim olduğu gözükmemektedir. Azalan lityum polisülfid boyutu ile ve ayrıca tüm  $\text{Li}_2\text{S}_x$  türlerinin sahip olduğu belirtilmektedir.  $\text{S}_8$  ile karşılaştırıldığında da önemli ölçüde daha güçlü bağlanma enerjileri gözlenmektedir.  $\text{S}_8$ 'in bağlanma enerjisi bağlanmaya katılan lityum oranının daha az olması nedeniyle  $\text{Li}_2\text{S}_x$  türlerinden önemli ölçüde daha düşüktür.  $\text{S}_8$ 'in orta düzeyde bağlanma enerjisi ve azalan  $\text{Li}_2\text{S}_x$  ile artan bağlanma gücü  $\beta_{12}$ -borofenin yüzeyinde  $\text{Li}_2\text{S}$  oluşumunun hala kendiliğinden olduğunu gözler önüne sermektedir.



Bununla birlikte,  $\beta$ 12-borofen üzerinde  $\text{Li}_2\text{S}_8$ 'den  $\text{Li}_2\text{S}_6$ 'ya bağlanma enerjisi değişimi enerji farkından dolayı pozitifdir. Bu sapma,  $\text{Li}_2\text{S}_8$ 'in  $\beta$ 12-borofen üzerinde ayrışması ile açıklanabilir.

Şekil 2.15'te görüldüğü gibi  $\text{S}_8$  zinciri ile karakterize edilir. Bazı ayrışma  $\beta$ 12 borofenin üzerinde  $\text{Li}_2\text{S}_6$  ile de görülür, bu pozitif enerji farkı aynı zamanda  $\text{Li}_2\text{S}_2$ 'den  $\text{Li}_2\text{S}$ 'ye bağlanma enerjisi değişimi ile ayrıca soyulmuş borofen yüzeyindeki sülfür omurgasının ayrışmasına atfedilmiştir (Ancak tüm  $\text{Li}_2\text{S}_x$  türleri soyulmuş borofen yüzeyinde ayrışmaktadır).



**Şekil 2.15.**  $\beta$ 12-borofen bağının üstten ve yandan görünüşü a)  $\text{Li}_2\text{S}_8$  b)  $\text{Li}_2\text{S}_6$  c)  $\text{Li}_2\text{S}_4$  d)  $\text{Li}_2\text{S}_3$  e)  $\text{Li}_2\text{S}_2$  f)  $\text{Li}_2\text{S}$ , ve g)  $\text{S}_8$  sistemleri [33].



### 3. MATERYAL VE ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

#### 3.1. Pil Teknolojileri

- Deşarj: Hücre herhangi bir yüke bağlandığında elektronların anottan (yükseltgenme) katoda akma isteğidir.
- Şarj: Katotta oksidasyon meydana gelirken aynı anda anot tarafında indirgenme meydana gelir ve iyonların diğer tarafa doğru harekete geçmesine denir.
- Hücre Potansiyeli: Bir pildeki iki yarım hücre arasındaki pil potansiyel farkıdır ( $E_0$ ).
- Serbest Enerji: Reaksiyon sırasında değişen enerji miktarıdır.

$$\Delta G^0 = - nFE_0 \quad F \text{ faraday sabitidir (96500 C veya 26.8Ah)}$$

$n$  : reaksiyona katılan elektron sayısı

$E_0$ : elektrotların kombinasyonuna dayalı standart potansiyeldir.

- Hücrenin Teorik Kapasitesi: Hücrede yer alan aktif malzemenin kütlesine ve reaksiyona dahil olan elektronların sayısına bağlıdır. Burada 1 gram aktif malzemede (1 gram eşdeğer ağırlık = aktif malzemenin moleküler ağırlığı, katılan elektron sayısı) 26.8Ah
- C oranı: Hücrenin nominal kapasitesini 1 saatte boşaltan ve aynı anda pili şarj etmek veya boşaltmak için gerekli olan akımdır.
- Açık Hücre Voltajı: Bir hücrede herhangi bir zamanda akım içeriye doğru hareket etmediği ve dışarıya çıkmadığı voltaja açık hücre voltajı denir (pil üretiminden hemen sonra ölçülür).
- Kolombik Verimlilik: Deşarj kapasitesinin şarj kapasitesine oranıdır.
- Özgül Enerji ve Enerji Yoğunluğu ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ): Hücrede birim ağırlık veya birim hacim başına ortaya çıkan enerji miktarıdır.
- Güç Yoğunluğu ( $\text{W/Kg}$ ): Değerleri belli olan; hacim veya ağırlık başına düşen toplam enerji miktarıdır.

### 3.2. Elektrokimyasal Teknikler

Elektrokimyasal sistemler bir faz içerisindeki iyonların hareketinin ölçülmesi diye nitelendirilebilir. Bu methodlar başlıca potansiyometri, amperometri, kondüktometri, elektrogravimetri, voltammetri (polarografi) ve kulometridir. Elektrokimyasal yöntemlerin ucuz olması, basit ve çabuk sonuç verebiliyor oluşu yöntemi popüler hale getirmektedir. Bu yöntemin ilk koşulu elektron transferinin araçlar tarafından görünebilir olmasıdır.

#### 3.2.1. Döngüsel voltametri (CV)

Teknik akımı ölçmeye yarıyan elektrokimyasal bir tekniktir. Voltajın tam öngörülemeyen olduğu durumlarda beklenen voltaj yerine beklenen üstü bir voltaj gelmesi sonucu gerçekleşir (hangi reaksiyonun daha iyi gerçekleştiğini görmek için) ve tüm bu olaylar elektrokimyasal bir pil hücresinde sayesinde oluşmaktadır. Çalışma elektrodunun potansiyeli, sabit bir potansiyeli koruyan bir referans elektroda karşı ölçülür ve elde edilen uygulanan potansiyel, bir uyarı sinyali üretmektedir. Üretilen hücreler önce daha yüksek bir potansiyelden (normalde OCV) başlayarak ve daha düşük bir kesme potansiyelinde sona ererek negatif olarak taranır. Döngüsel voltmetri testi hücredeki redüksiyon ve oksidasyon reaksiyonlarını görmek için kullanılır. Gamry Instruments, -1 ile 4.5 V potansiyostatik hücrede Döngüsel Voltmetri (CV) çalışmaları için kullanılmıştır ( $0.1 \text{ mVs}^{-1}$ ).

#### 3.2.2. Elektrokimyasal empedans spektrometresi (EIS)

Bu teknik kullanılarak (EIS) sistemdeki elektrokimyasalların yardımıyla reaktanların ve ürünlerin taşınması sağlanır. Bu teknik uygulanabilmesi için sistemin kararlı ve denge durumunda olması gerekmektedir. EIS malzemedeki voltajın hücreye uygulanması esasına dayanır.

En genel temsili Nyquist eğrisidir. Nyquist eğrisi x ekseninde nesnenin gerçek kısmını gösterir. Y ekseninde ise empedansın sanal kısmını gösterir. Frekansların yardımıyla elektrolitlerin direncini bulmanın yanı sıra yanında yük transfer direncini de bulmak mümkündür. Ayrıca kinetik parametreler basit redoks sistemleri grafikten çok rahat bir şekilde görülebilir (ölçümler 100 mHz ile 100 kHz gerçekleştirilebilir).

Geleneksel bir elektrokimyasal hücrede elektriksel bakımdan aktif konsantrasyonlar içermektedir. Elektriksel bakımdan bu çözeltilere ek olarak, bu hücrelerde elektrot

yüzeyine kütle transferi gerçekleşir. Böylelikle Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi (EIS) kutle transferi, yük transferi ve difüzyon süreçlerini keşfetmek için kullanılır. Bu durum doğrultusunda EIS iletkenlik, direnç ve kapasitansı etkileyebilecek malzeme özelliklerine ve süreçleri izleme yeteneğine sahiptir. Empedans dirençten farklılık gösterip Ohm yasasına uymaktadır. Bu tepkiyi gözlemlemek için sinyal uyarımı gönderilmektedir. Uyarma sinyali denklemi:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t)$$

Radyal frekans ( $\omega$ ) ile uygulanan frekans (f) arasındaki korelasyon denklemi:

$$\omega = 2 \cdot \pi f$$

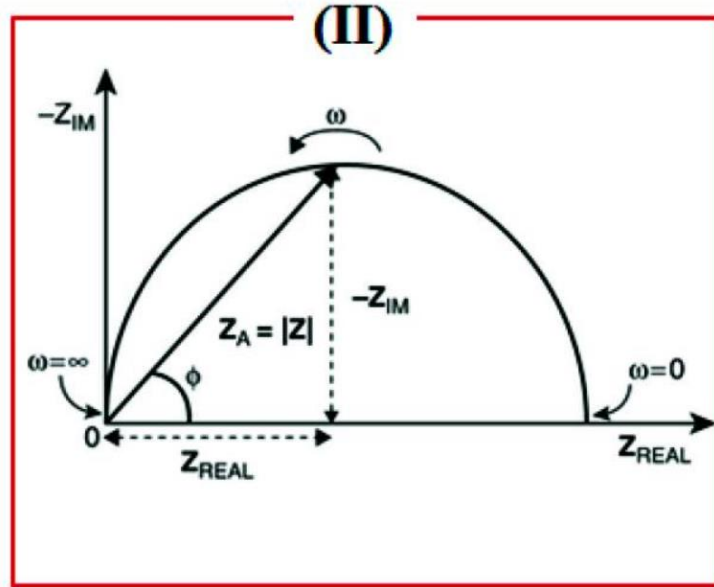
Doğrusal bir sistemde sinyal faz üzerinden harekete geçirilir ve farklı bir genliğe sahip olur.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi)$$

Böylece tüm sistemin empedansı bulunur.

$$Z = E/I = Z_0 \exp(i\Phi) = Z_0 (\cos\Phi + i\sin\Phi)$$

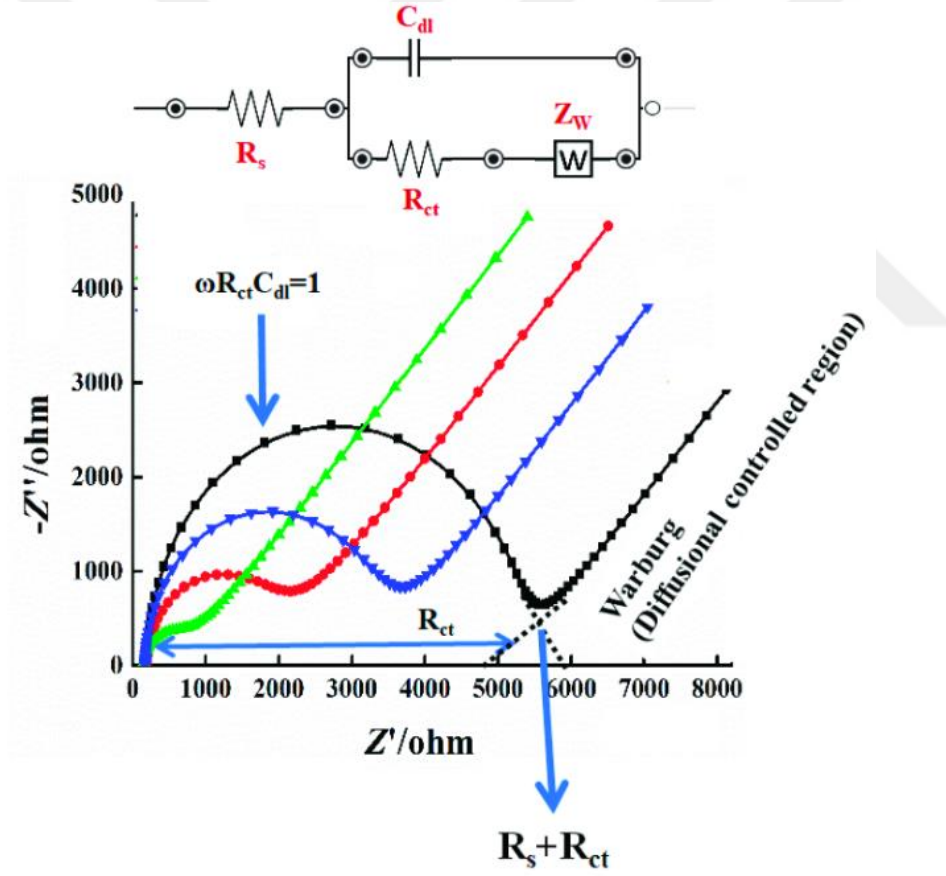
Empedans kelimesi gerçek ve hayali kısım olarak ikiye bölünmüştür. Gerçek kısım X ekseninde hayali kısım ise Y ekseninde çizildiğinde Nyquist Grafiği oluşur. Ayrıca bu çizimlerde empedans  $|Z|$  uzunluğunda bir vektör olarak temsil edilir. Bu ok ile X eksenindeki açıya faz açısı denir.



