T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM-SÜLFÜR PİLLER İÇİN MXENE KATKILI SÜLFÜR KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özge DELİKANLI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

TEMMUZ 2025

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM-SÜLFÜR PİLLER İÇİN MXENE KATKILI SÜLFÜR KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özge DELİKANLI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mahmud TOKUR

TEMMUZ 2025

Özge Delikanlı tarafından hazırlanan "LİTYUM-SÜLFÜR PİLLER İÇİN MXENE KATKILI SÜLFÜR KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ" adlı tez çalışması 08.07.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	**Unvan Adı SOYADI** Sakarya Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi :	**Unvan Adı SOYADI** Sakarya Üniversitesi	.....
Jüri Üyesi :	**Unvan Adı SOYADI** Bilecik Şeyh Edebali 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 "LİTYUM-SÜLFÜR PİLLER İÇİN MXENE KATKILI SÜLFÜR 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.

(08/07/2025)

Özge DELİKANLI

Aileme İthafen

TEŞEKKÜR

"Dünyada her şey için, medeniyet için, hayat için, başarı için en hakiki mürşit ilimdir, fendir." sözünü söyleyen bir milletin ferdi olarak, bilimin ve ilmin rehberliğinde gelişmenin hem bireysel hem de toplumsal bir sorumluluk olduğuna inanıyorum.

Bu anlayışla yürüdüğüm akademik yolculukta, tez danışmanım ve kıymetli hocam Doç. Dr. Mahmud TOKUR'a yalnızca bilgi birikimi ve akademik rehberliğiyle değil, aynı zamanda her daim dürüstlüğü, doğruluğu ve etik değerleri savunan tutumuyla bana örnek olduğu için en içten teşekkürlerimi sunuyorum. Kendisinin rehberliği yalnızca bilimsel gelişimime değil, aynı zamanda ilke sahibi bir araştırmacı olarak şekillenmeme de büyük katkı sağlamıştır.

Laboratuvar çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan, desteğini ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Öğr. Gör. Samet USTA'ya teşekkürlerimi sunuyorum. Karşılaştığım her teknik sorunda yapıcı yaklaşımıyla çözüm odaklı bir rehber olmakla birlikte, deneysel süreçleri daha anlaşılır, erişilebilir ve verimli hâle getirmeme katkı sağlamıştır. Kendisi sayesinde yalnızca uygulamalı bilgi edinmekle kalmadım, aynı zamanda bilimsel düşünme becerilerimi de geliştirme fırsatı buldum.

Bu süreçte, laboratuvar çalışmalarını birlikte yürüttüğümüz, her zorlukta fikir birliğiyle çözüm üretmeye çalıştığımız yalnızca iş birliği değil, aynı zamanda moral kaynağı da olduğumuz sevgili arkadaşlarım Beyza BATU ve Didem SÜRSAL'a gönülden teşekkür ederim. Laboratuvarda birbirimize sağladığımız destek, bu süreci hem daha kolay hem de çok daha anlamlı kıldı. Bilimin sadece bireysel bir çaba değil, aynı zamanda dayanışmayla güçlenen bir yolculuk olduğunu bana bir kez daha hatırlattınız.

Bu tez çalışması, lisans öğrenimim sırasında TÜBİTAK 2209-A Programı kapsamında desteklenen "Lityum Sülfür Piller İçin MXene Katkılı Sülfür Katotların Geliştirilmesi" başlıklı projeye dayanmaktadır. Araştırma yolculuğuma sağladığı katkılar için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her koşulda yanımda olan, sevgileri ve destekleriyle bana güç veren canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Özellikle her zaman inancını ve desteğini hissettiren babam Hüseyin DELİKANLI'ya ve annem Aynur DELİKANLI'ya minnettarım. Ayrıca varlıklarıyla bu süreci daha anlamlı kılan sevgili kardeşlerim Özlem DELİKANLI ve Ömer DELİKANLI'ya tüm kalbimle teşekkür ederim. Varlığınız, bu yolculukta en büyük güvencem oldu.

Özge DELİKANLI

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. BÖLÜM: GİRİŞ 1
1.1. Enerjinin Önemi Ve Günümüzde Yaygın Kullanımı 1
1.2. Enerji Depolama Ve Batarya Teknolojileri 3
1.2.1. Birincil bataryalar 4
1.2.2. İkincil bataryalar..... 6
1.3. Bazı Yaygın Batarya Terimleri 7
1.4. Lityum Şarj Edilebilir ya da Lityum İyon (Li-iyon) Bataryalar 10
1.4.1. Lityum-iyon bataryaların çalışma prensibi 12
1.4.2. Lityum iyon bataryaların avantaj ve dezavantajları 14
1.4.3. Lityum iyon bataryalarda katot malzemesinin rolü ve yeni kimya arayışı 15
2. BÖLÜM: LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALAR 17
2.1. Lityum Sülfür Bataryaların Çalışma Prensibi 19
2.2. Lityum-Sülfür Bataryaların Performansını Sınırlayan Temel Etkenler..... 20
2.2.1. Sülfür ve lityum sülfürün yalıtkan doğası..... 21
2.2.2. Elektrolitte ara polisülfitlerin çözünürlüğü (mekik etkisi)..... 22
2.2.3. Sülfürün hacimsel değişimi..... 22
2.3. Li-S Bataryalarda Katot Odaklı Performans Sorunlarını İyileştirme Yaklaşımları..... 22
2.3.1. Sülfür-karbon bazlı nanokompozitler..... 23
2.3.2. Sülfür-polimer bazlı nanokompozitler 26
2.3.3. Fonksiyonel- polimer destekli sülfür-karbon nanokompozitleri 27
2.3.4. Lityum polisülfitleri hapseden metal türleri katkı maddeleri 28
2.3.4.1. Metal oksitler 28
2.3.4.2. Metal sülfürler 29
2.3.4.3. Metal hidroksitler 29
2.3.4.4. Metal klorürler ve metal organik çerçeve 30
3. BÖLÜM: MAX YAPISI VE MXENE: YENİ NESİL FONKSİYONEL YAPILAR 33
3.1. Max Fazı 33
3.2. MXene Malzemeleri: MAX Türevi İki Boyutlu Yapılar..... 35
3.3. MXene Üretiminde Temel Sentez Yaklaşımları 36

3.3.1. Yukarıdan aşağı üretim yöntemleri 36
3.3.1.1. HF aşındırma 36
3.3.1.2. Katmanlı yapılarda LiF/HCl temelli kimyasal etkileşim 37
3.3.1.3. Alkali aşındırma veya hidrotermal işlem.....38
3.3.1.4. Erimiş tuz aşındırma 38
3.3.1.5. Elektrokimyasal aşındırma 39
3.3.2. Aşağıdan yukarı üretim yöntemleri.....39
3.3.2.1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD).....39
3.3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) 40
3.4. MXene Yapılarının Enerji Depolamadaki Çok Yönlü Özellikleri 40
3.4.1. Yapısal elektronik ve mekanik özellikleri 41
3.4.2. Elektronik bant yapısı ve manyetik özellikleri 42
3.5. MXene Tabanlı Çözümler: Li-S Bataryalarda Performans İyileştirme Yaklaşımları 43
4. BÖLÜM: DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....45
4.1. MAX Tozundan MXene ($Ti_3C_2T_x$) Sentezi 45
4.2. Nano Sülfür Üretimi 46
4.3. MXene/Nano Sülfür Kompozit Üretimi 46
4.4. MXene/Nano Sülfür Kompozit Elektrot Üretimi 47
4.5. Fiziksel Karakterizasyon Analizleri 47
4.5.1. X-ışınları kırınım (XRD) analizi 47
4.5.2. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi 48
4.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon Analizleri 49
4.6.1. Elektrokimyasal test hücresi hazırlama 49
4.6.2. Çevrimsel voltametri (CV) 50
4.6.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) 51
4.6.4. Galvanostatik çevrim testleri 52
5. BÖLÜM: DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 53
5.1. X-Işınları Kırınım (XRD) Analizi 53
5.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi 54
5.3. Çevrimsel Voltametri (CV).....57
5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 58
5.5. Galvanostatik Çevrim Testleri 60
6. BÖLÜM: SONUÇLAR VE ÖNERİLER 65
KAYNAKLAR.....71
ÖZGEÇMİŞ 79

KISALTMALAR

CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
CV	: Çevrimsel voltametri
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
DME	: 1,2-Dimethoxyethane (1,2-dimetoksietan)
DOD	: Deşarj derinliği
DOL	: 1,3-Dioxolane (1,3-dioksolan)
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EDA	: Ethylenediamine (Etilendiamin)
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FCC	: Yüzey merkezli kübik
HCl	: Hidroklorik asit
HCP	: Hegzagonal sıkı paket
HF	: Hidroflorik asit
LIB	: Lityum-İyon Batarya
Li-S	: Lityum–sülfür
$LiAsF_6$	: Lityum hekzafloroarsenat
LiF	: Lityum florür
$LiPF_6$	: Lityum hekzaflorofosfat
LCO	: Lityum kobalt oksit
LFP	: Lityum demir fosfat
$Li_4Ti_5O_{12}$	: Lityum titanyum oksit
LMO	: Lityum manganez oksit
MOF	: Metal organik çerçeve
NiCd	: Nikel kadmiyum
NiMH	: Nikel-metal hidrit
NMC	: Lityum Nikel Manganez Kobalt Oksit)
PANI	:Polianilin
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PE	: Polietilen

SİMGELER

A	: Akım şiddeti [Amper]
CPE_{dl}	: Çift tabaka kapasitansını temsil eden sabit faz elemanı
CPE_s	: Yüzey tabakası kapasitansını temsil eden sabit faz elemanı
mAh/cm^3	: Birim hacim başına miliamper-saat [Hacimsel kapasite]
mAh/g	: Bir gram aktif malzeme başına miliamper-saat [Özgül kapasite]
µm	: Mikrometre
RΩ	: Toplam iç direnç [Ohm]
Rs	: Katodun iç direnci [Ohm]
Rct	: Yük transfer direnci [Ohm]
S	: Elektriksel iletkenlik birimi [Siemens]
V	: Voltaj [Volt]
Ω	: Direnç birimi [Ohm]

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Farklı birincil bataryaların özellikleri ve uygulama alanları [18, 19]. 5
Tablo 1.2. İkincil batarya sistemleri ve uygulama alanları [20-22]. 7
Tablo 5.1. $Ti_3C_2T_x$/S kompozit elektrot için farklı çevrimlerde gözlemlenen redoks piklerine karşılık gelen elektrokimyasal dönüşümler ve voltaj değerleri [100]. 58
Tablo 5.2. Eşdeğer Elektrik Devresinde Fitlenmiş Direnç Değerleri..... 60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Piyasada yaygın olarak bulunan farklı tipte bataryaların temsili çizimleri. 6
Şekil 1.2. 1960'lardan 2030'lara Lityum-iyon bataryaların genel gelişim zaman çizelgesi [28]. 12
Şekil 1.3. Yaygın bir lityum iyon batarya şeması [30]. 13
Şekil 2.1. Li-bazlı sistemlerin teorik ve deneysel gravimetrik enerji yoğunluğu (Wh kg^{-1}) [40]. 18
Şekil 2.2. Lityum sülfür bataryaların diyagramatik gösterimi ve reaksiyon mekanizması [42]. 19
Şekil 3.1. MAX fazları, periyodik tablodaki erken geçiş metallerinden bir M elementi (kırmızı ile gösterilen), genellikle A grubu elementlerinden, özellikle IIIA ve IVA gruplarından bir A elementi (koyu mavi ile gösterilen) ve üçüncü bir element olan X'ten (bu element karbon veya azot olup siyah ile gösterilmiştir) oluşur. Bu yapı, $M_{n+1}AX_n$ bileşimiyle ifade edilir ve burada n değeri 1, 2 veya 3 olabilir [70]. 34
Şekil 3.2. Farklı n değerlerine sahip $M_{n+1}AX_n$ fazlarının kristal yapılarının şematik diyagramı [71]. 35
Şekil 3.3. On iki adet M_2X MXene (n = 1), dokuz adet M_3X_2 MXene (n = 2) ve sekiz adet M_4X_3 MXene (n = 3) [68]. 36
Şekil 4.1. a) manyetik karıştırma, b) ve c)santrifüj ve sonrasında elde edilen numune, d) filtrasyon işlemi, e) toplanan numune ve f) sonikasyon işlemi. 46
Şekil 5.1. MAX, MXene, Saf S ve Ti_3C_2Tx/S Kompozitine ait XRD desenleri. 54
Şekil 5.2. Sıvı faz yöntemi ile sentezlenen sülfürün, a) 100 µm ve b) 5 µm büyütmedeki SEM görüntüleri. 54
Şekil 5.3. a) MAX fazına (100 µm), b) Ti_3C_2'ye (50 µm), c) Ti_3C_2'ye (5 µm) ve d) Ti_3C_2Tx/S kompozitine (10 µm) ait SEM görüntüleri ile, sırasıyla (e) C, (f) O, (g) S ve (h) Ti elementlerine ait alanların EDS haritalamaları. 56
Şekil 5.4. Ti_3C_2Tx/S kompozitinin farklı çevrimlerde akım voltaj grafiği. 57
Şekil 5.5. Ti_3C_2Tx/S ve katkısız Sülfür kompozitlerinin Nyquist grafikleri. 58
Şekil 5.6. Ti_3C_2Tx/S ve katkısız sülfür katoduna ait, 0,1 C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ilk deşarj/şarj profilleri. 60
Şekil 5.7. a) Ti_3C_2Tx/S katoduna ait galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, b) Ti_3C_2Tx/S ve katkısız sülfür elektrot malzemelerine ait çevrim performansları. 62

LİTYUM-SÜLFÜR PİLLER İÇİN MXENE KATKILI SÜLFÜR KATOTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Lityum enerji depolama teknolojileri, yüksek enerji yoğunlukları, düşük toksisiteleri, uygun maliyetleri ve bileşenlerinin doğada bol miktarda bulunabilirliği gibi avantajları sayesinde, günümüzün giderek artan enerji talebine karşı etkili ve sürdürülebilir çözümler sunmak amacıyla geliştirilmiştir. Bu bağlamda, lityum-sülfür (Li–S) bataryalar, teorik enerji yoğunluklarının son derece yüksek olması ve sülfürün doğada yaygın olarak bulunabilmesi nedeniyle yeni nesil enerji depolama sistemleri arasında dikkat çekici bir potansiyel sergilemektedir. Ancak, Li–S bataryaların pratik kullanımı çeşitli yapısal ve elektrokimyasal sınırlamalar nedeniyle önemli ölçüde kısıtlanmaktadır. Sülfürün yalıtkan doğası, şarj–deşarj çevrimleri sırasında oluşan çözünür lityum polisülfitlerin elektrolit içerisinde dağılmasıyla ortaya çıkan ve "mekik etkisi" olarak bilinen mekanizma, aktif maddenin kaybına ve batarya performansında ciddi düşüşlere yol açmaktadır. Buna ek olarak, çevrim ömrü boyunca kapasite kayıplarının hızla gerçekleşmesi, sistemin çevrim kararlılığını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu temel sorunların üstesinden gelebilmek adına çeşitli katkı malzemeleri ve konak yapılar üzerine yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Ancak, tüm bu çabalara rağmen Li–S bataryaların performansını sınırlayan problemler henüz tam anlamıyla çözülebilmiş değildir. Son yıllarda, geçiş metali karbür ve nitrürlerinden oluşan, iki boyutlu (2D) yapıya sahip MXene ailesi, sahip olduğu olağanüstü özellikler sayesinde Li–S bataryalar için umut vadeden katkı malzemeleri arasında öne çıkmaktadır. MXene'ler, yüksek elektriksel iletkenlik, geniş özgül yüzey alanı, hidrofilik yüzey özellikleri ve yüzey fonksiyonel gruplarındaki çeşitlilik gibi avantajlarıyla, sülfür katotların elektrokimyasal performansını artırmak amacıyla ideal bir yapı sunmaktadır.

Özellikle, MXene yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, lityum polisülfitlerle güçlü fiziksel ve kimyasal etkileşimler oluşturarak mekik etkisinin baskılanmasında kritik rol oynamaktadır. Bu sayede, aktif maddenin anoda doğru taşınması engellenmekte, kapasite kayıpları azaltılmakta ve çevrim ömrü boyunca kararlılık önemli ölçüde artırılmaktadır. Bu nedenlerle MXene yapılı malzemeler, günümüzde Li–S bataryalar için ileri düzey katot konakları ve ara tabaka malzemeleri olarak literatürde geniş bir araştırma alanı bulmaktadır.

Bu tez kapsamında, yüksek iletkenliğe sahip bir MXene türevi olan $Ti_3C_2T_x$ ile sülfür kompozit hale getirilerek katot malzemesi geliştirilmiştir. Islak kimyasal yöntemle sentezlenen bu kompozitin morfolojik ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları kırınım analiziyle (XRD) karakterize edilmiştir. Elektrokimyasal performans değerlendirmeleri CR2032 tipi düğme hücrelerde gerçekleştirilmiş; 0.1C akım yoğunluğunda, $Ti_3C_2T_x$/S (MXene/S) kompozit katot 1030 mAh/g seviyesinde ilk deşarj kapasitesi sunarken, katkısız sülfür katot 745 mAh/g kapasite göstermiştir. 100 çevrim sonunda ise kompozit katot, kapasitesinin %70'ini koruyarak dikkat çekici bir çevrim kararlılığı sergilemiştir.

Elde edilen veriler, MXene katkılı sülfür katotların, mekik etkisini azaltarak ve iletkenliği artırarak Li-S batarya sistemlerinin elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, geliştirilen MXene/S kompozitleri, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü gerektiren uygulamalar için potansiyel katot malzemesi olarak öne çıkmaktadır.

DEVELOPMENT OF MXENE-SULPHUR CATHODES FOR LITHIUM SULPHUR BATTERIES

SUMMARY

Today, increasing energy demand on a global scale, the limitation of fossil fuel resources and their environmental impacts have made the need for clean, sustainable and efficient energy solutions imperative.The continuous reliance on traditional energy sources like coal, oil, and natural gas results in major environmental problems, including global warming, climate change, and pollution stemming from greenhouse gas emissionsIn this direction, solar, wind, hydro and geothermal energy systems come to the forefront with their clean and renewable nature to reduce the dependence on fossil fuels. However, the high dependence of these systems on natural conditions and fluctuations in production continuity make it difficult to maintain the supply-demand balance. This situation has made the need for energy storage technologies that can operate independently from generation sources and at the same time offer high energy density and long cycle life in order to ensure the flexibility, security and continuity of energy systems inevitable.

Electrochemical energy storage systems have made significant progress in recent years to meet this requirement, and have been used as a key component in many applications ranging from portable devices to electric vehicles to grid-scale storage solutions. Among these systems, lithium-ion batteries have become the most widely used energy storage technology in the commercial market due to their high energy density, long cycle life, high efficiency and low maintenance requirements. Especially since the introduction of the first commercial Li-ion battery with $LiCoO_2$ cathode and graphite anode in 1991, this technology has developed rapidly and has become the standard in many fields, most notably in portable electronics. However, the sustainability and long-term adequacy of these technologies are increasingly being questioned as a result of multiple structural and economic constraints. In particular, electrode structures based on the intercalation mechanism have approached their theoretical capacity limits, suggesting that lithium-ion batteries have reached saturation level in terms of energy density. At the same time, the high dependence on minerals, among which are lithium, cobalt and nickel, poses significant constraints in terms of economic and environmental sustainability, particularly due to the toxic nature of cobalt and the increasing costs of these elements. In parallel with increasing energy demand and emerging technologies, the expectations for higher capacity, light weight and safety of next generation applications that include electric vehicles and portable electronics make the need for alternative battery systems that go beyond current lithium-ion technology inevitable.

In this context, Li-S batteries are one of the most attractive alternatives for advanced energy storage applications. Sulphur, which is used as the active material in these systems, is a low-cost, environmentally friendly and abundant element in the earth's crust and has a high theoretical specific capacity and energy density. However, some fundamental problems in the practical application of Li-S batteries remain unresolved.

First of all, both elemental sulphur and the discharge product Li_2S exhibit poor electrical and ionic conductivity. This insulating structure makes it difficult to use sulfur electrochemically effectively; it also causes passivation by precipitating on the cathode surface and slows down the reaction kinetics. For this reason, sulphur is often used in combination with conductive carbon, polymer or metal matrices; however, the addition of these structures can have a negative impact on the specific capacity as it reduces the radio of active material.

Besides that, the high solubility of lithium polysulfide species, which are formed as intermediate products during the discharge process, in commonly used organic electrolyte environments causes serious problems for the stability of the system. The "shuttle effect" caused by the continuous movement of soluble polysulfides between the anode and cathode leads to loss of active sulphur, decrease in coulombic efficiency and rapid increase in capacity loss. Furthermore, the migration of these soluble species to the lithium anode surface where they precipitate as insoluble Li_2S and Li_2S_2 compounds forms a passive layer on the anode surface, limiting ion passage. Due to the non-conductivity of sulphur, reduction reactions can only take place on conductive surfaces. In this context, the presence of soluble polysulfides favors this process on the one hand, but on the other hand, it leads to uneven redistribution of sulphur and an increase in impedance in the cathode structure.

In addition to all these processes, about 80% volumetric expansion occurs on sulphur particles during the conversion from elemental sulphur to Li_2S in Li-S batteries. This high volume change causes severe mechanical stresses in the electrode structure during charge-discharge cycles. As a result, the active sulphur particles separate from the conductive matrix and become electrochemically isolated, resulting in capacity losses. Designing appropriate cavity structures in the cathode architecture to maintain the structural integrity of the electrode and absorb volume variations is critical to mitigate these limitations. In order to overcome these limitations, various dopants have been integrated into sulphur cathodes to improve both electrical conductivity and structural stability. Structures such as carbon nanotubes, graphene, conducting polymers and metal oxides have been investigated in this direction. However, these materials have not fully met the expectations due to their limited interaction with sulphur, low adsorption capacity, unstable interaction with the electrolyte and inadequacy in cycle stability.

MXene materials, which have 2D layered structures derived from transition metal carbides and nitrides in recent years, are among the most attractive additives in Li-S battery systems thanks to their unique structural and surface properties. Their high electrical conductivity, large specific surface area, hydrophilic character and the presence of functional groups such as -O, -OH and -F on the surface make MXenes multifunctional structures that can strongly interact with lithium polysulfide species through both physical adsorption and chemical bond formation. These interactions play a critical role in suppressing the "shuttle effect" that occurs during the charge-discharge cycle and causes loss of active substance. Furthermore, the layered structure of MXene maintains the mechanical stability of the cathode structure by buffering against the volumetric expansion that occur during the conversion of sulphur to discharge products; it also increases the kinetic efficiency of redox reactions by facilitating ion and electron transport pathways. Thanks to this comprehensive functionality, MXene structured materials have been widely researched in the literature as advanced cathode hosts and interlayer materials for Li-S batteries.

In this thesis, $Ti_3C_2T_x$, a highly conductive MXene derivative, was successfully synthesized from Ti_3AlC_2 MAX phase by selective etching method using hydrofluoric acid (HF) and then composited with sulphur and used as cathode material. The synthesis of the composite structure was carried out by wet chemistry method and the morphological and crystal structure of the obtained $Ti_3C_2T_x$/S structure was analyzed in detail by SEM and XRD techniques. XRD analyses showed that the characteristic diffraction peaks of the Ti_3AlC_2 phase disappeared after HF acid treatment and were replaced by diffraction patterns specific to the $Ti_3C_2T_x$ phase. SEM images revealed an accordion-like multilayer structure with sulphur particles homogeneously dispersed between the MXene layers. This structure enables not only better dispersion of the active substance, but also increased surface interaction and more efficient diffusion processes.

Electrochemical evaluations were carried out in CR2032 type coin cells and confirmed by galvanostatic charge-discharge tests. According to the results obtained, the $Ti_3C_2T_x$/S composite cathode offered an initial discharge capacity of 1030 mAh/g at 0.1C current density, while the comparative pure sulphur cathode showed a capacity of 745 mAh/g. After 100 cycles, the composite structure retained 70% of its capacity, offering a significant advantage in terms of cycle stability.

In conclusion, it has been demonstrated that the $Ti_3C_2T_x$/S composite structure developed in this thesis can effectively mitigate the main limitations faced by Li-S batteries. The composite structure offers high capacity performance by balancing the electrical insulativity of sulphur, reduces the loss of active material by limiting the shuttle effect, and increases the cycle life. In this context, the developed $Ti_3C_2T_x$/S composite cathode structure is considered as a potential cathode material for both academic research and advanced energy storage applications.

1. BÖLÜM: GİRİŞ

1.1. Enerjinin Önemi Ve Günümüzde Yaygın Kullanımı

“Enerji” kelimesinin kökeni Yunanca olup, “etkin” veya “iş yapabilme kapasitesi” anlamına gelmektedir [1]. Fizikte ise enerji, temel bir büyüklük olarak tanımlanmaktadır [2]. Enerji, birçok farklı formda bulunur ve asla yok olmaz. Belirli enerji dönüşüm sistemleri aracılığıyla farklı türlere dönüşebilir. Bu durum, enerjinin korunum yasası olarak adlandırılır [3] . En genel tanımıyla enerji, kimyasal ve fiziksel olay ve reaksiyonlarda ısı, ışık, manyetik ve elektrik şekilde kullanılan ya da dönüştürülen, evrende ve doğada bulunun bütün formların genel adıdır [4].

Günümüzde, nüfus artışı ve sanayileşmenin etkisiyle dünya genelinde enerji talebi hızla yükselmiştir. Bu yoğun enerji ihtiyacı, ozon tabakasının incelmesine doğrudan katkıda bulunarak küresel ısınmaya, su ve hava kirliliğine yol açmakta ve dolayısıyla insan sağlığını olumsuz etkilemektedir [5, 6]. Sanayi devriminin başlangıcında dünya nüfusu 700 milyondu. Bugün nüfus 8 milyardır ve 2050'de 9 milyara, 2100'de ise yaklaşık 10 milyara çıkacağı tahmin edilmektedir. Hızla artan ekonomik büyüme ile birlikte, nüfus artışı enerjiye olan talebin de önemli ölçüde artmasına yol açacaktır [7].

Enerji, teknolojinin dönüştürülebilir para birimidir ve toplumların işleyişi için vazgeçilmezdir. Elektrik gibi enerji kaynaklarına olan bağımlılığımız, günlük yaşamda ne kadar kritik bir rol oynadığını gösterir; bir şehre yapılan 24 saatlik elektrik kesintisi, bilgisayarların, asansörlerin çalışmaması ve hastanelerin aksaması gibi olumsuz sonuçlara yol açar. Nüfusun büyümesi ve ekonomik gelişmenin hızlanması, enerjiye olan ihtiyacın daha da artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle enerji, sadece yaşamın sürdürülebilmesi için değil, aynı zamanda ekonomik kalkınma ve toplumların refah seviyesinin yükselmesi için de temel bir unsurdur. Her geçen gün enerjiye olan talep hızla artmakta ve bu durum, enerji meselesinin günümüzde de dünya gündeminde önemli bir yer tutmasına sebep olmaktadır [8, 9].

Enerjinin herhangi bir değişim veya dönüşüm geçirmemiş haline birincil (primer) enerji denir. Birincil enerjinin dönüşümüyle elde edilen enerji ise ikincil (sekonder) enerji olarak adlandırılmaktadır [2].

Fosil yakıtlar (kömür, petrol ve doğal gaz), milyonlarca yıl boyunca gömülen bitki ve hayvanların (organik maddeler) ayrışması sonucu oluşan yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar, dünya çapında ulaşım, elektrik üretimi ve endüstriyel süreçlerde tüketilen enerjinin büyük bir kısmını karşılamakta olup, toplam arzın yaklaşık %82'sini oluşturmaktadır. Ancak, dünya genelindeki enerji ihtiyacının her geçen gün artması, fosil yakıt ihtiyacını da sürekli olarak yükseltmektedir. Artan enerji talebine bağlı olarak bu yakıtların rezervleri hızla tükenmektedir [10]. Bilim insanları tarafından yapılan araştırmalara göre, dünya üzerindeki mevcut rezervlerin tüketim hızına göre, petrolün 40-45 yıl, doğal gazın 60-65 yıl ve kömürün ise 140-150 yıl sonra tükenmesi beklenmektedir. Bu da, fosil yakıtların gelecekte sürdürülebilirliğini ve çevresel etkilerini daha fazla gündeme getirmektedir [9]. Ayrıca, Kyoto ve Paris Anlaşmaları, 2060 yılına kadar fosil yakıtlardan kaynaklanan emisyonların azaltılmasını amaçlamaktadır. Ancak, fosil yakıtların enerji üretimindeki baskın rolü, bu hedeflere ulaşılmasını engelleyen bir etken oluşturmakta, bu durum da fosil yakıtların yerine daha sürdürülebilir enerji çözümlerinin kullanılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır [10]. Bu nedenle rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın kullanımı dünya çapındaki ülkeler için önemli bir kalkınma odağı haline gelmektedir [11].

Günümüzde yenilenebilir ve alternatif enerji sistemleri, başta güneş ve rüzgâr tabanlı sistemler olmak üzere, çevre dostu ve sürdürülebilir bir olanak sağladıkları için gelecek açısından önemli olarak değerlendirilen enerji kaynakları konumundadırlar [12]. Bu kaynaklar, birincil, yerel ve temiz veya tükenmez enerji kaynaklarıdır [13]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyük sınırlamalarından biri, kaynak bulunabilirliği (jeotermal, hidroelektrik) veya iklim/meteorolojik koşullar (güneş, rüzgar, okyanus enerjisi kaynakları) nedeniyle belirli konumlarla sınırlı olmalarıdır. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı kadar, depolanması da büyük önem taşımaktadır [10]. Enerjinin çok yönlü, temiz ve verimli kullanımına giden bir ara adım olan enerji depolama, dünya çapında artan araştırma ilgisi görmüştür [14]. Bu durum, bilim insanlarını "Enerji Depolama Sistemleri" üzerine yoğunlaşmaya yönlendirmiş ve enerji depolama konusunu son derece önemli bir araştırma alanı haline getirmiştir.

1.2. Enerji Depolama Ve Batarya Teknolojileri

Enerji depolamanın tarihi oldukça eski dönemlere dayanmaktadır ve temel olarak basit ve doğal bir süreçtir. İnsanlık, başlangıçta güneş enerjisini biyokütle enerji taşıyıcıları olan odun ve kömür aracılığıyla depolamış ve bu yakıtları kullanarak ateş yakmıştır. Ateş, insanlara sıcaklık, ışık ve pişmiş yiyecekler sağlamakla kalmamış, aynı zamanda bronz ve demir eşyaların üretimine olanak tanıyarak medeniyetin gelişiminde kritik bir rol oynamıştır. Bu bağlamda, kömür enerjisi, antik dönemlerde toplumların ilerlemesini sağlayan en önemli itici güçlerden biri olmuştur [15]. Günümüzde ise enerji depolama teknolojileri, yenilenebilir enerjinin etkin kullanımını teşvik ederek karbon emisyonlarını azaltma ve sistem işletme maliyetlerini düşürme potansiyeline sahiptir. Bu nedenle, modern enerji yönetimi açısından önemli bir çözüm olarak değerlendirilmektedir [11].

