

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

**LİTYUM-İYON PİLLER İÇİN SÜLFÜR ESASLI KATI  
ELEKTROLİTLERİN SENTEZLENEREK ELEKTROT-  
ELEKTROLİT ARAYÜZEYİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Abdulkadir KIZILASLAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME  
MÜHENDİSLİĞİ**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT**

**Ekim 2020**

## **BEYAN**

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

Abdulkadir KIZILASLAN

04.11.2020

## TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez hazırlama sürecinde bilgi ve deneyimleri ile tavsiyelerini sunarak tezin gelişimine katkı sunan Prof. Dr. Ali Osman AYDIN ve Prof. Dr. Cuma BİNDAL hocalarıma teşekkür ederim.

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

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2020-7-25-81) teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	v
TABLOLAR LİSTESİ .....	vii
ÖZET .....	viii
SUMMARY .....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM SÜLFÜR PİLLER .....	3
2.1. Li-S Pil Reaksiyonları.....	3
2.2. Li-S Pillerde Karşılaşılan Problemler.....	4
BÖLÜM 3.	
KATI PİLLER .....	7
3.1. Katı Elektrolitler.....	11
3.1.1. İnorganik katı elektrolitler .....	12
3.1.2. Sülfür esaslı katı elektrolitler .....	13
3.1.2.1. İki bileşenli (Li <sub>2</sub> S:P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ) sülfür esaslı katı elektrolitler...	14
3.1.2.2. Üç bileşenli (Li <sub>2</sub> S:P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> :MeS <sub>2</sub> ) sülfür esaslı katı elektrolitler.....	16

3.1.2.3. Üç bileşenli ( $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{MeS}_2$ ) sülfür esaslı katı elektrolitlerde arayüzey probleminin oluşumu.....	19
3.1.2.4. Üç bileşenli ( $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{LiX}$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )) sülfür esaslı katı elektrolitler.....	21
3.1.2.5. $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ temelli sülfür esaslı diğer katı elektrolitler...	23
3.1.3. Oksit esaslı katı elektrolitler .....	25
3.1.3.1. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) kristal yapısı ve sentezi.....	25
BÖLÜM 4.	
KATI ELEKTROLİTLERDE İYONİK DİFÜZYON MODELİ .....	27
4.1. Klasik İyon Difüzyon Modeli .....	28
4.2. Süper İyonik İletken Malzemelerde İyon Difüzyon Modeli .....	30
BÖLÜM 5.	
KATI PİLLERDE ELEKTROT-ELEKTROLİT ARAYÜZEYİ.....	33
5.1. Katı Pillerde Anot Koruyucu Tabaka .....	34
5.2. Lityum Koruyucu Tabaka Olarak $\text{Li}_3\text{N}$ .....	35
5.2.1. Lityum yüzeyinin $\text{Li}_3\text{N}$ kaplanması .....	36
5.3. Lityum Koruyucu Tabaka Olarak $\text{MoS}_2$ .....	39
5.3.1. $\text{MoS}_2$ üretim teknikleri ve polimorfları.....	40
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE SONUÇ .....	42
KAYNAKLAR .....	44
EKLER.....	51
ÖZGEÇMİŞ .....	80

## **SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ**

CV	: Çevrimsel voltametri
XPS	: X-Işını fotoelektron spektroskopi
XRD	: X-Işını difraksiyon kırınımı
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Lityum Sülfür pil Çevrimsel Voltametri analiz eğrisi ve deşarjda oluşan ürünler.....	4
Şekil 3.1. (a) Sıvı elektrolit kullanılan ve (b) katı elektrolit kullanılan pile ait bileşenler.....	7
Şekil 3.2. Sıvı ve katı elektrolit içeren pillerin paketlenmesi.....	10
Şekil 3.3. Sülfür esaslı katı elektrolitlerin üretim yöntemleri şematik görünümü (a) Islak kimya yöntemi, (b) Döküm yöntemi ve (c) Mekanik aktivasyon yöntemi.....	13
Şekil 3.4. $\text{Li}_3\text{PS}_4$ kristal yapısı şematik görünümü.....	15
Şekil 3.5. Sülfür esaslı katı elektrolitlerde stokiometriye bağlı olarak hava ile temasta çıkan $\text{H}_2\text{S}$ gazı miktarı.....	16
Şekil 3.6. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ kristal yapısı şematik görünümü.....	17
Şekil 3.7. Üç bileşenli $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{MeS}_2$ [Me:Ge,Si,Sn] sülfür esaslı katı elektrolitlerde empedans analiz sonuçları.....	18
Şekil 3.8. Katı elektrolitlerde arayüzey oluşumu ve özelliklerinin şematik görünümü.....	19
Şekil 3.9. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ve $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ katı elektrolitlerinde zamana bağlı ara yüzey kalınlığının ilerlemesi ve empedans analizi .....	20
Şekil 3.10. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ katı elektrolitinde arayüzey kalınlığının zamana bağlı gelişimi	21
Şekil 3.11. Argyrodite kristal yapıdaki $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl,Br,I) katı elektrolitlerin kristal yapısı.....	21
Şekil 3.12. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br, I) katı elektrolitlerin elektrokimyasal pencere analizi	22
Şekil 3.13. $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ katı elektrolitinde kristal yapı ve lityum iyon difüzyon kanalları.....	23
Şekil 3.14. LATP kristal yapısı şematik görünümü.....	25

Şekil 4.1. Tek ve birkaç atomun birlikte hareketine ait klasik difüzyon modeli ve ilgili aktivasyon enerji bariyerleri.....	28
Şekil 4.2. Farklı kristal yapılarda lityum iyon difüzyon çizgileri ve aktivasyon enerji bariyerleri.....	29
Şekil 4.3. Farklı katı elektrolitlerde lityum iyon difüzyon çizgileri ve ilgili aktivasyon enerji bariyerleri.....	31
Şekil 5.1. Katı elektrolit sistemlerde arayüzeyler.....	33
Şekil 5.2. Lityum yüzeyinin nitrürlemesi mekanizması.....	36
Şekil 5.3. Lityum yüzeyinin nitrülenmesinin zamana bağlı gelişimi.....	36
Şekil 5.4. Lityum yüzeyinin yüksek sıcaklıkta nitrülenme prosesi.....	37
Şekil 5.5. 2H MoS <sub>2</sub> fazının şematik görünümü.....	38
Şekil 5.6. 1T ve 2H MoS <sub>2</sub> fazlarının şematik görünümü ve STEM görüntüleri.....	39



## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Çeşitli lityum-iyon pil, anot ve katot sistemlerinin öngörülen kullanım dönemleri.....	11
Tablo 3.2. Katı elektrolit türleri ve örnek sistemler.....	12
Tablo 3.3. Sülfür esaslı katı elektrolit sistemlerde aktivasyon enerjisi bariyeri ve iletkenlik.....	18
Tablo 4.1. Çeşitli oksitli katı elektrolitlerde iletkenlik, aktivasyon enerji bariyeri ve iyon konsantrasyonu.....	30

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum-Sülfür pil, katı elektrolit,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

Bu tez çalışmasında yüksek iyonik iletkenliğe sahip  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektroliti sentezlenerek tam katı hal lityum sülfür pillerinin üretilmesi ve elektrokimyasal performanslarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla tam katı hal pillerde gözlenen temel problem olan kararsız arayüzeylerin oluşumunun engellenmesi amacıyla, lityum metal yüzeyi  $\text{Li}_3\text{N}$  ve  $\text{MoS}_2$  fazları ile kaplanarak yapay katı elektrolit arayüzeyi oluşturulmuştur. Lityum yüzeyinin modifiye edilmesi ile elde edilen anotlar,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ve sülfür esaslı kompozitlerin sırasıyla katı-elektrolit ve katot olarak kullanıldığı hücrelerde elektrokimyasal testlere tabi tutularak elektrot-elektrolit arayüzeyinin pil performansına etkileri gözlenmiştir. Bunun yanı sıra yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip oksit esaslı katı elektrolitlerin, iyonik iletkenliklerinin artırılması adına, yapıda bulunan oksijen atomlarının kısmi olarak sülfür ile yer değiştirmesi sağlanarak daha düşük lityum iyon difüzyon aktivasyon enerjine sahip katı elektrolitler üretilmiştir. Bu bağlamda  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) katı elektroliti sülfür-amin kimyası ile katkılanarak elektrokimyasal performansının geliştirilmesi sağlanmıştır.

Bu tez çalışmasında elektrot-elektrolit arayüzey kararlılık analizleri başlıca kronoamperometri ve kronovoltametri teknikleri ile gerçekleştirilirken, oluşturulan pillerin elektrokimyasal performanslarının belirlenmesinde Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, Çevrimsel Voltametri ve Galvanostatik şarj-deşarj testleri kullanılmıştır.

Oluşturduğumuz tam katı hal lityum-sülfür pillerde, yüzeyi modifiye edilen lityum metalinin anot olarak kullanıldığı sistemlerde, elektrot-elektrolit arayüzeyinden istenmeyen fazların oluşmasının engellenmesine bağlı olarak çevrim testlerinde daha düşük kapasite kaybının olduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, yüksek elektrokimyasal dayanıma sahip oksit esaslı katı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin artırılmasına yönelik yapılan çalışmalarda sülfür katkılanan  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  katı elektrolitinde lityum iyon difüzyon aktivasyon enerji bariyeri % 10,1 düşürülerek  $5,21 \times 10^{-4}$  S/cm iyonik iletkenliğe ulaşılmıştır.

# **SYNTHESIS OF SULFUR BASED SOLID ELECTROLYTES FOR LITHIUM-ION BATTERIES AND INVESTIGATION OF ELECTRODE-ELECTROLYTE INTERFACE**

## **SUMMARY**

Keywords: Lithium sulfur battery, solid electrolyte,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$

This thesis aims to enhance the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries through the synthesis high ionic conductive  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte and its adoption into an all-solid-state battery. An artificial solid electrolyte layer was formed on lithium anode surface with  $\text{Li}_3\text{N}$  and  $\text{MoS}_2$  phases to prevent the formation of unstable solid electrolyte interfaces. All-solid-state batteries are constructed where surface-modified lithium,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and sulfur based composites were utilized as anode, solid electrolyte and cathode respectively. Besides, solid electrolytes with low activation energy barrier with intrinsic electrochemical stability were synthesized by doping sulfur into oxide based solid electrolytes to partially replace oxygen atoms with sulfur. In this regard,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) solid electrolyte was doped with sulfur through sulfur-amine chemistry.

Stability of the electrode-electrolyte interface was analyzed by long-term chronoamperometry and chronovoltammetry analyses where Electrochemical Impedance Spectroscopy, Cyclic Voltammetry and Galvanostatic Charge-Discharge tests were conducted to determine the electrochemical performance of the batteries.

Our results indicate that surface modified Lithium anodes impart better electrochemical stability and capacity retention upon cycling through preventing the formation of undesired phases in the solid-electrolyte interface. Besides, our studies focused on to develop high electrochemical window materials shows 10,1% decreased lithium-ion diffusion activation energy barrier with  $5,21 \times 10^{-4}$  S/cm ionic conductivity in sulfur-doped LATP crystal structures.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Bir enerji kaynağı olarak fosil yakıtların kullanımı dünyamız üzerinde başlıca iki temel problem ortaya çıkarmaktadır. Öncelikle fosil yakıtlar sınırsız değildir ve dünya üzerinde bu kaynakların homojen olmayan bir şekilde dağılmış olması ülkeler arası problemler oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra fosil yakıtların kullanılması küresel ısınmaya sebep olarak dünyamızın ekolojik dengesini bozmaktadır. Bu bağlamda enerjinin temininde fosil yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının ikame edilmesi önemlidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının (rüzgar, güneş, hidrotermal vb.) temel problemi ise bu kaynakların dönemsel olarak, enerjinin kaynağı var oldukça, var olmasıdır. Enerjinin verimli bir şekilde depolanarak ihtiyaç duyulduğu anda kullanılması ve bunun sürdürülebilir olması önem arz etmektedir.

Genel manada batarya teknolojileri, özelde ise lityum iyon pil teknolojisi günümüzde enerji depolama sistemleri arasında ön plana çıkmaktadır. Lityum iyon pil teknolojisinin Sony aracılığıyla günlük yaşantımıza girmesi özellikle elektronik cihazların çok güçlü bir şekilde yaygınlaşmasını sağlamıştır. Bütün bu gelişmelere rağmen, özellikle daha yoğun enerji talep eden sistemlerinde (elektrikli otomobil, hava araçları vb.) lityum iyon pil teknolojileri ile hayata geçirilmesi konusunda yoğun çalışmalar devam etmektedir.

Geleneksel lityum iyon pil teknolojisi anot ve katot olarak grafit ve oksit esaslı katot sistemlerini içermektedir. Bu mimarideki pillerde oluşan enerji yoğunluğu özellikle elektrikli otomobiller gibi sistemler için arzu edilen enerji yoğunluğuna ulaşamamaktadır. Bu bağlamda lityum sülfür piller sahip olduğu 1672 mAh/g teorik enerji kapasitesi ve 2600 Wh/kg enerji yoğunluğu ile ön plana çıkmaktadır. Bunun yanı sıra geleneksel lityum iyon pil teknolojisinde yer alan sıvı elektrolitler, pilde sızıntı ve patlama riskleri, lityum dendrit oluşumunu engelleyememe ve sahip

oldukları dar elektrokimyasal pencere aralığı sebebiyle kullanılacak anot-katot sistemlerini kısıtlamak gibi problemlere neden olmaktadır.

Yüksek iyonik iletkenlik gösteren sülfür esaslı katı elektrolitlerin üretilmesi lityum-iyon pillerde sıvı elektrolitlerin ortadan kaldırılarak tamamen katı bileşenlerden oluşan pillerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Özellikle Kamaya ve ark. [1] tarafından sentezlenen  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  sahip olduğu 12 mS/cm iyonik iletkenlik değeri ile katı pillerin potansiyel olarak üretilebilirliğini göstermiştir. Katı elektrolitler kullanılarak üretilen lityum iyon pillerde yukarıda belirtilen elektrolit sızıntısı ve alev alması, lityum dentrit oluşumu gibi problemler ortadan kalkmaktadır. Bunun yanı sıra katı piller daha sıkı paketlenmeyi sağlayarak, sıvı elektrolit içeren pillere göre daha yüksek enerji yoğunluğunun elde edilmesine imkân sağlamaktadır.

Katı elektrolitler ile üretilen pil sistemlerinde, özellikle yüksek iyonik iletkenlik gösteren sistemlerin üretilmesinden sonra, temel problem olarak lityum anot ile katı elektrolit arasındaki düşük ıslatma ve oluşan kararsız arayüzeyler kalmaktadır. Bu problemlerin aşılmasında iyonik olarak iletken elektronik olarak ise yalıtkan fazları içeren ara yüzeylerin yapay olarak kullanılması önerilmektedir.

Bu tez kapsamında yüksek iyonik iletkenlik gösteren  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolitleri sentezlenerek  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/(\text{S}/\text{Karbon siyahı}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11})$  pil hücreleri oluşturularak pil performansları araştırılmıştır. Bunun yanı sıra bu pillerde  $\text{Li}_3\text{N}$  ve  $\text{MoS}_2$  fazları katı-elektrolit ara yüzeyi olarak kullanılmış ve çeşitli elektrokimyasal analiz yöntemleriyle pil performansı ve ara yüzey kararlılığı incelenmiştir. Son olarak, oksit ve sülfür esaslı katı elektrolitlerde lityum iyon difüzyon mekanizması incelenerek hem yüksek iyonik iletkenlik gösteren hem de yüksek elektrokimyasal dayanıma sahip katı elektrolitlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda oksit esaslı  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  katı elektrolitleri üretilerek sülfür katkısı ile bu malzemelerin iyonik iletkenlikleri geliştirilmiş ve iyonik iletkenlik artış mekanizması sunulmuştur.

## **BÖLÜM 2. LİTYUM SÜLFÜR PİLLER**

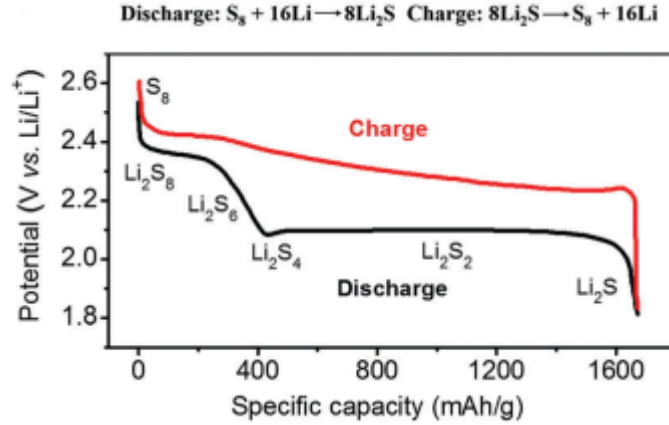
Lityum-Sülfür piller 1960'lı yıllardaki keşfinden beri, sahip olduğu yüksek teorik kapasitesi sebebiyle enerji depolamada ön plana çıkmaktadır. Lityum sülfür pillere yönelik ilgi, 1990'lı yıllarda Lityum-iyon pillerin uygulanmaya başlaması ile arka planda kalsa da günümüzün artan enerji talebiyle (elektrikli araçlar, askeri uygulamalar vb.) yeniden birçok araştırma çalışmasının konusu olmaktadır.

Periyodik cetvelde 6A grubunda yer alan, doğada en yaygın bulunan 17. element olan sülfürü pil teknolojisi için cazip kılan karakteristik özelliği sahip olduğu 1672 mAh/g (2500 Wh/kg) teorik enerji yoğunluğudur. Bunun yanı sıra sülfür yaygın bulunması sebebiyle ucuz (1 ton yaklaşık 150\$) olan bir elementtir. Sahip olduğu teorik enerji kapasitesi ile sülfür, mevcut ticari elektrotların yaklaşık sekiz katı enerji sağlayabilme kapasitesine sahiptir. Sülfür'ün pillerde kullanımının önündeki başlıca engeller, sülfür ve sülfürlü bileşiklerin yalıtkan ( $\sim 10^{-15}$  S/m) olması ve şarj-deşarj esnasında yaklaşık %80 oranında hacimsel genişlemeye uğraması olarak sıralanabilir.

Tipik bir lityum-sülfür pilde anot olarak lityum metali yer alırken, katot olarak aktif malzemesi sülfür olan bir kompozit yapı kullanılmaktadır. Kompozit katotta meydana gelen pil reaksiyonları Bölüm 2.1.'de verilmektedir.

### **2.1. Li-S Pil Reaksiyonları**

Sıvı elektrolitlerin kullanıldığı bir Li-S pil elektrokimyası, standart lityum-iyon pillerdeki interkalasyon-deinterkalasyon mekanizması yerine iki elektronlu redoks reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Şekil 2.1.'de bir lityum-sülfür pilde şarj vedeşarj sırasında meydana gelen reaksiyonlara işaret eden Çevrimsel Voltametri eğrisi yer almaktadır.



Şekil 2.1. Lityum Sülfür pil Çevrimsel Voltametri analiz eğrisi ve deşarjda oluşan ürünler [2].

Deşarj reaksiyonları üç adımda gerçekleşmektedir.

- a. Açık devre potansiyelinden yaklaşık 2V'a kadar devam eden bu reaksiyonda  $S_8$ - $Li_2S_4$  dönüşümü gerçekleşmektedir. Toplam deşarj süresinin yaklaşık 1/4'ü bu sırada harcanmaktadır.
- b. Toplam deşarj süresinin yaklaşık 1/4'ünün harcadığı bu aşamada da  $Li_2S_4$ - $Li_2S_2$  dönüşümü gerçekleşmektedir.
- c.  $Li_2S_2$ - $Li_2S$  dönüşümü deşarj eğrilerinde eğimli çıkan bu aşamada gerçekleşmektedir.

Şarj reaksiyonlarında ise;

- a. Bu aşamada  $Li_2S$  yükseltgenerek öncelikle düşük dereceli polisülfid ( $Li_2S_2$ ,  $Li_2S_4$ ) yapılarına dönüşmektedir.
- b. Bu aşamada düşük dereceli polisülfid yapılar, daha yüksek dereceli polisülfid yapılarına dönüşümünü tamamlayarak en sonunda başlangıçtaki sülfür yapısı olan  $S_8$  formuna ulaşmaktadır.

## 2.2. Li-S Pillerde Karşılaşılan Problemler

1. Lityum sülfür pillerde karşılaşılan başlıca problem sülfür ve polisülfitlerin elektronik ve iyonik yalıtkan olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum pilin

iç direncini arttırmakta, buna bağlı olarak pilin polarizasyonu ve çevrim verimi düşmektedir.

2. Lityum-Sülfür pillerde (sıvı elektrolit kullanılan sistemlerde) karşılaşılan en temel problem mekik etkisidir (shuttle effect). Mekik etkisinde deşarj sırasında katotta oluşan uzun zincirli polisülfidler ( $\text{Li}_2\text{S}_8$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_6$  ve  $\text{Li}_2\text{S}_4$ ), organik sıvı elektrolitler içerisinde çözünüp separatörü geçerek lityum anot tarafına doğru göç etmektedir. Burada anot ile reaksiyona giren uzun zincirli polisülfidler,  $\text{Li}_2\text{S}$  ve kısa zincirli polisülfid ( $\text{Li}_2\text{S}_2$ ) yapılarına 1.1 ve 1.2 eşitliklerinde verilen reaksiyonlar gereğince indirgenirler.



$\text{Li}_2\text{S}$  ve  $\text{Li}_2\text{S}_2$  sıvı elektrolitlerde çözünmeyerek lityum anot yüzeyinde birikirler. Bu durum pilde aktif malzeme kaybına sebep olmaktadır. Lityum sülfür pillerde erken dönem çalışmalarında gözlenen hızlı kapasite kaybının sebebi budur [3, 4].

Anotta biriken kısa zincirli polisülfid yapıları, tekrar katot tarafına göç ederek burada uzun zincirli polisülfid yapılarını oluşturmaktadır. Anot ile katot arasında devamlı surette tekrar eden bu durum pilde aktif malzemenin yetersiz kullanımına, düşük kulombik verime ve lityum anodun yüzeyinin iletken olmayan bir yapıyla kaplanmasına bağlı olarak pil ömrünü hızla tüketmektedir.

3. Lityum-Sülfür pillerde karşılaşılan bir diğer problem  $\alpha\text{-S}_8$  ve  $\text{Li}_2\text{S}$  dönüşümüne bağlı olarak oluşan hacimsel genişleme problemidir. Deşarj sırasında iki lityum atomu ile birleşerek  $\text{Li}_2\text{S}$  oluşturan sülfür yaklaşık %80 oranında hacimsel genişleme yaşamaktadır. Bu hacimsel genişlemeye bağlı olarak oluşan gerilim ile  $\text{Li}_2\text{S}$  taneleri parçalanmaktadır. Parçalanmış  $\text{Li}_2\text{S}$  tanelerinin katottaki iletken matris ile bağlantısı kopmaktadır.

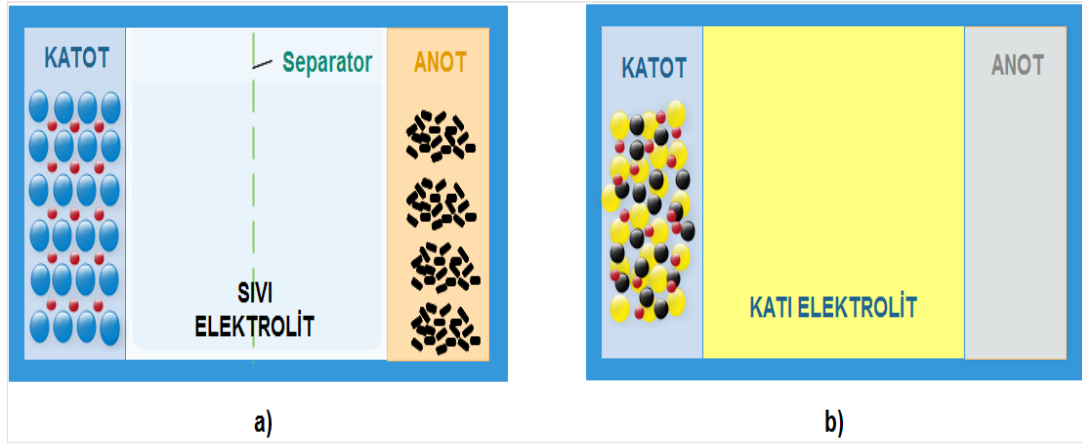


4. Lityum anot metalinin Fermi enerji seviyesi sıvı elektrolitlerin Fermi enerji seviyesinden daha yüksektir. Bu durumda sıvı elektrolit lityum metal yüzeyinde indirgenerek katı elektrolit ara yüzeyi oluşturmaktadır. Oluşan ara yüzey şarj sırasında Li iyonlarının anot yüzeyinde birikmesini zorlaştırmaktadır.
5. Lityum-Sülfür pillerde anot tarafında karşılaşılan bir başka problem de lityum anot metalinin dentritik büyümesinden kaynaklanmaktadır. Dentritik büyüyen lityum yapıları anotta efektif reaksiyon alanını küçültmenin yanında akım yoğunluğunun lokalize olmasına sebep olmaktadır. Dentritik büyüyen yapıların sıvı elektrolitten geçerek katota ulaşmasıyla pilde kısa devre problemi oluşmaktadır.
6. Lityum-Sülfür pillerin çalışma voltajı yaklaşık 2,2V civarındadır. Bu voltaj değeri mevcut ticari elektrolitlerin elektrokimyasal penceresi içerisinde. Buna bağlı olarak lityum-sülfür piller için birçok sıvı elektrolit tercih edilebilmektedir. Fakat pilin elektrokimyasal reaksiyonları açısından eter bazlı sıvı elektrolitler daha iyi sonuçlar sağlamaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonlar açısından avantaj sağlayan eter bazlı sıvı elektrolitler diğer yandan polisülfürleri en fazla çözen elektrolitlerdir. Bu durum yukarıda bahsedilen mekik etkisine sebep olmaktadır.

Lityum-sülfür pillerde karşılaşılan ve yukarıda sıralanan problemler genel olarak sıvı elektrolit kullanımından kaynaklı problemlerdir. Belirtilen problemlerin aşılmasına yönelik çok farklı katot kimyaları denenmiş[5,6] olsa da, yukarıda sıralanan problemleri bütünüyle çözen bir pil dizaynı henüz oluşturulamamıştır. Bu bağlamda katı elektrolit sistemler, lityum-sülfür piller ve genel manada lityum iyon piller için alternatif bir sistem olarak karşımıza çıkmaktadır.

### BÖLÜM 3. KATI PİLLER

Katı piller, genel manada bir lityum-iyon pilde yer alan sıvı elektrolitin (ve separatörün), iyonik iletkenliği yüksek bir katı ile değiştirilmesiyle, pilin sıvı bir bileşen içermeyen formda oluşturulmasıdır. Standart bir lityum-iyon pil hücreesine göre, katı pillerde kullanılan katı elektrolitler hem sıvı elektrolitin hem de separatörün yerini almaktadır.



Şekil 3.1. (a) Sıvı elektrolit kullanılan ve (b) katı elektrolit kullanılan pile ait bileşenler.