**Şekil 3.1.** Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi (EIS) uygulamasından Empedans Vektörü [46].

Pratik olarak empedans ölçümleri çalışan elektrotlara potnsiyel bir dalga uygulanır ve ortaya çıkan akım dalgası kaydedilir. Bu iki dalgadan  $Z$ ,  $\Phi$ ,  $Z_{\text{real}}$ , and  $Z_{\text{imag}}$  çıkarılır ve çizilir. Farklı frekanslardaki potansiyel dalgalar ölçülerek spektrumlar elde edilir. İlk olarak 1975’lerde ilk rapor hazırlanıp ölçümleri yapılmıştır. Eğer 3 elektrotlu bir deney düzeneği hazırlanacak olursa voltaj sabitlenir. Üretilen çözelti direnci ( $R_s$ ), yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) ve Warburg ( $W$ ) empedansının birleşimi Nyquist grafiklerinde gösterilir.

Çözeltinin direnci ( $R_s$ ), elektrot yüzeyindeki çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ), yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) ve Warburg direnci ( $Z_w$ ) aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. Warburg direnci, elektrolit ile elektrot arasında meydana gelen difüzyon sürecinin son noktasıdır. Bunun ötesinde diğer tartışılan sebepler ise yüzey pürüzlülüğü, homojen olmaması ve yüzeyin gözenekliliğidir.



Şekil 3.2. Örnek Empedans Ölçümleri [46].

Bir elektrokimyasal sistem için basitleştirilmiş bir Randles eşdeğer devresini gösteren deneysel ve simüle edilmiş empedans spektrumları gözükmemektedir. Empedans ölçümü, sırasıyla gerçek ve hayali empedanslar için iki boyutlu X ve Y eksenlerinde oluşturulan Nyquist grafiği tarafından oluşturulmuştur. X eksen,  $R_s$ ,  $R_{ct}$  ve  $W$

değerlerini temsil eden empedansın ( $Z_{real}$ ) gerçek bir parçasıdır. Y eksen, empedansın ( $Z_{imag}$ ) hayali bir parçasıdır. Örnekteki EIS deneyleri, referans, sayaç ve çalışma elektrotlarından oluşan ev yapımı geleneksel bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. EIS parametreleri 5 mV AC potansiyelinde ayarlanmış ve uygulanan frekans taramaları 10.000'den 0.1 Hz'e çıkarılmıştır [46].

Nyquist çizimlerinden (önce pratik veriler elde edilmelidir), eşdeğer devrenin elemanları belirlenir. Bu nedenle, EIS eğrisi ilk elde edilecek en önemli veridir ve ardından elektrik devresi simülasyonuna uydurularak yüzey özellikleri değerlendirilebilir. Bir Nyquist grafiğinin şekli, elektrot matrisine (yani çalışan elektrot bileşimi) ve çalışan elektrotun yüzeyinde veya toplu çözeltide meydana gelen elektrokimyasal tepkimelerle doğrudan bağlantılıdır. Böylece, farklı Nyquist çizim eğrileri üretilebilir, örneğin, belirli elektrokimyasal işlem için tek bir yarım daire veya iki yarım daire elde edilebilir.

### 3.3. Fiziksel Karakterizasyon Teknikleri

Kimya ve malzeme biliminde kullanılan mikroskopi, ışık veya radyasyon saçılımı, spektroskopi, kalorimetri, kromatografi, gravimetrik ve daha birçok yöntemi içerir.

#### 3.3.1. X ışını kırınımı tekniği (XRD)

X ışını kırınımı hangi malzemeyle çalışıp çalışmadığımızı anlamak ve ne kadar sağlıklı üretim yaptığımızı görmek için kullanılan etkili bir tahribatsız yöntemdir. Malzemenin yapısını, kimyasal bileşimini ve fiziksel analizini yüksek enerjili elektromanyetik radyasyon yayarak malzeme hakkında bilgi verir. Tüm malzemelerde atomlar arası fark birkaç armstrongdur ve bu yöntemle malzeme atomlara çarparak malzemenin gerçekten hangi malzeme olduğunu ve çalışmaların daha sağlıklı ilerlemesini sağlar (2 tane silisyum atomu neredeyse 1 nanometredir).

İki temel ilkeye dayalı çalışır. Bragg yasası ve Debye Scherrer

Bragg Yasası, Bragg Denklemi adı verilen denklemi kullanılarak kristal yapıyı anlamak için oluşturulmuş bir denklemdir ve matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

n: tamsayı belirleme indisü

$\lambda$ : dalga boyu

$\theta$ : saçılan düzlemler arasındaki açı

d: atom dizilimindeki düzlemler arasındaki boşluktur.

$$(1/d_{hkl}^2) = (1/d^2) = [(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)] \quad (3.2)$$

a, b ve c kristalin kafes aralıklarıdır.

h, k ve l bragg düzlemindeki miller indüsleridir.

Kristalit boyutlarının etkisini açıklamak için Debye-Scherrer denklemi kullanılır. Bir Xrd de genişletilmiş tepe noktaları ve boyut genişlemesi gibi pikler verebilir. Bu kristalit boyutu 1000 armstrogtan (Å) küçükse geçerlidir. Debye Scherrer'in formülüne göre, ortalama tane boyutu 100 (nm) şu şekilde tahmin edilir:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.3)$$

$\lambda$ , CuK $\alpha$  radyasyonunun A<sup>0</sup> birimi cinsinden dalga boyudur (CuK $\alpha$ 'nın kullanımı radyasyon floresansı en aza indirir).

$\theta$  radyan cinsinden kırınım açısıdır

$$\beta = \frac{FWHM \times \pi}{180} \quad (3.4)$$

Kaydedilen maksimum kırınım grafiğinden, kafes parametresi (a) ve kristalit boyutundan elde edilebilir. Kafes parametresi kübik simetri varsayılarak hesaplandı ve düzlemler ICDD'nin standart değerleriyle eşleştirilerek tanımlanabilir. XRD analizinden elde edilebilecek temel bilgiler şunlarla ilgilidir.

Kristal fazın tanımlanması: Kristal yapının tepe konumu ve tepe yoğunluğu analiz edilerek belirlenir.

- Kristallik: Diyagramdaki keskin tepe noktaları, fazların kristallığı ile ilgilidir. (Amorf fazlar geniş bantlar halinde gözlenir).
- Kristalit boyutu: Kristal boyutu azaldıkça piklerin genişliği büyür.
- Bir numunedeki parçacıkların oryantasyonu: Bir numunedeki fazın tercih edilen oryantasyonları, hkl tepelerinin yoğunluğu arasındaki ilişki ile doğru orantılıdır.



### 3.3.2. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM)

Elektron kaynağından koparılan elektronlar Taramalı Elektron Mikroskopunda vakum altında bulunan bir kolonda mercekler yardımıyla numune üzerine düşürülüp orada biraz bekletilip, numune yüzeyinde bulunan atomlarla elektron demetinin etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan parçacıklar ve x-ışınları birlikte detekte edilerek, incelenmekte olan örneğin topoğrafyası ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilmektedir.

İkincil üreten elektron saçılma durumunda bazı süreçler meydana gelir.

(1) elektronlar, (2) geri saçılan elektronlar, (3) Auger elektronları, (4) karakteristik X-ışınları, (5) bremsstrahlung veya sürekli X-ışınları ve (6) çeşitli enerjilerdeki fotonlar, kızılötesi, görünür ve ultraviyole gibi tüm sinyaller tespit edilebilir. Yüzey yapısı hakkındaki bilgileri anlamak için bilgileri anlamak için bu şekilde üretilen sinyaller tespit edilir ve carpıp geri saçılan elektronlar görüntü sağlayarak aynı zamanda geri saçılırken bir dedektör yardımıyla toplanarak görüntü elde edilir. Burada nanoölçekte görüntüler elde edilir.

Numuneler yüksek vakumda, düşük vakumda gözlemlenebilmesinin yanı sıra, ıslak koşullarda ve çok çeşitli kriyojenik işlemlerde de gözlenir. Geniş çalışma voltajı aralığı, düşük voltajlarda yüksek çözünürlük kabiliyeti, numune özelliklerine bağlı olmakla birlikte, yüksek çözünürlükte görüntüleme ve yüksek hassasiyette sahiptir.

### 3.3.3. Enerji dağıtıcı x-ray analizi (EDX)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), hızlı bir şekilde numune yapısı hakkında bilgi vermesinin yanı sıra, görüntü alındığı sırada numunede istenen ve istenmeyen elementlerin tespit edilmesine yardımcı olur. Eğer istenmeyen bir element tespit edilirse hangi aşamada hata yapıldığını kolaylaştırmaya yarayan önemli bir analitik tekniktir. Element bileşiminin kalitatif ve kantitatif analizi yapılarak elektromanyetik radyasyon ve madde arasındaki etkileşimler yoluyla bir örneğin incelenmesine dayanan bir analiz yöntemidir.

Karakterizasyon özellikleri, büyük ölçüde, her bir elementin atomik yapısının özelliği olan X ışınlarına izin veren benzersiz bir atomik yapıya sahiptir (Bu yapılar birbirinden benzersiz olarak tanımlanır). Grafen kompozitler, karbür içeriğine sahip yapılar ve sülfürlü bileşik yapıları en çok incelenen yapılardır.

#### **3.3.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)**

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir yüzey kimyasal analiz yöntemlerinden biri olup element bileşimini, ampirik formülü, kimyasal durumu ve yüksek vakum koşulları altında malzemelerdeki elementlerin elektronik durumu hakkında bilgi almamızı sağlayan kimyasal bir analiz yöntemidir. X ışınları yardımıyla XPS spektrumları malzemeyi yüzeyden kaçan elektronların kinetik enerjisi ve sayısı yardımıyla ölçümler gerçekleştirir. Ayrıca yeni hazırlanan elementel bileşimler ve nanomalzemeler de bu teknik yardımıyla incelenir.



## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

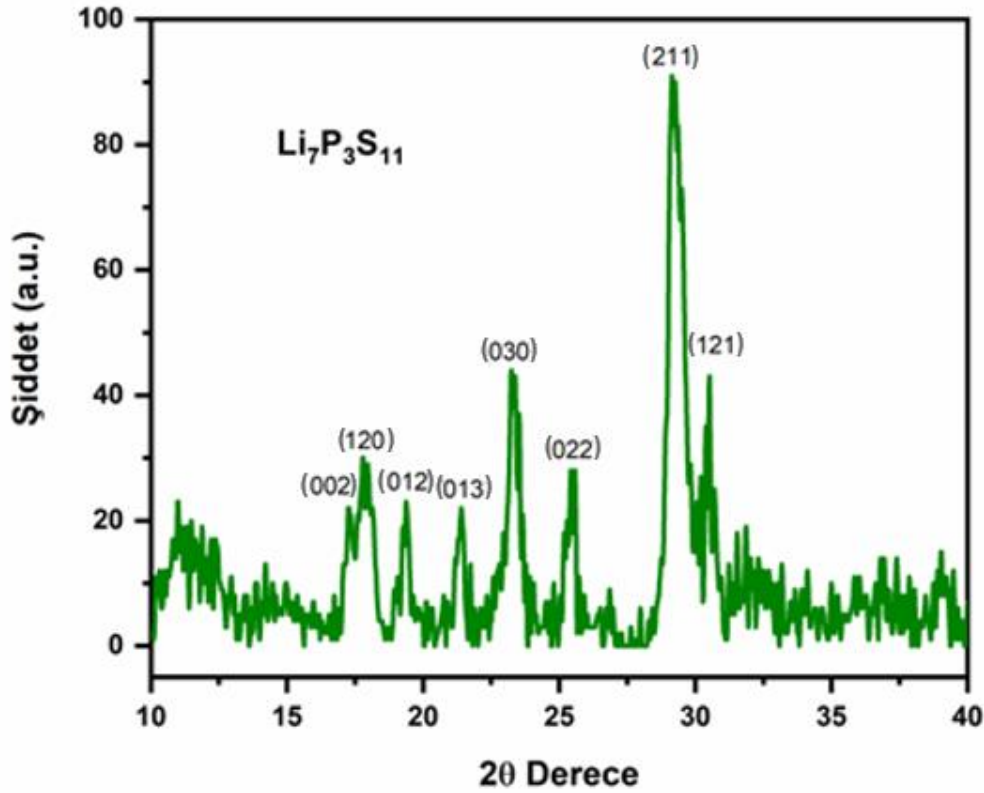
### 4.1. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in Sentezi, Termal Analizi, Morfolojisi ve Yapısal Analizleri

Triklinik yapıda olan sülfür esaslı katı elektrolit  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

$\text{Li}_2\text{S}$  ve  $\text{P}_2\text{S}_5$  tozları atmosfer kontrollü özel bir havan içerisinde belirli oranlarda (atom ağırlıklarına göre, 3:7) bilyalı değirmene havaya maruz kalmayacak şekilde (glovebox içinde) konulmuştur. Daha sonra bilyalı değirmende 15 saat boyunca 600 rpm'de öğütme işlemi yapılırken, her 5 saatte bir tozların havan çeperlerine yapışmaması için gloveboxa alınıp karıştırma ve ayrıştırma işlemi yapıldıktan sonra belirli bir sıcaklıkta tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Böylelikle kristalin yapıda bir  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektroliti elde edilmiştir [34].