Enerji depolama, kaynakların yetersiz olduğu durumlarda ihtiyaç duyulan enerjinin kullanılmasına imkân tanır. Bu sayede, her an istenen düzeyde güç sağlanarak kesintisiz ve verimli bir şekilde iş yapma kapasitesi elde edilir [10].

Elektrik enerjisi, en önemli ikincil enerji kaynağı olup, tüketilen enerjinin temel formu haline gelmiştir. Enerji depolamanın en etkili ve verimli yollarından biri bataryalardır. Günümüzde artan enerji talebi karşısında, enerjiyi depolayarak önemli avantajlar sağlayan bataryalar, kimyasal özelliklerine göre birincil bataryalar ve ikincil bataryalar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Birincil bataryalar, şarj edilemeyen bataryalar olup, içerisindeki kimyasal enerji tükendiğinde tekrar kullanılamazlar. İkincil bataryalar ise şarj edilebilir bataryalardır; kimyasal enerjiyi depolayarak ihtiyaç duyulduğunda elektrik enerjisi olarak geri sağlayabilirler. Şarj edilebilir olmaları, bu bataryalara uzun bir kullanım ömrü kazandırmaktadır [8- 10].

Genellikle "batarya" olarak adlandırılan sistem, birden fazla hücrenin oldukça karmaşık bir birleşimidir; bir batarya, belirli bir uygulama için gerekli elektrik çıkışını güvenli bir şekilde sağlayacak şekilde bağlanmış hücrelerin birleşimidir. Elektrokimyasal olarak aktif malzemeleri içeren, bataryayı oluşturan hücrelerdir; her hücre en azından bir anot, bir katot, elektrolit ve bir ayırıcı içerir [16].

Bataryalar, lityum, kadmiyum, cıva, nikel, gümüş, çinko, manganez ve kurşun gibi çeşitli metalleri içeren kimyasal bileşenlere sahiptir. Günümüzde, taşınabilir

elektronik cihazlardan sıfır emisyonlu araçlara kadar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Özellikle lityum-iyon bataryalar, yüksek verimlilikleri ve uzun ömürleri nedeniyle enerji depolama teknolojilerinde öne çıkmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının etkin kullanımı ve enerji arz güvenliğinin sağlanması amacıyla batarya sistemlerine yönelik araştırmalar ve yatırımlar hızla artmaktadır. Çevresel etkileri de göz önünde bulundurularak, daha sürdürülebilir ve yüksek verimli batarya teknolojileri geliştirme çalışmaları devam etmektedir [8- 10].

1.2.1. Birincil bataryalar

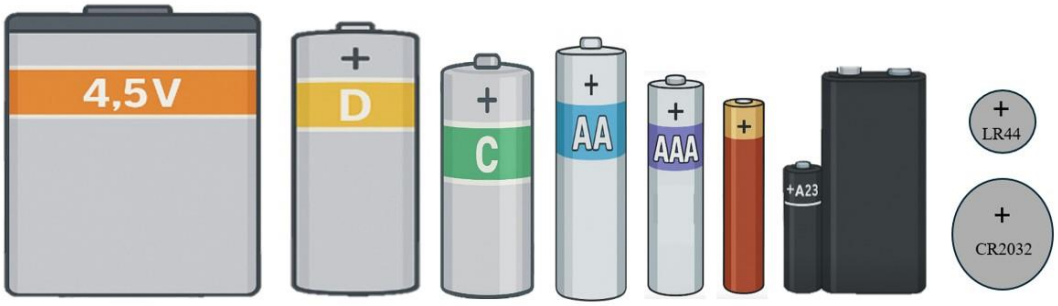
Birincil gruba dahil olan bataryalar, kullanım ömürleri boyunca yalnızca bir kez enerji sağlayabilen, yani şarj edilemeyen batarya türleridir. Bu tür bataryalar, genellikle "kuru pil" olarak da adlandırılır ve içerdikleri elektrokimyasal bileşenlere göre farklı isimlerle sınıflandırılırlar. Bu batarya sistemlerinde oluşan elektrokimyasal tepkime geri döndürülemez niteliktedir ve batarya tükendikten sonra yeniden şarj edilerek kullanılması mümkün değildir.

Birincil bataryalar, özellikle düşük deşarj oranları, uzun raf ömürleri ve kompakt yapıları sayesinde taşınabilirlik açısından oldukça elverişlidir [17, 18]. Tablo 1.1'de birincil bataryalar ve kullanım alanları hakkında bilgiler verilmektedir [18, 19].

Birincil sistemler için çeşitli anot-katot bileşenleri kullanılmıştır, bunlardan yalnızca birkaçı pratik başarıya ulaşmıştır. Şekil 1.1'de farklı batarya türleri gösterilmiştir, bunlar çoğunlukla tek silindirik hücre ve jeton tipi bataryalar veya birden fazla bileşen hücresine dayalı bataryalardan oluşmaktadır. Sağdan sola sırasıyla; CR2032 & LR44 bozuk para hücreleri, 9 Volt kutu pil, 23A, AAAA, AAA, AA, C, D, 4,5 volt. Birincil bataryalar, daha hafif ağırlıkları ile en kullanışlı güç depolarıdır ve taşınabilir elektrikli cihazlarda, örneğin aydınlatma ekipmanları, fotoğrafçılık, radyo alıcıları, hesap makineleri, çocuk oyuncakları, taşınabilir aksesuarlar, saatler gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elektrik ağına bağımsızlık sağlayarak kullanım kolaylığı sunar. Farklı uygulamalara göre farklı boyut ve şekillerde temin edilebilirler [17- 19].

Tablo 1.1. Farklı birincil bataryaların özellikleri ve uygulama alanları [18, 19].

Bataryalar	Özellikleri	Uygulama Alanları
Çinko - Karbon (Leclanche) Çinko - MnO2	Uygun fiyatlı batarya, farklı boyutlarda sunulmaktadır.	Radyolar, çocuk oyuncakları, aydınlatma aksesuarları
Magnezyum (Mg/MnO2)	Daha yüksek kapasitesi ile daha uzun ömür	Vericiler (Askeri ve uçak kullanım)
Alkali (Zn/ Alkali /MnO2)	Genel kullanım için en iyi pil, düşük sıcaklıkta performans, uygun fiyatlı	Çeşitli taşınabilir ekipmanlar
Gümüş - Çinko (Zn/Ag2O)	Yüksek raf ömrü, Yüksek kapasitesi (ağırlığa göre), pahalı	İşitme cihazları, saatler, fotoğraf aksesuarları, uzay ve su altı değerlendirmesi (büyük boy piller)
Lityum - Çözünür katot	Daha iyi performans geniş sıcaklık aralığı, olağanüstü enerji yoğunluğu, daha uzun ömür	1-10.000 Ah arasındaki kapasite aralığındaki tüm uygulamalar
Lityum - Katı katot	İyi hız kapasitesi, uzun ömrü, daha yüksek enerji yoğunluğu, düşük sıcaklık için uygun.	Geleneksel düğme ve silindirik hücre tipi birincil pillerin alternatifi
Lityum - Katı elektrolit	Olağanüstü raf ömrü, daha düşük güç	Tıbbi elektrikli cihazlar



Şekil 1.1. Piyasada yaygın olarak bulunan farklı tipte bataryaların temsili çizimleri.

1.2.2. İkincil bataryalar

İkincil bataryalar, tersinir elektrokimyasal reaksiyonlara sahip oldukları için tekrar şarj edilebilen bataryalardır. Bu özellikleri sayesinde, belirli bir kullanım ömrü boyunca birçok kez şarj ve deşarj işlemi gerçekleştirilebilir. Ancak her bataryanın ömrü; kimyasal yapısı, çevresel koşullar, elektrolitin korozif özellikleri ve kullanım şekli gibi birçok faktöre bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Zamanla, elektrotların yapısal bozulması, elektrolitin kimyasal değişimi ve iç direncin artması gibi etkenler bataryanın kapasitesinde azalmaya neden olabilir. Bu durum, bataryanın performansını ve verimliliğini doğrudan etkiler. İkincil bataryalar, yüksek enerji yoğunlukları, hızlı tepki süreleri ve yüksek depolama verimlilikleri gibi avantajlarıyla geniş bir kullanım alanına sahiptir. Elektrikli araçlardan yenilenebilir enerji depolama sistemlerine, taşınabilir elektronik cihazlardan sanayi uygulamalarına kadar pek çok alanda kritik bir rol oynarlar. Günümüz teknolojisinde, enerji ihtiyacının artması ve sürdürülebilir çözümler geliştirme gerekliliği, bu bataryaların sürekli olarak iyileştirilmesini ve yeni nesil batarya teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Farklı ihtiyaçlara yönelik olarak çeşitli şarj edilebilir batarya türleri geliştirilmiştir. Lityum-iyon bataryalar, yüksek enerji yoğunlukları ve uzun ömürleri ile öne çıkarken, kurşun-asit bataryalar düşük maliyetleri ve güvenilirlikleri sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikel-metal hidrit (NiMH) ve nikel-kadmiyum (NiCd) bataryalar ise belirli endüstriyel ve taşınabilir cihaz uygulamalarında tercih edilmektedir. Sürekli gelişen teknolojiyle birlikte, yeni nesil bataryaların verimliliklerini artırmaya ve çevresel etkilerini azaltmaya yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bazı şarj edilebilir batarya türleri Tablo 1.2'de verilmiştir [20- 22].

Tablo 1.2. İkincil batarya sistemleri ve uygulama alanları [20-22].

Bataryalar	Özellikleri	Uygulama Alanları
Ni - Cd	İyi çalışılmış kimya, uzun hizmet ömrü, yüksek deşarj akımları ve yüksek sıcaklıklar. Aşırı hızlı şarj sağlayan dayanıklı aküler.	Tıbbi ekipmanlar, uçaklar ve UPS (kesintisiz güç kaynağı).
Ni- Metal Hidrit (MH)	NiCd alternatifi, hafif toksik metaller, yüksek spesifik enerji. A++ ve A+++ hücrelerde mevcuttur	Tıbbi aletler, endüstriyel kullanımlar ve hibrit arabalar
Pb-Asit	Ekonomik fiyat, düşük özgül enerji ve çevrim ömrü, toksik	Tekerlekli sandalyeler, golf arabaları, ve UPS
Li- iyon	Uzun çevrim ömrü ve düşük bakım gereksinimi	Bilgisayarlar, cep telefonları vb.

1.3. Bazı Yaygın Batarya Terimleri

Bataryaların hücre içerisindeki performansını anlamak için bazı terimler gereklidir ve aşağıda bu terimlerin bazıları açıklanmıştır.

İnterkalasyon: Pozitif ya da negatif elektrot malzemelerine lityum iyonların yerleştirilmesidir.

Deinterkalasyon: Pozitif ya da negatif elektrot malzemelerinden lityum iyonlarının ayrılmasıdır.

Nominal voltaj: Bataryanın toplam deşarj işlemi sırasında 0.2 C oranında ortalama voltajı ifade eder.

Nominal kapasite: Bataryanın 0.2 C oranında deşarj işlemi sırasındaki toplam kapasitesini ifade eder.

Açık devre voltajı: Bataryanın yük olmadığı zaman pozitif ve negatif elektrot arasındaki voltajı ifade eder.

Kesim/terminal voltajı: Bu, bir bataryanın şarj veya deşarj işlemi sırasında ulaşılan iki elektrot arasındaki son voltajdır.

Çalışma voltajı: Kapalı devre voltajı da denir ve bataryada yük olduğunda pozitif ve negatif elektrotlar arasındaki voltajı ifade eder.

Deşarj: Elektronların negatif elektrot tarafından serbest bırakıldığı ve dış devre yoluyla pozitif elektrota aktığı bir süreci ifade eder. Negatif elektrot oksitlenir, pozitif elektrot indirgenir ve kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülür.

Deşarj karakteristiği: Deşarj eğrisi, deşarj kapasitesi, deşarj hızı, deşarj derinliği ve deşarj süresi gibi deşarj işlemi sırasında bir bataryanın bazı özelliklerini ifade eder. Bu özellikler, deşarj moduna (örneğin, sabit akım, sabit yük veya sabit güç) bağlıdır.

Deşarj eğrisi: Deşarj işlemi sırasında zamanla voltaj değişikliğini ifade eder.

Deşarj kapasitesi: Bir batarya için deşarj işlemi sırasında aktarılan elektron sayısını ifade eder.

Deşarj hızı: Deşarj hızı aynı zamanda C-oranı (kapasite oranı) ile açıklanır. 1C bir bataryanın bir saatte tamamen deşarj edilmesini gerçekleştiren akım değeridir.

Deşarj derinliği (DOD): Maksimum kapasite yüzdesi olarak ifade edilen deşarj olmuş batarya kapasitesinin yüzdesini ifade eder.

Kendi kendine deşarj: Bir bataryada, elektrotlar arasında herhangi bir bağlantı olmaksızın, dahili kimyasal yan reaksiyonların bataryanın depolanan kapasitesini azalttığı bir olgudur. Kendi kendine boşalma, raf ömrünü azaltır ve fiilen kullanıma sunulduklarında başlangıçta tam şarjdan daha az şarj olmalarına neden olur.

Raf ömrü: Bataryanın herhangi bir yük olmadan saklanabileceği olası geçerli süreyi ifade eder.

Çevrim ömrü: Şarj edilebilir bir bataryanın şarjı kabul etme yeteneğini kaybetmeden önce döngüye girme (şarj etme ve boşaltma) sayısıdır. Bataryada meydana gelen işlemler tamamen "kimyasal olarak" tersine çevrilemez ve tekrarlanan şarj/deşarjdan sonra batarya, kapasitenin daha düşük bir sınırına (arıza olarak tanımlanır) ulaşılana kadar daha az şarj kabul edecektir. Bu sınır genellikle nominal kapasitenin %80'ine

ayarlanır. Batarya tipine, kimyasal bileşime, DOD'a, hücre tasarımına ve sıcaklığa bağlıdır.

Sıvı sızıntısı: Bu, elektrolit sızıntısı anlamına gelir. Bataryanın performansını etkiler ve tüketici elektroniğine zarar verir.

Dahili kısa devre: Bir bataryada negatif elektrotun bir geçiş devresi oluşturmak için pozitif elektrot ile temas halinde olduğu olgusunu ifade eder. Ana nedenler, ayırıcıların yok edilmesi, iletken safsızlıkların karıştırılması ve dendrit oluşumudur.

Şarj: Elektronların pozitif elektrottan negatif elektroda dış devre yoluyla taşındığı bir süreci ifade eder. Pozitif elektrot oksitlenir, negatif elektrot indirgenir ve elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülerek bataryada depolanır.

Şarj karakteristiği: Şarj işlemi sırasında bataryanın şarj eğrisi, şarj kapasitesi, şarj hızı, şarj derinliği ve şarj süresi gibi belirli özelliklerini ifade eder.

Şarj eğrisi: Bir şarj işlemi sırasında zaman içindeki voltaj değişimini ifade eder.

Aşırı şarj: Şarj voltajı belirtilen terminal voltajının üzerine çıktığında şarj işleminin devam ettiği olgusunu ifade eder. Aşırı şarj sırasında kimyasal veya elektrokimyasal yan reaksiyonlar meydana gelir.

Kapasite yoğunluğu: Birimi genellikle litre başına miliamper-saat veya gram başına miliamper-saat olan bir pilin hacmi veya kütlesi başına deşarj kapasitesini ifade eder.

Enerji yoğunluğu: Birim hacim veya kütle başına nominal batarya enerjisini ifade eder. Özgül enerji yoğunluğu, bataryanın kimyasının ve paketin bir özelliğidir.

Güç yoğunluğu: Birimi genellikle litre başına watt veya gram başına watt olan bir pilin hacmi veya kütlesi başına deşarj enerjisidir. Spesifik güç yoğunluğu, batarya kimyasının ve ambalajının bir özelliğidir. Belirli bir performans hedefine ulaşmak için gereken batarya boyutunu belirler.

Kulombik verimlilik: Deşarj işlemi sırasında bataryadan çıkarılan enerji ile orijinal kapasiteyi geri yüklemek için şarj işlemi sırasında kullanılan enerji arasındaki orandır (yüzde olarak ifade edilir).

Güç verimliliği: Tüm devre bileşenleri tarafından harcanan enerjinin bataryanın enerji tüketimine oranıdır (yüzde olarak ifade edilir).

Aktif malzeme: Elektrotlarda bulunan ve elektrik enerjisinin depolanmasını ve iletilmesini sağlayan elektrokimyasal reaksiyonlara katılan malzeme.

Aktif malzeme kullanımı: Genellikle yüzde olarak ifade edilen, pozitif veya negatif bir elektrottaki aktif malzemenin deşarj sırasında reaksiyona giren ve bataryanın kullanışlı bir voltajda gerekli akımı sağlayamayacağı noktaya kadar harcanan kısmı.

Aktivite: İdeal olmayan çözeltiler ve gazları içeren reaksiyonların denge sabitlerinde derişim yerine kullanılan bir termodinamik fonksiyon.

Yaşlanma: Bataryanın kullanımı ve/veya zamanın geçmesiyle meydana gelen kalıcı kapasite kaybı [23, 24].

1.4. Lityum Şarj Edilebilir ya da Lityum İyon (Li-iyon) Bataryalar

Lityum, 1817 yılında Arfwedson ve Berzelius tarafından petalit cevheri ($LiAlSi_4O_{10}$) örneklerinin analizi sırasında keşfedilmiş ve lityum ile ilgili ilk çalışmalar Lewis ve Keyes tarafından rapor edilmiştir. Bu keşiften yıllar sonra, 1913 yılında Gilbert N. Lewis tarafından ilk lityum batarya teknolojisi tanıtılmış ve bu buluş, 1970'lerde lityum-iyon bataryaların (LIB) ticarileştirilmesine öncülük ederek batarya teknolojisinde büyük bir devrim yaratmıştır [25]. Lityum-iyon bataryalar, lityumun üçüncü en hafif element olması, düşük yoğunluğu (0.534 g/cm^3) ve tek yüklü iyonlar arasında en küçük iyonik yarıçapına sahip olması gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır. Bunun yanı sıra, lityum herhangi bir elementin en düşük indirgeme potansiyeline (−3.04 V, standart hidrojen elektrotuna karşı), yüksek özgül gravimetrik kapasiteye (3860 mAh/g) ve elementler arasında en büyük hacimsel kapasitelerden birine (2062 mAh/cm^3) sahiptir. Ancak, lityumun oldukça reaktif bir element olması, güvenlik açısından bazı zorluklar yaratmıştır. Bu nedenle, batarya teknolojisinde doğrudan metalik lityum kullanımı yerine, lityum iyonlarını (Li^+) içeren bileşiklerin kullanılması, daha güvenli ve sürdürülebilir bir çözüm olarak benimsenmiştir. Bu sistem, lityum iyonlarının geri dönüşümlü bir kimyasal reaksiyonla iki elektrot arasında hareket etmesini sağlayarak bataryaların tekrar tekrar şarj edilebilmesini mümkün kılmıştır [25, 26].

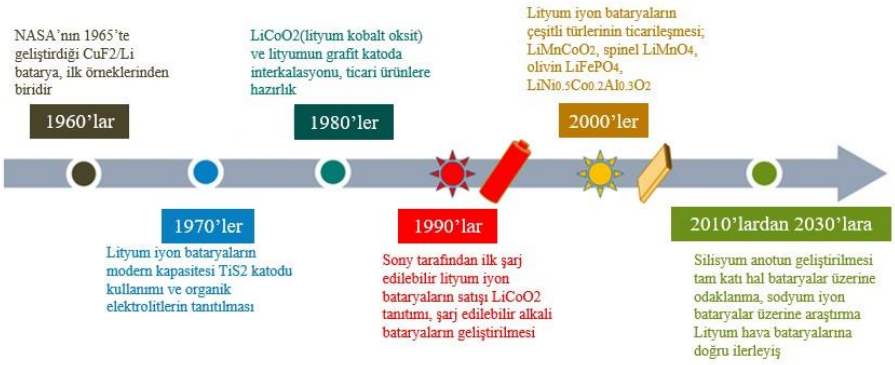
Lityum-iyon bataryaların gelişimi, NASA'nın 1965'te CuF_2/Lityum elektrotlarını kullanarak gerçekleştirdiği ilk deneylerle başlamış, ardından Exxon'un 1972'de titanyum sülfür (TiS_2) katot ve lityum metal anot kullanarak ürettiği batarya ile önemli

bir aşama kaydedilmiştir. Ancak, 1980'lerde yapılan araştırmalar, sülfür içeren tabakalı yapıdaki katot malzemelerinin uzun çevrimlerde kararlı kalmadığını ortaya koymuştur. Bunun üzerine, John Goodenough ve ekibi, alternatif katot malzemesi olarak metal oksitlerin kullanılmasını önermiştir. Bu gelişmeyle birlikte, batarya ömrü ve kararlılığı önemli ölçüde artırılmıştır. 1986 yılında, lityum-iyon bataryaların güvenliğini değerlendirmek amacıyla ilk resmi güvenlik testleri gerçekleştirilmiş ve bu testler, bataryaların ticari kullanım için hazır hale getirilmesinde kritik bir dönüm noktası olmuştur.

Bütün bu gelişmelerin ardından, 1991 yılında Sony, ilk ticari lityum-iyon bataryayı üretmeyi başarmıştır. Bu bataryalarda anot olarak karbon, katot olarak ise $LiCoO_2$ kullanılmış ve bu sayede 3.6 V üzerinde bir potansiyel elde edilerek daha verimli, uzun ömürlü ve güvenli bataryalar üretilmiştir. Lityum-iyon bataryaların ticari olarak başarıya ulaşması, batarya teknolojisinin hızla gelişmesini sağlamış ve kısa sürede taşınabilir elektroniklerden elektrikli araçlara kadar geniş bir yelpazede kullanılmasına olanak tanımıştır [26- 28].

Özellikle 2000'lerden itibaren, lityum-iyon bataryalar $LiMnCoO_2$, $LiMnO_2$ ve $LiFePO_4$ gibi farklı türlerde geliştirilerek yaygınlaşmış, enerji yoğunluğu ve çevrim ömrü açısından büyük iyileştirmeler sağlanmıştır. Bu dönemde, batarya teknolojisi üzerine yapılan çalışmalar hız kazandı ve Michael Stanley Whittingham, John Bannister Goodenough ve Akira Yoshino, lityum-iyon bataryaların geliştirilmesine sağladıkları katkılar nedeniyle 2019 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görüldü [10, 29].

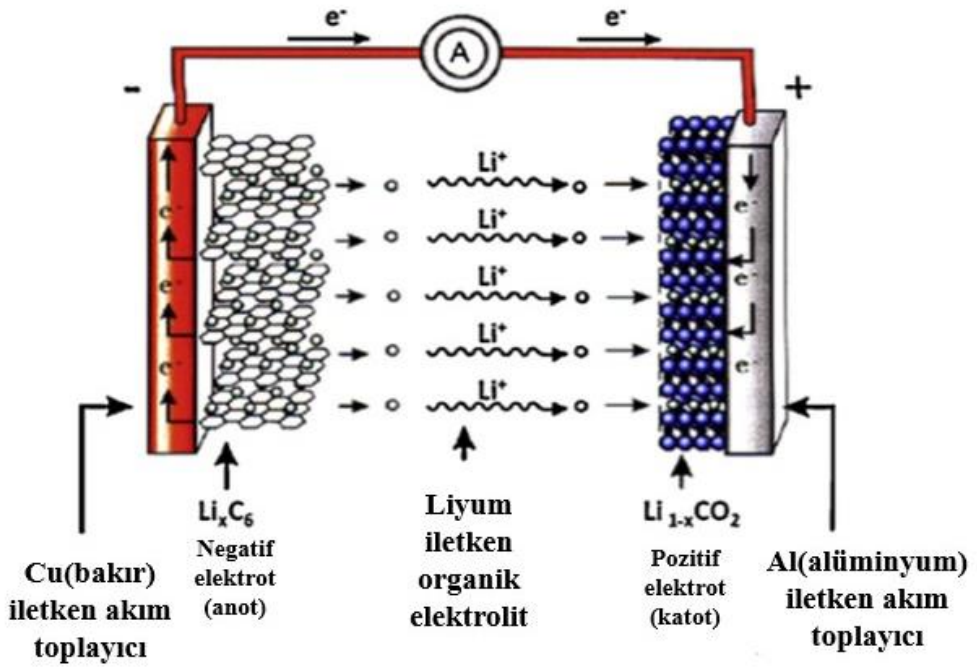
Günümüzde lityum-iyon bataryalar, akıllı telefonlar, tabletler, dizüstü bilgisayarlar, dijital kameralar gibi taşınabilir elektronik cihazlardan, elektrikli araçlara (otomobiller, motosikletler, scooterlar, bisikletler ve tekerlekli sandalyeler) ve büyük ölçekli sabit enerji depolama sistemlerine kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Fosil yakıtlı sistemlere bir alternatif olarak görülmekte ve sürdürülebilir enerji çözümleri açısından büyük bir potansiyel taşımaktadırlar. Elektrikli araçların lityum-iyon bataryalarla güçlendirilmesi, 2030'lu yılların en önemli gelişim trendlerinden biri olarak değerlendirilmektedir. Lityum-iyon bataryaların genel gelişim zaman çizelgesi Şekil 1.2'de yer almaktadır [28]. Gelecekte, daha güvenli, yüksek kapasiteli ve uzun ömürlü bataryaların geliştirilmesi, batarya teknolojisinin evriminde bir sonraki aşama olacaktır [26, 29].



Şekil 1.2. 1960'lardan 2030'lara Lityum-iyon bataryaların genel gelişim zaman çizelgesi [28].

1.4.1. Lityum-iyon bataryaların çalışma prensibi

Lityum-iyon batarya hücreleri, temel olarak beş ana bileşenden oluşur: anot (negatif elektrot), katot (pozitif elektrot), ayırıcı ya da seperatör, elektrolit ve iki akım kolektörü (pozitif ve negatif). Anot ve katot, lityumu depolayarak bataryanın enerji depolama işlevini yerine getirirken, ayırıcı bu iki elektrot arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak kısa devreyi önler. Bu sırada lityum iyonları elektrolit içerisinde anot ve katot arasında hareket eder, böylece bataryanın enerji dönüşümü sağlanır. Bu hareket yer değiştirme reaksiyonu (topotaktik) olarak adlandırılmaktadır. Deşarj işlemi sırasında anotta yükseltgenme (elektron kaybı), katotta ise indirgenme (elektron kazanımı) gerçekleşir ve $LiMO_x$ bileşiği oluşur. Serbest kalan elektronlar, harici bir devre üzerinden hareket ederek cihaza güç sağlar. Bataryanın verimli çalışabilmesi için elektrotların elektrik iletkenliğinin yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle, anot ve katot malzemeleri yüksek iletkenliğe sahip metal folyolar üzerine lamine edilir ve biriktirilir. Böylece, batarya içerisindeki elektron transferi kolaylaşır ve sistemin performansı artırılır [28, 30, 31]. Şekil 1.3'de lityum iyon bataryaların reaksiyon mekanizması yer almaktadır [30]. Aynı zaman da $LiCoO_2$ katotlu ve grafit anotlu bir bataryada deşarj çevrimi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla katot, anot ve toplam reaksiyon denklem 1.1, 1.2 ve 1.3 ile gösterilmektedir. Bu iki redoks reaksiyonu arasındaki gerilim farkı, bataryanın çıkış voltajını oluşturur [26].



Şekil 1.3. Yaygın bir lityum iyon batarya şeması [30].

$$xLi + \ + xe - \ + Li1 - xCoO2 \rightarrow LiCoO2 \tag{1.1}$$

$$LixC6 \rightarrow C6 \ + \ Li + \ + e - \tag{1.2}$$

$$LixC6 \ + \ Li1 - xCoO2 \rightarrow C6 \ + \ LiCoO2 \tag{1.3}$$

Günümüzde ticari lityum-iyon bataryalar, genellikle katot malzemelerine göre sınıflandırılmaktadır. Bunun nedeni, hücre özelliklerini büyük ölçüde belirleyen bileşenin katotta kullanılan lityum iyon kaynağı olmasıdır. Bu amaçla, farklı uygulamalar için çeşitli lityum metal oksitler tercih edilmektedir. En yaygın kullanılan katot malzemeleri arasında lityum kobalt oksit (LCO), lityum manganez oksit (LMO), lityum demir fosfat (LFP), lityum nikel kobalt alüminyum oksit (NCA) ve lityum nikel manganez kobalt oksit (NMC) bulunmaktadır. Bu malzemeler, bataryaların enerji yoğunluğu, güç kapasitesi, çevrim ömrü ve güvenlik özellikleri açısından önemli farklılıklar göstermesine neden olur [28, 32, 33].

Bataryanın performansı ve ömrü açısından anot malzemesi de büyük bir öneme sahiptir. Ticari lityum-iyon bataryalarda grafit ve grafitize karbonlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler, yüksek iletkenlikleri ve stabil yapıları sayesinde güvenilir performans sunar. Bunun yanı sıra, lityum titanyum oksit ($Li_4Ti_5O_{12}$), silisyum (Si) ve kalay (Sn) bazlı alaşımlar gibi alternatif anot malzemeleri de

geliştirilmiştir. Özellikle silisyum, teorik olarak grafite kıyasla çok daha yüksek kapasite sunmasına rağmen, hacim değişimleri nedeniyle yapısal stabilite sorunları yaşamakta ve bu yüzden halen optimize edilmeye çalışılmaktadır.

Elektrolit, batarya içinde lityum iyonlarının iletimini sağlayan kritik bir bileşendir. Genellikle lityum tuzu ve organik çözücülerden oluşan bir karışım kullanılır. Yaygın lityum tuzları arasında lityum hekzaflorofosfat ($LiPF_6$), lityum perklorat ($LiClO_4$) ve lityum hekzafloroarsenat ($LiAsF_6$) yer alır. Organik çözücüler ise lityum iyonlarının hareketliliğini artırarak bataryanın performansını doğrudan etkiler. Elektrolitin doğru seçimi, bataryanın enerji yoğunluğu, güvenliği ve sıcaklık stabilitesi açısından büyük önem taşır [28, 31, 33].

