

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TAM KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN ARGYRODİTE  
TİPİ  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  KATI ELEKTROLİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda EĞRİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

MART 2025



T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TAM KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN ARGYRODİTE  
TİPİ  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  KATI ELEKTROLİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda EĞRİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mahmud TOKUR

MART 2025



Seda EĞRİ tarafından hazırlanan “TAM KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN ARGYRODITE TİPİ  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  KATI ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması 25.02.2025 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 :** **Prof.Dr. Hatem AKBULUT** .....  
Sakarya Üniversitesi

**Jüri Üyesi :** **Doç.Dr. Mahmud TOKUR** .....  
Sakarya Üniversitesi

**Jüri Üyesi :** **Doç. Dr. Harun GÜL** .....  
Sakarya 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 “TAM KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN ARGYRODITE TİPİ  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  KATI ELEKTROLİTLERİN 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.

07/02/2025

Seda EĞRİ





*Sevgili aileme, dostlarıma ve umut dolu yarınlara ithafen...*



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının tamamlanmasında emeği geçen ve bana destek olan değerli insanlara en içten şükranlarımı sunmak isterim.

Öncelikle, her zaman yanımda olan ve bana güven veren sevgili annem Ayşen EĞRİ ve babam Yakup EĞRİ'ye , sonsuz sevgileri ve bitmek bilmeyen destekleri için minnettarım. Bu süreç boyunca bana inandılar, en stresli anlarımda dahi bana güç verdiler. Onların sevgisi ve inancı, bu çalışmayı tamamlamamda en büyük motivasyon kaynağım oldu.

Sevgili ikizime Sema EĞRİ'ye ; sen benim hem ruh ikizim hem de her adımda yanımda olan en büyük destekçim oldun. Bu yolculukta yaşadığım her zorlukta beni anladın, dinledin ve daima yanımda durdun. Seninle aynı tutkuyu, aynı heyecanı paylaşmak bana her zaman güç verdi.

Yanımda olan kıymetli dostlarım Fatma Sena TUNCA'ya, İrem DİNÇ'e, Ahmet Talha SEVİNÇ'e ve Kadriye KORAL'a; her zorluğu birlikte göğüsleyebileceğim dostluklarını, samimiyetlerini ve içtenliklerini bana sundukları için teşekkür ederim. Bu süreçte bir kahve molası bile bazen en büyük destek olabiliyor bunu sizinle tekrar tekrar deneyimledim. Uzun çalışma saatlerinde, deneylerin zorluğunda ve sonuçların heyecanında hep yanyana olduğumuz için teşekkür ederim.

Beni motive eden, iş birliği ruhunu hissettiren ve her zaman destek olan kıymetli laboratuvar arkadaşlarımla geçirdiğim zamanlar, bu süreci çok daha anlamlı hale getirdi. Birlikte çalışmanın gücünü sizlerle keşfettim.

Tez danışmanım Sayın Dr. Mahmud Tokur'a; değerli bilgi ve rehberliğiniz olmadan bu çalışmanın bu noktaya gelmesi mümkün olmazdı. Bana gösterdiğiniz sabır, yönlendirmeleriniz ve bilimsel perspektifiniz sayesinde bu süreci başarılı bir şekilde tamamlayabildim. Yol göstericiliğiniz için teşekkür ederim.

Bu tezde yapılan çalışmaları 120N492 numaralı “Yerleşik Uygulamalar için Yüksek Enerji Yoğunluğuna Sahip Lityum Sülfür Piller” isimli proje ile destekleyen TÜBİTAK Araştırma Destek Programları Başkanlığı'na (ARDEB) teşekkür ederim.

Bu süreçte emeği geçen herkese, hayatımın bu önemli döneminde bana destek oldukları için sonsuz teşekkürler. Bu tez, aslında sizlerin sevgisi, dostluğu ve desteği sayesinde şekillendi. Hepinize minnettarım.

Seda EĞRİ



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                                 |              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ .....</b>                                        | <b>v</b>     |
| <b>TEŞEKKÜR .....</b>                                                                           | <b>ix</b>    |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                                                        | <b>xi</b>    |
| <b>KISALTMALAR .....</b>                                                                        | <b>xiii</b>  |
| <b>SİMGELER .....</b>                                                                           | <b>xv</b>    |
| <b>TABLO LİSTESİ .....</b>                                                                      | <b>xvii</b>  |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ .....</b>                                                                      | <b>xix</b>   |
| <b>ÖZET .....</b>                                                                               | <b>xxi</b>   |
| <b>SUMMARY .....</b>                                                                            | <b>xxiii</b> |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                                                           | <b>1</b>     |
| 1.1. Enerji Depolama Teknolojilerine Genel Bakış .....                                          | 1            |
| 1.2. Katı Elektrolit Kullanımı ve Tez Çalışmasının Amacı .....                                  | 3            |
| <b>2. LİTYUM SÜLFÜR PİLLER .....</b>                                                            | <b>5</b>     |
| 2.1. Lityum Sülfür Pillerin Çalışma Prensibi .....                                              | 5            |
| 2.2. Lityum Sülfür Pillerin Avantajları ve Kısıtlamaları .....                                  | 8            |
| 2.2.1. Lityum sülfür pillerdeki kapasite kaybı .....                                            | 10           |
| 2.3. Katı Elektrolitlerin Özellikleri ve Uygulamaları .....                                     | 12           |
| 2.3.1. Katı hal lityum sülfür piller ve sıvı hal lityum sülfür piller çalışma prensipleri ..... | 12           |
| 2.4. Katı Elektrolit Türleri .....                                                              | 14           |
| 2.5. Katı Elektrolit Uygulamaları .....                                                         | 16           |
| 2.6. Katı Hal Elektrolitlerin Dezavantajları .....                                              | 16           |
| 2.7. Katı Elektrolit Sorunları ile İlgili Stratejiler ve Gelecek Perspektifleri .....           | 17           |
| 2.7.1. İyonik iletkenliği artırma çalışmaları .....                                             | 17           |
| 2.7.2. Arayüz direncini azaltma çalışmaları .....                                               | 18           |
| 2.7.3. Elektrokimyasal uyumluluğu geliştirme çalışmaları: .....                                 | 19           |
| 2.7.4. Fiziksel stabiliteyi artırma çalışmaları .....                                           | 19           |
| 2.8. Sülfür Esaslı Katı Elektrolitler .....                                                     | 20           |
| 2.9. K/S Karbon Sülfür Kompozit Yapısı ve Pillerde Kullanımı .....                              | 23           |
| 2.10. Lityum Metal Anot Kullanımı .....                                                         | 25           |
| 2.10.1. Lityum silisyum anot alaşımı kullanımı ve katı elektrolitlere etkisi .....              | 27           |
| <b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>                                                             | <b>29</b>    |
| 3.1. Li7P3S11 Katı Elektrolitin Sentezi .....                                                   | 29           |
| 3.1.1. Li6PS5Cl 'in sentezi, malzemeler, sentez prosedürü .....                                 | 30           |
| 3.1.2. Kompozit elektrotların (KS - Li6PS5Cl/Li7P3S11 – süblim sülfür) üretimi .....            | 31           |
| 3.1.3. Lityum/metal ve lityum/silisyum anot alaşımı kullanımı .....                             | 31           |
| 3.2. Katı Pillerin Montajı .....                                                                | 32           |
| 3.3. Yapısal ve Morfolojik Analizler .....                                                      | 33           |
| 3.3.1. X-ışınları difraksiyon analizleri .....                                                  | 33           |

|                                                                                               |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (sem), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS)..... | 34        |
| 3.4. Elektrokimyasal Testler.....                                                             | 36        |
| 3.4.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....                                     | 36        |
| 3.4.2. Doğrusal tarama voltametrisi (LSV).....                                                | 37        |
| 3.4.3. Çevrimsel voltametri (Cv).....                                                         | 38        |
| 3.4.4. Elektrokimyasal şarj/deşarj analizleri .....                                           | 40        |
| <b>4. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>                                                              | <b>43</b> |
| 4.1.1. Alan Emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizleri.....                   | 44        |
| 4.2. Elektrokimyasal Performans Testleri .....                                                | 47        |
| 4.2.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları .....                          | 47        |
| 4.2.2. Doğrusal tarama voltametrisi (LSV) ve çevrimsel voltametri (CV) analizleri.....        | 49        |
| 4.2.3. Elektrokimyasal şarj/deşarj analizleri .....                                           | 53        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>                                                           | <b>57</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>                                                                         | <b>59</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                          | <b>67</b> |

## **KISALTMALAR**

|            |                                           |
|------------|-------------------------------------------|
| <b>CV</b>  | : Çevrimsel Voltametri                    |
| <b>EIS</b> | : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi |
| <b>SEM</b> | : Taramalı Elektron Mikroskobu            |
| <b>XRD</b> | : X-Işını Kırınımı Analizi                |





## SİMGELER

|                           |                                                |
|---------------------------|------------------------------------------------|
| <b>A</b>                  | : Amper                                        |
| <b>A</b>                  | : Peletin Alanı [cm <sup>2</sup> ]             |
| <b>d</b>                  | : Dizilimdeki Atomlar Arası Mesafe             |
| <b>F</b>                  | : Faraday                                      |
| <b>f</b>                  | : Frekans                                      |
| <b>L</b>                  | : Peletin Kalınlığı [μm]                       |
| <b>λ</b>                  | : Dalga Boyu                                   |
| <b>Mg</b>                 | : Miligram                                     |
| <b>mAh g<sup>-1</sup></b> | : Miliamper Saat / Gram                        |
| <b>mV s<sup>-1</sup></b>  | : Milivolt / Saniye                            |
| <b>Mm</b>                 | : Mikrometre                                   |
| <b>Ω</b>                  | : Ohm                                          |
| <b>R<sub>0</sub></b>      | : Kütle Direnci                                |
| <b>R<sub>e</sub></b>      | : Yüzey Direnci                                |
| <b>R<sub>ct</sub></b>     | : Yük Transfer Direnci                         |
| <b>σ</b>                  | : İletkenlik [1/ρ]                             |
| <b>θ</b>                  | : X Işınlınının Atom Düzlemlerine Çarpma Açısı |
| <b>Θ</b>                  | : Saçılan Düzlemler Arasındaki Aç              |
| <b> Z </b>                | : Empedans                                     |
| <b>ω</b>                  | : Radyal Frekans                               |



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 2.1.</b> Tam katı hal lityum sülfür pillerinde katı hal elektrolit malzemelerinin avantajları ve dezavantajlarının özeti.....                     | 15 |
| <b>Tablo 2.2.</b> 25 °C'de sülfür katı elektrolitlerinin tamamen katı hal lityum bataryalarındaki iletkenlikleri. ....                                     | 21 |
| <b>Tablo 2.3.</b> Sülfür/Karbon Kompozit Katot Malzemeleri Üretmek için Temsili Sentez Yollarının Özeti.....                                               | 24 |
| <b>Tablo 4.1.</b> $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'nin sırasıyla Paslanmaz Çelik, Li-metal ve Li-Si ile elde edilen iyonik iletkenlik değerleri ..... | 47 |
| <b>Tablo 4.2.</b> $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'nin sırasıyla Paslanmaz Çelik, Li-metal ve Li-Si ile elde edilen iyonik iletkenlik değerleri .....    | 48 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Pilin gelişim kilometre taşlarının genel görünümü.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1  |
| Şekil 1.2. Birincil hücrelerin enerji yoğunluğu karşılaştırması. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 2  |
| Şekil 1.3. İkincil hücrelerin enerji yoğunluğu karşılaştırması[6]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 2  |
| Şekil 2.1. S//Li (Li-S) sisteminin, LiCO <sub>2</sub> //grafit (Li-iyon) sistemine olan avantajları[13]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 5  |
| Şekil 2.2. sülfür pilinin basitleştirilmiş şematik çalışma mekanizması. Elektrolitte polisülfitin çözünmesi (yeşil oklar) ve istenmeyen mekik mekanizması (kırmızı oklar) [15]. ....                                                                                                                                                                                                                 | 6  |
| Şekil 2.3. Sülfürün ideal şarj-deşarj profilini gösteren elektrokimyası. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 7  |
| Şekil 2.4. Eter bazlı elektrolitlerde LSB 'larının tipik iki platolu şarj/deşarj voltaj profili. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 8  |
| Şekil 2.5. Lityum iyon ve Lityum sülfür pillerinin çalışma mekanizması.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 9  |
| Şekil 2.6. Pratik Li-S bataryalarda hızlı lityum metal anot arızası[28]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 11 |
| Şekil 2.7. LSB Elektrot-Elektrolit Arayüzleri ile İlgili Ana Konular: (a) Geleneksel Li-S Pilleri ile Organik Sıvı Elektrolitler, (b) Seramik Katı Elektrolitler ile Katı Hal Li-S Pilleri[30], [31]. ....                                                                                                                                                                                           | 13 |
| Şekil 2.8. Süper iyonik Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl Kristalinin Yapısal Modeli[58]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 22 |
| Şekil 2.9. Süper iyonik Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> Kristalinin Yapısal Modeli ....                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 23 |
| Şekil 2.10. (a) Li metalinin temas elastoplastisitesi. (b) İndirgeyici arayüzey reaksiyonları. (c) Dendrit büyümesi. (d) KE içindeki elektrokimyasal kararsızlık. (e) KE'nin mekanik arızaları. (f) Oksidatif elektrolit bozunmaları. (g) Döngüden sonra katot parçacıkları ile katı elektrolit arasındaki temas kaybından kaynaklanan boşluk oluşumları. (h) Katodun yapısal kararsızlığı[79]. .... | 26 |
| Şekil 3.1. a) Zirkonyum Pota, b) Bilyalı değirmen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 29 |
| Şekil 3.2. Sinterleme işleminden sonra Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> tozları. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 30 |
| Şekil 3.3. Glovebox ( H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> < 0,2 ppm). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 31 |
| Şekil 3.4. a) Anot olarak lityum metal tercih edilen sentezlenmiş malzemelerin pil içindeki konumunun şematik gösterimi. b) Anot olarak lityum/silisyum alaşımı tercih edilen sentezlenmiş malzemelerin pil içindeki konumunun şematik gösterimi. ....                                                                                                                                               | 32 |
| Şekil 3.5. a) Hidrolik presse 200 Mpa'da preslenen hücre b) Proje ekibimizce tasarlanan tamamen katı hal hücre modülü c) Şarj-deşarj testine tabi tutulan hücre. ....                                                                                                                                                                                                                                | 32 |
| Şekil 3.6. a) Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl katı elektrolit üretimi şematik gösterimi b) Katot tozunun üretimi c) Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> katı elektrolit sentezlenmesi şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                                          | 33 |
| Şekil 3.7. Bragg yasasının şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 34 |
| Şekil 3.8. Doğrusal tarama voltametri potansiyel dalga formu. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 37 |
| Şekil 3.9. CV ölçümünün tipik görüntüsü [91]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 39 |
| Şekil 4.1. a) 20 saat 400 rpm hızında öğütülmüş tozun 250°C'de 2 saat tavlanmasıyla elde edilen Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> 'in XRD kırınım desenleri, b) 18 saat 500 rpm hızında                                                                                                                                                                                                 |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| öğütülmüş tozun 550 °C'de 10 saat tavlanmasıyla elde edilen Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl'in XRD kırınım desenleri, .....                                                                                                                                                                                       | 43 |
| <b>Şekil 4.2.</b> 250°C'de 2 saat boyunca sinterlenmiş Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> sülfür katı elektrolitine ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.....                                                                                                                                                | 45 |
| <b>Şekil 4.3.</b> 550°C'de 10 saat boyunca sinterlenmiş Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl sülfür katı elektrolitine ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.....                                                                                                                                                           | 46 |
| <b>Şekil 4.4.</b> a) Mekanik aktivasyon yöntemi ile üretilen Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> katı elektrolitinin EIS eğrisi, b) Li metali ile Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> 'in EIS eğrisi, c) Li-Si alaşımı ile Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> 'in EIS eğrisi. .... | 47 |
| <b>Şekil 4.5.</b> a) Mekanik aktivasyon yöntemi ile üretilen Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl katı elektrolitinin EIS eğrisi, b) Li metali ile Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl l'in EIS eğrisi, c) Li-Si alaşımı ile Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl 'in EIS eğrisi. ....                                    | 48 |
| <b>Şekil 4.6.</b> a) Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> 'in Li metal ile LSV testi, b) Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> 'in Li-si alaşımı ile LSV testi. ....                                                                                                                              | 49 |
| <b>Şekil 4.7.</b> a) Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl'in Li metal ile LSV testi, b) Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl'in Li-si alaşımı ile LSV testi. ....                                                                                                                                                        | 50 |
| <b>Şekil 4.8.</b> a) Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> 'nin Li metali ile CV testi, b) Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> 'nin Li-si alaşımı ile CV testi. ....                                                                                                                             | 50 |
| <b>Şekil 4.9.</b> a) Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl'nin Li metali ile CV testi, b) Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl'nin Li-si alaşımı ile CV testi. ....                                                                                                                                                       | 51 |
| <b>Şekil 4.10.</b> a) Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> 'in Li metal ile şarj-deşarj testi, b) Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> 'in Li-si alaşımı ile şarj-deşarj testi.....                                                                                                              | 53 |
| <b>Şekil 4.11.</b> a) Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl'nin Li metal ile şarj-deşarj testi, b) Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl'nin Li-si alaşımı ile şarj-deşarj testi.....                                                                                                                                      | 54 |

## **TAM KATI HAL LİTYUM SÜLFÜR PİLLER İÇİN ARGYRODİTE TİPİ Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl ve Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> KATI ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

### **ÖZET**

Gelişen enerji depolama teknolojileri, özellikle elektrikli araç uygulamaları için yüksek enerji yoğunluğuna sahip güvenli sistemler arayışını artırmıştır. Son yıllarda yüksek performanslı katı hal lityum-sülfür (SSLS) pilleri, daha yüksek enerji yoğunlukları ve lityum-iyon pillerine kıyasla geliştirilmiş güvenlik özellikleri sağlama potansiyelleri nedeniyle önemli bir ilgi görmüştür. Lityum-sülfür (Li-S) piller, teorik olarak çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle gelecekteki enerji depolama teknolojileri için umut verici bir aday olarak değerlendirilmektedir. Ancak, bu pillerin pratik kullanımı, elektrot-elektrolit arayüzündeki kararsızlık nedeniyle performans kayıpları ve döngüsel stabilite problemleri gibi zorluklarla karşı karşıyadır. Bu tezde, argyrodite katı elektrolitlerinden Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl ve Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>'in lityum-sülfür pillerdeki davranışları, özellikle lityum metal (Li-metal) ve lityum-silisyum (Li-Si) kompozit anotlarla kombinasyonları incelenmiştir. Çalışmanın temel amacı, bu katı elektrolitlerin farklı anot malzemeleriyle birlikte stabilitelerini, iyonik iletkenliklerini ve döngüsel performanslarını karşılaştırarak değerlendirmektir.

Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl ve Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> elektrolitlerinin sentezi katı hal reaksiyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapıların kristalografik özellikleri ve faz saflığı ile morfolojik özellikleri X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu katı elektrolitler, özellikle iyonik iletkenlik ve kimyasal stabilite açısından oldukça umut verici özellikler göstermektedir. İyonik iletkenlikleri, bu malzemelerin katı hal lityum pillerinin geliştirilmesinde kritik öneme sahip olduğu için elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak farklı koşullarda detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Elektrokimyasal hücreler Li-metal ve Li-Si anotları kullanarak hazırlanmış ve bu elektrotlar, sırasıyla Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl ve Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> katı elektrolitleriyle birleştirilmiştir. Bu hücrelerin elektrokimyasal performansı, ve reaksiyon mekanizmaları, doğrusal tarama voltametri (LSV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), çevrimsel voltametri (CV) ve şarj/deşarj döngü testi gibi çeşitli elektrokimyasal testlerle değerlendirilmiştir.

Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> ile Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl'nin özellikle lityum-silisyum alaşımıyla birlikte kullanıldığında hem daha yüksek iyonik iletkenlik değerleri sunduğunu hemde alaşımın toz olması fiziksel olarak pile, montajının daha kolay olması, katı hal pillerinde tercih edilebilir bir elektrot malzemesi olduğunu göstermektedir. Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl elektrolitinin Li-metal anodu ile stabil ve verimli bir arayüz sağladığını, ancak çok sayıda döngü sonrası kapasite kaybı yaşandığını göstermektedir. Bununla birlikte, Li-si anodu, Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl elektroliti ile LSV analizinde kararsızlıklar gözlemlense de şarj-deşarj testlerinde daha iyi döngüsel stabilite sergilemekte ve kapasite kaybı daha az gözlemlenmektedir. Bu çalışmanın bulguları, katı elektrolitlerin stabilitesinin, katı hal lityum-sülfür pillerinin uzun dönem performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Li-metal anot ile Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> katı elektrolit kombinasyonu kullanılarak

yapılan şarj-deşarj ilk döngüde yaklaşık 550 mAh/g seviyesinde kapasite sağlanırken 10. çevrimde verimlilik %98.18, 20. çevrimde ise verimlilik %87.27 olarak bulunmuştur. Li-si anot ile  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolit kombinasyonunda ise ilk döngüde yaklaşık 1450 mAh/g kapasite sağlanırken 100. çevrimde verimlilik %52.41. Li-metal ile  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  kombinasyonu kullanılarak yapılan şarj-deşarj döngüleri ilk döngüde 582  $\text{mAhg}^{-1}$  kapasite gözlemlenmekte olup, döngü sayısı arttıkça sırasıyla 10. çevrim 510  $\text{mAhg}^{-1}$  verimlilik %87.6, 20. çevrimde 430  $\text{mAhg}^{-1}$  verimlilik %73.9 olarak gözlemlenip kapasitede azalma yaşanmaktadır. Li-si anot ve  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektrolit kombinasyonu kullanılarak yapılan şarj-deşarj döngülerinde ilk döngüde 940 mAh/g kapasite sağlanmakta olup 100. çevrimde verimlilik %58.51 olarak gözlemlenmektedir. Li-Si anodu ile  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  elektroliti kombinasyonunun yüksek performanslı piller için büyük potansiyel taşıdığı, ancak kapasite kayıplarını azaltmak ve döngü ömrünü iyileştirmek amacıyla daha fazla optimizasyon yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu tez, katı hal lityum-sülfür pillerinin ticari kullanımı için önemli bir temel sunmakta ve gelecekte daha gelişmiş elektrolit malzemelerinin ve anot-elektrolit arayüz stabilitesinin iyileştirilmesi gerektiğini vurgulamaktadır.

# **DEVELOPMENT OF ARGYRODITE-TYPE $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ and $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ SOLID ELECTROLYTES FOR FULLY SOLID STATE LITHIUM SULFIDE BATTERIES**

## **SUMMARY**

The growing demand for energy storage technologies, particularly for electric vehicle applications and renewable energy integration, has spurred the development of safer, more efficient systems with higher energy densities. Among these, solid-state lithium-sulfur (SSLs) batteries have garnered increasing interest due to their potential to surpass traditional lithium-ion batteries in terms of energy density and safety. Lithium-sulfur (Li-S) batteries, renowned for their high theoretical energy density of up to 2600 Wh/kg, are considered a promising candidate for next-generation energy storage solutions. However, the commercialization of these batteries has been impeded by challenges such as limited cyclic stability, shuttle effects of polysulfides, and degradation of the electrode-electrolyte interface, which collectively contribute to performance losses over prolonged cycling. This thesis delves into the properties and electrochemical behavior of argyrodite solid electrolytes, specifically  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , in lithium-sulfur batteries. The study emphasizes their performance when combined with two types of anode materials: lithium metal (Li-metal) and lithium-silicon (Li-Si) composite anodes, aiming to evaluate their stability, ionic conductivity, and cyclic performance.

The synthesis of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  electrolytes was conducted via a solid-state reaction method, a process chosen for its simplicity and scalability. The resulting materials were extensively characterized using X-ray diffraction (XRD) to confirm crystallographic properties and phase purity, as well as scanning electron microscopy (SEM) to investigate morphological features critical for ensuring uniform ionic transport pathways. These characterizations provided valuable insights into the microstructural properties of the electrolytes, highlighting their dense and homogeneous structure, which is crucial for minimizing ionic resistance and maximizing conductivity. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed under varying conditions to assess the ionic conductivity of these solid electrolytes, revealing that both materials exhibit high ionic conductivities suitable for solid-state applications, particularly at elevated temperatures. For instance, the room-temperature ionic conductivity of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  was determined to be approximately  $1.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , while  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  exhibited a slightly higher conductivity of  $2.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , confirming their viability as solid electrolytes in high-performance batteries.

Electrochemical cells were assembled using the synthesized electrolytes paired with Li-metal and Li-Si anodes to examine their interface stability and overall battery performance. The electrochemical behavior of these cells was systematically studied through linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV), EIS, and charge/discharge cycling tests, providing insights into their reaction mechanisms and stability over repeated cycles. It was observed that both  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  exhibited enhanced ionic conductivity and improved performance when paired with

lithium-silicon alloy anodes, attributed to the alloy's higher compatibility and reduced interfacial resistance. Furthermore, the powder form of the Li-Si alloy facilitated easier assembly and contact within the electrochemical cells, suggesting its practical advantages as a solid-state anode material. On the other hand, the combination of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  with a Li-metal anode demonstrated superior initial stability and efficiency, though capacity degradation was evident with prolonged cycling.

The degradation mechanisms observed in Li-metal-based cells were attributed to the formation of lithium dendrites at the anode-electrolyte interface. These dendrites, which grow progressively during repeated cycling, penetrate the solid electrolyte, leading to short circuits and capacity loss. To address this challenge, surface coatings and interface modifications have been proposed as potential solutions to enhance the stability of Li-metal anodes. In contrast, the Li-Si anode exhibited better compatibility with  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , despite some limitations related to volume expansion during lithiation and delithiation. The electrochemical results demonstrated that, while the Li-metal anode achieved an initial capacity of 582 mAh/g with  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , this capacity declined to 430 mAh/g after 20 cycles, accompanied by a drop in efficiency to 73.9%. Conversely, the Li-Si anode achieved an initial capacity of 940 mAh/g with the same electrolyte, maintaining 58.51% efficiency after 100 cycles. These findings highlight the trade-offs between energy density, stability, and cycle life, underscoring the need for material innovations to optimize these parameters.

Further analysis was conducted to understand the role of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  as a solid electrolyte, which exhibited distinct advantages over  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  in terms of stability and ionic transport properties. When paired with a Li-Si anode,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  achieved an impressive initial capacity of 1450 mAh/g, albeit with a significant drop in efficiency to 52.41% after 100 cycles. This performance was attributed to the high ionic conductivity of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and its relatively stable interface with the anode. However, challenges such as the formation of an intermediate reaction layer at the interface and the partial decomposition of the solid electrolyte during cycling were identified as critical factors limiting long-term performance. The study also explored strategies to mitigate these issues, including the use of protective coatings, incorporation of buffer layers, and optimization of electrolyte composition to enhance interfacial stability.

In addition to electrochemical performance, the thermal stability and mechanical properties of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  were investigated to assess their suitability for practical applications. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) revealed that both materials exhibit excellent thermal stability up to 300°C, making them ideal candidates for high-temperature operating environments. Moreover, their mechanical properties, characterized through nanoindentation tests, demonstrated sufficient hardness and elasticity to withstand the mechanical stresses associated with battery assembly and operation. These findings underscore the robustness of argyrodite electrolytes and their potential to overcome the limitations of traditional liquid electrolytes in lithium-sulfur batteries.

The study further emphasizes the importance of optimizing the sulfur cathode to complement the performance of solid electrolytes. Sulfur, being highly insulating, requires conductive additives and binders to enhance its electrochemical activity. The development of composite cathodes incorporating sulfur, carbon, and polymeric binders was explored, revealing that the choice of cathode composition significantly influences the overall performance of SSLS batteries. Advanced fabrication techniques, such as vacuum infiltration and freeze-drying, were employed to achieve

uniform sulfur distribution within the cathode matrix, resulting in improved energy density and rate capability.