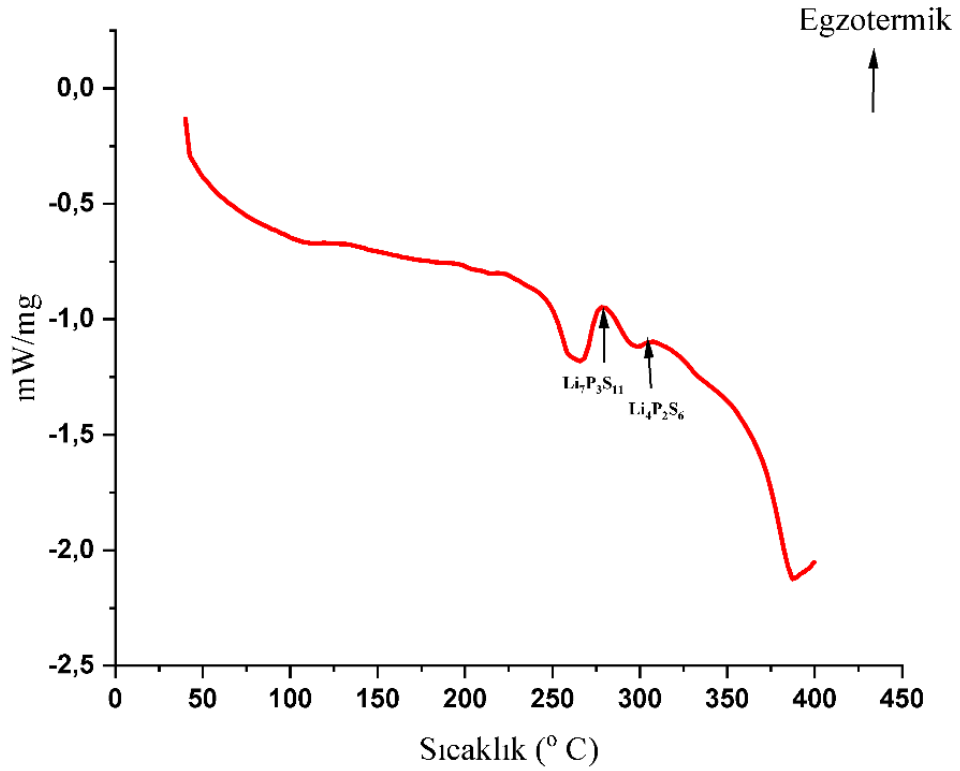
Elde edilen tozların kristalografik özelliklerini incelemek adına XRD analizi gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Bu tür yapıların standart bir sonucu olmadığı için, yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar, genellikle literatür ile karşılaştırılıp güvenilirliği değerlendirilmektedir. Literatürde belirtilen öğütme işleminden sonra ısıtma işlemi uygulandığının diğer  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ile karşılaştırıldığında XRD analizlerinde geniş tepe noktalarına nazaran daha dar tepe noktaları gözlemlenmiştir. 30 dereceye kadar dar ve sert pikler gözlenmektedir. 30 derecede ise diğer piklere nazaran daha uzun ve geniş pikler gözlenmektedir. Tez çalışmaları kapsamında elde edilen numunelerin XRD analizinde de literatürdeki örneklerine çok benzer pikler gözlenmektedir [37]. Kızılaslan ve arkadaşlarının [55] Tam Katı Hal Lityum Sülfür Piller için  $\text{Li}_3\text{N}$  Korumalı Anot Geliştirme çalışmasında kullanılan yarı kararlı cam seramik katı elektrolit, bu tez çalışması kapsamında geliştirilen katı elektrolitle de bire bir uyumaktadır ayrıca başka çalışmalarda da örnekleri mevcuttur [35]. Öğütme işleminden sonra ısıtma işlemi uygulanan numuneden elde edilen XRD modelinde  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  için ana tepe noktası  $30^\circ$ 'ye yakın olması literatür ile uyum göstermektedir.  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in faz oluşumu numunede ısıtma işleminden önce X-ışını kırınım zirvesi olarak (211) düzleminde fazın öğütme enerjisinden dolayı kristalin karakter göstermektedir [35, 56, 58, 59]. Literatürde gerçekleştirilen,  $260^\circ\text{C}$ 'de 2 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuş

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  (7:3) için XRD analizi göz önüne alındığında, tez kapsamında elde edilen  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  fazının oluşumu ile referans kırınım tepe noktalarının yakın uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir [56].



**Şekil 4.1.** Üretilen  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolite ait XRD analiz sonuçları

Üretilen  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolite ait XRD analizi ile sadece literatür karşılaştırması yapılmamış aynı zamanda elde edilen tozların kristalogrofik özellikleri hakkında da bilgi sahibi olunmuştur. Bir kristal üzerinden geçen ışık demetini kristalin yapısına bağlı olarak farklı açılarda kırılmasından dolayı pikler üretmektedir. Işıklar katı yüzeyinden sekerek küçük açılarla yansımaya uğrarlar. Oluşan bu yansımalara saçınım denir ve oluşan çok sayıdaki saçınımlar ise kırınımları oluşturur. Oluşan kırınımlar çok sayıda saçılan elektron içeriğinden dolayı her malzemenin kendisine ait piklerini oluşturur. Yapılan XRD analizleri Rigaku (D/MAX/200) marka ve yüksek çözünürlüğe sahip Bruker D8 Discovery marka X- Işını Kırınım cihazlarıyla incelenmiştir. Tarama  $10^\circ$  ile  $40^\circ$  arasında gerçekleştirilmiştir.  $1^\circ/\text{dakika}$  tarama hızı kullanılmıştır [44].



Şekil 4.2. Üretilen Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>'in DSC sonuçları.

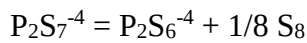
Tez kapsamında elde edilen amorf haldeki Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> tozlarının kristallenme sıcaklığını tespit edebilmek amacıyla DSC analizi gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. DSC ile analiz edilen numunenin ısıtılırken, soğutulurken veya sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan veya salıverilen enerji miktarını ölçülebilmektedir. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen veya uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. Bu tez çalışması kapsamında elde edilen amorf Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> tozları belirli bir sıcaklıkta kristallendirilip, tam katı hal lityum sülfür pillerde o şekilde kullanılmaktadır. Ancak kristallendirme sıcaklığının altında veya üstünde amorf veya düzensiz istenmeyen yapılar ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle amorf yapıdan kristal yapıya geçiş sıcaklığının tespit edilmesi için önemli bir adımdır. Gerçekleştirilen DSC analizi sonucunda 250 ve 350°C arasında iki tane pik gözükmemektedir. Bu pikler Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> ve Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> fazlarının kristalleşmesini karakterize ettiği iki egzotermik tepkimenin varlığını göstermektedir. Katı elektrolit kristalize edilirken hangi sıcaklıklarda ne tür bileşikler elde edilebileceğini öğrenilip daha sağlıklı bir kristallenme ortamı oluşturulabilmek adına bu pikleri tanımlandırmak son derece önemlidir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda üretimi hedeflenen ve yaklaşık 260 °C'de kristallenen Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>'in piki ve üretim aşamasındaki bu amorf yapı daha yüksek bir sıcaklığa maruz kalırsa ortaya çıkacak olan Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> empürütesini göstermektedir.

Belirlenen kristalizasyon sıcaklığına göre oluşturmak istenen yapının 260 °C’de kristalize edilip uygun yapının bu sıcaklıkta oluştuğu belirlenmiştir.

DSC, 10 °C/dakika ısıtma hızında camsı  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ve camsı  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  için tarama yapar. Sırasıyla cam geçiş ve cam devitrifikasyona atfedilebilen endotermik ve ekzotermik özellikler gösterir. Cam geçiş sıcaklığı  $T_g$ ’nin üzerinde, camın plastik akışla kolaylıkla katılaşmak için yumuşadığı fark edilmektedir. Camsı  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , 210 °C’lik bir cam geçiş başlangıcına ve 260 °C’lik bir kristalleşme başlangıcına sahipken, camsı  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ , 223 °C’lik bir cam geçiş başlangıcına sahiptir ve 310°C’lik bir kristalleşme başlangıcına sahiptir [36].

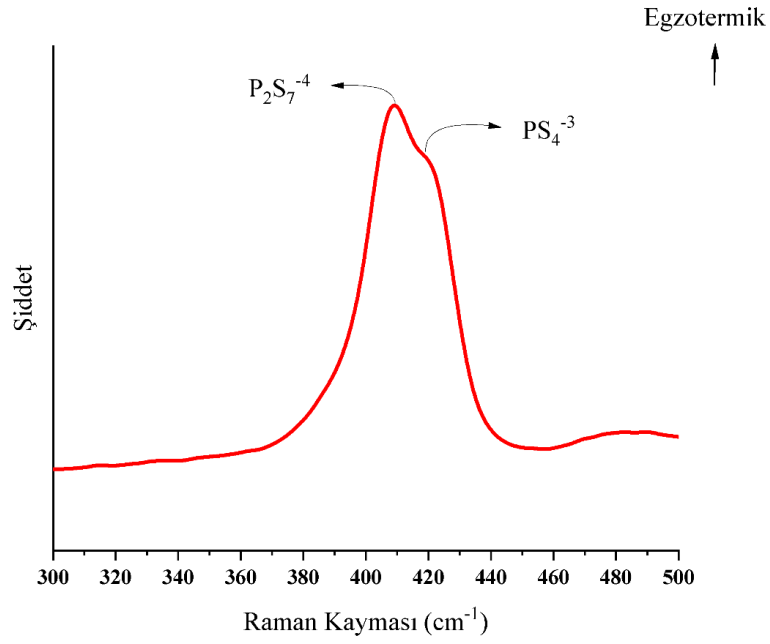
Molekül ile etkileşen ışığın dalga boyunda oluşan farklar, kaymalar oluşturur ve bu kaymalara Raman Kayması denir. Bu farklar malzemenin moleküllerinin kimyasal özellikleri hakkında bilgiler vermektedir. Malzemenin doğru kimyasal süreçlerden geçtiğini ve üretilen malzemenin doğru üretilip üretilmediğini XRD’ye oranla daha kimyasal olarak anlaşılmasını sağlayan yöntemdir. Raman analizleri optik mikroskop destekli Kaiser marka ve Witec Alpha 300 Confocal marka Raman cihazları yardımıyla 100-200 mV güç, 2 dakika zaman aralığında gerçekleşmiştir. Tez kapsamında geliştirilen  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  tozlarının Raman analizleri Şekil 4.3.’te verilmektedir.

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  yapısındaki atomik lokal çevre  $\text{PS}_4^{-3}$  tetrahedra ile  $\text{P}_2\text{S}_7^{-4}$  ditetrahedra yapılarından oluşmaktadır. Bilindiği üzere  $\text{P}_2\text{S}_7^{-4}$  yarı kararlı bir fazdır ve  $\text{P}_2\text{S}_6^{-4}$ ’e dönüşme eğilimine sahiptir.



Düşük iyonik iletkenlik fazında  $\text{P}_2\text{S}_6^{-4}$  hazırlanan cam seramikler  $385 \text{ cm}^{-1}$  gözükmemektedir.

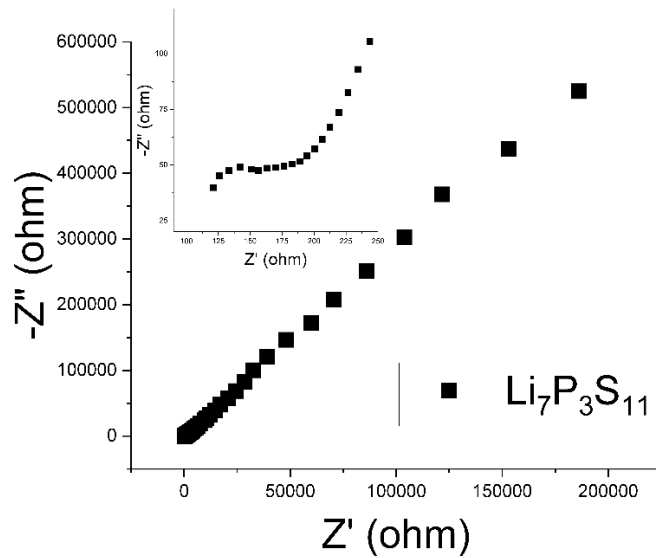
Bu pikler ekzotermik reaksiyon sonucu oluşmuştur. 260 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda istenilen ısı karakterize edilmiş  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  yapıdan daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise empürite faz olarak ortaya çıkan  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  yapısında ise lokal çevre  $\text{P}_2\text{S}_6^{-4}$  ten oluşmaktadır. Üretilen tozlara raman analizi yapılarak atomik lokal çevresi belirlenmiştir. Çözünme ve buharlaştırma yöntemi kullanılarak ölçüm yapılan Raman 405 ve  $420 \text{ cm}^{-1}$  pikler vermiştir. Bu spektrumlarda görünen pikler  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ’in pikleri olduğunu doğrulamaktadır [37].