Bataryanın güvenli çalışmasını sağlayan bir diğer önemli bileşen ise ayırıcıdır. Ayırıcı, katot ve anot arasında fiziksel bir bariyer oluşturarak kısa devreyi önlerken, aynı zamanda lityum iyonlarının serbestçe hareket etmesine olanak tanır. Ayırıcılar iyonik olarak iletken, elektriksel olarak yalıtkan olmalıdır. Günümüzde en yaygın kullanılan ayırıcı malzemeler polietilen (PE) ve polipropilen (PP)'dir. Aşırı ısınma durumlarında bu malzemeler eriyerek bataryanın çalışmasını durdurur ve böylece termal kaçak riskini azaltarak güvenliği artırır. Tüm bu bileşenler, lityum-iyon bataryaların temel çalışma mekanizmasını oluşturarak enerji depolama ve iletim süreçlerinin verimli, güvenli ve sürdürülebilir bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Anot, katot, elektrolit ve ayırıcı arasındaki uyumlu etkileşim, bataryanın yüksek performans göstermesine, uzun ömürlü olmasına ve güvenli bir şekilde çalışmasına katkıda bulunur [14, 28].

1.4.2. Lityum iyon bataryaların avantaj ve dezavantajları

Lityum-iyon bataryalar, yüksek enerji ve güç gerektiren uygulamalarda yaygın olarak tercih edilen ikincil enerji depolama sistemleridir. Bu bataryaların sunduğu başlıca avantajlar, teknolojinin günümüzde geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır. En önemli avantajlarından biri, yüksek özgül enerji ve güç yoğunluğu sunmalarıdır. Bu sayede, hem taşınabilirlik hem de uzun süreli enerji sağlayabilme kabiliyeti sağlanır. Uzun çevrim ömrü ve raf ömrü, bu sistemlerin yıllarca güvenilir şekilde çalışmasına olanak tanırken, yüksek şarj-deşarj verimliliği enerji kayıplarını minimum seviyeye indirir. Ayrıca, düşük bakım gereksinimi, hızlı şarj olabilme, geniş çalışma sıcaklık aralığı ve hafıza etkisinin bulunmaması, lityum-iyon bataryaların tercih edilme nedenleri arasında yer almaktadır. Yapısal olarak kompakt ve hafif olmaları, özellikle taşınabilir elektronik cihazlarda kullanımı mümkün kılmaktadır.

Bununla birlikte, farklı elektrot kimyalarının geliştirilebilmesi sayesinde teknolojik çeşitlilik sağlanmakta; çevre dostu malzeme alternatiflerinin kullanılabilirliği ve bu alanda sürdürülen yoğun küresel Ar-Ge çalışmaları, sistemin sürdürülebilirliğini artırmaktadır.

Ancak tüm bu avantajlara karşın, lityum-iyon bataryaların bazı sınırlayıcı yönleri de bulunmaktadır. Öncelikle, yüksek ilk yatırım maliyeti ve gelişmiş batarya yönetim sistemi ihtiyacı, sistem tasarımı ve uygulama maliyetlerini artırabilmektedir. Ayrıca, termal kaçak gibi güvenlik sorunları, bataryaların yüksek sıcaklıklarda kararsız hale gelmesine ve potansiyel olarak tehlikeli durumlara yol açmasına neden olabilmektedir. Aşırı şarj durumlarında kapasite kaybı ve termal bozulma yaşanması, sistem güvenliği açısından kritik bir dezavantajdır. Bununla birlikte, batarya kullanılmasa dahi zamanla kapasitesinde azalma gözlemlenmektedir. Lityum ve kobalt gibi stratejik hammaddelere olan bağımlılık, tedarik zincirinde dar boğazlara neden olmakta, bu durum ise hem maliyetleri artırmakta hem de arz güvenliğini tehdit etmektedir. Ayrıca, günümüzde uygulamada olan geri kazanım ve geri dönüşüm teknolojilerinin yetersizliği, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir zayıflık oluşturmaktadır.

Sonuç olarak, lityum-iyon bataryalar yüksek performanslı enerji depolama çözümleri sunmakla birlikte, bazı teknik ve ekonomik zorluklar taşımaktadır. Bu nedenle, bu sistemlerin avantajlarından en üst düzeyde yararlanabilmek adına, malzeme geliştirme, güvenlik artırıcı önlemler ve sürdürülebilir üretim-yeniden kullanım stratejilerinin paralel olarak ilerletilmesi büyük önem taşımaktadır [27, 31].

1.4.3. Lityum iyon bataryalarda katot malzemesinin rolü ve yeni kimya arayışı

Lityum iyon bataryalar için tasarlanan katot malzemeleri, optimum performans ve uzun süreli enerji depolama kapasitesini garanti altına alacak özelliklere sahip olmalıdır. Öncelikle, katot malzemesi lityum ile etkileşime girdiğinde serbest enerji üretmelidir; bu, bataryanın voltajı ve enerji yoğunluğunu belirlemede kritik öneme sahiptir. Ayrıca, önemli miktarda lityum iyonunun malzemenin yapısı içerisine girip çıkabilmesi gerekir. Katodun bütünlüğünü koruması, yani lityumun şarj-deşarj çevrimleri sırasında önemli bir bozulma yaşamaması oldukça önemlidir. Katot malzemesi ayrıca, lityum iyonlarının kristal yapısı boyunca hızlı ve etkili bir şekilde hareket etmesini sağlayarak, bataryanın yüksek akım gereksinimlerinde dahi sorunsuz çalışmasına katkıda bulunur. Bunun yanı sıra, katot malzemesinin çözeltide kararlı kalması, hem ömrünü uzatır hem de hücre içinde meydana gelebilecek istenmeyen

reaksiyonlara karşı bataryayı korur. Ek olarak, bu malzemenin düşük maliyetli ve kolayca ölçeklendirilebilir üretimi, bu teknolojinin pratikliği ve piyasa uygulanabilirliği üzerinde büyük etkiye sahiptir [27, 28].

Bu ihtiyaçların karşılanması, mevcut katot malzemelerinin sınırlarının ötesine geçilmesini ve performans düzeylerinin önemli ölçüde artırılmasını gerektirir. Bu hedefe ulaşmak için yalnızca geleneksel tasarımların geliştirilmesi yeterli değildir; aynı zamanda yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, ekonomik maliyet ve çevre dostu sürdürülebilirlik gibi standartları karşılayan yeni batarya teknolojilerinin de geliştirilmesi kritik önem taşır. Günümüzde araştırmalar, enerji depolama kapasitesini daha ileri seviyelere taşımak amacıyla, geleneksel lityum iyon sistemlerinin ötesine geçen kimyasal yapılandırmalara ve alternatif katot/anot malzemelerine odaklanmaktadır.

2. BÖLÜM: LİTYUM-SÜLFÜR BATARYALAR

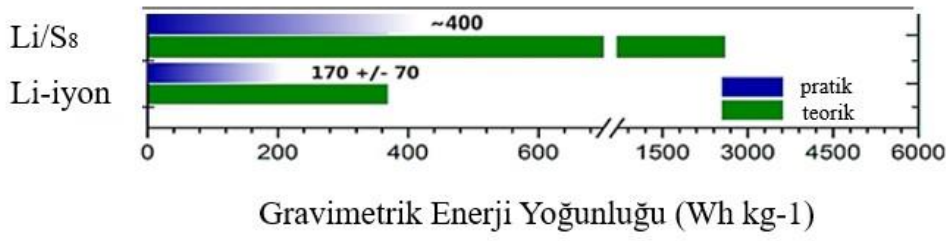
Lityum bazlı teknolojiler, bileşenlerinin bol bulunabilirliği, düşük maliyetleri, toksik olmamaları ve yüksek enerji yoğunluklarıyla mevcut enerji talebini karşılamak amacıyla geliştirilmiştir. Ancak, Lityum iyon bataryaların daha fazla geliştirilmesini engelleyen bazı kaçınılmaz sorunlar ortaya çıkmıştır [34, 35].

Enerji yoğunluğunda daha fazla artış sağlamak için ya anot ve katot malzemelerinin şarj depolama kapasitesinin artırılması ya da hücre geriliminin (voltajının) yükseltilmesi gerekmektedir veya bu durum beraber olmalıdır. Ancak, mevcut sıvı elektrolitlerin sınırlı elektrokimyasal kararlılık aralığı, katot çalışma voltajının yaklaşık 4.3 V üzerine çıkarılmasını zorlaştırmaktadır. Spinel yapılar ($LiNi_2O_4$) ve katmanlı metal oksitler ($LiCoO_2$) gibi yaygın olarak kullanılan yer değiştirme tipi katot malzemelerinin üretimi pahalıdır ve 400 Wh/kg'lık sınırlı özgül enerji yoğunluğu (ideal koşullar altında) ve kısıtlı şarj oranı gibi bazı kritik dezavantajlara sahiptir. Diğer yandan, grafit anotun kapasitesi de yaklaşık 370 mAh/g ile sınırlıdır.

Bu perspektifle, şarj edilebilir Lityum-Sülfür (Li-S) bataryalar, Li-iyon bataryalara kıyasla neredeyse beş kat daha büyük olan 2600 Wh/kg'lık şaşırtıcı yüksek teorik enerji yoğunluğu ve yüksek teorik özgül kapasiteleri (1675 mAh/g) sunmaları, çeşitli alternatifler arasında, yeryüzünde bol miktarda yer alan (yer kabuğunda ağırlıkça % 0,048), daha düşük maliyetli ve çevre dostu olmaları sayesinde ön plana çıkmaktadır. Şekil 2.1'de her iki bataryaların gravimetrik enerji yoğunlukları görülmektedir [36-39].

Li-S bataryalar, sundukları yüksek teorik kapasite, enerji yoğunluğu ve çevre dostu özellikleri sayesinde önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu nedenle, bilim dünyası son yıllarda bu teknolojiye yoğun ilgi göstermiş; özellikle 2011 yılından itibaren yayımlanan araştırma makaleleri ve atıf sayılarında belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Li-S batarya teknolojisinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar, dünya genelinde çeşitli kurumlar tarafından da desteklenmektedir. Bu kapsamda; Kuzey Amerika'da ABD Enerji Bakanlığı, Avrupa'da Avrupa Birliği'nin Horizon 2020 programı ve Çin'de Çin

Halk Kurtuluş Ordusu Kimyasal Savunma Enstitüsü bu alandaki araştırmalara önemli katkılar sunmaktadır [35].



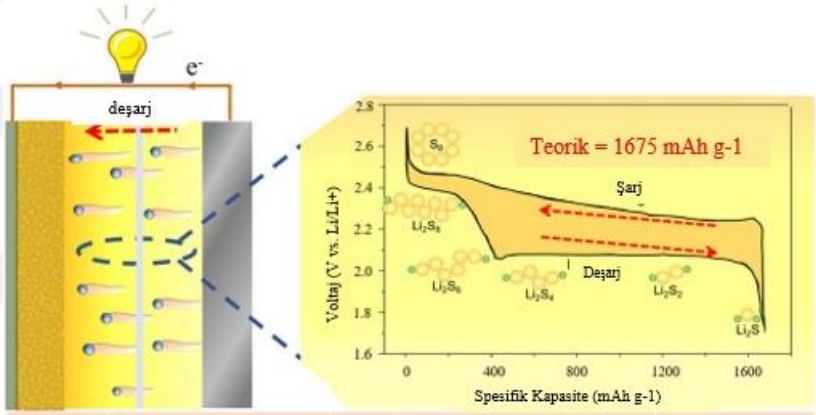
Şekil 2.1. Li-bazlı sistemlerin teorik ve deneysel gravimetrik enerji yoğunluğu (Wh kg^{-1}) [40].

Li-S bataryaların ortaya çıkışı 1962 yılına dayanmaktadır. Herbert ve çalışma arkadaşları, ilk olarak anot olarak lityum (Li) ve lityum alaşımlarının; katot olarak ise sülfür, selenyum ve halojenler gibi malzemelerin kullanıldığı birincil hücre modellerini önermiştir. Bu patentte, elektrolit olarak alkali veya toprak alkali perkloratlar, iyodürler, sülfosiyanürler, bromürler veya kloratların birincil, ikincil veya üçüncül doymuş alifatik aminler içinde çözünmüş halleri seçilmiştir. 1968 yılında Bhaskara, hafif metaller (Li, Ca, Be, Mg ve Al) ve organik elektrolitler içinde sülfür ile inert (tepkimeye girmeyen) iletkenlerin karışımı kullanılarak yüksek enerji yoğunluklu metal-sülfür bataryaların patentini almıştır. Önerilen organik çözücüler arasında propilen karbonat, γ-bütirolakton, dimetilsülfoksit ve N,N-dimetilformamid yer almakta olup, bu sistemlerin 1,16–2,52 V arasında hücre gerilimi (voltajı) elde edebileceği belirtilmiştir. Sonraki 20 yıl boyunca, tetrahidrofuran (THF) ve dioksolan (DOL) gibi çeşitli organik çözücülere dayalı birincil Li-S bataryalar geliştirilmiştir. 1989 yılında Peled ve çalışma arkadaşları, DOL açısından zengin elektrolitlerde şarj edilebilir Li-S sisteminin geliştirilebileceğini gösteren önemli bir çalışma yayımlamıştır. Bu çalışmada, Li folyo // 0.1 M Li_2S_8 içeren bir eter karışımı // Teflon bağlı gözenekli karbon konfigürasyonuna sahip bir Li-S batarya inşa edilmiştir. Çoğu durumda, şarj kapasitesi deşarj kapasitesinden %20–100 daha fazla olmakta, maksimum çevrim ömrü ise 6 mA deşarj akımıyla 50 çevrim ile sınırlı kalmaktadır. Li-S bataryaların uygulamalarda kullanımının gerçekleştirilmesi şimdilik zordur. Li-S pillerin uygulamalarını önleyen ana engeller, sülfürün düşük elektrokimyasal kullanımı ve hızlı kapasite azalmasıdır. Önerilen Li-S hücre modelinin tersinirliği

yeterince yüksek olmasa da, bu çalışma sonraki dönemde araştırmacılara şarj edilebilir Li-S batarya sistemleri üzerine yoğunlaşmaları için ilham vermiştir [34, 35, 40, 41].

2.1. Lityum Sülfür Bataryaların Çalışma Prensibi

Li-S bataryaların çalışma prensibi, lityum metal anot, organik elektrolit ve sülfür katot bileşenlerine dayanır. Katot malzemesi olarak kullanılan sülfür, oda sıcaklığında en kararlı hali olan ortorombik yapıda halkalı oktasülfür (S_8) formundadır. Bu allotropik form, 25 °C'de ortorombik α-S_8 olarak kristalleşir ve genellikle katot malzemesi olarak bu yapı tercih edilir. S_8 yapısının elektrot malzemesi olarak kullanılması, yapısında lityum bulundurmadığı için Li-S bataryaların genellikle deşarj işlemiyle çalışmaya başlamasına neden olur [40, 42].



durum	reaksiyon	teorik	oran	tümü
I	$S_8 + 2e^- \rightleftarrows S_8^{2-}$	209	12.5%	25%
	$3S_8^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 4S_6^{2-}$	70	4.2%	
	$2S_6^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 3S_4^{2-}$	139	8.3%	
II	$3S_4^{2-} + 6e^- \rightleftarrows 6S_2^{2-}$	418	25%	75%
	$S_2^{2-} + 2e^- \rightleftarrows S^{2-}$	836	50%	
toplam	$S_8 + 16e^- \rightleftarrows 8S^{2-}$	1672	100%	100%

Şekil 2.2. Lityum sülfür bataryaların diyagramatik gösterimi ve reaksiyon mekanizması [42].

Li-S bataryada deşarj reaksiyonu sırasında, lityum metali negatif elektrottaki oksidasyon sonucu lityum iyonları ve elektronlar üretir. Şekil 2.2'de reaksiyon mekanizması gösterilmektedir. Üretilen lityum iyonları, elektrolit aracılığıyla pozitif elektrota doğru hareket ederken, elektronlar harici elektrik devresi üzerinden pozitif elektrota doğru ilerler ve böylece elektrik akımı oluşur. Sülfür, pozitif elektrot üzerinde lityum iyonlarını ve elektronları kabul ederek lityum sülfür oluşturmak üzere indirgenir. Bu süreçte oluşan reaksiyonların tersine, şarj işlemi sırasında lityum sülfür,

tekrar sülfür ve lityum iyonlarına ayrışır. Deşarj işlemi sırasında, S_8 molekülü iki elektronu yakalayarak S_8^{2-}ye dönüşür ve ardından bu yapı, çeşitli polisülfitlere (S_8-Li_2S_8-Li_2S_6-Li_2S_4) dönüşene kadar elektronları yakalamaya devam eder. Sonuçta, S_8 tamamen Li_2S'ye dönüşene kadar toplamda 16 elektron tüketilir. Bu süreç, Li-S bataryalarının çok adımlı reaksiyon yapısını ve iki elektronlu aktarımını açıklar. Li-S bataryaların çevrimsel voltametrilerinde yalnızca bir anot tepesi bulunur. Bu durum, polisülfitlerin büyük ölçüde yüzeysel oksidasyon kinetiğine sahip ara bileşiklere dönüştüğünü gösterir ve bu bileşiğin S_8^{2-} olduğu varsayılır. Sülfürün aktif kütlesi yoğunluğu d = 2.03 g/cm^3 iken, Li_2S'nin daha düşük yoğunluğu (1.67 g/cm^3) nedeniyle deşarj sırasında genişleme meydana gelir [41- 43].

Deşarj sırasında gerçekleşen bu dönüşümler, bataryanın galvanostatik deşarj eğrisinde iki belirgin plato olarak gözlemlenir: yaklaşık 2,3 V yüksek voltaj platosu ve 2,1 V düşük voltaj platosu. İlk plato (2,3 V), uzun zincirli polisülfitlerin oluşumunu temsil eder ve özgül kapasitenin %25'ine (418 mAh/g) katkıda bulunur. Düşük voltaj platosu (2,1 V) ise Li_2S_4'ten Li_2S_2'ye ve son olarak Li_2S'ye dönüşümü gösterir ve özgül kapasitenin %75'ine (1254 mAh/g) katkıda bulunur [42, 44].

2.2. Lityum-Sülfür Bataryaların Performansını Sınırlayan Temel Etkenler

Lityum-sülfür bataryalar, son yıllarda enerji depolama teknolojileri arasında dikkat çekici bir ivme kazanmış, özellikle sürdürülebilirlik, yüksek teorik enerji yoğunluğu ve düşük maliyetli malzeme kullanımı gibi avantajlarıyla yoğun ilgi görmüştür. 2025 yılı itibarıyla bu alanda yayımlanan akademik çalışmaların sayısı on binleri aşmış; araştırma çıktıları, 2010'lu yılların başından itibaren neredeyse doğrusal bir şekilde artış göstermiştir. Ancak mevcut literatürdeki bu büyümeye rağmen, Li-S bataryaların ticari anlamda uygulanabilirliğini sınırlandıran birtakım temel problemler hâlen tam anlamıyla çözülebilmiş değildir. Özellikle sülfürün düşük elektriksel iletkenliği (~5 × 10^{-30} S/cm), şarj-deşarj çevrimleri sırasında meydana gelen ciddi hacim değişimleri ve aktif malzemenin tam anlamıyla değerlendirilememesi, reaksiyon kinetiklerini zayıflatmakta ve hücre ömrünü kısıtlamaktadır. Buna ek olarak, kendi kendine deşarj mekanizması nedeniyle ortaya çıkan kapasite kayıpları ve lityum metal anot yüzeyinde meydana gelen dendrit oluşumu kulombik verimliliğini önemli ölçüde düşürmektedir. En yaygın ve zorlu sorunlardan biri ise, elektrolit içinde çözünür halde bulunan uzun zincirli lityum polisülfitlerin katot ve anot arasında serbestçe hareket etmesiyle ortaya

çıkan “mekik etkisidir.” Bu etki, aktif maddenin kaybına ve hücre performansının hızla bozulmasına neden olmaktadır [35, 42, 45].

Öte yandan, daha yüksek enerji yoğunluğuna ulaşmak için katotlarda yüzeysel olarak daha fazla sülfür yüklemesi gerekmekte; bu durum ise laboratuvar ölçeğinde başarıyla elde edilse bile, endüstriyel uygulamalara geçişte ciddi teknik sınırlamalara yol açmaktadır. Sülfür içeriğinin artırılması, elektrolit/sülfür (E/S) ve elektrolit/kapasite (E/K) oranlarının düşürülmesi, etkili elektro katalizörlerin geliştirilmesi ve bu katalizörlerin tepkime mekanizmalarının anlaşılması gibi konular, bu alandaki araştırmaların hâlen yoğunlaştığı başlıca odak noktalarıdır [35, 45]. Bu bölüm kapsamında, söz konusu sorunlar daha net ve bütüncül bir analiz sunmak amacıyla alt başlıklar şeklinde ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

2.2.1. Sülfür ve lityum sülfürün yalıtkan doğası

Sülfür ve deşarj ürünü olan lityum sülfür (Li_2S), hem elektronik hem de iyonik olarak yalıtkan yapıları nedeniyle lityum sülfür bataryada elektrokimyasal reaksiyonların verimliliğini ciddi şekilde sınırlandırmaktadır. Bu yalıtkanlık, elektron iletimini engelleyerek aktif sülfürün etkin bir şekilde kullanılmasını zorlaştırır ve dolayısıyla hücre performansını düşürür. Özellikle deşarj sırasında oluşan yalıtkan Li_2S’nin katot yüzeyinde çökelmesi, yüzeyin pasifleşmesine ve reaksiyon kinetiklerinin daha da zayıflamasına yol açar. Bu nedenle, sülfürün iletken bir matrise karbon, iletken polimerler ya da metaller gibi entegre edilmesi kaçınılmaz hale gelir. Ancak bu yaklaşım, hücreye katkıda bulunmayan elektrokimyasal olarak inert bileşenlerin (iletken katkılar ve bağlayıcı ajanlar) miktarını artırdığı için, özgül kapasite üzerinde olumsuz bir etki yaratabilir. Ticari uygulamalarda genellikle yaklaşık %70 oranında aktif sülfür, %20–50 oranında karbon katkısı ve %3–15 aralığında bağlayıcı ajan kullanılarak optimize edilmiş kompozitler tercih edilir. Karbonun ayarlanabilir morfolojisi, elektrotun iletkenliğini artırmada önemli rol oynarken; bağlayıcı ajanlar ise elektrot yapısının akım toplayıcıya tutunmasını ve mekanik bütünlüğünü sağlamaktadır. Bununla birlikte, bu katkıların fazla miktarda kullanılması, pilin genel enerji yoğunluğunu düşürebileceğinden dikkatli bir denge kurulması gerekmektedir. İletken katkı ve bağlayıcı oranları genellikle optimize edilerek, hem yüksek performanslı hem de uzun ömürlü elektrot yapıları elde edilmeye çalışılır. Özellikle yeni nesil Li-S bataryalarda bu tür optimizasyonlar, hücre stabilitesinin korunması açısından kritik bir öneme sahiptir [35, 45, 46].

2.2.2. Elektrolitte ara polisülfitlerin çözünürlüğü (mekik etkisi)

Dönüşüm reaksiyonu sırasında üretilen lityum polisülfitler, Li-S bataryalar için kullanılan en yaygın organik elektrolitlerde çözünür. Çözünen polisülfitler, anot ve katot arasında gidip gelerek "mekik etkisi" oluştururlar. Bu da hücre performansını önemli ölçüde bozan aktif sülfür kaybına, düşük kulombik verimlilik, hızlı kapasite azalması ve lityum-metal yüzeyinin çözünmeyen ürünlerle, yani Li_2S / Li_2S_2 ile pasifleşmesi gibi bazı sorunlara yol açar. Aktif sülfür türlerinin tekrarlayan çözünmesi ve yeniden birikmesi, katot içinde sülfürün yeniden düzenlenmesine sebebiyet verir. Katodu pasifleştiren ve yalıtkan sülfürün homojen dağılımını engelleyen bu olay empedansı yani şarj transfer direncini arttırma eğilimindedir. Polisülfitlerin çözünmesi birçok soruna yol açarken, bir yandan da yüksek sülfür kullanımı elde etmek için gereklidir. Sülfürün yalıtkan doğası sebebiyle, bazı iletken katkı maddeleri (örneğin asetilen siyahı gibi apolar karbonlar) polisülfitlerle etkileşime girmediğinden S_8'den türeyen türler elektrokimyasal sürece tam olarak dâhil olamaz. Sülfürün indirgenmesi yalnızca iletken matrisin yüzeyinde gerçekleşir. Dolayısıyla, elektrotlarda yüksek iletkenlik sağlansa bile, aktif sülfürün tam anlamıyla değerlendirilmesi mümkün olamaz. Polisülfitlerin sürekli çözünmesi nedeniyle, kalan sülfür iletken matrise maruz kalır, bu şekilde indirgenmesi ilerleyebilir [35, 44, 47].

2.2.3. Sülfürün hacimsel değişimi

Elementel sülfürün yoğunluğu 2.07 g/cm³ iken, elektrokimyasal reaksiyonun son ürünü olan lityum sülfürün (Li_2S) yoğunluğu 1.66 g/cm³'tür. Bu yoğunluk farkı, lityasyon ve delityasyon (lityum eklenmesi ve çıkarılması) sırasında %80'e kadar hacim değişimine yol açar. Bu hacim değişimi, katot malzemesinin parçalanmasına (pulverizasyon) ve bozulmasına neden olur, bu da Li-S bataryaların çevrim ömrünün sona ermesine yol açar. Bu sorun, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli bir alt tabaka kullanılarak önlenebilir [35].

2.3. Li-S Bataryalarda Katot Odaklı Performans Sorunlarını İyileştirme Yaklaşımları

Bu bilimsel zorlukların üstesinden gelebilmek için, sülfürün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra morfolojisinin iyileştirilmesi, Li-S batarya teknolojisinin gelişiminde temel bir adım olarak öne çıkmaktadır. Literatürde, batarya performansını artırmaya yönelik olarak çeşitli stratejiler önerilmiştir. Bunlar arasında nanoyapılı

katot malzemelerinin tasarımı, yeni nesil elektrolitlerin ve katkı maddelerinin geliştirilmesi, çok işlevli separatör ve ara katman kullanımı ile lityum metal anotun stabilizasyonu gibi yaklaşımlar yer almaktadır.

Bu çok yönlü stratejiler arasında, özellikle katot yapısına yönelik iyileştirmeler, Li-S bataryaların enerji yoğunluğu, çevrim ömrü ve kararlılığı üzerinde doğrudan belirleyici olması nedeniyle kritik bir yere sahiptir. Sülfürün elektriksel olarak yalıtkan yapısı ve elektrolit içerisinde çözünerek mekik etkisine neden olan polisülfit türlerinin oluşumu, katot kaynaklı başlıca performans sınırlayıcı unsurlardır. Sülfürün iletken matrislerle entegre edilmesi, yapısal olarak sabitlenmesi ve redoks reaksiyonlarının kinetik olarak iyileştirilmesi, katot tasarımlarında öncelikli hedefler hâline gelmiştir.

Bu doğrultuda geliştirilen kompozit katot sistemleri; gözenekli karbon yapılar, iletken polimerler ve çeşitli fonksiyonel malzemelerle desteklenerek sülfürün sabitlenmesini ve elektrokimyasal reaksiyonların daha verimli gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, geçiş metali bileşikleri, metal-organik kafes (MOF) yapılar, metal oksitler ve organo-sülfür nanokompozitler gibi ileri düzey malzemeler, hem adsorpsiyon hem de kataliz özellikleriyle katot performansını artırmaya yönelik umut verici adaylar arasında yer almaktadır. Bu yenilikçi yaklaşımlar sayesinde, katot tabanlı sınırlamaların aşılması ve Li-S bataryaların ticari uygulanabilirliğe bir adım daha yaklaşması hedeflenmektedir [44, 47, 48].

2.3.1. Sülfür-karbon bazlı nanokompozitler

Karbonlu malzemeler, yapılarına bağlı olarak tek boyutlu (1D) karbon, iki boyutlu (2D) karbon ve gözenekli karbon olarak sınıflandırılabilir [47]. Geçtiğimiz on yıllarda; gözenekli (mikro/mezo) karbonlar, içi boş gözenekli karbon küreler, grafen/grafen oksit, karbon nanotüpler ve nanofiberler gibi çeşitli tipte iletken nanoyapılı karbon malzemeler, sülfür katotlar için mükemmel konak malzemeleri olarak geliştirilmiştir. Bu malzemeler; yüksek elektriksel iletkenlikleri, kararlı fiziksel ve kimyasal özellikleri, kontrol edilebilir gözenek yapıları ve kolaylıkla ayarlanabilen yüzey kimyası sayesinde dikkat çekmektedir [42, 49, 50].

Mikrogözenekli karbonlar (gözenek boyutu <2 nm), uzun zincirli polisülfitlerin çözünmesini azaltmak amacıyla ideal konak malzemeler olarak kabul edilmektedir; çünkü gözenek boyutları, polisülfit molekülleriyle oldukça benzer ölçektedir. Mezogözenekli karbonlar (2–50 nm arası gözenek boyutuna sahip), lityum iyon

taşınımı için daha fazla iletim kanalı sunmaları, elektrolit ile yeterli temas sağlamaları ve katotta daha yüksek sülfür yüklemesine imkân tanımaları gibi birçok avantaj nedeniyle sülfür için konak malzeme olarak tercih edilmektedir. Öte yandan, makrogözenekli malzemeler (gözenek boyutu >50 nm), gözeneklerinin sülfür türlerini tutmak için fazla büyük olması nedeniyle sülfür konakları olarak nadiren kullanılmaktadır. Bu nedenlerle, mikrogözenekli ve mezogözenekli karbon yapılar, Li-S bataryalarda yaygın şekilde konak malzeme ya da iletken iskelet olarak kullanılmaktadır [35, 42]. Literatürde, Guo ve arkadaşlarının çalışmalarında sülfür konakçısı olarak 0,5 nm boyutuna sahip mikrogözenekli karbon seçildiği bildirilmiştir. Bu çalışmada, küçük sülfür moleküllerinin (S_{2-4}) başarılı bir şekilde karbon mikrogözeneklerine hapsedildiği ve şarj-deşarj sırasında halka yapılı (S_8) formuna geri dönemediği gözlemlenmiştir. Bu sayede, elektrolitte ara polisülfit türlerinin çözünmesinin önlendiği ve buna bağlı kapasite kayıplarının bastırıldığı ifade edilmiştir. Sonuç olarak, katot olarak kullanılan küçük sülfür moleküllerinin, 0,1 C akım hızında 200 çevrim sonrasında %96 oranında kapasite korunumuyla uzun vadeli çevrim kararlılığı sergilediği belirtilmiştir [42, 50].