In conclusion, this thesis provides a comprehensive investigation into the behavior of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolytes in lithium-sulfur batteries, highlighting their potential to revolutionize energy storage technologies. The findings demonstrate that the combination of Li-Si anodes with argyrodite electrolytes offers a promising pathway for achieving high-performance solid-state batteries. However, significant challenges remain, particularly in terms of capacity retention, interfacial stability, and scalability. Addressing these challenges will require a multidisciplinary approach, integrating advances in materials science, electrochemistry, and engineering. This work lays the foundation for future research aimed at developing more efficient and durable solid-state lithium-sulfur batteries, paving the way for their commercial adoption in electric vehicles, renewable energy systems, and other critical applications.

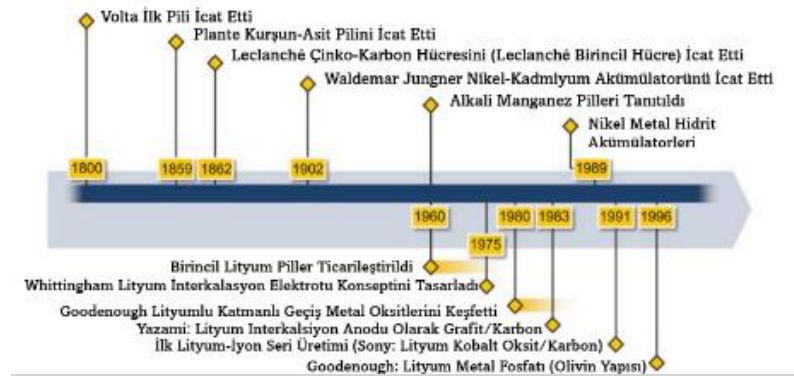




## 1. GİRİŞ

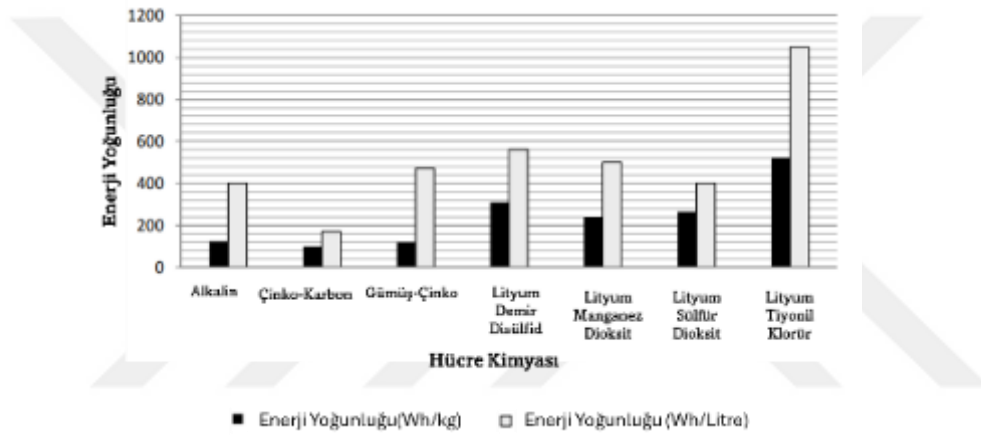
### 1.1. Enerji Depolama Teknolojilerine Genel Bakış

Enerji, modern toplumların vazgeçilmez ihtiyaçları arasında yer almaktadır ve sürdürülebilir kalkınmanın sağlanmasında kilit bir role sahiptir. Enerji kaynaklarının etkin bir şekilde depolanması ve kullanımı, günümüzde hayatın her alanında giderek daha kritik hale gelmiştir. Özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin istikrarlı bir şekilde kullanılması ve değişken enerji talebine yanıt verebilmesi açısından enerji depolama sistemleri büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, piller en yaygın ve etkili enerji depolama araçları olarak öne çıkmaktadır. Pillerin tarihi, 18. yüzyılda Alessandro Volta'nın geliştirdiği ilk elektrik piliyle başlamış ve bu icat, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen ilk cihaz olarak kabul edilmiştir Şekil 1.1. Pilin yıllara göre gelişim kilometre taşlarının genel görünümü şematik bir şekilde sıralanmıştır [1]. Volta'nın bu yeniliği, enerji depolama alanında bir devrime yol açmış ve günümüzdeki modern pil teknolojilerinin temelini oluşturmuştur. 20. yüzyılın ortalarına gelindiğinde, lityum iyon pillerin (LIB'ler) ortaya çıkışı ise enerji depolama teknolojisinde bir dönüm noktası olarak kabul edilmiştir [2]. Bu gelişme, özellikle taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara kadar geniş bir yelpazede enerji depolama ihtiyaçlarını karşılayarak modern toplumların yaşam biçimini köklü bir şekilde etkilemiştir.

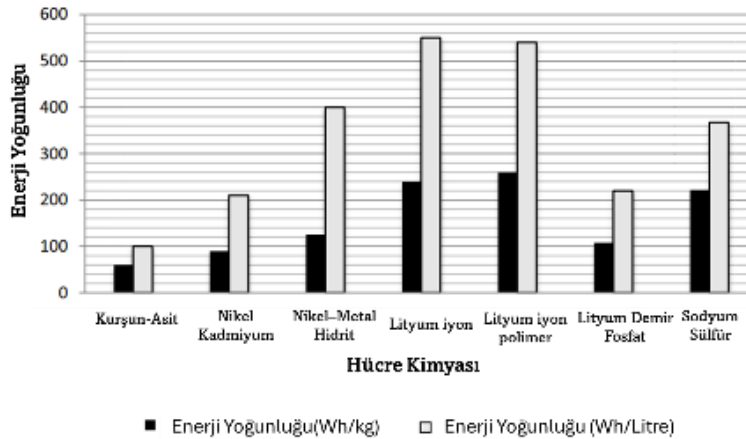


Şekil 1.1. Pilin gelişim kilometre taşlarının genel görünümü.

Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömürleri sayesinde, taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlarda geniş bir kullanım alanı bulmuştur [2, 4]. Piller genellikle birincil (tek kullanımlık) ve ikincil (şarj edilebilir) olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Birincil piller, enerji depolama kapasitesini tek bir kullanımda tüketir ve yeniden şarj edilemezler. Alkalın piller ve lityum piller, **Şekil 1.2**'de görüldüğü gibi birincil pillerin örneklerindendir [4]. Öte yandan, ikincil piller, şarj edilebilir özelliktedir ve tekrar tekrar kullanılabilir. Bu grup, lityum iyon piller, nikel-metal hidrit piller (NiMH) ve kurşun-asit piller gibi çeşitleri içerir. [5] İkincil piller, uzun ömürlü ve çevre dostu olmaları nedeniyle geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. **Şekil 1.3**'de İkincil pillere örnekler şematik olarak verilmiştir.



**Şekil 1.2.** Birincil hücrelerin enerji yoğunluğu karşılaştırması.



**Şekil 1.3.** İkincil hücrelerin enerji yoğunluğu karşılaştırması[6].

Lityum iyon piller, enerji depolama teknolojilerinde büyük bir ilerleme olarak kabul edilir. 1991 yılında Sony tarafından ticari olarak piyasaya sürülen bu piller, yüksek enerji yoğunluğu ve düşük kapasite kaybı gibi avantajlarıyla dikkat çekmiştir [7].

Ancak, lityum-iyon pillerin enerji yoğunluğu, günümüz teknolojisinin hızla gelişmesiyle birlikte güncel talepleri karşılamakta yetersiz kalmaktadır. ve bu durum, enerji depolama kapasitelerinin daha da artırılması gerekliliğini doğurmuştur [8]. Lityum ve sülfür arasındaki geri dönüşümlü redoks reaksiyonlarını temel alan Lityum Sülfür Pilleri (LSB) pilleri, günümüz lityum-iyon pillerine kıyasla üstün enerji yoğunlukları sayesinde, yeni nesil enerji depolama sistemlerinde mevcut lityum-iyon pillerin yerini alabilecek potansiyel bir teknoloji olarak değerlendirilmektedir. Son 60 yılda, özellikle son on yıllık süreçte, LSB'ler üzerine hem akademik hem de ticari anlamda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. İlk olarak 1960'larda ortaya atılan sülfür katot fikrinden, insansız hava araçlarında kullanılan mevcut ticari LSB'lara kadar olan süreç, çığır açan yenilikler ve bazı geriye dönüş adımlarıyla şekillenmiştir. Bu piller, sülfür bazlı katot materyalleri kullanarak yüksek enerji yoğunluğu sağlar [9]. Lityum sülfür piller, teorik olarak yüksek kapasite sunmasına rağmen, pratik uygulamalarda bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Özellikle, sıvı elektrolitlerin kullanımı, pil performansını olumsuz yönde etkileyen çeşitli problemleri beraberinde getirmektedir. Bu problemler arasında, elektrolit sızıntıları, düşük iyonik iletkenlik ve kısa ömür gibi sorunlar yer almaktadır [10].

## **1.2. Katı Elektrolit Kullanımı ve Tez Çalışmasının Amacı**

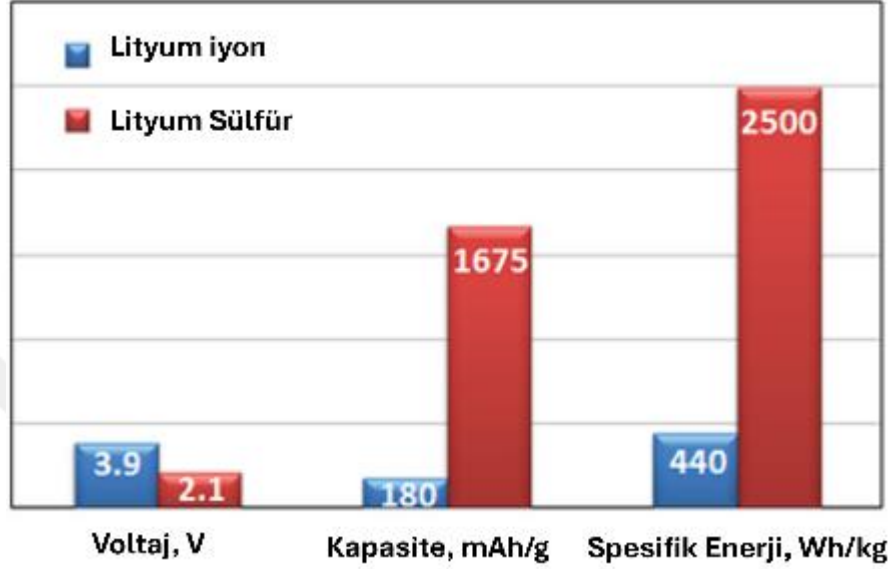
Son yıllarda, katı elektrolitlerin (KE'ler) kullanımı, lityum sülfür pillerin performansını iyileştirmek ve güvenliğini artırmak amacıyla araştırılmaktadır. Katı elektrolitler, sıvı elektrolitlerin güvenlik risklerini ortadan kaldırarak, daha yüksek enerji yoğunluğu ve daha uzun ömür sunmaktadır [11]. Argyrodite tipi katı elektrolitler, özellikle  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  bu alanda dikkat çekici ilerlemeler sağlamıştır [12].  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , argyrodite yapısının sağladığı kristal simetrisi ve iyon taşınım yolları sayesinde öne çıkarken,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , sülfür bazlı katı elektrolitlerde daha yüksek iyonik iletkenlik değerleri ile dikkat çekmektedir. Bu çalışmada,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in sentez yöntemleri, bu iki malzemenin kimyasal yapılarından kaynaklanan farklılıklar doğrultusunda optimize edilmiş ve elektrokimyasal performansları karşılaştırılmıştır. Deneysel prosedürlerde kullanılan sentez yöntemleri ve koşullar, her iki katı elektrolitin özgün yapısal özelliklerine uygun şekilde düzenlenmiştir. Literatürde,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in performansına dair bağımsız çalışmalar bulunmakla birlikte, bu iki malzemenin karşılaştırmalı analizini sunan araştırmaların sınırlı sayıda olduğu görülmektedir. Bu çalışma kapsamında, her iki katı elektrolitin sentez parametreleri optimize edilmiş,

yapısal ve elektrokimyasal özellikleri derinlemesine incelenmiş ve kapasite kaybı, iyonik iletkenlik ve elektrolit-anot ile elektrolit-katot ara yüz stabilitesi gibi kritik performans parametreleri detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.



## 2. LİTYUM SÜLFÜR PİLLER

### 2.1. Lityum Sülfür Pillerin Çalışma Prensibi



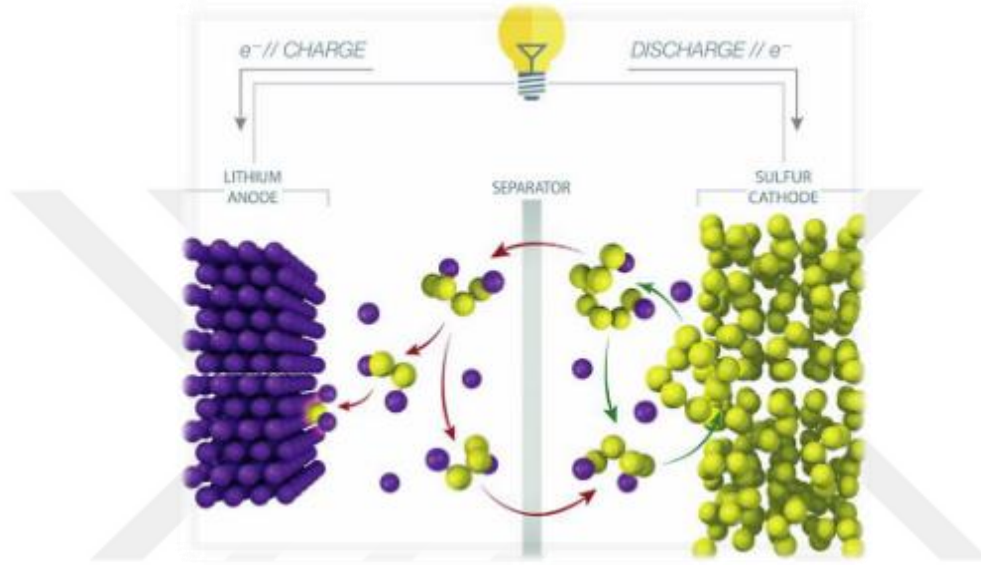
**Şekil 2.1.** S//Li (Li-S) sisteminin, LiCO<sub>2</sub>//grafit (Li-iyon) sistemine olan avantajları[13].

LSB'ler, yüksek teorik gravimetrik kapasitesi (1675 mAh) sebebiyle gelecek vaat eden bir seçenek olarak görülmektedir. LSB'lerdeki sülfürün kimyasal dönüşüm mekanizması, lityum iyon pillerdeki interkalasyon mekanizmasından daha yüksek enerji depolama yoğunluğu sağlar. Bunun nedeni, LSB'lerde sülfürün tam dönüşüm reaksiyonlarıyla lityum iyonlarını bağlayarak daha fazla elektron transferine izin vermesidir. İdeal bir hücrede, sülfür atomları iki elektron kabul ederek elemental sülfürün (Li<sub>2</sub>S) dönüşmesini sağlar. Ayrıca, sülfür doğada bol miktarda bulunur, kolayca erişilebilir ve nispeten ucuzdur; bu özellikler elektromobilité uygulamaları için oldukça elverişlidir.

LSB teorik gravimetrik kapasitelerini ve enerjilerini, Li-iyon pillerde kullanılan lityum giriş elektrotlarıyla karşılaştırmaktadır. Bu bağlamda, LSB'nin avantajları açıkça görülmektedir. Ancak, sülfürün yüksek teorik gravimetrik kapasitesine rağmen, elemental sülfürün ve onun indirgeme ürünlerinin (örneğin Li<sub>2</sub>S ve Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) yüksek

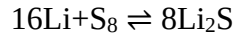
elektrik direnci nedeniyle, kompozit elektrotlarda iletken çerçeveler eklenerek sülfür içeriğinin seyreltilmesi gereklidir.

LSB , bir lityum metal anot, bir ayırıcı, bir elektrolit ve sülfür bazlı bir katot içerir. LSB'nin şematik bir görünümü ve şarj/deşarj anındaki görünümü **Şekil 2.2.**'de gösterilmiştir. Deşarj sürecinde, lityum metal oksitlenerek lityum iyonlarına dönüşür ve bu iyonlar elektrolit aracılığıyla sülfür katoduna hareket eder. Bu süreçte, Lityumun dönüşüm tipi Li-S bileşenleri oluşturur.[14]

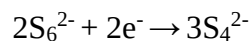
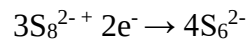
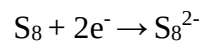


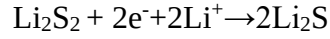
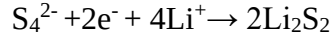
**Şekil 2.2.** sülfür pilinin basitleştirilmiş şematik çalışma mekanizması. Elektrolitte polisülfidin çözünmesi (yeşil oklar) ve istenmeyen mekik mekanizması (kırmızı oklar) [15].

Sülfürün çeşitli allotropları arasında, halka yapılı okta sülfür  $S_8$ , ortam sıcaklığında en kararlı olanıdır. Li/S redoks reaksiyonuna dayanan genel elektrokimyasal reaksiyon şu şekilde tanımlanır:

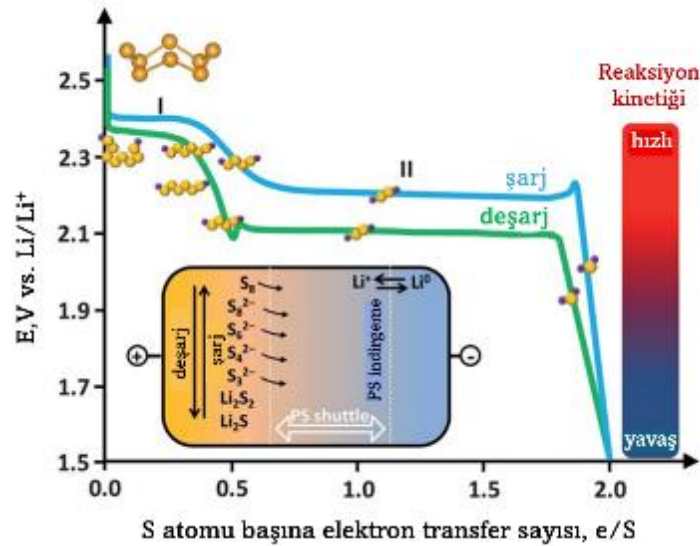


Li/S reaksiyon ürünleri  $Li_2S$  olsa da tüm reaksiyon şeması birkaç adım içerir.[16], [17] Deşarj sürecinde (lityumlaşma) katot tarafında meydana gelen ayrıntılı reaksiyonlar aşağıda listelenmiştir. Bu reaksiyonlarda yüksek dereceli polisülfid,  $S_8^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$ , ve  $S_4^{2-}$  çözünürken, düşük dereceli deşarj ürünleri  $Li_2S_2$  ve  $Li_2S$  çözünmez.



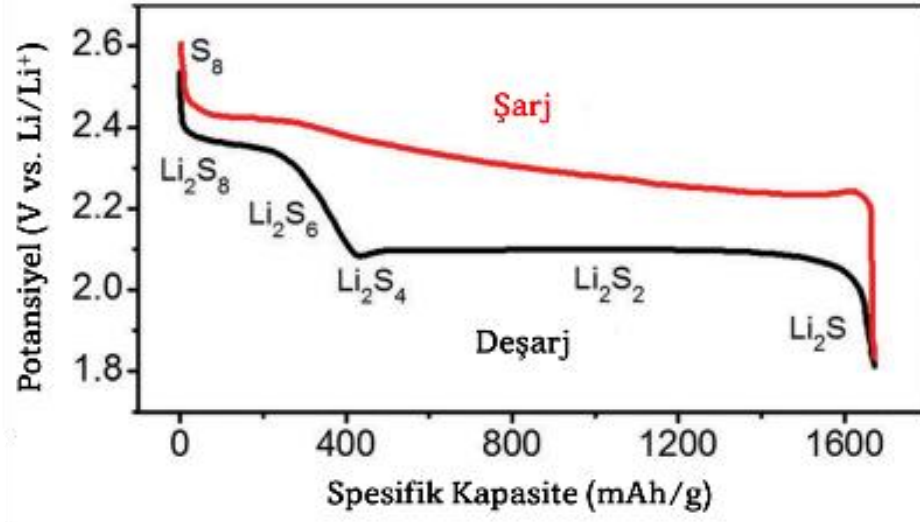


Lityum içermeyen sülfür esaslı katotlar LSB içerisinde kullanıldığında, hücrenin öncelikle deşarj edilip katotun lityum ile reaksiyonu sağlanmalıdır [18] Bu reaksiyon sırasında özellikle, dış elektrik devresinden elektrotla ulaşan elektronlar yardımıyla sülfür ile lityumlaşma ( $Li_2S_x$ ,  $1 \leq x \leq 8$ ) gerçekleşir. Deşarj sürecinin başında,  $S_8$  önce  $S_8^{2-}$ , sonra  $S_6^{2-}$  ve  $S_4^{2-}$  'ye indirgenir, bu da yaklaşık 2.4 V'lık bir üst seviyeye neden olur. İkinci düz plato ise,  $S_4^{2-}$ 'den  $S_2^{2-}$ 'ye geçişle birlikte 2.15 V'de olduğu **Şekil 2.3**'te gösterilmiştir [19]. İlk süreç, çözünür polisülfidler ( $Li_2S_x$ ,  $4 \leq x \leq 8$ ) meydana getirirken, ikinci süreç çözünmez  $Li_2S_2$  ve  $Li_2S$ 'in oluşumu ile ilişkilidir. Sonuç olarak, deşarj sürecinin sonunda elde edilen nihai ürün  $Li_2S$ 'tir. Tersine, sülfür katot şarj sürecinde,  $Li_2S$ , çeşitli ara polisülfidler aracılığıyla  $S_8$ 'e oksitlenir.



**Şekil 2.3.** Sülfürün ideal şarj-deşarj profilini gösteren elektrokimyası.

LSB'lar genellikle **Şekil 2.4**'teki gibi organik eter bazlı elektrolitlerde iki platosunu gösteren bir şarj/deşarj voltaj profili sergiler.[20], [21]



**Şekil 2.4.** Eter bazlı elektrolitlerde LSB ‘larının tipik iki platolu şarj/deşarj voltaj profili.

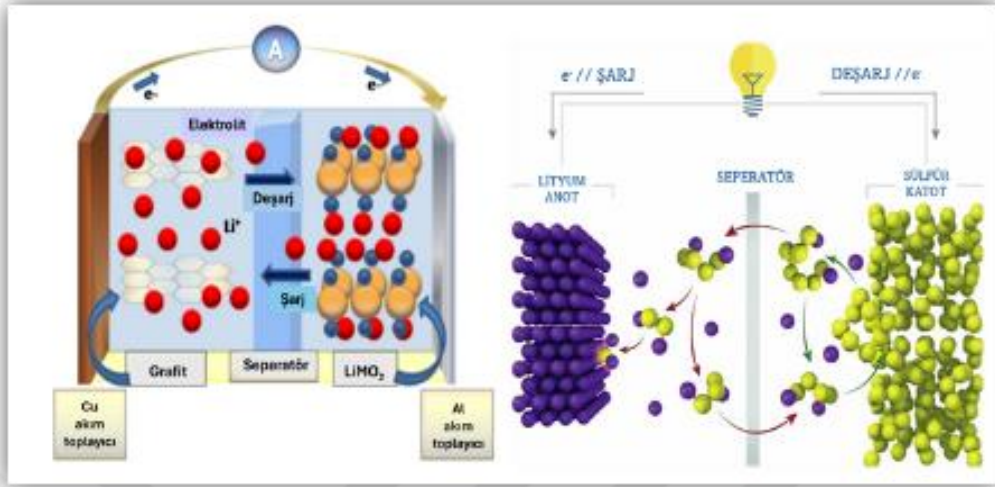
Deşarj sırasında, sülfür önce lityumlanarak uzun zincirli lityum polisülfid türlerine ( $S_8$ - $Li_2S_8$ -  $Li_2S_6$ -  $Li_2S_4$ ) dönüşür. Bu polisülfid türleri eter bazlı elektrolitlerde kolayca çözünür. Bu aşama, sülfürün teorik kapasitesinin %25’ini ( $418 \text{ mAhg}^{-1}$ ) sağlayan üst voltaj platosu tarafından temsil edilir. Daha fazla lityumlanma işlemi sırasında, çözülmüş uzun zincirli polisülfidler kısa zincirli sülfid türlerine ( $Li_2S_4$ -  $Li_2S_2$ -  $Li_2S$ ) dönüşür ve elektrot yüzeyinde katı halde yeniden çöker. Bu süreç, teorik kapasitenin geri kalan %75’ini ( $1255 \text{ mAhg}^{-1}$ ) sağlayan alt voltaj platosu ile temsil edilir. Şarj sırasında bu süreç tersine döner, ancak ara ürünler farklı olabilir[20], [21]. Genel olarak, LSB bataryalarının reaksiyon ilerledikçe katı- sıvı- katı dönüşümü geçirdiği görülür, bu da onları diğer batarya sistemlerinden ayıran bir özelliktir. Bu durum, LSB ‘larının daha karmaşık yönetim sorunlarına yol açmasının sebeplerinden biridir.

## 2.2. Lityum Sülfür Pillerin Avantajları ve Kısıtlamaları

Sülfür minerali yer kabuğunda en bol bulunan elementlerden biri olan,  $32 \text{ g/mol}$  atomik ağırlığıyla düşük maliyetli ve çevre dostu bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Geleneksel lityum-iyon pillerle karşılaştırıldığında, LSB (Li metal anotları ile) yüksek teorik enerji yoğunluğu sunmaktadır. Bu piller, her kükürt atomu başına iki elektron transferi temelinde  $2600 \text{ Wh/kg}$  enerji yoğunluğu potansiyeline sahiptir[22], [23].

**Yüksek Kapasite:** Lityum sülfür bataryaları, yüksek teorik spesifik kapasite sunar. Sülfür, her kilogram başına yaklaşık  $1675 \text{ mAh}$  kapasite sağlayabilir, bu da lityum-

iyon bataryalarına göre önemli bir artış anlamına gelir[24]. Bu yüksek kapasite, bataryaların daha uzun süre çalışmasını ve daha fazla enerji depolamasını sağlar.



**Sekil 2.5.** Lityum iyon ve Lityum sülfür pillerinin çalışma mekanizması.

Sülfürün lityum sülfür (Li-S) pillerde yüksek kapasite sağlamasının temel nedeni, enerji depolama mekanizmasının kimyasal dönüşüme dayanmasıdır. Sülfür, lityum iyonlarıyla reaksiyona girerek  $\text{Li}_2\text{S}$ 'e dönüşür ve bu süreçte bir molekül sülfür başına 16 lityum iyonu bağlanır. Bu dönüşüm mekanizması, çok elektronlu redoks reaksiyonlarını içerir ve sülfürün teorik kapasitesini 1675 mAh/g seviyesine çıkarır.

Ayrıca sülfür, düşük atom ağırlığı sayesinde hafif bir malzeme olarak enerji yoğunluğunu artırır. Buna karşın, Li-iyon pillerde kullanılan kobalt veya nikel gibi katot malzemeleri, lityum iyonlarının kristal yapıya girip çıktığı interkalasyon mekanizmasıyla çalışır. **Şekil.2.5'**te Lityum iyon ve Lityum sülfür pillerinin çalışma mekanizması görselleştirilmiştir[25]. Bu mekanizmada lityum iyonlarının hareketi, kristal kafesin stabilitesini koruma gerekliliği nedeniyle sınırlıdır ve yalnızca bir elektron transferine izin verir. Bunun sonucunda, kobalt ve nikel içeren katotların kapasitesi sülfüre göre oldukça düşüktür (örneğin,  $\text{LiCoO}_2$ 'nin teorik kapasitesi yaklaşık 140-150 mAh/g'dir). Sülfürün kimyasal dönüşüm mekanizması ve hafif yapısı, Li-S pillerin enerji depolama kapasitesini artırırken, interkalasyon mekanizmasıyla çalışan malzemeler kapasite açısından sınırlı kalmaktadır.