**Şekil 4.3.** Üretilen katı elektrolite ait Raman Analizi

Kristalizasyon ısıtma işlemi için hava geçirilmeyen kuvarz tüpler içerisine konan tozlar, 260 °C’de 2 saat süreyle atmosfer kontrollü fırında bekletilmiştir. Daha sonra hızlı bir şekilde suda soğutma yapılarak istenilen fazda  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  tozlarının üretimi gerçekleştirilmiştir [38].

Üretilen katı elektrolitlerin iyonik iletkenliğini ölçmek amacıyla  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  tozu (100 mg) 400 MPa basınç altında soğuk izostatik presleme ile pelet haline getirilmiştir. Her iki tarafına indiyum konularak glovebox (argon atmosferi altında) içerisinde birleştirilmiştir.



**Şekil 4.4.** In/  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ /In pilinin empedans sonuçları.

İlk olarak Şekil 4.4.'teki empedans eğrisinin yarım dairesi tam yarım daire oluşturamamıştır.  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  tozunun içerisinde arayüzeyi bozabilecek inklüzyonlar ve empedansı düşütebilecek elektrolit yığınlarına sahiptir. Bu direnç en yüksek noktadaki kesişme noktasında iyi şekilde gözlenmektedir. X ekseninin frekans bölgesi olan ( $R_{\text{bulk}}$ ) katı elektrolitin empedansını temsil eder. Yarım daire bölgede ulaşan frekans ise katı ile arasında oluşturduğu sınır ( $R_{\text{gb}}$ ), elektrolit ve elektrot arasında oluşturulan arayüzey direnci ise ( $R_{\text{if}}$ ), düşük frekans bölgesinde çizgiler ise  $W_0$  temsil eder. İyonik iletkenlik toplam direnç bulunarak hesaplanır [37].

$$(R_{\text{total}} = R_{\text{bulk}} + R_{\text{gb}} + R_{\text{if}}), R_{\text{total}} \text{ (toplam direnç)}$$

$$X \text{ ekseninin ara frekans bölgesi } s = d / (S \times R_{\text{total}}),$$

$$d \text{ (katı elektrolitin kalınlığı)}, S \text{ (temas alanı)}$$

Empedans ölçümleri 0.1-7 Mhz frekans aralığında 20 mV voltaj'da gerçekleştirilmiştir.

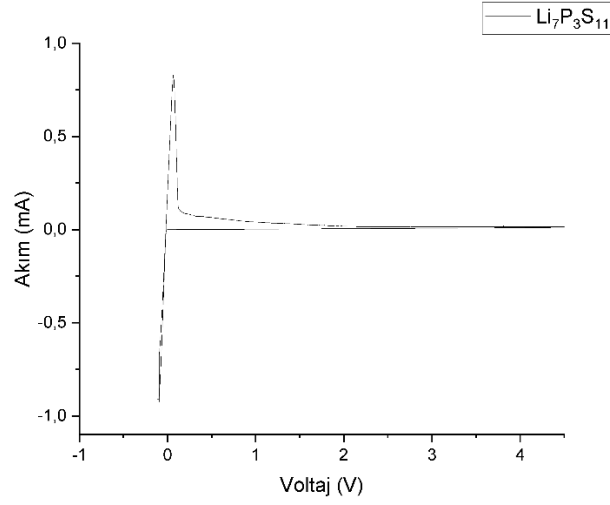
10 saat sonra alınan empedans testinin iyonik iletkenliğin ilk alınan ölçüme göre azaldığı kanıtlanmıştır. Gerek yarım dairedeki bozulma gerek ortaya çıkan yarım dairenin çapının genişlemesi, gerekse warburg difüzyon eğrisinin eğiminin azalması, 10 saat sonra pilin şarjdeşarj direncinin arttığını ortaya çıkarmaktadır. Bunun sebebi olarak hücrede zamana bağlı olarak indiyum ile  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  arasındaki arayüzey temasının azalması, direncin artması ve katı elektroliti sıkıştıran mekanizmanın zamanla sıkıştırma kabiliyetini kaybetmesi olarak açıklanabilir.

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'nin elektrokimyasal kararlılığı  $0.1\text{mV s}^{-1}$  tarama hızında Döngüsel Voltametri (CV) ile belirlenmiştir. -1 ile 4.5V ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) voltaj aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir.  $\text{Li} / \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/$  çelik hücresi döngüsel voltametri eğrileri Şekil 4.5.'te gösterilmektedir. Yapılan elektrokimyasal test sonucunda  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolitinin büyük redoks zirveleri sergilediği gözlemlenmektedir ( $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$ ).

0 voltun altında Li birikimine ve 0.3 voltta Lityum çözünmeye başlamıştır [39]. Önemli redoks reaksiyonları çökelme çözünme reaksiyonları dışında  $\text{Li} / \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/$  çelik hücresi ile gerçekleştirilen CV analizinde grafikte görüldüğü üzere hafif dalgalanmalar gözlemlenmiştir. Bu durum lityum anotla katı elektrolitin tamamen kararlı olmadığındandır. Ayrıca 2V'lara kadar tespit edilen küçük anodik akımlar ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ 'ya karşı) elektrolitin oksidatif ayrışmasıyla ilişkilidir. ( $\text{Li}/\text{Li}^+$ 'ya karşı 0 V



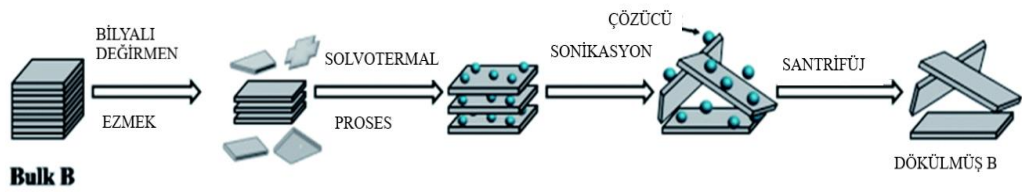
civarında paslanmaz çelik elektrotta meydana gelen lityum şarj  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$  ve deşarj  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ ) [50].



**Şekil 4.5.** Li /  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ / çelik hücresi ile gerçekleştirilen CV analiz sonucu.

#### 4.2. Borofenin Sentezi, Morfolojisi ve Yapısal Analizleri

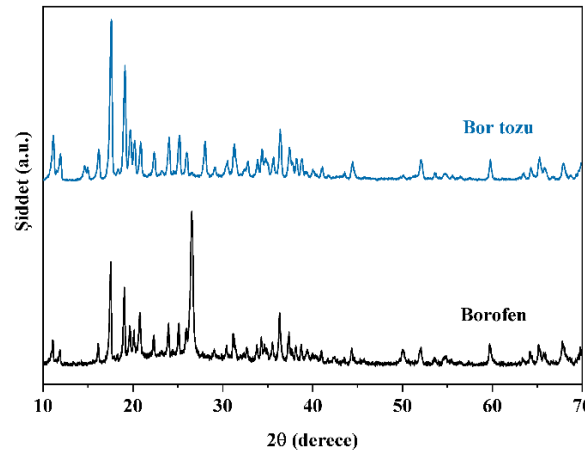
Tez kapsamında lityum sülfür hücrede katoda borofen katkısı yapabilmek adına borofen tozları sentezlenmiştir. İlk olarak 50 mg boron tozu 50 ml aseton ile agat yardımıyla oda sıcaklığında yaklaşık olarak 2 saat boyunca homojen şekilde karıştırıldıktan sonra 2 saat de manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra bu dispersiyon 1 gün boyunca 200 °C'de otoklava aktarılır. Otoklavdan çıkarılan dispersiyon oda sıcaklığında 6 saat soğutulduktan sonra 4 saniyede bir 2 saniye güç verecek şekilde 225 W güç uygulanarak ultrasonik homojenizasyona tabi tutulur. Sonrasında eksfoliyasyona uğrayan partikülleri ayrıştırabilmek için 8000 rpm'de 15 dakika santrifüj işlemi uygulanır [40].



**Şekil 4.6.** Ultrasonik destekli solvotermal işlem ile eksfoliye edilen birkaç katmana sahip borofenin şematik gösterimi [41].

Borofenin ve bor tozunun faz yapıları ve kristal yapısı XRD ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.7’de üretilen borofenin XRD analizi, bor tozunun XRD analizi ile karşılaştırılmıştır. Bor tozunda görülen piklerin benzerleri borofende de gözlenmektedir. Bor tozunun indirgenmesiyle oluşan borofendeki piklerin şiddeti bor tozuna oranla biraz zayıf olup, birbirleriyle karşılaştırıldıklarında da benzer XRD sonuçları gözükmektedir. Bor tozunun indirgenmesi bağlarının yumuşatılması (ezilerek) sağlandıktan sonra asit verilerek bağlarının kopması sağlanmıştır. Son olarak ise su ile sürekli santrifüj ederek asitten arındırma yapılmıştır.

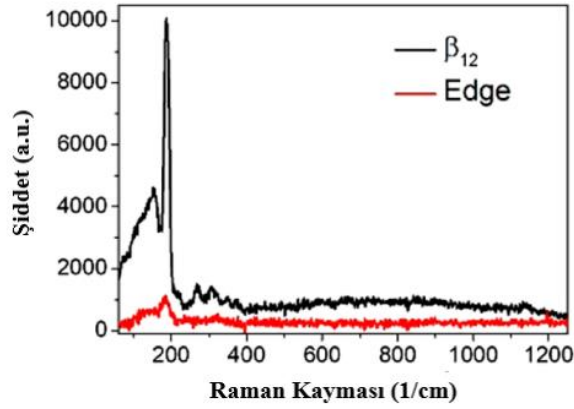
Bor tozunun pikleri borofenin pikleri ile karşılaştırıldığında karakteristik olarak benzer özellikler göstermektedir. Bu oluşan yapının indirgendikten sonra da korunduğunu kanıtlar niteliktedir. Bundan dolayıdır ki bor tozuna göre borofen için kırınım tepe yoğunluğunun azalmasıyla ilgili küçük değişiklikler gözlenmektedir. Bu da eksfoliye edilen borofen için kırınım tepe yoğunluklarının azalması (özellikle 15 ve 20° arasında) ile ilgili küçük değişiklikler kanıtlanmıştır [41]. Literatürdeki çalışmalarda borofenin 25 30 derece arasındaki kırınım açısının konumunun bor atomlarının bozulmuş  $sp^2$  hibrit orbitallerinden kaynaklandığı ifade edilmektedir [57].



**Şekil 4.7.** Sırasıyla Bor Tozu ve Borofenin XRD Analizleri.

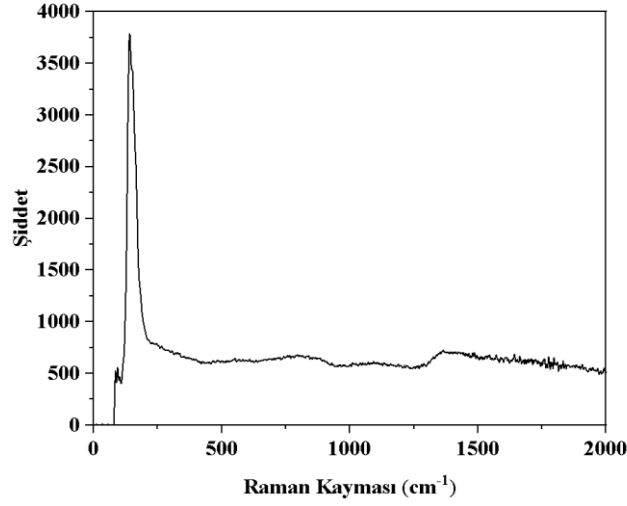
Raman spektroskopisi yöntemi, malzemedeki atomik ve kimyasal bağları karakterize etmek için etkili yöntemlerden biridir. Tez kapsamında kullanılan Bor tozunun ve sentezlenen borofen yapısının Raman analizleri Şekil 4.8.’de gösterilmektedir. Anizotropiden dolayı borofenin atomik sırtlarına doğru atomik olarak yer değiştirmeler gözlenmektedir ve bu yer değiştirmeler Raman Tepe noktaları olarak gözükmektedir. Raman zayıf pikleri dışında  $1070\text{ cm}^{-1}$  karakteristik pik borofenin

eksfoliye edildikten sonra karakteristik yapısını koruduğunu temsil etmektedir [41]. Bu pik hem bor tozunda hem de borofenin kendisinde gözlenmektedir. Atomik bağların yapıları borofen için pek değişmemektedir.