Mezogözenekli karbon malzemeler, konak yapılar içerisinde mümkün olduğunca fazla sülfür barındırabilecek şekilde yaygın olarak geliştirilmiştir. Bu alanda önemli bir atılım, 2009 yılında Nazar ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, çok sayıda içi boş karbon çubuktan oluşan son derece düzenli bir mezogözenekli yapı olan CMK-3'ü (mezogözenekli karbon) raporlamışlardır. Sülfür, bu yapının gözenekli boşluklarına 150 °C'de eriyik difüzyon yöntemiyle emdirilmiş ve iletken karbon iskeleti sayesinde, oluşan lityum polisülfit türlerinin fiziksel olarak yapı içerisinde tutulabildiği bildirilmiştir. Bu sistemle, 0,1 C akım yoğunluğunda 1005 mAh/g düzeyinde yüksek bir özgül kapasite gözlemlenmiştir. Ancak, yalnızca fiziksel adsorpsiyon yönteminin, yetersiz kaldığı ifade edilmiştir. Bu durum, polar olmayan karbon yapıların, polar çözünür polisülfit türlerini tutmakta sınırlı etkiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. [35, 42].

En yaygın kullanılan karbon konak malzemelerinden biri olan içi boş gözenekli karbonlar, geniş iç hacimleri sayesinde aktif malzeme yüklemesini artırabilmekte, şarj ve deşarj sırasında katot hacminde meydana gelen değişimlere dayanabilmekte ve lityum iyonlarının taşıma mesafesini kısaltabilmektedir. 2019 yılında Wang ve çalışma arkadaşlarının, sülfür konak malzemesi olarak kullanılmak üzere oldukça düzenli bir

azot (N) katkılı karbon nanoküre hazırlamak amacıyla, deniz kestanesi benzeri silika (SiO_2) yapıları şablon olarak kullandıkları bildirilmiştir. Bu yapının, radyal ve merkeze doğru hizalanmış destek kaburgaları, içi boş bir merkez ve karbon kabuk katmanından oluştuğu ifade edilmiştir. Sülfür konakçısı olarak kullanılan bu N-katkılı içi boş karbon nanokürelerin, %75 sülfür içeriğiyle 1C akım yoğunluğunda 747 mAh/g kapasite sağladığı ve %0,044 çevrim başına kapasite bozulma oranı ile 1000 çevrim boyunca yüksek çevrim kararlılığı sergilediği rapor edilmiştir [51] .

Tek boyutlu karbon yapılar olan karbon nanofiberler (KNF'ler), yaklaşık 10 nm ile 500 nm arasında değişen çaplara sahiptir. Karbon nanotüpler (KNT'ler) ile benzer fizikokimyasal özelliklere ve morfolojik yapılara sahip olan KNF'ler, sülfür türlerinin iletkenliğini artırma ve çözünür polisülfitlerin adsorpsiyon kapasitesini iyileştirme yetenekleri sayesinde sülfür kompozit katotlar için umut vadeden konak malzemeleri arasında gösterilmektedir. Zheng ve çalışma arkadaşlarının, anodize alüminyum oksit (AAO) membranlarını şablon olarak kullanarak, polistirenin karbonizasyonu yoluyla içi boş yapıya sahip KNF'ler (karbon nanofiberler) sentezledikleri rapor edilmiştir. Bu tasarımın, ara polisülfitlerin çözünmesi sorununu azalttığı ve aktif malzeme yüklemesinde 10,5 mg/cm^2 seviyesine ulaşılmasına olanak tanıdığı belirtilmiştir. [42, 49, 50].

Grafen, iki boyutlu bir altıgen desen yapısında dizilmiş sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının monokatmanlı bir formudur. Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip yapısı, sağlam mekanik destek sağlaması ve yüksek sülfür yüklemesi için yeterli alan sunması sayesinde, umut verici bir sülfür konakçısı olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca, esnek ve dayanıklı yapısı sayesinde yalnızca sülfür katotlarının yapısal bütünlüğünü korumakla kalmaz, aynı zamanda hacim değişikliklerini tamponlayarak çevrim kararlılığını da iyileştirir. Wang ve çalışma arkadaşlarının, eritme-emdirme yöntemiyle hazırlanan bir sülfür/grafen kompoziti (S/GNS) rapor ettikleri bildirilmektedir. Bu kompozitin, ilk deşarj sırasında yüksek kapasite sağladığı; ancak sonraki çevrimlerde belirgin kapasite düşüşleri gözlemlendiği ifade edilmiştir. Grafene ek olarak, grafitin oksitlenmiş bir türevi olan grafen oksit (GO) ile bunun indirgenmiş formu olan indirgenmiş grafen oksit (iGO), Li–S bataryalarda karşılaşılan sınırlamaların giderilmesi amacıyla önerilmektedir. GO ve iGO, yapılarında fonksiyonel gruplar barındırmaları ve saf olmayan formlar olmaları nedeniyle grafenden farklı özellikler sergilemektedir. Li ve çalışma arkadaşlarının, iGO ile

modifiye edilmiş grafen nanotabaka (TG) içeren bir sülfür kompoziti (iGO-TG/S) geliştirdikleri ve bu yapının, sülfür ve LiPS'lerin iletken karbon iskeleti içerisinde iGO kaplaması sayesinde etkili biçimde sınırlandığı belirtilmiştir. Ayrıca, iGO-TG/S kompozitinin 0,95 C akım yoğunluğunda 200 çevrim sonunda 667 mAh/g geri dönüşümlü kapasite sağladığı rapor edilmiştir. [42, 48].

Gözenekli karbon, grafen ve KNT gibi karbon bazlı konak malzemelerin geliştirilmesine yönelik ilerlemeler, sülfür yüklemesinin artırılması ve Li-S bataryaların elektrokimyasal performansının iyileştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Özellikle büyük gözenek hacmine sahip karbon yapılar, sülfürün açık gözeneklere emdirilmesi sayesinde iyon taşınımını kolaylaştırarak hızlı redoks kinetiklerinden yararlanılmasını sağlamaktadır. Ancak karbon konak yapılarının yalnızca fiziksel adsorpsiyon mekanizmasıyla uzun zincirli lityum polisülfit türlerinin (LiPS) difüzyonunu sınırlamada yetersiz kaldığı anlaşılmıştır. Bu nedenle, çözünür polisülfitleri kimyasal etkileşim yoluyla sabitleyebilecek polar konak malzemelerin kullanılması kaçınılmaz hâle gelmiştir. Gözenekli karbonların bor (B), azot (N), oksijen (O), kükürt (S), fosfor (P) ve flor (F) gibi heteroatomlarla katkılanması, LiPS ile güçlü elektrostatik etkileşimler oluşturarak adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırabilmektedir. Benzer şekilde, metal oksitler, sülfürler, karbürler ve nitrürler gibi polar inorganik bileşikler, LiPS türlerini kimyasal olarak bağlayarak mekik etkisini azaltmakta ve bataryaların çevrim kararlılığını iyileştirmektedir [42, 48- 50].

2.3.2. Sülfür-polimer bazlı nanokompozitler

Daha önce belirtildiği gibi, sülfür/karbon tabanlı nanokompozitlerin Li-S katotlarında uygulanması, karbonun batarya performansını artırıcı özellikleri nedeniyle yaygın şekilde araştırılmıştır. Ancak, karbon içeren kompozitlerin sentezi için gereken işlem sıcaklığı, sülfürün erime noktasının dört katından fazladır ve bu durum sülfür yapısında zararlı bozulmalara yol açabilmektedir. Öte yandan, iletken polimerler de katot iletkenliğini ve kararlılığını artırmak amacıyla değerlendirilmiştir. Çünkü sülfür/polimer nanokompozitlerinin sentez sıcaklığı 100 °C'nin altındadır ve bu, katotlardaki sülfür yapısının korunması açısından uygundur. Ayrıca, polimerlerin esnek yapısı ve kararlılığı sayesinde, Li-S bataryalarının şarj ve deşarj süreçleri sırasında meydana gelen katot hacim değişiklikleri daha iyi kontrol edilebilmektedir. Polimer yapılar, sülfürü uygun şekilde kapsülleyerek elektrolitle temasını azaltır. Buna ek olarak, azot (N) ve oksijen (O) bazlı fonksiyonel gruplar, batarya çalışması sırasında

oluşan polisülfitlerin sabitlenmesini kolaylaştırır ve mekik etkisinin azaltılmasına yardımcı olur. Son yıllarda, poliyotiofen, polianilin (PANI), poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve polipirol (PPY) gibi iletken polimerler, sülfür/polimer nanokompozitlerinin sentezinde yaygın olarak araştırılmıştır. Li ve çalışma arkadaşlarının, en sık kullanılan iletken polimerleri karşılaştırarak geliştirilmiş katot performansının şu artan sırayla gerçekleştiğini rapor ettikleri bildirilmektedir: PANI < PPY < PEDOT. Bu sıralamanın, PEDOT'un Li_2S ile şelat oluşturan kompleksler meydana getirmesi yoluyla, diğer polimerlere kıyasla önemli avantajlar sağlamasından kaynaklandığı ifade edilmiştir [35, 48, 49].

Bu bağlamda, iletken polimerlerin sunduğu yapısal esneklik ile fonksiyonel gruplar aracılığıyla sağladığı kimyasal etkileşim avantajlarının, yalnızca saf polimer/sülfür sistemleriyle sınırlı kalmadığı; aynı zamanda karbon malzemelerle birlikte kullanılarak geliştirilen fonksiyonel polimer destekli sülfür-karbon nanokompozit yapılarının tasarımına da temel oluşturduğu belirtilmiştir.

2.3.3. Fonksiyonel- polimer destekli sülfür-karbon nanokompozitleri

Redoks ürünlerini etkili bir şekilde kapsülleyebilen ve sağlam ancak gözenekli bir elektrot yapısını koruyabilen çeşitli polimer kaplı sülfür-karbon nanokompozitler literatürde rapor edilmiştir. Bu tür avantajlar, Li-S bataryalarda yüksek elektrokimyasal performans elde edebilmek için kritik öneme sahiptir. Bu alanda öncü bir çalışma olarak, Ji ve çalışma arkadaşlarının, polietilen glikol (PEG) kaplı sülfür–CMK-3 nanokompozitlerinin geliştirilmiş deşarj kapasitesi ve çevrim kararlılığı sunduğunu ilk kez ortaya koydukları bildirilmektedir. Bu yapıların, aktif malzemeyi düzenli CMK-3 mezogözenekli karbon iskeleti içerisinde fiziksel olarak hapsettikleri ve aynı zamanda nanokompozit yapıda kimyasal bir gradyan oluşturarak polisülfit difüzyonunu kimyasal yollarla geciktirdikleri ifade edilmiştir. Ancak, bu stratejilerin deşarj sürecinde lityum anoda doğru göç eden negatif yüklü polisülfit türlerini tamamen bastırmakta yetersiz kaldığı belirtilmiştir. Bu durumun, özellikle kompozit katotların ilk birkaç çevriminde hızlı kapasite kaybına neden olduğu rapor edilmiştir. Öte yandan, iletken katkı maddelerinin çevrim ömrünü ve kapasiteyi artırabildiği; ancak elektrokimyasal olarak aktif olmayan bu bileşenlerin sistemin gravimetrik enerji yoğunluğunu azalttığı ve sülfür içeriğini sınırladığı vurgulanmıştır [48].

Bu nedenle, Li-S bataryalarda polisülfitlerin tutulması ve mekik etkisinin azaltılması amacıyla, metal türü katkı maddeleri içeren alternatif stratejiler geliştirilmiş ve bu

malzemeler son yıllarda dikkat çeken çözümler arasında yer almıştır. Özellikle geçiş metalleri veya onların bileşikleri, yüksek yüzey alanları ve kimyasal adsorpsiyon yetenekleri sayesinde aktif katot bileşeni olarak öne çıkmaktadır. Bu tür katkıların kullanımı, umut vadetmektedir.

2.3.4. Lityum polisülfitleri hapseden metal türleri katkı maddeleri

Çözünmüş polisülfitlerin tutulması için heteroatom katkılı karbon matrislerinin kullanımı etkili bir yaklaşım olmakla birlikte, sülfürün sabitlenmesine yönelik bir diğer yöntem ise katot yapısına metal türü katkı maddelerinin eklenmesidir. Bu amaçla MnO, MnO_2, Ti_4O_7, TiO_2, Fe_2O_3 ve indiyum kalay oksit (ITO) gibi metal oksitler ile MXene, TiC, metal sülfürler (MS_x) ve metal hidroksitler ($M(OH)_x$) gibi metal bazlı bileşikler kullanılmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalar, bu metal türü katkıların lityum sülfür bataryalarının çevrim ömrünü ve yüksek akım yoğunluklarında gösterdiği performansı önemli ölçüde iyileştirdiğini ortaya koymaktadır. Bu iyileştirici etki, metal bazlı malzemeler ile lityum polisülfitler arasındaki güçlü etkileşimlere bağlanmakta; böylece, polisülfitlerin çözünmesi ve elektrolit içinde difüzyonu etkili bir biçimde engellenmektedir [52- 54].

2.3.4.1. Metal oksitler

Metal oksitler, küçük yüzey alanlarına sahip olmaları nedeniyle temel olarak sülfür barındırmak için aday malzemeler olarak görülmezler. Ancak lityum polisülfitlerle güçlü bağlar kurarak, elektrolit içerisindeki zararlı çözünmeleri önleyebilir [53]. Metal oksitler, güçlü polar yüzeyleri ve zengin hidrofilik oksijen grupları nedeniyle polar LiPS'lere karşı yüksek bir kimyasal afiniteye sahiptir ve mükemmel elektrokimyasal özellikleri, mekik etkisini bastırma konusunda önemli bir etkiye sahiptir [53, 54].

Özkan ve çalışma arkadaşlarının, SiO_2 kaplı sülfür partiküllerinden oluşan çekirdek/kabuk tipi bir yapı sentezledikleri ve bu yapıda SiO_2 tabakasının lityum polisülfit difüzyonunu hem fiziksel hem de kimyasal yollarla engellediği rapor edilmiştir [55]. Wang ve arkadaşları ise, nanoyapılı bir kabuğun çevrim süresince kapasitenin korunmasında daha etkili bir rol oynayabileceğini bildirmişlerdir [56]. Çekirdek/kabuk mimarisinde faydalı olabilecek bir diğer unsurun, içi boş bir çekirdek yapısının tasarlanması olduğu ifade edilmektedir. Çünkü lityumun sülfür matrisi içerisindeki difüzyonu kolay değildir ve bu nedenle çekirdeğin merkezinde bulunan sülfürün büyük bir kısmı elektrokimyasal olarak erişilebilir durumda değildir.

2.3.4.2. Metal sülfürler

Lityum-sülfür bataryalarının geliştirilmesinde, metal sülfürler son yıllarda dikkat çeken bir katkı malzemesi türü haline gelmiştir. Metal oksitlerin, lityum polisülfit türleriyle güçlü kimyasal etkileşimler göstererek önemli katkılar sağladığı bilinmektedir; ancak mekik etkisini tamamen engellemekte yetersiz kaldıkları da rapor edilmiştir. Bu yetersizliğin yalnızca polisülfit difüzyonundan değil, aynı zamanda sıklıkla göz ardı edilen yavaş redoks kinetiğinden de kaynaklandığı belirtilmektedir. Bu bağlamda, metal sülfürlerin metal oksitlere kıyasla performans açısından potansiyel üstünlüklerini değerlendirmek amacıyla Qian ve çalışma arkadaşlarının, SnO_2 ve SnS_2 katkılı elektrotları karşılaştırdıkları bir çalışma literatürde yer almaktadır. Bu çalışmada, SnS_2 katkısının batarya kutuplanmasını azalttığı, kulombik verimliliği artırdığı ve redoks reaksiyonlarını hızlandıran aktif bölgeler sağladığı bildirilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları sonucunda, SnS_2 ile Li atomları arasındaki bağ enerjisinin 1.26 eV, SnO_2 ile ise 3.25 eV olduğu bildirilmiştir. Bu bağlamda, SnO_2'nin yüksek bağ enerjisi nedeniyle polisülfit yapılarını bozabileceği, buna karşın SnS_2'nin daha dengeli bir sabitleme etkisi sağlayabileceği ifade edilmiştir. 0.5 C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 50 çevrim sonucunda, SnS_2/S/C elektrotlarının 875 mAh/g kapasite koruduğu, SnO_2/S/C elektrotlarının ise 545 mAh/g seviyesine gerilediği rapor edilmiştir. Bu bulgular, metal sülfürlerin sadece sabitleyici değil, aynı zamanda elektrokimyasal kinetiği iyileştiren malzemeler olabileceğini göstermektedir [57].

2.3.4.3. Metal hidroksitler

Son yıllarda, yeni nesil katkı maddeleri olarak öne çıkan ince tabakalı metal hidroksit yapılar, polisülfit türlerinin tutulması amacıyla araştırılmaktadır. Bu bağlamda, Tu ve çalışma arkadaşlarının, termal ve hidrotermal işlemlerle kaplanmış $Co(OH)_2$ nanotabakaları içeren $Co(OH)_2$@S/CCB kompozit elektrotlar geliştirdikleri ve bu yapının, Li–S bataryalarda mekik etkisini etkin bir şekilde bastırarak kapasite kayıplarını azalttığı ve çevrim ömrünü uzattığı rapor edilmiştir. 1C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen 200 çevrim sonunda, %71,2 kapasite korunumu ve %97'nin üzerinde kulombik verimlilik elde edildiği bildirilmiştir. Bu değerlerin, S/CCB(Sülfür/ İletken karbon karası) elektrotlarına kıyasla daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Bu durum, iyileştirilmiş rekasiyon kinetiği ve elektrokimyasal özelliklerle ilişkilendirilmiştir [58].

2.3.4.4. Metal klorürler ve metal organik çerçeve

Redoks reaksiyon süreci sırasında lityum polisülfitler elektrolit içinde kolaylıkla çözünür. Elektrolit içinde yüksek miktarda çözünmüş polisülfit, elektrolitin viskozitesini artırarak iyonik iletkenliğin düşmesine neden olur. Ayrıca, zar yapısındaki gözeneklerin tıkanması ve lityum folyo ile gerçekleşen reaksiyonlar enerji üretimine katkı sağlamaz. Bu nedenle metal klorürler dikkat çekmektedir; çünkü karbon bazlı malzemelerin kutupsallığını artırarak polisülfitlerle güçlü bağlar oluşturmalarına ve çözünmenin azaltılmasına katkı sağlarlar [52]. Lu ve arkadaşları, iletken olmayan halojenli tuzların polisülfit çözünmesini bastırma potansiyelini ortaya koyarak, Li-S bataryaları için klorür takviyeli karbon nanoyapılar geliştirmiştir. $InCl_3$ kaplı nanolif elektrotlar, 0.2 C akım yoğunluğunda 1217 mAh/g ortalama kapasite ve %0.019'luk düşük çevrim başına kapasite kaybı ile 650 çevrim boyunca kararlı performans sergilediği bildirilmiştir. Bu başarı, $InCl_3$ ile sülfür türleri arasında optimum seviyede gerçekleşen adsorpsiyon ve difüzyon dengesine bağlanmıştır [59].

Metal organik çerçeveler metal iyonlarının organik bağlayıcılarla periyodik bağlantısından üretilen ve bu nedenle ayarlanabilir malzemelerdir. Bağlı mobil dielektron redoks merkezlerine sahip bir sülfür konakçısı oluşturmak için moleküler düzeyde rasyonel olarak yapılandırılabilir ve oldukça gözenekli bir çerçeveye sahiptirler. Bu gözenekli metal organik çerçeveler, sülfür ve polisülfit molekülleriyle bir afinite oluşturmak için Lewis asit bazlı veya fonksiyonel organik gruplar gibi bol miktarda kimyasal aktif bölgeye sahiptir. Bu gruplar sayesinde lityum polisülfitler hareketsizleştirilebilir [60]. Xu ve çalışma arkadaşlarının, Mn tabanlı multimetalik MIL-100 metal-organik çerçeve (MOF) yapılarının kontrollü sentezi yoluyla, Li–S bataryalar için yüksek performanslı sülfür konakları geliştirdikleri rapor edilmiştir. Geliştirilen MnNi-MIL-100@S katodunun, test edilen tüm bileşikler arasında en iyi elektrokimyasal performansı sergilediği; 1579,8 mAh/g kapasiteye ulaştığı ve üstün çevrim kararlılığı gösterdiği belirtilmiştir. [61].

Metal oksitler, sülfürler, hidroksitler ve klorürler gibi çeşitli katkı malzemeleriyle sülfür katotların performansında önemli ilerlemeler kaydedilmiş olsa da, Li–S bataryalarındaki temel sınırlamalar hâlâ tamamen giderilememiştir. Bu katkı malzemelerine ek olarak ve son yıllarda popülerliği artan yeni bir 2 boyutlu malzeme ailesi öne çıkmaktadır. MXene adı verilen, geçiş metali karbür ve nitrürlerinden oluşan bu 2 boyutlu malzemeler; yüksek yüzey alanları, iletkenlikleri, yüzey

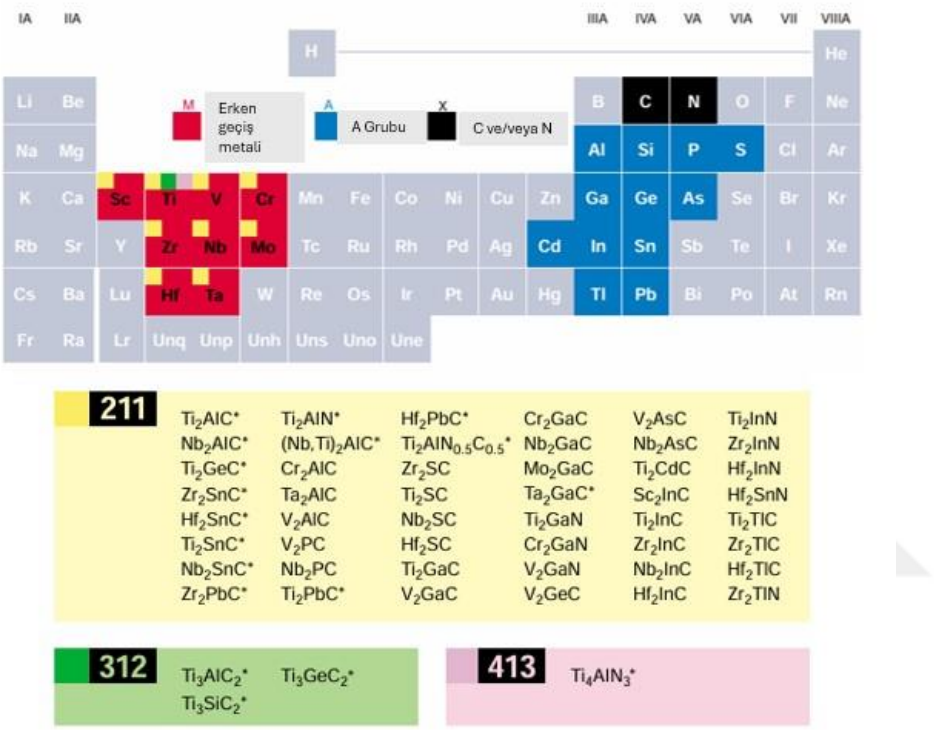
fonksiyonlandırılabilirlikleri ve güçlü kimyasal adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde dikkat çekici bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. MXene'ler, özellikle polisülfitlerin çözünmesini ve mekik etkisini bastırma yetenekleriyle, Li–S batarya teknolojisinde yeni nesil katkı malzemesi adayları arasında yer almaktadır.

3. BÖLÜM: MAX YAPISI VE MXENE: YENİ NESİL FONKSİYONEL YAPILAR

3.1. Max Fazı

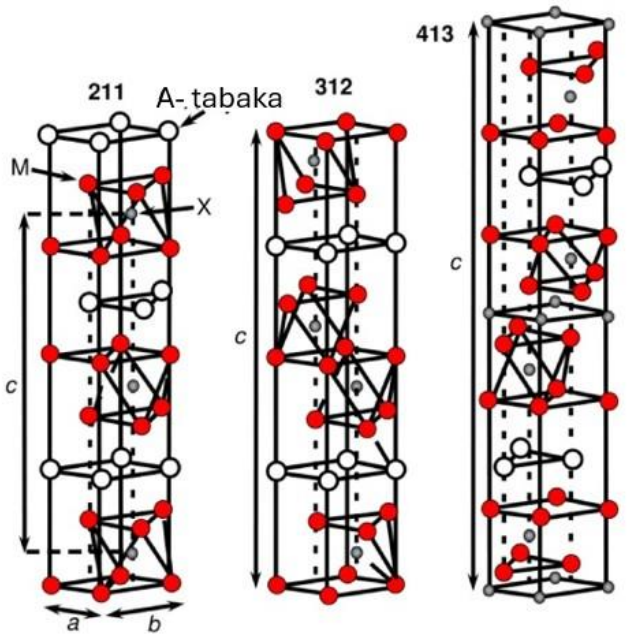
Metalik malzemeler genellikle ısıl ve elektriksel iletkenlik, oda sıcaklığında plastik şekil değişimine uğrayabilme, kolay işlenebilirlik, termal şok direnci gibi özelliklerle tanımlanır. Öte yandan, seramikler ise genellikle yüksek elastik modül, yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik özellikler, iyi oksidasyon ve korozyon direnci gibi özelliklerle tanımlanır. MAX fazları (bazı yayınlarda "metalik seramikler" olarak da adlandırılır), hem metalik hem de seramik malzemelere özgü özellikleri bir arada barındırmaları sayesinde bilimsel araştırmalarda önemli ölçüde ilgi görmektedir [62]. Bu özellikleri, onları örneğin yüksek sıcaklık yapısal uygulamaları, elektriksel uygulamalar ve tribolojik (sürtünme ve aşınma ile ilgili) uygulamalar gibi alanlarda potansiyel olarak kullanışlı kılmaktadır [63]. MAX fazlarının araştırılması, 1960'ların başında Viyana'daki Nowotny ve ekibi tarafından yayımlanan çalışmalara kadar uzanmaktadır. Bu araştırmacılar bu fazları bazen M_2BC fazları, bazen de H-fazları olarak adlandırmışlardır [64]. Yapısal olarak, MAX fazları katmanlı altıgen ($P6_3$ /mmc uzay grubu) malzemelerdir ve X atomlarının oktahedronların merkezlerinde olduğu, saf A katmanlarıyla birbirine yapıştırılmış, oktahedral blokların geçiş metali karbür/nitrür tabakaları olarak tanımlanabilirler [63]. MAX fazı terimi, yaygın olarak kullanılan $M_{n+1}AX$ formülü ile açıklanabilir; burada 'M', d-blok elementleri olan V, Cr, Ti, Y, Mo, Nb, Zr, Ta, Hf ve W'yi temsil eder. Benzer şekilde, 'A' periyodik tablonun 13., 14., 15. ve 16. gruplarında yer alan Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Se, S, Pb, Tl gibi p-blok elementlerine karşılık gelir. 'X', C, N, elementlerini temsil eder ve 'n' 1, 2, 3, 4 veya 5 gibi doğal bir sayıdır [65, 66]. Dolayısıyla MAX fazı, üç boyutlu tabakalı üçlü karbürler veya nitrürler ve karbonitrürler olarak tanımlanabilir. Günümüze kadar, dünya çapında çeşitli araştırmacılar tarafından yetmişten fazla MAX fazı keşfedilmiştir. Belirli bir MAX fazındaki M, A ve X elementlerinin atom sayısına bağlı olarak, bu fazlar 211 (M = 2, A = 1, X = 1), 312 (M = 3, A = 1, X = 2), 413 (M = 4, A = 1, X = 3) ve 514 (M = 5, A = 1, X = 4) olarak kategorize edilir. 211 (M_2AX) örnekleri arasında TizAlC, NbAlC, ZrSnC, HfSnC, ZrPbC, Ti_2AlN, CrAlC, Ta_2AC,

VAlC, V_2PC, Nb_2PC, Ti_2PbC, HfPbC, ZrSC, Nb_2SC, HfSC, ZrAlC vb. yer alır. Benzer şekilde, $TiAlC_2$, Ti_3GeC_2, Ti_3SiC, $ZrAlC_2$, $HfAlC_2$ vb. 312 (M_3AX_2) tipi MAX fazı örnekleridir [66- 70]. Şekil 3.1'de periyodik cetvel ve bazı yaygın MAX fazları yer almaktadır. Barsoum'un araştırma grubu, sarı, yeşil veya pembe karelerle gösterilen temel elementlerden (yıldız işaretiyle belirtilmiş) oluşan çeşitli malzemeleri sentezlemiştir. Bu kareler, söz konusu üç malzeme sınıfını temsil etmektedir [70].



Şekil 3.1. MAX fazları, periyodik tablodaki erken geçiş metallerinden bir M elementi (kırmızı ile gösterilen), genellikle A grubu elementlerinden, özellikle IIIA ve IVA gruplarından bir A elementi (koyu mavi ile gösterilen) ve üçüncü bir element olan X'ten (bu element karbon veya azot olup siyah ile gösterilmiştir) oluşur. Bu yapı, $M_{n+1}AX_n$ bileşimiyle ifade edilir ve burada n değeri 1, 2 veya 3 olabilir [70].

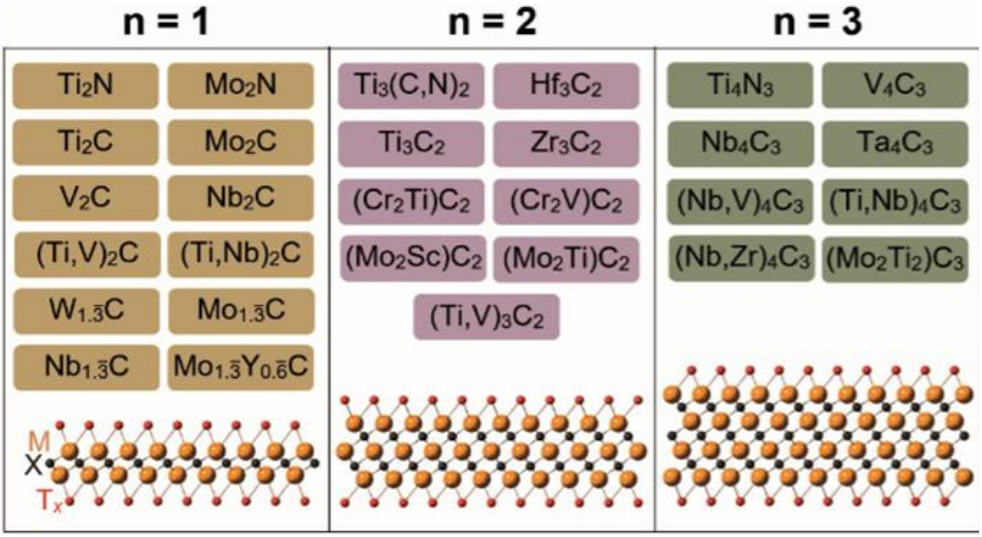
$M_{n+1}X_n$ katmanları ile A katmanları arasındaki göreceli olarak zayıf M–A bağları nedeniyle (kristal yapısı Şekil 3.2'de yer alan), A atomları yüksek sıcaklıklarda oksijenle temas ettiklerinde dışa doğru yayılma eğilimindedir ve daha kolay oksitlenirler [71]. Eğer öncül MAX fazından 'A' elementi seçici olarak aşındırılırsa, grafen yapısına benzer, iki boyutlu tabakalı yeni bir malzeme sınıfı oluşur ve bu malzemeye MXene ("Maxine" olarak telaffuz edilir) adı verilir 2011 yılında, Gogotsi, Barsoum ve çalışma arkadaşları Drexel Üniversitesi'nde ilk kez sentezlemiştir [66].