Katı pillerde sıvı elektrolitin yerine bir katının kullanılması sadece pil dizaynı noktasında değil pilin elektrokimyasal özellikleri bağlamında da değişikliklere yol açmaktadır. Katı elektrolit kullanılarak oluşturulan bir pilin sıvı elektrolitli bir pil sistemine göre avantajları aşağıda sıralanmıştır.

- a) Pil patlama riski oluşmamaktadır.

Lityum iyon pillerde sıvı elektrolitlerin kullanıldığı sistemlerde pilde alev alma ve patlama riskleri yaşanmaktadır. Amerikan Federal Havacılık Yönetimi (FAA), 1991-2018 yılları arasında sadece uçaklarda ve hava alanlarında 206 lityum iyon pil

patlaması/alev alması vakası bildirmiştir [7]. Pillerde oluşan sızıntı/alev alma/patlama riskleri, cep telefonu, tablet gibi sistemlerde insan hayatını etkileyici boyutlarda sonuçlar ortaya çıkarmasa da özellikle otomobillere uyarlanacak pillerde meydana gelebilecek böylesi bir durum çok daha hayati riskler ortaya çıkaracaktır. Bu bağlamda sıvı elektrolit kullanımında ortaya çıkan patlama riskinin tamamen ortadan kaldırılması gerekmektedir. Mevcut pil teknolojisinde bu yönde alınan önlemler ise pil tasarımında ekstra maliyet ve zorluklar oluşturmaktadır.

Bir lityum iyon pil hücresi temelde beş bileşenden oluşmaktadır; anot, katot, elektrolit, separatör ve akım toplayıcı. Bu beş bileşen içerisinde separatör ve sıvı elektrolit yüksek sıcaklıklara karşı daha az toleransa sahiptir. Bir pilde sıcaklık 130-150°C sıcaklıklara ulaştığında organik bileşenler kararlılığını koruyamayarak daha fazla ısı açığa çıkaran (ekzotermik) reaksiyonlara uğramaktadır. Bu durumda kapalı bir sistem olan pilde ısı dışarı atılmayarak pil içerisinde termal stres oluşturmaktadır.

Genel olarak bir pilde, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan pasif film tabakası 70°C civarında bozunmaktadır. Bozunan pasif film tabakası sonucunda, elektrot-elektrolit teması gerçekleşmesiyle oluşan reaksiyonlar yanıcı hidrokarbon gazların ( $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ) açığa çıkmasına sebep olmaktadır [7, 8].

Katı elektrolitlerin kullanılması ile oluşturulan bir pil hücresinde, sızıntı ve patlama riski tamamen ortadan kalkmaktadır.

b) Sıvı elektrolitlerden daha uzun ömürlüdür.

Mevcut sıvı elektrolitli bir lityum-iyon pilin ömrü 2-3 sene civarındadır. Bu süre elektronik cihazlarda kullanılan lityum-iyon piller için kısmen yeterli bir süre olsa da (gelişen teknoloji ile cihazın yenilenmesi ihtiyacı ortaya çıkmaktadır), özellikle otomobil gibi sistemlerde kullanılacak bir lityum iyon pil sisteminin yaklaşık on yıl boyunca hizmet vermesi gerekmektedir. Lityum iyon pillerde pil ömrünü belirleyen (kısıtlayan) faktörlerden biri de pilde meydana gelen yan reaksiyonlardır. Lityum

iyon pillerde yüksek voltaj elde etmek amacıyla, güçlü yükseltgeyici bir katot ile güçlü indirgeyici bir anot kullanılmaktadır. Lityum iyon sıvı elektrolit içeren bir sistemde iyon transfer sayısı  $\sim 0,5$  çıkmaktadır. Bu durumda sıvı elektrolit içerisinde iyon transferini sağlayan  $\text{Li}^+$  dışındaki diğer iyonlar anot ve katot ile reaksiyona girerek elektrolitin yapısının bozulmasına sebep olmaktadır [9].

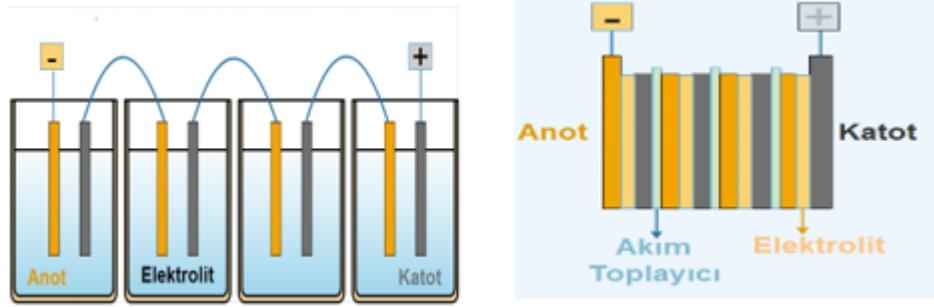
Katı elektrolitlerde lityum iyon transfer sayısı birdir. Bu durum, pilde iyonik iletkenliğin tamamının  $\text{Li}^+$  iyonları tarafından sağlandığını göstermektedir. Pil kimyası açısından ise, bu durum, pilin ömrünü kısaltan yan reaksiyonların gerçekleşmediğini göstermektedir. Katı elektrolit ile oluşturulan  $\text{Ag/Me}_4\text{NI}_n$  ( $n=5,9$ ) sisteminde bu durumu gösteren çok küçük öz-deşarj (self-discharge) raporlanmıştır [10].

#### c) Enerji yoğunluğu daha fazladır

Katı elektrolit içeren sistemlerin enerji yoğunluğu sıvı elektrolit içeren sistemlerden daha fazladır. Katı elektrolitler, bu özelliğini aşağıda sıralanan birkaç farklı yönden elde edebilmektedir.

1. Katı elektrolitler, sıvı elektrolitlerin elektrokimyasal penceresinin üzerindeki yüksek voltajlı katotlar ile çalışabilmektedir. Sıvı elektrolitler, katı elektrolitlere göre çok daha dar bir voltaj aralığında çalışabilmektedir. Bu durum sıvı elektrolitlerin yüksek voltaj değerlerinde ( $4-5\text{V Li/Li}^+$ ) çalışan katotlarda kullanımını sınırlayarak pilde yüksek enerji yoğunluğu elde edilmesinin önüne geçmektedir. Sıvı elektrolitlerin tersine, katı elektrolitler (özellikle oksit ve polimer esaslılar) sahip oldukları yüksek elektrokimyasal pencere ile pilin yüksek voltajda çalışmasına olanak sağlayarak yüksek enerji yoğunluğu oluşturabilmektedir.
2. Katı elektrolitlerin yüksek enerji yoğunluğu sağlayabilmelerine imkân sağlayan diğer bir üstünlüğü pil paketlenmesinde yatmaktadır. Sıvı elektrolitler için daima sızıntı ve patlama riski bulunmaktadır. Bu bağlamda

her bir pil sızıntı yapma ihtimaline karşı paketlenmek zorundadır. Bu durum otomobiller için tasarlanan pil sistemlerinde, kullanılan elektrolitin miktarı sebebiyle çok daha önemli bir problemdir. Araçlar için tasarlanacak bir pil sisteminde yüksek voltaj gerekmektedir. Yüksek voltajın elde edilmesi onlarca pilin seri bağlanması ile sağlanabilmektedir. Sıvı elektrolitlerin kullanıldığı bir sistemde her bir pil için ayrı paket gerekmektedir. Katı elektrolitin kullanıldığı sistemde ise tek bir paket yeterli gelmektedir. Bu durum birim alanda daha sıkı paketlemeyi sağlayarak, katı elektrolitli sistemlerin daha yüksek gravimetrik ve volumetrik enerji yoğunluğu oluşturabilmesini sağlamaktadır.



Şekil 3.2. Sıvı ve katı elektrolit içeren pillerin paketlenmesi.

Yukarıda belirtilen durumun yanı sıra otomobiller için üretilen batarya sistemleri, oluşacak yüksek sıcaklığı kontrol etmek amacıyla ısı kontrol üniteleri barındırmak zorundadır. Bu durum pilde sıcaklık-kontrol sistemin kapladığı alan sebebiyle hacimsel enerji yoğunluğunu düşürecektir. Katı elektrolit sistemlerin kullanıldığı bir pil hücresinde sıcaklık, sıvı elektrolit içeren sistemler kadar büyük risk oluşturmamaktadır. Aksine katı elektrolitler belirli sıcaklığa kadar yüksek sıcaklıklarda daha yüksek iyonik iletkenlik sağlamaktadır. Bu durumda katı elektrolitler ile oluşturulan pil sistemlerinde termal kontrol ünitesi tamamen veya kısmen kaldırılarak pilin hacimsel enerji yoğunluğu artırılabilir.

Avrupa Birliği tarafından Ocak-2018’de gerçekleştirilen “Avrupa Pil Hücresi Araştırma & Yenilik Çalıştayı” final raporunda sunulan pil teknolojisinin gelişim beklentisi Tablo 3.1.’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çeşitli lityum-iyon pil, anot ve katot sistemlerinin öngörülen kullanım dönemleri.

	Hücre kimyası	Tahmini kullanım dönemi
Jenerasyon 5	- Lityum-Hava	>2025
Jenerasyon 4	- Lityum anotlu katı piller - Lityum-Sülfür	
Jenerasyon 3b	- Katot: Yüksek Enerjili NCM, Yüksek Voltaj Spinel - Anot: Silisyum-Karbon	~2025
Jenerasyon 3a	- Katot: NCM622-NCM811 - Anot: Karbon (Grafit)+%5-10 Silisyum	~2020
Jenerasyon 2b	- Katot: NCM523-NCM622 - Anot: %100 Karbon	
Jenerasyon 2a	- Katot: NCM 111 - Anot: %100 Karbon	Mevcut
Jenerasyon 1	- Katot: LFP, NCA - Anot: %100 Karbon (Grafit)	

Tabloda görüldüğü gibi 90-235 Wh/kg enerji yoğunluğuna sahip mevcut Li-iyon pil teknolojisinin, 2025’li yıllarda (Jenerasyon 3b) 350 Wh/kg değerine ulaşması beklenmektedir. 2025-2030 yıllarında ise katı pil teknolojisinin tamamlanması ile (Jenerasyon 4) 500 Wh/kg enerji yoğunluğuna ulaşılması öngörülmektedir.

### 3.1. Katı Elektrolitler

Katı pillerin oluşturulmasında temel bileşen olan katı elektrolitler geniş bir yelpazede çok farklı kimyasal yapılarda üretilebilmektedir. Her bir yapının diğerine göre belli

avantaj ve dezavantajlara sahip olduğu başlıca katı elektrolit sistemleri Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Katı elektrolit türleri ve örnek sistemler.

		Kristalin	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$
	Sülfür esaslı	Amorf	$x\text{Li}_2\text{S}:(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$ $x\text{Li}_2\text{S}:(1-x)\text{Al}_2\text{S}_3$ $x\text{Li}_2\text{S}:(1-x)\text{Si}_2\text{S}_5$
İnorganik Katı Elektrolitler	Oksit esaslı	Kristalin	LISICON: $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ NASICON: $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{Ge,Ti})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ PEROVSKİT: $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ GARNET: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
		Amorf	$x\text{Li}_2\text{O}:(1-x)\text{SiO}_2$ $x\text{Li}_2\text{O}:(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$
		Kristalin	$\text{Li}_3\text{N}$
		Amorf	LiPON
Kompozit (Hibrit) Katı Elektrolitler	Pasif iletken üzerinde polimer elektrolit		$\text{PEO}@ \text{TiO}_2$ , $\text{PAN}@ \text{ZrO}_2$
	Aktif iletken üzerinde polimer elektrolit		$\text{PEO} @ \text{NASICON}$ $\text{PAN} @ \text{LISICON}$
Katı Polimer Elektrolitler		Kristalin	$\text{PEO}_6:\text{LiPF}_6$
		Amorf	PEO

### 3.1.1. İnorganik katı elektrolitler

İnorganik katı elektrolitler temelde sülfür, oksit ve nitrür esaslı olmak üzere, kristal yapılarının getirdiği avantajlar ile lityum iyonlarının yapı içerisinde hızlı hareketine olanak sağlayan kristalin veya amorf yapıdaki sistemlerdir. Bu yapıların yüksek iyonik iletkenlik göstermeleri, temelde kristal yapılarının oluşturduğu şeklin bir sonucu olarak, lityum iyonlarının hareketine olanak sağlayan tünelsi yapıların oluşmasıyla gerçekleşmektedir. Tünelsi yapıların çapı lityum iyonlarının boyutları mertebesinde olmak zorundadır. Bunun yansıra yapı içerisinde lityum iyonlarını

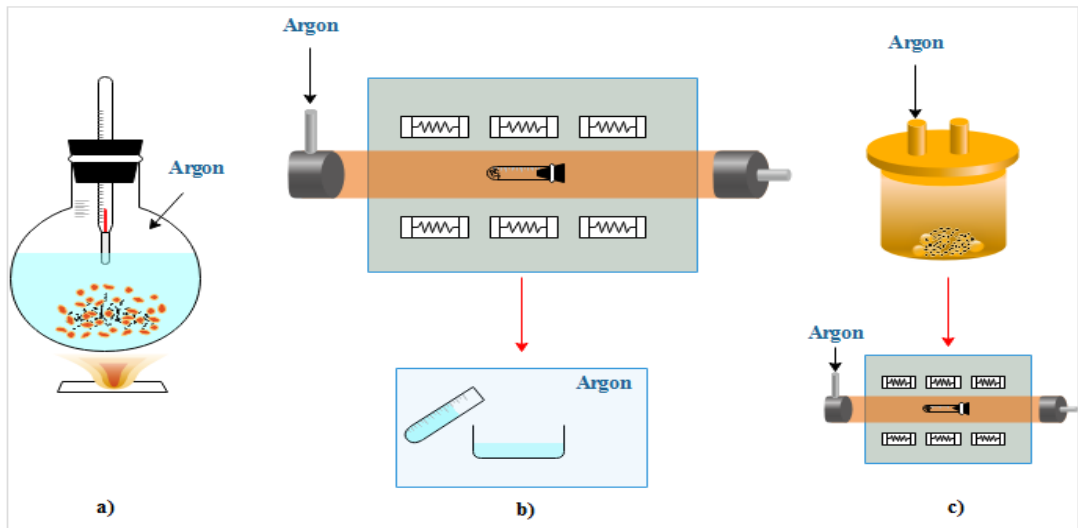
barındıracak, birbirleriyle bağlantılı ve eş enerjili yer alan ve ara yer boşluklarının bulunması gerekmektedir. Yapı içerisindeki mobil lityum iyonları ile kristal yapı arasındaki etkileşim de minimum seviyede olmalıdır.

### 3.1.2. Sülfür esaslı katı elektrolitler

Sülfür esaslı katı elektrolitler temel bileşenleri  $\text{Li}_2\text{S}$  ve  $\text{P}_2\text{S}_5$  olmak üzere amorf veya kristalin formda üretilen cam seramik yapılarıdır. Çeşitli kararlı ve yarı-kararlı fazların oluştuğu bu sisteme iki bileşenli olarak ( $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ) üretilmesinin yanı sıra, 6A grubu metal sülfürlerin ( $\text{SiS}_2, \text{GeS}_2, \text{SnS}_2$ ) veya 7A grubu lityum tuzlarının ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ) çeşitli amaçlarla katılarak üretildiği sistemlerdir.

Sülfür esaslı cam seramik katı elektrolitlerin üretiminde başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. İlgili üretim yöntemleri Şekil 3.3.'te şematik olarak verilmiştir.

1. Çeşitli solventler kullanılarak ıslak kimya yöntemleriyle
2. Bilyeli değirmende mekanik aktivasyon ile
3. Döküm yöntemiyle



Şekil 3.3. Sülfür esaslı katı elektrolitlerin üretim yöntemleri şematik görünümü (a) Islak kimya yöntemi, (b) Döküm yöntemi ve (c) Mekanik aktivasyon yöntemi.

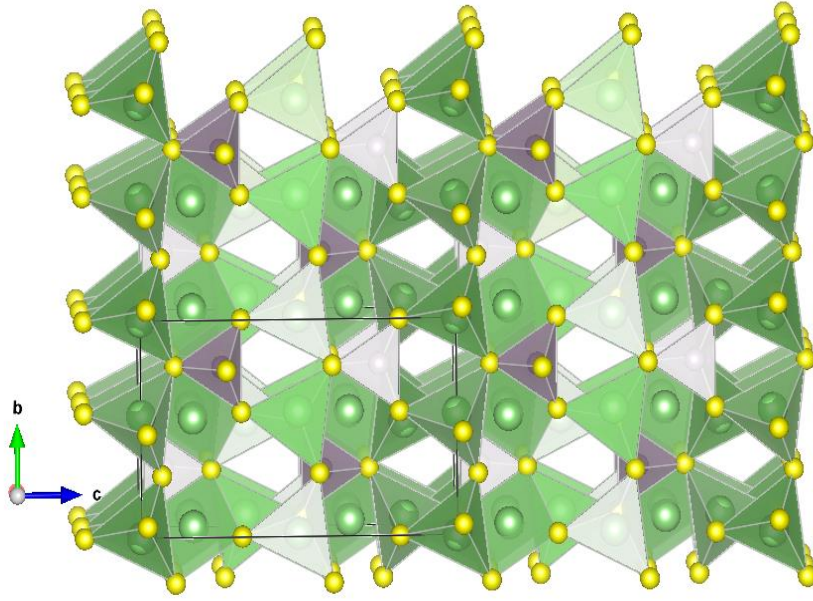


Yukarıda sıralanan üretim yöntemlerinden ıslak kimya yöntemi diğer yöntemlere göre daha ucuz ve hızlı olmakla beraber, özellikle kullanılan solventin tam olarak giderilememesine bağlı olarak oluşan ürünlerde iletkenlik diğer yöntemlere göre daha düşük çıkmaktadır. Döküm ile üretim yönteminde ise, tozlar öncelikle kuartz tüp içerisinde kapatılarak fırında ergiyene kadar bekletilmektedir. Elde edilen ergiyik, buzlu su içerisinde hızla soğutularak üretim tamamlanmaktadır. 750-900 °C bandında ergitilen tozlar hızla soğutularak yarı kararlı fazlar elde edilmektedir. Minami ve ark. [11] döküm yöntemi ile 750 °C'de ürettiği katı elektrolit sisteminde  $2,1 \times 10^{-3}$  S/cm iyonik iletkenlik elde etse de, gerek sistemin maliyeti ve üretim zorluğu gerekse de empürite  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  fazının kolayca oluşması bu yöntem ile üretimi kısıtlamaktadır.

### 3.1.2.1. İki bileşenli ( $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ ) sülfür esaslı katı elektrolitler

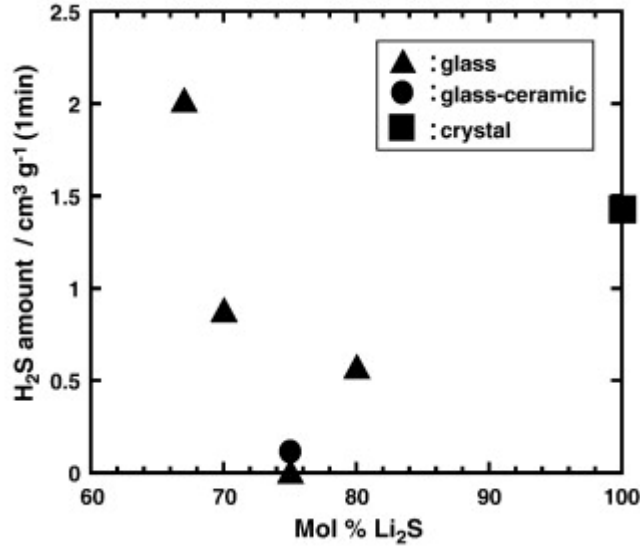
İki bileşenli sülfür esaslı katı elektrolitler  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  bileşenlerinden oluşmaktadır.  $x\text{Li}_2\text{S}:(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$  formülündeki bu yapılar  $x=70$  ve  $75$  bileşimlerinde, sırasıyla bu tez çalışmasına konu olan  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  ve  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  süper iyonik iletken katı elektrolitleri oluşturmaktadır. Bu iki sistem arasından  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  yüksek iyonik iletkenliği ile ön plana çıkarken ( $1,7 \times 10^{-2}$  S/cm),  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  lityum anot metali ile uyumu nedeniyle tercih edilen katı elektrolitlerdir.

$\text{Li}_3\text{PS}_4$ :  $75\text{Li}_2\text{S}:25\text{P}_2\text{S}_5$  bileşiminde üretilen  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ortorombik kristal yapısındadır.  $\text{PS}_4$  tetrahedronları ve  $\text{LiO}_6$  oktahedronları içeren sistemin şematik görünümü Şekil 3.4.'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> kristal yapısı şematik görünümü.

Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> üretimi başlıca iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Islak kimya yöntemiyle yapılan üretimlerde Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ve N-methylformamide (NMF) ile yapılan üretimde [12] iyonik iletkenlik  $2,6 \times 10^{-6}$  S/cm olarak bulunurken, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ve Etil Asetat ile yapılan üretimde [13] iyonik iletkenlik  $3,3 \times 10^{-4}$  mS/cm olarak belirtilmiştir. Islak kimya ile yapılan üretimlerde üretim süresi ve maliyeti düşse de, kullanılan solventlerden gelen empüriteler ve yapıda oluşan ikincil fazlar iyonik iletkenliği düşürmektedir [14]. Mekanik aktivasyon ile yapılan üretimlerde Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> öncelikle gezegensel bilyeli değirmende amorf hale getirildikten sonra uygun kristalizasyon sıcaklığında kristallendirilmektedir. Mekanik aktivasyon ile yapılan üretimlerde üretim süresi ve maliyet noktasında artış olmakla beraber iyonik iletkenlikler farklı çalışmalarda  $5 \times 10^{-4}$  S/cm [15] ve  $1,6 \times 10^{-4}$  S/cm [16] olarak raporlanmıştır. Muramatsu ve ark. [17]  $x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$  ikili sisteminde  $x=67, 70, 75, 80$  için hava ile temasında açığa çıkan H<sub>2</sub>S incelemelerinde Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> ( $x=75$ ) sistemi en düşük H<sub>2</sub>S çıkaran sistem olmuştur. Bu bağlamda Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> ikili sisteminde hava ile temasında yapısı en az bozulan sistem olmaktadır. Muramatsu ve ark. [17] Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> sisteminde  $1,9 \times 10^{-4}$  S/cm olarak ölçtükleri iyonik iletkenliği 7 gün sonunda  $1,5 \times 10^{-4}$  S/cm olarak ölçmüştür.



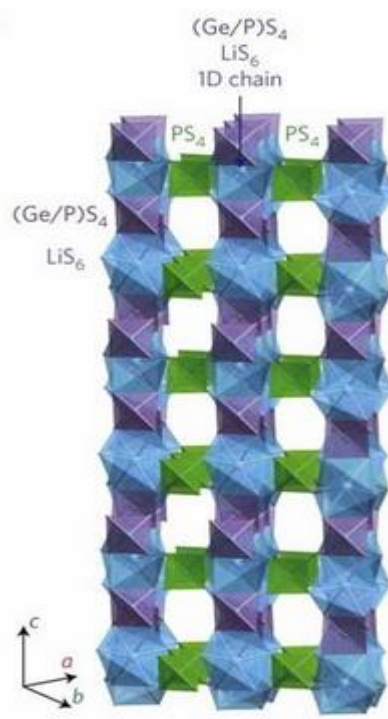
Şekil 3.5. Sülfür esaslı katı elektrolitlerde stokiometriye bağlı olarak hava ile temasta çıkan H<sub>2</sub>S gazı miktarı [17].

### 3.1.2.2. Üç bileşenli (Li<sub>2</sub>S:P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:MeS<sub>2</sub> [Me: Ge, Si, Sn]) sülfür esaslı katı elektrolitler

Kamaya ve ark. [1] tarafından üretilen Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> (LGPS) katı elektrolitinin oda sıcaklığında gösterdiği çok yüksek iyonik iletkenlik ( $12 \times 10^{-3}$  mS/cm) üç bileşenli katı elektrolitlerin üretilmesinde en önemli adım olmuştur. Bu katı elektrolit yalnız çok yüksek iyonik iletkenlik göstermesi bakımından değil, aynı zamanda iyonik iletkenlik mekanizmasındaki farklılık tarafından da değerlidir. Bu katı elektrolitin üretilmesi üç bileşenli sülfür esaslı katı elektrolitlerin üretilmesinde, diğer birçok çalışmayı tetikleyen unsur olmuştur.

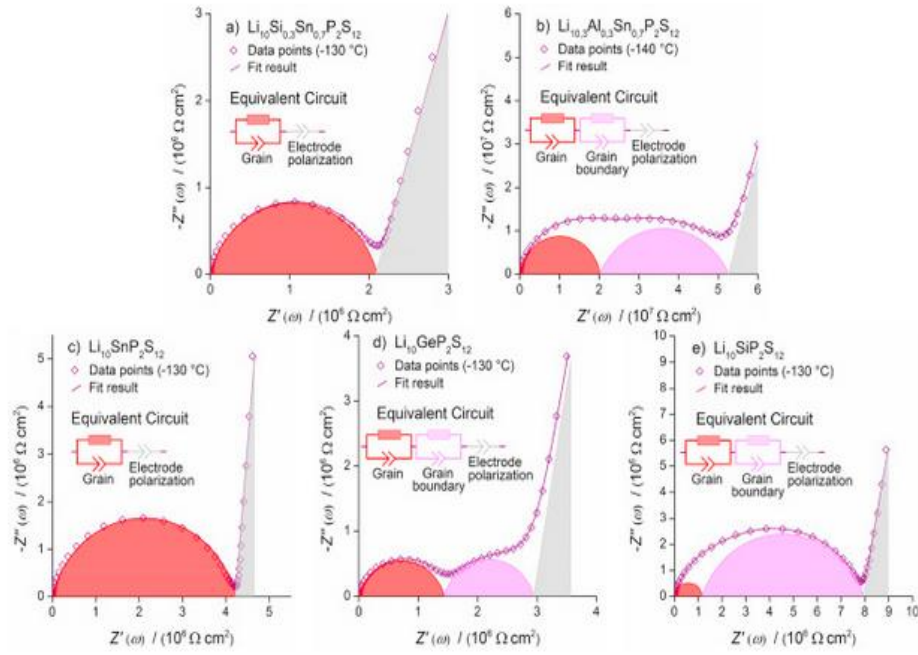
LGPS kristal yapısı Şekil 3.6.'da verilmiştir. LiS<sub>6</sub> oktahedronu ile (Ge/P)S<sub>4</sub> tetrahedronlarının bir zincir oluşturduğu sistem, yatayda PS<sub>4</sub> tetrahedronları ile birbirine bağlanmaktadır. Yapıda oluşan tünelsi ağlar sayesinde lityum iyonlarının tek eksende çok hızlı iletildiği belirlenmiştir. LGPS sahip olduğu ( $12 \times 10^{-3}$  mS/cm) iyonik iletkenlik ile mevcut karbonat bazlı sıvı elektrolitler mertebesinde iyonik iletkenlik göstermektedir. Lityum iyonik transfer sayısı göz önünde bulundurulduğunda ise (katı elektrolitlerde ~1 iken sıvı elektrolitlerde ~0,5) LGPS

sisteminin sıvı elektrolitlerden daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.6.  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  kristal yapısı şematik görünümü [18].