**Şekil 4.8.**  $\beta_{12}$  borofenin TERS spektrumları ile borofen grubunun kenarında etiketlenmiş ucu [51].

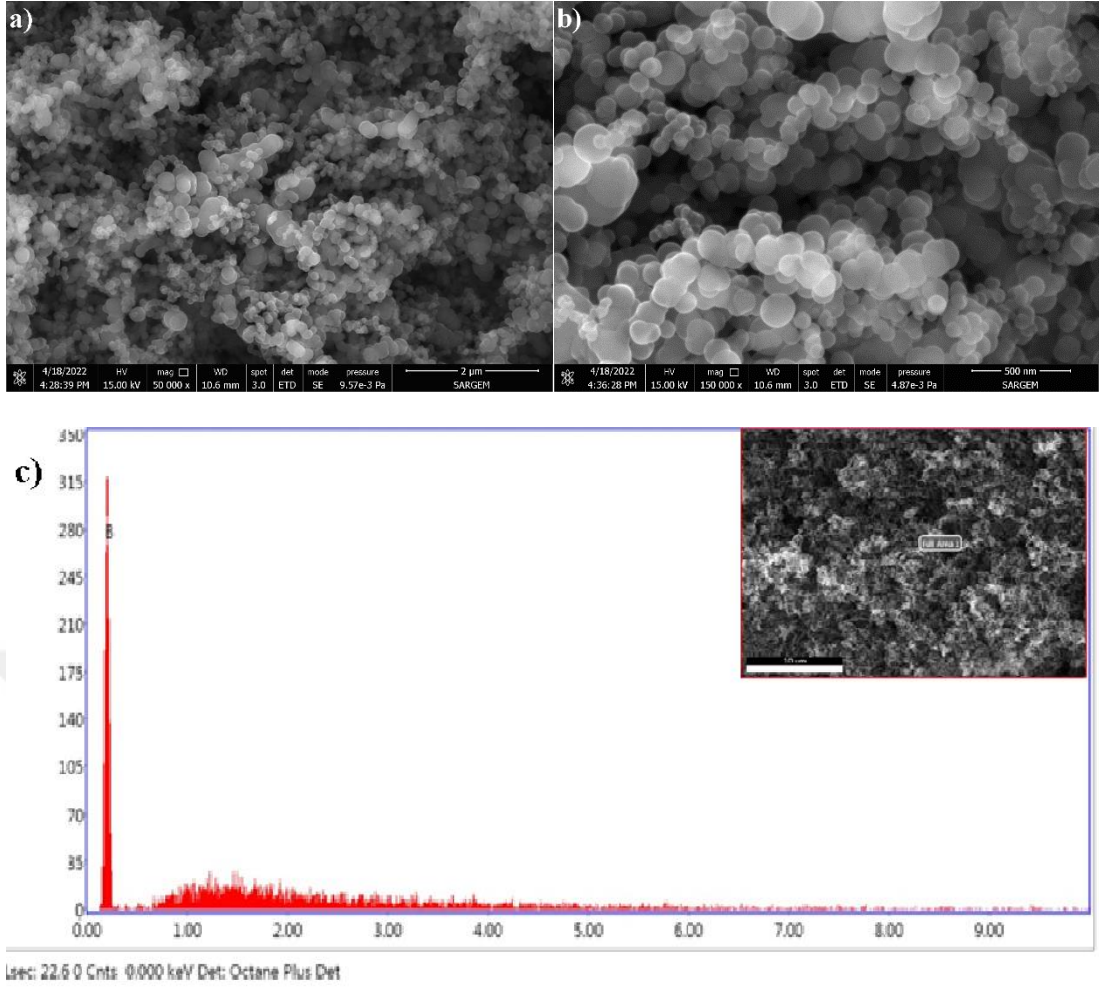
Sheng ve arkadaşlarının [51] İki Boyutlu Borofen Levhaların Raman Spektroskopisi adlı çalışmada sentezledikleri borofenin ve bor tozlarının raman analiz karşılaştırmaları Şekil 4.8’de verilmektedir. Elde edilen borofen tozları üzerinden borofen moleküllerinin kimyasal yapısı hakkında daha fazla bilgi edinme, kristalleşme proseslerini inceleme, reaksiyon mekanizmaları ve kinetiği hakkında bilgiler almak için Raman analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analiz yardımı ile atomlar arası titreşim yoluyla borofenin yapısal özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır. STM prob ucu uzaklaştıkça raman sinyalinin zayıfladığı, yakınlaştıkça ise raman sinyalinde artış olduğu gözlenmiştir. Borofende oluşan anizotropiler nedeniyle aynı simetri eksenlerine sahip değildirler ve atomik yer değiştirmeler daha karakteristik olarak gözükmemektedir. Şekil 4.8’de ve 4.9’da borofen raman pikleri incelenmiştir.  $190\text{ cm}^{-1}$  güçlü tepe noktası vermesi ve yüksek frekans bölgelerine doğru gidildikçe raman piklerinin şiddetinin azalması  $X^3$  borofenin ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ’e kadar büyüklü küçükklü raman pikleri gözlemlenir) aksine  $\beta_{12}$  borofenin varlığını düşündürmektedir. [41, 51].



**Şekil 4.9.** Borofen Tozunun Raman Analizi.

Şekil 4.10 (a) ve (b), borofen tozlarının FESEM resimlerini göstermektedir. Şekil 4.10'da ki SEM görüntülerinde gösterildiği gibi borofenin, bütün, dağınık ve küresel parçalı yapısı gözükmemektedir. Numunenin tane boyutu, parçacık boyutunun daha iyi incelenmesini sağlamak için yüksek ve düşük çözünürlükte görüntüler mevcuttur. Seçilen farklı alanlardan farklı kalınlıklar gözlenmiştir [39-41]. Ortalama tane boyutu 150 nanometre civarındadır. [41].

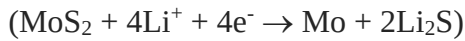
Bileşene ait bulgular EDS analizi ile gösterilmiştir. Şekil 4.10 (c)'de uygulanan EDS analizinde elde edilen tozların B (Bor) içerdiği gözükmemektedir. Küresel tanecikli yapıda elementel haritalanmaya karşılık gelen 2 boyutlu borun varlığını göstermektedir. EDS haritalaması ayrıca borofenin başarılı bir şekilde üretildiğini doğrulamaktadır.



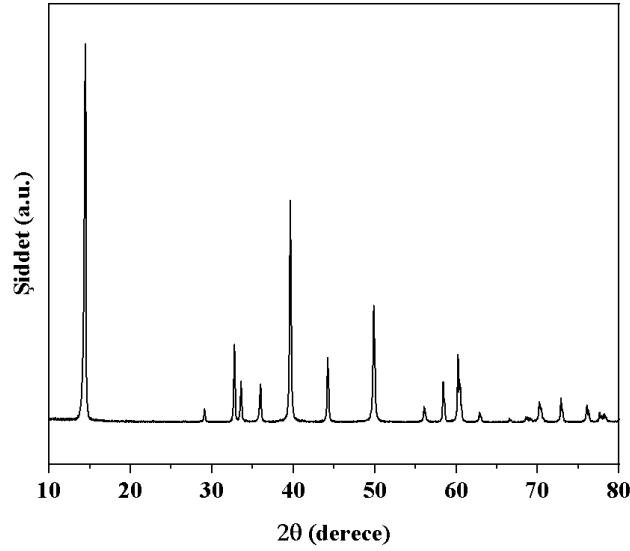
**Şekil 4.10.** (a) ve (b) Borofenin FE-SEM görüntüleri (c) Borofen EDS görüntüsü

### 4.3. MoS<sub>2</sub>'nin Morfolojisi ve Yapısal Analizleri

MoS<sub>2</sub> iki katmanlı tabakalı (siloksen, grafen, borofen) yapısından dolayı iyonik iletkenlik performansının üstüne sıvı pillerin en büyük problemlerinden biri olan mekik etkisinin de engellenmesine yardımcı olur. Teorik spesifik kapasitesi gerek iyi oluşu (670 mAh g<sup>-1</sup>) gerekse katottaki aktif malzeme olarak kullanılabilir olması MoS<sub>2</sub>'yi diğer sülfür bazlı malzemelerin önüne geçirmiştir.

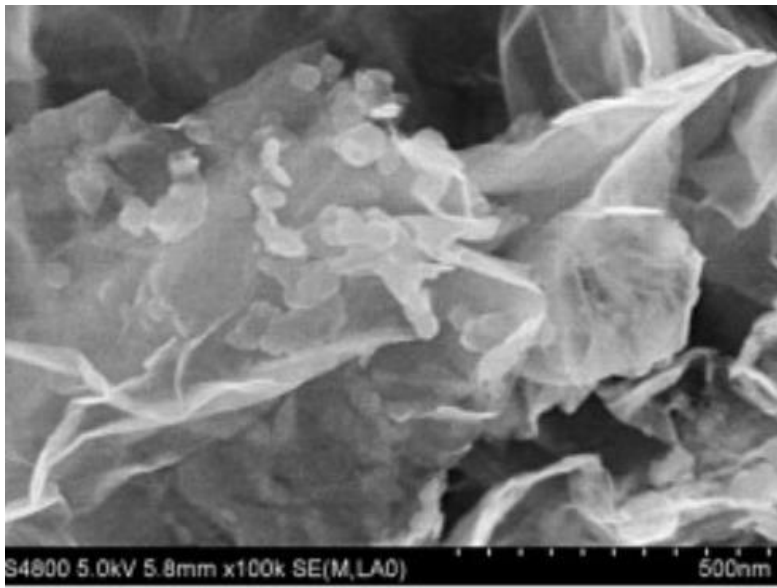


Katmanları altıgen kovalent bağlardan (S – Mo – S) oluşur. Başka şekilde anlatılacak olursa, sandviç benzeri yapının arasına molibden atomları yerleşmiştir. Tez kapsamında elde edilen MoS<sub>2</sub> tozlarının yapısal özelliklerini ve morfolojisini görmek için XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.



**Şekil 4.11.** MoS<sub>2</sub>'nin XRD Sonucu.

MoS<sub>2</sub>'nin faz yapıları ve kristal yapısı XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.11'te altıgen kristal ve tek fazlı yapıya sahip MoS<sub>2</sub>'nin XRD sonuçları gözükmemektedir. MoS<sub>2</sub> için XRD sonucunun en güçlü piki yaklaşık olarak 14 derecede (002) piklerine karşılık gelmektedir. Bu sonuçlar nanoyapraklarına ve zayıf kırınım yoğunluğuna atfedilir [42]. MoS<sub>2</sub> nanotabakalarının pikleri (100), (103) ve (110) düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla 33, 39 ve 59 derecelerde pikler gözlemlenmiştir. (002) yansımalarının olmaması ve tepe noktalarının dar ve sivri olması elde edilen yapının diğer 2D malzemeler gibi tek katmanlı veya birkaç katmanlı MoS<sub>2</sub> olduğunu kanıtlar niteliktedir[43].