Şekil 3.2. Farklı n değerlerine sahip $M_{n+1}AX_n$ fazlarının kristal yapılarının şematik diyagramı [71].

3.2. MXene Malzemeleri: MAX Türevi İki Boyutlu Yapılar

MXeneler katmanlı geçiş metali karbürleri, nitrürleri ve karbonitrürleridir ve yakın zamanda 2 boyutlu grafen benzeri malzemelerin yeni bir sınıfı olarak ortaya çıkmış ve malzeme biliminde büyük ilgi görmüştür [72] . MXeneler, $M_{n+1}X_nT_x$ formülüyle tanımlanır. Burada 'M', (M = Ti, Sr, V, Cr, Ta, Nb, Zr, Mo veya Hf), A periyodik tablonun ana grup elementlerini (çoğunlukla IIIA veya IVA), X ise C veya N'yi 'n' ise 1, 2, 3, 4 veya 5 gibi doğal bir sayıdır. 'Tx' ise, aşındırma işlemi sırasında yüzeye yerleşen –F, –Cl, –OH veya –O gibi fonksiyonel grupları ifade eder [73]. Elde edilen MXene'in n değerine bağlı olarak farklı kristal yapı formunda gözlemlenebilir. MXeneler genellikle hegzagonal sıkı paketlenmiş (HCP) kristal yapıda oluşurlar. Ancak, yapılan çalışmalar M_2X yapılarında M atomlarının ABABAB tipi HCP dizilimi gösterdiğini, buna karşın M_3X_2 ve M_4X_3 yapılarına sahip MXenelerin yüzey merkezli kübik (FCC) sistemle uyumlu olan ABCABC dizilimini tercih ettiğini ortaya koymuştur [74]. Şekil 3.3'de n değerlerine göre sentezlenen bazı MXenler yer almaktadır [68].



Şekil 3.3. On iki adet M_2X MXene (n = 1), dokuz adet M_3X_2 MXene (n = 2) ve sekiz adet M_4X_3 MXene (n = 3) [68].

3.3. MXene Üretiminde Temel Sentez Yaklaşımları

Tüm MXene sentez stratejileri iki ana kategoriye ayrılmaktadır: yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemler. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda, MAX fazından 'A' katmanının seçici olarak aşındırılmasıyla tek katmanlı MXene elde edilir. Buna karşılık, aşağıdan yukarıya stratejisi, moleküller veya atomlardan MXene'in doğrudan büyütülmesini esas alır. Üretim ölçeği açısından değerlendirildiğinde, yukarıdan aşağıya yöntemi daha düşük maliyetli olması ve daha büyük miktarlarda üretime olanak tanıması nedeniyle, aşağıdan yukarıya yaklaşımına göre daha fazla tercih edilmektedir [74].

3.3.1. Yukarıdan aşağı üretim yöntemleri

3.3.1.1. HF aşındırma

MXene malzemeler için kullanılan hidroflorik (HF) asit ile aşındırma ilk adımıdır. MXene' i sentezlemek amacıyla, A-elementi (örneğin Alüminyum) $M_{n+1}AX_n$' den ayrıştırılır. MXene tozları 2D MXene levhalarının Van-Der-Waals ve hidrojen bağlama yoluyla birleştirildiği ana MAX fazından seçici aşındırılması ile üretilir. A-elementinin katmanları aşındırıldıktan sonra, numune yıkanmaktadır. Bu işlemin amacı, reaksiyon ürünlerini (tuz) ve kalan asidi uzaklaştırmakla beraber kararlı bir pH (~6) elde etmektir. MXene sonradan santrifüjleme ile asidik çözeltiden ayrılır. Sulu HF' de oluşan kimyasal reaksiyonlar denklem 3.1'de görüldüğü gibidir [75];

$$Ti3AlC2 + 3HF \rightarrow Ti3C2 + AlF3 + 3/2H2 \quad (3.1)$$

$$Ti3C2 + 2HF \rightarrow Ti3C2F2 + H2 \quad (3.1a)$$

$$Ti3C2 + 2H2O \rightarrow Ti3C2(OH)2 + H2 \quad (3.1b)$$

$$Ti3C2(OH)2 \rightarrow Ti3C2O2 + H2 \quad (3.1c)$$

Literatürdeki sentez yöntemlerinin çoğunda %10 ila %50 ağırlıkça HF kullanır. Beklenmedik şekilde daha düşük HF konsantrasyonları (oda sıcaklığında (~23 °C) yaklaşık 24 saat boyunca ağırlıkça %5), daha yüksek konsantrasyonlarda (oda sıcaklığında (~23 °C) 18 saat boyunca ağırlıkça %10 HF ve 18 saat boyunca ağırlıkça %30 HF) oda sıcaklığında meydana gelen reaksiyonlara benzer sonuçlar göstermektedir. HF ile aşındırılmış MXene'nin morfolojik yapısı, akordeona benzer. Yapıdaki levhalar sonikasyon yöntemiyle ayrılabilmektedir. Seyreltilmiş HF (<6 M) kullanılarak elde edilen MXene yapıları, genellikle daha kalın lamellerden oluşur ve katmanlar arası boşlukları daha azdır. Buna karşılık, daha düşük konsantrasyona sahip HF ile aşındırılan MXene malzemeleri, ara katmanlarda daha yüksek hareket kabiliyetine sahip H_2O moleküllerinin girişine olanak tanır. Bu durum, iyonların aktif bölgelere daha kolay ulaşmasını sağlayarak kapasitenin artmasına katkıda bulunur. Ayrıca, daha hafif aşındırma koşulları, yapısal olarak daha az kusur içeren MXene'lerin elde edilmesini mümkün kılar [75].

3.3.1.2. Katmanlı yapılarda LiF/HCl temelli kimyasal etkileşim

Hidroflorik asidin çevreye ve insan sağlığına zarar vermesi nedeniyle, araştırmacılar hem daha hafif etkili hem de zararsız alternatif aşındırıcılara yönelmektedir [38]. Aşındırma maddesi olarak kullanılan LiF/HCl karışımı, HF ile benzer etkilere sahip olduğu gösterilen bir alternatiftir. LiF, ortam sıcaklığında MAX fazını aşındırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntem, kullanılan florür tuzu nedeniyle HF aşındırma yöntemi olarak da bilinmektedir. HF'nin ortamda yerinde oluşmasını sağlamak için HCl ve LiF oranları özel olarak ayarlanmaktadır. Reaksiyon kinetiği denklem 3.2'de gösterilmektedir. [75]. Ghibiu ve arkadaşları 6M Hidroklorik Asit (HCl) ve 1,98 g lityum florürden (LiF) oluşan bir asit karışımına Ti_3AlC_2 öncülerini 24 saat 35°C sabit sıcaklıkta daldırarak daha güvenli bir sentez yolu geliştirmiştir [38].

$$LiF + HCl \rightarrow HF + LiCl \quad (3.2)$$

Florür tuzu ile gerçekleştirilen aşındırma işleminin bir diğer avantajı, halojenür tuzu iyonlarının MXene yapısına yerinde interkalasyonunu mümkün kılmasıdır. Bu sayede elde edilen MXene malzemeler, HF ile aşındırılanlara kıyasla daha geniş katmanlar arası boşluklara sahip olur. Bu geniş yapı, iyonların daha hızlı interkalasyon kinetiğiyle hareket etmesine imkân tanır ve daha fazla kapasitif aktif yüzey alanı sunar. Ayrıca, HCl ve H_2SO_4 gibi güçlü asitlerin LiF ile birleştirilmesi, yüksek kaliteli çok katmanlı MXene üretiminde de uygulanabilir hale gelmiştir.

Yukarıda belirtilen iki aşındırıcıya ek olarak, MXene fazının elde edilmesi amacıyla A katmanlarının seçici olarak uzaklaştırılmasında florür bazlı başka bir tuz olan NH_4HF_2 de başarıyla uygulanmıştır [38].

3.3.1.3. Alkali aşındırma veya hidrotermal işlem

HF aşındırma ve florür tuzlarına dayalı sentez yolları, "A" katmanını MAX fazlarından etkili bir şekilde ortadan kaldırabilse de daha önce bahsettiğimiz gibi seyreltik HF çözeltisi bile kullanmak çevre dostu değildir. Bu nedenle, HF içermeyen aşındırma yöntemlerinin geliştirilmesi, hem güvenlik hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır. Alkali temelli aşındırma yöntemleri, çevre dostu alternatiflerden biri olarak ortaya çıkmıştır ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla yüksek kaliteli MXene üretiminde başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, MXene'lerin çözünmüş oksijene karşı duyarlılığı nedeniyle, bu yöntemde deiyonize suyun (DI) içindeki çözünmüş oksijenin argon (Ar) gazı ile uzaklaştırılması kritik bir adımdır. Havası alınmış suda konsantre NaOH kullanılarak, MAX fazı hidrotermal işlem ve ardından birkaç yıkama adımıyla etkili bir şekilde aşındırılabilir [75].

3.3.1.4. Erimiş tuz aşındırma

$Ti_4N_3T_x$–MXene sentezinde uygulanan erimiş tuz yöntemi, MAX fazındaki Al katmanlarının selektif olarak uzaklaştırılmasına olanak tanımaktadır. Bu yöntemde, Ti_4AlN_3 bileşiği yaklaşık 550 °C'de, argon atmosferi altında eriyebilen florür tuzları (KF, LiF, NaF) ile ısıtılarak işlem görmektedir. Aşındırma sonrasında oluşan ara ürünler sülfürik asit ile arındırılmakta, ardından yıkama işlemleriyle saflaştırılmaktadır. Takip eden aşamada, yapının birkaç katmanlı MXene formuna dönüşebilmesi amacıyla tetrabutilamonyum hidroksit içeren bir çözelti ortamında sonikasyon uygulanmaktadır. Bu işlem sayesinde, tabakalı yapı soyulmakta ve ince MXene tabakaları elde edilmektedir. Ancak üretim sürecinin başarılı bir şekilde

ilerleyebilmesi için sıcaklık kontrolünün sağlanması ve inert atmosfer koşullarının korunması büyük önem taşımaktadır; zira bu koşulların sağlanamaması durumunda, ürün içerisinde istenmeyen fazlar, örneğin kübik yapılar oluşabilmektedir. Ayrıca, erimiş tuz kalıntılarının tamamen uzaklaştırılması da bu yöntem açısından dikkat edilmesi gereken kritik bir aşamadır [74, 75].

3.3.1.5. Elektrokimyasal aşındırma

Son yıllarda, geleneksel asit veya baz kullanımıyla ilişkili güvenlik ve safsızlık sorunlarının önüne geçebilmek amacıyla, MXene sentezinde elektrokimyasal aşındırma yöntemi üzerine çeşitli araştırmalar yürütülmektedir. Bu yöntemde, herhangi bir zararlı asit ya da baz içermeyen bir sistemde, MAX fazı (örneğin V_2AlC) katot olarak kullanılarak MXene türevleri üretilebilmektedir. Elektrolit olarak $Zn(OTf)_2$ ve LiTFSI içeren çözeltiler tercih edilmekte ve ilk aşamada, V−Al bağları elektrolitteki florür iyonları tarafından kırılarak V_2C yapısına dönüşüm sağlanmaktadır. Elde edilen V_2CT_x yapısı, su ve florür iyonlarıyla etkileşime girerek yüzeyinde çeşitli fonksiyonel grupların oluşmasına olanak tanımaktadır. Takip eden aşamada ise V_2CT_x'in oksidasyonu ile V_2O_5 oluşumu gözlenebilmektedir. Benzer şekilde, düşük konsantrasyonlu HCl çözeltisiyle gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemler sonucunda Ti_2AlC bileşiği aşındırılarak Ti_2CT_x yapıları elde edilebilmektedir. Bu işlemler sırasında, yapının yüzeyinde –F yerine –Cl, –O ve –OH gibi fonksiyonel grupların oluştuğu, ayrıca karbür türevi karbon birikimlerinin de görülebildiği bildirilmektedir. Literatürde bildirilen bu elektrokimyasal stratejiler, zararsız elektrolitler kullanılarak gerçekleştirildiği ve istenmeyen yan ürünleri minimize ettiği için enerji depolama gibi uygulamalarda umut vadeden alternatifler arasında değerlendirilmektedir [76].

3.3.2. Aşağıdan yukarı üretim yöntemleri

3.3.2.1. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD)

MAX fazlarının üretiminde fiziksel buhar biriktirme (PVD), yaygın olarak tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntemle sentez genellikle 700–1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Örneğin, Cr_2AlC, Cr_2GeC ve V_2GeC gibi 5. ve 6. grup geçiş metalleri içeren MAX fazları, 500 °C gibi nispeten düşük sıcaklıklarda üretilebilirken, Ti-tabanlı fazlar daha yüksek sıcaklıklar gerektirir. Sentez sıcaklığını düşürmeye yönelik çalışmalarda, iyonize biriktirme teknikleri örneğin yüksek güçlü darbeli

magnetron saçtırma (HiPIMS) ve ardışık tabaka biriktirme yöntemleri ön plana çıkmaktadır. Bu teknikler sayesinde, Ti_3SiC_2 gibi bazı MAX fazları yaklaşık 650 °C'de üretilebilmektedir [77].

3.3.2.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD)

Çok katmanlı MXene'ler elde etmek amacıyla aşındırıcı malzemeleri kullanan yukarıdan aşağıya yöntemlerinden farklı olarak, aşağıdan yukarıya yaklaşımlar da mevcuttur [75]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kimyasal aşındırma yönteminin tersine aşağıdan yukarıya bir yaklaşım kullanır ve böylece kontrollü kalınlıkla beraber zengin ve büyük miktarlarda MXene sentezlemeyi mümkün kılar Aşağıdan yukarıya yöntemlerden Mo_2C'nin CVD ile sentezi en belirgin örneklerdendir [78].

CVD, MXene'leri doğrudan sentezlemek ve yüksek kaliteli kristaller elde etmek için uygun bir yöntem olarak değerlendirilse de, lityum sülfür bataryalardaki uygulamalarını kısıtlayan bazı sorunlar bulunmaktadır. Elde edilen yapıların boyutları santimetre ölçeğiyle sınırlı olup, bu durum lityum-sülfür bataryaların katotlarında kullanım için uygun değildir. Ayrıca, sentez koşullarının zorlu olması büyük ölçekli üretimi engellemekte ve transfer işlemi için bir substrat gereksinimi ortaya çıkarmaktadır. Tüm bu sebeplerle, aşağıdan yukarıya yaklaşım hâlâ erken bir gelişim aşamasındadır ve lityum sülfür batarya uygulamalarında kullanılabilmesi için aşılması gereken pek çok engel bulunmaktadır [38].

3.4. MXene Yapılarının Enerji Depolamadaki Çok Yönlü Özellikleri

MXene'lerin mekanik, yapısal, yüzeysel, elektriksel, optik, iletkenlik ve manyetik gibi özellikleri; kullanılan öncül MAX fazına, aşındırıcı bileşiğe, uygulanan kimyasal işlem yöntemine, interkalasyon tekniğine ve sonikasyon koşullarına büyük ölçüde bağlıdır. Geçiş metali atomlarına bağlı yüksek sayıda serbest elektron bulunması, MXene'lere geniş ve esnek bir yüzey etkileşim kapasitesi kazandırmaktadır. MAX fazı ile birlikte seçilen aşındırma yöntemi, ham madde özellikleri, delaminasyon ve interkalasyon süreçleri; MXene'lerin fiziksel, kimyasal, termal, redoks, elektriksel ve yüzeysel karakteristiklerini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Ayrıca, bileşim kontrolü, farklı "M" ve "X" elementlerinin seçimi ve yüzey fonksiyonel gruplarının modifikasyonu yoluyla bu özelliklerin istenilen şekilde ayarlanması mümkündür [79].

3.4.1. Yapısal elektronik ve mekanik özellikleri

Yüksek yapısal ve kimyasal stabiliteye sahip MXeneler, olağanüstü iletkenlikleri ve bol miktarda yüzey fonksiyonelliği sayesinde, enerji dönüşümü ve depolama da dahil olmak üzere birçok uygulamada hem kendilerine özgü aktif taşıyıcılar hem de diğer fonksiyonel malzemelerin taşıyıcıları olarak kullanılabilmektedir [79]. Genel olarak, -O fonksiyonel grupları, -OH ve -F gruplarına kıyasla daha kararlı olup, bunun nedeni MXene katmanlarındaki M elementi ile daha güçlü kovalent bağlar oluşturmaları ve redoks reaksiyonları için çok sayıda aktif bölge sağlamalarıdır. Ayrıca, uç gruplar negatif yüklü olduğu için, MXene yüzeyi de negatif yüke sahiptir. Bu durum, su molekülleri ile uç gruplar arasında oluşan hidrojen bağları sayesinde MXenelere hidrofilik özellik kazandırır ve sulu çözeltilerde mükemmel dağılabilirlik sağlamasına katkıda bulunur [75] .

MXene malzemeler, yüksek elektronik iletkenlikleri sayesinde süperkapasitör hücrelerinin verimliliğinde önemli rol oynamakta ve bu özellikleri, elektronik yapılarının detaylı olarak araştırılmasına ilham vermektedir. MAX fazı öncülleri gibi, saf MXeneler metalik karakter gösterirken, yüzey fonksiyonel grupları ile sonlandırıldıklarında iletkenlik özellikleri değişebilmektedir. Örneğin, Ti_2C metalik özellik sergilerken, –O uç grupları ile sonlandırıldığında (Ti_2CO_2 gibi) davranışı değişmektedir. Buna karşın, –F fonksiyonel grupları içeren MXenelerde (Ti_2CF_2 gibi), Fermi seviyesi titanyumun d-bandında kalmakta ve yapı metalik karakterini korumaktadır. Elektriksel özellikler ayrıca kullanılan geçiş metali türüne de bağlıdır; örneğin, Ti_3CO metalik iletkenlik gösterirken, MoTiCO yarı iletken bir yapıya sahiptir [75, 78].

Yüksek iletkenliklerinin yanı sıra, MXeneler hem elektrokatalizör hem de fotokatalizör olarak görev yapabilmektedir. Bu malzemeler, kirleticilerin parçalanması, oksijen gelişim ve indirgeme reaksiyonları, azot ve karbon dioksit indirgeme reaksiyonları ile hidrojen gelişim reaksiyonlarının katalizlenmesinde etkin rol oynamaktadır. Böylece MXeneler, enerji depolama, çevresel arıtım ve katalitik dönüşüm gibi birçok farklı uygulama alanında potansiyel göstermektedir [79].

MXene'nin elastik modülü ve eğilme mukavemeti, MXene düzlemi boyunca gerildiğinde, aynı kalınlıktaki çok katmanlı grafene kıyasla çok daha yüksektir [79]. MXene'lerin mekanik özellikleri; kalınlık, yüzey fonksiyonel grupları ve bileşimleri dikkate alınarak teorik hesaplamalarla araştırılmıştır. Delamine olmuş MXene nano

katmanları, özellikle tek bir MXene nano katmanı için, olağanüstü mekanik esnekliğe sahiptir. Yüzey uç grupları, MXene'lerin mekanik elastikiyetini doğrudan etkilemektedir. Yüzeylerin fonksiyonlandırılmasıyla MXene'lerin mekanik stabilitesi artırılabilir ve böylece atomik katmanların parçalanması minimize edilebilir [75].

3.4.2. Elektronik bant yapısı ve manyetik özellikleri

MXene malzemeler, yüksek iletkenlikleri ve yüzey fonksiyonlandırılabilirlikleri sayesinde yalnızca elektronik değil, aynı zamanda manyetik özellikler açısından da dikkat çekici bir potansiyele sahiptir. Fermi seviyesine yakın yüksek elektron yoğunlukları sayesinde metalik davranış gösteren MXene'ler, yüzey uç gruplarıyla fonksiyonlandırıldığında bant aralığı açılabilir ve yarı iletken özellik kazanabilirler. Ti_3C_2Tx gibi yapılar, yüksek elektronik iletkenlik sunarken, yapıdaki kusurların ve yüzey özelliklerinin bu iletkenlik üzerinde belirleyici etkileri bulunmaktadır. Benzer şekilde, MXene'lerin manyetik davranışları da yüzey fonksiyonel gruplarından etkilenmektedir. Saf MXene katmanlarının bazıları ferromanyetik veya anti ferromanyetik özellikler gösterebilirken, yüzeyde aktif grupların varlığı bu manyetik özellikleri azaltabilmekte ya da tamamen ortadan kaldırabilmektedir. Örneğin, Cr_2CT_2 ve Cr_2NT_2 gibi yapılar uzun menzilli manyetik düzenlenme sergilerken, Mn_2C tek katmanı yüksek Néel sıcaklığı ile anti ferromanyetik bir davranış göstermektedir. Ancak uygun yüzey fonksiyonlandırması ile Mn_2C'nin ferromanyetik yapıya dönüşmesi sağlanabilmektedir. Böylece MXene malzemeler, hem elektronik hem de manyetik uygulamalar için büyük bir esneklik ve potansiyel sunmaktadır [75, 78].

Yüksek yüzey alanı, mükemmel elektriksel iletkenlik, yüzey fonksiyonlandırılabilirlik ve kimyasal stabilite gibi üstün özellikleri sayesinde MXene malzemeler, enerji depolama teknolojilerinde dikkat çekici bir potansiyele sahiptir. Bu özellikler, özellikle lityum-sülfür bataryalar gibi yüksek teorik kapasiteye sahip ancak bazı yapısal ve kimyasal zorluklarla karşı karşıya olan sistemlerde önemli avantajlar sunmaktadır. MXene'lerin yapısal dayanımı, iyonik ve elektronik iletkenliği artırarak sülfür katotlarının performansını iyileştirebilirken, yüzey fonksiyonel grupları aracılığıyla da lityum polisülfitlerin çözünmesi ve mekik etkisi gibi temel problemlerin üstesinden gelinmesine katkı sağlayabilir. Bu bağlamda, MXene malzemelerinin Lityum sülfür teknolojisinde sağlayabileceği çözümler ve sunduğu yeni yaklaşımlar, son yıllarda yoğun araştırmaların odağı haline gelmiştir.

3.5. MXene Tabanlı Çözümler: Li-S Bataryalarda Performans İyileştirme Yaklaşımları

Şarj edilebilir Li-S bataryalar, yüksek kapasiteleri ve enerji yoğunlukları sayesinde günümüz enerji teknolojilerinde önemli bir yer edinmiştir. Ancak daha önce de belirtildiği gibi, zayıf çevrim kararlılığı, ciddi enerji kayıpları, hızla azalan kapasite değerleri ve sülfürün yalıtkan doğası gibi temel zorluklarla karşı karşıyadır ve bu sorunlar ticari uygulamalarını önemli ölçüde sınırlamaktadır. Bu sebeple, bol miktarda polisülfit kemisorpsiyon bölgesine sahip, yüksek iletkenlik sunan konakçı malzemeler araştırılmış ve polisülfit göçünü fiziksel ve kimyasal yöntemlerle geciktirmek amacıyla ayırıcı modifikasyonları üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. İki boyutlu MXene malzemeler, yüksek elektriksel iletkenlikleri, katmanlı yapıları ve zengin yüzey sonlandırmaları sayesinde polisülfitlerin mekik etkisini sınırlamak için ideal adaylar olarak değerlendirilmektedir. Bu doğrultuda, MXene'ler güçlü kimyasal adsorpsiyon ve fiziksel bariyer etkileri sayesinde polisülfitlerin hareketliliğini etkin bir şekilde engelleyebilmektedir [79- 81].

MXene yüzeyinde bulunan –O, –OH ve –F grupları (özellikle hidroksil grupları), polisülfitlere karşı yüksek bağlanma enerjisine sahiptir ve bu sayede ek bir yüzey modifikasyonuna gerek duymadan polisülfitleri kendiliğinden absorplayabilir. Böylece, elektrolit içerisinde polisülfitlerin çözünmesi etkili bir şekilde önlenebilir. Ayrıca, MXene'lerin katmanlı yapısı, çözünür polisülfit türlerini fiziksel olarak engelleyerek mekik etkisinin bastırılmasına da katkı sağlar.

MXenlerin litofilik yapısı, elektrokimyasal prosesler sırasında iyon taşınmasını optimize eder. MXenlerdeki metal atomlarını çevreleyen güçlü elektronik yoğunluk, polisülfitin yakalanmasını daha da kolaylaştırır ve lityum polisülfitlerin redoks reaksiyonlarını hızlandırır. MXene malzemelerinin bu özellikleri mekik etkisini etkili bir şekilde azaltır ve optimum elektrokimyasal performansı ile batarya güvenliğini artırır. [80, 81].

Sülfür konakçıları olarak iletken gözenekli karbon malzemeleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, polar olmayan karbon yapısı ile polisülfit ara ürünleri arasındaki zayıf etkileşim, çözünür polisülfitlerin karbon kafesinden dışarı sızmasına neden olmakta ve bu durum aktif madde kaybı ile hızlı kapasite düşüşüne yol açmaktadır. Bu sorunun önüne geçebilmek için, yalnızca elektrolit miktarının azaltılması değil, aynı zamanda sülfür konakçısı ile polisülfit ara maddeleri arasındaki

kimyasal etkileşimin güçlendirilmesi hedeflenmektedir. Bu bağlamda, bir sülfür konakçısı olarak iki boyutlu katmanlı MXene malzemeleri önerilmiştir. Özellikle Ti_2C MXene fazının, Li–S bataryaların çevrim performansını artırmak açısından umut verici bir aday olduğu bildirilmektedir [76]. Ti–C–Ti bağlarından oluşan son derece iletken çekirdek yapının, yük transfer kinetiğini büyük ölçüde kolaylaştırdığı ve böylece sülfür kullanımını artırarak hücre hızının iyileştirilmesine katkı sağladığı ifade edilmiştir. Ayrıca, sülfür konakçısı olarak MXene malzemelerinin kullanılmasıyla, Li–S bataryaların uzun vadeli çevrim stabilitesinin ve kapasite değerlerinin önemli ölçüde iyileştirilebildiği rapor edilmiştir [81, 82].

Nihai deşarj ürünü olan Li_2S'nin yüksek bozunma enerjisine sahip olması; yüksek aşırı potansiyel ve düşük hız kapasitesi gibi olumsuz etkilerle elektrokimyasal performansı sınırlayabilmektedir. Ancak, çeşitli yüzey sonlandırmalarına sahip iki boyutlu (2D) MXene malzemeleri, benzersiz katalitik yetenekleri sayesinde bu aşırı potansiyeli etkin bir şekilde azaltabilir. Aynı zamanda, şarj transfer kinetiğini destekleyerek hız performansını iyileştirir ve böylece bu tür sorunların üstesinden gelinmesinde etkili bir çözüm sunabilir [82].

4. BÖLÜM: DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. MAX Tozundan MXene ($Ti_3C_2T_x$) Sentezi

Bu çalışma kapsamında kullanılan tüm kimyasallar Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. MXene, MAX fazındaki alüminyumun HF asit çözeltisi içerisinde seçici aşındırılması yöntemiyle sentezlenmiştir. Ticari olarak temin edilen Ti_3AlC_2 tozları, 325 mesh elek kullanılarak elenmiştir. Elde edilen Ti_3AlC_2 tozu, 10 mL HF asidi ile karıştırılarak bir çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti, 50 °C sıcaklıkta ve manyetik karıştırma altında 48 saat boyunca reaksiyona bırakılmış ve Al atomlarının aşındırılması sağlanmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından elde edilen ürün, 5500 rpm'de 10 dakika süreyle gerçekleştirilen santrifüj-yıkama döngüleri ile DI su kullanılarak birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi, ürünün pH değeri yaklaşık 6'ya ulaşana kadar sürdürülmüştür. Bu adımda çözelti içerisinde kalan Al ve asidin giderilmesi amaçlanmıştır. Santrifüj işleminin ardından, pH değerini 4-5 aralığına düşürmek amacıyla saf su kullanılarak filtrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yıkanmış ürün, 6 mL dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde disperse edilerek 18 saat boyunca ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemi takiben karışıma yeniden filtrasyon uygulanmış ve DMSO süpernatanı sistemden uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, çözeltiye 100 mL saf su ilave edilerek 4 saatlik bir sonikasyon işlemi uygulanmış ve sonrasında çözeltiyi toplamak amacıyla yeniden filtrasyon gerçekleştirilmiştir. Yüksek yüzey alanı elde edebilmek ve aglomerasyonu önleyebilmek amacıyla tozlar dondurulmuş, ardından sıvılaşmadan doğrudan gaz fazına geçmeleri sağlanarak kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de sırasıyla Manyetik karıştırma, santrifüjleme, filtrasyon ve sonikasyon gibi temel üretim adımlarına ilişkin görseller verilmiştir.

Şekil 4.1. a) manyetik karıştırma, b) ve c)santrifüj ve sonrasında elde edilen numune, d) filtrasyon işlemi, e) toplanan numune ve f) sonikasyon işlemi.