LGPS yapısı çok yüksek iyonik iletkenlik göstermekle beraber sentezinde kullanılan  $\text{GeS}_2$  bu malzemenin üretim maliyetini oldukça arttırmaktadır [ $\text{Li}_2\text{S}$  (10 gr ~200 €),  $\text{P}_2\text{S}_5$  (100 gr ~30 €),  $\text{GeS}_2$ (5 gr ~320 €)]. LGPS yapısının maliyetini azaltma noktasında Bron ve ark. [19] LGPS ile aynı stokiometri de  $\text{GeS}_2$  yerine  $\text{SnS}_2$  (10 gr ~170 €) kullanarak,  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  ( $\text{LiSnPS}$ ) üretmiş ve iyonik iletkenliği  $4 \times 10^{-3}$  mS/cm olarak ölçmüştür.  $\text{GeS}_2$  yerine  $\text{SnS}_2$  değişimi ile iyonik iletkenlikteki düşüşe rağmen üretim maliyeti iki kat azalmaktadır. Whiteley ve ark. [20]  $\text{GeS}_2$  yerine kullandığı  $\text{SiS}_2$  ile ürettiği  $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  yapısında  $2,3 \times 10^{-3}$  mS/cm iletkenlik değerine ulaşmıştır. Bron ve ark. [21],  $\text{Li}_{10}\text{MeP}_2\text{S}_{12}$  ( $\text{Me}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Si}$ ) ve  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_{10.3}\text{Al}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  sistemlerinde gerçekleştirdikleri karşılaştırmalı çalışmada ilgili sistemlerde tane içi ve tane sınırı empedanslarının ciddi değişkenlik gösterdiğini belirleyerek, sistemler arası iletkenlik farklılıklarını açıklamıştır. İlgili sistemler için elde edilen empedans eğrileri Şekil 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Üç bileşenli ( $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{MeS}_2$  [Me:Ge,Si,Sn]) sülfür esaslı katı elektrolitlerde empedans analiz sonuçları [22].

Sülfür esaslı katı elektrolitlerde tane sınırı empedansı çok düşük olduğundan empedans eğrilerinde gözlenmemektedir. Tane sınırı empedansını açığa çıkarmak amacıyla empedans testi çok düşük sıcaklıklarda ( $-130^\circ\text{C}$ ,  $-140^\circ\text{C}$ ) gerçekleştirilmiştir. Farklı katı elektrolitler için gerçekleştirilen bu testte elde edilen tane içi ve tane sınırı empedansları Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Sülfür esaslı katı elektrolit sistemlerde aktivasyon enerjisi bariyeri ve iletkenlik.

		$E_a$ [eV]	İletkenlik [ $\text{mS cm}^{-1}$ ]
$\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$	Tane	0,29	13
	Tane	0,29	8
$\text{Li}_{10.3}\text{Al}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$	Tane sınırı	0,29	-
	Toplam	0,29	2
$\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$	Tane	0,31	9

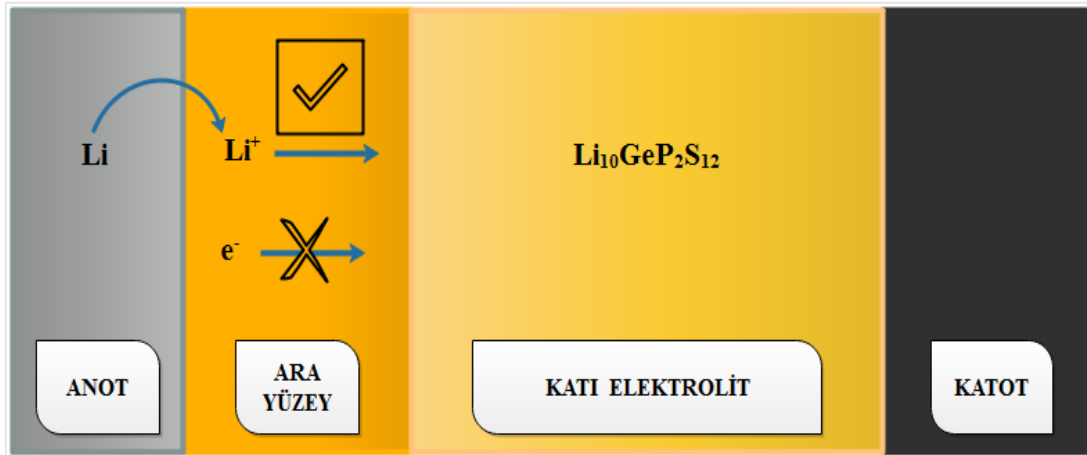
Tablo 3.3. (Devamı)

	Tane	0,30	17
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	Tane Sınırı	0,31	-
	Toplam	0,30	9
$\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$	Toplam	0,30	2

$\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$  yapısında ölçülen toplam iyonik iletkenlik sadece 2 mS/cm olmasına rağmen hesaplamalı çalışmalar [23], bu yapı için LGPS yapısından daha yüksek iyonik iletkenlik öngörmektedir. Yüksek tane sınırı empedansı ve yapıda oluşan düşük iyonik iletkenliğe sahip ortorombik empürite fazı sistemin iyonik iletkenliğini sınırlandırmaktadır.

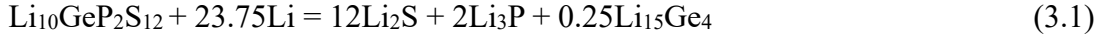
### 3.1.2.3. Üç bileşenli ( $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{MeS}_2$ [Me: Ge, Si, Sn]) sülfür esaslı katı elektrolit sistemlerinde ara-yüzey probleminin oluşumu

Katı elektrolit sistemlerde, anot-elektrolit ara yüzeyinin iyonik olarak iletken, elektronik olarak ise yalıtkan olması gerekmektedir. Ara yüzeyde oluşan fazın elektronik olarak iletken olması durumunda katı elektrolit sürekli indirgenecek, anot ise sürekli yükseltgenerek tükenecektir.

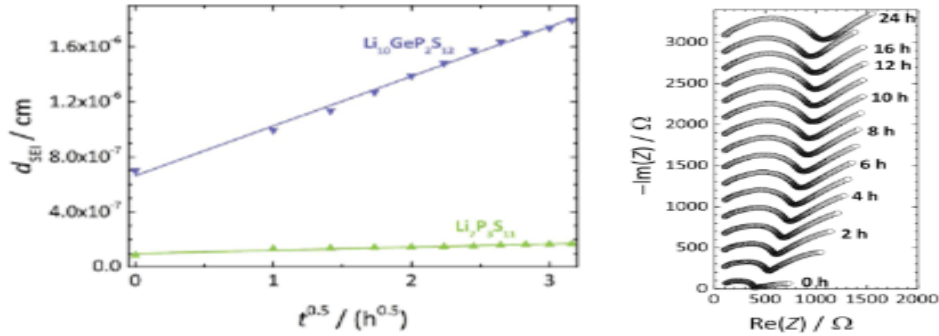


Şekil 3.8. Katı elektrolitlerde arayüzey oluşumu ve özelliklerinin şematik görünümü.

Wenzel ve ark. [24], lityum anot metali ile LGPS ara yüzeyinde XPS ile yaptığı incelemede ara yüzey oluşumu için Eşitlik 3.1.'de verilen denklem uyarınca  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_3\text{P}$  ve  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  fazlarının oluşumunu belirlemişlerdir.



LGPS katı elektrolitinin Lityum anot ile kullanımında oluşan fazlardan  $\text{Li}_2\text{S}$  ve  $\text{Li}_3\text{P}$  elektronik iletken değilken,  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  fazı elektronik olarak iletkenlidir. Bu durum yukarıda belirtildiği üzere lityum metalinin sürekli yükseltgenerek tükenmesine ve ara yüzeyin büyümesine sebep olacaktır. Nitekim Wenzel ve ark.[25] zamana bağlı empedans ve XPS analizlerinden elde ettiği sonuçlar ile LGPS için bir yılsonunda 370 nm kalınlığında ara yüzey oluşumunu belirlemiştir. Aynı ara yüzey oluşumu  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  için ise sadece 23 nm kalınlığındadır.



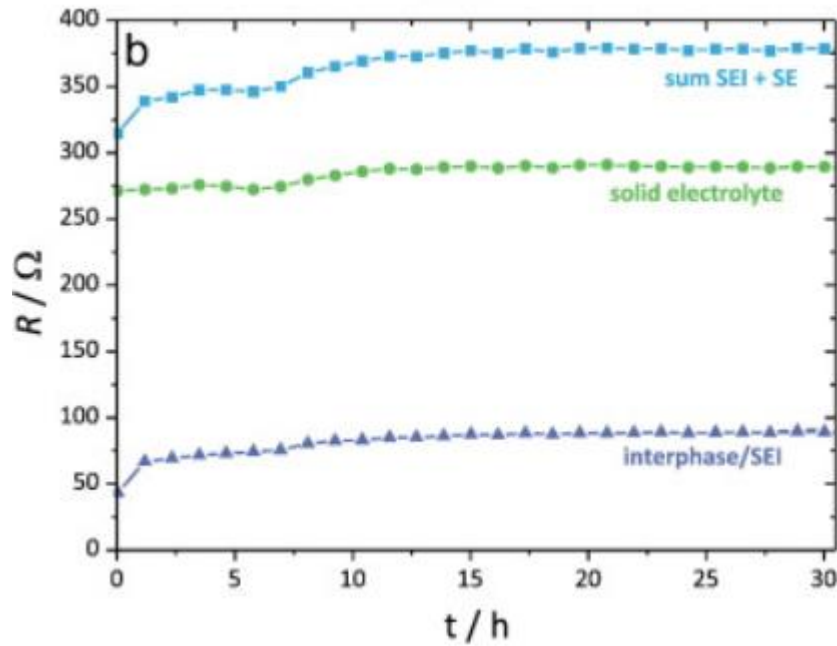
Şekil 3.9.  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolitlerinde zamana bağlı ara yüzey kalınlığının ilerlemesi ve empedans analizi [25].

Wenzel ve ark. [25] benzer bir çalışmayı  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektroliti için gerçekleştirdikleri çalışmada ara yüzeyde oluşan fazların Eşitlik 3.2.'de verilen denklem uyarınca gerçekleştiğini belirlemişlerdir.



Bu ara yüzeyde oluşan fazların LGPS katı elektrolitinde oluşan  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ 'ün tersine elektronik olarak iletken olmadığını belirtmektedir. Bu durum LGPS yapısına göre daha kararlı bir ara yüzeyin oluşumuna sebep olmaktadır. Şekil 3.10.'da  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı

elektroliti ile oluşturulan bir pilde ( $\text{Li} \mid \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11} \mid \text{Li}$ ) ara yüzey tabakasının ve katı elektrolitin empedans değişimi verilmiştir. Oluşturulan pilde empedansın 12 saat sonunda sabit kaldığı gözlenmektedir. LGPS yapısının aksine pilde büyüyen bir katı elektrolit-anot ara yüzeyi oluşmasa da yaklaşık 2,3 nm kalınlığında  $\text{Li}_2\text{S}$  ve  $\text{Li}_3\text{P}$  fazlarından oluşan bir ara yüzeyin oluştuğunu belirtmiştir.

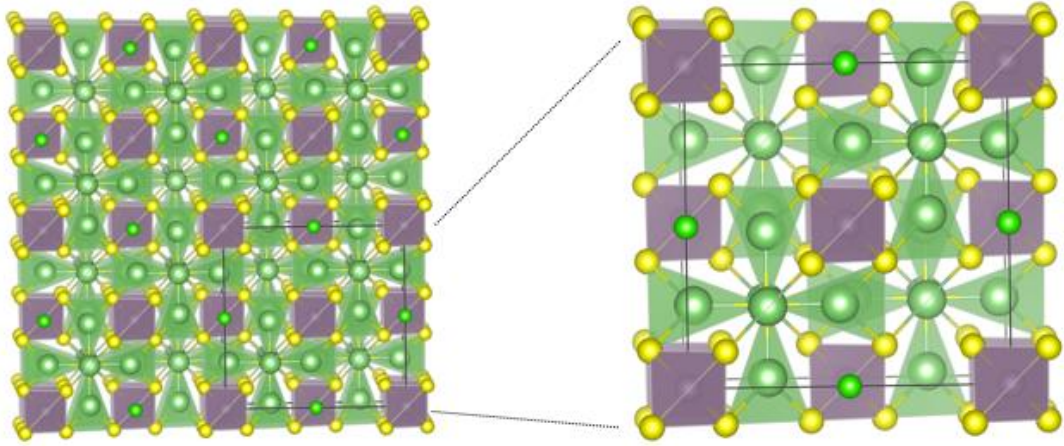


Şekil 3.10.  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektrolitinde arayüzey kalınlığının zamana bağlı gelişimi [26].

#### 3.1.2.4. Üç bileşenli ( $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{Li}_x$ [ $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ]) sülfür esaslı katı elektrolitler

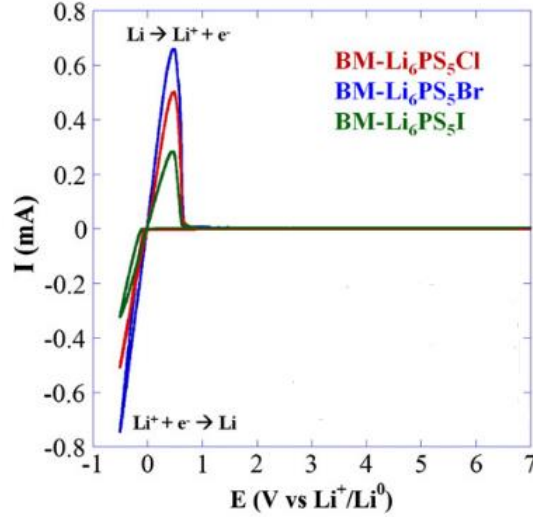
$\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  sistemine 7A grubu halojenlerinin lityum tuzları ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  ve  $\text{LiI}$ ) eklenmesi ile argyrodite kristal yapıda  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bileşimleri sentezlenmektedir. Argyrodite kristal yapıdaki  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  bileşiminin kristal yapısının şematik görünümü Şekil 3.11.'de verilmiştir.





Şekil 3.11. Argyrodite kristal yapısındaki  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) katı elektrolitlerin kristal yapısı.

Kübik argyrodite kristal yapısındaki bu bileşimlerde raporlanan iyonik iletkenlik  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  sisteminden bir miktar daha düşük olsa da ( $1,33 \text{ mS/cm}$ ), bu sistemler özellikle elektrokimyasal pencerelerinin büyüklüğü ile ön plana çıkmaktadır [27]. 7V'a kadar elektrokimyasal pencerenin elde edildiği bu sistemlerde,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$  sistemi 10V ile en yüksek elektrokimyasal pencereye sahip olan sistemdir (Şekil 3.12.).



Şekil 3.12.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) katı elektrolitlerin elektrokimyasal pencere analizi [27].

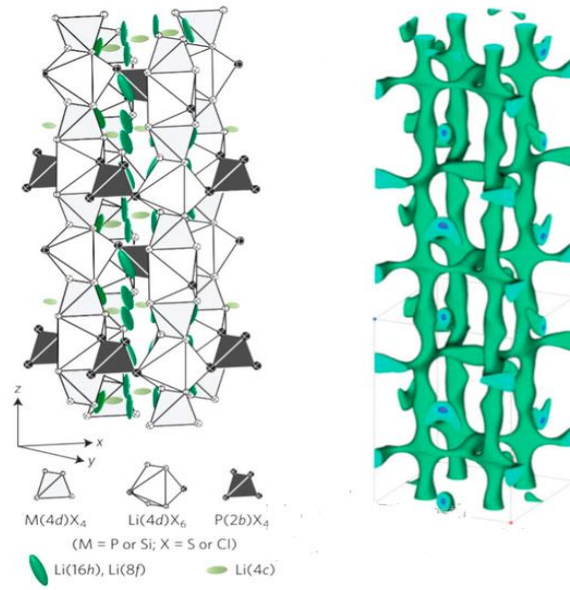
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  sistemlerinde üretim, iki bileşenli  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  ve üç bileşenli  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5:\text{MeS}_2$  sistemlerinden farklıdır.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  sistemlerinde üretim, bilyeli değirmende yüksek devir hızlarında gerçekleştirilen mekanik aktivasyon ve devamında kristaliniteyi arttırmak amaçlı ısıtılma işlemi ile gerçekleştirilirken, diğer iki sistemde üretimler bilyeli

değirmende amorf hale getirilen tozların ısı işlem ile kristallendirilmesiyle gerçekleştirilmektedir.

Rao ve ark. [28],  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) sistemleri için iyonik iletkenlikleri Cl, Br ve I bileşimlerinde  $1,9 \times 10^{-3}$ ,  $6,8 \times 10^{-3}$ , ve  $4,6 \times 10^{-7}$  S/cm olarak belirlemişlerdir. Boulineau ve ark. [27] aynı sistemler için iyonik iletkenlikleri  $4,6 \times 10^{-4}$ ,  $6,2 \times 10^{-4}$  ve  $1,9 \times 10^{-4}$  S/cm olarak ölçmüştür. LiCl ve LiBr katkılanan sistemlerde iyonik iletkenlik yapıdaki kristalin fazlar tarafından sağlanırken, LiI katkılanan sistemlerde iyonik iletkenlik yapıdaki amorf fazlar tarafından sağlanmaktadır.

### 3.1.2.5. $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ temelli sülfür esaslı diğer katı elektrolitler

$\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  esaslı katı elektrolitlerin geliştirilmesinde yukarıda belirtilen sistemlerin dışında farklı çalışmalarda, çift metal katkısı, metal+halojen,  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkısı gibi etkileri incelenmiştir. Zhou ve ark. [22],  $\text{Li}_{10}\text{AlP}_2\text{S}_{12}$  sisteminde 0,8 mS/cm iyonik iletkenlik değerlerine ulaşmıştır. Bunun yanısıra özellikle Germanyum ile aynı kolondaki Si ve Sn katkıları çalışılmaktadır. Özellikle  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  sisteminde tane sınır empedansının çok düşük olduğu belirtilmektedir. Metal+Halojen katkılanan sistemlerde Kato ve ark. [29]  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  sisteminde bugüne dek raporlanmış en yüksek iyonik iletkenliğe  $2,5 \times 10^{-2}$  S  $\text{cm}^{-1}$  ile ulaşmıştır. Elde edilen iyonik iletkenlik mevcut sıvı elektrolitlerin iletkenliğinden daha fazladır. Elde edilen yüksek iyonik iletkenliğin,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  kristal sistemini bozmadan, katkılanan elementlere bağlı olarak lityum iyon difüzyonun  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  sisteminde olduğu gibi iki boyutlu tünelsi yapılar yerine üç boyutlu yapılarla sağlandığı belirlenmiştir (Şekil 3.13.).



Şekil 3.13.  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  katı elektrolitinde kristal yapı ve lityum iyon difüzyon kanalları [29].

Xu ve ark. [30], Metal+Halojen katkısı ile oluşturduğu  $\text{Li}_7\text{P}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{S}_{10.7}\text{I}_{0.3}$  katı elektrolitinde  $5,6 \times 10^{-3}$  S/cm iyonik iletkenliğe ulaşmıştır. Elde edilen yüksek iyonik iletkenlik, Mn ve I katkısı ile boşluk ve kusurların artması ve lityum iyonlarının hareket ettiği tünelsel yapıların genişlenmesine bağlanmıştır.

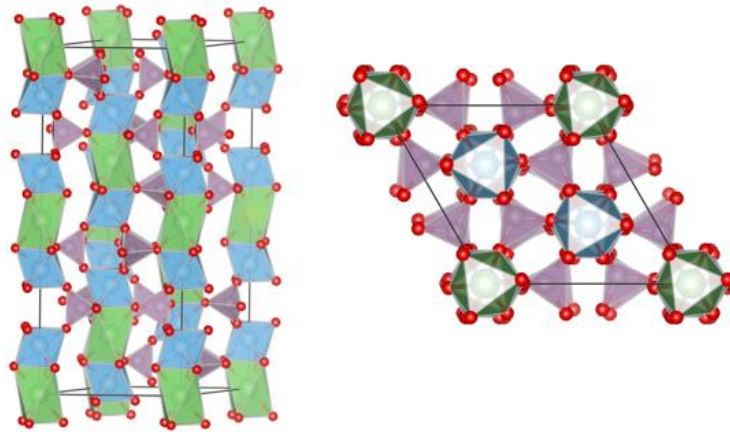
Sülfür esaslı katı elektrolitlerin, hava ile temasında yapı, hidroliz reaksiyonu ile bozunarak zararlı  $\text{H}_2\text{S}$  gazı oluşmaktadır. Farklı bileşimlerdeki  $x\text{Li}_2\text{S}:(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$  sistemlerinde hava ile temasında en az  $\text{H}_2\text{S}$  oluşumu  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  sisteminde gözlenmektedir [31].  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  kristal yapısı diğer  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$  bileşimlerinin tersine tamamen  $\text{PS}_4^{-3}$  tetrahedronlarından oluşmaktadır. Bu durum sistemi diğer bileşimlerin aksine hava ile temasında daha kararlı kılmaktadır. Çeşitli metal oksitlerin ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) kullanılması ile  $\text{PS}_4^{-3}$  tetrahedronlarındaki P-S bağlarının daha kuvvetli P-O bağlarına çevrilmesi, katı elektrolitlerin hava ve genel olarak aktif metaller ile temasında kararlılığı arttırmakla birlikte iyonik iletkenliği düşmektedir. Ohtomo ve ark. [32],  $\text{H}_2\text{S}$  oluşumunu en az gözlemlediği  $x\text{LiI} \cdot (100-x)(0,07\text{Li}_2\text{O}-0,68\text{Li}_2\text{S}-0,25\text{P}_2\text{S}_5)$  sisteminde maksimum iletkenliği  $1 \times 10^{-3}$  S/cm olarak ölçmüştür.  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  yapısına LiI, LiCl, and  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkılanan sistemlerde  $\text{H}_2\text{S}$  oluşumu en az saf  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  katkılanan  $\text{Li}_3\text{PS}_{3.9}\text{O}_{0.1}$  sistemlerinde gerçekleşmiştir [33].

### 3.1.3. Oksit esaslı katı elektrolitler

Oksit esaslı katı elektrolitler Tablo 3.2.'de belirtildiği üzere amorf ve kristalin formda oluşan yüksek iyonik iletkenlikleri ( $\sim 10^{-4}$ - $10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$ ) yanında elektrokimyasal dayanım gösteren sistemlerdir. Amorf  $x\text{Li}_2\text{O}:(1-x)\text{SiO}_2$  ve  $x\text{Li}_2\text{O}:(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  sistemleri yanı sıra, kristalin formdaki LISICON ( $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ), NASICON ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{Ge,Ti})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ), PEROVSKIT ( $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ) ve GARNET ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) yapılarında oluşmaktadır. İlgili sistemler arasında, NASICON kristal yapıdaki  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  yüksek iyonik iletkenlikleri sebebiyle en fazla çalışılan sistemi oluşturmaktadır.

#### 3.1.3.1. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) kristal yapısı ve sentezi

LATP,  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  kristal yapısına alüminyum atomlarının katkılanması ile oluşturulan NASICON kristal yapıdaki sistemi belirtmektedir. Rombohedral kristal simetrisindeki LATP  $a=b=8,62274$  Å,  $c=21,08164$  Å latis parametreleri ve  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$  latis açlarına sahiptir. LATP kristal yapısına ait şematik görünüm Şekil 3.14.'te verilmiştir.



Şekil 3.14. LATP kristal yapısı şematik görünümü.

Rombohedral kristal yapıdaki  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , bir adet oksijen atomunu ortak kullanan  $(\text{PO}_4)^{3-}$  tetrahedronu ile  $(\text{TiO}_6)$  oktahedronlarının tekrarlı olarak dizilmesi ile oluşmaktadır. Yapıya katkılanan alüminyum atomları, titanyum ile yer alan atomu

olarak yer değiştirmektedir.  $Ti^{+4}$  iyonlarının  $Al^{+3}$  iyonları ile yer değiştirmesiyle, yapıda yük dengesinin oluşabilmesi için iki adet  $Li^{+}$  iyonu açığa çıkmaktadır. Oluşan lityum iyonları hem lityum iyon konsantrasyonunu arttırarak hem de 36f, 18e, 12c gibi Wyckoff pozisyonlarına yerleşerek lityum iyon difüzyonunu kolaylaştırmaktadır.  $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$  yapısında üretilen LATP'de  $x=0,3, 0,4$  ve  $0,5$  olacak şekilde farklı katkı oranları çalışılmaktadır. Literatürde raporlanan en yüksek iyonik değerlerine  $x=0,3$  stokiometride ulaşılmaktadır.

LATP cam-seramiklerin üretiminde kullanılan başlıca teknikler ise mekanik aktivasyon, döküm ve sol-jel metotlarıdır. Üretim yöntemine göre her biri avantaj ve dezavantajlar barındırmakla beraber, genel olarak döküm yöntemi daha hızlı üretime olanak sağlarken iletkenlik özellikle tane sınır empedanslarının yüksek çıkması sebebiyle daha düşüktür. Sol-jel yöntemiyle yapılan üretimler daha saf ürün eldesini sağlarken, özellikle üretim prosesinin uzunluğu dezavantajını oluşurmaktadır.

## BÖLÜM 4. KATI ELEKTROLİTLERDE İYONİK DİFÜZYON MEKANİZMASI

Katılarda iyonik difüzyon, malzemede bir veya birden fazla iyonun katı içerisindeki hareketini içermektedir. İdeal kristalin yapıdaki bir malzemede iyonların malzeme içerisinde hareket etmelerine imkân sağlayacak boşluklar bulunmaz. Mevcut atomlar arası mesafeler ancak atomların titreşim hareketine imkân verecek mertebededir. Katılarda iyonik difüzyonu mümkün kılan mekanizma, mutlak sıfır üzerinde her sıcaklıkta var olan, atomik boşluklardır. Mutlak sıfır derecede ( $0\text{ °K}$  veya  $-273,15\text{°C}$ ) bir sistemin serbest enerjisi, atomlar arası elektrostatik etkileşimlerden oluşan potansiyel enerji ile betimlenirken, sıcaklık arttıkça sistemin serbest enerjisinde entropi daha baskın olmaktadır. Mutlak sıfır derecenin üzerindeki sıcaklıklarda sistemin enerjisini minimum hale getirmesinin (entropiyi arttırmasının) bir sonucu olarak atomik boşluklar ve düzensizlikler ortaya çıkmaktadır.

İyon hareketliliği açısından malzemedeki noktasal kusurlardan ikisi önem arz etmektedir. Bunlardan Schottky kusuru olarak adlandırılan mekanizma, malzeme içerisinde bir anyon-katyon çiftinin bulunmayarak latis pozisyonlarında boşluk oluşması durumudur. Bir iyonun mevcut latis pozisyonundan uzaklaşarak bir arayer'e girmesi neticesinde oluşan kusur ise Frenkel kusuru olarak adlandırılmaktadır. Schottky ve Frenkel kusurlarının iyonik difüzyon açısından önemi arkalarında bıraktıkları boş latis pozisyonlarıdır. Bu kusurlara yakın pozisyondaki bir başka iyon ( $\text{Li}^+$  gibi), mevcut pozisyonunu zıplama (hopping) ile terk ederek Schottky ve Frenkel kusurlarının arkalarında bıraktıkları pozisyonlara yerleşebilirler.