Lityum sülfür bataryalarının teorik kapasitesi, yüksek kapasiteli lityum metal anodu ile birleştiğinde, bataryaların yüksek performans ve uzun ömür sunmasını sağlar. Bu, özellikle yüksek enerji gereksinimleri olan uygulamalar için büyük bir avantajdır. Bu

sebeple, son yıllarda bu sistemlerle ilgili dünya çapında çok sayıda araştırma yapılmıştır.

**Düşük Maliyet:** Sülfür, doğada bol bulunan ve nispeten ucuz bir malzemedir. Bu, lityum sülfür bataryalarının maliyet etkinliğini artırır ve daha geniş çapta uygulanabilirliğini destekler. Katı elektrolitlerin maliyet avantajları, özellikle biyokütle türevi malzemeler kullanılarak elde edilen düşük maliyetli hücrelerde belirginleşmektedir. Örneğin, Li-S pillerinde kullanılan biyokütle bazlı, mekanik baskı uygulamadan kendi kendini yoğunlaştırabilen katotlar, yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluklarına ( $422 \text{ Wh kg}^{-1}$  ve  $446 \text{ Wh L}^{-1}$ ) ulaşılmasını sağlamaktadır. Bu tip katotlar, düşük miktarda elektrolit kullanımıyla birlikte, başlangıçtaki ilk 20 döngü için  $\$60/\text{kWh}$  ile  $\$90/\text{kWh}$  arasında maliyetlere sahiptir, bu da ticari Li-ion pillerin maliyetinden (yaklaşık  $\$100/\text{kWh}$ ) daha düşüktür. Bu durum, katı elektrolitlerin uygun maliyetli ve yüksek performanslı sistemler oluşturma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.[26]

**Çevresel Avantajlar:** Sülfür, çevreye zararlı atık üretmeyen ve geri dönüşümü kolay olan bir malzemedir. Bu, lityum sülfür bataryalarının çevre dostu olmasını sağlar ve sürdürülebilir enerji çözümleri için cazip bir seçenek sunar.

**Gelişmiş Güvenlik:** Lityum sülfür bataryaları, sıvı elektrolitlerin neden olduğu güvenlik risklerini azaltan katı elektrolitler ile kombinlenebilir. Bu, bataryaların daha güvenli ve dayanıklı olmasını sağlar.

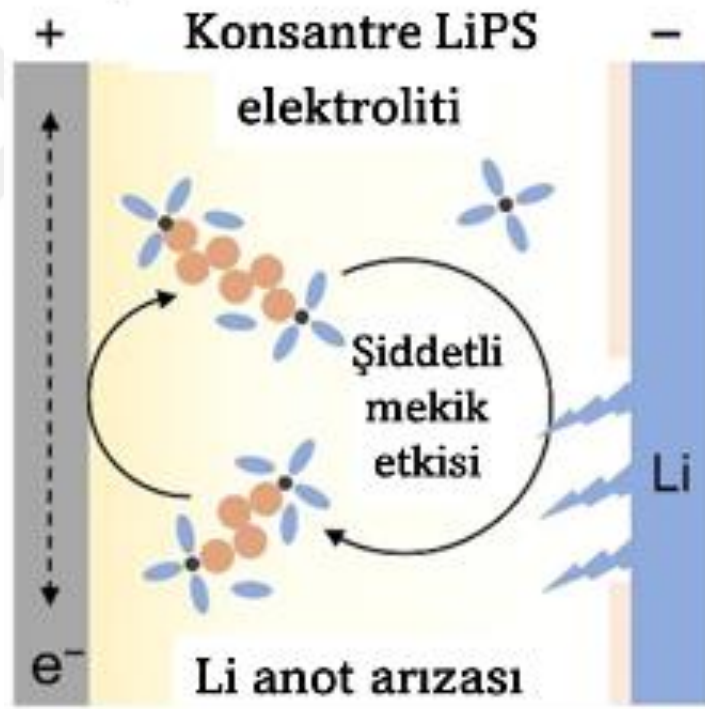
### 2.2.1. Lityum sülfür pillerdeki kapasite kaybı

Ara ürün lityum polisülfidlerin elektrolite çözünmesi: Döngü sırasında, uzun zincirli lityum polisülfid bileşenleri ( $\text{Li}_2\text{S}_4$ 'ten  $\text{Li}_2\text{S}_8$ 'e kadar) eter bazlı elektrolitlerde çözünür. Bu durum, aktif malzemenin sürekli olarak kaybına yol açar ve bazı polisülfidler çözünmüş halde kalır, bu da deşarjın sonunda lityum sülfitin katoda geri indirgenmesini veya yükseltgenmesini engeller. Bu nedenle, düşük deşarj kapasiteleri ve hızlı kapasite azalması sıklıkla görülür.[20], [21]

Sülfür ve lityum sülfitin düşük elektriksel iletkenliği: Hem sülfür hem de lityum sülfitin yalıtkan özellikleri, aktif malzemenin verimli bir şekilde kullanılmasını zorlaştırır. Deşarj sırasında lityum sülfitin indirgenmesini, aynı zamanda katot yüzeyinin pasivasyonuna neden olarak, elde edilebilecek deşarj kapasitesini sınırlar.

Lityasyon sırasında sülfürün büyük hacimsel genişlemesi: Sülfür ve lityum sülfite arasındaki yoğunluk farkı (sırasıyla 2.03 ve 1.66 g/cm<sup>3</sup>) nedeniyle, sülfür lityum sülfite dönüşürken büyük bir hacimsel genişleme yaşar, bu da elektrot seviyesinde tozlaşma ve yapısal hasara yol açabilir. [20], [21]

LSB bataryalarının başarılı bir şekilde ticarileştirilmeden önce lityum anot tarafında da aşılması gereken bazı sorunlar bulunmaktadır: Polisülfid mekik etkisi: Uzun zincirli lityum polisülfidleri (Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>'ten Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>'e kadar) elektrolitte çözünerek lityum anotuna difüze olabilir ve burada kimyasal olarak daha düşük zincirli polisülfidlere indirgenebilir. Bu kısa zincirli polisülfidler tekrar sülfür katoduna geri dönerek yeniden oksitlenebilir.[27] Bu parazitik polisülfid mekik etkisi, esasen içsel bir kısa devre olup, kendiliğinden deşarj ve döngü sırasında düşük kulombik verimliliğine yol açar.



**Şekil 2.6.** Pratik Li-S bataryalarda hızlı lityum metal anot arızası[28].

Düzensiz katı elektrolit ara yüzeyi (SEI): Lityum metal oldukça reaktiftir ve elektrolitle reaksiyona girerek yüzeyde bir SEI (katı elektrolit ara yüzeyi) oluşturur. Bu SEI, iyonik olarak iletken ancak elektronik olarak yalıtkan bir tabakadır.[27] Ancak, çoğu durumda SEI düzensiz olup lityum metal yüzeyini yeterince pasivize edemez, bu da sürekli istenmeyen yan reaksiyonlara yol açar. Bu hem lityum metali hem de elektroliti tüketir. Düşük tersinir reaksiyon ve kulombik verimliliğiyle

sonuçlanır. Lityum sülfür katı pillerde, SEI (Solid Electrolyte Interphase) tabakası, lityum metal anot ile elektrolit arasındaki etkileşim sonucu oluşur. Şarj sırasında lityum iyonları, elektrot yüzeyine hareket eder ve burada elektrolit bileşenleriyle reaksiyona girerek ince bir koruyucu tabaka oluşturur. SEI tabakası, genellikle lityum karbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), lityum oksitler ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), lityum sülfür bileşenleri gibi bileşenlerden oluşur.

Bu tabaka, lityum metalin doğrudan elektrolitle etkileşimini engelleyerek pilin stabilitesini artırır ve dendrit oluşumunu önlemeye yardımcı olur. Ancak SEI tabakasının çok kalınlaşması, iyon iletkenliğini azaltarak pilin kapasitesinin düşmesine neden olabilir. Aynı şekilde, SEI tabakasının düzgün oluşmaması, elektrot yüzeyinde reaktif bileşiklerin birikmesine ve batarya performansında azalmaya yol açabilir. SEI'nin yararlı olduğu durumlar, lityum metalin stabilizasyonunu sağladığı ve dendrit oluşumunu engellediği durumlardır. Zararlı olduğu durumlar ise, SEI'nin aşırı kalınlaşması ya da bozulması sonucu elektrotun yeniden yüklenemez hale gelmesi ve kapasite kayıplarının yaşanmasıdır. Lityum metal dendritlerinin büyümesi: Dendrit, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında elektrot yüzeyinde oluşan, iğne benzeri ve ağaç dalına benzeyen metalik birikintilerdir. Özellikle lityum metal pillerde, şarj ve deşarj süreçlerinde lityum iyonlarının düzensiz bir şekilde metalik lityum olarak birikmesi sonucu meydana gelir. Dendritler, elektrotlar arasında kısa devreye yol açarak pilin güvenliğini tehlikeye atabilir ve pil ömrünü kısaltabilir. Bu nedenle dendritlerin oluşumu, batarya teknolojisinde önemli bir araştırma konusudur. Lityum dendritlerinin büyümesi, SEI'nin sürekli olarak kırılmasına ve yeniden oluşmasına neden olur, bu da lityum metali ve elektroliti daha da tüketir (**Şekil 2.6.**) [27], [28]. Sonuç olarak, batarya, elektrolitin tükenmesi ve kalın SEI'nin yüksek empedansı ile sonuçlanır. Dendritlerin kopması, lityum metal anotlarıyla teması kaybettirir ve ölü lityuma dönüşür, bu da Kulombik verimliliğinde daha fazla kayba neden olur. Ayrıca, dendritler separatörü delip içsel kısa devrelere yol açarak ciddi güvenlik riskleri oluşturabilir.

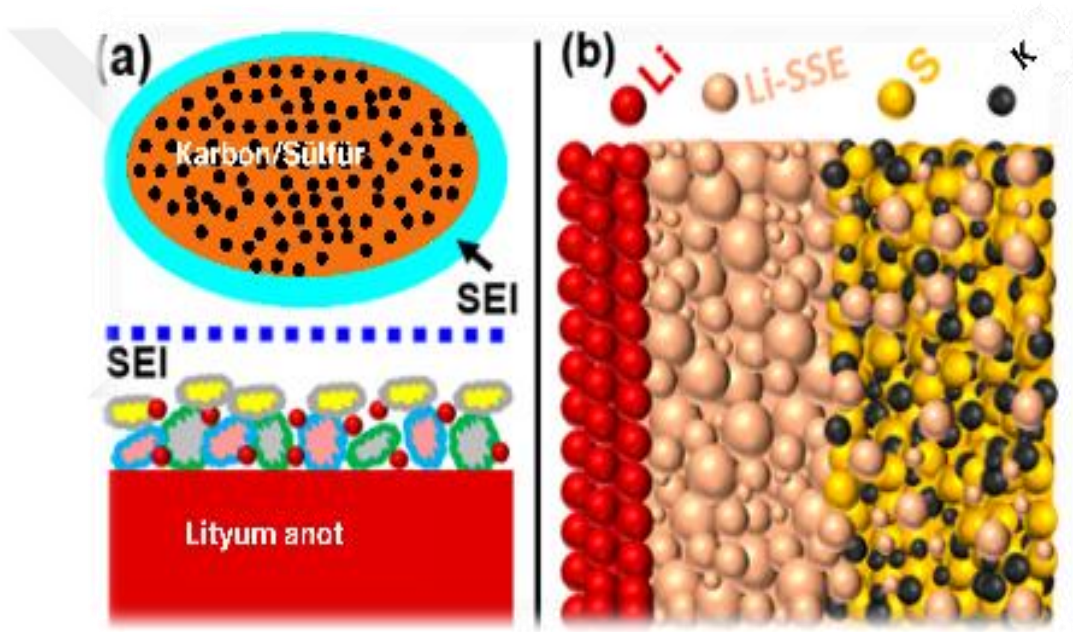
## **2.3. Katı Elektrolitlerin Özellikleri ve Uygulamaları**

### **2.3.1. Katı hal lityum sülfür piller ve sıvı hal lityum sülfür piller çalışma prensipleri**

Bir LSB pilinin ticarileşebilmesi için, elektrolitin birçok gereksinimi karşılaması gerekmektedir: yüksek iyonik iletkenlik, iyi polisülfid çözünürlüğü, düşük viskozite,

elektrokimyasal stabilite, lityuma karşı kimyasal stabilite ve güvenlik [29]. LSB hücrelerinde uygunlukları değerlendirilen farklı türde yeni elektrolitler arasında polimer elektrolitler ve seramik elektrolitler bulunmaktadır.

Son yirmi yıldır, lityum-iyon batarya teknolojisinde yapılan yoğun araştırmalar, yüksek enerji yoğunluğuna sahip elektrokimyasal sistemlerde yangın ve patlama riski oluşturan sıvı elektrolitlerin güvenlik ve dayanıklılık sorunlarını optimize etmeye çalışmıştır. Bu bağlamda, yanıcı olmayan katı elektrolitler etrafında inşa edilen "tam katı hal" bataryalar, iyi bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, bu tür bataryaların geliştirilmesi, ortam sıcaklığında yüksek lityum iyonik iletkenliğine ve yüksek elektrokimyasal stabiliteye sahip bir elektrolit kullanılmasını gerektirmektedir.



**Şekil 2.7.** LSB Elektrot-Elektrolit Arayüzleri ile İlgili Ana Konular: (a) Geleneksel Li-S Pilleri ile Organik Sıvı Elektrolitler, (b) Seramik Katı Elektrolitler ile Katı Hal Li-S Pilleri[30], [31].

Katı elektrolitler, lityum iyon pillerde sıvı elektrolitlerin yerine kullanılan, katı halde bulunan malzemelerdir. Bu elektrolitler, iyon yüklerini taşıyabilme yetenekleriyle tanınır ve yüksek enerji yoğunlukları, güvenlik ve uzun ömür gibi avantajlar sağlar. Katı Elektrolitlerin temel özellikleri şunlardır:

- **Yüksek İyonik İletkenlik:** Katı Elektrolitlerin çalışabilmesi için yüksek iyonik iletkenlik sağlanmalıdır. Bu, elektrolitin iyonları taşıırken düşük direnç göstermesi anlamına gelir. Lityum sülfür ve lityum argyrodit gibi bazı katı elektrolitle kristal yapılarındaki geniş iyon geçiş yolları ve mobil lityum iyonlarının kolay hareketini

destekleyen düzenli atomik düzenlemeler sayesinde, oda sıcaklığında  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  S/cm [32] mertebesinde yüksek iyonik iletkenlik değerleri sunar.

- **Elektron İzolasyon:** Katı Elektrolitlerin elektriksel iletkenliğe sahip olmaması, onları etkili bir şekilde koruyan ve kısa devreleri önleyen bir özellik sağlar. Bu izolasyon, Katı Elektrolitlerin güvenlik özelliklerini artırır.
- **Kimyasal Stabilité:** Katı elektrolitler, sıvı elektrolitlere kıyasla daha yüksek kimyasal stabilité sunar. Bu, yüksek sıcaklıklarda ve agresif kimyasal ortamlarda uzun süre dayanabilmeleri anlamına gelir. Katı elektrolitler, genellikle yüksek ergime noktalarına ve düşük reaktiviteye sahip oldukları için sıvı elektrolitlere göre daha stabil özellikler sergiler. Bu özellikler, elektrotlarla olan reaksiyonları sınırlayarak korozyona karşı dayanıklılık sağlar ve aynı zamanda polar yapıların iyon taşınımına elverişli olduğu bir ortam oluşturur. Ayrıca, uçucu organik çözücüler içermemeleri, yanıcılık ve sızıntı riskini ortadan kaldırarak termal ve kimyasal stabilitéyi artırır.
- **Mekanik Dayanıklılık:** Katı elektrolitler, yüksek mekanik dayanıklılıkları sayesinde fiziksel aşınma ve çatlama gibi sorunlara karşı direnç gösterir. Bu dayanıklılık, özellikle elektrolitlerin süresel stabilitesini ve güvenliğini artırır. Sülfür bazlı elektrolitler( $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ ), birçok aktif malzemeye (örneğin, 100-200 GPa) ve garnetler gibi oksit bazlı katı elektrolitlere kıyasla (örneğin,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  veya LLZO ve  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  veya LLTO için 100-200 GPa[33]) oldukça düşük bir Young modülüne ( $\sim 20$  GPa) sahiptir. Bu durum başlangıçta, sülfür bazlı elektrolitlerin katı hal bataryalarında gerilme uyumu açısından üstün özellikler sergileyebileceğini düşündürmüştür. Özellikle gerilme kaynaklı arayüz problemlerinin azaltılmasında bu özellik önemli bir faktör olarak değerlendirilmektedir. Ancak, bu avantajın pratik uygulamalarda ne derece etkili olduğu ve sülfür bazlı elektrolitlerin tasarım ve seçiminde belirleyici faktörlerin tam olarak anlaşılabilmesi için, daha kapsamlı deneysel ve teorik çalışmaların gerçekleştirilmesi gerekmektedir[34].

## 2.4. Katı Elektrolit Türleri

Katı elektrolitler **Tablo 2.1**'de belirtilen çeşitli kimyasal yapılarla sınıflandırılır:

**Tablo 2.1.** Tam katı hal lityum sülfür pillerinde katı hal elektrolit malzemelerinin avantajları ve dezavantajlarının özeti.

| Tip                                    | Malzeme                                                                                                                                                                                     | $\sigma_{Li^+}$<br>(S cm <sup>-1</sup> ) | Avantaj                                                                                                                                                                                   | Dezavantaj                                                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Sülfür bazlı katı elektrolitler</b> | Cam/cam-seramikler $Li_2S-P_2S_5$<br>kristalin thio-LISICONs: $Li_{10}MP_2S_{12}$<br>(M=Ge, Sn, Si)<br>$Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$ Argyrodit:<br>$Li_6PS_5X$ (X=Cl, Br, I) | $10^{-2}-10^{-3}$<br>(RT)                | Düşük tane sınırı direnci.Oda sıcaklığında son derece yüksek iletkenlik.Mükemmel mekanik dayanıklılık ve esneklik.Kolay soğuk presleme.Polisülfid mekik etkisini baskılayabilme.          | Ham maddelerin yüksek maliyeti (örneğin, Ge elementi)Li metal ve oksit katot malzemeleri ile düşük uyumluluk.Büyük katı-katı ara yüzey direnci.Nem ve hava karşısında hassasiyet.Düşük oksidasyon stabilitesi |
| <b>Oksit bazlı katı elektrolitler</b>  | Li gamet: $Li_7La_3Zr_{12}O_{12}$ NASICON tipi:<br>$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ , $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$<br>Perovskit                                                             | $10^{-3}-10^{-4}$<br>(RT)                | İyi termal ve kimyasal stabilite,Oda sıcaklığında yüksek iletkenlik,Çevre dostu,Düşük maliyet,Atmosferik stabilite,Mükemmel mekanik dayanıklılık,Polisülfid mekik etkisini baskılayabilme | Yüksek tane sınırı direnci; Büyük katı-katı ara yüzey direnci,Büyük ölçekli üretimde pahalı,Li metale karşı düşük ıslatılabilirlik                                                                            |
| <b>Katı polimer elektrolitler</b>      | PEO-LiX (X=ClO <sub>4</sub> , PF <sub>6</sub> , BF <sub>4</sub><br>N(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , vb.)                                                                  | $10^{-4}$<br>(60–80 °C)                  | Esnek, hacim değişimine tolerans gösterebilme,Elektrotlarla iyi uyumluluk,Düşük kayma modülü                                                                                              | Sınırlı termal stabilite,Düşük oksidasyon voltajı,Düşük Li <sup>+</sup> transfer sayısı ( $t_{Li^+}$ ),Oda sıcaklığında düşük iyonik iletkenlik,Polisülfid mekik etkisini tamamen engelleyememe               |

Sülfür bazlı katı elektrolitler, **Tablo 2.1.**'de görüldüğü gibi oda sıcaklığında yüksek iyonik iletkenlik, düşük tane sınırı direnci ve polisülfid mekik etkisini baskılayabilme gibi avantajlara sahiptir[35], [36], [37].

Bununla birlikte, yüksek maliyetli ham maddeler (örneğin, Ge elementi), düşük oksidasyon stabilitesi ve neme karşı hassasiyet gibi dezavantajları bulunmaktadır. Oksit bazlı katı elektrolitler ise iyi termal ve kimyasal stabilite, çevre dostu olma ve düşük maliyet gibi üstünlükler sunarken, yüksek tane sınırı direnci, büyük katı-katı arayüzey direnci ve büyük ölçekli üretimde yüksek maliyet gibi sınırlamaları vardır. Katı polimer elektrolitler, esneklik, hacim değişimlerine tolerans ve elektrotlarla iyi uyumluluk sağlarken, düşük iyonik iletkenlik, sınırlı termal stabilite ve düşük

oksidasyon voltajı gibi sorunlara sahiptir. Bu farklılıklar, malzemelerin spesifik uygulamalardaki gereksinimlere göre seçilmesini ve tasarlanmasını gerektirir[38] .

## 2.5. Katı Elektrolit Uygulamaları

Katı elektrolitler, birçok ileri düzey enerji depolama ve dönüşüm teknolojisinde kullanılmaktadır:

- **Lityum İyon Piller:** Katı elektrolitler, lityum iyon pillerin güvenliğini artırmak ve enerji yoğunluğunu yükseltmek amacıyla kullanılabilir. Bu pillerde, katı elektrolitler sıvı elektrolitlerin yerini alarak, daha yüksek güvenlik ve uzun ömür sağlar.
- **Yüksek Enerji Yoğunluklu Piller:** Katı elektrolitler, özellikle lityum sülfür pillerde, yüksek enerji yoğunluğu sunarak elektrikli araçlar ve yenilenebilir enerji sistemlerinde kullanılabilir.
- **Yüksek Sıcaklık Piller:** Katı elektrolitler, yüksek sıcaklıklara dayanıklı pillerin üretiminde önemli rol oynar. Özellikle endüstriyel uygulamalar ve uzay araştırmalarında bu tür pillerin kullanımı yaygındır.

## 2.6. Katı Hal Elektrolitlerin Dezavantajları

Katı Hal Elektrolitleri yüksek enerjili lityum pillerin güvenliği artırılmış şekilde geliştirilmesine büyük bir potansiyel sunar. KE'ler, pillerin genel performansını iyileştirmek için umut verici adaylar olsalar da, gerçek dünya uygulamaları için birçok kritik sorun çözülmelidir. Katı elektrolitlerin bazı dezavantajları, iyonik iletkenlikleri ile ilgilidir. Örneğin, oksit tabanlı lityum katı elektrolitlerinin iletkenlikleri genellikle  $1 \text{ mS cm}^{-1}$ 'nin altındadır ve bu, performans açısından sınırlayıcı bir faktör olabilir[39]. Ayrıca, bu elektrolitlerin mekanik sertlikleri ve iyi temas sağlamak için sinterleme gereksinimleri, pratik kullanımda önemli zorluklar yaratmaktadır. Diğer taraftan, sülfür tabanlı katı elektrolitler, yüksek iyonik iletkenlik sunmalarına rağmen, bu malzemelerin yüksek lityum içeriği ve işleme zorlukları maliyet artışına yol açabilir. Bu bağlamda, yeni malzemelerin tasarımı ve mevcut malzemelerin iyileştirilmesi için daha fazla araştırma ve yenilikçi yöntemler gereklidir. Katı elektrolitlerin uzun vadeli stabilitesini etkileyen önemli dezavantajlardan biri, elektrotlar ve elektrolit arasındaki kimyasal ve elektrokimyasal kararsızlıklardır. Sülfür bazlı KE'ler için, yumuşak

yapıları hacim değişimini tolere etme yeteneği sağlasa da, kompozit katotlarda temas kaybı bildirilmiştir.[40]

Özellikle lityum tiyofosfatların aktif malzemelerle etkileşime girerek yüksek veya düşük potansiyellerde dekompozisyona uğraması, dirençli ara yüzeylerin oluşmasına neden olabilir. Bu durum, pilin zamanla performans kaybına yol açmasına sebep olur. Ayrıca, katı elektrolitlerin lityum metal anodu ile temasında büyüyen SEI (katı elektrolit ara yüzeyi) tabakasının kalınlığının daha önce olduğundan fazla olduğu ve bunun da koruma stratejilerini zorlaştırdığı bulunmuştur.[41]

- **Düşük İyonik İletkenlik:** Özellikle düşük sıcaklıklarda, KE'lerin düşük iyonik iletkenlikleri önemli bir sorun teşkil etmektedir.
- **Yüksek Arayüz Direnci:** Elektrot-elektrolit katı-katı arayüzlerinde büyük arayüz direnci problemleri yaşanabilir.
- **Zayıf Elektrokimyasal Uyumluluk:** KE'ler, lityum-metal anodikler ve yüksek voltajlı katot materyalleri gibi elektrotlarla zayıf elektrokimyasal uyumluluk gösterebilir. Elektrotlarla birlikte bozulmuş fiziksel stabilite, büyük arayüz stres değişimlerine yol açar.,

## **2.7. Katı Elektrolit Sorunları ile İlgili Stratejiler ve Gelecek Perspektifleri**

### **2.7.1. İyonik iletkenliği artırma çalışmaları**

KE'lerin düşük iyonik iletkenliğini artırmak amacıyla, çeşitli malzeme tasarımı ve sentez yöntemleri araştırılmaktadır. Örneğin, nanoyapı ve kompozit elektrolitler gibi yenilikçi yaklaşımlar kullanılmaktadır. Nanoyapıların, iyonların katı elektrolit içinde daha hızlı hareket etmesini sağladığı ve böylece iyonik iletkenliği artırdığı gözlemlenmiştir. Bu, genellikle nanoyapıların yüksek yüzey alanı, küçük tane boyutları ve daha homojen yapılarından kaynaklanır. Nanoyapılar, iyonların difüzyon yolunu kısaltarak ve daha fazla aktif yüzey sağlayarak, iyonların elektrolit içinde daha hızlı hareket etmesine olanak tanır.

Ayrıca, kompozit elektrolitlerde kullanılan katkı maddeleri, örneğin lityum sülfat ve lityum fosfat, elektrolitin mikro yapısını düzenleyerek iyonların daha serbest hareket etmelerini sağlar. Bu katkı maddeleri, katı elektrolit içinde bağ yapısını iyileştirerek iyonların daha az dirençle geçiş yapmalarını sağlar. Nanoyapılar ve katkı maddeleri,

iyonların hareketini hızlandırarak katı elektrolitlerin iyonik iletkenliğini artırır ve batarya performansını iyileştirir.

### 2.7.2. Arayüz direncini azaltma çalışmaları

Katı elektrolitlerin elektrotlarla olan arayüz direncini azaltmak için çeşitli katkı maddeleri ve kaplama malzemeleri kullanılmaktadır. Bu malzemeler, elektrot ve elektrolit arasındaki etkileşimi iyileştirerek, iyon iletimini hızlandırmak ve kimyasal reaksiyonları minimize etmek amacıyla seçilmektedir. Yüzey kaplamaları olarak genellikle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$  gibi malzemeler tercih edilmektedir. Bu kaplamalar, elektrot yüzeyinde bir koruyucu tabaka oluşturarak, elektrot ile elektrolit arasındaki doğrudan etkileşimi engeller ve SEI tabakasının stabilitesini artırır. Ayrıca,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  gibi lityum iletken katkı maddeleri, elektrolitlerin iyonik iletkenliğini iyileştirir ve elektrotlar arasındaki arayüzdeki dirençleri azaltır. Bu katkı maddeleri, elektrolitlerin yapısını güçlendirerek, daha verimli bir iyon geçişi sağlarken, elektrot yüzeyindeki reaksiyonları da denetler. Bu malzemeler iyon iletkenliğini artırma ve kimyasal reaksiyonları kontrol etme mekanizmalarıyla çalışarak, batarya performansını ve stabilitesini optimize eder. Sülfürlerin bazı çözücülerde çözünürlüğü sayesinde, sülfür elektrolitler ile gözenekli katotlar arasında tam infiltrasyon sağlamak için bir çözelti yöntemi geliştirilmiştir. KE çözeltileri, gözenekli bir elektrot tabakasına doğrudan kaplanarak kararlı iyonik temaslı kompozit katotlar elde edilebilir.