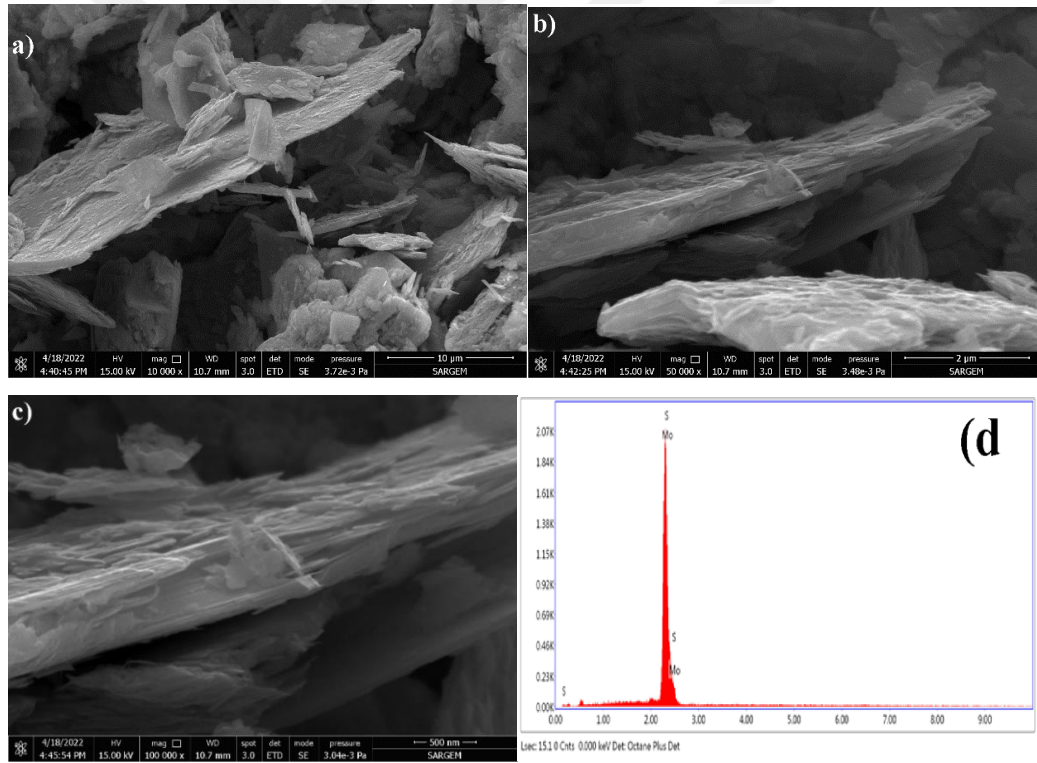


**Şekil 4.12.** Tabakalı MoS<sub>2</sub> Partikülleri [52].

Dong ve arkadaşlarının [52] Geliştirilmiş Kapasite ve Çevrim Performansına Sahip Sodyum İyon Pil Anodu için Mikrodalga Destekli Sentez Yoluyla MoS<sub>2</sub> indirgenmiş Grafen oksit Kompozitleri adlı çalışmada sentezledikleri borofenin ve bor tozlarının SEM Analiz Şekil 4.12’de verilmektedir.

MoS<sub>2</sub> tozlarının parçalı ve katmanlı yapısı Şekil 4.13. (a), (b) ve (c)’deki FESEM resimlerinde gösterilmektedir. Katmanlı hiyerarşik yapı son derece yoğun ve tekdüze edilerek aglomerasyona uğramış olup resimlerde oldukça belirgin olarak görülmektedir. Aglomerasyona uğrayan yapı, şekilde görüldüğü üzere katmanlı, keskin ve iğnemsî bir yapı oluşturmuştur. Numunenin tane boyutu, katman kalınlığının daha iyi incelenmesini sağlamak için yüksek ve düşük büyütülmüş görüntüler mevcuttur.

Bileşene ait bulgular EDS analizi ile gösterilmiştir. (Şekil 4.12 (d))’de uygulanan EDS analizinde elde edilen tozların Mo ve S içerdiği gözükmemektedir.



**Şekil 4.13.** (a), (b) ve (c) farklı büyütmelerde MoS<sub>2</sub>’nin FESEM görüntüleri (d) MoS<sub>2</sub>’nin EDS görüntüsü.

#### 4.4. Borofen Katkılı Nanokompozit Katotların İyonik İletkenliğe Etkisi

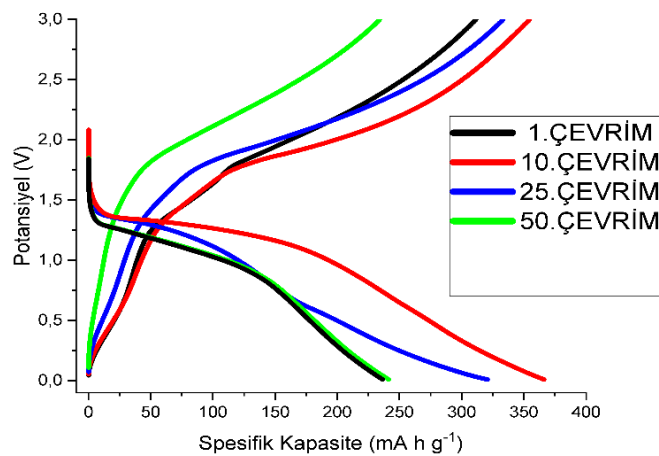
Borofenin tam katı hal lityum sülfür pillerde iyonik iletkenliğe etkisini inceleyebilmek adına, (MoS<sub>2</sub> / İletken Karbon / Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> + Borofen) bileşenlerinde çok bileşenli

kompozit katotlar hazırlanmıştır. Bu yöntemle hazırlanan katotlar ( $\text{MoS}_2$  / İletken Karbon /  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  + Borofen) % 30 aktif malzeme, % 30 karbon karası (iletken karbon) sabit tutuldu. Geriye kalan % 40'ta ise katı elektrolit ve borofen farklı oranlarda katot kısmında karıştırılarak borofenin katı pili nasıl etkilediğini (iyonik iletkenliğe etkisi) daha net bir şekilde gözlemlenmiştir. Hazırlanan hücrelerin bileşenleri tablo 4.1'de gösterilmektedir. İyonik iletkenlik için sadece borofen ve katı elektrolit oranlarını değiştirilip diğer bileşenler sabit tutularak borofenin pilin çevrim ömrünü ve iyonik iletkenliğini nasıl etkilediği karşılaştırılmıştır (Tablo 4.1).

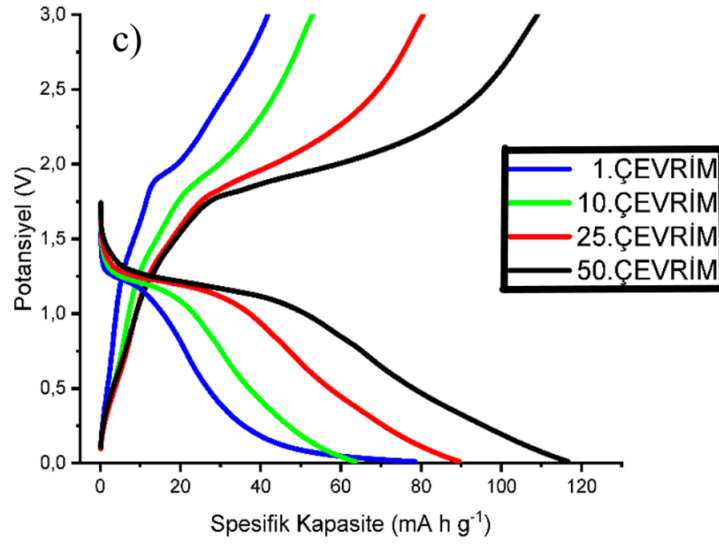
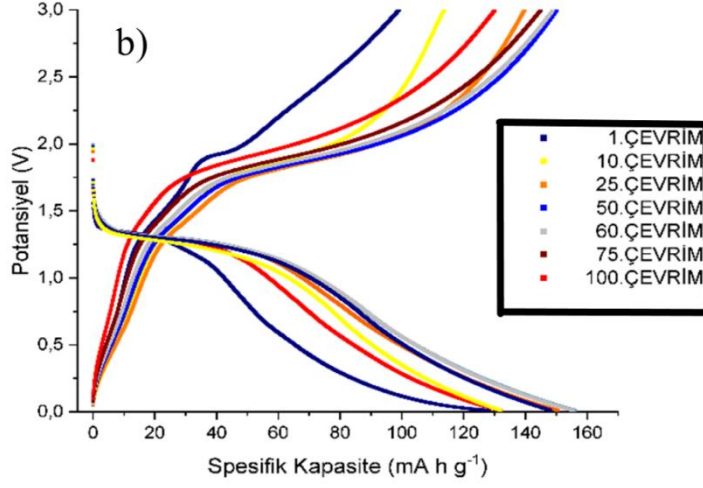
**Tablo 4.1.**  $\text{MoS}_2$  / İletken Karbon /  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  + Borofen katotunun her pil için mg cinsinden oransal dağılımı (Pilin tamamı için ANOT: Lityum, KATI ELEKTROLİT:  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  kullanılmıştır).

| PİLLER | $\text{MoS}_2$ (mg) | İletken Karbon (mg) | $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ (mg) | Borofen (mg) |
|--------|---------------------|---------------------|-------------------------------------------|--------------|
| PİL 1  | 20 (%30)            | 20 (%30)            | 26,6 (%40)                                | 0            |
| PİL 2  | 20 (%30)            | 20 (%30)            | 13,3 (%20)                                | 13,3 (%20)   |
| PİL 3  | 20 (%30)            | 20 (%30)            | 0                                         | 26,6 (%40)   |

Farklı katot oranlarında birleştirilen hücreler şarj-deşarj testlerine tabi tutulmuş olup borofenin elektrokimyasal çevrim ömrüne nasıl etki ettiği üzerinde durulmuştur. 1,2,3 nolu bileşime sahip pillere şarjdeşarj testleri oda sıcaklığında 0.02 ile 3.0 volt aralığında galvanostatik yöntemle  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  akım uygulanarak gerçekleştirilmiştir (pil 1 (a), pil 2 (b) , pil 3 (c)).







**Şekil 4.14.** Pil 1 (a), pil 2 (b), pil 3 (c) şarj-deşarj grafikleri.

Birinci bileşime sahip pilin şarjdeşarj eğrisi incelendiğinde başlangıçdeşarj kapasitesinin  $235 \text{ mAh g}^{-1}$  olup birinci çevrimden sonra hücrenin kapasitesi kademeli olarak artış gösterip onuncu çevrime kadar şarj vedeşarj olurken kapasite artışı devam etmektedir. Bu kademeli artışın sebebi olarak Okobu ve arkadaşlarının benzer çalışmalarında [53] Elektrotlarda Li İyon Difüzyonu İçin Aktivasyon Enerjisinin Tayini adlı çalışmada basit ve çok yönlü elektrokimyasal yöntemlere değinilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada yüksek aktivasyon enerjisinin iyonik difizyon için sıcaklığa bağlılığı gösterilmektedir. Sadece sıcaklığın kararsızlığı ile değil aynı zamanda lityum hareket ederken katota her girişinde katottaki borofen ve  $\text{MoS}_2$ 'nin 2D malzeme olması dolayısıyla iyonik transferi kolaylaştırdığı ve bu durum Li-ion transferini hızlandırdığı; sonuç olarak da aktivasyon enerjisinin artmasına sebep olduğu ifade

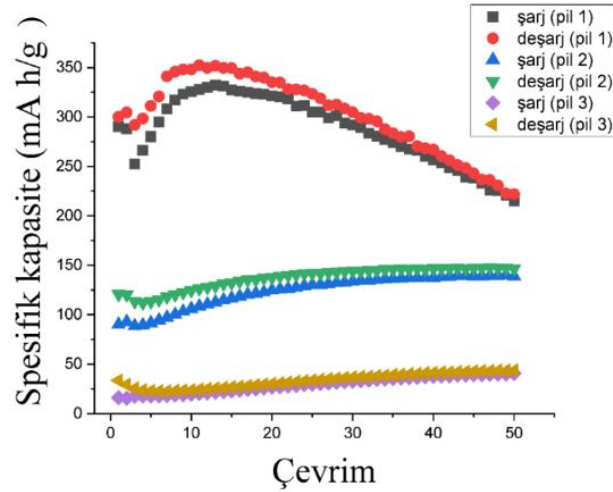
edilmektedir. Başka bir deyişle katotta kullanılan 2 farklı 2D malzemesinin birbirlerini baskılamasının aktivasyon enerjisinin artmasına ve dolayısıyla daha yüksek ve orantısız güç çıkışına sebebiyet verdiği anlaşılmıştır. Bu durum Li-ion difizyonu ile doğrudan ilişkilidir. Onuncu çevrimden sonra ise  $375 \text{ mAh g}^{-1}$  değerine ulaşan kapasitede düşüşler başlamıştır. Yirmibeşinci çevrimden sonra kapasitesinde azalmalar ( $325 \text{ mAh g}^{-1}$ ) devam etmektedir. Bu düşüş ellinci çevrime kadar devam edip ta ki reaksiyon tersinirliğinin durması ile sonuçlanmıştır. Bu durum hücrenin akım ve dolayısıyla kapasite üretememesine neden olmuştur. Bu da borofen katkısı olmayan hücrede (borofenin 2 boyutlu yapısı gereği iyonik hareketliliğe olabildiğince izin veren) kararsızlıkların olduğunu ve borofenin sunabileceği döngü kararlılığını düşündürmektedir.