Katılarda iyonik iletkenliği etkileyen başlıca dört faktör bulunmaktadır. Bunlar;

- Yük taşıyıcıların(iyonların) konsantrasyonu
- Boşluk sayısı
- Sıcaklık
- Aktivasyon enerjisidir.

Bir iyonun latis içerisinde bir pozisyondan başka bir pozisyona zıplaması için aşması gereken serbest enerji bariyerini ifade eden aktivasyon enerjisi, katılarda iyonik difüzyon için en önemli faktördür. Eşitlik 4.1.'de verilen Arrhenius ifadesi ile belirlenen aktivasyon enerjisi, katılarda hızlı iyon difüzyonunun gerçekleşebilmesi için düşük olmalıdır. Bu aktivasyon enerji bariyeri oksit esaslı katı elektrolitlerde 40-50 meV mertebesindeyken, sülfür esaslı katı elektrolitlerde 20-30 meV mertebelerindedir.

$$\sigma = n_c \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (4.1)$$

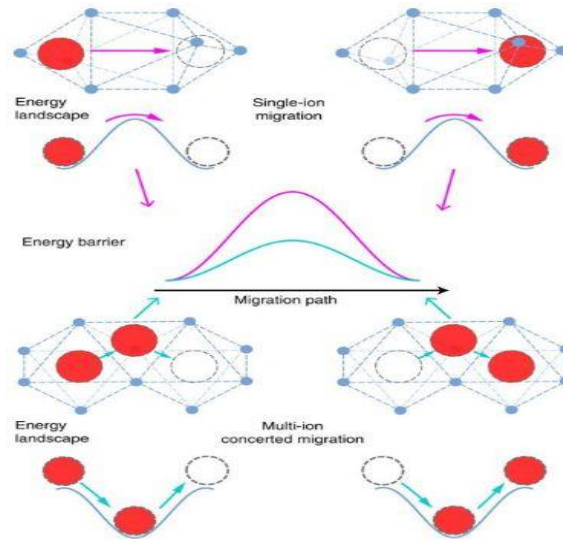
Eşitlikte  $\sigma$ ,  $n_c$ ,  $k_b$  ve  $T$  ile sırasıyla iyonik iletkenlik, boşluk konsantrasyonu, Boltzman sabiti ve sıcaklık ifade edililirken,  $E_a$  aktivasyon enerji bariyerini belirtmektedir.

#### 4.1. Klasik İyon Difüzyon Modeli

Katılarda klasik iyonik difüzyon modeli bir iyonun kristal sistem içerisinde bir latis noktasından diğerine zıplaması (hopping) ve bu hareketin bağlantılı latis noktalarıyla uzun mesafeli olarak gerçekleşmesiyle açıklanmaktadır.

Şekil 4.1.'de tek iyon ve ile iki iyon'un birlikte gerçekleştirdikleri bir difüzyon hareketi ve buna bağlı olarak ortaya çıkan enerji bariyeri görülmektedir. Tek iyon hareketinde bir iyon (kırmızı renk ile gösterilmiştir) bulunduğu latis pozisyonundan, boş olan diğer bir pozisyona geçmektedir. Bu geçiş sırasında çevresindeki atomları

(mavi renkli atomları) bir miktar uzaklaştırmak için harcanan enerjiye bağlı olarak enerji bariyeri ortaya çıkmaktadır. Wang ve ark. [34], tek iyon difüzyonunun aksine, birkaç iyonun birlikte hareketi ile oluşan difüzyonun iyon-iyon etkileşimlerine bağlı olarak daha düşük aktivasyon enerjisi bariyeri gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

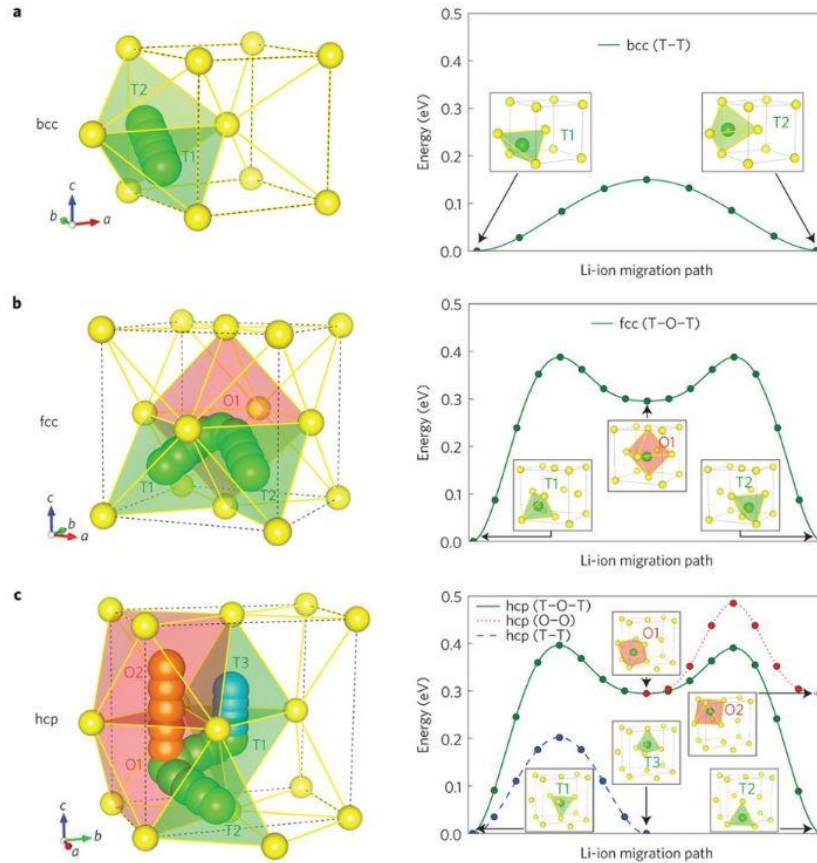


Şekil 4.1. Tek ve birkaç atomun birlikte hareketine ait klasik difüzyon modeli ve ilgili aktivasyon enerji bariyerleri [34].

YMK, HMK ve HSP kristal yapıdaki sistemler üzerinde gerçekleştirilen atomik benzetim çalışmalarında HMK alt latisi barındıran sistemlerde iyon difüzyonunun en düşük aktivasyon enerji bariyeri ile gerçekleştiğini ortaya konmuştur [34]. Buna göre iki HMK birim hücresi ile oluşan oktahedron yapıda (a), iyonların birinci tetrahedral konumdan ikinci tetrahedral konuma geçişleri için gereken aktivasyon enerji bariyeri yalnızca 0,12 eV çıkmaktayken, YMK kristal yapıda tetrahedral-oktahedral-tetrahedral iyon difüzyonu 0,30 eV enerji bariyeri göstermektedir. Yine HSP yapıda aynı difüzyon enerji bariyeri tetrahedral-tetrahedral pozisyonlarda minimum 0,20 eV bariyer göstermektedir.

Alt latilerde HMK barındıran sistemlerde iyon difüzyonu daha hızlı gerçekleşmektedir. HMK anyon paket (bcc anion packing) olarak adlandırılan bu kristal yapı oldukça yüksek iyonik iletkenlik gösteren  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  ve  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  sistemlerinde bulunmaktadır.





Şekil 4.2. Farklı kristal yapılarda lityum iyon difüzyon çizgileri ve aktivasyon enerji bariyerleri [34].

## 4.2. Süper İyonik İletken Malzemelerde İyon Difüzyon Modeli

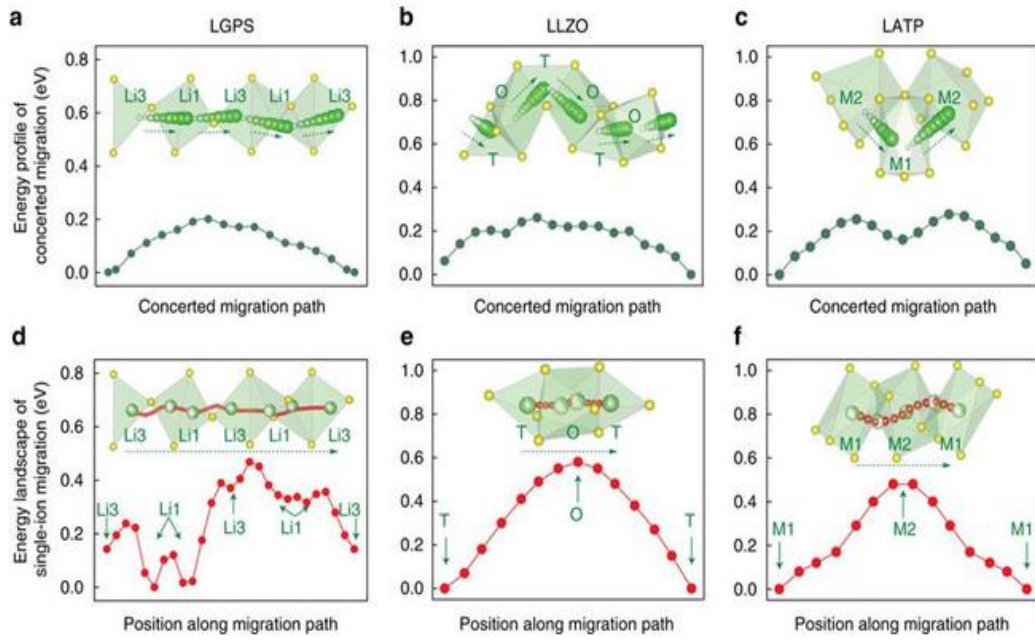
Kristalin yapıdaki bir malzemede iyonik difüzyon hareketi yukarıda belirtilen mekanizmalar ile gerçekleşirken bazı özel kristalin sistemlerin yapısı yüksek oranda boşluk gerektirmeksizin hızlı iyon difüzyonuna olanak sağlayabilmektedir. Süper iyonik iletken malzemeler olarak adlandırdığımız bu grup sistemlerin kristal kafes yapıları yüksek iyonik iletkenliğe olanak sağlamaktadır. Nasicon, Lisicon, Argyrodite, Thio-Lisicon, Garnet gibi kristal yapılarla ifade edilen bu sistemler sahip oldukları özel kristalin iskelet (framework) yapılarıyla lityum iyonlarının hızlı difüzyonunu olanaklı kılmaktadır.

Bölüm 2.2.1.'de mekanizması sunulan yüksek iyonik iletkenlik mekanizması deneysel olarak gözlemlenen bazı iyonik değerler ile uyuşmamaktadır. Bazı kristal yapılar ve bu yapılara ait iyonik iletkenlik parametreleri Tablo 4.1.'de sunulmuştur.

Tablo 4.1. Çeşitli oksitli katı elektrolitlerde iletkenlik, aktivasyon enerji bariyeri ve iyon konsantrasyonu.

	İletkenlik (mS cm <sup>-1</sup> )	Aktivasyon enerji bariyeri (eV)	İyon konstantrasyonu (f.u.)	Kristal yapı
Li <sub>7</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>12</sub> (LLZO)	0,1-1	0,3	6,4-7	Garnet
Li <sub>5</sub> La <sub>3</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>12</sub> (LLTO)	0,001	0,5	-	Garnet
Li <sub>1+x</sub> Al <sub>x</sub> Ti <sub>2-x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (x=0,2,0,3) (LATP)	1	0,3	-	Nasicon
LiTi <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (LTP)	0,001	0,45	-	Nasicon

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi aynı kristal yapıya sahip malzemeler yüksek iyonik iletkenliği ancak belli katkı oranlarında yakalayabilmektedir. Bölüm 4.1.'de sunulan klasik iyon difüzyon modeli, aynı kristal yapıya sahip yukarıda sıralanan sistemler arasındaki iyonik iletkenlik farkını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. He ve ark. [35], LGPS, LLZO ve LATP kristal sistemleri üzerinde gerçekleştirdiği çalışmada süper iyonik iletken sistemlerde gerçekleşen difüzyon mekanizmasını, aynı anda bir harmoni içerisinde hareket eden birden fazla iyonun hareketi ile açıklamaktadır. Şekil 4.3.'te verilen üç farklı sistemde lityum iyonik difüzyonu tek bir iyonun bir latis pozisyonundan başka bir pozisyona zıplaması (hopping) yerine belli sayıda iyonun harmonik hareketini içermektedir. Tek iyonun bir latis pozisyonundan diğerine geçişi yüksek aktivasyon enerjisi gerektirirken (Şekil 4.3.(d-f)), birkaç iyonun birlikte hareketi aynı çizgi boyunca daha düşük aktivasyon enerjisi gerektirmektedir (Şekil 4.3.(a-c)). Bu durum iyonların birlikte hareketi sırasında birbirlerine uyguladıkları kulombik çekim kuvveti ile açıklanmaktadır. Buna göre birlikte hareket eden iyon çiftlerinden birincisi enerji bariyerini geçerken ikinci iyon üzerinde oluşturduğu kulombik çekim kuvveti, ikinci iyonun enerji bariyerini daha rahat geçmesine olanak sağlamaktadır.

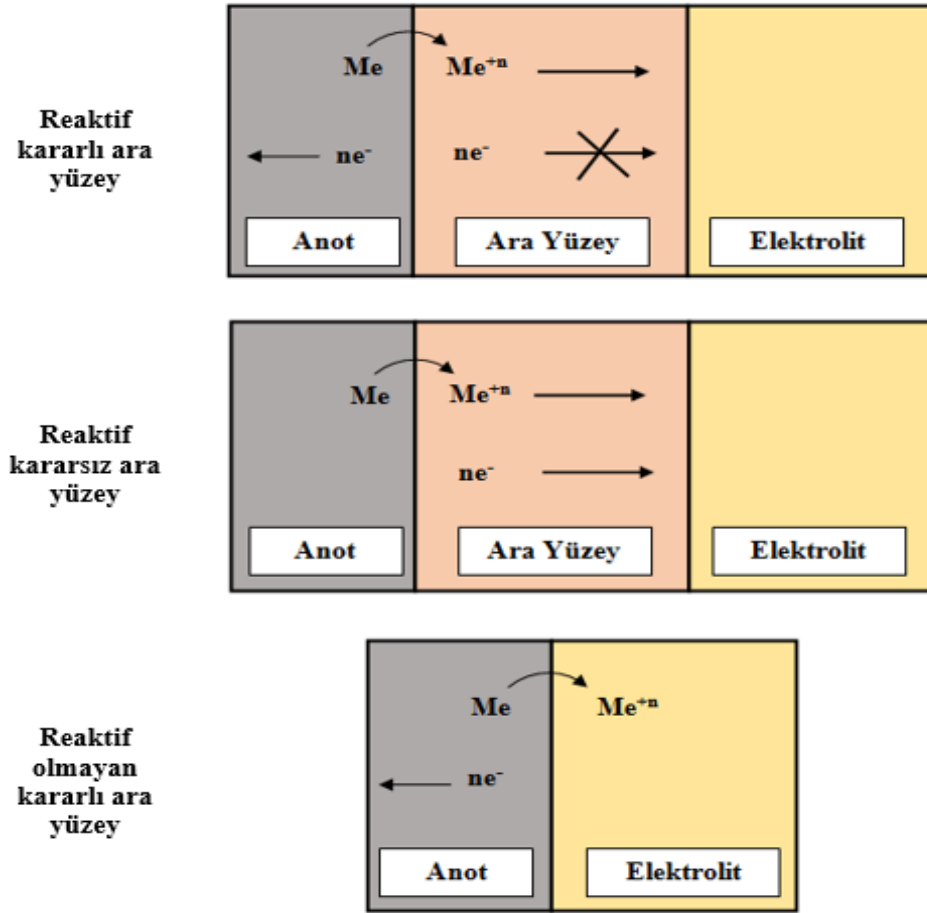


Şekil 4.3. Farklı katı elektrolitlerde lityum iyon difüzyon çizgileri ve ilgili aktivasyon enerji bariyerleri [35].

## **BÖLÜM 5. KATI PİLLERDE ELEKTROT-ELEKTROLİT ARA YÜZEYİ**

Bölüm 3.'te belirtildiği gibi sülfür esaslı birçok katı elektrolitte iyonik iletkenlik mevcut organik sıvı elektrolitleri yakalamaktadır. İyonik iletkenlik için yeterli seviyeler yakalansa da katı pillerin üretilmesindeki en önemli engel, bu katı elektrolitler ile uyumlu ara yüzeyler oluşturacak anot-katot çiftinin oluşturulmasıdır. Bir katı elektrolitin, aktif metal içeren bir anot ile temasında oluşabilecek ara yüzeyler Şekil 5.1.'de belirtilmiştir.

Reaktif kararlı bir ara yüzey, iyonların anottan katota doğru hareketinde yüksek bir iletkenlik sağlarken elektronların hareketine izin vermeyecektir. Ara yüzeyin elektronik olarak yalıtkan olması, katı elektrolitin elektron alarak indirgenmesini engelleyecektir. Reaktif kararsız ara yüzeylerde ise katı elektrolit sürekli olarak elektron alarak indirgenmekte ve anodu tüketerek büyümektedir. Karışık iyon-elektron iletkenler (mixed ion-electron conductors (MIEC)) olarak adlandırılan bu tür tabakaların oluşumu, pilde anodu sürekli olarak korozyona uğraticı rol oynamaktadır. Reaktif olmayan kararlı ara yüzeylerde ise, anot ve elektrolit çifti karalı yapılardan oluşması sebebiyle herhangi bir ara yüzey oluşumu gözlenmemektedir.



Şekil 5.1. Katı elektrolit sistemlerde arayüzeyler.

Katı elektrolit içeren bir pilde seçilecek anot-elektrolit çiftinin yukarıda belirtilen ara yüzey oluşumlarına göre seçilmesi zorunludur. Reaktif olmayan kararlı ara yüzey oluşumları yalnızca LiPON gibi az sayıda sistemle sınırlıdır [36]. Katı elektrolit içeren pil sistemleri için reaktif kararlı ara yüzeylerin oluşumu beklenmektedir.

### 5.1. Katı Pillerde Anot Koruyucu Tabaka

Katı elektrolit içeren pil sistemlerinde yukarıda belirtilen ara yüzeylerin kendiliğinden oluşumunu beklemeden anot veya elektrolitin yüzeyinin kaplanarak pilde kullanılması giderek daha fazla sayıda çalışmaya konu olmaktadır. Birçok katı elektrolit, çok yüksek iyonik iletkenlik gösterse de lityum anot ile beraber kullanılamamaktadır. Anot yüzeyinin kaplanması, lityum ile temasında katı elektrolitin indirgenmeyerek kararlı olmasını sağlayacaktır.

Özellikle sıvı elektrolitlerin kullanıldığı sistemlerde, lityum metalinin yüzeyinin kaplanması hem dendrit oluşumunu hem de lityum metal yüzeyinde istenmeyen fazların oluşumunu engellemek amacıyla gerçekleştirilmektedir. Sıvı elektrolit içeren sistemlerde, sıvı elektrolite katılan  $\text{LiNO}_3$ , anot yüzeyinde oluşturduğu pasif tabaka ile polisülfid mekik etkisini(shuttle) engelleyerek çevrim sayısını uzatmıştır [37]. Benzer etkiler HF [38],  $\text{AlI}_3$  [39] ve karbonat-modifiyeli siloksan (4-(2-bis (trimethylsilyloxy)methylsilylethyl)-1,3-dioxolan-2-one) [40] eklenmesinde gözlenmiştir.

Yukarıda belirtilen sistemlerde lityum metalinin kaplanması pil reaksiyonları sırasında(in-situ) olarak gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra lityum metal yüzeyinin, pil oluşturmada önce kaplanması günümüzde birçok çalışmada konu edilmektedir. Zhu ve ark. [41] farklı ikili ve üçlü nitrür, karbür, oksit ve florür sistemlerinin, lityum metali karşısında davranışını inceledikleri hesaplamalı çalışmada, özellikle nitrürlü yapıların lityum metali karşısında katodik davrandıklarını belirleyerek  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{SiN}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ,  $\text{LiMgN}$ ,  $\text{LiCaN}$ ,  $\text{Li}_2\text{HfN}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{ScN}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrN}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{TiN}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ta}_2\text{N}_3$ ,  $\text{Li}_7\text{Ta}_4\text{N}_4$ ,  $\text{Li}_7\text{Nb}_4\text{N}_4$ ,  $\text{Li}_6\text{WN}_4$ , ve  $\text{Li}_7\text{VN}_4$  sistemlerini olası tampon katman olarak önermektedir. Belirtilen yapılar içerisinde özellikle  $\text{Li}_3\text{N}$  diğer sistemlerden kolay kaplanabilirliği ve üstün iyonik iletkenliği ile ön plana çıkmaktadır.

## 5.2. Lityum Koruyucu Tabaka Olarak $\text{Li}_3\text{N}$

Hegzagonal kristal yapıdaki  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  [194] uzay grubu simetrisine sahip alkali metallerin nitrürlü kararlı tek yapısıdır. Koyu kırmızı renkteki bu bileşik lityum metalinin aksine yüksek ergime sıcaklığına sahiptir ( $803^\circ\text{C}$ ). Alfa, Beta ve Gama olmak üzere üç polimorfu bulunan  $\text{Li}_3\text{N}$  yapısında, özellikle  $\alpha$ - $\beta$  dönüşümü düşük entalpi bariyeri sebebiyle (0,01 eV) oldukça kolaydır.  $\text{Li}_3\text{N}$  yapısını lityum-iyon piller için özel kılın sahip olduğu yüksek iyonik iletkenliktir ( $\sim 10^{-4}$  S/cm).  $\text{Li}_3\text{N}$ , lityum iyon piller için özellikle kaplama tabakası olarak son yıllarda çalışılsa da hidrojen depolama alanında üzerinde uzun süredir çalışılan bir sistemdir.

$\text{Li}_3\text{N}$ , lityum iyon pillerde anot koruyucu tabaka olarak kullanılmadan önce yüksek iyonik iletkenliği sebebiyle katı elektrolit olarak kullanılmıştır. Boukamp ve ark. [42,

43],  $\text{Li}_3\text{N}$  üzerine gerçekleştirdiği erken çalışmalarda  $6,6 \times 10^{-4}$  S/cm iyonik iletkenliğe ulaşmıştır.

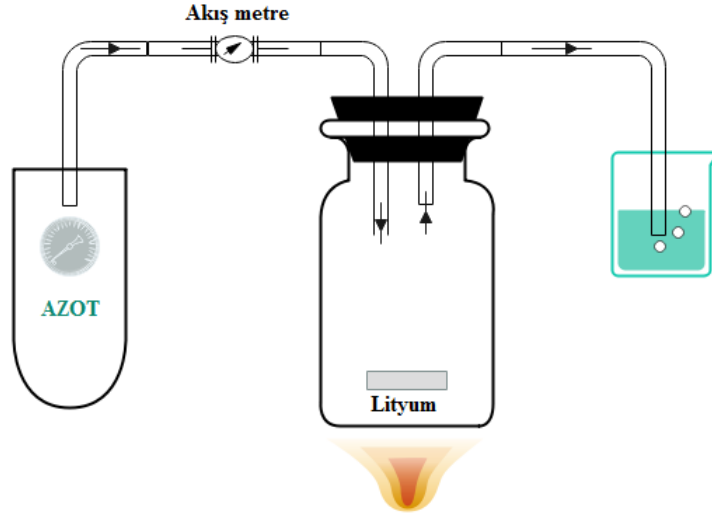
Günümüzde  $\text{Li}_3\text{N}$  çalışmaları, daha üstün iyonik iletkenlik gösteren sülfür esaslı katı elektrolitlerin sentezlenmesi sebebiyle,  $\text{Li}_3\text{N}$ 'ü katı elektrolit olarak kullanılmaktan ziyade anot yüzeyine kaplanarak anot-elektrolit ara yüzeyini modifiye edici olarak kullanılmaktadır. Zhang ve ark. [44],  $\text{Li}_3\text{N}$  üretim parametrelerini (sıcaklık-zaman) optimize ettiği çalışmada, anot yüzeyindeki  $\text{Li}_3\text{N}$  filmin dentrit oluşumunu engellediğini belirlemişlerdir. Ma ve ark. [37], lityum sülfür pillerde lityum yüzeyinin  $\text{Li}_3\text{N}$  kaplanması, lityum metalinin polisülfitler ile temasını keserek pilde çevrim ömrünü arttırdığını belirlemişlerdir. Wu ve ark. [45],  $\text{Li}_3\text{N}$  ile kaplanmış lityum anodu kullandığı pil sisteminde, kaplamanın pilde ara yüzey direncini düşürerek, daha kararlı çevrim kapasitesine ulaşıldığını göstermiştir.

### 5.2.1. Lityum yüzeyinin $\text{Li}_3\text{N}$ kaplanması

Lityum yüzeyinin  $\text{Li}_3\text{N}$  kaplanması, azot gazının belirli sıcaklıklarda kapalı bir sistemde tutulan lityum çiplerinin üzerinden geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir (Direkt nitrürleme). Lityum nitrürün oluşum reaksiyonu Eşitlik 5.1.'de aşağıda verilmiştir.



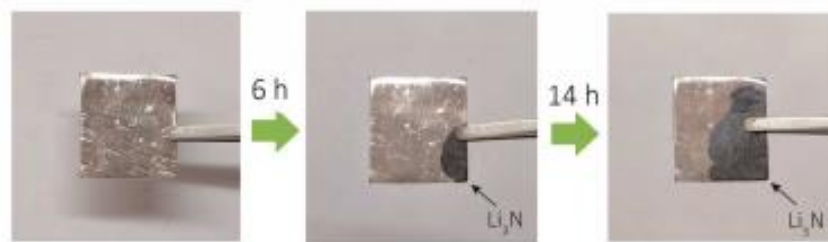
Sıcaklık, zaman ve gaz akış hızı gibi parametrelerin, yüzeyde oluşacak  $\text{Li}_3\text{N}$  tabaka kalınlığına etki ettiği bu sentezlerde, çok önemli bir başka etmen de lityum metal yüzeyindeki ince yüzey filmleridir. Direkt nitrürleme tekniğinde kullanılan sistemin şemtik görünümü Şekil 5.2.'de verilmiştir.



Şekil 5.2. Lityum yüzeyinin nitrürleşmesi mekanizması.

Lityum metalinin yüzeyi kaçınılmaz olarak havadaki  $O_2$ ,  $CO_2$  ve nem sebebiyle  $LiOH$ ,  $Li_2O$  ve  $Li_2CO_3$ 'tan oluşan yüzey filmi ile kaplıdır[46]. Eldivenli kutu (Glovebox) içerisinde tutulan lityum çiplerinde dahi, bu ince tabaka bulunmaktadır. Lityum çiplerin yüzeyinin bir bisturi yardımıyla kazınması durumunda, eldivenli kutu içerisindeki ppm ölçeğindeki  $O_2$  ve nem yüzeyde hemen yeni bir filmi oluşturacaktır. Bu ince yüzey filmi, lityumun nitrürleşmesinde önemli rol oynamaktadır.