Örneğin, Kim ve arkadaşları, LPSCl infiltrasyonu yapılmış elektrotların sıvı muadillerinden daha yüksek kapasite sergilediğini bildirmiştir. Geleneksel soğuk preslenmiş katı sülfür pelletlerine kıyasla, çözelti yöntemiyle üretilen sülfürler, ticari roll-to-roll üretim süreçleriyle uyumlu, geniş ölçekli ve ince KE tabakalarını gerçekleştirmek için daha pratik bir yöntem sunmaktadır. Çamur kaplı kompozit elektrotlar kullanılarak tam katı hal piller elde edilmiştir [42]. Chen ve arkadaşları, elektrolit çamurunun katot tabakasına doğrudan döküm yöntemiyle kaplanmasıyla katot destekli bir SSB rapor etmişlerdir; bu yöntemle yığın işlemine kıyasla ara yüzey teması iyileştirilmiş ve paralel pil dizilimlerinden oluşan 3 katmanlı bir 9 V ASSB elde edilmiştir. Polimer ve sülfür çözeltilerinin ıslanabilirliği, sert katot parçacıklarıyla mekanik olarak kararlı ara yüzeyler elde etmek için pratik bir yöntem sunmaktadır; ancak elektrokimyasal stabilite ve geniş ölçekli üretimle ilgili zorlukların aşılması hala geliştirilmesi gereken alanlardır.[43]

### 2.7.3. Elektrokimyasal uyumluluğu geliştirme çalışmaları:

KE'lerin elektrotlarla uyumluluğunu artırmak amacıyla, elektrot malzemelerinin ve elektrolitlerin kimyasal uyumluluğu üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Örneğin, yeni nesil lityum metal anotları ve yüksek voltajlı katot malzemeleri ile KE'lerin uyumunu artıran elektrolit formülasyonları geliştirilmektedir. Ayrıca, elektrotlarla KE arasındaki reaksiyonları engellemek için elektrolitlerin kimyasal stabilitesini artırmaya yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlar arasında, özellikle elektrot yüzeylerinde meydana gelen bozunma reaksiyonlarını önlemek amacıyla kaplamalar kullanılması öne çıkmaktadır.  $\text{LiNbO}_3$  veya  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  gibi kaplamalar, iyonik iletken fakat elektronik yalıtkan malzemelerle yapılan yüzey modifikasyonları, katot-elektrolit ( $70\text{Li}_2\text{S}\cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ ) arasındaki kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonları engelleyerek elektrolitlerin oksidasyonunu önlemektedir ve son yıllarda başarılı sonuçlar vermiştir.[44]

Ancak bu kaplamalar, KE'nin potansiyel kaybını azaltarak kısmi koruma sağlasa da, hala kimyasal bozunma ve malzeme karışımı gözlemlenmekte ve elektrot ile elektrolit arasındaki yeni ara yüzeylerin tanıtılması, daha fazla karmaşıklığa yol açmaktadır. Wenzel ve arkadaşları,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in metalik lityum ile temasında ara yüzeyin kimyasal kararlılığını incelemişlerdir. XPS yöntemi kullanılarak yapılan ölçümler, zamanla EIS verilerindeki değişimle uyumlu olarak  $\text{Li}_2\text{S}$  ve  $\text{Li}_3\text{P}$ 'den oluşan bir ara tabakanın büyüdüğünü göstermiştir.[45] Bu nedenle, kaplamaların işlevselliği ve uzun vadeli stabilite konusuna daha derin bir anlayışa ihtiyaç duyulmaktadır. [41] Lityum anot tarafında, KE'ler ile lityum arasındaki teması iyileştirmek amacıyla yapay SEI katmanları kullanılmaktadır. Garnet elektrolitlerinde,  $\text{Li}_2\text{O}$  ve Zn tabanlı interfaiz katmanları, lityumun ıslatılabilirliğini artırarak interkondaktif direnci azaltmaktadır. Bu tür modifikasyonlar, elektrolitlerin kimyasal stabilitesini artırırken, lityum dendritlerinin oluşumunu engellemeye yardımcı olmaktadır.

### 2.7.4. Fiziksel stabiliteyi artırma çalışmaları

KE fiziksel stabilitesini artırmak için, malzeme bilimi ve mühendisliği alanında yenilikçi çözümler araştırılmaktadır. Örneğin, malzeme yapısının optimize edilmesi ve mekanik streslerin azaltılması, elektrot ve elektrolit arasındaki fiziksel uyumsuzlukları en aza indirmeyi amaçlamaktadır. Ayrıca, malzemelerin büzülme ve genişleme gibi fiziksel değişimlere karşı dayanıklılığını artıran yöntemler üzerinde çalışmalar devam etmektedir. KE'lerin stabilitesini artırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir.

Özellikle, lityum dendrit büyümesini engellemek amacıyla ara yüzey modifikasyonları ön plana çıkmıştır.

Örneğin, Au tabakasının kullanılması, elektrolit-elektrot arasındaki temas problemini azaltarak lityum dendrit oluşumunu geciktirmiştir. Ayrıca, KE'lerin yüzey pürüzsüzlüğünün artırılması ve yüksek yoğunluklu mikro yapılar oluşturulması dendrit büyümesini engellemek için etkili bulunmuştur. Katot malzemelerinin hacim değişiminden kaynaklanan mekanik stresleri azaltmak için, daha esnek sülfür esaslı elektrolitler tercih edilmiş ve bu tür elektrolitlerin ara yüzeylerdeki çatlak oluşumunu sınırladığı gösterilmiştir. Bununla birlikte, dış basınç uygulanması da KE'ler ve elektrotlar arasındaki temas kaybını azaltarak hücre stabilitesini artırmaktadır. Örneğin Li, Hirayama ve arkadaşlarının LGPS elektrolit kullanarak ürettiği In-Li/LGPS/Ti2S katı hal pillerinde, 228 MPa basınç altında elektrokimyasal performansın iyileştiği bildirilmiştir.[38] Bu çalışmalar, hem mekanik hem de kimyasal stabilitenin optimize edilmesinin katı hal pillerinin performansını artırmada kritik bir rol oynadığını göstermektedir.

## **2.8. Sülfür Esaslı Katı Elektrolitler**

LSB pillerinde kullanılan KE'ler, kristal yapıları ve bileşimlerine göre üç ana kategoriye ayrılabilir:  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  cam ve cam-seramikler, tio-LISICON ve iyon katkılı  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  (Tablo 2.2.). Bu elektrolit türleri, özellikle yüksek iyonik iletkenlik ve kimyasal stabilite sağlama potansiyeline sahip olduklarından, LSB'lerin performansını önemli ölçüde artırabilirler. 1980'lerde, yüksek iyonik iletkenliğe sahip sülfür bazlı katı hal elektrolitleri KE'ler geliştirilmiş ve zayıf lityum-sülfür bağları nedeniyle yüksek iyonik iletkenlik göstermiştir.[46]

1990'lı yıllardan itibaren karbonat bazlı sıvı elektrolitler ile geliştirilen lityum iyon pillerinin hızlı gelişimi ve ticari başarısı, KE'lere yönelik araştırmaların hız kesmesine neden olmuştur. Ancak, daha yüksek enerji yoğunluğu ve üstün güvenlik gereksinimlerinin ortaya çıkmasıyla birlikte, katı hal pillerine olan ilgi yeniden artmıştır. 2011 yılında,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  bileşimine sahip bir sülfür bazlı katı hal elektroliti, geleneksel sıvı elektrolitlerden daha yüksek iletkenlik sergileyerek önemli bir gelişme göstermiştir.[47] Bu materyalin lityum iyon iletkenliği, o dönemdeki tüm katı hal elektrolitleri arasında en yüksek değer olarak kaydedilmiş, bu rekor 2016 yılında aynı araştırma grubu tarafından aşılmıştır.[48] Bu tür katı hal elektrolitlerinin yüksek

iletkenlik özellikleri, katı hal pillerinde uygulama potansiyelini artırmış ve bu materyale dayalı katı hal pillerde büyük akımlar altında stabil şarj-deşarj döngüleri elde edilmiştir. Sonuç olarak, katı hal pillerinin sıvı elektrolitli lityum iyon pillerden daha önce önerilmiş olduğu kabul edilse de, katı hal pillerinin yetersiz performansı ve sıvı olmayan elektrolitler bazlı lityum iyon pillerin ticari başarıya ulaşması, son 20 yıl süresince katı hal pillerinin pratik uygulamalarda daha az tercih edilmesine yol açmıştır.  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  cam ve cam-seramikler, sülfür bazlı katı hal elektrolitlerinin ilk örneklerinden biridir. Bu yapılar, yüksek iyonik iletkenlikleri ve uygun mekanik özellikleri ile bilinirler. Cam formundaki  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ , yüksek sıcaklıkta hızlı iyonik iletkenlik sağlar, ancak camın gevrek olmasından kaynaklı düşük mekanik dayanıklılığı, cam-seramik formundaki alternatiflerin geliştirilmesini teşvik etmiştir.

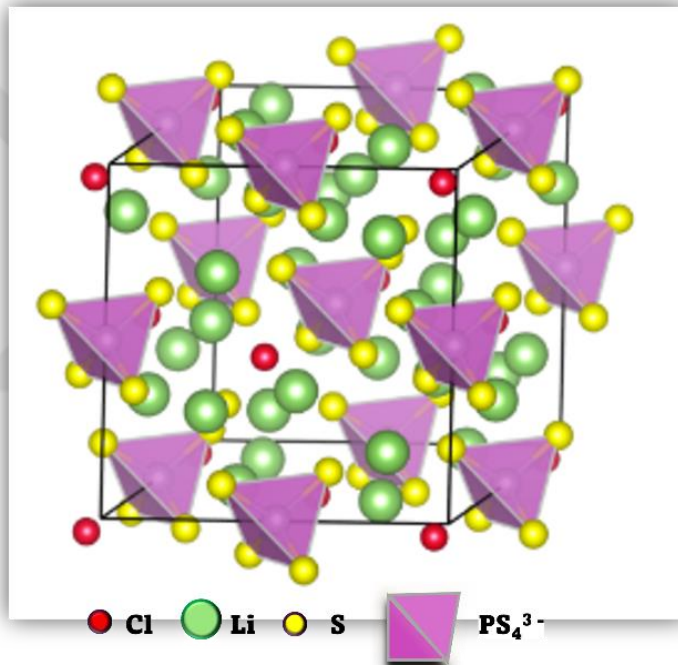
Cam-seramikler,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ , camsı fazın homojen iyon dağılımı ve geniş elektrostatik stabilite penceresi gibi avantajlarını korurken, kristal fazların yüksek iyonik iletkenlik özelliklerini de bünyesinde barındırarak mekanik dayanıklılığı artıran ve iyonik iletkenliği optimize eden bir yapı sunar. Bu bağlamda,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  cam ve cam-seramikler, katı hal elektrolitlerinin uygulanabilirliğini artırmak ve LSB'lerin güvenliğini ve performansını yükseltmek için önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır.

**Tablo 2.2.** 25 °C'de sülfür katı elektrolitlerinin tamamen katı hal lityum bataryalarındaki iletkenlikleri.

| Kompozisyon                                                                | 25 °C'deki<br>İletkenlik (S<br>cm <sup>-1</sup> ) | Sınıflandırma       | Kaynak |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------|--------|
| $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$                                  | $1.2 \times 10^{-2}$                              | Kristal             | [49]   |
| $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$                | $2.2 \times 10^{-3}$                              | Kristal             | [50]   |
| $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$                                          | $1.3 \times 10^{-3}$                              | Kristal (Argyrodit) | [51]   |
| $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$    | $1.7 \times 10^{-3}$                              | Cam                 | [52]   |
| $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 17\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 33\text{LiBH}_4$ | $1.6 \times 10^{-3}$                              | Cam                 | [53]   |
| $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ | $1.5 \times 10^{-3}$                              | Cam                 | [54]   |
| $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$                       | $1.6 \times 10^{-4}$                              | Cam                 | [55]   |
| $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$                                       | $1.1 \times 10^{-2}$                              | Cam-Seramik         | [32]   |
| $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$                                | $1.3 \times 10^{-3}$                              | Cam-Seramik         | [56]   |

**Tablo 2.2.**'de 25 °C'de sülfür katı elektrolitlerinin tamamen katı hal lityum bataryalarındaki iletkenlikleri verilmiştir. Sülfürlü katı elektrolitlerin, oda sıcaklığında

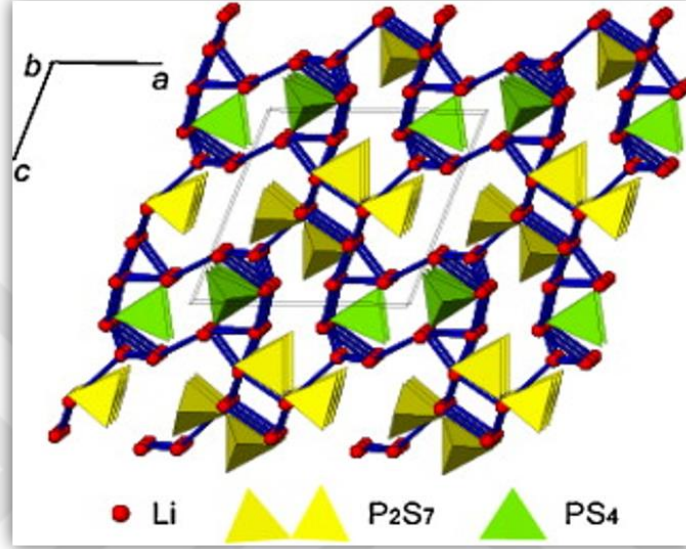
$10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 'den yüksek iletkenlik sağlama avantajı bulunmaktadır. Sülfür elektrolitlerinin bir diğer avantajı ise, elektrolit tozlarının geleneksel soğuk presleme yöntemi ile tane sınırı direncinin kolayca azaltılabilesidir [57]; bu mekanik özellikler, sülfürlerin tamamen katı pillerde kullanılmasını tercih edilir kılar. Yüksek iletkenlik özelliklerine sahip sülfür kristalleri ilk olarak Kanno ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [50]. Sülfür-LISICON (thio-Li Süper iyonik iletken) serisi sentezlenmiş ve  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  katı çözeltisi  $2.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 'lik yüksek bir iletkenlik göstermiştir. **Şekil 2.8**'de kristal yapısı gösterilen argyrodit tipi kristallerden olan  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) de  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 'den yüksek iletkenlik değerlerine sahiptir [51].



**Şekil 2.8.** Süper iyonik  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  Kristalinin Yapısal Modeli[58]

Çok yakın zamanda, sülfür-LISICON fazından farklı bir kristal yapısına sahip  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 'nin  $1.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  gibi daha yüksek bir iletkenlik gösterdiği bulunmuştur [49]. Ticari olarak mevcut lityum-iyon pillerde kullanılan organik sıvı elektrolitler  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  iletkenliğe sahiptir. Ancak, sıvı elektrolitlerde lityum iyonlarının transfer numarası 0.5'ten düşüktür, çünkü anyon türleri de lityum katyonları gibi hareketlidir. Yüksek lityum iyon iletkenliğine sahip sülfür kristal elektrolitlerin sıvı elektrolitlerden daha yüksek iletkenlik özellikleri ile başarıyla hazırlandığı dikkat çekicidir. [59], [60] Yüksek  $\text{Li}^+$  iyon konsantrasyonuna sahip sülfür camları yüksek iletkenlik gösterir.  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  sisteminde,  $\text{Li}_2\text{S}$  oranı %70'ten fazla olan

camlar ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  Şekil 2.9'da kristal yapısı gösterilen)  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 'den yüksek iletkenlik değerlerine sahiptir [55]. Genel olarak, sülfür camlarının daha yüksek  $\text{Li}^+$  iyon konsantrasyonlarına sahip olması zorlayıcıdır, çünkü soğuma sırasında kolayca kristalleşirler. Bu nedenle, camlar çift silindiri hızlı soğutma veya mekanik öğütme teknikleri ile hazırlanır. İki anyon türünün kombinasyonu, camların iletkenliğini artırmada etkili olup, bu etki "karışık-anyon etkisi" olarak adlandırılır [32].



Şekil 2.9. Süper iyonik  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  Kristalinin Yapısal Modeli

## 2.9. K/S Karbon Sülfür Kompozit Yapısı ve Pillerde Kullanımı

Karbon karası, batarya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ticari bir iletken katkı maddesidir. Bu bol bulunan ticari malzemeden karbon-sülfür kompozitlerinin sentezi ekonomik açıdan büyük öneme sahiptir. LSB pillerinin elektrokimyasal performansını geliştirmeye yönelik ana odak, karbon bazlı sülfür kompozitlerinin geliştirilmesidir. 2009 yılında, yüksek kapasiteli LSB hücreleri yüksek derecede düzenlenmiş mezo gözenekli karbon ve sülfür ile rapor edilmesinden sonra, sülfür-karbon kompozit katotları üzerine yapılan çalışmalar hızla artmıştır[61]

Sülfür-karbon kompozitleri için ideal bir karbon matrisinin,

- (i) yüksek elektriksel iletkenlik,
- (ii) sülfüre elektro-kimyasal uyum,
- (iii) polisülfidlerin tutulması için büyük çıkışları olmayan küçük gözenekler,
- (iv) aktif malzemeye sıvı elektrolit erişimi ve

- (v) döngü sırasında aktif malzemenin hacim değişikliklerinden kaynaklanan gerilmeyi sürdürebilecek kararlı bir yapıya sahip olması gerekmektedir.

Karbon bazlı malzemeler, batarya endüstrisinde elektronik iletken olarak yaygın bir şekilde kullanılmakta ve sülfür elektrotlarında özellikle kritik bir rol oynamaktadır. Yüksek karbon içeriği, iletkenliği artırmasına rağmen enerji yoğunluğunda bir azalmaya neden olur. İlk hücre tasarımlarında, bulk karbon ve sülfür tozları basit bir şekilde karıştırılarak makro kompozit elektrotlar oluşturulmuştur. Bu geleneksel sülfür elektrotlarında, düşük kapasite ve zayıf döngü ömrü gibi sorunlarla karşılaşmıştır. Sülfür ve karbon arasındaki zayıf temas, düşük başlangıç deşarj kapasitelerine 300-500 mAhg<sup>-1</sup> yol açmaktadır[62], [63]. Peled ve arkadaşları, sülfürü karbon malzemelerinin gözenekli yapısına yükleyerek daha verimli bir elektronik temas sağlama ve hacimsel enerji yoğunluğunu artırma konseptini ilk olarak tanımlamıştır [64].

**Tablo 2.1.** Sülfür/Karbon Kompozit Katot Malzemeleri Üretmek için Temsili Sentez Yollarının Özeti.

| Yöntem                  | Tanımlama                                                | S ve C arasında bağlanma | Özellik                                       | Ref.             |
|-------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|------------------|
| Karıştırma              | Malzemelerin manyetik karıştırma ile karıştırılması      | Zayıf                    |                                               | [63]             |
| Bilyalı öğütme          | Malzemelerin bağlayıcı ile bilyalı değirmende öğütülmesi | Orta                     | Yüksek enerjili bilyalı öğütme                | [62]             |
| Termal iyileştirme      | Tek aşamalı ısıtma: 155 °C                               | Güçlü                    | mezogözenekli karbonlar için iyi              | [65], [66]       |
|                         | İki aşamalı ısıtma: 150-200 °C; 300-350 °C               | Güçlü                    | ikinci aşamada uzaklaştırılan yüzeysel sülfür | [67], [68], [69] |
|                         | Sülfür buharlaşması                                      | Çok güçlü                | Moleküler infiltrasyon                        | [70]             |
| Heterojen çekirdeklenme | $S_x^{2-} + 2H^+ \rightarrow (x-1)S\downarrow + H_2S$    | Güçlü                    | tehlikeli $H_2S$ gazı üretmekte               | [71], [72]       |
|                         | $SO_2 + 2S^{2-} + 4H^+ \rightarrow 3S\downarrow + 2H_2O$ | Güçlü                    |                                               | [61]             |
|                         | $SO_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow S\downarrow + H_2SO_3$  | Güçlü                    | en az kimyasal içeren                         | [73]             |

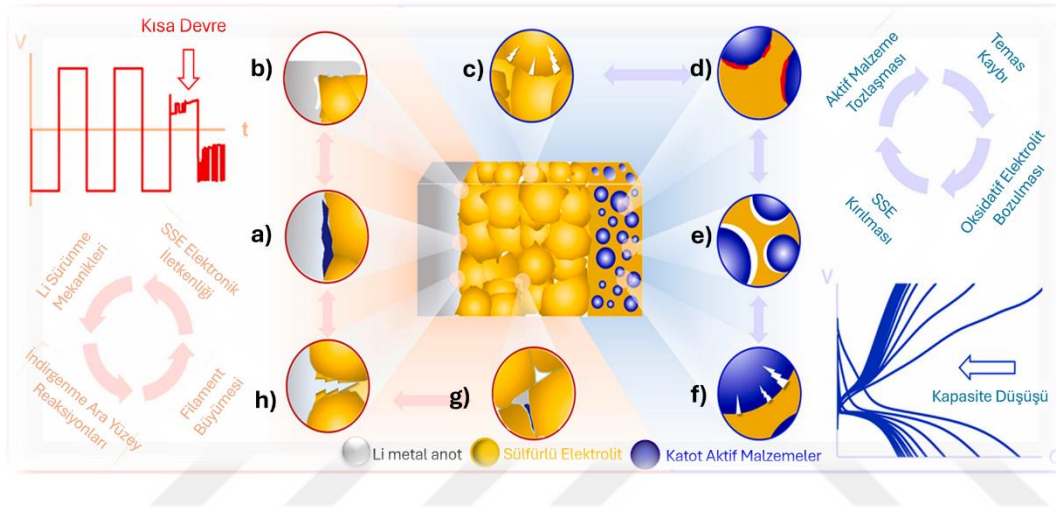
## 2.10. Lityum Metal Anot Kullanımı

Alkali metal lityum genellikle basit bir metalik ve izotropik anot malzemesi olarak değerlendirilir. Lityum metali, hacim merkezli kübik bir yapıda kristalleşir ve 20 °C'de 0.35 nm'lik bir örgü parametresine sahiptir. Düşük yoğunluğu ( $0.534 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ve oda sıcaklığında  $13.02 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 'lik bir molar hacmi ile lityum metali, elektrot malzemesi olarak yüksek (teorik) gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları sağlar: sırasıyla  $3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  ve  $2061 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ . En düşük redoks potansiyeline ( $-3.04 \text{ V}$  SHE, standart hidrojen elektrodu karşısında) sahip olması, lityum metalini enerji yoğunluğu açısından ideal bir anot malzemesi yapar.[74]

Ancak lityumun düşük redoks potansiyeli, onu çok güçlü bir reaktif hale getirir, bu da pil hücrelerinin montajında kullanılacak uyumlu malzemelerin seçimini ve lityumun kullanımını zorlaştırır. Periyodik tablonun 1. grubunun bir üyesi olan lityum, genellikle +1 değerliğinde olup, neredeyse tüm lityum bileşiklerinde kuvvetli bir indirgendir. Lityum metali, ortam havasındaki hemen hemen tüm bileşenlerle reaksiyona girer ve yüzeyinde  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiOH} (\cdot \text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  gibi bileşenlerden oluşan doğal bir pasivasyon tabakası oluşturur.[75], [76] Özellikle, ortam havasında ppm düzeyindeki su buharı, kuru atmosferde elde edilebilecek homojen pasivasyon tabakalarını bozarak sürekli bir bozulmaya yol açar.[77] Bu durum, argon gazı ile doldurulmuş bir eldiven kutusu gibi ideal bir inert atmosferde bile temiz, metalik bir yüzey elde etmeyi son derece karmaşık hale getirir. Li metalinin elektrokimyasal çevrim sırasında Li dendritlerinin oluşumu ve büyümesi ile ardından gelen bozulma süreci nedeniyle pratik uygulamalarda hâlâ "güvensiz" ve "kararsız" olarak kabul edilmektedir. Bu dendritler, yalnızca elektrokimyasal olarak aktif olmayan "ölü Li" oluşturarak kısa devrelere ve güvenlik risklerine de yol açabilir. Ayrıca, Li metal çoğu organik çözücü ile reaksiyona girer ve yan reaksiyonlar elektrolitlerin tükenmesine neden olarak pillerin ömrünü kısaltır ve Kulombik verimliliği düşürür. Kulombik verimlilik bir pilin şarj ve deşarj süreçlerinde taşınan toplam yükün verimliliğini ifade eden bir parametredir. Bir başka deyişle, pilin deşarj sırasında sağladığı elektrik yükünün, şarj sırasında aldığı elektrik yüküne oranıdır. Bu değer, genellikle yüzde cinsinden ifade edilir ve %100'e yakın olması, pilin enerji kayıplarının düşük olduğunu ve yan reaksiyonların minimum düzeyde gerçekleştiğini gösterir. Kulombik verimlilik, özellikle lityum-iyon ve lityum-sülfür pillerin elektrokimyasal performansını değerlendirirken önemli bir kriterdir, çünkü bu parametre pilin çevrim

ömürü ve kapasite kaybı üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Son olarak, Li birikimi ve çözünmesi işlemi sırasında teorik olarak kontrolsüz hacim değişimi, ara yüzey kararsızlığını daha da şiddetlendirerek anotların arızalanmasına neden olur.

Li metal anotlar, sıvı bazlı elektrolitlere kıyasla katı hal elektrolitleri KE'ler ile daha kimyasal olarak stabildir, bu da sıvı pillerde genellikle ortaya çıkan dendrit oluşumu kaynaklı güvenlik endişeleri gibi olumsuz etkilerin çoğunu ortadan kaldırır.[78] Ancak, Li metal anotlar ile ilgili bilinmeyen birçok yön, Li metal bazlı tüm katı hal bataryalarının büyük ölçekli üretimlerinde başarılı olmasını engelleyebilir.[79], [80]



**Şekil 2.10.** (a) Li metalinin temas elastoplastisitesi. (b) İndirgeyici arayüzey reaksiyonları. (c) Dendrit büyümesi. (d) KE içindeki elektrokimyasal kararsızlık. (e) KE'nin mekanik arızaları. (f) Oksidatif elektrolit bozunmaları. (g) Döngüden sonra katot parçacıkları ile katı elektrolit arasındaki temas kaybından kaynaklanan boşluk oluşumları. (h) Katodun yapısal kararsızlığı[79].

Lityum-iyon bataryalarda elektrot malzemeleri, lityasyon ve delityasyon süreçleri sırasında faz geçişleri, kafes yapısında genişleme veya daralma ve yapısal değişiklikler yaşar. Şekil 2.10. 'da bu süreçlerde oluşan yapısal değişiklikler görselleştirilmiştir. Bu süreçler, şarj ve deşarj işlemleri sonrasında hacim değişikliklerine neden olur [81].Elektrotların sürekli olarak genişleyip daralması, mekanik kararsızlık yaratabilir; bu da deformasyon, parçalanma ve akım toplayıcı ile elektrot parçacıkları arasındaki temasın kaybına yol açarak kapasite azalması ve çevrim ömrünün kısılması gibi sorunlara neden olabilir. Katı hal bataryalarda , elektrotlardaki hacim değişikliklerinden kaynaklanan stres genellikle KE tarafından karşılanır.

Sülfür esaslı elektrolitler, düşük kayma modülü ve yüksek süneklik oranları sayesinde dış basınca uyum sağlama kapasitesine sahiptir. Buna karşın oksit elektrolitler, kırılma yapıları ve düşük süneklik oranları nedeniyle elektrotların hacim değişikliklerini tolere etmede yetersiz kalabilir. Sülfürlü elektrolitler ise daha düşük bir kayma modülüne ve daha yüksek bir B/G oranına sahiptir, bu da dış basınca uyum sağlamak için daha yumuşak bir yapıya neden olur. Polimer elektrolitler genellikle 0.1 GPa'nın altında bir elastik modül sunar, bu da dendrit oluşumunu engellemek için yetersiz olabilir. Monroe ve Newman tarafından öngörüldüğü gibi, dendritlerin önlenmesi için KE'lerin 8.5 GPa'nın üzerinde bir modüle sahip olması gerekmektedir[82]. Bu bağlamda, sülfürlü elektrolitler, ara seviyede elastik modül ve yüksek süneklik oranlarıyla mekanik özellikler açısından avantaj sağlar.