Pil 2’de borofen oranının katı elektrolit oranı ile eşit olduğu durumda birinci çevrimden ellinci çevrime kadar (1, 10, 25 ve 50. çevrim) kapasitesinde sürekli artış gözlenmektedir. 50. çevrimde kapasite azalması başlarken, katı elektrolit kullanılmayan (pil 3’te) ise 50. çevrimde hala kapasite artmaya devam etmektedir. Görüldüğü üzere pilin katot kısmında borofen oranının artması, kapasiteyi azaltmasına rağmen, çevrim ömrünün uzamasına sebep olmuştur. Grafiklerde görüldüğü üzere borofen ile katı elektrolit ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ) oranı arasındaki ilişki çevrim ve kapasite oranını etkilemiştir. Sırasıyla pil 1’de  $375 \text{ mAh g}^{-1}$ , pil 3’de  $170 \text{ mAh g}^{-1}$ , pil 5’de  $80 \text{ mAh g}^{-1}$  kapasiteler ile şarj- deşarj eğrileri ilk değerlerini vermişlerdir. Borofen oranının artması ciddi şekilde kapasiteyi düşürmektedir. Üretilen elektrolit ve elektrotların çok homojen olmaması, katı elektrolitler arasındaki arayüzeyel problemler vb. gibi sebepler kapasitenin azalmasına sebep olabilmektedir. Son şarj-deşarj eğrilerinde ise pil 1 hızlı kapasite solması yaşarken, pil 2  $130 \text{ mAh g}^{-1}$  kapasite sergilemiş ve pil 3 ise  $115 \text{ mAh g}^{-1}$  kapasitesinden daha da artmaya devam etmektedir.

Borofen takviyeli kompozit katotlarda borofen oranı arttıkça deşarj ve şarj kapasiteleri kademeli olarak artmaktadır. Pil 1’de onuncu çevrime kadar pil 2’de ellinci çevrimlerde pil 3’te ise ellinci çevrimde bile kapasite artarak devam etmektedir.

Elektrokimyasal bu davranış çok malzemeli kompozit katotun homojen karışmaması ve borofen nanopartiküllerinin kademeli olarak molibden ve sülfürden oluşan sandviç yapılı 2D malzemenin arasında kademeli olarak aktive olması ile açıklanabilmektedir. Bunun yanısıra kapasiteyi düşüren bir diğer etkenin ise  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ’in pil 2 de yetersiz kalması ve pil 3’te ise hiç olmaması olarak gösterilebilmektedir. Bu sonuçlara

dayanarak, borofenin aslında lityum sülfür pillerde iyonik iletkenliğe olumlu bir katkı sağlamadığı söylenebilmektedir. Çünkü borofen doğal olarak lityum veya sülfür ihtiva etmemektedir. Bu nedenle hücre içerisindeki mevcut lityum iyonları bor atomları tarafından tutulabilmektedir. Ancak  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  hem lityum hem de sülfür ihtiva etmektedir. Bu da hücre içerisinde sülfür katot ve elektrolit arasındaki arayüz direncinin azalmasına sebep olurken, lityum iyon taşınımına da katkı sağlamaktadır. Ancak hücrenin kararlılığı açısından hala geliştirilmesi gereken noktalar vardır. Bu nedenle bu tez çalışmasında katı elektrolite borofen ilave edilip etkisi incelenmiştir. Ancak tezde kullanılan oranlar çok radikaldir. Bu nedenle borofen oranının artırılmasıyla hücrenin çevrim ömrü (çevrim sayısı arttıkça kapasitenin daha az oranla azalması veya azalmaya başladığı çevrim sayısının daha uzun sürmesi) artarken kapasitede ciddi düşüşlere sebep olmuştur. Sonuç olarak hücrenin kararlılığında görülen pozitif etkinin, kapasite düşüşüyle dengelenebilmesi adına, daha düşük oranlarda borofen oranlarının çalışılması önerilmektedir.



Şekil 4.15. Pil 1, pil 2, pil 3 spesifik kapasite eğrileri.

#### 4.5. Borofen Katkılı Nanokompozit Katotların Elektriksel İletkenliğe Etkisi

Aynı yöntemle hazırlanan katotlar ( $\text{MoS}_2$  /  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  / İletken Karbon + Borofen) %30 aktif malzeme, %40 katı elektrolit sabit tutulmuştur. Geriye kalan %30'da ise karbon karası (iletken karbon) ve borofen farklı oranlarda katot kısmında karıştırılarak borofenin katı pili nasıl etkilediğini (elektriksel iletkenliğe etkisi) daha net bir şekilde gözlemlemişlerdir.

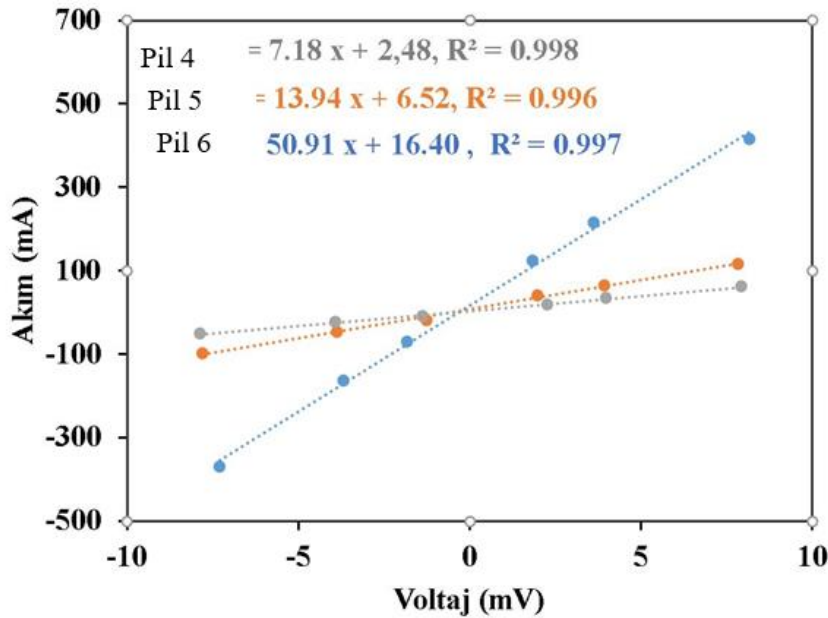
Tablo 4.2'de farklı bileşenlerdeki hücrelerin elektriksel iletkenlik test sonuçları gösterilmektedir. İyonik iletkenlik için sadece borofen ve karbon karası (iletken

karbon) oranları değiştirilip diğerler bileşenler sabit tutularak borofenin katodun elektriksel iletkenliği nasıl etkilediği incelenmektedir. (Şekil 4.15).

**Tablo 4.2.** MoS<sub>2</sub> / Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> / İletken Karbon + Borofen katotunun her pil için mg cinsinden oransal dağılımı (Pilin tamamı için ANOT: Lityum, KATI ELEKTROLİT: Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> kullanılmıştır).

| PİLLER | MoS <sub>2</sub> (mg) | Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> (mg) | İletken Karbon (mg) | Borofen (mg) |
|--------|-----------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|--------------|
| PİL 4  | 20 (%30)              | 26,6 (%40)                                          | 15 (%22.5)          | 5 (%7.5)     |
| PİL 5  | 20 (%30)              | 26,6 (%40)                                          | 10 (%15)            | 10 (%15)     |
| PİL 6  | 20 (%30)              | 26,6 (%40)                                          | 5 (%7.5)            | 15 (%22.5)   |

Lityum sülfür piller için katot olarak geliştirilen MoS<sub>2</sub> / Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> / iletken karbon + borofen yapısının içerisindeki borofen oranı ile iletken karbon oranının değiştirilmesiyle katot içerisindeki elektriksel iletkenliğe nasıl bir katkı yapacağı üç farklı bileşen ile incelenmiştir. Borofen oranı ile iletken karbon arasındaki değişikliklerin pilin iletkenliğine ne gibi katkılar sunabileceği üzerinde durulmuştur (pil 4, pil 5, pil 6).



**Şekil 4.16.** Pil 4, pil 5, pil 6 için iletkenlik grafikleri.

Katot kısmındaki iletken karbon ile borofeni farklı oranlarda çalışarak borofenin pile iletkenlik olarak katkı verip veremeyeceği incelenmiştir. R-Slope yazan kısmın

değerini yerine koyarak yapılan işlemde ( $V=I \times R$ )  $R$ 'yi çekerek; ( $R$  değerleri grafiktedir).

$[R=V/I]$  sırasıyla  $R$  pil 4 ( $7.18\Omega$ ), pil 8 ( $13.94\Omega$ ), pil 9 ( $50.91\Omega$ ) =  $[R=\rho \times (L / A)]$  bu eşitlikten;

$L$  : 650 mikrometre peletin kalınlığı

$A$ :  $0.785\text{ cm}^2$  peletin alanı

- $V/I = \rho \times (L/A) \rightarrow (L: \text{Peletin kalınlığı, } A: \text{Peletin alanı})$

Pil 4 için;  $7.18\Omega = \rho \times (0.065\text{ cm} / 0.785\text{ cm}^2) \rightarrow \rho: 86.5\Omega \cdot \text{cm}$

$\rho$  değeri bulunur ve bu değer bulunduktan sonra iletkenlik hesaplanır.

$\sigma$  (İletkenlik):  $1/\rho$ 'den iletkenlik hesaplanır.

$$\sigma \rightarrow 1/86.5 = 1.1 \times 10^{-2}\text{ S/cm}(1/\Omega \times 1/\text{cm})$$

- $V/I = \rho \times (L/A) \rightarrow (L: \text{Peletin kalınlığı, } A: \text{Peletin alanı})$

Pil 5 için;  $13.94\Omega = \rho \times (0.065\text{ cm} / 0.785\text{ cm}^2) \rightarrow \rho: 167.95\Omega \cdot \text{cm}$

Buradan  $\rho$  değeri bulunur ve bu değer bulunduktan sonra iletkenlik hesaplanır.

$\sigma$  (İletkenlik):  $1/\rho$ 'den iletkenlik hesaplanabilir.

$$\sigma \rightarrow 1/167.95 = 5.95 \times 10^{-3}\text{ S/cm}(1/\Omega \times 1/\text{cm})$$

- $V/I = \rho \times (L/A) \rightarrow (L: \text{Peletin kalınlığı, } A: \text{Peletin alanı})$

Pil 6 için;  $50.91\Omega = \rho \times (0.065\text{ cm} / 0.785\text{ cm}^2) \rightarrow \rho: 613.37\Omega \cdot \text{cm}$

Buradan  $\rho$  değeri bulunur ve bu değer bulunduktan sonra iletkenlik hesaplanır.

$\sigma$  (İletkenlik):  $1/\rho$ 'den iletkenlik hesaplanır.

$$\sigma \rightarrow 1/613.37 = 1.63 \times 10^{-3}\text{ S/cm}(1/\Omega \times 1/\text{cm})$$

Değerleri yerine koyup bakıldığında borofen miktarının artması iletkenliğe olumlu yönde bir katkı sunamamıştır ve elektriksel iletkenliğini geliştirememiştir.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında tam katı hal lityum sülfür piller için katot katkısı olarak borofen tozları sentezlenmiştir. Elde edilen borofen tozlarının hem elektriksel iletkenlik hem de iyonik iletkenliğe etkisini inceleyebilmek adına farklı bileşenlerde 6 adet katot oluşturulmuştur. Borofenin lityum sülfür pilde katotun elektriksel iletkenliğine etkisini inceleyebilmek adına iletken karbon ile kademeli yer değiştirme işlemi gerçekleştirilmiştir ve diğer bütün bileşenler sabit bırakılmıştır. Aynı şekilde borofenin iyonik iletkenliğe etkisini inceleyebilmek adına katı elektrolit ile kademeli bir şekilde yer değiştirme işlemi yapılmış ve diğer bütün bileşenler sabit tutulmuştur.

Katı elektrolit ile yapılan çalışmalarda, katotta katı elektrolit yerine ilave edilen borofen oranı arttıkça kapasitede bir azalma gözlemlenmiş, ancak hücrenin elektrokimyasal kararlılığında ve kademeli aktivasyon da artış tespit edilmiştir. Ancak kapasitedeki azalış ciddi boyuttadır. Bu nedenle etkinin pozitif olduğu kesin bir ifadeyle söylenememektedir. Daha iyi bir sonuca ulaşabilmek adına, yüksek çevrim sayılarında elektrokimyasal testler gerçekleştirilmelidir. Ayrıca hem kapasitedeki düşüşün önüne geçebilmek hem de hücrenin kararlılığını artırabilmek adına daha düşük oranlarda borofen katkısı çalışılmalıdır. Bu tez çalışmaları ilerleyen dönemlerde geliştirilecek ve optimum oranlar daha yüksek çevrim sayılarındaki elektrokimyasal testlerle doğrulanacaktır.

İletken karbon yerine ikame edilen borofen çalışmalarında ise, borofen oranının artırılmasıyla elektriksel iletkenlikte azalma olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla borofenin karbon karası kadar iyi bir iletkenlik sağlayamadığı rahatlıkla söylenebilmektedir.