Şekil 5.3.'te içerisi azot dolu eldivenli kutuda tutulan lityum metalinin nitrürleşmesi görülmektedir. Nitrürleşme çoğunlukla yüzeyde siyah bir nokta olarak çekirdeklenmekte ve devamında tüm lityum çip'i kapsayacak şekilde ilerlemektedir. Bu süreçte nitrürleşmenin sadece yüzeyde gerçekleşmesi yüzey filmi ile yakından ilişkilidir. Yüzeydeki film tabakası, nitrür fazın homojen çekirdeklenmesini ve büyümenin sadece yüzeyde gerçekleşmesini engellemektedir.

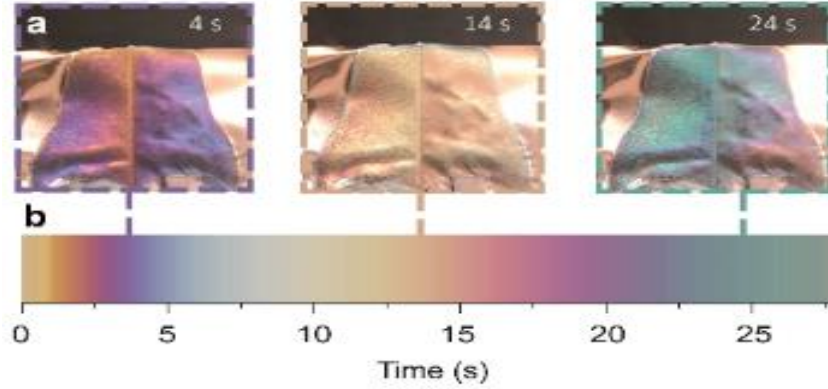


Şekil 5.3. Lityum yüzeyinin nitrürleşmesinin zamana bağlı gelişimi [47].



Lityum metalini, yüzeyindeki film tabakası sebebiyle çoğunlukla homojen bir şekilde kaplamak mümkün olmamaktadır. Li ve ark. [46], nitrürleme işlemini yüzeydeki film tabakasını elimine edecek şekilde geliştirmiştir. Bu amaçla iki bakır folyo arasına sıkıştırılan lityum çip, Argon içeren bir eldivenli kutuda 300°C'ye kadar ısıtılmaktadır. Daha sonra azot içeren bir eldivenli kutuya transfer edilen iki bakır arasındaki lityum metali, burada 450°C'de ergiyene kadar bekletilmektedir. Ergime işlemi sonrasında bakır folyoların hızla çekilmesiyle, ortamdaki azot ile tepkimeye giren ergiyik lityum metali, hızla yüzeyinde nitrür tabakası oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklığa çıkılarak, yüzeydeki film tabakasının elimine edilmesiyle gerçekleştirilen bu üretimde, gaz akışı ile gerçekleştirilen üretilere göre daha homojen ve iri taneli bir nitrür tabakası oluşmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen lityum nitrürlenmesi sırasında oluşan tabaka kalınlığına göre lityum metal yüzeyinde farklı renkler gözlenmektedir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen nitrürleme işlemlerinde bu geçişler gözlenmemektedir. Şekil 5.4.'te yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen nitrürleme işleminde süreye bağlı olarak lityum yüzeyinde oluşan renkler görülmektedir.



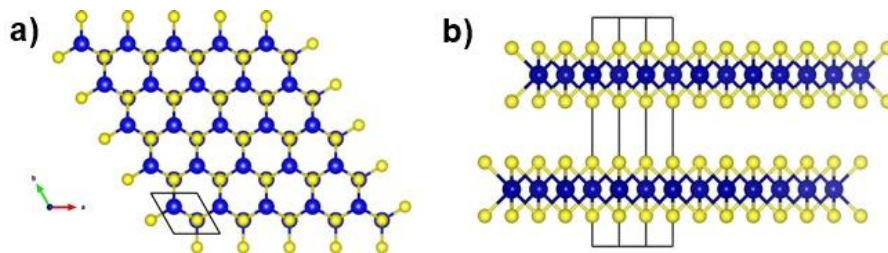
Şekil 5.4. Lityum yüzeyinin yüksek sıcaklıkta nitrürleme prosesi [46].

Lityum metalinin nitrürlenmesinde, azot gazının kullanıldığı direkt nitrürleme tekniği tek yöntem değildir. Baloch ve ark. [48], sıvı elektrolit içerisine kattığı azido-trimethylsilane ( $(CH_3)_3SiN_3$ ) ile lityum yüzeyinde  $Li_3N$  oluşturduğu çalışmasında, direkt nitrürlemeye göre daha homojen bir kaplamayı raporlamıştır.

### 5.3. Lityum Koruyucu Tabaka Olarak MoS<sub>2</sub>

İki boyutlu malzemeler, özellikle geçiş metal dikalkojenitlerinin iki boyutlu yapıları fonksiyonel malzemelerin üretilmesinde gittikçe artan sayıda çalışmaya konu edilmektedir [49–52]. Geçiş metal dikalkojenitleri arasında MoS<sub>2</sub> özellikle lityum iyon pil uygulamalarında sahip olduğu 670 mAh g<sup>-1</sup> teorik kapasitesi sebebiyle ön plana çıkmaktadır. Bu bağlamda MoS<sub>2</sub> geleneksel lityum iyon pil teknolojisinde grafit anot yerine kullanılmaya çalışılmaktadır. Sülfür ve sülfür bileşiklerinin çok düşük elektronik iletkenliğe sahip olması bu yapının anot olarak kullanılması önündeki temel problemi oluşturmaktadır. Farklı üretim teknikleri ile MoS<sub>2</sub> kompozitleri oluşturularak iletkenliğin artırılması ve lityum iyon pillerde anot olarak kullanılması birçok çalışmaya konu edilmiştir [53–59].

MoS<sub>2</sub>, kovalent bağlı Mo<sup>+4</sup>-S<sup>-2</sup>-Mo<sup>+4</sup> zincirlerinin tekrarlı olarak dizilmesi ile tabakalı yapıda oluşturduğu bir sistemdir. MoS<sub>2</sub> kristal yapısını görünümü Şekil 5.5.'te gösterilmektedir. Bazal düzlemde Mo-S-Mo atomları kovalent bağlı iken, tabakalar arası bağları zayıf Van Der Waals bağları oluşturmaktadır. MoS<sub>2</sub>'de tabakalar arası mesafe 0,62 nm iken, bu mesafe grafit'te 0,34 nm'dir [60, 61]. Tabakalar arası mesafenin açılması lityum iyon difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu bağlamda, MoS<sub>2</sub>, grafit'e göre daha geniş tabakalar arası mesafe ve yüksek kapasite gibi üstünlüklere sahiptir. Bunun yanı sıra, MoS<sub>2</sub> farklı üretim teknikleri ile üretilse de grafit'e göre eldesi daha zor ve maliyetli olan bir malzemedir.



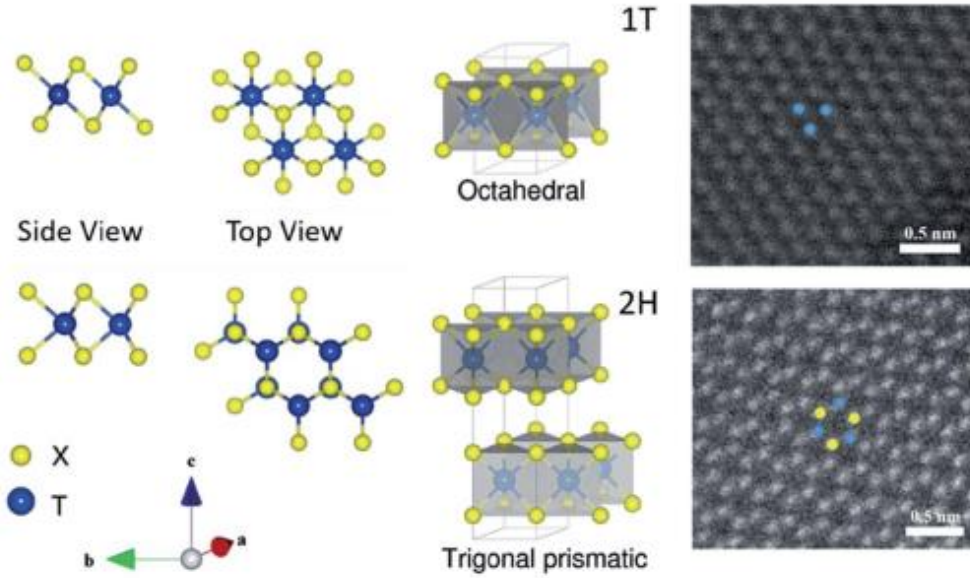
Şekil 5.5. 2H MoS<sub>2</sub> fazının şematik görünümü.

Bölüm 4'te belirtildiği üzere katı-elektrolit ara yüzeyinin elektronik olarak yalıtkan iyonik olarak ise iletken fazlardan oluşması gerekmektedir. Bu bağlamda MoS<sub>2</sub> geniş tabakalar arası mesafesinin getirdiği yüksek iyonik iletkenliğinin yanı sıra çok düşük

iyonik iletkenlikleri sebebiyle lityum iyon piller için uygun katı elektrolit arayüzey malzemesidir.

### 5.3.1. MoS<sub>2</sub> polimorfları ve üretim teknikleri

MoS<sub>2</sub> yaygın polimorfları olan 3R (Rombohedral), 2H (Hegzagonal) ve 1T (Trigonal) fazları ile birçok fonksiyonel uygulamalarda kullanılmaktadır. Özellikle 1T ve 2H fazları MoS<sub>2</sub>'nin lityum iyon pil teknolojilerinde yaygın kullanılan polimorflarını oluşturmaktadır. 1T ve 2H fazlarına ait şematik görünüm ve STEM görüntüleri Şekil 5.6.'da gösterilmiştir. 2H fazı tüm polimorflar arasında en kararlı yapıyı oluştururken, tek tabakalı yapıda 1,9 eV bant aralığı ile yarı iletken karakter göstermektedir [62]. 1T fazı ise metalik karakter göstererek lityum iyon pillerde düşük yük transfer direnci sebebiyle anot olarak kullanılmaktadır.



Şekil 5.6. 1T ve 2H MoS<sub>2</sub> fazlarının şematik görünümü ve STEM görüntüleri [63].

MoS<sub>2</sub> üretiminde birbirine göre avantaj ve dezavantajlar içeren farklı üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında iyon interkalasyon ve solvent eksfoliyasyon teknikleri daha saf ve az tabakalı üretimler için tercih edilen yöntemlerdir. İyon interkalasyon yönteminde lityum iyonları, MoS<sub>2</sub> tabakaları arasına belirli bir voltaj değerinde kronoamperometri tekniği ile yerleştirildikten

sonra ultrasonik ile tabakalar arası kuvvetler kırılarak az tabakalı, yüksek saflıkta ve %92 verimle MoS<sub>2</sub> üretilebilmektedir. Solvent eksfoliyasyon yönteminde ise organik solvent içerisinde askıda tutulan MoS<sub>2</sub> pulcukları, ultrasonik ile tabakalar arası bağların kırılması ile üretilmektedir. Ultrasonik işlem süre ve sıcaklığın optimizasyonu ile yüksek miktarda ürün eldesi sağlanabilirken, özellikle ultrasonik işlemin getirdiği yüksek miktardaki kristal kusurları bu üretim yönteminin dezavantajını oluşturmaktadır. Yine bu yöntemde ultrasonik işlemi sebebiyle oluşan ürünlerde pulcuk(flake) boyutları nanometre mertebesine inmekte ve bu durum özellikle bütünleşmiş devrelerde kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu yöntem ile P6<sub>3</sub>/mmc simetride 194 uzay grubundaki 2H-MoS<sub>2</sub> üretilmektedir [64]. Bu yöntemler dışında CVD [65], molibden bileşiklerin sülfürizasyonu [66] ve amonyum tetratiomolibdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>)'ın termal bozunması [67], MoS<sub>2</sub> üretimindeki diğer başlıca üretim tekniklerini oluşturmaktadır.

## BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez bağlamında gerçekleştirilen çalışmalarda sülfür esaslı  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  katı elektroliti üretilerek tam katı hal lityum sülfür piller oluşturulmuştur. Üretilen lityum-sülfür katı pillerde, çevrim kararlılığının artırılması amacıyla anot olarak kullanılan lityum metalinin yüzeyi  $\text{Li}_3\text{N}$  ve  $\text{MoS}_2$  fazları ile kaplanarak kapasite kaybının azaltılması amaçlanmıştır. Bunun yanısıra, daha yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olan oksit esaslı katı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin artırılarak katı hal pillerde kullanımının sağlanması hedeflenmiştir. Yukarıda belirtilen amaç ve hedefler doğrultusunda yapılan çalışmalar sonucunda elde ettiğimiz sonuçlar ve ilerleyen çalışmalara yön vermesi amacıyla tavsiyeler aşağıda sıralanmıştır.

- a. Sülfür esaslı katı elektrolitler, hava ile temasında bozunarak zararlı  $\text{H}_2\text{S}$  gazı oluşumuna sebep olmaktadır. Bu katı elektrolitler ile yapılan çalışmalarda elektrolitin hava ile teması tam anlamıyla kesilmelidir.
- b. Katı elektrolitler ile yapılan pillerde, elektrolit ve diğer pil bileşenleri (anot ve katot) genellikle soğuk izostatik pres ile birleştirilmekte ve pil belirli bir basınç altında çalışmaktadır. Bu bağlamda ilgili basınç parametreleri çalışmalar öncesi optimize edilmelidir.
- c. Katı pillerde sıfır soğuk izostatik presleme ile elektrot-elektrolit arayüzeyinde tam temas sağlanamamaktadır. Presleme aşamasında pil kalıbının ısıtılması ile daha yoğun peletler oluşturularak katı elektrolitin iyonik iletkenliği artırılmalıdır.
- d. Katı elektrolit arayüzeyleri için özellikle ince film teknikleri ile arayüzeylerin oluşturularak hem arayüzey kalınlığı kontrol edilebilir hem de elektrot-elektrolit arayüzeyinde ıslatma artırılabilir.
- e. Oksit esaslı katı elektrolitler yüksek elektrokimyasal dayanım gösterirken iyonik iletkenliklerinin  $10^{-3}$  S/cm mertebesine yükseltilmesi gerekmektedir.

Bu yapılarıdaki oksijen atomlarının daha düşük elektronegativiteye sahip farklı atomlar ile kısmen yer değiştirmesi ile iyonik iletkenlikleri geliştirilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., Mitsui, A., A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* 10, 682–686, 2011.
- [2] Seh, Z.W., Sun, Y., Zhang, Q., Cui, Y., Designing high-energy lithium–sulfur batteries. *Chem. Soc. Rev.* 45, 5605–5634, 2016.
- [3] Rauh, R.D., Shuker, F.S., Marston, J.M., Brummer, S.B., Formation of lithium polysulfides in aprotic media. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 39, 1761–1766, 1977.
- [4] Peled, E., Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 136, 1621, 1989.
- [5] Manthiram, A., Chung, S.H., Zu, C., Lithium-sulfur batteries: Progress and prospects. *Adv. Mater.* 27, 1980-2006, 2015.
- [6] Yin, Y. X., Xin, S., Guo, Y. G., Wan, L. J., Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects. *Angew. Chemie Int. Ed.* 52, 13186–13200, 2013.
- [7] Kong, L., Li, C., Jiang, J., Pecht, M., Li-Ion Battery Fire Hazards and Safety Strategies. *Energies.* 11, 2191, 2018.
- [8] Wang, Q., Ping, P., Zhao, X., Chu, G., Sun, J., Chen, C., Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sources.* 208, 210–224, 2012.
- [9] Takada, K., Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries. *J. Power Sources.* 394, 74–85, 2018.
- [10] Owens, B.B., Reale, P., Scrosati, B., Silver solid-state batteries: A 33 years storage realities. *Electrochem. commun.* 9, 694–696, 2007.

- [11] Minami, K., Mizuno, F., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Lithium ion conductivity of the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method. *Solid State Ionics*. 178, 837–841, 2007.
- [12] Teragawa, S., Aso, K., Tadanaga, K., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Liquid-phase synthesis of a  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  solid electrolyte using N-methylformamide for all-solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2, 5095, 2014.
- [13] Phuc, N.H.H., Totani, M., Morikawa, K., Muto, H., Matsuda, A., Preparation of  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  solid electrolyte using ethyl acetate as synthetic medium. *Solid State Ionics*. 288, 240–243, 2016.
- [14] Ito, S., Nakakita, M., Aihara, Y., Uehara, T., Machida, N., A synthesis of crystalline  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte from 1,2-dimethoxyethane solvent. *J. Power Sources*. 271, 342–345, 2014.
- [15] Ohtomo, T., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Tsuchida, Y., Hama, S., Kawamoto, K., 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. *J. Power Sources*. 233, 231–235, 2013.
- [16] Liu, Z., Fu, W., Payzant, E.A., Yu, X., Wu, Z., Dudney, N.J., Kiggans, J., Hong, K., Rondinone, A.J., Liang, C., Anomalous High Ionic Conductivity of Nanoporous  $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ . *J. Am. Chem. Soc.* 135, 975–978, 2013.
- [17] Muramatsu, H., Hayashi, A., Ohtomo, T., Hama, S., Tatsumisago, M., Structural change of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ionics*. 182, 116–119, 2011.
- [18] Chen, S., Xie, D., Liu, G., Mwizerwa, J.P., Zhang, Q., Zhao, Y., Xu, X., Yao, X., Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application. *Energy Storage Mater.* 14, 58-74, 2018.
- [19] Bron, P., Johansson, S., Zick, K., Der Günne, J.S.A., Dehnen, S., Roling, B.,  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ : An affordable lithium superionic conductor. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 15694–15697, 2013.
- [20] Whiteley, J.M., Woo, J.H., Hu, E., Nam, K. W.K. W., Lee, S. H., Empowering the Lithium Metal Battery through a Silicon-Based Superionic Conductor. *J. Electrochem. Soc.* 161, A1812–A1817, 2014.
- [21] Bron, P., Dehnen, S., Roling, B.,  $\text{Li}_{10}\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_{12}$  – A low-cost and low-grain-boundary-resistance lithium superionic conductor. *J. Power Sources*. 329, 530–535, 2016.



- [22] Zhou, P., Wang, J., Cheng, F., Li, F., Chen, J., A solid lithium superionic conductor  $\text{Li}_{11}\text{AlP}_2\text{S}_{12}$  with a thio-LISICON analogous structure. *Chem. Commun.* 52, 6091–6094, 2016.
- [23] Ong, S.P., Mo, Y., Richards, W.D., Miara, L., Lee, H.S., Ceder, G., Phase stability, electrochemical stability and ionic conductivity of the  $\text{Li}_{10\pm 1}\text{MP}_2\text{X}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{Al}$  or  $\text{P}$ , and  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$  or  $\text{Se}$ ) family of superionic conductors. *Energy Environ. Sci.* 6, 148–156, 2013.
- [24] Wenzel, S., Randau, S., Leichtweiß, T., Weber, D.A., Sann, J., Zeier, W.G., Janek, J., Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fast Ionic Conductor  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  at the Lithium S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiß, D. A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier and J. Janek, Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fas. *Chem. Mater.* 28, 2400–2407, 2016.
- [25] Wenzel, S., Weber, D.A., Leichtweiss, T., Busche, M.R., Sann, J., Janek, J., Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte. *Solid State Ionics.* 286, 24–33, 2016.
- [26] Busche, M.R., Weber, D.A., Schneider, Y., Dietrich, C., Wenzel, S., Leichtweiss, T., Schröder, D., Zhang, W., Weigand, H., Walter, D., Sedlmaier, S.J., Houtarde, D., Nazar, L.F., Janek, J., In Situ Monitoring of Fast Li-Ion Conductor  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  Crystallization Inside a Hot-Press Setup. *Chem. Mater.* 28, 6152–6165, 2016.
- [27] Boulineau, S., Courty, M., Tarascon, J., Viallet, V., Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application. *Solid State Ionics.* 221, 1–5, 2012.
- [28] Rao, R.P., Adams, S., Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries. *Phys. status solidi.* 208, 1804–1807, 2011.
- [29] Kato, Y., Hori, S., Saito, T., Suzuki, K., Hirayama, M., Mitsui, A., Yonemura, M., Iba, H., Kanno, R., High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nat. Energy.* 1, 16030, 2016.
- [30] Xu, R., Xia, X., Li, S., Zhang, S., Wang, X., Tu, J., All-solid-state lithium–sulfur batteries based on a newly designed  $\text{Li}_7\text{P}_2.9\text{Mn}_{0.1}\text{S}_{10.7}\text{I}_{0.3}$  superionic conductor. *J. Mater. Chem. A.* 5, 6310–6317, 2017.

- [31] Muramatsu, H., Hayashi, A., Ohtomo, T., Hama, S., Tatsumisago, M., Structural change of Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sulfide solid electrolytes in the atmosphere. *Solid State Ionics*. 182, 116–119, 2011.
- [32] Ohtomo, T., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Kawamoto, K., Characteristics of the Li<sub>2</sub>O–Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses synthesized by the two-step mechanical milling. *J. Non. Cryst. Solids*. 364, 57–61, 2013.
- [33] Ohtomo, T., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Tsuchida, Y., Hama, S., Kawamoto, K., All-solid-state lithium secondary batteries using the 75Li<sub>2</sub>S·25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass and the 70Li<sub>2</sub>S·30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass–ceramic as solid electrolytes. *J. Power Sources*. 233, 231–235, 2013.
- [34] Wang, Y., Richards, W.D., Ong, S.P., Miara, L.J., Kim, J.C., Mo, Y., Ceder, G., Design principles for solid-state lithium superionic conductors. *Nat. Mater.* 14, 1026–1031, 2015.
- [35] He, X., Zhu, Y., Mo, Y., Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. *Nat. Commun.* 8, 15893, 2017.
- [36] Schwöbel, A., Hausbrand, R., Jaegermann, W., Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission. *Solid State Ionics*. 273, 51–54, 2015.
- [37] Ma, G., Wen, Z., Wu, M., Shen, C., Wang, Q., Jin, J., Wu, X., A lithium anode protection guided highly-stable lithium–sulfur battery. *Chem. Commun.* 50, 14209–14212, 2014.
- [38] Shiraishi, S., Kanamura, K., Takehara, Z., Influence of initial surface condition of lithium metal anodes on surface modification with HF. *J. Appl. Electrochem.* 29, 869–881, 1999.
- [39] Takehara, Z., Future prospects of the lithium metal anode. *J. Power Sources*. 68, 82–86, 1997.
- [40] Takei, Y., Takeno, K., Morimoto, H., Tobishima, S., Effects of nonaqueous electrolyte solutions mixed with carbonate-modified siloxane on charge–discharge performance of negative electrodes for secondary lithium batteries. *J. Power Sources*. 228, 32–38, 2013.
- [41] Zhu, Y., He, X., Mo, Y., Strategies Based on Nitride Materials Chemistry to Stabilize Li Metal Anode. *Adv. Sci.* 4, 1600517, 2017.
- [42] Boukamp, B.A., Huggins, R.A., Fast ionic conductivity in lithium nitride. *Mater. Res. Bull.* 13, 23–32, 1978.

- [43] Boukamp, B.A., Huggins, R.A., Lithium ion conductivity in lithium nitride. *Phys. Lett. A.* 58, 231-233, 1976.
- [44] Zhang, Y.J., Wang, W., Tang, H., Bai, W.Q., Ge, X., Wang, X.L., Gu, C.D., Tu, J.P., An ex-situ nitridation route to synthesize Li<sub>3</sub>N-modified Li anodes for lithium secondary batteries. *J. Power Sources.* 277, 304–311, 2015.
- [45] Wu, M., Wen, Z., Liu, Y., Wang, X., Huang, L., Electrochemical behaviors of a Li<sub>3</sub>N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries. *J. Power Sources.* 196, 8091–8097, 2011.
- [46] Li, Y., Sun, Y., Pei, A., Chen, K., Vailionis, A., Li, Y., Zheng, G., Sun, J., Cui, Y., Robust Pinhole-free Li<sub>3</sub>N solid electrolyte grown from molten lithium. *ACS Cent. Sci.* 4, 97–104, 2018.
- [47] Sun, Y., Li, Y.Y., Sun, J., Li, Y.Y., Pei, A., Cui, Y., Stabilized Li<sub>3</sub>N for efficient battery cathode prelithiation. *Energy Storage Mater.* 6, 119–124, 2017.
- [48] Baloch, M., Shanmukaraj, D., Bondarchuk, O., Bekaert, E., Rojo, T., Armand, M., Variations on Li<sub>3</sub>N protective coating using ex-situ and in-situ techniques for Li<sup>o</sup> in sulphur batteries. *Energy Storage Mater.* 9, 141–149, 2017.
- [49] Cheng, Q., Pang, J., Sun, D., Wang, J., Zhang, S., Liu, F., Chen, Y., Yang, R., Liang, N., Lu, X., Ji, Y., Wang, J., Zhang, C., Sang, Y., Liu, H., Zhou, W., WSe<sub>2</sub> 2D p-type semiconductor-based electronic devices for information technology: Design, preparation, and applications. *InfoMat.* 2, 656–697, 2020.
- [50] Hao, Q., Pang, J., Zhang, Y., Wang, J., Ma, L., Schmidt, O.G., Boosting the Photoluminescence of Monolayer MoS<sub>2</sub> on High-Density Nanodimer Arrays with Sub-10 nm Gap. *Adv. Opt. Mater.* 6, 1–6, 2018.
- [51] Sang, Y., Zhao, Z., Zhao, M., Hao, P., Leng, Y., Liu, H., From UV to near-infrared, WS<sub>2</sub> nanosheet: A novel photocatalyst for full solar light spectrum photodegradation. *Adv. Mater.* 27, 363–369, 2015.
- [52] Wang, J., Liu, S., Pang, J., Song, P., Tang, W., Ren, Y., Xia, W., Threshold decrease and output-power improvement in dual-loss Q-switched laser based on a few-layer WTe<sub>2</sub> saturable absorber. *Appl. Phys. Express.* 13, 052004, 2020.