4.2. Nano Sülfür Üretimi

Nano boyuttaki sülfür partiküllerinin, Li-S pillerinde daha yüksek sülfür kullanım oranı ve daha hızlı deşarj kinetiği sağlayarak genel batarya performansını artırdığı bilinmektedir. 233 mg süblim sülfür, 12 mL susuz etilendiamin (EDA) içerisinde çözündürülerek bir sülfür-amin öncül çözeltisi hazırlanmıştır. %8'lik sulu hidroklorik asit çözeltisi kontrollü bir sistem yardımıyla damla damla eklenmiş ve pH değeri yaklaşık 6 seviyesine ulaşana kadar asit ilavesine devam edilmiştir. pH 6 seviyesine ulaşıldıktan sonra, sistem manyetik karıştırıcı altında 30 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin tamamlanmasının ardından, nano sülfür filtrasyon işlemi ile toplanmış; deiyonize (DI) su ile birkaç kez yıkanarak safsızlıklardan arındırılmış ve dondurulup kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

4.3. MXene/Nano Sülfür Kompozit Üretimi

Bu tez kapsamında Süblim sülfür içeren bir şişeye, 12 mL susuz etilendiamin (EDA) eklendi ve koyu kırmızı bir S-EDA öncül çözeltisi elde etmek için manyetik karıştırıcı

altında karıştırıldı. Başka bir şişede, Ti_3C_2Tx, ve damıtılmış su çözeltisi 30 dakika boyunca sonikasyon banyosu altında dağıtıldı. Sonikasyon işleminden sonra Ti_3C_2Tx, damıtılmış su çözeltisine %8'lik sulu hidroklorik asit (HCl) eklenmiştir. Daha sonra güçlü bir şekilde karıştırılan Ti_3C_2Tx çözeltisine S-EDA öncül çözeltisi ~1 mL dk^{-1} hızında damla damla eklendi. pH değeri yaklaşık 6 seviyesine ulaşana kadar asit ilavesine devam edilmiştir. pH 6 seviyesine ulaşıldıktan sonra, sistem manyetik karıştırıcı altında 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışım filtrelendi ve numune, kırmızı-sarı renkli filtrat elde edilmeyene kadar deiyonize su (5 × 100 mL) ile yıkandı. Son olarak, siyah toz halinde Ti_3C_2Tx/S kompoziti elde edebilmek için tozlar dondurulmuş, ardından sıvılaşmadan doğrudan gaz fazına geçmeleri sağlanarak kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.4. MXene/Nano Sülfür Kompozit Elektrot Üretimi

Elde edilen $Ti_3C_2T_X/S$ kompozitinin elektrokimyasal performansını test etmek amacıyla bir bulamaç hazırlanmıştır. Bu bulamaç, ağırlıkça %75 $Ti_3C_2T_X/S$ kompozit katot malzemesi, %15 iletken karbon (Timcal Super P, MTI Corporation) ve %10 poli(viniliden florür) (PVDF) (Sigma Aldrich, Mw: 534.000 g/mol) içerecek şekilde formüle edilmiştir. Bağlayıcı çözeltinin solvent oranı %6 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan bulamaç, yapılacak hücre testleri göz önünde bulundurularak 200 mikron kalınlığında olacak şekilde bir Al folyo üzerine doctor blade yöntemi ile kaplanmıştır. Elektrotlar, kaplama işleminin ardından 24 saat boyunca vakumlu fırında kurutulmuş ve sonrasında 12 mm çapa sahip dairesel diskler halinde kesilmiştir. Elde edilen diskler, inert atmosfer sağlanan bir glove box'a (O_2 ve H_2O seviyeleri < 0,1 ppm) aktarılmış ve burada vakumlu fırında 12 saat boyunca ek bir kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu aşamaların tamamlanmasının ardından diskler, hücre montajı için kullanıma hazır hale getirilmiştir. Ek olarak, elektrokimyasal performans karşılaştırmaları amacıyla sülfür katodu da benzer şekilde hazırlanmış olup, 60:30:10 oranında sülfür, iletken karbon ve PVDF içermektedir.

4.5. Fiziksel Karakterizasyon Analizleri

4.5.1. X-ışınları kırınım (XRD) analizi

X-ışını kırınımı (XRD) tekniği, kristal yapılı malzemelerin faz tayini, kristal örgü yapısının belirlenmesi, kristal saflığı ve yapısal bütünlüğün incelenmesi amacıyla

yaygın olarak kullanılan, doğruluğu yüksek bir karakterizasyon yöntemidir. Bu teknik, yüksek enerjili X-ışınlarının bir kristal numuneye gönderilmesiyle, atomik düzlemlerden belirli açılarla saçılarak kırınıma uğraması esasına dayanır. Kristal içindeki düzenli atomik düzlemler, gelen X-ışınlarının yapıcı girişim oluşturmasına olanak tanır ve bu girişim, Bragg yasası ile tanımlanır. Elde edilen kırınım desenlerindeki pik konumları, malzemenin kristal faz yapısı hakkında bilgi sağlarken; pik yoğunlukları ve simetrileri, yapısal bütünlük, saflık ve yönlenme gibi özelliklerini yansıtır [83].

Bu tez çalışmasında, sentezlenen katot malzemelerinin kristal yapılarının değerlendirilmesi ve faz içeriklerinin belirlenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. MAX fazı, delamine edilmiş $Ti_3C_2T_x$ MXene, katkısız sülfür ve $Ti_3C_2T_x$/S kompozit yapıya ait örnekler analiz edilmiştir. Her bir numunenin kırınım deseni ayrı ayrı incelenerek, karakteristik pik konumları doğrultusunda kristal fazların varlığı ve sentez başarısı değerlendirilmiştir. Bu analizler, faz doğrulaması yapmanın ötesinde, örneklerin sentez başarısını ve yapısal kararlılığını yorumlamak açısından da önemli katkılar sağlamıştır.

Sentezlenen tozlarının yapısal karakterizasyonu, 5° dk^{-1} tarama hızında 10° ila 90° arasında 2θ aralığına sahip yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı (XRD-Bruker D8 Discocery) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.5.2. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), katı yüzeylerin doğrudan gözlemlenmesine imkân tanıyan bir elektron mikroskobu türüdür. SEM, yüksek büyütme (10 ile 3.000.000 kat arasında), geniş alan derinliği (4 – 0,4 mm arası) ve 1–10 nm aralığında çözünürlük sunarak malzeme bilimi ve endüstriyel araştırmalarda yaygın kullanım alanı bulmuştur. Yüksek çözünürlük ve yüzey yapısına dair ayrıntılı bilgi sağlama kapasitesi sayesinde, özellikle optik mikroskobunun çözünürlük sınırlarının ötesine geçilmesi gereken uygulamalarda tercih edilmektedir.

SEM'in çalışma prensibi, numune yüzeyine yüksek enerjili bir elektron demetinin odaklanmasına dayanır. Üretilen elektronlar, 2–30 kV hızlandırma voltajı altında bir dizi elektromanyetik mercekten geçirilerek inceltilir ve numune yüzeyine yönlendirilir. Elektron demeti yüzeye çarptığında, numuneden ikincil elektronlar (SE), geri saçılan elektronlar (BSE) ve karakteristik X-ışınları gibi çeşitli sinyaller yayılır.

Özellikle ikincil elektronlar, yüzey topografisi hakkında yüksek çözünürlükte bilgi sağlarken; geri saçılan elektronlar, atom numarası farklarına bağlı olarak kimyasal bileşim ve faz bilgisi sunar. SEM sisteminde yüksek vakum ortamı sağlanarak, elektron demetinin hava molekülleri ile etkileşimi önlenir. Ancak iletken olmayan numunelerin analizinde bu durum yüklenme problemlerine yol açabileceğinden, düşük vakum modları da kullanılabilir.

SEM cihazları, tungsten filamanlar veya LaB_6 gibi alaşımlardan üretilen elektron kaynakları kullanır. İkincil elektron dedektörleri (SE dedektörü) ve geri saçılan elektron dedektörleri (BSE dedektörü) gibi farklı dedektör tipleri, yüzey morfolojisinin ve kimyasal bileşimin eşzamanlı analizine olanak tanır. Elektronların numune ile etkileşimi sırasında ortaya çıkan ikincil ve geri saçılan elektronlar, yüzeyin farklı özellikleri hakkında bilgi verir. İkincil elektronlar daha çok yüzeyin topografik yapısını ortaya çıkarırken, geri saçılan elektronlar faz kontrastı ve atomik ağırlık farklılıkları hakkında bilgi sunar. Bu sayede SEM, malzemelerin yüzey yapısını detaylı bir şekilde incelemek ve yüzeydeki farklı bölgeleri kimyasal ve yapısal açıdan ayırt etmek için güçlü bir araç haline gelmiştir [84].

Bu tez çalışması kapsamında, Ti_3AlC_2 MAX fazı, bu fazdan elde edilen $Ti_3C_2T_x$ MXene, sentezlenen $Ti_3C_2T_x$/S kompozit katot malzemesi ve sıvı faz yöntemiyle üretilen nano sülfür partikülleri, yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla SARGEM bünyesinde bulunan SEM ile analiz edilmiştir. MAX fazına ait görüntüler 100 µm, MXene yapısına ait görüntüler 50 µm ve 5 µm, kompozit yapıya ait görüntüler 10 µm ve nano sülfür partiküllerine ait görüntüler ise 100 µm ve 5 µm büyütmelerde alınmıştır. Buna ek olarak, yalnızca $Ti_3C_2T_x$/S kompozit katot örneğine yönelik olarak gerçekleştirilen Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS) analizi ile, kompozit yapı içerisindeki temel elementlerin (Ti, C, S, O) varlığı ve yüzey üzerindeki dağılımları incelenmiştir.

4.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon Analizleri

4.6.1. Elektrokimyasal test hücresi hazırlama

Elektrokimyasal performans değerlendirmeleri için, CR2032 tipi düğme hücreler yarım hücre konfigürasyonunda monte edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak MXene/Sülfür kompozit katot kullanılmıştır. Karşı elektrot (anot) olarak ticari lityum metal çip tercih edilmiştir. İyon geçişini sağlamak amacıyla seperatör olarak ticari

polipropilen (PP) esaslı Celgard membran kullanılmıştır. Elektrolit olarak, DOL (1,3-dioksolan) ve DME (1,2-dimetoksietan) çözücülerinin eşit hacim oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanan ve içerisinde 1 M LiTFSI tuzu çözündürülmüş çözelti kullanılmıştır. Hücre montajı, bir glovebox içerisinde (H2O, O2 < 0,5 ppm) gerçekleştirilmiştir. Kurulan yarım hücreler, 25 °C sıcaklıkta galvanostatik şarj/deşarj testlerine ve çevrim performansı ölçümlerine tabi tutulmuş; bu testler NEWARE marka BTSDA 3000 model batarya test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.6.2. Çevrimsel voltametri (CV)

Çevrimsel voltametri (CV), elektrokimyasal aktif türlerin redoks davranışlarını değerlendirmek amacıyla geliştirilen en temel ve çok yönlü tekniklerden biridir. Geniş potansiyel aralığında gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme olaylarını eşzamanlı ve hassas bir şekilde takip edebilmesi sayesinde; elektrokimya, inorganik-organik kimya, biyokimya ve enerji depolama sistemleri dahil olmak üzere birçok farklı alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu teknik, özellikle lityum iyon, sodyum iyon ve lityum-sülfür gibi farklı batarya sistemlerinin katot ve anot malzemelerinin elektrokimyasal performansını değerlendirmede temel bir karakterizasyon aracı olarak öne çıkmaktadır. [85]. Li–S bataryalarda kullanılan sülfür temelli katotlar, çok kademeli redoks reaksiyonları ve çözünür ara ürünlerin (polisülfitlerin) varlığı nedeniyle karmaşık bir elektrokimyasal profile sahiptir. Bu bağlamda, çevrimsel voltametri tekniği, özellikle MXene/S kompozitleri gibi fonksiyonel gruplar bakımından zengin, yüksek iletkenliğe ve yüzey etkileşimlerine sahip katot sistemlerinde, redoks süreçlerinin anlaşılması açısından kritik rol oynamaktadır. CV ölçümlerinde sabit bir tarama hızıyla uygulanan potansiyel, belirli bir aralıkta ileri ve geri şekilde taranarak sistemde oluşan akım kayıt altına alınır. Elde edilen voltagramlarda, sülfürün çözünür uzun zincirli polisülfitlere indirgenmesi ve sonrasında çözünmeyen Li_2S oluşumu gibi redüksiyon adımları katodik pikler olarak gözlemlenirken, bu türlerin yeniden oksidasyonu ise anodik piklerle temsil edilir. Çevrimsel voltametri analizi, yalnızca MXene/S kompozit katotun redoks özelliklerinin anlaşılmasını sağlamakla kalmaz; aynı zamanda elektrot yapısındaki modifikasyonların ve katkı stratejilerinin batarya performansına olan etkilerinin nicel olarak değerlendirilmesini de mümkün kılar.

Bu kapsamda, $Ti_3C_2T_x$/S kompozit elektrodunun elektrokimyasal davranışı Gamry marka Reference 600 ve Reference 3000 model potansiyostat/galvanostat cihazları

kullanılarak 0,1 $mV \cdot s^{-1}$ tarama hızında ve 1,5–3,0 V (Li^+/Li) potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.

4.6.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemlerde gerçekleşen mekanizmaların anlaşılmasına yönelik olarak yaygın şekilde kullanılan güçlü bir karakterizasyon tekniğidir. Bu yöntem, bir elektrot–elektrolit arayüzünde meydana gelen yük transferi, kütle taşınımı ve adsorpsiyon gibi çok adımlı süreçlerin farklı zaman ölçeklerinde incelenmesine olanak tanır. Sisteme uygulanan düşük genlikli alternatif bir potansiyel veya akım sinyaline karşılık alınan tepki ölçülerek, sistemin frekans bağımlı empedansı belirlenir. Elde edilen empedans verileri; ohmik direnç, çift katman kapasitansı ve yük transfer direnci gibi temel elektrokimyasal parametrelerin hesaplanmasını sağlar.

EIS ölçümlerinde, uygulanan sinüzoidal sinyale karşılık olarak alınan akım veya potansiyel tepkisi analiz edilerek Nyquist ve Bode diyagramları oluşturulur. Bu diyagramlar üzerinden kinetik süreçler, difüzyon kontrollü olaylar ve arayüzey özellikleri hakkında çıkarımlar yapılabilir. Genellikle yüksek frekans bölgesinde elektrolit direnci belirgin hale gelirken, düşük frekans bölgesinde difüzyon kaynaklı süreçler baskın olarak gözlenir. Ölçümlerin doğru sonuçlar verebilmesi için sistemin doğrusal (lineer) ve kararlı (stabil) bir yapıda olması gerekmektedir. Ayrıca, deneysel verilerin güvenilirliğinin sağlanması amacıyla Kramers–Kronig ilişkilerine uygunluğu mutlaka kontrol edilmelidir. [86].

Bu tez çalışması kapsamında, katkısız sülfür ve $Ti_3C_2T_x$/S kompozit katot yapılarının elektrokimyasal performanslarının karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi amacıyla, şarj-deşarj çevrimleri başlatılmadan önce EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, özellikle katot–elektrolit arayüzünde gerçekleşen yük transfer mekanizmaları ile iyon taşınım süreçlerinin karakterizasyonuna odaklanmıştır. Elde edilen empedans verileri Nyquist diyagramları aracılığıyla analiz edilmiş ve her iki sistem için uygun eşdeğer devre modelleri oluşturularak temel parametrelerin yorumlanmasına olanak sağlanmıştır.

EIS analizleri, SARGEM bünyesinde yer alan Gamry marka Reference 600 ve Reference 3000 model Potansiyostat/Galvanostat cihazları kullanılarak, 1 MHz ile 0.1 Hz frekans aralığında ve 5 mV potansiyostatik sinyal genliği altında

gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sırasında sistemin doğrusal ve kararlı bölgede çalışmasına özen gösterilmiş, verilerin güvenilirliği Kramers–Kronig ilişkileri çerçevesinde değerlendirilmiştir.

4.6.4. Galvanostatik çevrim testleri

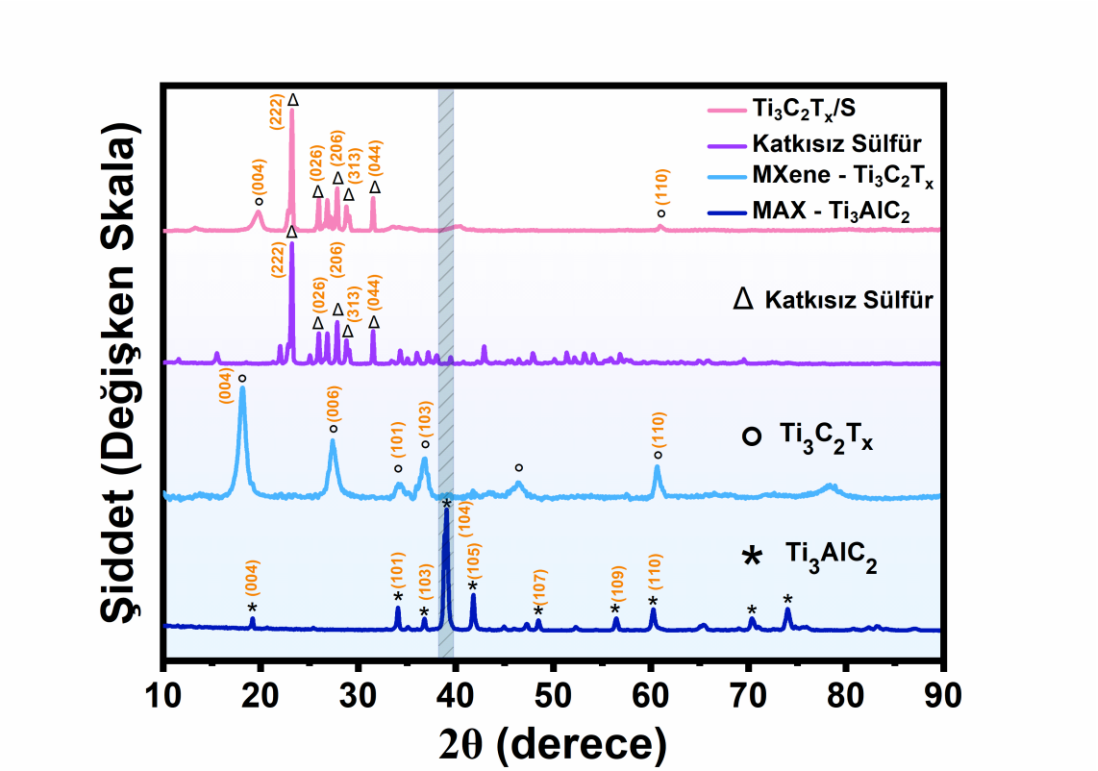
Galvanostatik çevrim testleri, özellikle batarya ve elektrolizör gibi elektro-kimyasal sistemlerin karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan temel bir tekniktir. Bu yöntem, sabit bir akım uygulanarak sistemin davranışını incelemeye dayanır. Uygulanan akım sayesinde, potansiyelde meydana gelen değişimler kaydedilir ve bu değişimlerin analiziyle malzemenin elektrokimyasal özellikleri hakkında bilgi elde edilir. Galvanostatik testlerde, hücreye belirli bir sabit akım verilir ve potansiyel, belirli bir eşik değere ulaşana kadar zamanla izlenir. Potansiyelin şarj ve deşarj süreçlerindeki değişimleri, sistemdeki iyon geçişi, ara yüzey reaksiyonları ve faz değişimleri gibi mekanizmalar hakkında doğrudan bilgi sağlar. Özellikle lityum sülfür bataryalar gibi dönüşüm süreçlerine dayalı sistemlerde, galvanostatik çevrim testleri, iyonların davranışları, yük transfer kinetikleri gibi önemli parametrelerin değerlendirilmesinde kritik rol oynar [87].

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan yarım hücreler, galvanostatik şarj/deşarj testleri için 25 °C sıcaklıkta, NEWARE BTSDA 3000 model batarya test cihazı kullanılarak test edilmiştir. Ölçümler, 0.1C akım hızı ile ve 1.0–3.0 V(Li^+/Li) gerilim aralığında gerçekleştirilmiştir.

5. BÖLÜM: DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

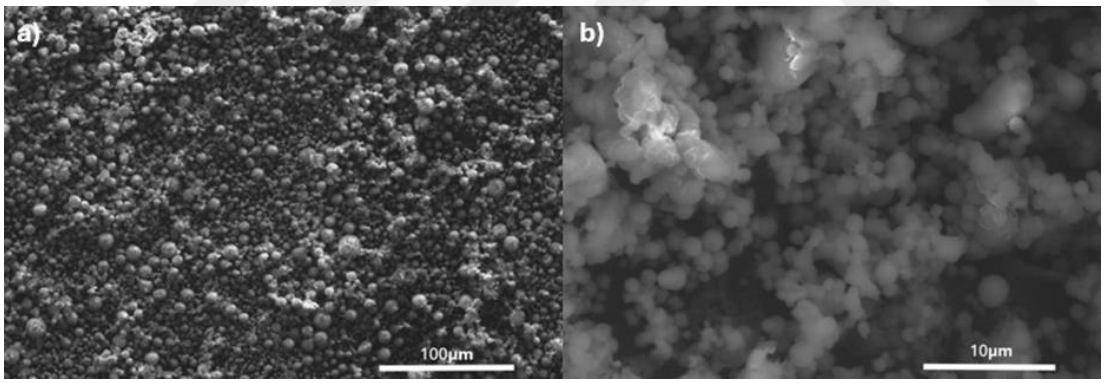
5.1. X-Işınları Kırınım (XRD) Analizi

Tez kapsamında elde edilen $Ti_3C_2T_x$/S kompozit yapısının ve üretim sürecinde oluşan ara ürünlerin kristalografik özelliklerini incelemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen toz numunelerinin yapısal karakterizasyonu, yüksek çözünürlüklü X-ışını kırınımı cihazı (Bruker D8 Discover) kullanılarak, 5°dk^{-1} tarama hızında ve 2θ = 10°–90° aralığında ölçümler alınarak gerçekleştirilmiştir. Çeşitli numunelere ait XRD desenleri Şekil 5.1'de gösterilmiştir. MAX fazına ait (004), (101), (103), (104), (105) ve (107) kırınım tepe noktaları literatürle uyumludur ve hekzagonal Ti_3AlC_2 fazının varlığını doğrulamaktadır. Bu faz tamamen MXene'ye dönüştüğünde, XRD tepe noktaları genişler veya kaybolur. Ayrıca, daha düşük açılara doğru bir kayma ve tabakalar arası d-mesafesinde bir artış gözlemlenir; bu durum c kafes parametresinin büyüdüğünü göstermektedir. Ti_3AlC_2 deseninde 2θ ≈ 19°'de (004) gözlemlenen tepe noktası, tabakalar arası mesafenin artması nedeniyle daha düşük açılara kaymış ve daha geniş bir tepeye dönüşmüştür. Buna ek olarak, $Ti_3C_2T_x$ fazına ait yeni bir karakteristik tepe noktası 2θ = 27,5°'de (006) ortaya çıkmıştır. HF ile eksfoliye edilen MXene fazının XRD deseninde, Ti_3AlC_2'nin en yoğun karakteristik tepe noktası olan 2θ ≈ 39°'deki tepe kaybolmuştur; bu durum Al'ın Ti_3AlC_2'den uzaklaştırıldığını ve MAX fazından başarılı bir şekilde MXene fazının elde edildiğini göstermektedir [88- 92]. $Ti_3C_2T_X$/S'ye ait XRD desenlerinde hem $Ti_3C_2T_X$ hem de S fazlarına ait safsızlık içermeyen tepe noktaları gözlemlenmiştir [93]. Islak yöntemle MXene tabakalarının üzerinde ve arasında sülfür büyümesi mekanizması sonucunda, MXene/S kompozitinde (222), (206) ve (026) gibi yüksek kristalliğe sahip sülfür içeriğinin oluşumuna bağlı olarak hemen hemen tüm karakteristik sülfür tepe noktaları gözlemlenmiştir [94]. Ancak $Ti_3C_2T_X$/S kompozitine ait XRD ölçüm sonuçlarında, $Ti_3C_2T_x$ fazına ait bazı karakteristik tepe noktaları tespit edilememiştir [95]. Bu tepe noktalarının tespit edilememesi, XRD ölçümünün hassasiyetine bağlanmaktadır.



Şekil 5.1. MAX, MXene, Saf S ve Ti_3C_2Tx/S Kompozitine ait XRD desenleri.

5.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

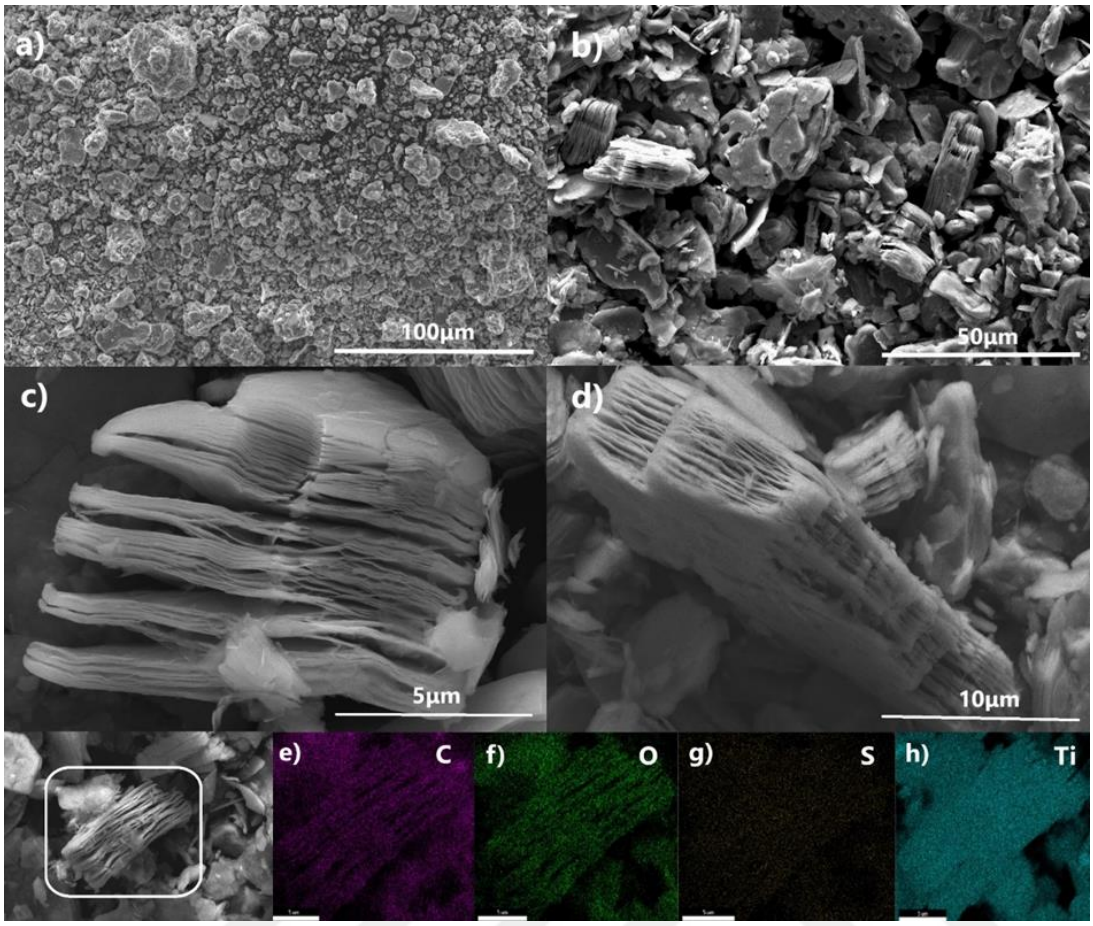


Şekil 5.2. Sıvı faz yöntemi ile sentezlenen sülfürün, a) 100 µm ve b) 10 µm büyütmedeki SEM görüntüleri.

Aşağıdan yukarıya ıslak kimya yöntemiyle sentezlenen sülfür tozlarının morfolojik analizi, taramalı elektron mikroskobu görüntüleriyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.2'de sunulan SEM görüntüleri, sentezlenen katkısız sülfür partiküllerinin apolar kimyasal yapıları ve yumuşak yüzey özellikleri nedeniyle neredeyse küresel morfolojiye ve tek tip boyut dağılımına sahip olduğunu göstermektedir. Li–S bataryalarının performansını iyileştirmeye yönelik çalışmalarda, sülfürün nano boyutta kullanımı; daha yüksek aktif madde kullanım oranı ve gelişmiş reaksiyon kinetiği sağlaması

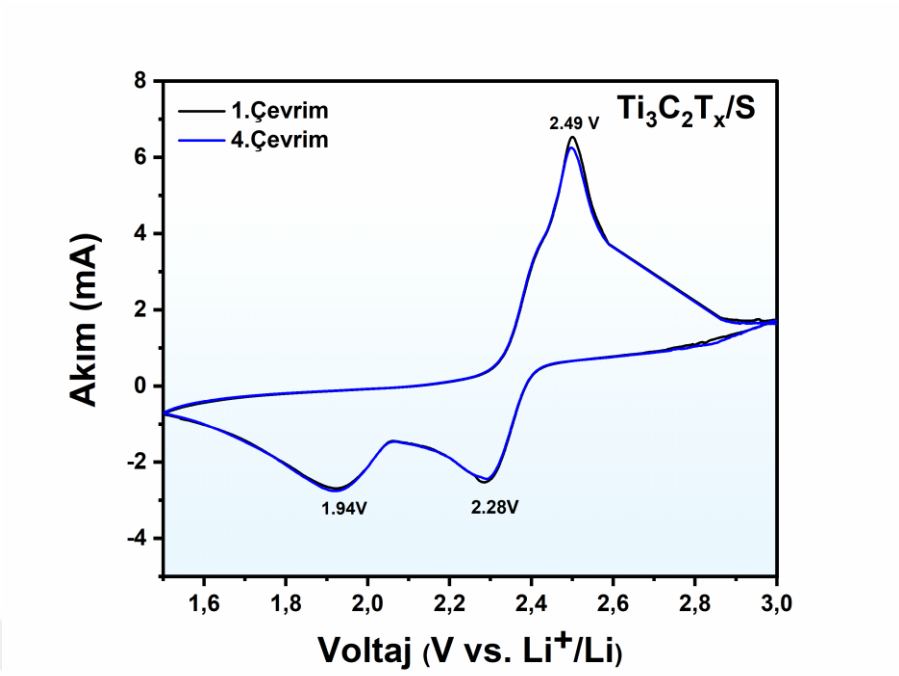
açısından büyük önem taşımaktadır [96]. Bu bağlamda elde edilen küresel morfolojiye sahip ve homojen dağılımlı sülfür partiküllerinin, kompozit yapılar içerisinde düzenli bir şekilde dağılması, yüzey temas alanını artırarak katkı malzemeleriyle kararlı bir yapısal bütünlük oluşturmasına olanak sağlamaktadır [97]. Her ne kadar katkısız sülfür yalıtkan bir malzeme olsa da, küresel ve homojen dağılımlı partikül morfolojisi, sülfürün iletken katkı fazlarıyla (örneğin MXene) temas yüzeyini artırmaktadır. Bu sayede, kompozit yapı içerisinde iletken ağ oluşumu kolaylaşmakta ve elektron iletimi desteklenmektedir.