Ancak, sülfürlü elektrolitlerin kırılma tokluğunun düşük olması nedeniyle kırılma bir yapıya sahip oldukları ve bu durumun mekanik kararlılığı sınırlayabileceği ifade edilmiştir.[38] Elektrotlar ile KE'ler arasındaki kimyasal-mekanik uyumun yanı sıra mekanik özellikler de performans açısından kritik öneme sahiptir. Dış basınç uygulanmasının batarya performansını artırabileceği ve sülfürlü elektrolitlerin mekanik kararlılık bakımından diğer KE türleri arasında en iyi performansı sunduğu görülmüştür. Ancak, KE'lerin mekanik özellikleri ve elektrotlarla olan uyumu üzerine daha detaylı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

#### **2.10.1. Lityum silisyum anot alaşımı kullanımı ve katı elektrolitlere etkisi**

Li metal anotlarının döngü sırasında bozulması ve Li metalinin şarj edilebilir pillerde kullanımıyla ilgili iyi bilinen güvenlik sorunları, LSB pillerin ticarileşmesini engelleyen başlıca nedenlerdir. Bu sorunun, Li anotlarını katı membranlarla koruyarak veya tamamen katı-hal sistemlerine geçerek aşılması mümkün olabilir. Teorik olarak çok yüksek bir kapasiteye sahip olan (3579 mAhg<sup>-1</sup>) silisyum elektrotlar, LSB pillerde negatif elektrot olarak en cazip adaylar arasında yer almaktadır. a-Si anotunu Li<sub>2</sub>S katot ile veya önceden lityumlanmış a-Si anotunu sülfür katot ile birleştirmek, bu tür sistemlerin ticarileşmesini teşvik edebilir.[83] Silisyum bazlı katı hal bataryalarında (Si-SSB) en çok kullanılan sülfür elektrolitleri arasında ikili Li<sub>2</sub>S—P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, cam ve cam-seramik elektrolitler bulunmaktadır. Bu elektrolitlerin malzeme oranları, işleme parametreleri ve optimum işlem koşulları üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin, 70/30, 77,5/22,5 ve 80/20 oranları, Si ince film elektrotlarla birleştirilerek bataryalar monte edilmiştir.[84], [85] Ayrıca, elektrolitlerin Young modülü, arayüz

temasını korumak ve genleşme sonucu oluşan stresleri yönetmek için ayarlanabilir. Kato ve ekibi, sülfür elektrolitlerinin elastik modüllerini silisyumun deformasyonuna uyum sağlayacak şekilde ayarlamıştır. [85] LGPS türü  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  ve argyrodit türü  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (LPSCl) gibi elektrolitler, oda sıcaklığında  $\approx 10^{-2}$ – $10^{-3}$  S  $\text{cm}^{-1}$  yüksek iyonik iletkenlikler sunarak Si-SSB'lerde etkili performans sergilemektedir.[86], [87], [88] Bu çalışmaların çoğu, LPSCl'nin karbon katalizörü altında hızlandırılmış ayrışmasını önlemek için karbon içermeyen anotlar kullanmaktadır ve Li-zengin Si anotları, elektron ve iyon taşınmasını sürdürmek amacıyla tercih edilmektedir. Nano yapıya sahip veya nano ölçekli silisyum malzemeler, geniş yüzey alanları ve yüksek yüzey atomu oranları sayesinde, lityasyon sırasında oluşan gerilme ve stres etkilerini kırılma olmadan tolere edebilme yeteneğine sahiptir. Bu özellik, pillerde geri dönüşü olmayan kapasite kaybının azalmasına katkı sağlar.[89]

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

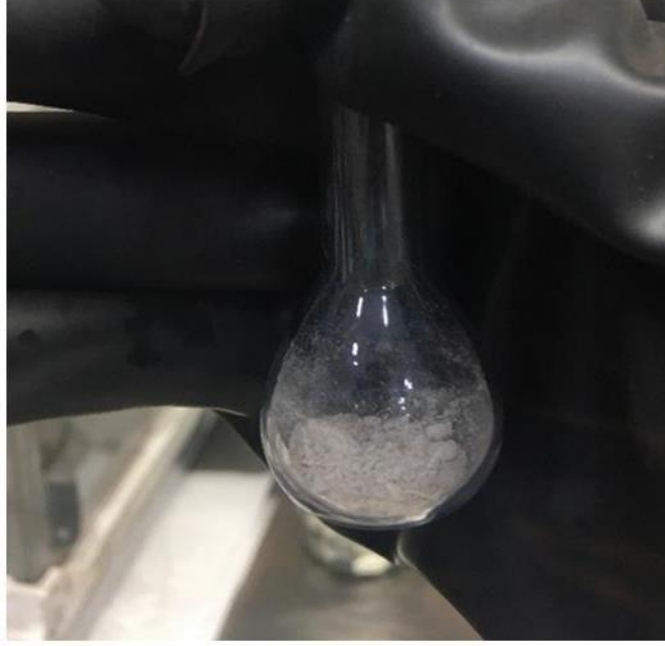
#### 3.1. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Katı Elektrolitin Sentezi

$\text{Li}_2\text{S}$  ve  $\text{P}_2\text{S}_5$  tozları, glovebox ortamında 70:30 molar oranına göre hazırlanmış ve 45 mL hacimli bir zirkonyum pota içerisinde mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sırasında, pota içerisine 10 adet (çap  $\phi = 10$  mm) ve 20 adet (çap  $\phi = 4$  mm, toplam kütle = 35 g) zirkonyum bilya eklenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi, bilyalı değirmen kullanılarak 400 rpm çevrim hızında ve 20 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  bileşiği başarıyla sentezlenmiştir.



Şekil 3.1. a) Zirkonyum Pota, b) Bilyalı değirmen.

Elde edilen tozlar,  $250^\circ\text{C}$ 'de 2 saat boyunca sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme işleminin ardından hızlı soğutma işlemi uygulanarak nihai malzeme olan  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  elde edilmiştir.



**Şekil 3.2.** Sinterleme işleminden sonra  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  tozları.

### **3.1.1. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'in sentezi, malzemeler, sentez prosedürü**

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektroliti, bilyalı öğütme yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezde reaktif dereceli  $\text{Li}_2\text{S}$  (%99,98, Sigma-Aldrich),  $\text{LiCl}$  (%99,9, Aladdin) ve  $\text{P}_2\text{S}_5$  (%99,98, Sigma-Aldrich) tozları başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu malzemeler, 5:2:1  $\text{Li}_2\text{S}/\text{LiCl}/\text{P}_2\text{S}_5$  molar oranına göre tartılmış ve glovebox ortamında bir zirkonyum pota içerisine aktarılmıştır.

Potaya 10 adet çapı 10 mm olan zirkonyum bilya ve 32 adet çapı 4 mm olan (toplam kütle 38 g) zirkonyum bilya eklenmiştir. Tartılan tozlar, toplam kütlesi yaklaşık 1 g olacak şekilde hazırlanmış ve bilyalı değirmen cihazı (Fritsch Pulverisette 7) kullanılarak 550 rpm dönüş hızında 18 saat boyunca öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Tüm işlemler, oksijen ve nem ile reaktiviteyi önlemek amacıyla  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{O}_2$  seviyelerinin <0,2 ppm olduğu argon dolu bir glovebox ortamında gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 3.3.** Glovebox (  $H_2O$ ,  $O_2 < 0,2$  ppm).

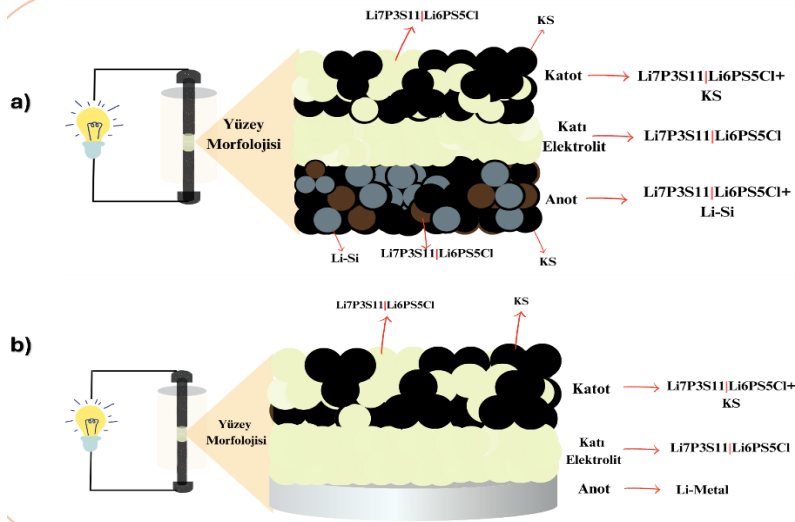
Daha sonra, elde edilen karışım  $550^{\circ}C$ 'de 10 saat boyunca sinterleme işlemi için bir kuvars tüp içerisine yerleştirilmiştir. Isıtma hızı,  $1,5^{\circ}C/dakika$  olarak ayarlanmıştır. Sinterleme işleminin ardından kuvars tüp, yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

### **3.1.2. Kompozit elektrotların (KS - $Li_6PS_5Cl/Li_7P_3S_{11}$ – süblim sülfür) üretimi**

Sülfür tozları (Sigma-Aldrich, süblimasyonla saflaştırılmış, -100 mesh parçacık boyutlu) , KS (Karbon Siyahı) ve tez çalışmaları kapsamında sentezlenen  $Li_6PS_5Cl$ ,  $Li_7P_3S_{11}$  ağırlıkça sırasıyla 1:1:2 oranlarında hazırlanmıştır. Süblim sülfür ve karbon siyahı agat içerisinde atmosferik ortamda 2 saat karıştırılmıştır. Ağırlık oranlarına göre glove box içerisinde elektrolit ile birleştirilen tozlar, agatta 45 dakika daha karıştırılarak kompozit hale getirilmiştir.

### **3.1.3. Lityum/metal ve lityum/silisyum anot alaşımı kullanımı**

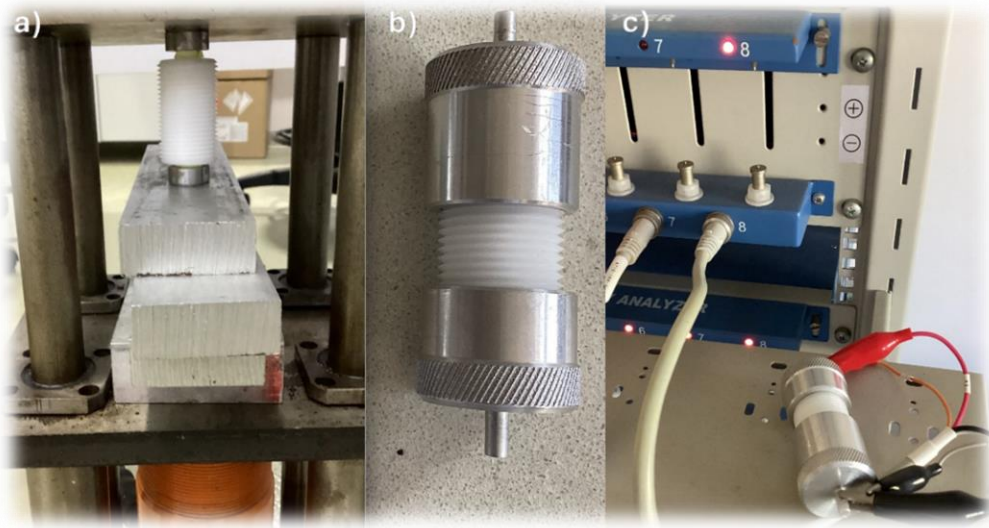
Li-Si ve Li-metal ayrı ayrı negatif elektrot olarak kullanılmış ve hücre içine yerleştirilmiştir. Lityum metali, levha olarak kullanılırken, Li-Si alaşımı ise toz formunda kullanılmıştır. Ayrıca Li-Si alaşımının toz olmasının avantajı olarak, yapı içerisine katı elektrolit ekleme imkanı ortaya çıkmıştır ve iyonik ilektenliğin hücre boyunca sağlanmasına katkı sağlamıştır Şekil 3.4.'te sentezlenmiş  $Li_7P_3S_{11}$  ile  $Li_6PS_5Cl$  katı elektrolitlerinin Li/metal ve Li-Si elektrotları ile birleştirildiğinde oluşan temsili görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 3.4.** a) Anot olarak lityum metal tercih edilen sentezlenmiş malzemelerin pil içindeki konumunun şematik gösterimi. b) Anot olarak lityum/silisyum alaşımı tercih edilen sentezlenmiş malzemelerin pil içindeki konumunun şematik gösterimi.

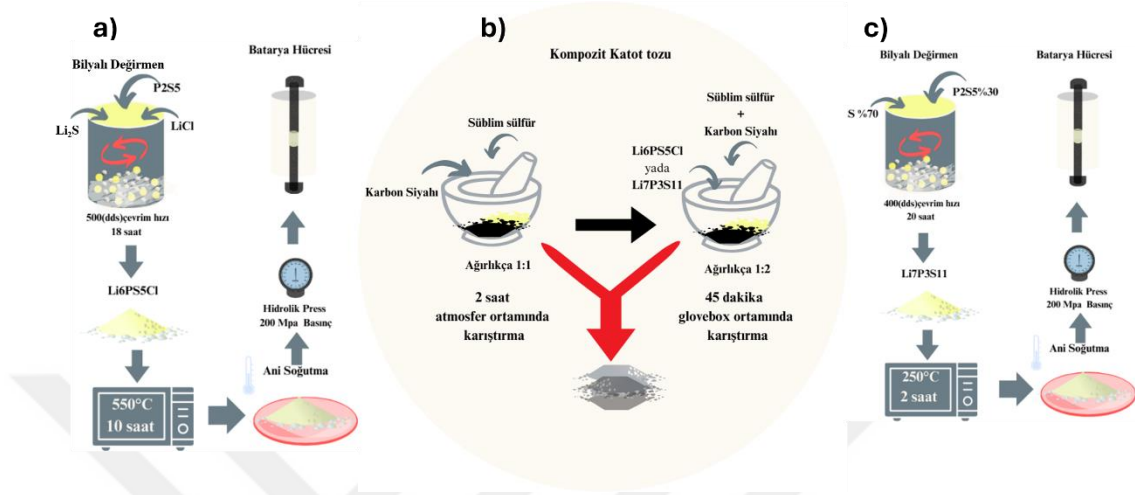
### 3.2. Katı Pillerin Montajı

Elektrokimyasal testler, paslanmaz çelik uçlara sahip özel olarak tasarlanmış teflon hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Hücreye, anot/elektrolit oranı, katot/elektrolit oranı ve diğer bileşen oranlarına uygun şekilde Li6PS5Cl elektroliti eklenmiş ve hidrolik pres kullanılarak 200 MPa basınç altında (10 mm çapında) peletlenmiştir. Test süreçlerinde kullanılan spesifik malzeme oranları ve oranlama yöntemleri, optimize edilmiş elektrokimyasal performansı sağlamak amacıyla dikkate alınmıştır.



**Şekil 3.5.** a) Hidrolik preste 200 Mpa'da preslenen hücre b) Proje ekibimizce tasarlanan tamamen katı hal hücre modülü c) Şarj-deşarj testine tabi tutulan hücre.

Daha sonra elde edilen kompozit katot tozları (5 mg), elektrolit filmin bir tarafına altında düzgün bir şekilde yayılmıştır. Diğer tarafa 10 mm çapında Li-metal yerleştirilerek hücre tamamlanmıştır. Birleştirilen hücreler EIS, CV gibi elektrokimyasal karakterizasyon testlerine hazır hale getirilmiştir.



**Şekil 3.6.** a) Li6PS5Cl katı elektrolit üretimi şematik gösterimi b) Katot tozunun üretimi c) Li7P3S11 katı elektrolit sentezlenmesi şematik gösterimi.

### 3.3. Yapısal ve Morfolojik Analizler

#### 3.3.1. X-ışınları difraksiyon analizleri

X-ışını kırınımı (XRD), faz bileşimini belirlemek ve kristal yapı analizlerini gerçekleştirmek amacıyla en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Laue ve çalışma arkadaşları, 1912 yılında, 0.01-10 nm dalga boyuna sahip X-ışınlarının, kristal yapısındaki atom düzlemlerinin aralığına benzer bir mesafeye sahip olduğunu ve bu nedenle tekrarlayan atom düzlemlerinden kırınımına uğrayabileceğini keşfetmiştir. Bragg yasası, belirli bir kristal yapıya ait özgün kırınım desenini açıklamak için kullanılır ve bu ilişki denklem 1’de gösterildiği gibi ifade edilir:

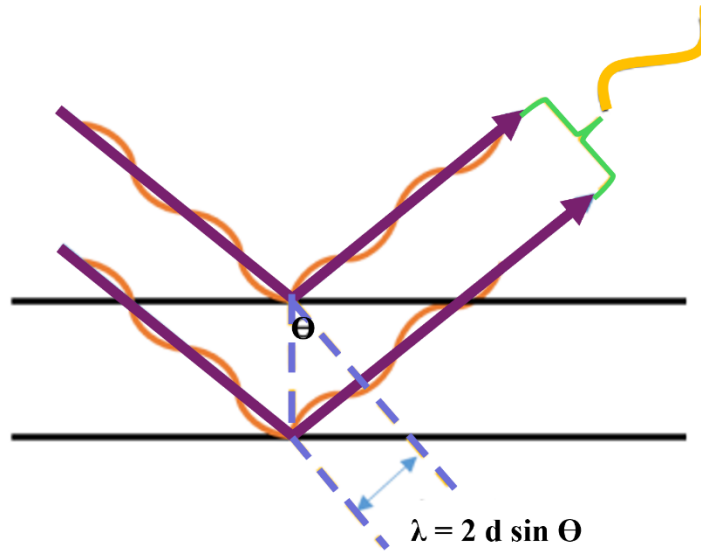
$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad (3.1.)$$

Bu denklemde,  $\Theta$  X-ışını demeti ile paralel düzlemler arasındaki açıyı,  $\lambda$  X-ışını dalga boyunu ve  $d$  ise kristalografik düzlemler arasındaki mesafeyi temsil eder. Bragg yasasının temel ilkesi, kristal yapısındaki ardışık düzlemlerden saçılan X-ışınlarının, belirli bir açıda saçıldığında, aralarındaki yol farkının tam olarak bir dalga boyuna eşit olmasıdır ( $n=1$  durumu için).  $\Theta$  açısında, bu ardışık düzlemlerden saçılan X-ışınları dedektöre ulaştığında yapıcı girişim oluşturur. Toz numuneler, yönelmiş milyonlarca küçük kristal içerdiğinden, kırınım demetleri Bragg yasasına uygun olarak her yöne

saçılır ve bu da kırınım deseninin oluşumuna yol açar. [90] X-ışınları, aslında atomların çevresinde bulunan elektron bulutları tarafından saçılır ve kırınım demetinin yoğunluğu, doğrudan elektronların sayısı ve konumuyla orantılıdır. Tepe yoğunlukları, yapı faktörü (F) ile aşağıdaki Denklem 2.aracılığıyla ilişkilidir:

$$I = A \cdot F^2 \quad (3.2.)$$

Bu denklemde A, polarizasyon, absorpsiyon ve sıcaklık gibi diğer faktörleri içermektedir. Bu nedenle, XRD deseni kristal yapıya dair bilgilerin değerlendirilmesinde kullanılabilir.



**Şekil 3.7.** Bragg yasasının şematik gösterimi.

Hava hassasiyeti olan Li7P3S11, X-ışını penetrasyonuna olanak tanırken, ölçüm sırasında açık atmosfer maruziyetini önlemek amacıyla üzeri koruyucu kapton filmi ile kapatılmış sızdırmaz aparat tutucusu kullanılmıştır. Sentezlenen Li7P3S11 katı elektroliti faz analizi X-ışını kırınımı (Rigaku D/MAX 2000) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 10 ila 70° arasındaki 2θ aralığında, 0,02°'lik bir adımla ve adım başına 0,24 saniyelik bir tarama hızıyla yapılmıştır.

### 3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (sem), enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS)

SEM, katı bir numunenin mikro ve nanoyapısının morfolojisi ile yüzeyindeki elementlerin dağılımı hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Tipik bir SEM düzeninde, enerjisi 0.2 ile 40 keV arasında değişen odaklanmış bir primer elektron demeti numune yüzeyine çarpar ve bu çarpışma sonucunda ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, iletilen elektronlar ve

karakteristik X-ışınları (flüoresans) üretilir. Bu sinyaller, özel dedektörler tarafından algılanır. Numuneden gelen elektronlar elastik olarak saçılır ve saçılma açısı 90°'den büyük olan elektronlar geri saçılan elektronlar (BSE) olarak adlandırılır. Ağır elementler, hafif elementlere kıyasla daha güçlü saçılma gösterir. Bu nedenle, BSE sinyalleri atom numarası ve faz kontrastı hakkında bilgi sağlar. Primer elektronların rastgele saçılması ve numune atomları tarafından emilmesi, etkileşimlerini belirli bir derinlikle sınırlar ve bu etkileşim bölgesi, 'etkileşim hacmi' olarak adlandırılan gözyaşı damlası şeklinde bir hacim oluşturur. Bu hacim içerisinde yalnızca sınırlı sayıda etkileşim gerçekleşir. Numunedeki gevşek bağlanmış elektronlar, gelen elektronlarla çarpışarak yerlerinden çıkar ve ikincil elektronlar oluşturur. İkincil elektronların enerjisi genellikle düşüktür; bu nedenle bu etkileşimler, numune yüzeyine yakın (~10 nm derinlikte) bölgelerde gerçekleşir ve bu derinliğin daha altında bulunan elektronlar yüzeye ulaşmadan emilir. İkincil bir elektronun oluşumu sırasında, düşük bağlanma enerjisine sahip bir kabuk elektronu uyarılır ve geride boş bir elektron yeri bırakır. Sonuç olarak, dış kabuktaki bir elektron, bu boş site geçerek fazla enerjiyi X-ışını olarak salar. İkincil elektronlara göre daha yüksek enerjiye sahip olan geri saçılan elektronlar (~1-3 µm derinlikte) de ölçülebilir; ancak, etkileşim hacminin gözyaşı damlası şeklinde olması nedeniyle BSE görüntülerinin uzaysal çözünürlüğü daha düşüktür. Yayınlanan X-ışınlarının enerjisi, ilgili yörüngelerdeki elektronların enerji seviyelerine bağlıdır ve bu enerji, EDX analizinde elementlerin tanımlanmasında kullanılır. Bu tezde yer alan Li7P3S11 ve Li6PS5Cl katı elektrolitlerinin mikroyapısal ve elementel analizleri SEM ve EDX ölçümleri, donatılmış Zeiss EVO 15 marka alan emisyonlu SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Görüntüleme amacıyla ikincil elektron modu tercih edilmiştir. Bu analizlerin amacı, sentezlenen elektrolitlerin morfolojik özelliklerini, tanecik boyut dağılımlarını ve yüzey homojenliğini değerlendirmektir. EDX analizleri ile özellikle sentez sonrası numunelerin yüzeyinde bulunan elementlerin homojen dağılımı kontrol edilmiştir. Ayrıca, sentez süreçlerinde safsızlıkların oluşup oluşmadığını tespit etmek için bu yöntem tercih edilmiştir. Katı elektrolitlerin mikroyapılarının ve elementel bileşimlerinin detaylı şekilde incelenmesi, bu malzemelerin elektrokimyasal performanslarına olan etkilerinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır.

### 3.4. Elektrokimyasal Testler

#### 3.4.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Empedans, genel elektrik terimleriyle, bir devrede elektron akışını engelleyen devre karakteristiğinin ölçümünü ifade eder. Elektrokimyasal empedans genellikle bir elektrokimyasal hücreye alternatif akım (AC) potansiyeli uygulanarak ve hücreden geçen akımın ölçülmesiyle belirlenir. Sinüzoidal bir potansiyel uyarımının uygulandığını varsayalım; bu potansiyele verilen yanıt, aynı frekansta ancak faz kayması olan bir sinüzoidal akım olur. Genellikle, uyarım potansiyeli hücrenin yanıtının yalancı doğrusal (pseudo-linear) olmasını sağlayacak kadar küçüktür. Empedansın ( $Z(\omega)$ ) ifadesi Denklem 3.'te verilmiştir:

$$Z(\omega) = E/I = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi) \quad (3.3.)$$

Burada  $\omega$  açısal frekansı,  $\phi$  faz kaymasını  $j = \sqrt{-1}$  ve  $Z_0$  empedansın büyüklüğünü ifade eder.  $Z(\omega)$  ifadesi,  $Z_0 \cos\phi$  olarak verilen gerçek kısım ve  $Z_0 \sin\phi$  olarak verilen sanal kısım içerir. Batarya alanında verilerin sunulmasında kullanılan çeşitli yöntemler arasında Nyquist diyagramı genel bir yöntemdir. Nyquist diyagramında gerçek kısım X eksenine, sanal kısım ise Y eksenine yerleştirilir. Bu nedenle, Nyquist diyagramı genellikle yüksek frekansta bir veya birden fazla yay, düşük frekansta ise eğimli bir çizgi şeklinde olur. Katı elektrolitler üzerindeki empedans ölçümlerinde, yüksek frekansta toplu direnç ve kapasitans, elektrolitin tane sınırı direnci ve elektrolit/akım toplayıcı arayüzüne karşılık gelen üç yarım daire gözlemlenir. Normalde, oda sıcaklığında tek bir yarım daire oluştururlar. Katı elektrolitin toplam empedansı, elektrolitin toplu direnci, tane sınırı direnci ve elektrolit/akım toplayıcı arayüzü olmak üzere üç direncin toplamıdır. Bu, düşük frekanstaki düz çizgiden elde edilen toplam elektrolit direncine karşılık gelir. Yarım daire net bir şekilde tanımlanmadığında, özellikle düşük empedanslı numunelerde, direnç değeri doğrusal kısmın X eksenine ekstrapolasyonu ile elde edilebilir.

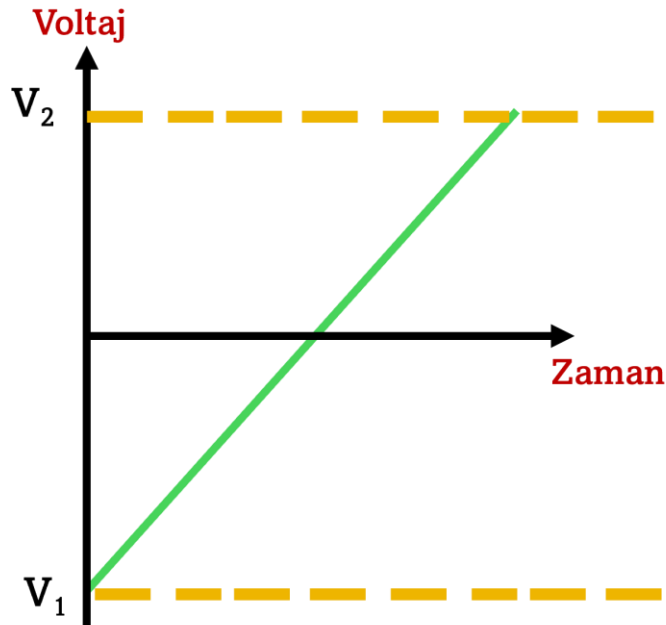
Bu tezde, EIS ölçümleri, katı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerini değerlendirmek ve sentezlenen  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ve  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  elektrolitlerinin performansını karşılaştırmak için yapılmıştır. EIS ölçümleri ile elektrolitlerin toplu dirençleri, tane sınırı dirençleri ve elektrolitlerin mikroyapısal özellikleri analiz edilmiştir. Bu sayede, sentezlenen katı elektrolitlerin iyon iletimine katkı sağlayan mikroyapısal özellikler ve arayüz özellikleri hakkında detaylı bilgi elde edilmiştir. Ayrıca, bu ölçümler sonucunda, farklı

elektrolit yapılarına ait iyon iletim mekanizmalarının anlaşılması ve elektrolit performanslarının optimize edilmesi hedeflenmiştir.