- [53] Seo, J.C., Umirov, N., Park, S. Bin, Lee, K., Kim, S.S., Microalgae-derived hollow carbon-MoS<sub>2</sub> composite as anode for lithium-ion batteries. *J. Ind. Eng. Chem.* 79, 106–114, 2019.
- [54] Dong, X., Xing, Z., Zheng, G., Gao, X., Hong, H., Ju, Z., Zhuang, Q., MoS<sub>2</sub>/N-doped graphene aerogels composite anode for high performance sodium/potassium ion batteries. *Electrochim. Acta.* 339, 135932, 2020.
- [55] David, L., Bhandavat, R., Singh, G., MoS<sub>2</sub>/graphene composite paper for sodium-ion battery electrodes. *ACS Nano.* 8, 1759-1770, 2014.
- [56] Chen, Y., Song, B., Tang, X., Lu, L., Xue, J., Ultrasmall Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle/MoS<sub>2</sub> Nanosheet Composites with Superior Performances for Lithium Ion Batteries. *Small.* 10, 1536–1543, 2014.
- [57] Liu, Y., Zhao, Y., Jiao, L., Chen, J., A graphene-like MoS<sub>2</sub>/graphene nanocomposite as a highperformance anode for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* 2, 13109-13115, 2014.
- [58] Hsieh, M.H., Li, G.A., Chang, W.C., Tuan, H.Y., A germanium nanoparticles/molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) nanocomposite as a high-capacity, high-rate anode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* 5, 4114–4121, 2017.
- [59] Liang, Y., Yoo, H.D., Li, Y., Shuai, J., Calderon, H.A., Robles Hernandez, F.C., Grabow, L.C., Yao, Y., Interlayer-Expanded Molybdenum Disulfide Nanocomposites for Electrochemical Magnesium Storage. *Nano Lett.* 15, 2194–2202, 2015.
- [60] Li, Y., Chang, K., Sun, Z., Shangguan, E., Tang, H., Li, B., Sun, J., Chang, Z., Selective Preparation of 1T- And 2H-Phase MoS<sub>2</sub> Nanosheets with Abundant Monolayer Structure and Their Applications in Energy Storage Devices. *ACS Appl. Energy Mater.* 3, 998–1009, 2020.
- [61] David, L., Bhandavat, R., Singh, G., MoS<sub>2</sub>/Graphene Composite Paper for Sodium-Ion Battery Electrodes. *ACS Nano.* 8, 1759–1770, 2014.
- [62] Shi, S., Sun, Z., Hu, Y.H., Synthesis, stabilization and applications of 2-dimensional 1T metallic MoS<sub>2</sub>. *J. Mater. Chem. A.* 6, 23932-23977, 2018.
- [63] Cha, E., Patel, M.D., Park, J., Hwang, J., Prasad, V., Cho, K., Choi, W., 2D MoS<sub>2</sub> as an efficient protective layer for lithium metal anodes in high-performance Li-S batteries. *Nat. Nanotechnol.*, 13, 337-344, 2018.

- [64] Zeng, Z., Yin, Z., Huang, X., Li, H., He, Q., Lu, G., Boey, F., Zhang, H., Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication. *Angew. Chemie Int. Ed.* 50, 11093–11097, 2011.
- [65] Yu, Y., Li, C., Liu, Y., Su, L., Zhang, Y., Cao, L., Controlled Scalable Synthesis of Uniform, High-Quality Monolayer and Few-layer MoS<sub>2</sub> Films. *Sci. Rep.* 3, 1866, 2013.
- [66] Lin, Y.C., Zhang, W., Huang, J.K., Liu, K.K., Lee, Y.H., Liang, C.T., Chu, C.W., Li, L.J., Wafer-scale MoS<sub>2</sub> thin layers prepared by MoO<sub>3</sub> sulfurization. *Nanoscale.* 4, 6637, 2012.
- [67] Liu, K.K., Zhang, W., Lee, Y.H., Lin, Y.C., Chang, M.T., Su, C.Y., Chang, C.S., Li, H., Shi, Y., Zhang, H., Lai, C.S., Li, L.J., Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS<sub>2</sub> Thin Layers on Insulating Substrates. *Nano Lett.* 12, 1538–1544, 2012.

## **EKLER**

EK 1: Kızılaslan, A., Akbulut, H., Assembling All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries with Li<sub>3</sub>N-Protected Anodes. *ChemPlusChem*. 83, 183-189, 2019.

## FULL PAPER

# Assembling All-Solid-State Lithium Sulfur Batteries with Li<sub>3</sub>N-Protected Anodes

Abdulkadir Kızılaslan,<sup>\*[a]</sup> Hatem Akbulut<sup>[a]</sup>

**Abstract:** The construction of all-solid-state batteries is now easier after the successful synthesis of sulfur-based solid electrolytes with extremely high ionic conductivities. Utilizing lithium metal as the anode in these batteries requires a protective solid electrolyte layer to prevent corrosion due to the highly reactive nature of lithium. Li<sub>3</sub>N coating on lithium metal is a promising way of preventing the degradation of electrolyte during charge and discharge. In this study, utilization of a Li<sub>3</sub>N-coated lithium anode and Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolyte are reported, where quaternary rGO/S/Carbon Black/Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> composite is used as cathode in the assembled cell. Our results indicate that protecting the Li metal with a Li<sub>3</sub>N coating does not affect the electrochemical characteristics of the cell and extends the cycle life of the battery. Cell assembled with protective layer was shown to having 306 mAh g<sup>-1</sup> capacity after 120 cycles at 160 mAh g<sup>-1</sup> current density, whereas cell without protective layer having 260 mAh g<sup>-1</sup>.

## Introduction

Challenging environmental problems arising from the use of fossil fuels urge the world to use environmentally friendly power sources. Lithium ion batteries (LIBs) are considered the most prominent alternatives to replace the use of fossil fuels on vehicles. Yet several concerns have to be eliminated before the adoption of these batteries into vehicles. Current LIBs utilizing ether based liquid electrolytes to shuttle lithium ions between anode and cathode. Flammability risk of these ether based liquid electrolytes has to be taken more into consideration as we scale up the LIBs from the ones used in electronic devices into vehicles. Besides, LIBs should supply more power density to be employed in vehicles due to economic concerns. Solid electrolytes are now the most favourable alternatives to replace liquid electrolytes especially after the successful synthesis of sulfide electrolytes having lithium ion conductivity on the order or up of commercial ether based liquid electrolytes.

Sulfidic solid electrolytes are synthesized broadly in three forms. LMPS(M=Ge,Sn,Si) type solid electrolytes are synthesized in tetragonal crystal structures and reported to having ionic conductivity of 12 mS cm<sup>-1</sup> and 4 mS cm<sup>-1</sup> for Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> and Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, respectively.<sup>[1,2]</sup> Subsequent syntheses focused on doping halogens into the structure resulted better electrochemical window up to 8V (vs Li/Li<sup>+</sup>). Structures in Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X=Cl,Br,I) formula are having cubic argyrodite crystal structure with ionic conductivities barely less than LMPS type electrolytes but still on the order of 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup>.<sup>[3]</sup> Lastly, solid electrolytes in (x)Li<sub>2</sub>S-(100-x)P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> system where x=67,70,75 and 80 yields superionic conductor solid electrolytes with ionic conductivity of the range 1-10 mS cm<sup>-1</sup>. Among those structures, extremely high ionic conductivities reported on the 70Li<sub>2</sub>S:30P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> system with 16 mS cm<sup>-1</sup>.<sup>[4]</sup>

Although great strides have been achieved in conductivity front, main challenge left to be overcome is to construct compatible anode and cathode pairs with the synthesized solid electrolytes. Wenzel et al.<sup>[5]</sup> reported the instability of LMPS type solid electrolytes along with the phases formed at interface utilizing XPS analysis. A stable solid electrolyte interface has to be composed of phases that are electronically(ionically) insulating (conducting). Yet the phases formed on LMPS type solid electrolytes are reported to having electronically conductive phases in the form of Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>. Such type of interfaces would consume anodes, through reducing electrolytes, and eventually kill the battery.

Increasing number of studies has focused on the engineering of the electrode-electrolyte interfaces to get compatible pairs specially to utilize lithium as anode. Ab Initio Molecular Dynamic (AIMD) studies based on Density Functional theory (DFT) are very effective and powerful way of searching desired systems over a large system database. Zhu et al.<sup>[6]</sup> searched different binary and ternary fluorides, sulfides, oxides and nitrides that are stable against Li anode. They concluded that most nitride structures behave cathodic against Li metal. Intentional modification of Li anode surface before assembling the cell is one plausible way to eliminate the adverse side effects of SEI layer. This layer would not only prevent the aforementioned phase problems but also construct better wetted interface. Moreover the common problem of Li anode dendritic growth may also be suppressed with the formation of proper coatings on the anode.

Based on nitride structures to be coated onto the Li metal, Li<sub>3</sub>N having two common polymorphs (α-Li<sub>3</sub>N and β-Li<sub>3</sub>N) already

[a] A. Kızılaslan, Prof. H. Akbulut  
Metallurgy and Materials Science Department  
Sakarya University  
Esentepe Campus, 54050 Sakarya (Turkey)  
E-mail: [akizilasan@sakarya.edu.tr](mailto:akizilasan@sakarya.edu.tr)  
[akbulut@sakarya.edu.tr](mailto:akbulut@sakarya.edu.tr)

## FULL PAPER

known as exhibiting high  $\text{Li}^+$  ionic conductivities. Several studies were successfully conducted to coat  $\text{Li}_3\text{N}$  layer on the Li anode and encouraging results showing less impedance on the interface are obtained.<sup>[7-11]</sup> Besides, coating  $\text{Li}_3\text{N}$  onto the Li metal surface can be accomplished via the direct nitridation of Li metal with  $\text{N}_2$  gas at room temperature. Contrary to other more expensive and time consuming thin film coating processes, direct nitridation is a very effective way of utilizing the highly reactive nature of lithium.

On the cathode side sulfur is one of the promising materials with its theoretical energy density of  $2600 \text{ Wh kg}^{-1}$  and is already at the focus of Li-S batteries with liquid electrolytes. However, the formation and shuttle of lithium polysulfides formed on these systems are still challenging to be overcome in Li-S batteries with liquid electrolytes. Solid electrolytes are now the most exciting alternatives to replace liquid electrolytes. In all solid state lithium ion batteries (ASSLIBs), one has to composite sulfur with a conductive material due to its extremely low conductivity of about  $1 \times 10^{-15} \text{ Sm}^{-1}$ . Besides volume expansion during lithiation is another challenge of sulfur to be utilized in LIBs. Combining sulfur with reduced graphene oxide (rGO) is shown to have better results mainly because rGO easily hosts the volume expansion of sulfur.<sup>[12]</sup> The composite cathode should also be ionically conductive. Combining rGO/Sulfur composites with ionically conductive solid electrolytes not only makes cathodes conductive but also decrease the chemical potential difference between the electrode and electrolyte.

In this study we report the successful synthesis of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte and assembling of an ASSLIB where  $\text{Li}_3\text{N}$  coated Li and sulfur active material composite served as anode and cathode, respectively. Chemical stability of  $\text{Li}_3\text{N}$ - $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  interfaces were studied by means of ab-initio molecular dynamics (AIMD) simulations.

## Results and Discussion

Metastable glass-ceramic  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  phase synthesized by two step reaction where at first step stoichiometric amount of  $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$  powder mixture converted into glass form through ball-milling. Then, DSC analysis were carried out to reveal possible reactions during subsequent heat treatment to crystallize  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  phase from the obtained glassy powders. Figure 1 shows the XRD analysis of ball-milled and crystallized  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  phases along with DSC analysis in the inset. DSC analysis showed two exothermic peaks where each characterizes the crystallization of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  phases. No other peaks was observed in the system up to  $350^\circ\text{C}$  and glass transition temperature is observed at around  $200^\circ\text{C}$ .

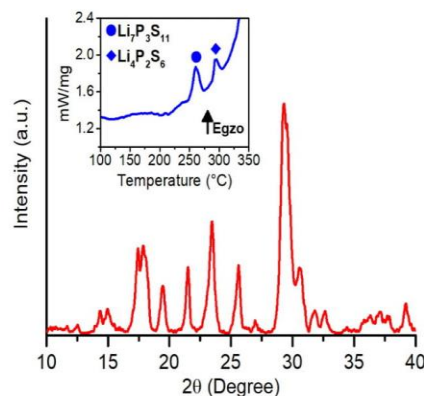


Figure 1. XRD analysis of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  synthesis and DSC analysis in the inset.

$\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  phase formed according to the following reaction and shown to be having ionic conductivity on the order of  $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  at room temperature.<sup>[13,14]</sup> The structure is basically formed at temperatures higher than the crystallization temperature of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  phase because of sulfur loss due to heat.



Raman analysis was carried out to observe the local environment of the  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  structure and the result given in figure 2. Besides Raman analysis is a powerful technique to characterize the existence of impurity phases in the structure. Characterized peaks of  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  structure are observed at around  $420, 410$  and  $380 \text{ cm}^{-1}$  where each peak stands for  $\text{PS}_4^{-3}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_7^{-4}$  and  $\text{P}_2\text{S}_6^{-4}$ . Small neck observed at around  $380 \text{ cm}^{-1}$  which stands for the existence of impurity  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  phase in trace amount.

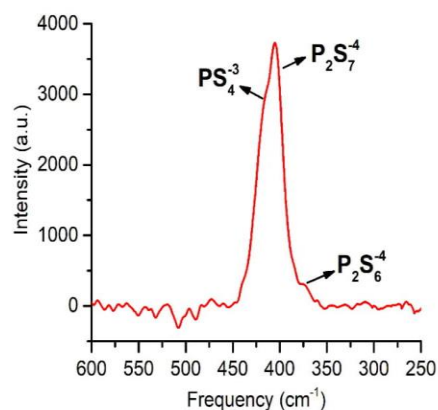


Figure 2. Raman analysis of synthesized  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ .



## FULL PAPER

Composite sulfur based rGO/CarbonBlack(CB)/ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  cathode was utilized in assembled ASSLIB. Sulfur, CB and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  was utilized as active, electronic and ionic conductive materials respectively. rGO utilized in the system to restrict the well-known volume expansion(contraction) of sulfur

during lithiation(delithiation). Mixing active material with solid electrolytes decrease the chemical potential difference between the electrode and electrolyte so that side reactions were prevented in the system.

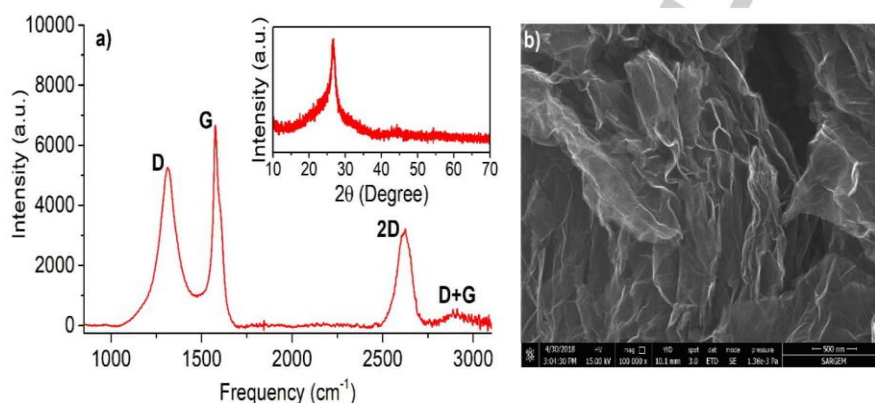


Figure 3. (a) Raman and XRD analysis of rGO and (b) Morphology of the synthesized rGO.

Figure 3 a shows the Raman analysis of rGO along with the XRD analysis of rGO in the inset. The well-known peak of GO at around  $11^\circ$  converted into peak at around  $26^\circ$  upon the reduction through heat treatment at  $800^\circ\text{C}$  for 4h under  $\text{Ar-H}_2$  gas flow. In Raman analysis of obtained rGO structure, peak observed at around  $1350\text{ cm}^{-1}$  indicates the structural defects and disorders named D band; where peak at around  $1580\text{ cm}^{-1}$  denotes  $\text{sp}^2$  hybridization of carbon atoms. Smaller D band compared to G band observed upon the reduction represents the less defective nature of the structure which yields better electronic conductivity

in the cathode. Figure 3 b shows the well-known wrinkled morphology of synthesized rGO structure. Sulfur was added into rGO to prepare rGO/S composite. Figure 4 a-b shows the morphology of rGO/S composite. The tiny bits of particulates are the sulfurs impregnated into rGO matrix. They are well dispersed into the system and having sizes around 10 nm. The amount of sulfur soaked into rGO matrix was measured by Thermal Gravimetry and shown in the inset of Figure 4 b. The result shows that 85 percent of rGO/S composite composed of sulfur active material. Overall cathode composition contains sulfur active material as approximately 37.5 wt%.

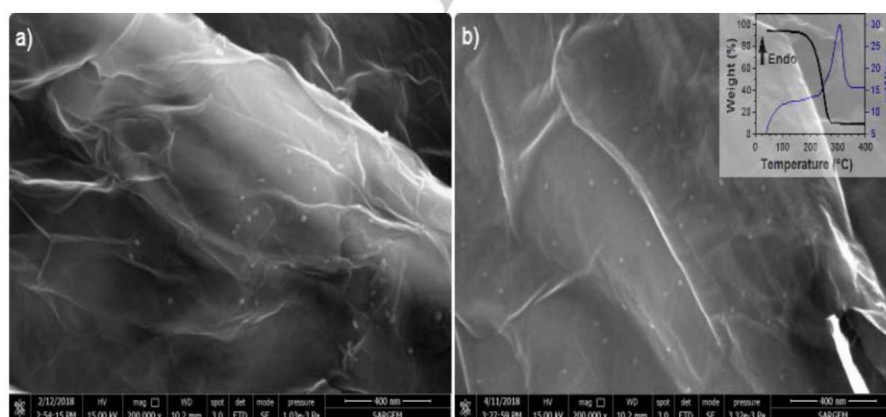


Figure 3. (a-b) FESEM images of rGO/S composite. Thermal Gravimetry analysis of rGO/S composite in the inset

## FULL PAPER

TEM analysis was carried out to further analyze the interaction and distribution of rGO/S composite. As seen in figure 5, sulfur particulates with the size of about 10 nm are well distributed within rGO which are expected to accommodate the expansion of sulfur during lithiation.

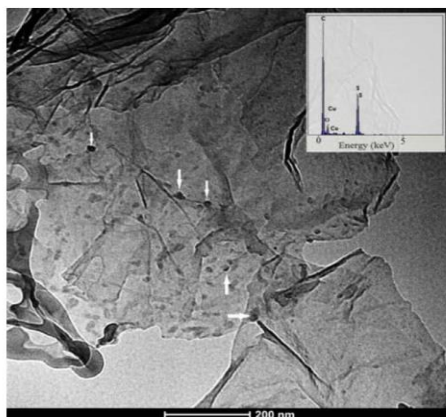


Figure 4. TEM analysis of rGO/S composite with EDS in the inset.

$\text{Li}_3\text{N}$  layer was formed on the lithium anode chips through  $\text{N}_2$  gas flow inside an air-tight reaction chamber at  $50^\circ\text{C}$ . Figure 6 shows the XRD analysis of the  $\text{Li}_3\text{N}$  phase formed on the Li chips along with fresh Li chips. The peaks observed after nitridation assigned to  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{N}$  phase with JCPDF 30-0759 card. Tiny peaks at around  $32^\circ$  and  $52^\circ$  were assigned to  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{N}$  polymorphous arising due to the reaction at elevated temperature. Considering the low enthalpy barrier of  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{N}$  to  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{N}$  transition ( $0.01\text{ eV}$ )<sup>[9]</sup> it is inclined to get  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{N}$  polymorphous in synthesis at temperatures higher than room temperature.

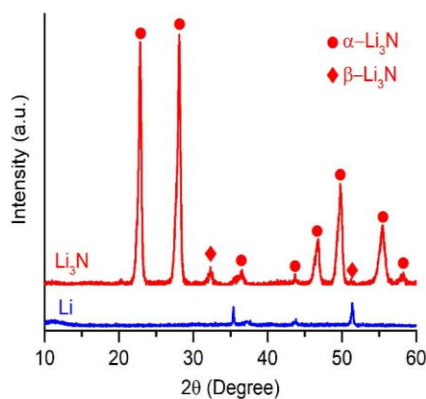


Figure 5. XRD analysis of pristine and  $\text{Li}_3\text{N}$  coated Li metal.

Nitridation kinetics of lithium is abrupt due to the high reactivity of Li metal. Besides, native film existing at the surface of lithium foils consist of  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>[10]</sup> always affect the nitridation kinetics i.e. nucleation site of  $\text{Li}_3\text{N}$  phase. Figure 7(a-b) shows the nitridation process taken during the synthesis where nitridation took place at the surface. Generally nitridation process starts with the nucleation of  $\text{Li}_3\text{N}$  and proceeds through the depth of lithium metal instead of surface. Nucleation and kinetics of the new phase have to be controlled to get such kind of layer. Figure 7 c display the nitride layer formed on the surface of the lithium with the thickness of about  $130\ \mu\text{m}$ . As observed, contrary to lithium metal,  $\text{Li}_3\text{N}$  phase is hard and brittle.

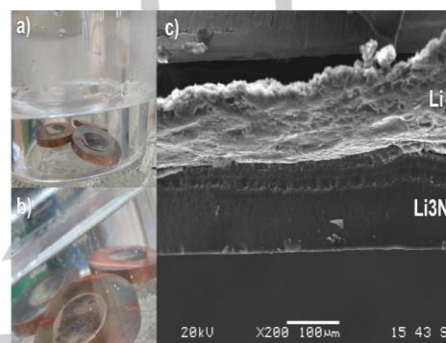


Figure 6. Synthesis of  $\text{Li}_3\text{N}$  layer on Li anode where nitridation took place on surface

Figure 8 a shows the intermediate stage of nitridation process, where nitridation did not take place evenly on the surface. Figure 8 (b-c) shows the elemental and line mapping of the area shown within the rectangle on the figure 8 a. On figure 8 c, Upper (Darker) side of the image represents the un-nitridated part of the lithium where the other side (lighter) represents the nitridated part of the lithium. Line EDS analysis results (shown with yellow line) shows the nitrogen distribution on the nitridated and un-nitridated portion of the sample. The abrupt change in the nitrogen amount testifies the heterogeneous nitridation kinetics along with island-growth mechanism<sup>[7]</sup> of the synthesis. EDS dot mapping also testifies the uniform nitridation on the nitridated parts of the sample. The black dots observed in figure 8b are oxide particulates formed during sample preparation due to exposure of air. Cracks were also liable to be formed on the nitridated part of the lithium chip due to the brittle nature of  $\text{Li}_3\text{N}$  phase.

## FULL PAPER

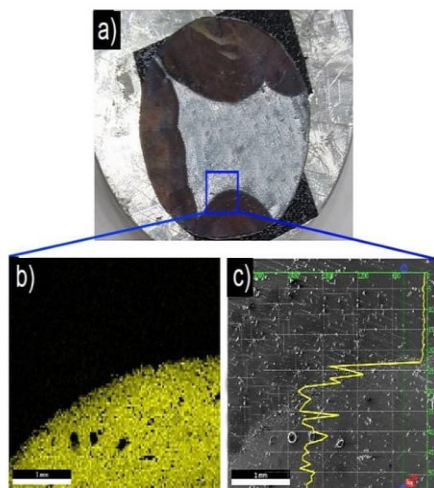


Figure 7. (a) Nitridation of Li metal where island growth observed. EDS map(b) and line analysis(c) of displayed rectangular area.

To test the ionic conductivity of the prepared solid electrolyte ion-blocking  $\text{In}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{In}$  symmetric cell were prepared. Figure 9 a shows the impedance measurement results where inset displays the magnified high frequency semi-circle portion of the curve. Total ionic conductivity of the prepared solid electrolyte pellet is determined by the intercept between the x-axis and the straight line. Total conductivity of the pellet was measured as  $4 \text{ mS cm}^{-1}$  at room temperature. To test the electrochemical stability of the synthesized structure, we assembled Lithium/  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ /Stainless Steel cell. Only the peaks denote lithium stripping and deposition were observed in figure 9 b. The result shows that the synthesized structure has a wide electrochemical window up to at least 5V.

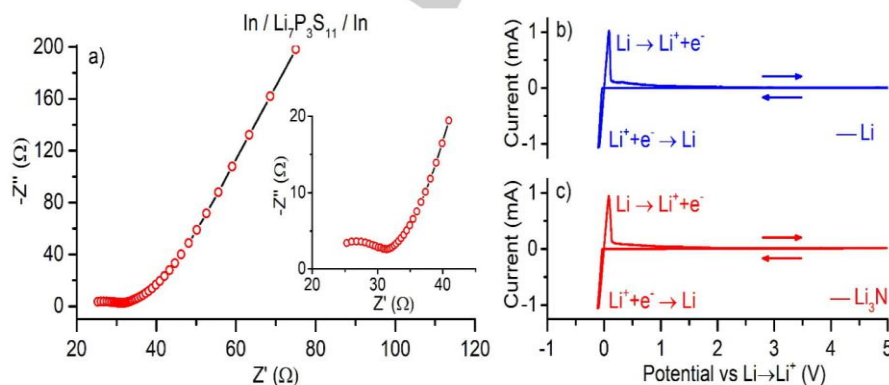


Figure 9. (a) Impedance analysis of synthesized  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  electrolyte in symmetrical cell. Inset shows the magnification of high frequency region. Electrochemical window of Li(b) and  $\text{Li}_3\text{N}$ (c) protected Li assembled in  $\text{Li}(\text{Li}_3\text{N})/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{Stainless Steel}$  cell.

The electrochemical window of the cell were also tested in the system where Li anode replaced with  $\text{Li}_3\text{N}$  coated Li. Figure 9 c shows that  $\text{Li}_3\text{N}$  layer does not prevent lithium stripping and deposition in the cell. Beside any reaction due to  $\text{Li}_3\text{N}$  was not observed in system up to 5V.

Figure 10 shows the impedance measurements conducted on  $\text{Li}$ (or  $\text{Li}_3\text{N})/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/(\text{S-rGO-CB-Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11})$  systems. Both cells have about the same total impedance(bulk+grain boundary resistance) which shows that  $\text{Li}_3\text{N}$  layer does not contribute to total impedance of the system mainly due to high ionic conductivity and thin layer of  $\text{Li}_3\text{N}$  phase.

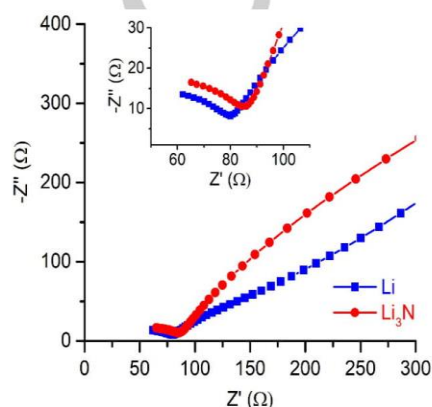


Figure 8. Impedance analysis of the cell with pure Lithium and  $\text{Li}_3\text{N}$  protected Li used as anode where  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and (rGO/S/CB/  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ) used as solid electrolyte and cathode respectively

Accepted Manuscript

## FULL PAPER

Asymmetric Li (or  $\text{Li}_3\text{N}$ )/ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ /(S-rGO-CB- $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ) cell constructed to evaluate the reduction and oxidation reactions of the sulfur based cathode composite. The results given in figure 11 show that two peaks representing  $\text{S}+2\text{Li}^++2\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Li}_2\text{S}$  reactions observed in both systems as common in all-solid state batteries utilizing sulfur as cathode active material. Anodic peak

representing the oxidation of  $\text{Li}_2\text{S}$  to lower order polysulfides observed at around 2.8V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Cathodic peak representing the reduction of sulfur to higher order polysulfides observed at around 1.3V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  at first cycle. Difference between anodic and cathodic peaks were found to be increasing with cycling on pure Li anode system indicating that polarization is increasing in the system. Whereas on  $\text{Li}_3\text{N}$  coated Li anode system polarization were not increased upon cycling.