Bu tez çalışmasında ilk defa tam katı hal lityum sülfür pillerde borofenin katkısı incelenmiştir. Literatürde örneği olmayan bu çalışmanın bilim dünyasına yeni bir pencere açacağı düşünülmektedir. İleride yapılacak daha detaylı araştırmalarla perspektifler genişletilecek ve daha somut çıktılar elde edilecektir.





## KAYNAKLAR

- [1] Đurašković, J., M. Konatar, and M. Radović, *Renewable energy in the Western Balkans: Policies, developments and perspectives*. Energy Reports, 2021. **7**: p. 481-490.
- [2] Rahman, M.M., N. Sultana, and E. Velayutham, *Renewable energy, energy intensity and carbon reduction: Experience of large emerging economies*. Renewable Energy, 2022. **184**: p. 252-265.
- [3] Li, N., et al., *From interlayer to lightweight capping layer: Rational design of mesoporous TiO<sub>2</sub> threaded with CNTs for advanced Li-S batteries*. Carbon, 2019. **143**: p. 523-530.
- [4] Kızılaslan, A., *Lityum-iyon piller için sülfür esaslı katı elektrolitlerin sentezlenerek elektrot-elektrolit arayüzeyinin incelenmesi*. 2020.
- [5] Olanrele, S.O., et al., *Tuning of interactions between cathode and lithium polysulfide in Li-S battery by rational halogenation*. Journal of Energy Chemistry, 2020. **49**: p. 147-152.
- [6] Wujcik, K.H., *Fundamental Spectroscopic Studies of Lithium Sulfur Battery Reaction Mechanisms*. 2016: University of California, Berkeley.
- [7] Deng, S., et al., *Carbon nanotube-supported polyimide nanoarrays as sulfur host with physical/chemical polysulfide-traps for Li-S batteries*. Composites Communications, 2022. **29**: p. 101019.
- [8] AL SALEM, H.I., *Electrocatalysis in Li-S Batteries*. 2016, Wayne State University, Detroit.
- [9] Umeshbabu, E., B. Zheng, and Y. Yang, *Recent progress in all-solid-state Lithium– Sulfur batteries using high Li-ion conductive solid electrolytes*. Electrochemical Energy Reviews, 2019. **2**(2): p. 199-230.
- [10] Takada, K., *Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries*. Journal of Power Sources, 2018. **394**: p. 74-85.
- [11] Grady, Z.A., et al., *Emerging role of non-crystalline electrolytes in solid-state battery research*. Frontiers in Energy Research, 2020. **8**: p. 218.
- [12] Judez, X., et al., *Quasi-solid-state electrolytes for lithium sulfur batteries: Advances and perspectives*. Journal of Power Sources, 2019. **438**: p. 226985.
- [13] Wang, Q., et al., *Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery*. Journal of power sources, 2012. **208**: p. 210-224.
- [14] Zhan, X., *Defect Chemistry and Transport Properties of Solid State Materials for Energy Storage Applications*. 2018.

- [15] Chen, A., et al., *Manufacturing strategies for solid electrolyte in batteries*. Frontiers in Energy Research, 2020. **8**: p. 571440.
- [16] Zhang, D., et al., *Recent progress in organic–inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries*. Chemistry–A European Journal, 2020. **26**(8): p. 1720-1736.
- [17] Wang, L., et al., *Fundamentals of electrolytes for solid-state batteries: challenges and perspectives*. Frontiers in Materials, 2020. **7**: p. 111.
- [18] Liu, D., et al., *Recent progress in sulfide-based solid electrolytes for Li-ion batteries*. Materials Science and Engineering: B, 2016. **213**: p. 169-176.
- [19] Guo, Y., et al., *Enhancing the electrochemical performances of Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> electrolyte through P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> substitution for all-solid-state lithium battery*. Solid State Ionics, 2020. **358**: p. 115506.
- [20] Conley, H., et al., *Graphene bimetallic-like cantilevers: probing graphene/substrate interactions*. Nano letters, 2011. **11**(11): p. 4748-4752.
- [21] Wang, Q.H., et al., *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nature nanotechnology, 2012. **7**(11): p. 699-712.
- [22] Lv, Z., et al., *Fabrication of zero to three dimensional nanostructured molybdenum sulfides and their electrochemical and photocatalytic applications*. Nanoscale, 2016. **8**(43): p. 18250-18269.
- [23] Duan, L., F. Zhang, and L. Wang, *Cathode Materials for Lithium Sulfur Batteries: Design, Synthesis, and Electrochemical Performance*, in *Alkali-ion Batteries*. 2016, IntechOpen London, UK.
- [24] Zhang, J., et al., *Abundant defects-induced interfaces enabling effective anchoring for polysulfides and enhanced kinetics in lean electrolyte lithium–sulfur batteries*. ACS applied materials & interfaces, 2019. **11**(50): p. 46767-46775.
- [25] Zhao, Y., et al., *Encapsulation of few-layer MoS<sub>2</sub> in the pores of mesoporous carbon hollow spheres for lithium-sulfur batteries*. Nanomaterials, 2019. **9**(9): p. 1247.
- [26] Zhao, H., et al., *Preparation of MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> nanosheets by liquid phase exfoliation with assistance of epigallocatechin gallate and study as an additive for high-performance lithium-sulfur batteries*. Journal of colloid and interface science, 2019. **552**: p. 554-562.
- [27] Xue, H., et al., *Core–shell MoS<sub>2</sub>@ graphene composite microspheres as stable anodes for Li-ion batteries*. New Journal of Chemistry, 2018. **42**(18): p. 15340-15345.
- [28] Cheng, S., et al., *Core-shell structured MoS<sub>2</sub>@S spherical cathode with improved electrochemical performance for lithium-sulfur batteries*. Journal of materials science & technology, 2018. **34**(10): p. 1912-1918.
- [29] Tan, G., et al., *Burning lithium in CS<sub>2</sub> for high-performing compact Li<sub>2</sub>S–graphene nanocapsules for Li–S batteries*. Nature Energy, 2017. **2**(7): p. 1-10.
- [30] Mannix, A.J., et al., *Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs*. Science, 2015. **350**(6267): p. 1513-1516.

- [31] Zhang, X., et al., *Borophene as an extremely high capacity electrode material for Li-ion and Na-ion batteries*. *Nanoscale*, 2016. **8**(33): p. 15340-15347.
- [32] Grixti, S.P., *Borophene and Carbon Nitride Nanosheets for Energy Storage Applications*. 2018, University of Toronto (Canada).
- [33] Prasai, D.K., *Monolayer MoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>/Quantum Dot hybrids: Novel optoelectronic materials*. 2015: Vanderbilt University.
- [34] Park, M., et al., *Microscopic analysis of high lithium-ion conducting glass-ceramic sulfides*. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2016. **53**(5): p. 568-573.
- [35] Yamane, H., et al., *Crystal structure of a superionic conductor, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>*. *Solid State Ionics*, 2007. **178**(15-18): p. 1163-1167.
- [36] Yersak, T.A., et al., *Consolidation of composite cathodes with NCM and sulfide solid-state electrolytes by hot pressing for all-solid-state Li metal batteries*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2022. **26**(3): p. 709-718.
- [37] Xu, R., et al., *Preparation of Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> glass-ceramic electrolyte by dissolution-evaporation method for all-solid-state lithium ion batteries*. *Electrochimica Acta*, 2016. **219**: p. 235-240.
- [38] Calpa, M., et al., *Instantaneous preparation of high lithium-ion conducting sulfide solid electrolyte Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> by a liquid phase process*. *RSC advances*, 2017. **7**(73): p. 46499-46504.
- [39] Ahmad, N., et al., *Enhanced air stability and high Li-ion conductivity of Li<sub>6.988</sub>P<sub>2.994</sub>Nb<sub>0.2</sub>S<sub>10.934</sub>O<sub>0.6</sub> glass-ceramic electrolyte for all-solid-state lithium-sulfur batteries*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020. **12**(19): p. 21548-21558.
- [40] Türkmen, T.A., et al., *PEDOT: PSS/β12 borophene nanocomposites as an inorganic-organic hybrid electrode for high performance supercapacitors*. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022. **139**: p. 109329.
- [41] Zhang, F., et al., *Few-layer and large flake size borophene: preparation with solvothermal-assisted liquid phase exfoliation*. *RSC advances*, 2020. **10**(46): p. 27532-27537.
- [42] Weng, B., et al., *Two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheet-coated Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> discoids: synthesis, formation mechanism, and photocatalytic application*. *Langmuir*, 2015. **31**(14): p. 4314-4322.
- [43] Liu, Y., et al., *Application of MoS<sub>2</sub> in the cathode of lithium sulfur batteries*. *RSC advances*, 2020. **10**(13): p. 7384-7395.
- [44] Tokur, M., *Çok bileşenli hibrit nanomimarili silisyum/grafen/karbon nanofiber negatif elektrotların geliştirilmesi*. 2019.
- [45] Rosenman, A., et al., *Review on Li-Sulfur battery system: an integral perspective*. *Advanced Energy Materials*, 2015. 1500212
- [46] Magar, S. Hend., et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications*, 2021. **21**(19): 6578.
- [47] Sun, J., et al., *Unique constant Phase Element Behavior of the Electrolyte - Graphene Interface*. *Nanomaterials*, 2019. **9**:923

- [48] Dong, C., et al., *Tribological Properties of Water lubricated Rubber Materials after Modification by MoS<sub>2</sub> Nanoparticules*. Scientific Reports, 2016.
- [49] Lalithambika, C. K., et al., *Photocatalytic activity of MoS<sub>2</sub> nanoparticles: an experimental and DFT analysis*. Applied Physics A, 2019. **125**:817.
- [50] Ahmad, N., et al., *Enhanced Air Stability and Li-ion conductivity of Li<sub>6.988</sub>P<sub>2.994</sub>Nb<sub>0.2</sub>S<sub>10.934</sub>O<sub>0.6</sub> Glass-Ceramic Electrolyte for all solid state Lithium-Sulfur Batteries*. ACS Applied Material and Interfaces, 2020. **12**(19).
- [51] Sheng, S., et al., *Raman Spectroscopy of Two Dimensional Borophene Sheets*. ACS NANO, 2019, **13**, 4133-4139.
- [52] Qin, W., et al., *MoS<sub>2</sub> -reduced Graphene oxide composites via microwave assisted synthesis for sodium ion battery anode with improved capacity and cycling performance*. Electrochimica Acta, 2015, **55**-61.
- [53] Okubo, M., et al., *Determination of Activation Energy for Li-ion Diffusion in Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, **113**(9):2840-7.
- [54] Chen, J., et al., *Chemical Vapor Deposition of High Quality Large-Sized MoS<sub>2</sub> Crystals on Silicon Dioxide Substrates*. Advanced Science, 2016, **3**(8).
- [55] Kızılaslan, A., et al., *Assembling All-Solid-State Lithium Sulfur Batteries with Li<sub>3</sub>N-Protected Anodes*. ChemPlusChem, 2019.
- [56] Park, M., et al., *Microscopic Analysis of High Lithium -Ion Conducting Glass-Ceramic Sulfides*. Journal of Korean Ceramic Society, 2016, **53**(5):568-573.
- [57] Osorio, E., et al., *Analysis of Why Boron Avoids sp<sup>2</sup> Hybridization and Classical Structures in the B<sub>n</sub>H<sub>n+2</sub> Series*. Chemistry A European Journal, 2012, **54**.
- [58] Mercier, R., et al., *Synthese, Structure Cristalline et Analyse Vibrationnelle de 1'Hexathiohypodiphosphate de Lithium Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2003, **(43)**151:162.
- [59] Cho, G., et al., *High Lithium ion Conducting Glass-Ceramic in the System Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>*. Solid State Ionics, 2006, **(177)**2721-2725.

## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Çağrı Gökhan TÜRK

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2020, Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : , 2023, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2022 itibari ile Ar-Ge Mühendisi olarak Enwair Enerji Teknolojileri A.Ş. ve Pomega 'da çalışmaya başladı.

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Türk G. Ç., Kızılaslan A., Akbulut H., ve Tokur M. (2021, 14-17, Eylül). The Effect On Sulfur Load On Graphene-Sulfur Cathodes Synthesized by Sulfur Amine Chemistry For All – Solid – State Batteries. *5th International Symposium – Materials for Energy Storage and Conversion*, Muğla, Turkey

### DİĞER ESERLER:

- Tan O. S., Çiçek O., Türk G. Ç., ve Altındal Ş. Dielectric properties, electric modulus and conductivity profiles of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-Si type MOS capacitor in large frequency and bias interval. *Engineering Science and Technology, An International Journal*, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2021.05.021>
- Türk G. Ç., Tan O. S., Altındal Ş. ve İnem B. Frequency and voltage dependence of barrier height, surface states, and series resistance in Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-Si structures in wide range frequency and voltage. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411979>