MAX fazı, $Ti_3C_2T_x$ MXene ve $Ti_3C_2T_x$ /S kompozitinin morfolojileri ve mikro yapıları, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir (Şekil 5.3.a-h). İlk olarak, yığın halinde bulunan Ti_3AlC_2 (Şekil 5.3.a) katmanlı bir dokuya sahiptir ve bu yapı, Al'ın asitle aşındırılması yoluyla akordeon benzeri çok katmanlı $Ti_3C_2T_x$ yapıların hazırlanmasını kolaylaştırmaktadır (Şekil 5.3.b-c). SEM görüntüsü, MXene'lerin ultra-ince, şeffaf, düz ve esnek levha morfolojisine sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 5.3.b-c). Ultrasonik işlem sırasında, $Ti_3C_2T_x$'nin tabakalar arası mesafesi artmakta ve nano boyuttaki sülfür partikülleri $Ti_3C_2T_x$ katmanlarının içine sorunsuz bir şekilde entegre olabilmekte veya $Ti_3C_2T_x$ yüzeyini çevreleyerek bir $Ti_3C_2T_x$/S süspansiyonu oluşturmaktadır. MXene katmanları arasındaki bu boşluklar, sülfür partiküllerinin hacim genişlemesine karşı bir tampon bölge sağlayabilir. Şekil 5.3.d, $Ti_3C_2T_x$/S kompozit partiküllerinin SEM görüntüsünü göstermektedir. Kompozit partiküllerin görüntüsünde, MXene ile çevrelenmiş sülfür kümelenmesi gözlemlenmemekte olup, bu durum $Ti_3C_2T_x$/S kompozitine ait element haritalama görüntülerinde görüldüğü gibi, sülfür partikülleri üzerinde MXene yapısındaki Ti, C, O ve F elementlerinin homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir (Şekil 5.3.e-h). Haritalama analizinde; mor alanlar yüzeydeki karbon dağılımını, yeşil alanlar oksijen varlığını, sarı alanlar sülfür dağılımını ve turkuaz alanlar titanyumun yüzeydeki dağılımını temsil etmektedir. Element haritalama sonuçlarından, sülfürün kompozit içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir.



Şekil 5.3. a) MAX fazına (100 µm), b) $Ti_3C_2T_x$ 'ye (50 µm), c) $Ti_3C_2T_x$ 'e (5 µm) ve d) $Ti_3C_2T_x$/S kompozitine (10 µm) ait SEM görüntüleri ile, sırasıyla (e) C, (f) O, (g) S ve (h) Ti elementlerine ait alanların EDS haritalamaları.

5.3. Çevrimsel Voltametri (CV)



Şekil 5.4. $Ti_3C_2T_x$/S kompozitinin farklı çevrimlerde akım voltaj grafiği.

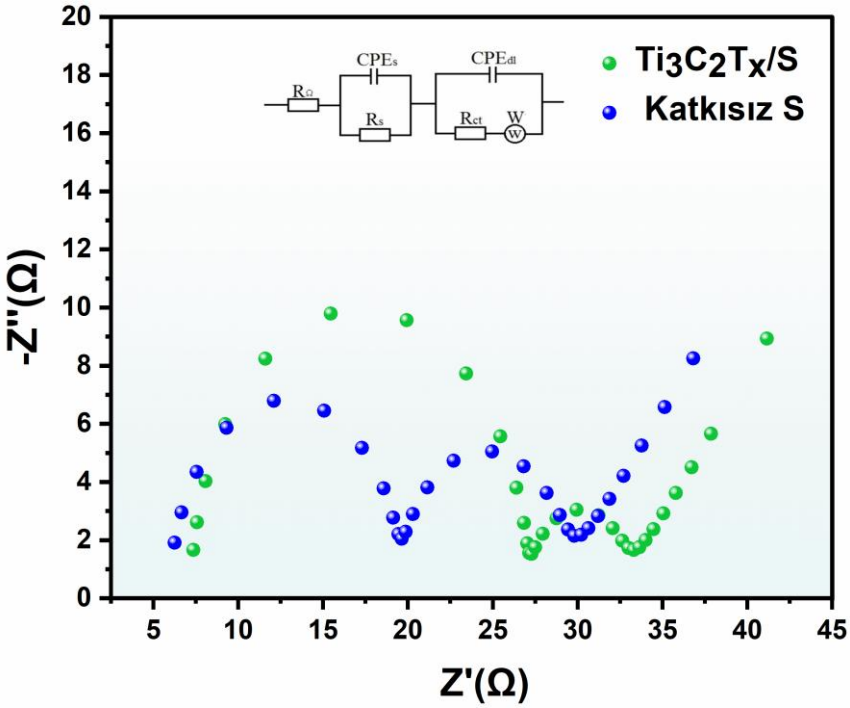
Şarj-deşarj süreçlerinde gerçekleşen elektrokimyasal redoks reaksiyonlarının daha ayrıntılı bir şekilde analiz edilebilmesi amacıyla çevrimsel voltametri (CV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, aktif maddenin lityum iyonlarıyla etkileşimini ve sistemin elektrokimyasal geri dönüşümlülüğünü değerlendirmek açısından önemli bir tekniktir [85]. Bu kapsamda, $Ti_3C_2T_x$/S kompozit elektrodunun elektrokimyasal davranışı Gamry marka Reference 600 ve Reference 3000 model potansiyostat/galvanostat cihazları kullanılarak 0,1 mV·s^{-1} tarama hızında ve 1,5–3,0 V (Li^+/Li) potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen akım–voltaj profilleri Şekil 5.4'te gösterilmektedir. $Ti_3C_2T_x$/S kompozitine ait 1. ve 4. çevrimsel voltametri (CV) eğrileri incelendiğinde, iki indirgeme ve bir oksidasyon piki ile karakterize edilen belirgin redoks davranışı gözlemlenmektedir. Bu durum, lityum-sülfür bataryalarının çevrimsel voltametri profilleriyle uyum göstermektedir [98]. Katodik bölgede yaklaşık 2,28 V ve 1,94 V civarında iki indirgeme piki yer almakta olup, bunlar sırasıyla elementel sülfürün yüksek dereceli çözünür polisülfitlere ve ardından çözünmeyen Li_2S benzeri son ürünlere indirgenmesini temsil etmektedir. Anodik taramada ise yaklaşık 2,49 V civarında gözlemlenen bir oksidasyon piki, polisülfitlerin büyük ölçüde ara bileşiklere dönüştüğünü gösterir ve bu bileşiğin S_8^{2-} olduğu varsayılır [99], [100]. Katodik ve anodik bölgelerde gözlemlenen voltaj piklerine karşılık gelen temel

elektrokimyasal dönüşümler Tablo 5.1'de özetlenmiştir [100]. İlk 4 çevrim sırasında pik konumlarının büyük ölçüde sabit kaldığı ve eğrilerin benzer şekil sergilediği gözlemlenmiş olup, bu durum sistemin elektrokimyasal kararlılığına işaret etmektedir. Ancak, katodik bölgede gözlemlenen geniş pik yapıları, reaksiyon sırasında belirli düzeyde polarizasyon geliştiğini ve iyon difüzyonu ile yük transfer süreçlerinde kısmi sınırlamaların mevcut olabileceğini göstermektedir.

Tablo 5.1. $Ti_3C_2T_x$/S kompozit elektrot için farklı çevrimlerde gözlemlenen redoks piklerine karşılık gelen elektrokimyasal dönüşümler ve voltaj değerleri [100].

Katodik Bölge	Anodik Bölge
$S_8 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow 2Li_2S_4$ (2.28V)	$Li_2S_2/Li_2S \rightarrow S_8$ (2.49V)
$2Li_2S_4 + 12Li^+ + 12e^- \rightarrow 8Li_2S$ (1.94V)	

5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)



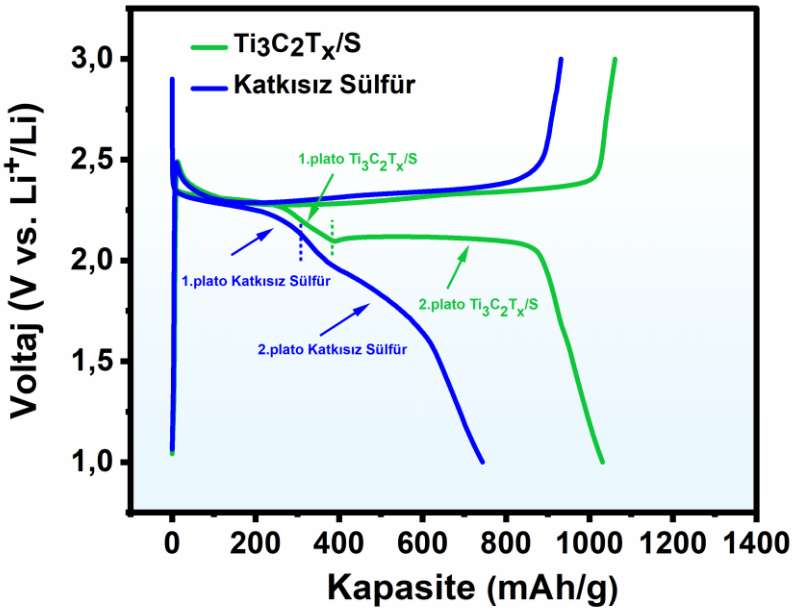
Şekil 5.5. $Ti_3C_2T_x$/S ve katkısız Sülfür kompozitlerinin Nyquist grafikleri.

Şekil 5.5'te, katkısız Sülfür ve $Ti_3C_2T_x$/S kompozit hücrelerin galvanostatik şarj-deşarj testleri öncesine ait Nyquist diyagramları sunulmuştur. Elde edilen grafikler 1 MHz ile 0.1 Hz frekans aralığında ve 5 mV potansiyostatik sinyal genliğinde bir elektrokimyasal çalışma istasyonunda kaydedilmiştir. Şekil 5.5'te ayrıca eşdeğer devre modeli de yer almaktadır. Ancak bir Lityum sülfür bataryayı temsil eden eşdeğer devre modeli, elektrot malzemelerinin özelliklerine, hücre tasarımına ve uygulanan depolama ile çevrim koşullarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu nedenle, tüm batarya sistemleri için evrensel olarak geçerli tek bir standart eşdeğer devre modeli bulunmamaktadır. Elektrokimyasal hücrenin karakteristiklerine göre, uygun modelleme yapılabilmesi için devre elemanlarında özelleştirmeye gidilmesi gerekmektedir, bu da bazı elektronik bileşenlerin modele eklenmesini veya çıkarılmasını gerekli kılabilir [101]. Yüksek frekans bölgesindeki yarım daire, katodun iç direnci (Rs) ile ilişkilendirilirken, bu denli belirgin olması elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzeyde oluşan bir tabakanın empedansından kaynaklanmaktadır [101, 102] .Orta frekans bölgesindeki yer alan ikinci yarım daire ise yük transfer direnci (Rct) ile ilişkilidir. Yük transfer direnci bir elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği ile bağlantılıdır ve yüzey kaplaması, faz geçişi, bant aralığı yapısı ve parçacık boyutu ile değişir. Elektrotta gerçekleşen reaksiyon süreçlerini anlamak için önemlidir. Yarım dairelerin ardından, düşük frekans bölgesinde gözlemlenen eğimli çizgi, elektrolit içerisinde çözünmüş lityum polisülfit türlerinin iyon difüzyonunu temsil eden Warburg difüzyon süreci (W_0) ile ilişkilendirilmektedir. R_Ω olarak yer alan direnç hücre içerisindeki elektrolit, seperatör ve akım toplayıcıları temsil ederken, CPE_{dl} ve CPE_S, sırasıyla yüzey tabakası ve çift tabaka kapasitanslarını temsil eden sabit faz açılı elemanlardır [101- 103]. Yapılan eşdeğer devre analizleri sonucunda elde edilen verilere göre, Tablo 5.2'de sunulan (Rct) değerleri, $Ti_3C_2T_x$/S kompozit elektrot için 5.191 Ω, katkısız sülfür kompozit elektrot için ise 9.113 Ω olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, $Ti_3C_2T_x$ katkısının elektrot yapısında önemli bir iyileşme sağladığını açıkça ortaya koymaktadır. Özellikle, yük transfer direncindeki bu düşüş, elektronların elektrot-elektrolit arayüzünde daha hızlı hareket etmesine olanak tanımakta ve bu da sistemin iletkenliğini artırmaktadır. Dolayısıyla, $Ti_3C_2T_x$/S kompozitinin katkısız yapıya kıyasla daha düşük iç direnç sunduğu, böylece daha iyi elektrokimyasal performans sağladığı sonucuna ulaşılabilir.

Tablo 5.2. Eşdeğer Elektrik Devresinde Fitlenmiş Direnç Değerleri.

Elektrotlar	RΩ	Rs	Rct
$Ti_3C_2T_x$/S	5.986	13.49	5.191
Katkısız Sülfür	7.223	19.82	9.113

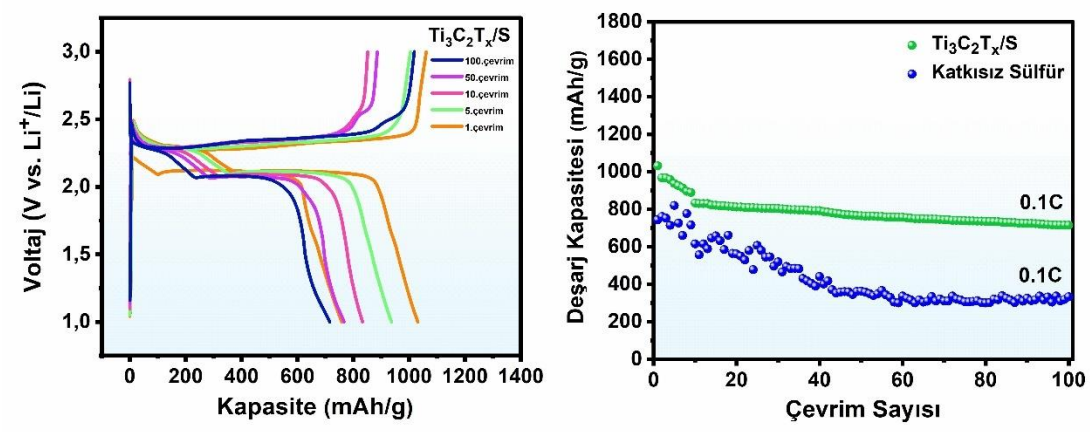
5.5. Galvanostatik Çevrim Testleri



Şekil 5.6. $Ti_3C_2T_x$/S ve katkısız sülfür katoduna ait, 0,1 C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen ilk deşarj/şarj profilleri.

Kompozit sülfür katotlarının elektrokimyasal özelliklerini karakterize etmek ve Li-S bataryada performansını anlayabilmek amacıyla CR2032 tipi düğme hücreleri Ar ile doldurulmuş bir glovebox içerisinde (H2O, O2 < 0,5 ppm) oluşturulmuştur. Elde edilen Ti3C2Tx/S kompozit ve katkısız sülfür bataryaların, 25°C'de 1 ila 3V voltaj aralığında 0,1C'de galvanostatik şarj ve deşarj testlerinin ilk profilleri Şekil 5.6'da gösterilmektedir. $Ti_3C_2T_x$/S kompozit hücresi ile katkısız sülfür hücresinin deşarj profillerinde, 2,5–1,5 V aralığında iki karakteristik deşarj platosu gözlemlenmiştir. Bu deşarj platosu, indirgenme süreci sırasında CV eğrisinde ortaya çıkan iki katodik tepe ile uyumluluk göstermektedir. Şekilde yer alan noktalı çizgiler, deşarj platoları arasındaki kesin olmayan geçiş bölgelerinin tahmini konumlarını belirtmektedir.

Yaklaşık 2,3 V (Li/Li^+'ya karşı) civarında görülen ilk platolar, ortao siklo sülfürün (S_8) yüksek dereceli çözünür polisülfit türlerine (Li_2S_x, $4 \leq X \leq 8$) sıralı indirgenmesini temsil etmektedir. [104]. Katkısız sülfür elektrotu, 0.1 C akım yoğunluğunda yaklaşık 745 mAh/g'lık ilk deşarj kapasitesi sunarken, bu kapasitenin %45'ine karşılık gelen yaklaşık 340 mAh/g'lık kısmı birinci plato bölgesinden kaynaklanmaktadır. İlk plato bölgesinin kapasiteye katkısının yüksek olması, sülfürün yüksek dereceli çözünür polisülfitlere dönüşümünün daha etkin gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak bu durum, çözünür polisülfitlerin şarj/deşarj çevrimleri sırasında elektrolit içerisinde çözünmesine ve mekik etkisinin artmasına neden olabilir [104,105]. Benzer şekilde, $Ti_3C_2T_x/S$ kompoziti birinci plato bölgesinde yaklaşık 400 mAh/g'lık kapasite sunmuştur (toplam kapasitenin yaklaşık %35'ine karşılık gelmektedir). Bu artış, MXene'nin çok katmanlı yapısı ve yüksek iletkenliği sayesinde sülfürle gerçekleşen redoks reaksiyonlarının kinetiğini iyileştirmesiyle ilişkilendirilebilir. Böylelikle S_8'in yüksek dereceli polisülfitlere dönüşümü daha verimli gerçekleşmiş ve birinci plato bölgesinde daha yüksek kapasite elde edilmiştir. Yaklaşık 2 V (Li/Li^+'ya karşı) civarında gözlemlenen ikinci platolar ise yüksek dereceli polisülfit (Li_2S_x, $4 \leq X \leq 8$) türlerinin düşük dereceli, çözünmeyen son ürünler olan Li_2S_2 ve Li_2S'ye dönüşümüne karşılık gelmektedir [97]. Bu bölgedeki redoks reaksiyonları, kapasiteye önemli katkı sağlamakta ve elektrot yapısının stabilitesiyle doğrudan ilişkilendirilmektedir. $Ti_3C_2T_x/S$ kompoziti, aynı koşullarda yaklaşık 1030 mAh/g'lık ilk deşarj kapasitesi sunmuş olup, katkısız sülfür katoduna kıyasla belirgin bir kapasite artışı göstermektedir. Ayrıca, kulombik verimliliği ilk şarj ve deşarj çevrimi sonucu yaklaşık %97 olarak hesaplanan $Ti_3C_2T_x/S$ kompoziti, ilk şarj ve deşarj çevrimi sonucu yaklaşık %80'lik kulombik verimliliğe sahip olan katkısız sülfür katoduna göre önemli bir üstünlük sergilemektedir. Bu durum, yüksek elektrik iletkenliğine sahip MXene'nin katmanlı yapısında sülfür nanoparçacıklarını barındırması sayesinde, lityum iyonları ve elektronlar için iletim kanallarını kolaylaştırması ve sülfürün hacim genişlemesine karşı yapısal dayanıklılık sağlamasıyla açıklanabilir [98].



Şekil 5.7. a) $Ti_3C_2T_x$/S katoduna ait galvanostatik şarj-deşarj eğrileri, b) $Ti_3C_2T_x$/S ve katkısız sülfür elektrot malzemelerine ait çevrim performansları.

$Ti_3C_2T_x$/S kompozitinin çevrim stabilitesini değerlendirmek amacıyla, 0.1 C akım yoğunluğunda 100 çevrim boyunca gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj testinin 1., 5., 10., 50. ve 100. çevrimlerine ait özgül deşarj kapasiteleri ve voltaj profilleri Şekil 5.7.a'da sunulmaktadır. 1. çevrimde yaklaşık 1030 mAh/g olarak kaydedilen özgül deşarj kapasitesi, 5. çevrimde 937 mAh/g, 10. çevrimde 833 mAh/g, 50. çevrimde 766 mAh/g ve 100. çevrimde 715 mAh/g olarak kaydedilmiştir. Daha da önemlisi, Ti_3C_2Tx/S kompozit malzemesi, hızlı kapasite kaybı olmaksızın geri dönüşümlü bir çevrim performansı sergilemiştir; 100 çevrim sonunda özgül deşarj kapasitesi 715 mAh/g seviyesinde kalmış ve başlangıç kapasitesinin yaklaşık %70'ini koruyarak yüksek kapasite korunumu sağlamıştır. Bu sonuç, redoks reaksiyonuna katılan Li^+ iyonlarının, sülfür partiküllerini çevreleyen MXene katmanları boyunca geçtiğini göstermektedir [106]. Tüm Ti_3C_2Tx/S kompozit çevrimlerinde deşarj süreci sırasında iki karakteristik voltaj platosu gözlemlenmiştir. Yaklaşık 2,3 V (Li/Li^+'ya karşı) civarında görülen tipik plato, ortao siklo-S_8 molekülünden elektrolitte çözünebilen polisülfitlere (Li_2S_x, $4 \leq x \leq 8$) olan indirgemeye atfedilmektedir. 2,09 V (Li/Li^+'ya karşı) civarındaki diğer plato ise düşük dereceli polisülfitlerin oluşumuna karşılık gelmekte ve artan akım hızına bağlı olarak polarizasyonun arttığını, dolayısıyla Li_2S'nin önemli ölçüde indirgenmesini göstermektedir [107]. Ayrıca, $Ti_3C_2T_x$/S kompozitinde şarj ve deşarj platoları arasındaki voltaj farkının çevrim boyunca stabil kalması, düşük polarizasyona işaret etmekte; bu durum, çevrimler sırasında aktif malzemelerde daha düşük direnç ve artan Li^+ iyon difüzyonu olduğunu göstermektedir. $Ti_3C_2T_x$/S kompozitinin şarj ve deşarj kapasitesindeki üstün stabilite, yapının Li^+ iyonlarının sarılı yapı boyunca geçmesiyle aktive edilip stabilize olduğunu

kanıtlamaktadır [106]. Şekil 5.7.b'de, $Ti_3C_2T_x$/S katodunun kapasitesi katkısız sülfür katodu ile karşılaştırılmıştır. 0,1 C akım yoğunluğunda 100 çevrim sonunda, $Ti_3C_2T_x$/S katodu katkısız sülfür katoduna göre daha iyi çevrim stabilitesi sergilemiştir. Şekil 5.7.b'de görüldüğü üzere, $Ti_3C_2T_x$/S katodunun ilk deşarj kapasitesi 0,1C'de 1030 mAh/g seviyesine ulaşmıştır. $Ti_3C_2T_x$/S katodunun uzun vadeli çevrim performansı 0,1 C akım yoğunluğunda 1030 mAh/g'den başlayarak 100. çevrimde 715 mAh/g'ye düşmüştür. Katkısız sülfür katodunun ilk deşarj kapasitesi ise 0,1C'de 745 mAh/g olarak ölçülmüş, ancak 100 çevrim sonunda bu değer 330 mAh/g seviyesine gerilemiştir. Ayrıca katkısız sülfür katodu, $Ti_3C_2T_x$/S katoduna kıyasla 100 çevrim boyunca stabil bir çevrim performansı sergileyememiştir. $Ti_3C_2T_x$/S katodu ise 100 çevrim sonunda kapasitesinin %70'ini koruyabilmiştir. Ti_3C_2/S kompozitinin bu iyileştirilmiş özgül kapasite ve çevrim performansı, MXene'in yüksek elektrik iletkenliği ve çok katmanlı 2D yapısından kaynaklanmaktadır.

6. BÖLÜM: SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, Li–S bataryaların performansını artırmaya yönelik olarak geliştirilen $Ti_3C_2T_x$/S kompozit katot malzemesi sentezlenmiş ve çok yönlü karakterizasyon teknikleri ile sistematik biçimde incelenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, MXene katkısının sülfür temelli katotlarda yapısal bütünlüğü koruduğu, iyon ve elektron iletim yollarını iyileştirdiği ve genel elektrokimyasal performansı artırdığı ortaya konmuştur. Bu sonuçlar, $Ti_3C_2T_x$/S kompozit yapısının yapısal kararlılığı, elektriksel iletkenliği ve çevrim ömrü bakımından sunduğu avantajlar ile Li–S bataryalarda uygulanabilir, yüksek performanslı bir katot adayı olduğunu desteklemektedir.

Yapısal analizler, Ti_3AlC_2 MAX fazının kontrollü şartlar altında $Ti_3C_2T_x$ MXene fazına başarıyla dönüştürüldüğünü göstermiştir. XRD analizlerinde, Al katmanlarının yapıdan uzaklaştırılmasıyla birlikte, MAX fazına ait karakteristik kırınım tepe noktalarının kaybolduğu; buna karşılık $Ti_3C_2T_x$ fazına özgü (006) kırınım tepesinin $2\theta \approx 27{,}5°$ civarında ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, 2θ değerlerinde düşük açılara kayma ve kırınım tepe noktalarında genişleme meydana gelmiş, bu da tabakalar arası d-mesafesinde bir artışa ve dolayısıyla c kafes parametresinde büyümeye işaret etmiştir. Bu bulgular, yapıdaki tabakalı morfolojinin korunduğunu ve MXene dönüşümünün başarıyla gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Elde edilen XRD desenlerinin, literatürde bildirilen $Ti_3C_2T_x$ yapılarının karakteristik kırınım profilleriyle gösterdiği örtüşme, sentezlenen yapının hedeflenen faza başarıyla dönüştürüldüğünü ve uygulanan üretim yönteminin literatürle uyumlu olduğunu doğrulamaktadır.

Sülfürün yapısal özellikleri incelendiğinde, ıslak kimya yöntemiyle sentezlenen partiküllerin yüksek kristallik ve homojen morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. XRD desenlerinde sülfür fazına ait karakteristik tepe noktalarının net şekilde görülmesi, safsızlıktan uzak bir sülfür yapısına işaret etmektedir. SEM görüntüleri ise, bu partiküllerin küresel forma sahip olduğunu ve boyut dağılımlarının homojen olduğunu göstermektedir. Bu tür morfolojik özellikler, katot yapısı içinde yüzey

temasını artırarak sülfürün aktif kullanım oranını yükseltmekte ve elektrokimyasal tepkime verimliliğini iyileştirmektedir.

$Ti_3C_2T_x$/S kompozit yapısına ait SEM ve element haritalama analizleri, sülfür partiküllerinin MXene katmanlarının yüzeyi boyunca ve aralarında homojen şekilde dağıldığını ortaya koymuştur. Elementel haritalama verileri, Ti, C, O, F ve S elementlerinin kompozit yapı içerisinde düzenli bir şekilde yer aldığını göstermektedir. Bu homojen dağılım ve tabakalar arası düzen, MXene fazının başarılı bir şekilde üretildiğini ve yapı içerisinde çok katmanlı, açık tabakalı bir morfoloji kazandığını doğrulamaktadır. Bu yapısal düzen, yalnızca sülfürle yüzey etkileşimini kolaylaştırmakla kalmamış; aynı zamanda hacimsel genişlemelere karşı tampon görevi görerek kompozit katodun mekanik bütünlüğünü korumasına katkı sağlamıştır.

Elektrokimyasal analiz sonuçları, sentezlenen $Ti_3C_2T_x$/S kompozit yapının lityum-sülfür bataryalarına özgü iki basamaklı redoks mekanizmasını başarılı bir şekilde gerçekleştirdiğini ortaya koymuştur. CV testlerinde elde edilen akım–potansiyel eğrileri, 1. ve 4. çevrimler boyunca katodik ve anotodik pik konumlarının büyük ölçüde sabit kaldığını göstermiştir. Bu durum, sistemin yüksek derecede elektrokimyasal geri dönüşümlülük ve çevrimsel kararlılık sergilediğini teyit etmiştir. Bununla birlikte, katodik bölgede gözlemlenen piklerin geniş profilli yapısı, lityum iyonlarının difüzyonu ve yük transferi süreçlerinde belirli ölçüde kinetik sınırlamaların mevcut olabileceğine işaret etmektedir.

EIS sonuçları, $Ti_3C_2T_x$/S kompozit elektrodun yük transfer direncinin (Rct = 5.191 Ω), katkısız sülfür elektrodunkine kıyasla daha düşük olduğunu ve bu farkın elektrokimyasal sistemin kinetik davranışında önemli bir iyileşmeye karşılık geldiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, MXene'nin çok katmanlı yapısı sayesinde elektrot içerisinde sürekli ve etkin bir iletken yol oluşturduğunu, böylece elektron iletimini kolaylaştırarak arayüzeyde oluşabilecek direnç bileşenlerini azalttığını göstermektedir. Orta frekans bölgesinde gözlemlenen yarım daire formu yük transfer süreçlerini temsil ederken; düşük frekans bölgesinde izlenen eğimli Warburg hattı, sülfür redoks ürünlerinin elektrolit ortamında etkin iyon difüzyonuna uğradığını göstermektedir. Elde edilen bu bulgular, $Ti_3C_2T_x$ katkısının sadece elektriksel iletkenliği artırmakla kalmayıp, aynı zamanda iyon taşınım süreçlerini iyileştirerek genel hücre performansına çok yönlü katkı sunduğunu doğrulamaktadır.

$Ti_3C_2T_x$/S kompozit katot, 0.1 C akım yoğunluğunda gerçekleştirilen galvanostatik şarj-deşarj testlerinin ilk çevriminde yaklaşık 1030 mAh/g'lık özgül deşarj kapasitesine ulaşmış ve 100. çevrim sonunda bu kapasitenin 715 mAh/g'lık kısmını koruyarak yüksek çevrim kararlılığı sergilemiştir. Buna karşılık, katkısız sülfür katot aynı koşullarda başlangıçta 745 mAh g'lık bir kapasite sunmuş; ancak 100 çevrim sonunda bu değer 330 mAh/g seviyesine gerilemiştir. Kapasite kayıplarındaki bu fark, kompozit yapıdaki MXene katkısının redoks reaksiyonlarını daha kararlı hâle getirdiğini ve aktif sülfür bileşenlerinin daha etkin kullanıldığını göstermektedir. Bu kapasite korunumu, kulombik verimlilik değerleriyle de desteklenmektedir. $Ti_3C_2T_x$/S kompozit yapının ilk şarj-deşarj çevriminde ulaştığı yaklaşık %97'lik kulombik verimlilik, aynı çevrimde yalnızca %80 verimlilik gösteren katkısız sülfür katoda kıyasla elektrokimyasal geri dönüşüm açısından belirgin bir avantaj sunmaktadır. Bu yüksek kulombik verimlilik, MXene katkısının elektrotta iyon ve elektron taşınımını kolaylaştırarak lityum iyonlarının redoks sürecine daha etkin şekilde katılımını mümkün kıldığını ve böylece elektrokimyasal dönüşümlerin hem daha verimli hem de yüksek oranda geri kazanılabilir bir yapıda gerçekleştiğini göstermektedir.