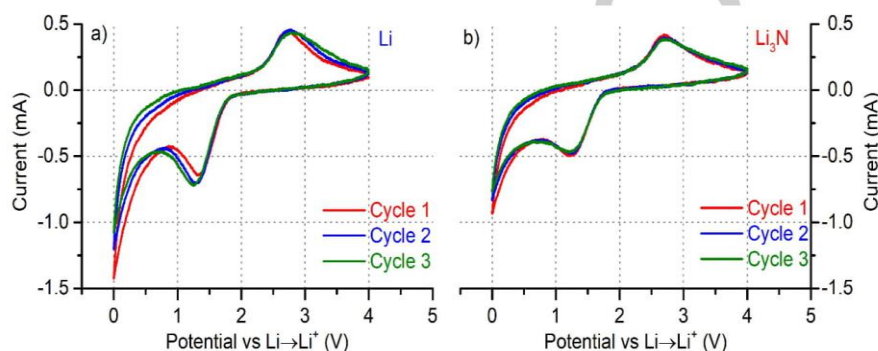


Figure 10. CV analysis of (a)  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/(\text{rGO}/\text{S}/\text{CB}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11})$  and (b)  $\text{Li}_3\text{N}$  coated  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/(\text{rGO}/\text{S}/\text{CB}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11})$  cell

Galvanostatic cyclic charge-discharge tests conducted between 0.6-3.6V (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) at a current density of  $160 \text{ mA g}^{-1}$  and the results given in figure 12 (a-b). Contrary to Li-S batteries with liquid electrolytes where two plateau observed due to the production of polysulfide intermediates, here, in solid electrolytes we observed one charge and discharge plateau as the only electrochemical reaction governing the reaction is  $\text{S}+2\text{Li}^++2\text{e}^-\rightleftharpoons\text{Li}_2\text{S}$ . Cycling tests reveal that cell assembled with pure lithium anode delivers higher initial capacities. However upon cycling

capacity degradation is lower on the cell assembled with  $\text{Li}_3\text{N}$  protected lithium anode. Cell with pure lithium anode has initial and final capacities of 730 and 260  $\text{mAh g}^{-1}$  after 120 cycles whereas cell with  $\text{Li}_3\text{N}$  coated lithium anode has initial and final capacities of 680 and 306  $\text{mAh g}^{-1}$ . Figure 12 c display the capacity decay upon cycling with respect to initial capacity of both cells. Capacity decay is lower on  $\text{Li}_3\text{N}$  protected system. Figure 12 d display the capacity of the cell with respect to cycle number. Cell with pure lithium anode has higher capacity until 75 cycles, yet the capacity of the cell with  $\text{Li}_3\text{N}$  protected anode is higher afterwards.

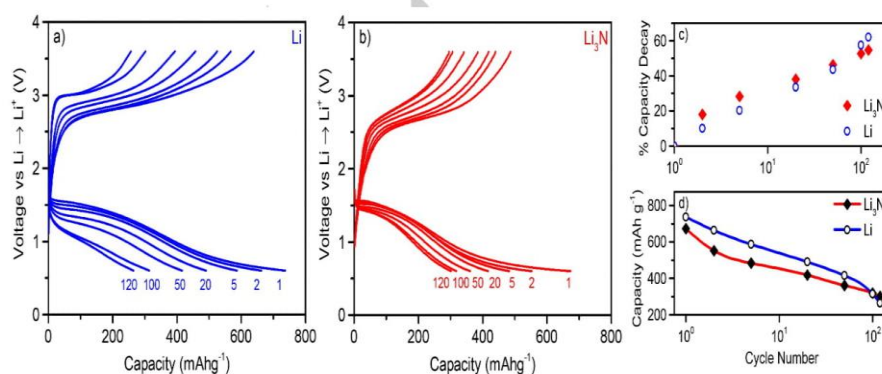


Figure 11. Cyclic performance of (a)  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/(\text{rGO}/\text{S}/\text{CB}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11})$  (b)  $\text{Li}_3\text{N}$  coated  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/(\text{rGO}/\text{S}/\text{CB}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11})$  cell at  $25^\circ\text{C}$ . (c) Capacity decay upon cycling with respect to initial capacity. (d) Capacity of the cells upon cycling.

## FULL PAPER

## Conclusions

In summary,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte is successfully synthesized and utilized in an ASSLIB where anode composed of  $\text{Li}_3\text{N}$  coated Li metal and cathode is a quaternary sulfur based composite. The analysis on the effect of  $\text{Li}_3\text{N}$  coating on Li metal anode revealed that the layer does not impede charge transfer substantially. Therefore,  $\text{Li}_3\text{N}$  coating can be utilized in ASSLIBs to prevent the corrosion of Li anode in contact with solid electrolyte. Besides facile synthesis route of  $\text{Li}_3\text{N}$  makes such kind of coatings feasible for mass production. Our molecular dynamic analysis revealed that  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte does not degrade in contact with  $\text{Li}_3\text{N}$  within our 1.2 ps simulation. To our best knowledge there is not any study relating the use of  $\text{Li}_3\text{N}$  coated Li anode at ASSLIBs and our results present promising characteristics of  $\text{Li}_3\text{N}$  to improve the cycle ability of Li-ion batteries.

## Experimental Section

 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  synthesis

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  glass ceramic powders were synthesized by ball milling and subsequent heat treatment of  $\text{Li}_2\text{S}$  (99.98%, Sigma Aldrich) and  $\text{P}_2\text{S}_5$  (99%, Merck) powders. Stoichiometric amount of powders were put into zirconia pot with 16 balls (10 mm) and rotated at 400rpm for 24h intermittently to prevent any sulfur loss due to heat. Ball milled glassy powders were then put into sealed quartz tube and sintered at 265 °C for 2h. All synthesis procedure was carried out in glovebox (MBRAUN LABstar) to prevent the exposure of powders to air.

Phase analysis of synthesized powders were carried out by X-ray diffraction (Rigaku D/MAX 2000) with Kapton band sealed apparatus. Raman analysis was utilized to observe the local environment of the synthesized  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  structure with 732 nm laser. DSC analysis was carried out prior to crystallization heat treatment to characterize the possible exo(endo)thermic reactions during synthesis.

rGO/S/CB/ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  composite cathode synthesis

Quaternary cathode composition utilized in this study. Graphene oxide(GO) powders, synthesized by modified Hummers method, were heat treated at 800 °C for 4h in  $\text{Ar-H}_2$  atmosphere to convert GO into reduced Graphene Oxide(rGO). Exfoliated rGO structure were then mixed with as-dried sulfur in sealed quartz tubes at 155 °C for 12h [(rGO):S 1:5 wt%] to penetrate sulfur into rGO. Obtained composite were then mixed with SuperP as electronic conductive agent at cathode by ball milling at 370 rpm for 8h [(rGO:S):SuperP 3:1 wt%]. Last step of cathode production

was composed of mixing rGO-S-SuperP composite with  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  powders by ball milling at 370 rpm for 8h [(rGO:S):SuperP]: $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  60:40 wt%].

 $\text{Li}_3\text{N}$  coated Li anode synthesis

Nitride coating of anode surface was carried out by ex-situ nitridation method where  $\text{N}_2$  gas allowed to flow through lithium chip containing sealed reaction chamber. Lithium chips with 300 $\mu\text{m}$  thickness were initially scratched by a scalpel to clean surface films and then exposed to  $\text{N}_2$  gas(99.999% purity) flow with 100 sccm for 2h at 50 °C.  $\text{Li}_3\text{N}$  layer first nucleates at the surface of the chip and then depending on the kinetics of the reaction proceeds either toward surface or depth of the chip. Black colored  $\text{Li}_3\text{N}$  thin film formed on the lithium surface were then characterized by elemental and phase composition utilizing FESEM and X-ray Diffraction respectively.

$\text{Li}_3\text{N}$  layer was confined only to the surface of Li metal to take advantage of the higher theoretical capacity of lithium (3862 mAh  $\text{g}^{-1}$ ) instead of  $\text{Li}_3\text{N}$ . Besides pure  $\text{Li}_3\text{N}$  phase is brittle so that in all solid state batteries, where pressure is applied, it can be utilized in powder form. However, density and contact problems will unavoidably be faced in this case.

## Electrochemical Tests

Electrochemical tests were conducted at GAMRY(Gamry Instruments Reference 1000)workstation. Synthesized solid electrolyte powders of about 90mg were put into a PEEK insulated die (10 mm dia.) and pressed under 400 Mpa. 4mg cathode powders corresponding to 1.175 mg  $\text{cm}^{-2}$  active material load were then spread onto the  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  pellet and pressed under 340 MPa. At last, lithium chip was placed onto the other side of the pellet and pressed under 120 MPa. Stainless steel punches were utilized as pressure transmitting media along with current collectors in the cell. Impedance tests were carried out with symmetrical  $\text{In}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{In}$  cell at frequency between 1MHz - 1 Hz with 10mV amplitude. Cyclic Voltammetry(CV) tests were conducted by asymmetrical  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{Stainless Steel}$  cell between -0.2 - 5V (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) with 1 mV/s step size to evaluate the electrochemical window of the synthesized solid electrolyte. CV tests were also carried out at  $\text{Li}(\text{or Li}_3\text{N})/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/(\text{S-rGO-CB-Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11})$  cells between 0-4V to observe the anodic and cathodic reactions in the cell with 1mV/s stepsize. Galvanostatic electrochemical charge-discharge tests were conducted between 0.6 - 3.6V (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) with a current density of 160  $\text{mA g}^{-1}$ . Capacity was calculated according to the amount of sulfur active material in the cathode.

## Molecular Dynamic Simulations

Ab-initio molecular dynamics(AIMD) simulations were performed using Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)<sup>16,17</sup> to mimic the  $\text{Li}_3\text{N}$ -

## FULL PAPER

Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>11</sub> interface. Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) version of Projected augmented wave (PAW) pseudopotentials were utilized. Energy cutoff of 400 eV used within gamma centered 1x1x1 k-point. Time-step were selected as 1fs with 1200 timestep to get 1.2 ps length simulation. Simulation time kept short due to computational costs. Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>11</sub> with triclinic crystal structure lack of having symmetry. Therefore it is extremely challenging to construct compatible interface between triclinic Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>11</sub> (Space group=P $\bar{1}$ ) and hexagonal Li<sub>3</sub>N (Space group=P<sub>6</sub>/mmm(191)) within reasonable number of atoms for molecular dynamics studies. To construct interface with Li<sub>3</sub>N phase we selected the atoms reside within the enclosed rectangular prism of trigonal Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>11</sub> structure which does not preserve the stoichiometry. Li<sub>46</sub>P<sub>24</sub>S<sub>78</sub> structure utilized in this study which deviates from the seven fold supercell structure of Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>11</sub> by -6.2%, -14.3% and 1.3% for Li, P and S respectively. Therefore our model utilized to resemble the interface is lack of lithium and excess of sulfur and phosphorus. For Li<sub>3</sub>N side we constructed interface by trimming from supercell so that the interface has dimensions 16.97 Å and 12.35 Å in z and y directions with the thickness of 8.91Å.

## Acknowledgements

This work was supported by Research Fund of the Sakarya University under the project no: 2017-01-08-043

**Keywords:** all-solid-state batteries • electrochemistry • electrodes • lithium nitride • solid electrolytes

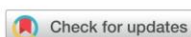
- [1] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686.
- [2] P. Bron, B. Rolling, S. Dehnen, *J. Power Sources* **2017**, *352*, 127–134.
- [3] C. Yu, L. van Eijck, S. Ganapathy, M. Wagemaker, *Electrochim. Acta* **2016**, *215*, 93–99.
- [4] Y. Seino, M. Nakagawa, M. Senga, H. Higuchi, K. Takada, T. Sasaki, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2756–2761.
- [5] S. Wenzel, D. A. Weber, T. Leichtweiss, M. R. Busche, J. Sann, J. Janek, *Solid State Ionics* **2016**, *286*, 24–33.
- [6] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1600517.
- [7] Y. J. Zhang, W. Wang, H. Tang, W. Q. Bai, X. Ge, X. L. Wang, C. D. Gu, J. P. Tu, *J. Power Sources* **2015**, *277*, 304–311.
- [8] G. Ma, Z. Wen, M. Wu, C. Shen, Q. Wang, J. Jin, X. Wu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14209–14212.
- [9] K. Park, J.B. Goodenough, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700732.
- [10] Y. Sun, Y. Y. Li, J. Sun, Y. Y. Li, A. Pei, Y. Cui, *Energy Storage Mater.* **2017**, *6*, 119–124.
- [11] M. Baloch, D. Shanmukaraj, O. Bondarchuk, E. Bekaert, T. Rojo, M. Armand, *Energy Storage Mater.* **2017**, *9*, 141–149.
- [12] R. Xu, Z. Wu, S. Zhang, X. Wang, Y. Xia, X. Xia, X. Huang, J. Tu, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 13950–13956.
- [13] Z. D. Hood, C. Kates, M. Kirkham, S. Adhikari, C. Liang, N. A. W. Holzwarth, *Solid State Ionics* **2016**, *284*, 61–70.
- [14] L. E. Rush, N. A. W. Holzwarth, *Solid State Ionics* **2016**, *286*, 45–50.
- [15] T. Cheng, B. V. Merinov, S. Morozov, W. A. Goddard, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1454–1459.
- [16] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.

EK 2: Kızılaslan, A., Kırkbinar, M., Çetinkaya, T., Akbulut, H., Sulfur doped  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolytes with enhanced ionic conductivity and a reduced activation energy barrier. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 22, 17221-17228, 2020.

PCCP



PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 17221

## Sulfur doped $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes with enhanced ionic conductivity and a reduced activation energy barrier†

Abdulkadir Kızılaslan,<sup>a,b</sup> Mine Kırkbinar,<sup>a</sup> Tugrul Cetinkaya<sup>a,b,c</sup> and Hatem Akbulut<sup>a,b,c</sup>

Recently, tailored synthesis of solid electrolytes satisfy multiple challenges, i.e. high ionic conductivity and wide (electro)chemical stability window is of great interest. Although both oxide- and sulfide-based solid electrolytes have distinguished merits for meeting such concerns separately, a new solid electrolyte having the excellent aspects of both materials is pursued. Herein, we report the synthesis of a sulfur-doped  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) solid electrolyte with a NASICON crystal structure that combines elevated ionic conductivity with intrinsic stability against an ambient atmosphere. Sulfur doping was carried out using sulfur-amine chemistry and the system was characterized by XRD, Raman, XPS, ICP-OES, and EDS analyses. Bader charge analysis was carried out with the aid of density functional theory calculations to characterize charge accumulation in the local environment of the bare and sulfur doped LATP structures. Our results indicate that the partial replacement of oxygen with sulfur yields higher ionic conductivity due to the lower electronegativity of sulfur compared to oxygen, which reduces the attraction of lithium ions. The enhanced ionic conductivity of LATP is attributed to a decreased lithium ion diffusion activation energy barrier upon sulfur doping. Compared to bare LATP, the as-prepared sulfur doped LATP powders were shown to decrease the activation energy barrier by 10.1%. Moreover, an ionic conductivity of  $5.21 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  was obtained for the sulfur doped LATP powders, whereas bare LATP had an ionic conductivity of  $1.02 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at  $40^\circ \text{C}$ .

Received 26th June 2020,  
Accepted 1st July 2020

DOI: 10.1039/d0cp03442h

rsc.li/pccp

### 1. Introduction

There has been an increase in energy demand due to the booming electronic device market and the potential widespread adoption of electric vehicles; therefore, the development of energy storage systems with higher capacities has become necessary. Rechargeable lithium-ion batteries (LIBs) are one of the most promising systems that can be utilized for such applications. However, traditional LIBs suffer from well-known safety issues, namely, electrolyte leakage, thermal instability, a narrow electrochemical window, and flammability risk of liquid electrolytes.<sup>1–3</sup> LIBs with solid-electrolytes are now considered to be next-generation energy storage systems and

are free from the aforementioned safety problems. Moreover, they have the potential to serve at a higher energy density.

Solid electrolytes are broadly classified into three categories, i.e., inorganic, organic, and composite electrolytes, and each have certain preferences over the others. Inorganic solid electrolytes display outstanding chemical and electrochemical stability along with lithium-ion transference numbers close to unity. Among inorganic solid electrolytes, oxide-based electrolytes have superior chemical and electrochemical stability, whereas sulfide-based electrolytes have outstanding ionic conductivity.<sup>4–9</sup> Recently,  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) glass-ceramics with NASICON-type crystal structures have attracted interest due to their high ionic conductivity of the order of  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ;<sup>10–13</sup> they are utilized in both lithium-ion<sup>14–16</sup> and lithium-air batteries.<sup>17,18</sup> Although LATP shows a considerable amount of ionic conductivity, certain derivatives of sulfide-based solid electrolytes surpass their conductivities. Specifically, sulfide-based solid electrolytes in  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  systems and their derivatives were demonstrated to have ionic conductivities of the order of  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ .<sup>5,19</sup> However, they have to be stored in an inert atmosphere due to the degradation of solid electrolytes and the generation of hazardous  $\text{H}_2\text{S}$  gas.<sup>20</sup>

<sup>a</sup> Engineering Faculty, Metallurgy and Materials Engineering Department, Sakarya University, 54187 Sakarya, Turkey. E-mail: tchetinkaya@sakarya.edu.tr

<sup>b</sup> Research, Development and Application Center (SARGEM), Sakarya University, 54187, Sakarya, Turkey

<sup>c</sup> NESSTEC Energy & Surface Technology A.S., Technology Development Zones, Sakarya University, 54050, Sakarya, Turkey

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0cp03442h

The high ionic conductivity of solid electrolytes in the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  system was attributed to the lower electronegativity of sulfur compared to oxygen (2.58 vs. 3.44 for S and O). Lithium ions were less affected by electrostatic interactions during diffusion along their path in sulfide-based solid electrolytes. Moreover, the ionic radius of sulfur is larger than that of oxygen; therefore, it provides a larger space for ion diffusion.

Several studies have focused on combining the superior properties of oxide- and sulfide-based solid electrolytes through doping. For the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  system, different oxygen sources, e.g.,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,<sup>21</sup>  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,<sup>22,23</sup> or metal oxides,<sup>9</sup> were doped to partially replace sulfur in either component with oxygen to mitigate the poor electrochemical stability of the system. Studies revealed that the generation of  $\text{H}_2\text{S}$  gas, due to the decomposition of the solid electrolyte, was almost eliminated with the addition of oxygen into the sulphur-based solid electrolyte but ionic conductivity was sacrificed.<sup>24</sup>

In this study, we aim to incorporate sulfur into LAMP solid electrolytes to partially replace oxygen with sulfur without disturbing the NASICON framework of LAMP. Sulfur was doped into the LAMP structure during a facile and cost-effective sol-gel process using a sulfur-ethylene diamine complex precursor. To our knowledge, this is the first study that reports a sulfur doped LAMP structure. Moreover, we investigated the effect of the concentration of sulfur doped in the LAMP structure on the ionic conductivity and lithium-ion diffusion barrier.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and methods

The sol-gel synthesis route used in the synthesis of the LAMP powders was as follows. Stoichiometric amounts of titanium isopropoxide and aluminium isopropoxide were dissolved in a citric acid solution in separate beakers. In another beaker, lithium acetate and ammonium dihydrogen phosphate were dissolved in a citric acid solution. The amount of citric acid (CA) was adjusted such that the CA:metal ratio was 3:2. After collecting each solution in a common beaker, ethylene glycol was added into the solution and the solution was stirred at 80 °C until the gel was formed. The pH was then adjusted to neutral using ammonium hydroxide in the pure LAMP synthesis, whereas, in the sulfur-doped LAMP synthesis, the pH was adjusted by adding ethylenediamine-sulfur complex, which was prepared by dissolving sulfur powder (purity > 99%, supplied from Sigma Aldrich) in ethylenediamine (purity > 99%, supplied from Sigma Aldrich) precursor, which also serves as the sulfur source. After gel formation, the product was aged at 150 °C for 6 h and then crystallized using a two-step heat treatment. In the first step, the precursor was heated to 500 °C under an Ar gas flow for 5 h to allow a pyrolysis reaction to occur. Subsequently, the temperature was increased to 850 °C under ambient conditions to allow for the crystallization of the desired phase out of the glassy phases. Then, the two-step heat treatment was utilized to prevent the evaporation of sulfur, which has a boiling point of 444.6 °C. In the first step of heat-treatment, we confined the

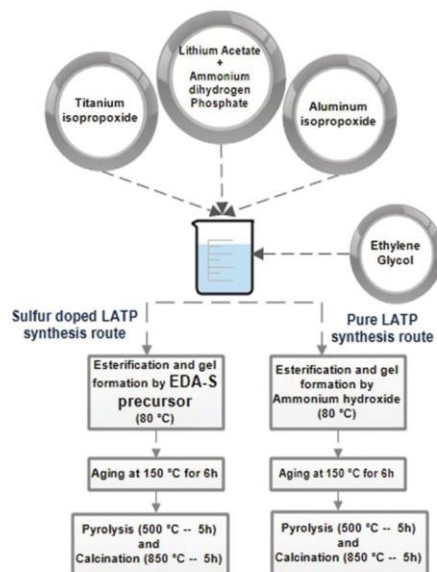


Fig. 1 Synthetic route to pure-LAMP and the sulfur-doped LAMP.

sulfur to the structure using the heat treatment under argon and then the second step was carried out under ambient conditions to enable the decomposition of the organic components and crystallization of the desired phase. The synthetic route is schematically shown in Fig. 1. The change in the colour of the mixture during the addition of the EDA-S precursor is depicted in Fig. S3 (ESI†).

The amount of sulfur doping was adjusted such that the stoichiometry given below was satisfied and the corresponding samples were denoted as shown in Table 1.

### 2.2. Physical characterization of bare and sulfur doped LAMP

Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) analysis was carried out to characterize the existence and amount of sulfur using a PerkinElmer Optima 7300. Phase analysis of the synthesized powders was carried out by X-ray diffraction with a scan rate of  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  to characterize the existence of any impurity phase and possible peak shifts due to sulfur doping. The Raman spectra were obtained using a Kaiser Raman RXN1 microprobe at an excitation of 732 nm to characterize changes in the local environment due to sulfur doping. The morphology and microstructures of the synthesized

Table 1 The amount of sulphur doping and sample codes

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}\text{P}_3\text{O}_{12-x}\text{S}_x$	x	Sample Code
	x = 0	Bare-LAMP
	x = 0.01	LAMP-001S
	x = 0.02	LAMP-002S
	x = 0.05	LAMP-005S



powders were observed by a field emission scanning electron microscope (FEI FEG QUANTA 450). Moreover, additional morphological characterization was carried out using transmission electron microscopy (TEM, Hitachi HT7800). Thermal analysis was carried out to characterize the endo(exo)thermic reactions and the accompanying weight change of the structure due to heat treatment. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was then performed on the sulfur doped and non-doped LATP using a Thermo Scientific K-Alpha spectrometer with a monochromatic Al K $\alpha$  X-ray source to characterize the existence of low sulfur content and states in the structure.

### 2.3. Electrochemical characterization of bare and S doped LATP

The ionic conductivities of the synthesized structures were measured by AC electrochemical impedance spectroscopy analysis at 10 mV between 10 and 10<sup>6</sup> Hz. Note that 200 mg of each powder was placed in a  $\varnothing$  10 mm cylindrical mould to pelletize the powders under a uniaxial pressure of 360 MPa. The pellets were then sintered at 850 °C before the conductivity measurements were obtained. Ag paint was coated onto both sides of the pellets to construct Ag/LATP/Ag symmetric cells for the impedance measurements. Temperature dependent ionic conductivity measurements were then performed between 40 and 100 °C within a climate cabinet, following 1 h of storage at each temperature for thermal balancing.

### 2.4. Bader charge analysis of bare and sulfur doped LATP

To characterize charge accumulation in the local environment, we carried out Bader charge analysis with density functional theory (DFT).<sup>25,26</sup> PO<sub>4</sub> and PO<sub>3</sub>S tetrahedrons were analyzed by first principle techniques based on DFT as implemented in the Vienna *Ab initio* simulation package (VASP).<sup>27,28</sup> The calculations were carried out within the simulation cell of 12 Å to prevent any interactions due to the periodic boundary condition. The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation energy functional within the generalized gradient approximation (GGA) was employed in the calculations. Brillouin zone integration was performed using a gamma centered  $1 \times 1 \times 1$  *k*-point scheme. Bader analysis was performed to calculate the charges on the ions.<sup>29</sup>

## 3. Results and discussion

The crystallization temperature of the powders was determined from the DSC analysis as shown in Fig. S1 (ESI<sup>†</sup>). The initial weight loss at around 100 °C is associated with the evaporation of water. At around 200 °C, one endothermic peak, which is related to the decomposition of NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, and the accompanying weight loss was observed.<sup>30</sup> Further weight loss up to 600 °C is due to the removal of the organic precursors, *i.e.*, citric acid. Beyond 600 °C, there is no weight loss in the structure up to 950 °C where the crystallization of the desired structure from the glassy phase occurs. However, beyond 950 °C, a strong endothermic peak and the accompanying weight loss was

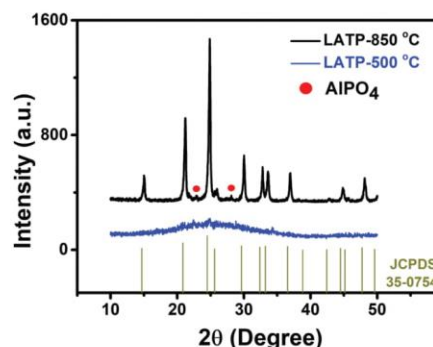


Fig. 2 XRD analysis of heat-treated LATP at 500 °C and 850 °C for 5 h.

observed, which was attributed to the loss of lithium from the structure. Such lithium loss would inevitably alter the stoichiometry, and hence an AlPO<sub>4</sub> impurity phase emerges.<sup>31</sup> In light of the DSC analysis, we have selected 850 °C as our crystallization temperature.

Fig. 2 shows the XRD pattern of the synthesized LATP powders crystallized at 850 °C. The XRD analysis reveals that the peaks of the synthesized structure are coincident with the LiTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phase (JCPDS#35-0754) in a rhombohedral crystal structure. The slight deviation into larger  $2\theta$  values is attributed to the Al-dopant in the structure, which replaces titanium. Due to the smaller ionic radius of Al [0.605 Å vs. 0.535 Å for Ti<sup>4+</sup> and Al<sup>3+</sup>, respectively], the peaks shift to the right in the XRD analysis. The small peaks observed at around 23.2° and 28.5° were attributed to the existence of the Al(PO<sub>4</sub>) phase, due to the evaporation of Li<sup>+</sup> during the crystallization heat treatment. Such evaporation inevitably alters the stoichiometry of the structure where the excess Al<sup>3+</sup> dopants precipitate as the Al(PO<sub>4</sub>) phase. The powders that pyrolysed at 500 °C are shown to still be in the amorphous phase and turned into crystalline structures upon heat treatment at 850 °C. FESEM analysis and the corresponding EDS analysis of the LATP powders are given in Fig. S2 (ESI<sup>†</sup>).