EIS ölçümleri Interface 1010E potansiyostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümünde uygulanan AC voltaj genliği 20-100 mV arasında olup, frekans aralığı 10  $\mu$ Hz - 2 MHz arasında seçilmiştir.

### 3.4.2. Doğrusal tarama voltametri (LSV)

Doğrusal tarama voltametri (LSV), bir analitin redoks potansiyel sınırlarının belirlenmesi için kullanılan önemli bir tekniktir. Doğrusal tarama voltametri, üç elektrot kullanılarak gerçekleştirilir: çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrot. Bu elektrotlar bir potansiyostata bağlanarak, ilgi duyulan iyonik iletkende bulunduğu bir elektrokimyasal hücreye yerleştirilir. Potansiyostat, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki voltajı hassas bir şekilde ayarlarken, aynı anda çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki elektrik akımını ölçer. Bu, potansiyel-akım ilişkisini gösteren bir grafiğin elde edilmesini sağlar ve bu grafik, analiz edilen maddenin elektrokimyasal davranışını (oksidasyon veya indirgeme) ortaya koyar. Oksidasyon veya indirgeme işlemleri başladığında, karakteristik zirveler veya düşüşler gözlemlenir.



Şekil 3.8. Doğrusal tarama voltametri potansiyel dalga formu.

Genellikle, doğrusal tarama voltametri üç elektrotlu bir yapı ile gerçekleştirilir: bir çalışma elektrodu, bir karşıt elektrot ve bir referans elektrot. Bu elektrotlar bir

potansiyostata bağlanarak, incelenen çözeltinin bulunduğu bir elektrokimyasal hücreye yerleştirilir. Potansiyostat, çalışma ve referans elektrotları arasındaki voltajı hassas bir şekilde korurken, aynı zamanda çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki elektrik akımını ölçer. Bu, potansiyel ile akım arasında bir eğri oluşturulmasına olanak tanır ve bu eğri, analiz edilen maddenin elektrokimyasal davranışını (oksidasyon veya indirgeme) temsil eder. Oksidasyon veya indirgeme süreçlerinin başladığı noktalarda, belirgin zirveler veya çukurlar gözlemlenir.

Bu tezde, doğrusal tarama voltametri (LSV) ölçümleri, sentezlenen katı elektrolitlerin elektrokimyasal stabilite penceresini değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. Analizler, her iki tarafı da paslanmaz çelikten oluşan simetrik bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Katı toz elektrolit, hücre içinde sıkıştırılarak pelet haline getirilerek kullanılmıştır. LSV testlerinde, 0 ile 6 V arasında bir potansiyel aralığında tarama yapılmıştır. Bu testler sırasında, çalışma ve karşıt elektrot olarak paslanmaz çelik kullanılmıştır. Ölçümler, elektrolitin yüksek potansiyel bölgelerinde oksidasyon veya indirgeme süreçlerinin başladığı noktaları belirlemek ve bu süreçlerin stabilite sınırlarını ortaya koymak için yapılmıştır. Elde edilen veriler, katı elektrolitin elektrokimyasal stabilitesini ve iyonik iletkenlik performansını optimize etmek için değerlendirilmiştir.

### **3.4.3. Çevrimsel voltametri (Cv)**

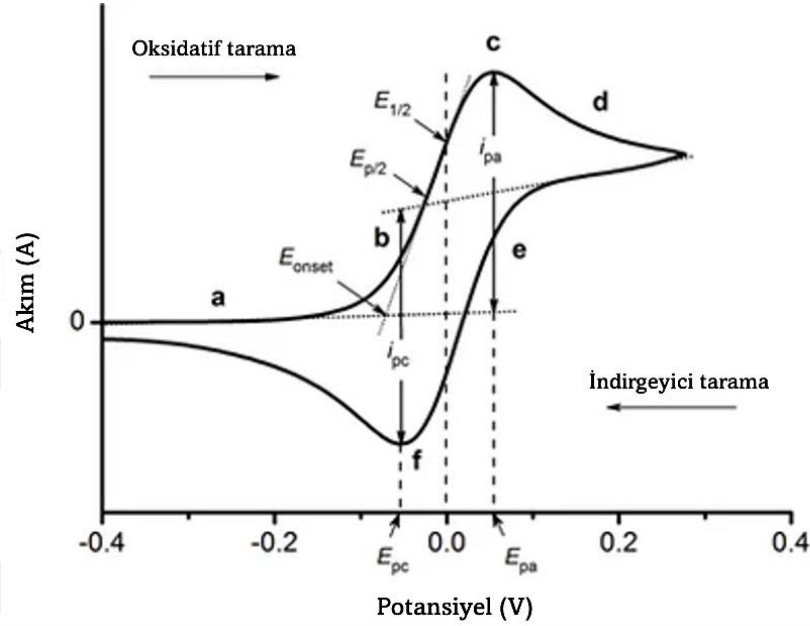
Çevrimsel voltametri, bir potansiyostat kullanarak doğrusal bir potansiyel taraması ile redoks aktif bir çözünün akım tepkisini ölçen bir elektrokimyasal tekniktir. Bu yöntem, redoks süreçlerinin termodinamik bilgilerini, analitin enerji seviyesini ve elektron transferi reaksiyonlarının kinetiğini hızlı bir şekilde belirlemek için oldukça yararlıdır. Bu bilgiler, iletken polimerlerin, pil malzemelerinin, süperkapasitörlerin ve yakıt hücresi bileşenlerinin karakterizasyonu için önemlidir.

Diğer voltametrik teknikler gibi çevrimsel voltametri de üç elektrotlu bir sistem kullanarak gerçekleştirilir: bir çalışma elektrodu, bir referans elektrot ve bir karşıt elektrot.

Çevrimsel voltametri gerçekleştirmek için, analiti içeren elektrolit çözeltisinin, bir referans çözeltisi ve üç elektrot içeren bir elektrokimyasal hücreye eklenmesi gerekir. Bir potansiyostat kullanarak, çalışma ve referans elektrotları arasındaki potansiyeli

doğrusal olarak taramak gerekmektedir. Önceden belirlenen limite ulaşıldığında, potansiyostat karşı yönde geri tarama yapar.

Potansiyostat bu işlemi tarama sırasında birden fazla kez tekrarlayacaktır. Böylece, çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki değişen akımı kaydeder. Sonuç, tipik olarak "ördek" şeklinde bir grafik olan çevrimsel voltamogramdır. Şekil 3.9.'da tipik bir çevrimsel voltametri test sonucu gösterilmiştir.



Şekil 3.9. CV ölçümünün tipik görüntüsü [91]

Bu tezde, çevrimsel voltametri (CV) testleri, katı elektrolitlerin elektrokimyasal özelliklerini daha iyi anlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Testlerde, tarama hızı 0.01 mV/s olarak belirlenmiş ve her bir malzeme için farklı çevrim sayıları kullanılmıştır. Li6PS5Cl elektroliti için toplamda 4 çevrim, Li7P3S11 elektroliti için ise 6 çevrim gerçekleştirilmiştir. Li7P3S11 elektroliti testlerinde Li metal anot kullanılırken, Li-Si alaşımı anot içeren hücreler için test sayısı 5 çevrim olarak belirlenmiştir.

Her bir çevrimde, elektrotlar arasındaki potansiyel 1.0 - 3.5 V aralığında taranmış elde edilen voltamogram verileri, her iki elektrolit ve farklı anot materyallerinin redoks stabilitesini, elektrokimyasal aktivitesini ve iyon transfer kinetiklerini incelemek için analiz edilmiştir. Bu testler, özellikle elektrolitlerin redoks karakteristiklerini anlamak ve malzemelerin elektrokimyasal performansını karşılaştırmak açısından önemli bilgiler sağlamıştır. Li7P3S11 ve Li6PS5Cl elektrolitlerinin CV testleri, her iki malzemenin reaksiyon mekanizmalarını ve tersinirlik özelliklerini daha ayrıntılı bir

şekilde değerlendirmek için tasarlanmış olup, elektroaktif bileşenlerin reaksiyon hızlarını ve stabilite pencerelerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

#### 3.4.4. Elektrokimyasal şarj/deşarj analizleri

Bataryanın şarj vedeşarj prensibi, elektrik enerjisinin transferini içerir. Bir batarya şarj olduğunda, iki iletken plaka arasında bulunan dielektrik malzeme vasıtasıyla elektrik enerjisini bir elektrik alanı şeklinde depolar. Şarj süreci, bataryanın bir voltaj kaynağına bağlanmasıyla başlar; bu, elektronların bir plakaya akmasına ve diğerinden çıkmasına neden olarak plakalar arasında bir potansiyel fark oluşturur. Yük arttıkça, batarya üzerindeki voltaj da artar ve nihayetinde kaynağın voltajına eşitlenir. Bataryadeşarj olduğunda, depolanan elektrik enerjisi serbest bırakılır. Bu işlem, bataryanın voltaj kaynağından ayrılması ve yükün bir plakadan diğerine akmasına izin veren bir devreye bağlanması ile gerçekleşir. Yük akışı devam ettikçe, batarya üzerindeki voltaj azalır ve sonunda sıfıra ulaşır.

Bataryanın şarj vedeşarj hızını, kapasitans değeri, uygulanan voltaj ve devredeki direnç belirler. Daha büyük bir kapasitans veya daha yüksek bir voltaj, daha yavaş bir şarj veyadeşarj süresi ile sonuçlanırken, daha düşük bir direnç daha hızlı bir şarj veyadeşarj süresi sağlar. İyonik akım döngüsünde, bataryaların şarj vedeşarj akımı genellikle C-hızı olarak belirtilir. Bu, bataryanın nominal kapasitesine, yani tamamen şarj olduğunda sahip olduğu kapasite değerine dayanmaktadır. C-hızı, bir bataryanın tamamen şarj veyadeşarj edilme hızını nominal kapasitesine göre ölçen bir değerdir. Örneğin, 1C-hızı, bir bataryanın tamamen şarj veyadeşarj edilmesi için gereken akımı ifade eder ve bu akım, bataryanın bir saatte tamamen şarj veyadeşarj olmasını sağlar. 1C'nin katları da kullanılmaktadır. Batarya araştırmalarında, bir bataryayı on saatte şarj vedeşarj etmek için genellikle 0.1C hızı tercih edilmektedir. Bir bataryayı şarj veyadeşarj etmek için gereken akım  $i$  (A), C-hızını bataryanın nominal kapasitesi  $C_{max}$  (Ah) ile bir saatlik süre ( $h$ ) arasındaki oranla çarparak hesaplanır. Bu tez kapsamında birleştirilen hücreler, sentezlenen katı elektrolitlerin performanslarını değerlendirmek ve iyonik iletkenliklerini incelemek amacıyla şarj-deşarj testine tabi tutulmuştur.

Hücrelerin her biri aynı koşullarda test edilmiştir. Testlerde, şarj üst voltajı 3.2 V, şarj alt voltajı ise 1V olarak belirlenmiştir. Şarj vedeşarj akım hızı, hücrelerin kapasitesine uygun şekilde 0.1C olarak uygulanmıştır. Şarj vedeşarj testleri, her iki elektrolitin performansını kıyaslamak ve stabilite pencereleri içinde davranışlarını incelemek için

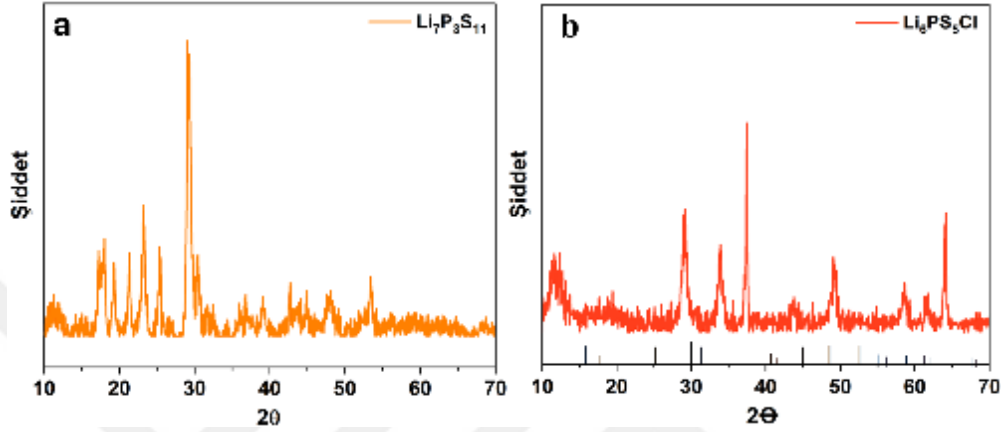
gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde, hücrelerin kapasiteleri, enerji yoğunlukları ve çevrim kararlılıkları değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hücrelerin şarj-deşarj döngüleri boyunca kapasite kaybı olup olmadığını anlamak ve performanslarını optimize etmek için analiz edilmiştir. Yapılan analizler, aynı koşullarda teste tabi tutulan Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> ve Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl katı elektrolitlerinin, iyon iletkenliği açısından sağladıkları avantajları ve sınırlamaları detaylı bir şekilde ortaya koymuştur. Bu süreçte kullanılan yöntemlerin amacı, elektrolitlerin pratik uygulamalardaki verimliliklerini anlamak ve gelecekteki geliştirmelere temel oluşturabilecek veriler sağlamaktır.





## 4. DENEYSEL SONUÇLAR

### 4.1. Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> ve Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl Katı Elektrolitlerinin Yapısal Faz Analizleri



**Şekil 4.1.** a) 20 saat 400 rpm hızında öğütülmüş tozun 250°C'de 2 saat tavlanmasıyla elde edilen Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>'in XRD kırınım desenleri, b) 18 saat 500 rpm hızında öğütülmüş tozun 550 °C'de 10 saat tavlanmasıyla elde edilen Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl'in XRD kırınım desenleri,

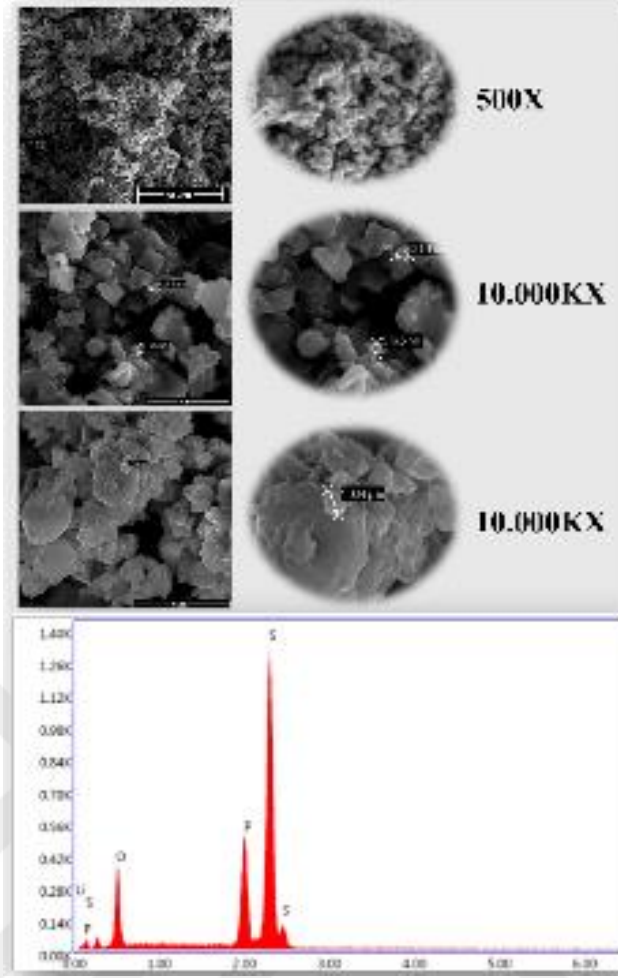
Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> tozunun XRD desenleri, malzemelerin kristal fazlarını tanımlamak amacıyla 10° ile 70° 2θ aralığında ve 1°/dakika tarama hızı kullanılarak toplanmıştır. Yapılan XRD analizleri Rigaku (D/MAX/200) ve yüksek çözünürlüklü Bruker D8 Discovery X- Işını Kırınım cihazlarıyla incelenmiştir. Numunelerin nem ve oksijenle reaksiyona girmesini önlemek için, tozlar argon dolu glovebox'ta hava geçirmez bir XRD numune kabına yerleştirilmiştir. Hazırlık işlemi tamamlandıktan sonra, hazırlanan malzemelerin saflığı ve kristal yapısı hakkında ilk bilgileri elde etmek amacıyla XRD ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.1. a 'da bilyalı değirmende öğütülmüş ve 250°C'de 2 saat sinterlenmiş (70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> sülfür katı elektrolitinin XRD desenlerini görülmektedir. Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> cam seramiği, hücre başına iki formül birimine sahip triklinik centro simetrik P-1 uzay grubunda kristalleşir. Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ve Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> kristallerinin, cam-seramiklerde gözlemlenen daha yüksek iletkenlik nedeniyle, orijinal camlardan daha yüksek iletkenlik sergilemesi beklenmektedir. Ancak, sinterlenmiş Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> kristalinin oda sıcaklığında 10<sup>-7</sup> S cm<sup>-1</sup> civarında düşük bir iletkenlik gösterdiği daha önce bildirilmiştir [92]. Bu iki kristal olan Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ve Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 'nın termal analizler temelinde 150–200 °C sıcaklık aralığında faz dönüşümüne dair bir işaret sergilediği göz önüne

alındığında, bu kristallerin yüksek iletken fazlarının mevcut cam-seramik durumunda stabilize olabileceği düşünülmektedir.  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  yapısında  $\text{P}_2\text{S}_7$  ditetrahedra ve  $\text{PS}_4$  tetrahedra birimleri bulunur.  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  en belirgin şekilde  $a' = 2a - b$ ;  $b' = b$  ve  $c' = b + 2c$  parametrelerine sahip pseudo-monoklinik bir süper hücre içinde gözlemlenebilir. Bu süper hücrenin kafes sabitleri şu şekildedir:  $a' = 24.098 \text{ Å}$ ,  $b' = b = 6.0316 \text{ Å}$ ,  $c' = 24.438 \text{ Å}$ ,  $\alpha' = 88.92^\circ$ ,  $\beta' = 110.81^\circ$ ,  $\gamma' = 88.42^\circ$ .  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in her formül birimi başına düşen hacim  $414 \text{ Å}^3$ 'tür.[93] . Literatüre göre sadece saf  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  fazı  $250\text{-}280^\circ\text{C}$  aralığında elde edilebilmiştir. Yapısal modelde tipik olarak bulunan yan faz  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  veya başlangıç malzemelerinin dikkate alınması, kalıntı değerlerinde herhangi bir iyileşmeye yol açmamış, bu da hazırlanan malzemenin XRD hata sınırları içinde faz saf olduğunu kanıtlamıştır [93].

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  tozunun XRD desenleri de  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'de olduğu gibi  $10^\circ$  ile  $70^\circ$   $2\theta$  aralığında ve  $1^\circ/\text{dakika}$  tarama hızı kullanılarak toplanmıştır . Yapılan XRD analizleri Rigaku (D/MAX/200) ve yüksek çözünürlüklü Bruker D8 Discovery X- Işını Kırınım cihazlarıyla incelenmiştir. Numunelerin nem ve oksijenle reaksiyona girmesini önlemek için, tozlar argon dolu glovebox'ta hava geçirmez bir XRD numune kabına yerleştirilmiştir. Şekil 4.1. b'de görülen XRD deseninde  $2\theta = 47^\circ$ 'de  $\text{LiCl}$   $2\theta = 5\text{-}45^\circ$ 'de  $\text{Li}_2\text{S}$  kalıntıları fark edilmektedir.  $\text{Li}_2\text{S}$  hem de  $\text{LiCl}$  öncülleri belirgin bir şekilde görülmekte olup, bu durum  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{LiCl}$  ve  $\text{P}_2\text{S}_5$  arasındaki reaksiyonun tam olarak tamamlanmadığına işaret etmektedir [94].

#### **4.1.1. Alan Emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) analizleri**

Şekil 4.2.'te  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  nano tozlarının morfolojik karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zeiss EVO 15) ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerine göre,  $500 \text{ nm}$  ile  $\sim 1 \text{ µm}$  arasında değişen partikül boyutlarına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Görüntüde, partiküllerin poroz yapıya sahip olduğu ve belirgin bir şekilde aglomere oldukları görülmektedir.

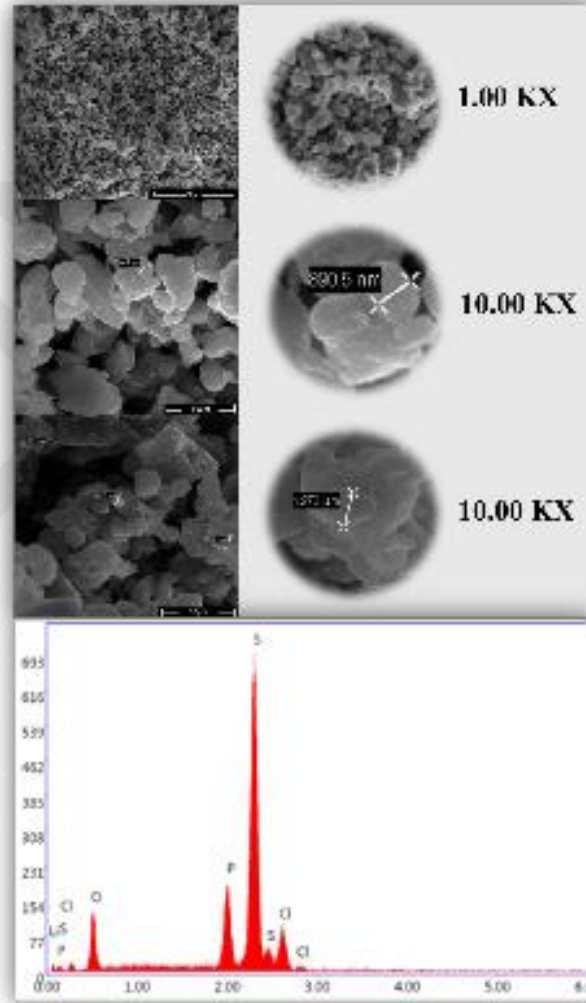


**Şekil 4.2.** 250°C'de 2 saat boyunca sinterlenmiş Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> sülfür katı elektrolitine ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.

Yüzey özellikleri ve partikül dağılımı, bu tozların daha düzgün bir yapıya sahip olduğunu ve poroz yapısının iyonik iletkenlik üzerinde olumlu etkiler yaratabileceğini göstermektedir. Partiküller arasındaki sınırlar oldukça belirsiz olup, bu da sıkı bir mikro yapı ortaya çıkarmaktadır. Taneler arasındaki yakın temas, yüksek iletkenlik sağlayabilecek iyonik iletkenlik artışına katkı sağlamaktadır.

Ayrıca, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi (Şekil 22A, Şekil 22B) ile yapılan incelemede, yapının içeriğinde karbon, oksijen, fosfor ve sülfür elementlerinin bulunduğu doğrulanmıştır. Gözlemlenen oksijenin, SEM testi için numune aktarımı sırasında sülfürler ile hava arasındaki reaksiyondan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Partiküller arasındaki sınırların çok net olmadığı ve tanelerin birbirine oldukça yakın olduğu gözlemlenmekte ve bu yoğun mikro yapı, iyonik iletkenliği artırabilmektedir. Amorf tozlar, cam geçiş sıcaklığının üzerinde ısıtılarak yumuşatılmış olmalıdır. [95]. Bu çalışmada elde edilen peletlenmemiş

numunenin oldukça yoğun bir mikro yapıya sahip olduğu ve sınırlı sayıda tane sınırına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Tane sınırları arasındaki güçlü temas, empedansın azalmasına ve  $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$  bileşeninin peletlenmiş formda iletkenliğinin artmasına katkı sağlamıştır. Malzeme sinterlenmiş formda incelendiğinden, taneler arasındaki sıkı temas ve bazı bölgelerde tanelerin birleşerek kaynaştığı alanlar gözlemlenmektedir. Bu mikro yapısal özellikler, iyon iletkenliğini optimize ederek elektroaktif özelliklerin iyileşmesine olanak tanımaktadır.



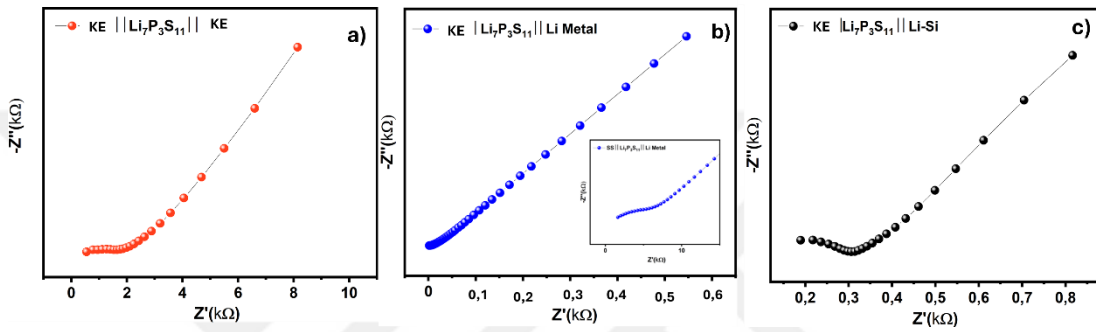
**Şekil 4.3.**  $550^\circ\text{C}$ 'de 10 saat boyunca sinterlenmiş  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  sülfür katı elektrolitine ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.

Saf kristal yapılar genellikle düzgün kenarlara ve belirli şekillere sahip olur, fakat işlem sırasında kısmi kristalizasyon ve safsızlıklar gözlenebilir.[95] Küçük tane boyutuna sahip ve homojen partiküller, daha yüksek iyonik iletkenlik sağlayabilir. Ancak, safsızlıkların varlığı veya partiküller arasındaki düzensizlikler, bu iletkenliği düşürebilmektedir.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  SEM görüntüsünde 400 nm ile  $\sim 1.300 \mu$  boyutlarında,

partiküllerinin yüzeyinin genellikle düzensiz olduğu gözlemlenmektedir. Bu partiküller genellikle birbirine yapışık veya aglomerat yapılar sergilemektedir. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi Şekil 4.3.'te, kompozit içinde karbon, oksijen, fosfor, sülfür ve klor elementlerinin bulunduğunu doğrulamaktadır. Numune transferi sırasında sülfürler ile hava arasındaki reaksiyondan kaynaklanan oksijen kontaminasyonu oluşabilmektedir.

## 4.2. Elektrokimyasal Performans Testleri

### 4.2.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları



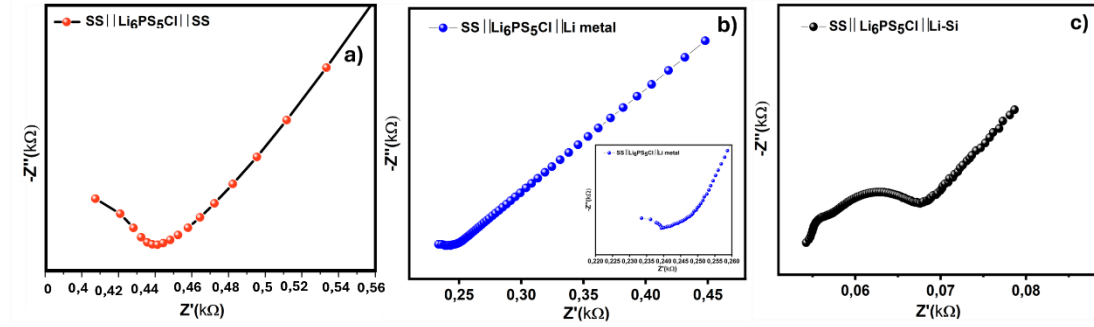
**Şekil 4.4.** a) Mekanik aktivasyon yöntemi ile üretilen  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolitinin EIS eğrisi, b) Li metali ile  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in EIS eğrisi, c) Li-Si alaşımı ile  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in EIS eğrisi.