İlk şarj-deşarj çevriminde elde edilen voltaj profilleri, hem $Ti_3C_2T_x$/S kompozit hem de katkısız sülfür elektrotlar için iki karakteristik deşarj platosunun stabil bir şekilde gözlemlendiğini göstermiştir. Platoların çevrim boyunca konumlarını koruması, hücre içi polarizasyonun sınırlı düzeyde gerçekleştiğine ve iyon iletim süreçlerinin etkin bir şekilde sürdürüldüğüne işaret etmektedir. Sülfürün her iki redoks plato bölgesinde de kesintisiz dönüşüm göstermesi, MXene katkısının yalnızca elektriksel iletkenliği artırmakla kalmayıp, aynı zamanda iyon difüzyon yollarını destekleyerek reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkilediğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında geliştirilen $Ti_3C_2T_x$/S kompozit yapısının, Li-S bataryaların performansını iyileştirmeye yönelik işlevsel bir katot malzemesi olduğu deneysel olarak ortaya konmuştur. Yapısal analizler, MXene fazının başarıyla elde edildiğini ve kompozit yapı içerisinde sülfür ile homojen bir dağılım sağladığını göstermiştir. Elektrokimyasal değerlendirmeler ise, bu kompozit sistemin yüksek özgül kapasite, düşük yük transfer direnci ve çevrim stabilitesi gibi temel performans kriterleri açısından katkısız sülfür elektrota kıyasla belirgin avantajlar sunduğunu doğrulamıştır. Elde edilen veriler, MXene katkısının yalnızca elektriksel iletkenlik sağlayan bir faz olmaktan öte, elektrot yapısının bütünlüğünü koruyan ve iyon/elektron

taşınımını kolaylaştıran aktif bir bileşen olarak işlev gördüğünü göstermekte bu yönüyle, $Ti_3C_2T_x$ tabanlı kompozit katotların, ileri düzey enerji depolama sistemlerinde değerlendirilebilecek güçlü adaylar arasında yer aldığını ortaya koymaktadır.

Bu çalışma kapsamında geliştirilen $Ti_3C_2T_x$/S kompozit katot yapısı, lityum-sülfür bataryalarının mevcut teknik sınırlamalarına karşı etkili çözümler sunarak yüksek kapasite, düşük iç direnç ve uzun çevrim ömrü gibi kritik parametrelerde önemli iyileştirmeler sağlamıştır. Bununla birlikte, elde edilen bulgular, MXene tabanlı sülfür kompozitlerinin daha da optimize edilmesine yönelik birçok araştırma fırsatına işaret etmektedir.

Öncelikli olarak, MXene ile sülfür arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin daha da güçlendirilmesi amacıyla, MXene yüzeyinin çeşitli fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmesi önerilmektedir. Özellikle hidroksil, karboksil veya amin gruplarının MXene yüzeyine katkılanmasıyla, çözünür polisülfit türleriyle daha güçlü etkileşimlerin sağlanabileceği ve bu sayede bataryalarda sıkça karşılaşılan mekik etkisinin azaltılabileceği düşünülmektedir. Bu tür yüzey modifikasyonları, aynı zamanda lityum iyonlarının yönlendirilmiş difüzyonunu da destekleyerek elektrot tepkimelerinin kinetiğini iyileştirebilir.

İkinci olarak, kompozit yapının iletkenlik ağını daha da genişletmek amacıyla, MXene ve sülfür karışımına karbon nanotüpler, grafen, ya da iletken polimerler gibi ikinci faz katkıların entegre edilmesi önerilmektedir. Bu tür hibrit yapıların kullanımı, hem elektron iletim yollarını artırarak bataryanın hızlı şarj-deşarj koşullarında gösterdiği performansı iyileştirebilir, hem de sülfürün homojen dağılımını destekleyerek aktif malzeme kullanım verimliliğini artırabilir.

Bu çalışmada elde edilen performans verileri, 0.1 C akım yoğunluğunda test edilmiştir. Ancak, bu yapının farklı C oranlarında (örneğin 0.5 C, 1 C, 2 C gibi) gösterdiği çevrim kararlılığı ve kapasite değişimi detaylı şekilde incelenmemiştir. Bu nedenle, gelecekteki çalışmalarda, $Ti_3C_2T_x$/S kompozit katodunun yüksek akım hızlarında sergilediği elektrokimyasal davranışların sistematik olarak değerlendirilmesi önerilmektedir. Bu tür veriler, özellikle hızlı şarj özelliklerinin değerlendirilmesi gereken uygulamalar için yol gösterici olacaktır.

Buna ek olarak, elde edilen kompozit yapıların sıvı elektrolitlerle sağladığı yüksek performans, katı hal elektrolitlerle uyum açısından da araştırılmalıdır. Katı hal bataryalar, daha güvenli ve kompakt sistemler sunmaları bakımından önem arz etmektedir. MXene'in esnek ve katmanlı yapısı, katı hal ortamlarında iyon geçişini destekleyecek bir platform sağlayabilir. Bu bağlamda, $Ti_3C_2T_x$/S katotlarının katı hal elektrolitlerle birlikte çalışabilirliği, özellikle esnek ve giyilebilir enerji depolama sistemleri açısından araştırılmaya değerdir.

Kompozit yapıların performansını etkileyen mikroyapısal parametrelerin daha derinlemesine anlaşılabilmesi için ileri düzey karakterizasyon tekniklerinin kullanılması önem arz etmektedir. Bu bağlamda, XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi), FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) ve TEM (Geçirimli elektron mikroskobu) gibi analiz yöntemleriyle MXene/sülfür arayüzünde gerçekleşen kimyasal bağların hem niteliksel hem de niceliksel olarak incelenmesi önerilmektedir. Bu tür karakterizasyon teknikleri, arayüz bölgesinde gerçekleşen kimyasal etkileşimlerin daha yüksek çözünürlükte ve ayrıntılı biçimde analiz edilmesine imkân tanıyarak, kompozit yapının işlevsel katkı mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasına katkı sunabilir.

Son olarak, bu tür kompozit yapıların sunduğu performansın yalnızca deneysel verilerle değil, aynı zamanda kuramsal hesaplamalar ve atomistik modellemelerle de desteklenmesi, yapı–özellik performans ilişkilerinin daha tutarlı ve öngörülebilir bir çerçevede değerlendirilmesine olanak sağlayacaktır. Bu doğrultuda, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) gibi kuantum kimyasal modelleme yöntemlerinin kullanılması önerilmektedir. Böylece, MXene ile sülfür arasındaki bağ yapıları, elektron yoğunluğu dağılımı ve iyon difüzyon yolları gibi parametreler moleküler düzeyde analiz edilerek, tasarım süreçleri rasyonelleştirilebilir.

Bu öneriler, $Ti_3C_2T_x$/S kompozit malzemesinin yapısal, elektrokimyasal ve fonksiyonel özelliklerinin daha derinlemesine analizine olanak tanımakta; böylece söz konusu yapının lityum-sülfür batarya sistemlerinde daha etkili ve optimize edilmiş biçimde kullanılabilmesine zemin hazırlamaktadır.

KAYNAKLAR

[1] H. A. Ralph Zito, "Energy Storage 2nd Edition: A New Approach," *Scrivener Publishing LLC*, pp. 15–42, 2019.

[2] A. Hauer and A. Teuffel, "Integration of Energy Storage into Energy Systems," *Handbook of Clean Energy Systems*, pp. 1–14, Jul. 2015, doi: 10.1002/9781118991978.HCES215.

[3] N. Armaroli, V. Balzani, and N. Serpone, "What is Energy?," *Powering Planet Earth*, pp. 5–16, Jan. 2013, doi: 10.1002/9783527667390.CH1.

[4] Smil, V. (2017). Energy: A beginner's guide (2nd ed.). Oneworld Publications.

[5] Sathaye, J., et al. (2011). Renewable energy in the context of sustainable development. Cambridge University Press.

[6] A. G. Olabi and M. A. Abdelkareem, "Renewable energy and climate change," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 158, p. 112111, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.RSER.2022.112111.

[7] S. Chu and A. Majumdar, "Opportunities and challenges for a sustainable energy future," *Nature 2012 488:7411*, vol. 488, no. 7411, pp. 294–303, Aug. 2012, doi: 10.1038/nature11475.

[8] I. Dincer, "Renewable energy and sustainable development: a crucial review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 157–175, Jun. 2000, doi: 10.1016/S1364-0321(99)00011-8.

[9] X. Chang *et al.*, "Solid-state lithium-ion batteries for grid energy storage: opportunities and challenges," *Science China Chemistry 2023 67:1*, vol. 67, no. 1, pp. 43–66, Feb. 2023, doi: 10.1007/S11426-022-1525-3.

[10] A. Gil Bravo, M. Founti, F. Al Mubarak, R. Rezaee, and D. A. Wood, "Economic, Societal, and Environmental Impacts of Available Energy Sources: A Review," *Eng 2024, Vol. 5, Pages 1232-1265*, vol. 5, no. 3, pp. 1232–1265, Jun. 2024, doi: 10.3390/ENG5030067.

[11] X. Tong *et al.*, "Optimal dispatch of a multi-energy complementary system containing energy storage considering the trading of carbon emission and green certificate in China," *Energy*, vol. 314, p. 134215, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.ENERGY.2024.134215.

[12] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, "Role of renewable energy sources in environmental protection: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1513–1524, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.RSER.2010.11.037.

[13] S. Nyamathulla and C. Dhanamjayulu, "A review of battery energy storage systems and advanced battery management system for different applications: Challenges and recommendations," *J Energy Storage*, vol. 86, p. 111179, May 2024, doi: 10.1016/J.EST.2024.111179.

[14] C. Liu, F. Li, M. Lai-Peng, and H. M. Cheng, "Advanced materials for energy storage," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 8, Feb. 2010, doi: 10.1002/ADMA.200903328.

[15] B. Diouf and R. Pode, "Potential of lithium-ion batteries in renewable energy," *Renew Energy*, vol. 76, pp. 375–380, Apr. 2015, doi: 10.1016/J.RENENE.2014.11.058.

[16] P. V. Braun, J. Cho, J. H. Pikul, W. P. King, and H. Zhang, "High power rechargeable batteries," *Curr Opin Solid State Mater Sci*, vol. 16, no. 4, pp. 186–198, Aug. 2012, doi: 10.1016/J.COSSMS.2012.05.002.

[17] Y. Liu *et al.*, "Advanced Lithium Primary Batteries: Key Materials, Research Progresses and Challenges," *The Chemical Record*, vol. 22, no. 10, p. e202200081, Oct. 2022, doi: 10.1002/TCR.202200081.

[18] A. G. Olabi *et al.*, "Battery energy storage systems and SWOT (strengths, weakness, opportunities, and threats) analysis of batteries in power transmission," *Energy*, vol. 254, p. 123987, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.ENERGY.2022.123987.

[19] Symons, P. C., & Butler, P. C. (2002). In Handbook of batteries (pp. 37.18–37.21). McGraw-Hill.

[20] Routledge, R. (1881). A popular history of science. George Routledge and Sons.

[21] M. Fichtner *et al.*, "Rechargeable Batteries of the Future—The State of the Art from a BATTERY 2030+ Perspective," *Adv Energy Mater*, vol. 12, no. 17, p. 2102904, May 2022, doi: 10.1002/AENM.202102904.

[22] Dell, R. M., & Rand, D. A. J. (2001). Understanding batteries. Royal Society of Chemistry.

[23] A. G. Olabi, Q. Abbas, P. A. Shinde, and M. A. Abdelkareem, "Rechargeable batteries: Technological advancement, challenges, current and emerging applications," *Energy*, vol. 266, p. 126408, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.ENERGY.2022.126408.

[24] Wu, Y. (2015). Lithium-ion batteries: Fundamentals and applications. CRC Press.

[25] C. Glaize and S. Geniès, "Present and Future Developments Regarding Lithium-ion Batteries1," *Lithium Batteries and Other Electrochemical Storage Systems*, pp. 235–255, Jul. 2013, doi: 10.1002/9781118761120.CH7.

[26] T. Wulandari, D. Fawcett, S. B. Majumder, and G. E. J. Poinern, "Lithium-based batteries, history, current status, challenges, and future perspectives," *Battery Energy*, vol. 2, no. 6, Nov. 2023, doi: 10.1002/BTE2.20230030.

[27] A. Yoshino, "The birth of the lithium-ion battery," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 51, no. 24, pp. 5798–5800, Jun. 2012, doi: 10.1002/ANIE.201105006.

[28] P.-A. Le, "A general introduction to lithium-ion batteries: From the first concept to the top six commercials and beyond," 2023, doi: 10.5599/jese.1544.

[29] A. Yoshino, "The Lithium-ion Battery: Two Breakthroughs in Development and Two Reasons for the Nobel Prize," *Bull Chem Soc Jpn*, vol. 95, no. 1, pp. 195–197, Jan. 2022, doi: 10.1246/BCSJ.20210338.

[30] B. Scrosati and J. Garche, “Lithium batteries: Status, prospects and future,” *J Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2419–2430, May 2010, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2009.11.048.

[31] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, “The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 89, pp. 292–308, Jun. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2018.03.002.

[32] Kato, J. M., Ogumi, Y., & Martín, P. Z. (2019). Lithium-ion batteries: Overview, simulation, and diagnostics. Taylor & Francis Group.

[33] Pistoia, G. (Ed.). (2014). Lithium-ion batteries: Advances and applications. Elsevier.

[34] Wild, M. (Ed.). (2019). Lithium-sulfur batteries: Materials, challenges and applications. Royal Society of Chemistry.

[35] N. K. Sharma and D. Kumar, “Li-S Batteries,” *Rechargeable Batteries*, pp. 425–440, Apr. 2020, doi: 10.1002/9781119714774.CH18.

[36] X. Geng *et al.*, “Sulfydryl-modified MXene as a sulfur host for highly stable Li-S batteries,” *Electrochim Acta*, vol. 441, p. 141877, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2023.141877.

[37] L. Giebeler and J. Balach, “MXenes in lithium–sulfur batteries: Scratching the surface of a complex 2D material – A minireview,” *Mater Today Commun*, vol. 27, p. 102323, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2021.102323.

[38] T. Zhang, L. Zhang, and Y. Hou, “MXenes: Synthesis strategies and lithium-sulfur battery applications,” *eScience*, vol. 2, no. 2, pp. 164–182, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.ESCI.2022.02.010.

[39] A. Manthiram, Y. Fu, S. H. Chung, C. Zu, and Y. S. Su, “Rechargeable lithium-sulfur batteries,” *Chem Rev*, vol. 114, no. 23, pp. 11751–11787, Dec. 2014, doi: 10.1021/CR500062V.

[40] P. Adelhelm, P. Hartmann, C. L. Bender, M. Busche, C. Eufinger, and J. Janek, “From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium–air and sodium–sulfur batteries,” *Beilstein Journal of Nanotechnology 6:105*, vol. 6, no. 1, pp. 1016–1055, Apr. 2015, doi: 10.3762/BJNANO.6.105.

[41] Li, Y., & Guo, S. (2021). Material design and structure optimization for rechargeable lithium-sulfur batteries. Matter, 4(4), 1142–1188. https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.01.012

[42] R. Deng *et al.*, “Recent Advances and Applications Toward Emerging Lithium–Sulfur Batteries: Working Principles and Opportunities,” *Energy and Environmental Materials*, vol. 5, no. 3, pp. 777–799, Jul. 2022, doi: 10.1002/EEM2.12257.

[43] Y. V Mikhaylik and J. R. Akridge, “Polysulfide Shuttle Study in the LiÕS Battery System,” 2004, doi: 10.1149/1.1806394.

[44] H. Li, Y. Li, and L. Zhang, “Designing principles of advanced sulfur cathodes toward practical lithium-sulfur batteries,” *SusMat*, vol. 2, no. 1, pp. 34–64, Feb. 2022, doi: 10.1002/SUS2.42.

[45] H. Raza *et al.*, “Li-S Batteries: Challenges, Achievements and Opportunities,” *Electrochemical Energy Reviews 2023 6:1*, vol. 6, no. 1, pp. 1–65, Aug. 2023, doi: 10.1007/S41918-023-00188-4.

[46] J. Sun, T. Wang, Y. Gao, Z. Pan, R. Hu, and J. Wang, “Will lithium-sulfur batteries be the next beyond-lithium ion batteries and even much better?,” *InfoMat*, vol. 4, no. 9, p. e12359, Sep. 2022, doi: 10.1002/INF2.12359.

[47] W. Jan, A. D. Khan, F. J. Iftikhar, and G. Ali, “Recent advancements and challenges in deploying lithium sulfur batteries as economical energy storage devices,” *J Energy Storage*, vol. 72, p. 108559, Nov. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.108559.

[48] A. Manthiram, S. H. Chung, and C. Zu, “Lithium–Sulfur Batteries: Progress and Prospects,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 12, pp. 1980–2006, Mar. 2015, doi: 10.1002/ADMA.201405115.

[49] M. Wang *et al.*, “Advances in High Sulfur Loading Cathodes for Practical Lithium-Sulfur Batteries,” *Adv Energy Mater*, vol. 12, no. 39, Oct. 2022, doi: 10.1002/AENM.202201585.

[50] M. A. Weret, W. N. Su, and B. J. Hwang, “Strategies towards High Performance Lithium-Sulfur Batteries,” *Batter Supercaps*, vol. 5, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.1002/BATT.202200059.

[51] Z. Yu *et al.*, “Radially Inwardly Aligned Hierarchical Porous Carbon for Ultra-Long-Life Lithium–Sulfur Batteries,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, no. 16, pp. 6406–6411, Apr. 2020, doi: 10.1002/ANIE.201914972.

[52] X. Fan, W. Sun, F. Meng, A. Xing, and J. Liu, “Advanced chemical strategies for lithium–sulfur batteries: A review,” *Green Energy & Environment*, vol. 3, no. 1, pp. 2–19, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.GEE.2017.08.002.

[53] Z. W. Seh, Y. Sun, Q. Zhang, and Y. Cui, “Designing high-energy lithium-sulfur batteries,” *Chem Soc Rev*, vol. 45, no. 20, pp. 5605–5634, Oct. 2016, doi: 10.1039/C5CS00410A.

[54] H. J. Peng, J. Q. Huang, X. B. Cheng, and Q. Zhang, “Review on High-Loading and High-Energy Lithium–Sulfur Batteries,” *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 24, Dec. 2017, doi: 10.1002/AENM.201700260.

[55] B. Campbell *et al.*, “SiO2-coated sulfur particles with mildly reduced graphene oxide as a cathode material for lithium-sulfur batteries,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 16, pp. 7051–7055, Apr. 2015, doi: 10.1039/C4NR07663J.

[56] X. Wang *et al.*, “Structural and chemical synergistic encapsulation of polysulfides enables ultralong-life lithium-sulfur batteries,” *Energy Environ Sci*, vol. 9, no. 8, pp. 2533–2538, Aug. 2016, doi: 10.1039/C6EE00194G.

[57] X. Li *et al.*, “SnS2- Compared to SnO2-Stabilized S/C Composites toward High-Performance Lithium Sulfur Batteries,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, no. 30, pp. 19550–19557, Aug. 2016, doi: 10.1021/ACSAMI.6B06565.

[58] X. Q. Niu *et al.*, “Metal hydroxide - A new stabilizer for the construction of sulfur/carbon composites as high-performance cathode materials for lithium-sulfur batteries,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 33, pp. 17106–17112, Jul. 2015, doi: 10.1039/C5TA03062E.

[59] L. Fan, H. L. Zhuang, K. Zhang, V. R. Cooper, Q. Li, and Y. Lu, "Chloride-reinforced carbon nanofiber host as effective polysulfide traps in lithium–sulfur batteries," *Advanced Science*, vol. 3, no. 12, Dec. 2016, doi: 10.1002/ADVS.201600175.

[60] Xu, J., Lawson, T., Fan, H., Su, D., & Wang, G. (2018). Updated metal compounds (MOFs, –S, –OH, –N, –C) used as cathode materials for lithium–sulfur batteries. Advanced Energy Materials, 8(10). https://doi.org/10.1002/aenm.201702607

[61] W. Li *et al.*, "Rational Design and General Synthesis of Multimetallic Metal–Organic Framework Nano-Octahedra for Enhanced Li–S Battery," *Advanced Materials*, vol. 33, no. 45, p. 2105163, Nov. 2021, doi: 10.1002/ADMA.202105163.

[62] M. W. Barsoum, "The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 28, no. 1–4, pp. 201–281, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0079-6786(00)00006-6.

[63] Z. M. Sun, "Progress in research and development on MAX phases: A family of layered ternary compounds," *International Materials Reviews*, vol. 56, no. 3, pp. 143–166, 2011, doi: 10.1179/1743280410Y.0000000001.

[64] Z. M. Sun, H. Hashimoto, Z. F. Zhang, S. L. Yang, and S. Tada, "Synthesis and Characterization of a Metallic Ceramic Material–Ti3SiC2," *Mater Trans*, vol. 47, no. 1, pp. 170–174, Jan. 2006, doi: 10.2320/MATERTRANS.47.170.

[65] Barsoum, M. W. (2013). MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. Wiley-VCH.

[66] W. X. Huang *et al.*, "Ti3C2 MXene: recent progress in its fundamentals, synthesis, and applications," *Rare Metals 2022 41:10*, vol. 41, no. 10, pp. 3268–3300, Aug. 2022, doi: 10.1007/S12598-022-02058-2.

[67] T. Lapauw *et al.*, "Synthesis of the new MAX phase Zr2AlC," *J Eur Ceram Soc*, vol. 36, no. 8, pp. 1847–1853, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2016.02.044.

[68] G. Deysher *et al.*, "Synthesis of Mo4VAlC4 MAX Phase and Two-Dimensional Mo4VC4 MXene with Five Atomic Layers of Transition Metals," *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 204–217, Jan. 2020, doi: 10.1021/ACSNANO.9B07708.

[69] M. Roknuzzaman *et al.*, "First hafnium-based MAX phase in the 312 family, Hf3AlC2: A first-principles study," *J Alloys Compd*, vol. 727, pp. 616–626, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2017.08.151.

[70] M. Barsoum and T. El-Raghy, "The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials," *Am Sci*, vol. 89, no. 4, p. 334, 2001, doi: 10.1511/2001.28.736.

[71] Z. Zhang, X. Duan, D. Jia, Y. Zhou, and S. van der Zwaag, "On the formation mechanisms and properties of MAX phases: A review," *J Eur Ceram Soc*, vol. 41, no. 7, pp. 3851–3878, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.02.002.

[72] S. K. Hwang, S. M. Kang, M. Rethinasabapathy, C. Roh, and Y. S. Huh, "MXene: An emerging two-dimensional layered material for removal of radioactive pollutants," *Chemical Engineering Journal*, vol. 397, p. 125428, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.125428.

[73] B. Anasori and M. Naguib, "Two-dimensional MXenes," *MRS Bull*, vol. 48, no. 3, pp. 238–244, Mar. 2023, doi: 10.1557/S43577-023-00500-Z/FIGURES/3.

[74] O. Salim, K. A. Mahmoud, K. K. Pant, and R. K. Joshi, "Introduction to MXenes: synthesis and characteristics," *Mater Today Chem*, vol. 14, p. 100191, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.MTCHEM.2019.08.010.

[75] M. M. Baig, I. H. Gul, S. M. Baig, and F. Shahzad, "2D MXenes: Synthesis, properties, and electrochemical energy storage for supercapacitors – A review," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 904, p. 115920, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2021.115920.

[76] X. Zhan, C. Si, J. Zhou, and Z. Sun, "MXene and MXene-based composites: synthesis, properties and environment-related applications," *Nanoscale Horiz*, vol. 5, no. 2, pp. 235–258, Feb. 2020, doi: 10.1039/C9NH00571D.

[77] D. N. Ampong *et al.*, "MXene: fundamentals to applications in electrochemical energy storage," *Discover Nano 2023 18:1*, vol. 18, no. 1, pp. 1–44, Feb. 2023, doi: 10.1186/S11671-023-03786-9.

[78] P. E. Lokhande *et al.*, "Prospects of MXenes in energy storage applications," *Chemosphere*, vol. 297, p. 134225, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134225.

[79] "MXenes as surface-active advanced materials : from fundamentals to industrial and biomedical applications," 2024.

[80] J. Zhao *et al.*, "Nb2CTx MXene: High capacity and ultra-long cycle capability for lithium-ion battery by regulation of functional groups," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 53, pp. 387–395, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.JECHEM.2020.05.037.

[81] L. Giebeler and J. Balach, "MXenes in lithium–sulfur batteries: Scratching the surface of a complex 2D material – A minireview," *Mater Today Commun*, vol. 27, p. 102323, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2021.102323.

[82] C. Zhang, L. Cui, S. Abdolhosseinzadeh, and J. Heier, "Two-dimensional MXenes for lithium-sulfur batteries," *InfoMat*, vol. 2, no. 4, pp. 613–638, Jul. 2020, doi: 10.1002/INF2.12080.

[83] C. F. Holder and R. E. Schaak, "Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials," *ACS Nano*, vol. 13, no. 7, pp. 7359–7365, Jul. 2019, doi: 10.1021/ACSNANO.9B05157.

[84] F. Hidayanti and A. A. Harnovan, "International Journal of Applied Science and Engineering Review APPLICATION OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY: A REVIEW," 2020, Accessed: Apr. 20, 2025. [Online]. Available: http://ijaser.org

[85] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J Chem Educ*, vol. 60, no. 9, pp. 702–706, 1983, doi: 10.1021/ED060P702.

[86] S. Wang, J. Zhang, O. Gharbi, V. Vivier, M. Gao, and M. E. Orazem, "Electrochemical impedance spectroscopy," *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/S43586-021-00039-W.

[87] M. S. Palagonia, C. Erinmwingbovo, D. Brogioli, and F. La Mantia, "Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 847, p. 113170, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2019.05.052.

[88] S. Biswas and P. S. Alegaonkar, "MXene: Evolutions in Chemical Synthesis and Recent Advances in Applications," *Surfaces 2022, Vol. 5, Pages 1-34*, vol. 5, no. 1, pp. 1–34, Dec. 2021, doi: 10.3390/SURFACES5010001.

[89] Q. T. H. Ta, N. M. Tran, and J. S. Noh, "Rice Crust-Like ZnO/Ti3C2Tx MXene Hybrid Structures for Improved Photocatalytic Activity," *Catalysts 2020, Vol. 10, Page 1140*, vol. 10, no. 10, p. 1140, Oct. 2020, doi: 10.3390/CATAL10101140.

[90] D. Shan *et al.*, "The underlying mechanisms of enhanced microwave absorption performance for the NiFe2O4-decorated Ti3C2Tx MXene," *Results Phys*, vol. 15, p. 102750, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.RINP.2019.102750.

[91] H. Fang, Y. Pan, M. Yin, and C. Pan, "Enhanced visible light photocatalytic activity of CdS with alkalized Ti3C2 nano-sheets as co-catalyst for degradation of rhodamine B," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 16, pp. 14954–14966, Aug. 2019, doi: 10.1007/S10854-019-01868-Y/FIGURES/15.

[92] Y. Wang *et al.*, "Synthesis of Ti3C2/Fe3O4/PANI hierarchical architecture composite as an efficient wide-band electromagnetic absorber," *Appl Surf Sci*, vol. 480, pp. 830–838, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.03.049.

[93] Y. Dong *et al.*, "All-MXene-Based Integrated Electrode Constructed by Ti3C2 Nanoribbon Framework Host and Nanosheet Interlayer for High-Energy-Density Li-S Batteries," *ACS Nano*, vol. 12, no. 3, pp. 2381–2388, Mar. 2018, doi: 10.1021/ACSNANO.7B07672.

[94] Y. Fu and A. Manthiram, "Orthorhombic bipyramidal sulfur coated with polypyrrole nanolayers as a cathode material for lithium-sulfur batteries," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 16, pp. 8910–8915, Apr. 2012, doi: 10.1021/JP300950M.

[95] G. Zeng *et al.*, "Cd0.5Zn0.5S/Ti3C2 MXene as a Schottky catalyst for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution in seawater," *Appl Mater Today*, vol. 22, p. 100926, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.APMT.2020.100926.

[96] Y. Fu and A. Manthiram, "Core-shell structured sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries," *RSC Adv*, vol. 2, no. 14, pp. 5927–5929, Jul. 2012, doi: 10.1039/C2RA20393F.

[97] Suleiman, M., Almasri, M., Al Ali, A., Warad, I., et al. (2015). Synthesis of nano-sized sulfur nanoparticles and their antibacterial activities. Journal of Materials and Environmental Science, 6(2), 513–518.

[98] C. Xue, C. Yue, and L. Yuan, “A simple, robust and fast method for embedding sulfur nanoparticles in Ti3C2Tx MXene as stable lithium-sulfur batteries cathodes,” *J Alloys Compd*, vol. 886, p. 161152, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2021.161152.

[99] S. Niu *et al.*, “Customizing MXene@CoSe2 for cathode host of lithium–sulfur batteries to promote the redox kinetics of lithium polysulfides,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, no. 10, Apr. 2024, doi: 10.1007/S10854-024-12444-4.

[100] F. Zhang, Y. Zhou, Y. Zhang, D. Li, and Z. Huang, “Facile synthesis of sulfur@titanium carbide Mxene as high performance cathode for lithium-sulfur batteries,” *Nanophotonics*, vol. 9, no. 7, pp. 2025–2032, Jul. 2020, doi: 10.1515/NANOPH-2019-0568.

[101] H. M. Cho, Y. J. Park, J. W. Yeon, and H. C. Shin, “In-depth investigation on two- and three-electrode impedance measurements in terms of the effect of the counter electrode,” *Electronic Materials Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 169–178, Dec. 2009, doi: 10.3365/EML.2009.12.169.

[102] W. Choi, H.-C. Shin, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and W.-S. Yoon, “Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries,” *J. Electrochem. Sci. Technol*, vol. 2020, no. 1, pp. 1–13, doi: 10.33961/jecst.2019.00528.

[103] X. Geng *et al.*, “Sulfydryl-modified MXene as a sulfur host for highly stable Li-S batteries,” *Electrochim Acta*, vol. 441, p. 141877, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2023.141877.

[104] Su, Y. S., Fu, Y., Cochell, T., & Manthiram, A. (2013). A strategic approach to recharging lithium-sulphur batteries for long cycle life. Nature Communications, 4(1), 1–8. https://doi.org/10.1038/ncomms3985

[105] J. Wang, R. Du, C. Yu, C. Xu, and Z. Shi, “Application of transition metal compounds in cathode materials for lithium-sulfur battery,” *Ionics (Kiel)*, vol. 28, no. 12, pp. 5275–5288, Dec. 2022, doi: 10.1007/S11581-022-04771-5.

[106] K. Sandeep Rao, D. Dutta Pathak, B. P. Mandal, A. K. Debnath, and A. K. Tyagi, “Lithium–sulfur battery performance enhancement by optimal loading of graphene oxide on separator with MXene/reduced graphene oxide/sulfur cathode,” *Materials Today Sustainability*, vol. 23, p. 100414, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.MTSUST.2023.100414.

[107] X. Zhao *et al.*, “Fabrication of layered Ti3C2 with an accordion-like structure as a potential cathode material for high performance lithium-sulfur batteries,” *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 15, pp. 7870–7876, Apr. 2015, doi: 10.1039/C4TA07101H.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Özge DELİKANLI

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans :** 2022, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- **Yüksek lisans :** 2025, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Delikanlı Ö., Sürsal D., Batu B., Tokur M., (2023, 3-8, Eylül). Sulfur-Doped MXene Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries. *International Congress - 74. Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry*, Lyon, France.