**Tablo 4.1.**  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'nin sırasıyla Paslanmaz Çelik, Li-metal ve Li-Si ile elde edilen iyonik iletkenlik değerleri

| Katı Elektrolit ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ )                    | İyonik İletkenlik $\text{S cm}^{-1}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| a) Paslanmaz Çelik / $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ / Paslanmaz Çelik | $5.31 \times 10^{-5}$                |
| b) Paslanmaz Çelik / $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ / Li-metal        | $1.59 \times 10^{-5}$                |
| c) Paslanmaz Çelik / $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ / Li-silisyum     | $3.13 \times 10^{-4}$                |

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ve  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektrolitlerinin iyonik iletkenlik performansını karşılaştıran EIS eğrileri Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'te sunulmaktadır. Şekil 4.4. 'te  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolitinin lityum metal ve lityum-silisyum alaşımıyla kombinasyonları gösterilmektedir. İyonik iletkenlikler karşılaştırıldığında, paslanmaz çelik (SS) arayüzünde  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'nin iletkenliği  $5.31 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Li metal elektrot ile kullanıldığında iletkenlik  $1.59 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  seviyelerine düşerken, Li-Si alaşımı ile kullanıldığında iletkenliğin önemli ölçüde arttığı ( $3.13 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, lityum-silisyum alaşımının  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'nin iyonik

iletkenliğini artırmada etkili olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar daha önce diğer araştırmacılar tarafından bildirilen değerlere benzemektedir[96].



**Şekil 4.5.** a) Mekanik aktivasyon yöntemi ile üretilen  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektrolitinin EIS eğrisi, b) Li metali ile  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  1'in EIS eğrisi, c) Li-Si alaşımı ile  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  'in EIS eğrisi.

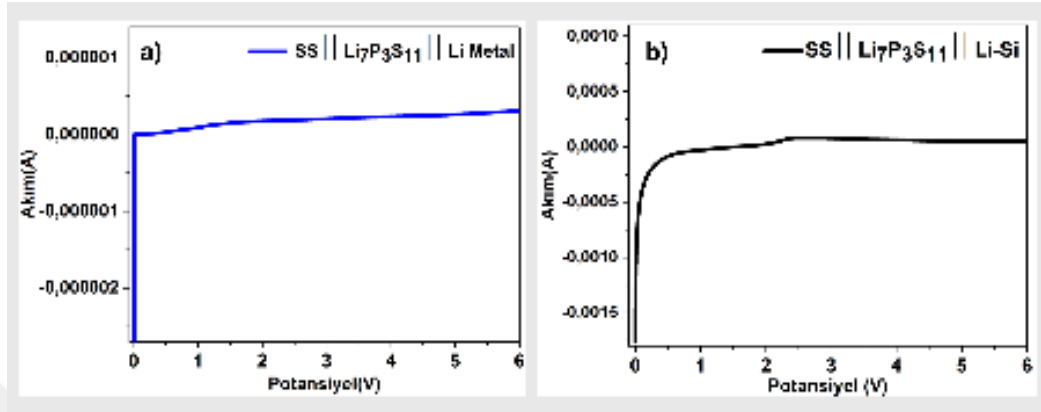
**Tablo 4.2.**  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'nin sırasıyla Paslanmaz Çelik, Li-metal ve Li-Si ile elde edilen iyonik iletkenlik değerleri

| Katı Elektrolit ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ )                    | İyonik İletkenlik $\text{S cm}^{-1}$ |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| d) Paslanmaz Çelik / $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ / Paslanmaz Çelik | $2.1 \times 10^{-4}$                 |
| e) Paslanmaz Çelik / $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ / Li-metal        | $3.9 \times 10^{-4}$                 |
| f) Paslanmaz Çelik / $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ / Li-silisyum     | $1.4 \times 10^{-3}$                 |

İyonik iletkenlikteki bu değişimlerin nedenleri, katı pil montajında kullanılan anot malzemesinin yapısına ve montaj işleminin detaylarına dayandırılabilir. Li-Si alaşımı toz olarak kullanıldığında, hücrelerin preslenmesi sırasında tozlar elektrolit ile aralarındaki yüzey direncini en aza indirecek şekilde tamamen birleşmektedir. Ancak lityum metal anot kullanıldığında, hücre montajı sırasında uygulanan düşük sıkıştırma nedeniyle lityum metalin deforme olabileme riski bulunmaktadır. Bu deformasyonun önlenmesi için hassas sıkıştırma uygulandığında ise arayüzey direnci oluşabilmektedir. Şekil 4.5.'te  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektrolitinin benzer kombinasyonları incelenmiştir. Paslanmaz çelik arayüzünde  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'nin iyonik iletkenliği  $2.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Li metal elektrotla kullanıldığında,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ile kıyaslandığında daha yüksek bir iletkenlik ( $3.9 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) elde edilmiştir. Ayrıca, Li-Si alaşımı ile kullanıldığında ise  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'nin iletkenliği  $1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  seviyelerine çıkmıştır, bu da  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'ye göre daha üstün bir performans sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu karşılaştırmalar,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'nin özellikle lityum-silisyum alaşımıyla birlikte kullanıldığında hem daha yüksek iyonik iletkenlik değerleri sunduğunu hemde toz alaşımın fiziksel olarak pile, montajının uygulanabilirlik

açısında çok daha kolay olması, katı hal pillerinde tercih edilebilir bir elektrot malzemesi olduğunu göstermektedir.

#### 4.2.2. Doğrusal tarama voltametri (LSV) ve çevrimsel voltametri (CV) analizleri

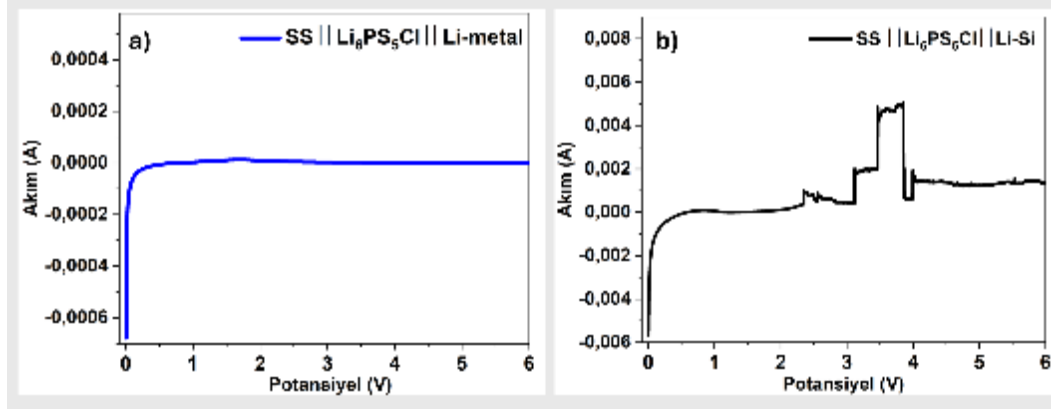


**Şekil 4.6.** a)  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in Li metal ile LSV testi, b)  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in Li-si alaşımı ile LSV testi.

Şekil 4.6. a'da paslanmaz çelik (SS) ||  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  || Li-metal kombinasyonuna ait LSV analiz sonucu verilmektedir. Burada  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektroliti ile Li-metal anotun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Akımın oldukça düşük seviyelerde olduğu ve voltajın 6 V'a kadar sorunsuz bir şekilde yükseldiği gözlemlenmektedir. Ancak düşük akım değeri, Li-metal ile etkileşimin minimal düzeyde kaldığını işaret etmektedir.

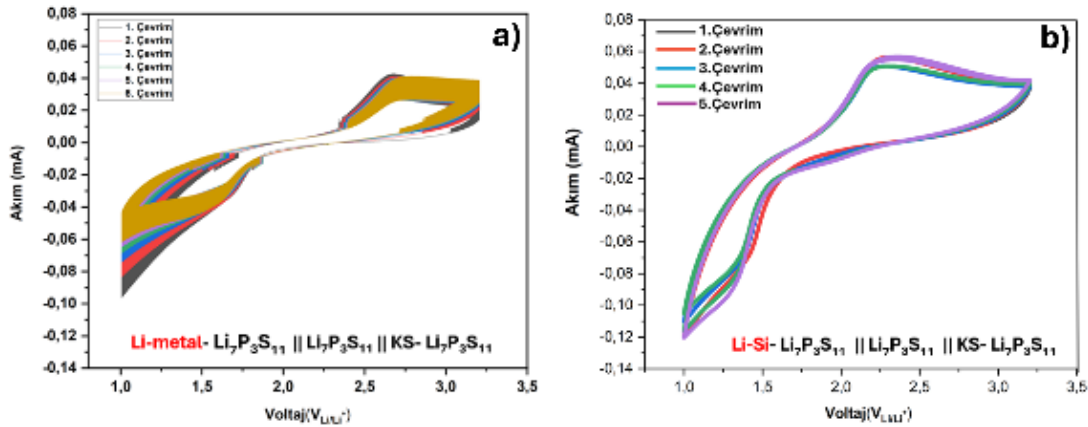
Şekil 4.6. b'de paslanmaz çelik (SS) ||  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  || Li-si kombinasyonu incelenmektedir. Katı hal pillerinde genel  $\text{Li}^+$  taşınması için hız sınırlayıcı adımın, elektrot/elektrolit arayüzleri boyunca gerçekleşen  $\text{Li}^+$  taşınımı olduğu gösterilmiştir. [97]  $\text{Li}_2\text{S}$  elektrot malzemelerinin hacimsel değişiklikleri ve redoks kararsızlıkları, arayüzey bileşimini etkileyerek empedanstaki artışa ve dolayısıyla pil performansında düşüşe neden olmaktadır [98]. Elde edilen akım değerlerinin,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ile yapılan deneye kıyasla daha stabil olduğu görülmektedir.

Elektrokimyasal kararlılık olarak Li-metal ile karşılaştırıldığında, silisyum anot malzemeleri çoğu katı elektrolit ile daha iyi kimyasal stabilite göstermektedir. Bunun temel sebebi, toz haldeki Li-si alaşım katı elektrolitlerle uyumlu bir arayüzey oluşturma potansiyeline sahip olmasıdır .

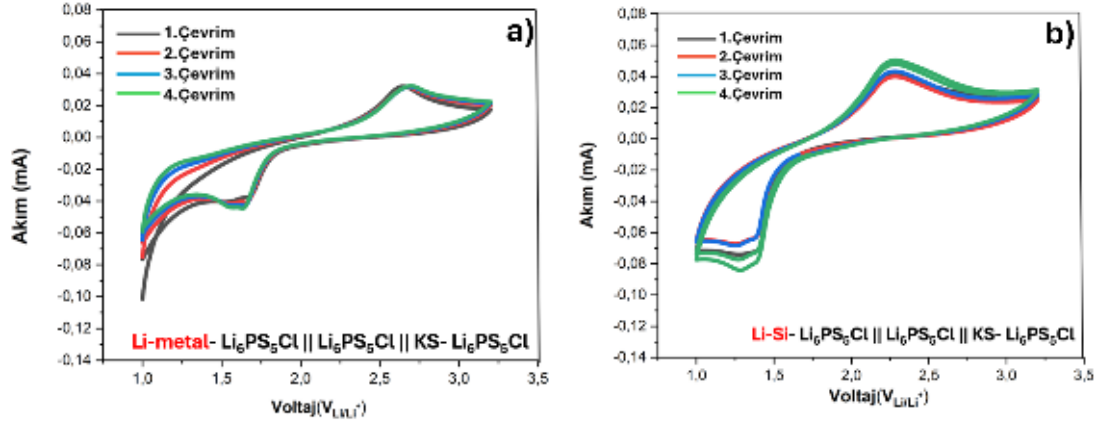


**Şekil 4.7.** a)  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'in Li metal ile LSV testi, b)  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'in Li-si alaşımı ile LSV testi.

Şekil 4.7. 'de,  $\text{SS} \parallel \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} \parallel \text{Li-si}$  grafiğinde,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektroliti'nin Li-metal ile Li-si anot kombinasyonunun elektrokimyasal davranışı sunulmaktadır. Yüksek potansiyel değerlerinde 2V sonrası ani bir şekilde lineer görüntünün bozulması ve gürültülü bölgeler dikkat çekmektedir. Bu artışlar, Li-si anot ile Li-metal arasındaki arayüzey kararlılığının farkını göstermektedir. Li-si anot ile  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  elektroliti arasındaki arayüzey kararlılığı, Li-metal anot ile  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  arasındaki kararlılığa göre daha düşüktür. Akım değerlerindeki ani yükselmeler Şekil 4.7.b 'de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'in potansiyel penceresi içinde tam anlamıyla stabil olmadığını ve özellikle yüksek voltajlarda arayüzey reaksiyonlarının gerçekleştiğini işaret etmektedir.



**Şekil 4.8.** a)  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'nin Li metal ile CV testi, b)  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'nin Li-si alaşımı ile CV testi.



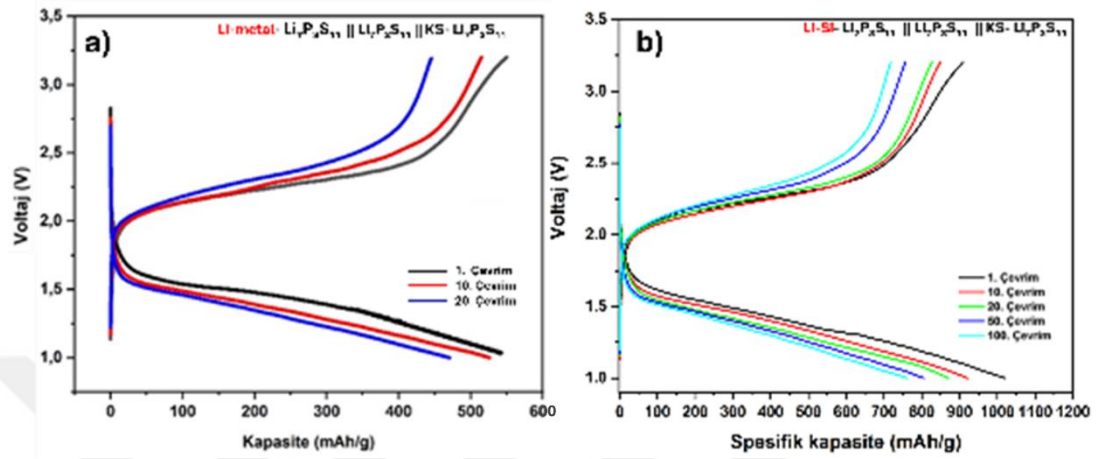
**Şekil 4.9.** a) Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl'nin Li metali ile CV testi, b) Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl'nin Li-si alaşımı ile CV testi.

Çevrimsel voltametri (CV) analizinde, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> ve Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl katı elektrolitlerinin Li-metal ve Li-Si anotlarla oluşturduğu kombinasyonlar üzerinden gerçekleştirilen deneyler, katı pilin reaktivite davranışlarını kapsamlı bir şekilde ortaya koymaktadır. Şekil 4.8. a'da, ilk altı döngü boyunca gözlemlenen oksidasyon ve redüksiyon pikleri, Li-metal anot yüzeyinde Li<sup>+</sup> iyonlarının çözünme ve yeniden birikme süreçlerine işaret etmektedir. İlk döngülerdeki geniş pik profili, lityum metal anot yüzeyinde yan ürünlerin oluşumuna bağlı olarak kapasitenin başlangıçta yüksek bir değer sergilediğini, ancak döngüler ilerledikçe kapasitede bir düşüş eğilimi gözlemlendiğini ortaya koymaktadır. İlk çevrimlerde kapasite düşüşünün daha fazla olması, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> katı elektroliti ile katot arasındaki arayüzdeki çeşitli yan reaksiyonlar ve anot arayüzündeki SEI katmanı oluşumundan kaynaklanmaktadır [100]. İkinci döngüden sonra kapasite azalması çok yavaş bir şekilde devam etmektedir, ancak bu durum Li-metal anotun döngü boyunca elektrokimyasal davranışındaki kararsızlık ve arayüzey reaksiyonları nedeniyle kapasite kaybına yatkın olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, Li-Si anot kullanılan sistemde, anot ve katot piklerinin daha düzenli ve tekrar edebilir olduğu gözlemlenmektedir. Li-si anotun elektrokimyasal döngü stabilitesinin Li-metal anota göre daha yüksek olduğunu ve uzun döngülerde kapasite koruma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, Li-si anotun Li-metal anotla kıyaslandığında daha kararlı bir performans sergilediği ve Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> katı elektrolit ile bir araya geldiğinde kapasite kaybının daha az olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Li-si anot kullanılarak yapılan CV analizinde ise çevrim sayısının artmasıyla birlikte anodik ve katodik piklerde küçük bir artış gözlemlenmiş olup, bu artış Li-si anotun difüzyon mekanizmasında Li-metal anota göre daha farklı bir

elektrokimyasal davranış sergilediğini göstermektedir. Bu farklılık, Li-si anotun daha yüksek kapasite sunabilen yapısıyla ilişkilendirilebilir. Özellikle 2.0–2.5 V aralığında gözlenen anodik ve katodik pikler, lityum iyonlarının indirgenmesi ve oksidasyon reaksiyonları sonucunda oluşan  $\text{Li}^+$  difüzyonunun stabilize olduğunu işaret etmektedir. Li-metal/ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ve Li-metal/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  kombinasyonlarının incelendiği deneylerde, Li-metal anotun Li-si anot ile karşılaştırıldığında daha reaktif olduğu ve bu nedenle elektrokimyasal stabilite penceresinin daha dar olduğu gözlemlenmiştir. Anodik tarama sırasında, yüksek potansiyel değerlerinde akımda belirgin bir artış meydana gelmiştir; bu durum, Li-metal anotun yüksek potansiyel bölgelerinde daha fazla reaksiyona girdiğini ve yan reaksiyonların aktif hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca, yüksek potansiyel değerlerinde gözlemlenen akım yükselmeleri, Li-metal anotun tam anlamıyla stabil olmadığını ve özellikle yüksek voltajlarda çeşitli ara yüzey reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir. Katodik taramada ise,  $\text{Li}^+$  iyonlarının anot yüzeyinde geri dönüşlü olarak lityum birikimini sürdürmesi gözlemlenmiştir. Ancak Li-metal anotta gözlemlenen bu depolama süreci, Li-si anotla karşılaştırıldığında daha kompleks bir yapı sergilemektedir. Anot yüzeyinde oluşan SEI tabakası, her çevrimde yeniden oluşma eğiliminde olup, bu da zamanla anot yüzeyinde yapısal değişimlere ve performans kayıplarına yol açabilmektedir. Sülfür esaslı katı elektrolitler, Li metal anotlarla birleştirildiğinde tüm katı hal pillerde daha yüksek enerji yoğunluğu ve artırılmış iyon iletkenliği sunmaktadır. Ancak, Li metal ve KE ara yüzeyinde bazı pratik sorunlar ortaya çıkmaktadır; bunlar arasında geri dönüşsüz elektrolit bozunması ve Li dendrit oluşumu yer almaktadır. Ayrıca, Li metal ve sülfürlü elektrolitler arasındaki zayıf katı-katı teması, ara yüzeyde ciddi çatlak ve boşluk sorunlarına yol açmaktadır[80],[81]. Bu sorunları çözmek için, son araştırmalar Li-katı elektrolit ara yüzeyinin elektrokimyasal ve termodinamik stabilitesini artırmaya odaklanmıştır. Ara yüzeyde iyon iletimi ve reaktivitenin kapsamlı bir şekilde incelenmesi, tüm katı hal pillerde daha kararlı ve verimli bir ara yüzey sağlama amacı taşımaktadır. Sonuç olarak, Li-si anot ile yapılan kombinasyonda  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolitlerinin geniş elektrokimyasal stabilite penceresi ve düşük reaktivite göstermesi, bu sistemlerin uzun ömürlü enerji depolama cihazlarında kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ve Li-si anot, Li-metal anotlarla yapılan kombinasyonlar, yüksek enerji yoğunluğu sağlamasına karşın, anot yüzeyinde SEI tabakası oluşumu ve ara yüzey reaksiyonlarının varlığı nedeniyle stabilite ve çevrim ömrü açısından bazı zorluklar barındırmaktadır. Bu nedenle, Li-metal anotlarla

stabiliteyi artırmak için ara yüzey mühendisliği çalışmaları gerekmekte olup, KE sistemlerde uzun ömürlü performans sağlaması için geliştirilmesi gereken stratejik önlemler bulunmaktadır.

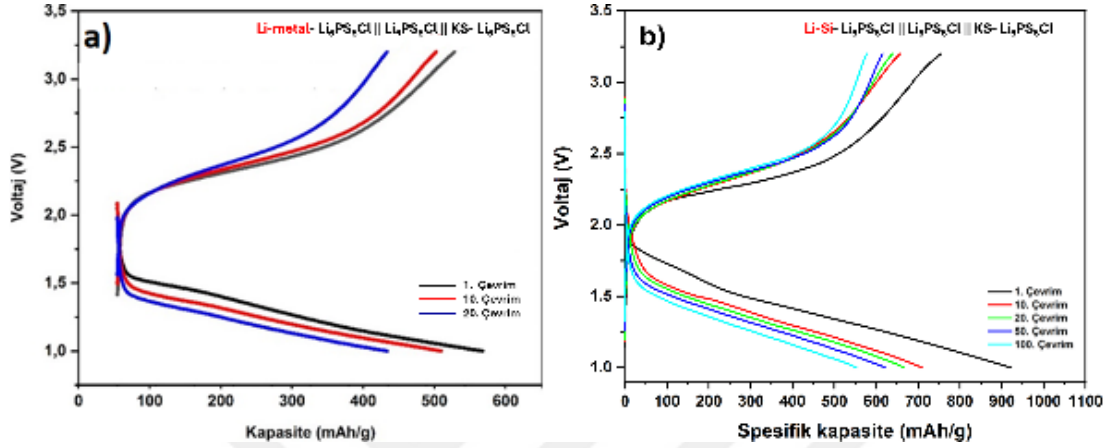
#### 4.2.3. Elektrokimyasal şarj/deşarj analizleri



**Şekil 4.10.** a)  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in Li metal ile şarj-deşarj testi, b)  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in Li-si alaşımı ile şarj-deşarj testi.

Şekil 4.10.'da Li-metal ve Li-si anot ile ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolit kombinasyonu kullanılarak yapılan şarj-deşarj döngüleri gösterilmektedir. Şarjdeşarj eğrileri malzemenin  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlanmış hali temel alınarak a) ve b)'de 1-3,2 V aralığında  $0,1\text{ mAcm}^{-2}$  akım yoğunluğunda ölçülmüştür. Li-metal anot ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolit kombinasyonu kullanılarak yapılan ilk döngüde yaklaşık 550 mAh/g seviyesinde kapasite sağlanırken, 10. çevrimde 540 mAh/g verimlilik %98.18, 20. çevrimde ise 480 mAh/g verimlilik %87.27 olarak tespit edilmiştir. Döngü sayısı arttıkça kapasitede belirgin bir azalma gözlemlenmektedir. Bu azalma, özellikle Li-metal anodun yüzeyinde oluşan lityum dendritlerin ve anot-elektrolit arayüzünde meydana gelen bozunmaların bir sonucu olabilir. Li-metal anodun döngü sayısı ile birlikte stabilitesini kaybetmesi, kapasite kaybına yol açmakta ve uzun vadede hücre performansını sınırlamaktadır. Şekil 4.10. b)'de Li-si anot ile  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolit kombinasyonu kullanılarak elde edilen şarj-deşarj profili gösterilmektedir. İlk döngüde yaklaşık 1450 mAh/g kapasite sağlanırken, 10. , 20. , 50. ve 100. çevrimlerde kapasite değerleri sırasıyla 945 mAh/g, 885 mAh/g, 803 mAh/g ve 760 mAh/g olarak gözlemlenmiştir. 100. çevrimde verimlilik %52.41 olarak hesaplanmıştır. Li-si anodun döngü sayısı arttıkça kararlılığını koruması, elektrokimyasal kararlılığının daha iyi olduğunu ve elektrot-elektrolit arayüzünde daha stabil bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Bu durum, Li-si anotun yüksek döngü ömrüne sahip LSB için daha uygun bir alternatif olduğunu düşündürmektedir. Ancak LPS redoks aktivitesinin, özellikle lityum alaşımları (Li-si) gibi yüksek kapasiteli anot malzemelerinde kimyasal ve mekanik sorunlara yol açtığı görülmekte olup bu sorunların giderilmesi üzerine çalışmaların devam etmesi gerekmektedir[103].



**Şekil 4.11.** a)  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'nin Li metal ile şarj-deşarj testi, b)  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'nin Li-si alaşımı ile şarj-deşarj testi.

Şekil 4.11.a'da Li-metal ||  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  || KS- $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  kombinasyonu kullanılarak yapılan şarj-deşarj döngüleri gösterilmektedir. Şarjdeşarj eğrileri malzemenin 550 °C'de tavlanmış hali temel alınarak a) ve b)'de 1-3,2 V aralığında 0,1  $\text{mAcm}^{-2}$  akım yoğunluğunda ölçülmüştür. İlk döngüde  $582 \text{ mAhg}^{-1}$  kapasite gözlemlenmekte olup, döngü sayısı arttıkça sırasıyla 10. çevrim  $510 \text{ mAhg}^{-1}$  verimlilik %87.6, 20. çevrimde  $430 \text{ mAhg}^{-1}$  verimlilik %73.9 olarak gözlemlenip kapasitede azalma yaşanmaktadır [99].  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektrolit ile de benzer bir şekilde döngü ömrü boyunca stabilite sağlanamadığı gözlemlenmektedir, bu da Li-metal anotun uzun vadeli kullanımı için zorlukları göstermektedir. Elektrokimyasal kararlılığın bozulması, elektrot-elektrolit etkileşimlerinin sonucu olarak arayüzey direncinin artmasına ve lityum dendrit oluşumuna yol açar. Bu durum, bataryaların uzun döngülerde performans kaybına neden olur.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektroliti ile Li-metal anot arasındaki etkileşimlerde, arayüzeydeki SEI katmanının kalınlaşması, lityum iyonlarının elektrot yüzeyine difüzyonunu zorlaştırarak yüksek direnç oluşturur. Bu artan direnç, yüksek çevrim sayılarında enerji kayıplarına yol açar ve pilin verimliliğini düşürür.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  elektrolitinin zamanla bozulması, iyon iletkenliğinin azalmasına ve arayüzey yük transfer direncinin artmasına neden olur, bu da kapasite kayıplarına yol açar. Bu bağlamda, elektrolit-elektrot etkileşimlerinin optimize edilmesi, pilin uzun vadeli

performansının korunması için önemlidir. Önceki çalışmalar, katı elektrolitin bozunmasının arayüzde ürünler oluşumuna yol açarak  $\text{Li}^+$  hareketliliğini yavaşlattığını ve çevrim sırasında yüksek arayüz yük transfer direncine yol açtığını rapor etmiştir.[104] Şekil 4.11. b’de ise Şekil 4.11. a ile aynı voltaj aralıkları ve akım yoğunluklarında olan  $\text{Li-si} \parallel \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} \parallel \text{KS-Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  grafiğinin  $\text{Li-si}$  anot ve  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektrolit kombinasyonu kullanılarak yapılan şarj-deşarj döngüleri gösterilmektedir. İlk döngüde 940 mAh/g kapasite sağlanmakta olup, 100. döngüye kadar kapasite değerlerinin büyük ölçüde korunduğu gözlemlenmektedir. 10-20-50 ve 100. çevrimlerde kapasite değerleri sırasıyla 710 mAh/g, 670 mAh/g, 625mAh/g, 550 mAh/g olduğu tespit edilmiştir. Verimlilik =  $(\text{Son Kapasite} / \text{Başlangıç Kapasitesi}) \times 100$  denklemine göre hesaplama sonucu 100. çevrimde verimlilik %58.51 olarak bulunur.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  katı elektrolitinin  $\text{Li-Si}$  anot kombinasyonundaki LSV analiz sonuçlarında gözlemlenen kararsız davranış, şarj-deşarj testleri sırasında daha belirgin bir etki göstermemektedir. Bu durum,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'nin elektrot-elektrolit arayüzünde yaşanan kararsızlıklara rağmen, uzun dönemli şarj-deşarj döngülerinde elektrokimyasal performansının nispeten stabil kalabildiğini göstermektedir. Elektrolitlerin kararlılığı, elektrotlarla etkileşimdeki uyumluluğuna ve elektrolit-elektrot arayüzündeki stabiliteye dayanır. Bu bağlamda, elektrolitlerin performansı, sadece elektrotlarla olan uyumlarından değil, aynı zamanda elektrot-elektrolit arayüzünde oluşan reaksiyonların ve fiziksel değişimlerin etkisiyle şekillenir. Bu çalışma, anot-elektrolit farklı kombinasyonlarının yüksek performanslı lityum-sülfür pillerin geliştirilmesinde kritik bir faktör olduğunu vurgulamaktadır.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolitlerinin Li metal ile olan ara yüz kararlılığı ve iyon geçiş performansları incelendiğinde, her iki malzemenin de farklı avantajları olduğu gözlemlenmektedir.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , camsı fazın yüzey pürüzlülüğünün daha düşük olması sayesinde Li metal ile daha iyi bir mekanik bütünlük sağlar. Bu özellik, özellikle yüzeydeki az boşluk ve pürüzlülük nedeniyle iyon geçişlerini kolaylaştırır, dolayısıyla iyonik iletkenliği artırır[104]. Bu bağlamda, empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinde  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 'nin daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu rapor edilmiştir. Bununla birlikte, elektrokimyasal reaksiyonlarda kararlılık açısından  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in üstün olduğu belirlenmiştir. Bu durum,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 'in şarj ve deşarj döngüleri sırasında daha iyi elektrokimyasal kararlılık göstermesi ile desteklenmektedir. Li metal negatif elektrot ile katı elektrolit arasındaki ara yüz problemlerinin, zamanla elektrokimyasal performansı olumsuz etkileyebileceği bilinmektedir. Ancak, Li metal yerine  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ile Li-si alaşım tozunun kullanılması, bu ara yüz problemini çözerek elektrokimyasal kararlılığı artırma potansiyeline sahiptir. Li-si alaşımı, daha iyi mekanik bütünlük ve ara yüz kararlılığı sağlayarak uzun döngü ömrüne sahip pillerin üretimini mümkün kılabilir. Ayrıca, bu alaşımın katı elektrolitlerle olan uyumluluğu, yüksek iyonik iletkenliğin korunmasını ve düşük empedans değerlerinin elde edilmesini sağlamaktadır. Bu deneysel sonuçlar,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ve  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  gibi katı elektrolitlerin, hem Li-metal hem de Li-si anotlarla farklı stabilite özellikleri sergilediğini ortaya koymaktadır. Li-metal anot ile yüksek kapasiteli performans sağlanabilirken, döngü sayısı arttıkça anot-elektrolit arayüz stabilitesi bozulmakta ve kapasite kaybı yaşanmaktadır. Öte yandan, Li-si anot daha yüksek döngü stabilitesi ve enerji yoğunluğu sunmakta, ancak yüksek voltajda reaktif ara yüzey reaksiyonları nedeniyle uzun vadeli stabilite açısından sınırlamalar taşımaktadır. Elde edilen bulgular, KEve anot malzemelerinin kombinasyonunun, yüksek performanslı LSB piller geliştirilmesinde kritik rol oynadığını göstermektedir. Bu bağlamda, hem Li-metal hem de Li-si anotlar için uygun elektrolit tasarımları ve yüzey modifikasyonları ile daha kararlı ve yüksek döngü ömrüne sahip enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi mümkün olacaktır..



## KAYNAKLAR

- [1] Krepelková, M. (2017). Evolution of batteries: From experiments to everyday usage. In 21th International Student Conference on Electrical Engineering.
- [2] Goodenough, J. B. (2018). How we made the Li-ion rechargeable battery. *Nature Electronics*, 1(3), 204-204.
- [3] Korthauer, R. (Ed.). (2018). *Lithium-ion batteries: basics and applications*. Springer.
- [4] Balakrishnan, N. T., Das, A., Jishnu, N. S., Raphael, L. R., Joyner, J. D., Ahn, J. H., ... & Prasanth, R. (2021). The Great History of Lithium-Ion Batteries and an Overview on Energy Storage Devices. *Electrospinning for Advanced Energy Storage Applications*, 1-21.
- [5] Köhler, U., Antonius, C., & Bäuerlein, P. (2004). Advances in alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, 127(1-2), 45-52.
- [6] Ruetschi, P. (1977). Review on the lead—acid battery science and technology. *Journal of Power Sources*, 2(1), 3-120. Ruetschi, P. (1977). Review on the lead—acid battery science and technology. *Journal of Power Sources*, 2(1), 3-120.
- [7] Rahimi-Eichi, H., & Chow, M. Y. (2013). Batteries. In *The World Scientific Handbook of Energy* (pp. 405-426).
- [8] Leuthner, S. (2018). Lithium-ion battery overview. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, 13-19.
- [9] Horiba, T. (2014). Lithium-ion battery systems. *Proceedings of the IEEE*, 102(6), 939-950.
- [10] Chen, Y., Wang, T., Tian, H., Su, D., Zhang, Q., & Wang, G. (2021). Advances in lithium—sulfur batteries: from academic research to commercial viability. *Advanced Materials*, 33(29), 2003666.
- [11] Han, Z., Li, S., Wu, Y., Yu, C., Cheng, S., & Xie, J. (2021). Challenges and key parameters in exploring the cyclability limitation of practical lithium—sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(43), 24215-24240.
- [12] Rosenman, A., Markevich, E., Salitra, G., Aurbach, D., Garsuch, A., & Chesneau, F. F. (2015). Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective. *Advanced Energy Materials*, 5(16), 1500212.
- [13] Lau, J., DeBlock, R. H., Butts, D. M., Ashby, D. S., Choi, C. S., & Dunn, B. S. (2018). Sulfide solid electrolytes for lithium battery applications. *Advanced Energy Materials*, 8(27), 1800933.
- [14] Rao, R. P., & Adams, S. (2011). Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries. *physica status solidi (a)*, 208(8), 1804-1807.

- [15] Yang, X., Li, X., Adair, K., Zhang, H., & Sun, X. (2018). Structural design of lithium–sulfur batteries: from fundamental research to practical application. *Electrochemical Energy Reviews*, 1, 239-293.
- [16] Cavallo, C., Agostini, M., Genders, J. P., Abdelhamid, M. E., & Matic, A. (2019). A free-standing reduced graphene oxide aerogel as supporting electrode in a fluorine-free Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub> catholyte LSB battery. *Journal of Power Sources*, 416, 111-117.
- [17] Li, T., Bai, X., Gulzar, U., Bai, Y. J., Capiglia, C., Deng, W., ... & Proietti Zaccaria, R. (2019). A comprehensive understanding of lithium–sulfur battery technology. *Advanced Functional Materials*, 29(32), 1901730.
- [18] Seh, Z. W., Sun, Y., Zhang, Q., & Cui, Y. (2016). Designing high-energy lithium–sulfur batteries. *Chemical society reviews*, 45(20), 5605-5634.
- [19] Liang, J., Sun, Z. H., Li, F., & Cheng, H. M. (2016). Carbon materials for Li–S batteries: functional evolution and performance improvement. *Energy Storage Materials*, 2, 76-106.
- [20] Wang, D. W., Zeng, Q., Zhou, G., Yin, L., Li, F., Cheng, H. M., ... & Lu, G. Q. M. (2013). Carbon–sulfur composites for Li–S batteries: status and prospects. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(33), 9382-9394.
- [21] Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., & Tarascon, J. M. (2012). Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage. *Nature materials*, 11(1), 19-29.
- [22] Yang, Y., Zheng, G., & Cui, Y. (2013). Nanostructured sulfur cathodes. *Chemical Society Reviews*, 42(7), 3018-3032.
- [23] Zhou, W., Yu, Y., Chen, H., DiSalvo, F. J., & Abruña, H. D. (2013). Yolk–shell structure of polyaniline-coated sulfur for lithium–sulfur batteries. *Journal of the American chemical society*, 135(44), 16736-16743.
- [24] Ali, S. M., Rana, R., Boda, A., & Maity, D. K. (2022). First principles based atomistic modeling of lithium ion battery. *BARC Newsletter*, 19-24.
- [25] Guan, J., Sun, J., Shu, X., Ding, H., Chen, L., Zhou, N., & Xiao, Z. (2021). A cost-and energy density-competitive lithium-sulfur battery. *Energy Storage Materials*, 41, 588-598.
- [26] Yang, X., Yu, Y., Yan, N., Zhang, H., Li, X., & Zhang, H. (2016). 1-D oriented cross-linking hierarchical porous carbon fibers as a sulfur immobilizer for high performance lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(16), 5965-5972.
- [27] Guo, J., Xu, Y., & Wang, C. (2011). Sulfur-impregnated disordered carbon nanotubes cathode for lithium–sulfur batteries. *Nano letters*, 11(10), 4288-4294.
- [28] Cao, R., Xu, W., Lv, D., Xiao, J., & Zhang, J. G. (2015). Anodes for rechargeable lithium-sulfur batteries. *Advanced Energy Materials*, 5(16), 1402273.
- [29] Zhao, M., Li, B. Q., Zhang, X. Q., Huang, J. Q., & Zhang, Q. (2020). A perspective toward practical lithium–sulfur batteries. *ACS Central Science*, 6(7), 1095-1104.

- [30] Paris, J., & Plichon, V. (1981). Electrochemical reduction of sulphur in dimethylacetamide. *Electrochimica Acta*, 26(12), 1823-1829.
- [31] Pang, Q., Liang, X., Kwok, C. Y., & Nazar, L. F. (2016). Advances in lithium–sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes. *Nature Energy*, 1(9), 1-11.
- [32] Sakuda, A., Hayashi, A., Takigawa, Y., Higashi, K., & Tatsumisago, M. (2013). Evaluation of elastic modulus of  $\text{Li}_2\text{S}$ – $\text{P}_2\text{S}_5$  glassy solid electrolyte by ultrasonic sound velocity measurement and compression test. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 121(1419), 946-949.
- [33] McGrogan, F. P., Swamy, T., Bishop, S. R., Eggleton, E., Porz, L., Chen, X., ... & Van Vliet, K. J. (2017). Compliant Yet Brittle Mechanical Behavior of  $\text{Li}_2\text{S}$ – $\text{P}_2\text{S}_5$  Lithium-Ion-Conducting Solid Electrolyte.
- [34] Yu, X., & Manthiram, A. (2017). Electrode–electrolyte interfaces in lithium–sulfur batteries with liquid or inorganic solid electrolytes. *Accounts of chemical research*, 50(11), 2653-2660.
- [35] Tatsumisago, M., Nagao, M., & Hayashi, A. (2013). Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1(1), 17-25.
- [36] Yue, L., Ma, J., Zhang, J., Zhao, J., Dong, S., Liu, Z., ... & Chen, L. (2016). All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 5, 139-164.
- [37] Imholt, L., Dong, D., Bedrov, D., Cekic-Laskovic, I., Winter, M., & Brunklaus, G. (2018). Supramolecular self-assembly of methylated rotaxanes for solid polymer electrolyte application. *ACS Macro Letters*, 7(7), 881-885.
- [38] Koerver, R., Aygün, I., Leichtweiß, T., Dietrich, C., Zhang, W., Binder, J. O., & Janek, J. (2017). Capacity fade in solid-state batteries: interphase formation and chemomechanical processes in nickel-rich layered oxide cathodes and lithium thiophosphate solid electrolytes. *Chemistry of Materials*, 29(13), 5574-5582.
- [39] Janek, J., & Zeier, W. G. (2023). Challenges in speeding up solid-state battery development. *Nature Energy*, 8(3), 230-240.
- [40] Kim, D. H., Oh, D. Y., Park, K. H., Choi, Y. E., Nam, Y. J., Lee, H. A., & Jung, Y. S. (2017). Infiltration of solution-processable solid electrolytes into conventional Li-ion-battery electrodes for all-solid-state Li-ion batteries. *Nano letters*, 17(5), 3013-3020.
- [41] Chen, X., He, W., Ding, L. X., Wang, S., & Wang, H. (2019). Enhancing interfacial contact in all solid state batteries with a cathode-supported solid electrolyte membrane framework. *Energy & Environmental Science*, 12(3), 938-944.
- [42] Ohtomo, T., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Tsuchida, Y., Hama, S., & Kawamoto, K. (2013). All-solid-state lithium secondary batteries using the  $75\text{Li}_2\text{S} \cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$  glass and the  $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$  glass–ceramic as solid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 233, 231-235.

- [43] Wenzel, S., Weber, D. A., Leichtweiss, T., Busche, M. R., Sann, J., & Janek, J. (2016). Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolyte. *Solid State Ionics*, 286, 24-33.
- [44] Li, W. J., Hirayama, M., Suzuki, K., & Kanno, R. (2016). Fabrication and all solid-state battery performance of TiS<sub>2</sub>/Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> composite electrodes. *Materials Transactions*, 57(4), 549-552.
- [45] Ribes, M., Barrau, B., & Souquet, J. L. (1980). Sulfide glasses: Glass forming region, structure and ionic conduction of glasses in Na<sub>2</sub>S□XS<sub>2</sub> (X□Si; Ge), Na<sub>2</sub>S□P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> and Li<sub>2</sub>S□GeS<sub>2</sub> systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38, 271-276.
- [46] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., ... & Mitsui, A. (2011). A lithium superionic conductor. *Nature materials*, 10(9), 682-686.
- [47] Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., ... & Kanno, R. (2016). High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nature Energy*, 1(4), 1-7.
- [48] Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinson, D. P., & Zhang, J. (2017). Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*, 33, 363-386.
- [49] Xu, R. C., Xia, X. H., Zhang, S. Z., Xie, D., Wang, X. L., & Tu, J. P. (2018). Interfacial challenges and progress for inorganic all-solid-state lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 284, 177-187.
- [50] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., ... & Mitsui, A. (2011). A lithium superionic conductor. *Nature materials*, 10(9), 682-686.
- [51] Kanno, R., & Murayama, M. (2001). Lithium ionic conductor thio-LISICON: the Li<sub>2</sub>S□GeS<sub>2</sub>□P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> system. *Journal of the electrochemical society*, 148(7), A742.
- [52] Boulineau, S., Courty, M., Tarascon, J. M., & Viallet, V. (2012). Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X= Cl, Br, I) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application. *Solid State Ionics*, 221, 1-5.
- [53] Wada, H., Menetrier, M., LevaKEur, A., & Hagenmuller, P. (1983). Preparation and ionic conductivity of new B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI glaKEs. *Materials research bulletin*, 18(2), 189-193.
- [54] Yamauchi, A., Sakuda, A., Hayashi, A., & Tatsumisago, M. (2013). Preparation and ionic conductivities of (100- x)(0.75 Li<sub>2</sub>S□0.25 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)□xLiBH<sub>4</sub> glass electrolytes. *Journal of power sources*, 244, 707-710.
- [55] Aotani, N., Iwamoto, K., Takada, K., & Kondo, S. (1994). Synthesis and electrochemical properties of lithium ion conductive glass, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>SSi<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*, 68(1-2), 35-39.
- [56] Zhang, Z., & Kennedy, J. H. (1990). Synthesis and characterization of the B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>□Li<sub>2</sub>S, the P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>□Li<sub>2</sub>S and the B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>□P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>□Li<sub>2</sub>S glass systems. *Solid State Ionics*, 38(3-4), 217-224.

- [57] Mizuno, F., Hayashi, A., Tadanaga, K., & Tatsumisago, M. (2006). High lithium ion conducting glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ . *Solid State Ionics*, 177(26-32), 2721-2725.
- [58] Hayashi, A., Noi, K., Sakuda, A., & Tatsumisago, M. (2012). Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nature communications*, 3(1), 856.
- [59] Deiseroth, H. J., Kong, S. T., Eckert, H., Vannahme, J., Reiner, C., Zaiß, T., & SchloKer, M. (2008).  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility. *Angewandte Chemie*, 120(4), 767-770.
- [60] Onodera, Y., Mori, K., Otomo, T., C. Hannon, A., Kohara, S., Itoh, K., & Fukunaga, T. (2010). Crystal structure of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  studied by neutron and synchrotron X-ray powder diffraction. *journal of the physical society of japan*, 79(Suppl. A), 87-89.
- [61] Onodera, Y., Mori, K., Otomo, T., C. Hannon, A., Kohara, S., Itoh, K., ... & Fukunaga, T. (2010). Crystal structure of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  studied by neutron and synchrotron X-ray powder diffraction. *journal of the physical society of japan*, 79(Suppl. A), 87-89.
- [62] Wang, C., Chen, J. J., Shi, Y. N., Zheng, M. S., & Dong, Q. F. (2010). Preparation and performance of a core-shell carbon/sulfur material for lithium/sulfur battery. *Electrochimica Acta*, 55(23), 7010-7015.
- [63] Jeon, B. H., Yeon, J. H., Kim, K. M., & Chung, I. J. (2002). Preparation and electrochemical properties of lithium-sulfur polymer batteries. *Journal of power sources*, 109(1), 89-97.
- [64] Han, S. C., Song, M. S., Lee, H., Kim, H. S., Ahn, H. J., & Lee, J. Y. (2003). Effect of multiwalled carbon nanotubes on electrochemical properties of lithium/sulfur rechargeable batteries. *Journal of the electrochemical society*, 150(7), A889.
- [65] Peled, E., Gorenshtein, A., Segal, M., & Sternberg, Y. (1989). Rechargeable lithium-sulfur battery. *Journal of Power Sources*, 26(3-4), 269-271.
- [66] He, G., Ji, X., & Nazar, L. (2011). High "C" rate LSB cathodes: sulfur imbibed bimodal porous carbons. *Energy & Environmental Science*, 4(8), 2878-2883.
- [67] Ji, X., Lee, K. T., & Nazar, L. F. (2009). A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nature materials*, 8(6), 500-506.
- [68] Li, N., Zheng, M., Lu, H., Hu, Z., Shen, C., Chang, X., ... & Shi, Y. (2012). High-rate lithium-sulfur batteries promoted by reduced graphene oxide coating. *Chemical Communications*, 48(34), 4106-4108.
- [69] Wang, J. L., Yang, J., Xie, J. Y., Xu, N. X., & Li, Y. J. E. C. (2002). Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 4(6), 499-502.
- [70] Zhang, B., Lai, C., Zhou, Z., & Gao, X. P. (2009). Preparation and electrochemical properties of sulfur-acetylene black composites as cathode materials. *Electrochimica Acta*, 54(14), 3708-3713.

- [71] Jayaprakash, N., Shen, J., Moganty, S. S., Corona, A. A. L. A., & Archer, L. A. (2011). Porous hollow carbon@sulfur composites for high-power lithium–sulfur batteries. *Angewandte Chemie-International Edition*, 50(26), 5904.
- [72] Ji, L., Rao, M., Aloni, S., Wang, L., Cairns, E. J., & Zhang, Y. (2011). Porous carbon nanofiber–sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells. *Energy & Environmental Science*, 4(12), 5053-5059.
- [73] Evers, S., & Nazar, L. F. (2012). Graphene-enveloped sulfur in a one pot reaction: a cathode with good coulombic efficiency and high practical sulfur content. *Chemical Communications*, 48(9), 1233-1235.
- [74] Su, Y. S., & Manthiram, A. (2012). A facile in situ sulfur deposition route to obtain carbon-wrapped sulfur composite cathodes for lithium–sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 77, 272-278. Su, Y. S., & Manthiram, A. (2012). A facile in situ sulfur deposition route to obtain carbon-wrapped sulfur composite cathodes for lithium–sulfur batteries. *Electrochimica Acta*, 77, 272-278.
- [75] Lide, D. R. (Ed.). (2004). *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 85). CRC press.
- [76] Jeppson, D. W., Ballif, J. L., Yuan, W. W., & Chou, B. E. (1978). Lithium literature review: lithium's properties and interactions.
- [77] Markowitz, M. M., & Boryta, D. A. (1962). Lithium Metal-Gas Reactions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 7(4), 586-591.
- [78] Li, Y., Li, Y., Sun, Y., Butz, B., Yan, K., Koh, A. L., ... & Cui, Y. (2017). Revealing nanoscale passivation and corrosion mechanisms of reactive battery materials in gas environments. *Nano letters*, 17(8), 5171-5178.
- [79] Krauskopf, T., Hartmann, H., Zeier, W. G., & Janek, J. (2019). Toward a fundamental understanding of the lithium metal anode in solid-state batteries—an electrochemo-mechanical study on the garnet-type solid electrolyte Li<sub>6</sub>.<sub>25</sub>Al<sub>0.25</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *ACS applied materials & interfaces*, 11(15), 14463-14477.
- [80] Hatzell, K. B., Chen, X. C., Cobb, C. L., Dasgupta, N. P., Dixit, M. B., Marbella, L. E., ... & Zeier, W. G. (2020). Challenges in lithium metal anodes for solid-state batteries. *ACS Energy Letters*, 5(3), 922-934.
- [81] Mukhopadhyay, A., & Sheldon, B. W. (2014). Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries. *Progress in Materials Science*, 63, 58-116. batteries. *Nature Energy*, 3(1), 16-21.
- [82] Monroe, C., & Newman, J. (2004). The effect of interfacial deformation on electrodeposition kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(6), A880.
- [83] Albertus, P., Babinec, S., Litzelman, S., & Newman, A. (2018). Status and challenges in enabling the lithium metal electrode for high-energy and low-cost rechargeable
- [84] Wu, C., Lou, J., Zhang, J., Chen, Z., Kakar, A., Emley, B., ... & Fan, Z. (2021). Current status and future directions of all-solid-state batteries with lithium metal anodes, sulfide electrolytes, and layered transition metal oxide cathodes. *Nano Energy*, 87, 106081.

- [85] Kasavajjula, U., Wang, C., & Appleby, A. J. (2007). Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of power sources*, 163(2), 1003-1039.
- [86] Cervera, R. B., Suzuki, N., Ohnishi, T., Osada, M., Mitsuishi, K., Kambara, T., & Takada, K. (2014). High performance silicon-based anodes in solid-state lithium batteries. *Energy & Environmental Science*, 7(2), 662-666.
- [87] Kato, A., Yamamoto, M., Sakuda, A., Hayashi, A., & Tatsumisago, M. (2018). Mechanical properties of  $\text{Li}_2\text{S}$ – $\text{P}_2\text{S}_5$  glaKEs with lithium halides and application in all-solid-state batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 1(3), 1002-1007.
- [88] Yan, W., Mu, Z., Wang, Z., Huang, Y., Wu, D., Lu, P., ... & Wu, F. (2023). Hard-carbon-stabilized Li–Si anodes for high-performance all-solid-state Li-ion batteries. *Nature Energy*, 8(8), 800-813.
- [89] Tan, D. H., Chen, Y. T., Yang, H., Bao, W., Sreenarayanan, B., Doux, J. M., ... & Meng, Y. S. (2021). Carbon-free high-loading silicon anodes enabled by sulfide solid electrolytes. *Science*, 373(6562), 1494-1499.
- [90] Jauncey, G. E. M. (1924). The scattering of x-rays and Bragg's law. *Proceedings of the national academy of sciences*, 10(2), 57-60.
- [91] Marken, F., Neudeck, A., & Bond, A. M. (2010). Cyclic voltammetry. *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*, 57-106.
- [92] Lee, J., Jin, D., Kim, J. Y., Roh, Y., Lee, H., Kang, S. H., ... & Lee, Y. M. (2023). Dry pre-lithiation for graphite-silicon diffusion-dependent electrode for all-solid-state battery. *Advanced Energy Materials*, 13(25), 2300172.
- [93] Arico, A. S. (2005). , P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon and W. van Schalkwijk. *Nat. Mater*, 4(5), 366.
- [94] Yamane, H., Shibata, M., Shimane, Y., Junke, T., Seino, Y., Adams, S., ... & Tatsumisago, M. (2007). Crystal structure of a superionic conductor,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ . *Solid State Ionics*, 178(15-18), 1163-1167.
- [95] Tachez, M., Malugani, J. P., Mercier, R., & Robert, G. (1984). Ionic conductivity of and phase transition in lithium thiophosphate  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ . *Solid State Ionics*, 14(3), 181-185.
- [96] Randrema, X., Barcha, C., Chakir, M., Viallet, V., & Morcrette, M. (2021). A detailed characterisation study of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ionic conductors from several synthetic routes. *Solid state sciences*, 118, 106681.
- [97] Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., & Adachi, G. Y. (1991). Electrical property and sinterability of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  mixed with lithium salt ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$  or  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ). *Solid State Ionics*, 47(3-4), 257-264.
- [98] Nagao, M., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Kanetsuku, T., Tsuda, T., & Kuwabata, S. (2013). In situ SEM study of a lithium deposition and dissolution mechanism in a bulk-type solid-state cell with a  $\text{Li}_2\text{S}$ – $\text{P}_2\text{S}_5$  solid electrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(42), 18600-18606.
- [99] Yang, C., Fu, K., Zhang, Y., Hitz, E., & Hu, L. (2017). Protected lithium-metal anodes in batteries: from liquid to solid. *Advanced materials*, 29(36), 1701169.

- [100] Tsukasaki, H., Mori, Y., Otoyama, M., Yubuchi, S., Asano, T., Tanaka, Y., ... & Tatsumisago, M. (2018). Crystallization behavior of the Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass electrolyte in the LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> positive electrode layer. *Scientific reports*, 8(1), 1-8.
- [101] Yu, C., Zhao, F., Luo, J., Zhang, L., & Sun, X. (2021). Recent development of lithium argyrodite solid-state electrolytes for solid-state batteries: Synthesis, structure, stability and dynamics. *Nano Energy*, 83, 105858.
- [102] Song, A., Zhang, W., Guo, H., Dong, L., Jin, T., Shen, C., & Xie, K. (2023). A Review on the Features and Progress of Silicon Anodes-Based Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials*, 13(39), 2301464.
- [103] Oh, Y. S., Kim, M., Kang, S., Park, J. Y., & Lim, H. T. (2022). Redox activity of Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> electrolyte inducing chemo-mechanical failure in all-solid-state batteries comprising sulfur composite cathode and Li–Si alloy anode. *Chemical Engineering Journal*, 442, 136229.
- [104] Faizal, A., Song, J. H., Mercy, T. D., Kim, D. K., & Kamala Bharathi, K. (2024). Improved ionic conductivity and Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolyte based all-solid state batteries for practical applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(11), 749.
- [105] Han, S. Y., Lee, C., Lewis, J. A., Yeh, D., Liu, Y., Lee, H. W., & McDowell, M. T. (2021). Stress evolution during cycling of alloy-anode solid-state batteries. *Joule*, 5(9), 2450-2465.
- [106] Cheng, E. J., Sharafi, A., & Sakamoto, J. (2017). Intergranular Li metal propagation through polycrystalline Li<sub>6</sub>.<sub>25</sub>Al<sub>0.25</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> ceramic electrolyte. *Electrochimica Acta*, 223, 85-91.
- [107] Yu, C., Ganapathy, S., Hageman, J., Van Eijck, L., Van Eck, E. R., Zhang, L., Wagemaker, M. (2018). Facile synthesis toward the optimal structure-conductivity characteristics of the argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl solid-state electrolyte. *ACS applied materials & interfaces*, 10(39), 33296-33306.

## ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Seda EĞRİ

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2021, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- **Yükseklisans** :2025, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı.

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- S. EĞRİ, Comparison of Synthesis Structure and Electrochemical Performance of Argyrodite Solid Electrolyte  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  Type Solid Lithium-Sulfur Batteries, Sözlü Sunum, 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 05 Temmuz 2022, 08 Temmuz 2022.
- S. EĞRİ, Crystallization of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  Solid Electrolytes for Solid Lithium Sulfur Batteries, Sözlü Sunum, 5th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, 14 Eylül 2021, 17 Eylül 2021.