Fig. 3 shows the XRD analysis of LATP with different amounts of sulfur dopant along with pure LATP. Any extra peak due to the addition of sulfur was not observed in the XRD analysis as the amount of sulfur dopant is under the detection limit of XRD. However, the impregnation of sulfur into the LATP crystal structure can be confirmed by the peak shift to smaller values in XRD, as illustrated in Fig. 3. Substitutional replacement of oxygen with sulfur enlarges the lattice due to the larger ionic radius of sulfur compared to oxygen (1.84 Å for S<sup>2-</sup> and 1.40 Å for O<sup>2-</sup>). As observed in the XRD analysis, the peaks shift to smaller  $2\theta$  values upon sulfur doping in LATP-001S and LATP-002S. However, in LATP-005S, we systematically observed that the peak barely shifts to the left compared to pure LATP. This phenomenon was thought to be due to the precipitation of

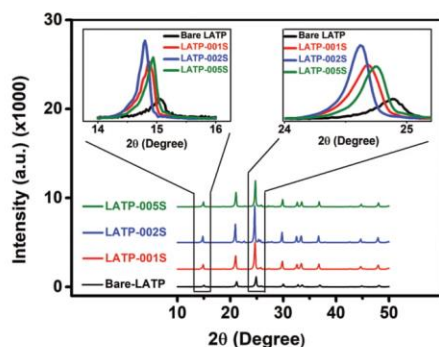


Fig. 3 XRD analysis of bare-LATP and sulfur doped LATP.

excess sulfur particles into the matrix, which shrinks the lattice due to the smaller lattice constant. The same phenomenon was observed in  $\text{Si}^{4+}$  doped LATP where the peaks shifted to the left upon doping of larger ions into the system.<sup>32</sup>

Fig. 4 shows the Raman analysis of the bare and S-doped LATP structures. The predominant peaks observed between 900 and 1100  $\text{cm}^{-1}$  are due to the P–O stretching modes and asymmetrical vibrations of  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . The peaks between 400 and 450  $\text{cm}^{-1}$  and 300 and 350  $\text{cm}^{-1}$  denote symmetrical bending modes and the motions of  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , respectively.<sup>30,33</sup> Moreover, the peak observed at 280  $\text{cm}^{-1}$  was assigned to the translational vibration modes of  $\text{Ti}^{4+}$ . Notably, new peaks appear at 395  $\text{cm}^{-1}$  and 641  $\text{cm}^{-1}$  and are assigned to the  $A_1$  symmetric stretching mode and  $T_2$  asymmetric stretching mode of  $(\text{PS}_4)^{3-}$ .<sup>34,35</sup> The peaks at 749  $\text{cm}^{-1}$  and 785  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the existence of P=S  $T_2$  and  $A_1$  stretching modes, respectively.<sup>36</sup> Moreover, the observed peak at 515  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the S–S stretching mode.<sup>37</sup> It is evident that the addition of sulfur into LATP increased the  $\text{PS}_4$  peaks and P=S modes, which was attributed

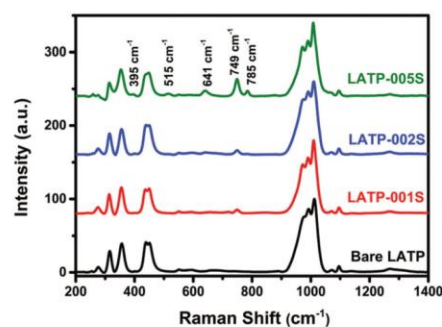


Fig. 4 Raman analysis of bare-LATP and sulfur doped LATP.

to the existence of sulfur in the crystal structure and further evidenced the replacement of oxygen.<sup>36,38</sup>

To explore the elemental composition of the synthesized LATP powders, we conducted XPS analysis. The general spectrum of bare LATP indicates the existence of the base elements Ti, O, P, and a small Al peak due to the low Al content. A new peak, which was attributed to the existence of sulfur, emerged in the sulfur-doped LATP sample. As shown in Fig. 5(b and c), deconvolution of the  $\text{P}_{2p}$  state indicates the existence of a small shoulder at around 132 eV, which stands for the existence of  $(\text{PS}_4)^{3-}$  units and confirms the partial replacement of oxygen by sulfur in the  $(\text{PO}_4)^{3-}$  tetrahedra.<sup>39,40</sup> Further analysis of the S 2p state, given in Fig. 5(d), reveals that sulfur coexists both as elemental sulfur and connected to phosphorus in LATP-005S. The two major peaks at 164.8 eV and 163.6 eV are assigned to the  $\text{S}_{2p_{3/2}}$  and  $\text{S}_{2p_{1/2}}$  states, respectively, whereas the peak at a lower binding energy (161.6 eV) stands for the existence of sulfur bonded to phosphorus in the  $(\text{PS}_4)^{3-}$  tetrahedra. Moreover, the deconvolution of  $\text{S}_{2p_{1/2}}$  indicates the existence of P=S bonds at about 162.7 eV. The results are in accordance with the XRD analysis given in Fig. 3, where the peaks shift to higher  $2\theta$  values due to the precipitation of excess sulfur in LATP-005S. Moreover, Fig. 5(e) shows the S 2p state of LATP-002S. The main peak at around 162.4 eV and the shoulder at a higher binding energy (164.3 eV) are due to P–S and P–O bonds, respectively, in the tetrahedral units of the sulfur-doped LATP structures.<sup>41–45</sup>

To characterize the stoichiometry and the amount of sulfur in the structure, the sintered powders were analyzed by EDS

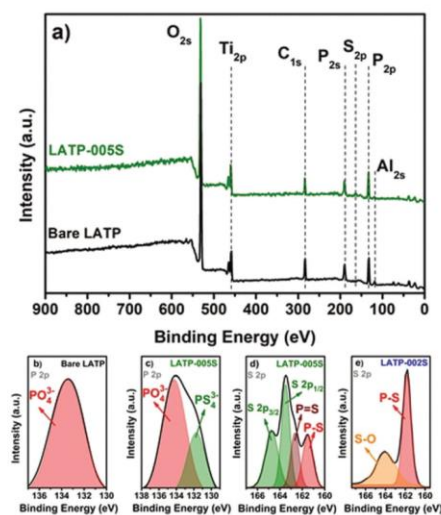


Fig. 5 (a) XPS survey spectra of LATP and (b) the P 2p state of bare LATP, (c and d) the P 2p and S 2p state of LATP-005S and (e) the S 2p state of LATP-002S.

Table 2 Atomic weight percentages from the EDS and ICP-OES analyses

	Atomic weight percentage (%)					ICP-OES (mg kg <sup>-1</sup> )
	Al	Ti	P	O	S	
Bare-LATP	2.29	22.04	24.15	51.52	—	—
LATP-002S	2.14	22.34	24.95	50.38	0.19	356.12 ± 24.48
LATP-005S	2.39	21.74	25.05	50.47	0.35	918.34 ± 42.45

and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Table 2 shows the amount of sulfur obtained by ICP-OES analysis along with the atomic weight percentage data from the EDS analysis for comparison. According to the ICP-OES results, considering the target stoichiometry given in Table 1, the synthesized LATP-005S and LATP-002S deviate by 15.27% and 18.05% from the target stoichiometry of sulfur.

The synthesized LATP powders were analyzed by TEM analysis at low and high magnifications, as shown in Fig. 6(a and b). TEM analysis revealed irregularly shaped LATP powders with a size of about 100 nm. Moreover, high resolution TEM (HRTEM) analysis shows a lattice fringe with a lattice spacing of 0.42 nm, which stands for the (104) crystal plane of the LATP powders.<sup>46</sup> The existence of sulfur in the sulfur-doped LATP powders was further investigated by fracture surface analysis of the LATP pellets by FESEM-EDS, as shown in Fig. S4 and S5 (ESI<sup>†</sup>) for LATP-001S and LATP-005S, respectively. Our results indicate the existence and homogeneous distribution of sulfur as well as an increased sulfur concentration with higher doping, as verified by EDS analysis.

Fig. 7 shows the temperature-dependent electrochemical impedance spectroscopy measurements of the bare and sulfur-doped LATP structures.

The total ionic conductivities of the LATP pellets were obtained using the equation given below;

$$\sigma = \frac{d}{R \times SA}$$

where  $\sigma$  is the ionic conductivity of the pellets,  $d$  is the thickness of the measured electrolyte pellet,  $SA$  is the surface area of the pellet, and  $R$  is the total resistance (grain + grain boundary) obtained from the intercept of the linear spike and x-axis of the Nyquist curves.

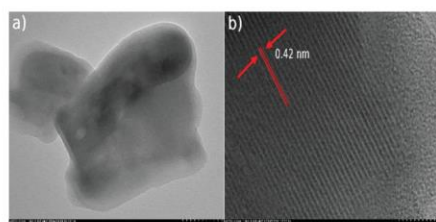


Fig. 6 TEM analysis of bare LATP powders (a) low magnification and (b) HRTEM analysis of bare-LATP.

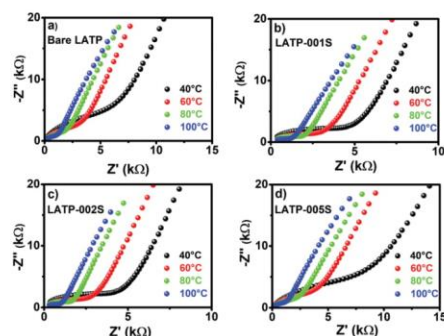


Fig. 7 Nyquist plots for (a) bare-LATP, (b) LATP-001S, (c) LATP-002S and (d) LATP-005S.

The lithium ion diffusion activation energy barrier of the powders was obtained using the Arrhenius equation given below;

$$\sigma_i = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right),$$

where  $\sigma_i$  is the total ionic conductivity of the pellets,  $A$  is the pre-exponential constant,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $E_a$  is the activation energy, and  $T$  is the temperature in Kelvin. Fig. 8 shows the Arrhenius plots of the pellets, which relate to the ionic conductivity and inverse temperature. The slope of the curves stands for the activation energy barrier ( $E_a$ ) of the lithium ion diffusion. For bare-LATP, LATP-001S, LATP-002S, and LATP-005S, the calculated activation energy barriers were calculated as 44.42, 42.35, 39.91, and 47.32 eV, respectively.

The observed decrease in the activation energy barrier upon the addition of sulfur into the NASICON crystal structure is

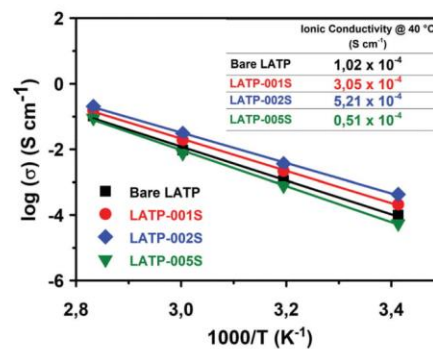


Fig. 8 Arrhenius plots of the bare-LATP and sulfur-doped LATP with ionic conductivities @40 °C in the inset.

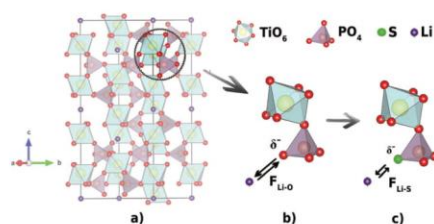


Fig. 9 (a) NASICON crystal structure of LATP, (b) atomic local environment of bare-LATP and (c) atomic local environment of sulfur-doped LATP, where the sulfur atoms are replaced with oxygen atoms.

explained as follows. For LTP, the crystal structure is composed of  $\text{TiO}_6$  octahedra and  $\text{PO}_4$  tetrahedra where one corner oxygen atom is shared, as illustrated in Fig. 9(b). Lithium ions are located primarily at the 6b and 18e Wyckoff positions.<sup>47</sup> Substitutional replacement of  $\text{Ti}^{4+}$  with  $\text{Al}^{3+}$  activates  $\text{Li}^+$  occupancy at the 36f site where the lithium ion mobility is higher. Considering the  $\text{TiO}_6$ - $\text{PO}_4$  base structure and that  $\text{Li}^+$  ions wander around, oxygen atoms on the  $\text{PO}_4$  tetrahedra will have a higher partial negative charge due to the high electronegativity difference between the oxygen and phosphorus atoms (3.44[O] vs. 2.19[P]). This higher partial negative charge on the oxygen atoms will create a higher Coulombic force between the oxygen and lithium ions; *i.e.*, the lithium ions will be pulled more strongly in the framework, which will inevitably restrict the free movement of the lithium ions. However, the electronegativities of sulfur and phosphorus are just slightly different from each other (2.58[S] vs. 2.19[P]); therefore, the partial negative charge on sulfur will be much less than that of oxygen, as illustrated in Fig. 9(c). The lower

partial negative charge on the sulfur atoms will create a smaller Coulombic force between the sulfur and lithium ions, thus the lithium ions move freely.

To further elucidate charge accumulation in the proposed system, we performed Bader charge analysis on the  $\text{PO}_4$  and  $\text{PO}_3\text{S}$  tetrahedral, where one corner oxygen atom was substituted with sulfur, as illustrated in Fig. 9(b and c). Fig. 10(a and b) shows the net charge accumulation on each atom and the calculated bond lengths of P-O and P-S. The Bader charges were obtained as  $-0.570$  and  $-7.022$  for phosphorus and oxygen, respectively, in the  $\text{PO}_4$  tetrahedra and  $-2.518$ ,  $-6.663$ , and  $-5.273$  for phosphorus, oxygen and sulfur in  $\text{PO}_3\text{S}$ , respectively. Note that the Bader charges mostly accumulated around oxygen, as illustrated in Fig. 10(c and d) and proposed in Fig. 9.

## 4. Conclusions

In summary, we successfully synthesized sulfur-doped LATP glass ceramics using a facile sol-gel method. Sulfur doping was achieved using a sulfur-ethylene diamine complex precursor, which enabled both pH adjustment and sulfur doping in the synthesis. Our results indicate that sulfur impregnates the NASICON crystal structure of LATP because substitutional atoms are replaced with oxygen in the  $\text{PO}_4$  tetrahedral units. Such replacements were shown to decrease the activation energy barrier of lithium ion migration from 44.42 eV to 39.91 eV due to weaker electrostatic interactions between Li-S compared to Li-O. Using first principle techniques with density functional theory, we have shown that Bader charges accumulate more readily around oxygen as opposed to sulfur. Thus, the lithium ions undergo fewer interactions as oxygen atoms replace sulfur atoms. Our results can provide a valuable methodology for increasing the lithium ion conductivity of oxide-based solid electrolytes, which have intrinsic thermal and oxidation stability. Moreover, this facile methodology can be easily extended to other oxide-based solid electrolytes, *i.e.*, LLZO, LAGP, or LLTO, to further increase their ionic conductivities.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

This work is supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) under the contract number 315M461. The authors thank to TUBITAK MAG for their financial support. The visualizations of the structures were generated with VESTA.<sup>48</sup>

## References

- Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo and Y. Huang, Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic

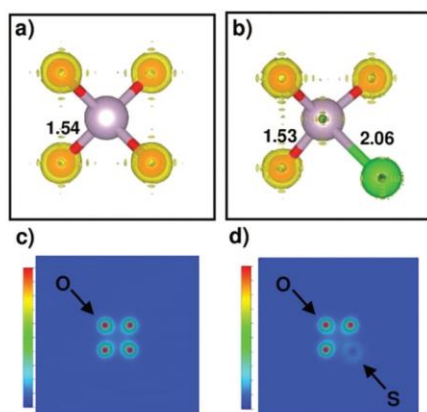


Fig. 10 Bader charge analysis of (a)  $\text{PO}_4$  and (b)  $\text{PO}_3\text{S}$  tetrahedra and the corresponding charge density maps (c and d). Sulfur, phosphorus, and oxygen are depicted in green, grey, and red, respectively.

- Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1705702.
- 2 Ö. U. Kudu, T. Famprikis, B. Fleutot, M.-D. Braida, T. Le Mercier, M. S. Islam and C. Masquelier, A review of structural properties and synthesis methods of solid electrolyte materials in the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  binary system, *J. Power Sources*, 2018, **407**, 31–43.
  - 3 A. Manthiram, X. Yu and S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**, 16103.
  - 4 K. Takada, Progress in solid electrolytes toward realizing solid-state lithium batteries, *J. Power Sources*, 2018, **394**, 74–85.
  - 5 N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 682–686.
  - 6 Y. Seino, M. Nakagawa, M. Senga, H. Higuchi, K. Takada and T. Sasaki, Analysis of the structure and degree of crystallisation of  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$  glass ceramic, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 2756–2761.
  - 7 H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Crystal structure of a superionic conductor,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ , *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 1163–1167.
  - 8 T. Yamada, S. Ito, R. Omoda, T. Watanabe, Y. Aihara, M. Agostini, U. Ulissi, J. Hassoun and B. Scrosati, All Solid-State Lithium-Sulfur Battery Using a Glass-Type  $\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{S}$  Electrolyte: Benefits on Anode Kinetics, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A646–A651.
  - 9 A. Hayashi, H. Muramatsu, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, Improvement of chemical stability of  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  glass electrolytes by adding  $\text{M}_2\text{O}_y$  (M = Fe, Zn, and Bi) nanoparticles, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 6320.
  - 10 L. Hallopeau, D. Bregiroux, G. Rousse, D. Portehault, P. Stevens, G. Toussaint and C. Laberty-Robert, Microwave-assisted reactive sintering and lithium ion conductivity of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte, *J. Power Sources*, 2018, **378**, 48–52.
  - 11 A. Rosenberger, Y. Gao and L. Stanciu, Field-assisted sintering of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid-state electrolyte, *Solid State Ionics*, 2015, **278**, 217–221.
  - 12 S. Duluard, A. Paillassa, L. Puech, P. Vinatier, V. Turq, P. Rozier, P. Lenormand, P.-L. Taberna, P. Simon and F. Ansart, Lithium conducting solid electrolyte  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  obtained via solution chemistry, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**, 1145–1153.
  - 13 H. Bai, J. Hu, X. Li, Y. Duan, F. Shao, T. Kozawa, M. Naito and J. Zhang, Influence of  $\text{LiBO}_2$  addition on the microstructure and lithium-ion conductivity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0.3$ ) ceramic electrolyte, *Ceram. Int.*, 2018, **44**, 6558–6563.
  - 14 E. Zhao, F. Ma, Y. Guo and Y. Jin, Stable LATP/LAGP double-layer solid electrolyte prepared via a simple dry-pressing method for solid state lithium ion batteries, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 92579–92585.
  - 15 L. Wang, Y. Wang and Y. Xia, A high performance lithium-ion sulfur battery based on a  $\text{Li}_2\text{S}$  cathode using a dual-phase electrolyte, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1551–1558.
  - 16 S. Yu, S. Schmohl, Z. Liu, M. Hoffmeyer, N. Schön, F. Hausen, H. Tempel, H. Kungl, H. Wiemhöfer and R. Eichel, Insights into a layered hybrid solid electrolyte and its application in long lifespan high-voltage all-solid-state lithium batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 3882–3894.
  - 17 X. B. Zhu, T. S. Zhao, Z. H. Wei, P. Tan and L. An, A high-rate and long cycle life solid-state lithium-air battery, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 3745–3754.
  - 18 M. Balaish, A. Kraysberg and Y. Ein-Eli, A critical review on lithium-air battery electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 2801.
  - 19 Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy*, 2016, **1**, 16030.
  - 20 H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, Structural change of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  sulfide solid electrolytes in the atmosphere, *Solid State Ionics*, 2011, **182**, 116–119.
  - 21 T. Ohtomo, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Tsuchida, S. Hama and K. Kawamoto, All-solid-state lithium secondary batteries using the  $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$  glass and the  $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$  glass-ceramic as solid electrolytes, *J. Power Sources*, 2013, **233**, 231–235.
  - 22 K. Minami, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Electrical and electrochemical properties of the  $70\text{Li}_2\text{S}_{(30-x)}\text{P}_2\text{S}_5-x\text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramic electrolytes, *Solid State Ionics*, 2008, **179**, 1282–1285.
  - 23 K. Minami, F. Mizuno, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Lithium ion conductivity of the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method, *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 837–841.
  - 24 H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama and M. Tatsumisago, Structural change of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  sulfide solid electrolytes in the atmosphere, *Solid State Ionics*, 2011, **182**, 116–119.
  - 25 W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133–A1138.
  - 26 P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 1964, **136**, B864–B871.
  - 27 G. Kresse and J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1996, **54**, 11169–11186.
  - 28 G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1999, **59**, 1758–1775.
  - 29 R. F. W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, *International Series of Monographs on Chemistry*, **22**, Oxford Univ. Press, 1990.
  - 30 R. Ramaraghavulu and S. Buddhudu, Analysis of structural, thermal and dielectric properties of  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  ceramic powders, *Ceram. Int.*, 2011, **37**, 3651–3656.

- 31 G. Yan, S. Yu, J. F. Nonemacher, H. Tempel, H. Kungl, J. Malzbender, R.-A. Eichel and M. Krüger, Influence of sintering temperature on conductivity and mechanical behavior of the solid electrolyte LATP, *Ceram. Int.*, 2019, **45**, 14697–14703.
- 32 Z. Kou, C. Miao, Z. Wang and W. Xiao, Novel NASICON-type structural  $\text{Li}_{1.3}\text{A}_{10.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Si}_x\text{P}_5(3-0.8x)\text{O}_{12}$  solid electrolytes with improved ionic conductivity for lithium ion batteries, *Solid State Ionics*, 2019, **343**, 115090.
- 33 V. Aravindan, W. Chuiling, M. V. Reddy, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari and S. Madhavi, Carbon coated nano- $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  electrodes for non-aqueous hybrid supercapacitors, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5808.
- 34 C. Bischoff, K. Schuller, M. Haynes and S. W. Martin, Structural investigations of  $y\text{Na}_2\text{S}^{+}(1-y)\text{PS}_{5/2}$  glasses using Raman and infrared spectroscopies, *J. Non. Cryst. Solids*, 2012, **358**, 3216–3222.
- 35 M. Calpa, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura and K. Tadanaga, Preparation of sulfide solid electrolytes in the  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  system by a liquid phase process, *Inorg. Chem. Front.*, 2018, **5**, 501–508.
- 36 A. Pfitzner and D. Hoppe,  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}(\text{P}_4\text{S}_{10})_2$ : A Co-Crystal of  $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$  and  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ , *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2006, **632**, 1771–1775.
- 37 P. Bazylewski, R. Divigalpitiya and G. Fanchini, *In situ* Raman spectroscopy distinguishes between reversible and irreversible thiol modifications in L-cysteine, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 2964–2970.
- 38 X. Li, J. Liang, Y. Lu, Z. Hou, Q. Cheng, Y. Zhu and Y. Qian, Sulfur-Rich Phosphorus Sulfide Molecules for Use in Rechargeable Lithium Batteries, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, **56**, 2937–2941.
- 39 T. Hakari, M. Deguchi, K. Mitsuhashi, T. Ohta, K. Saito, Y. Orihara, Y. Uchimoto, Y. Kowada, A. Hayashi and M. Tatsumisago, Structural and Electronic-State Changes of a Sulfide Solid Electrolyte during the Li Deinsertion-Insertion Processes, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 4768–4774.
- 40 S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiß, D. A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier and J. Janek, Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fast Ionic Conductor  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  at the Lithium Metal Anode, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 2400–2407.
- 41 M. Li, J. Zhou, J. Zhou, C. Guo, Y. Han, Y. Zhu, G. Wang and Y. Qian, Ultrathin  $\text{SnS}_2$  nanosheets as robust polysulfides immobilizers for high performance lithium-sulfur batteries, *Mater. Res. Bull.*, 2017, **96**, 509–515.
- 42 C. Dietrich, R. Koerver, M. W. Gaultois, G. Kieslich, G. Gibin, J. Janek and W. G. Zeier, Spectroscopic characterization of lithium thiophosphates by XPS and XAS – a model to help monitor interfacial reactions in all-solid-state batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 20088–20095.
- 43 M. R. Busche, D. A. Weber, Y. Schneider, C. Dietrich, S. Wenzel, T. Leichtweiß, D. Schröder, W. Zhang, H. Weigand, D. Walter, S. J. Sedlmaier, D. Houtarde, L. F. Nazar and J. Janek, In Situ Monitoring of Fast Li-Ion Conductor  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  Crystallization Inside a Hot-Press Setup, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 6152–6165.
- 44 S. Wenzel, D. A. Weber, T. Leichtweiß, M. R. Busche, J. Sann and J. Janek, Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte, *Solid State Ionics*, 2016, **286**, 24–33.
- 45 S. S. Kim, L. Britcher, S. Kumar and H. J. Griesser, XPS Study of Sulfur and Phosphorus Compounds with Different Oxidation States, *Sains Malays.*, 2018, **47**, 1913–1922.
- 46 X. Liu, J. Tan, J. Fu, R. Yuan, H. Wen and C. Zhang, Facile Synthesis of Nanosized Lithium-Ion-Conducting Solid Electrolyte  $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$  and Its Mechanical Nanocomposites with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Enhanced Cyclic Performance in Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 11696–11703.
- 47 E. Dashjav, Q. Ma, Q. Xu, C.-L. Tsai, M. Giarola, G. Mariotto and F. Tietz, The influence of water on the electrical conductivity of aluminum-substituted lithium titanium phosphates, *Solid State Ionics*, 2018, **321**, 83–90.
- 48 K. Momma and F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, **44**, 1272–1276.

## SUPPLEMENTARY MATERIALS

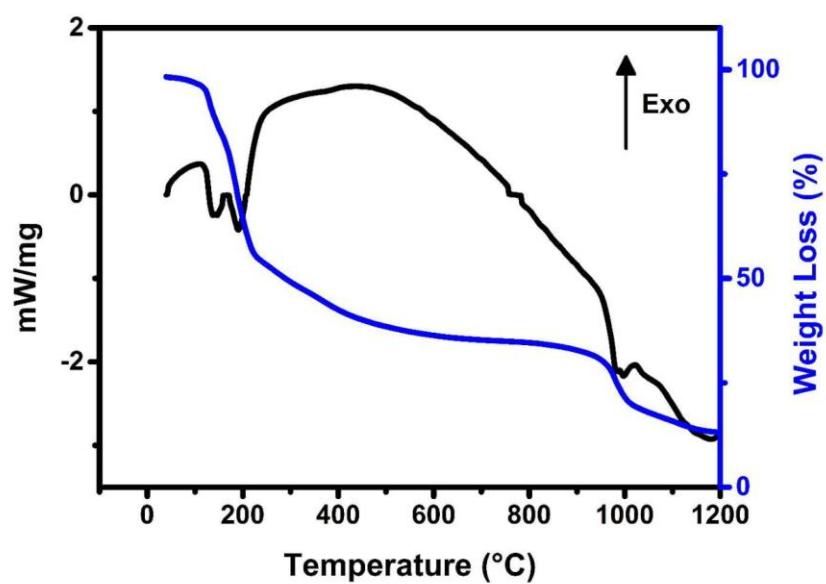
SULFUR DOPED  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  SOLID ELECTROLYTES WITH ENHANCED IONIC CONDUCTIVITY AND REDUCED ACTIVATION ENERGY BARRIERAbdulkadir Kızılslan<sup>a</sup>, Mine Kırkbinar<sup>a</sup>, Tugrul Cetinkaya<sup>a\*</sup>, Hatem Akbulut<sup>a</sup><sup>a</sup>Engineering Faculty, Metallurgy and Materials Science Department, Sakarya University, 54187, Turkey

Fig. S1. DSC-TG analysis of LATP powders

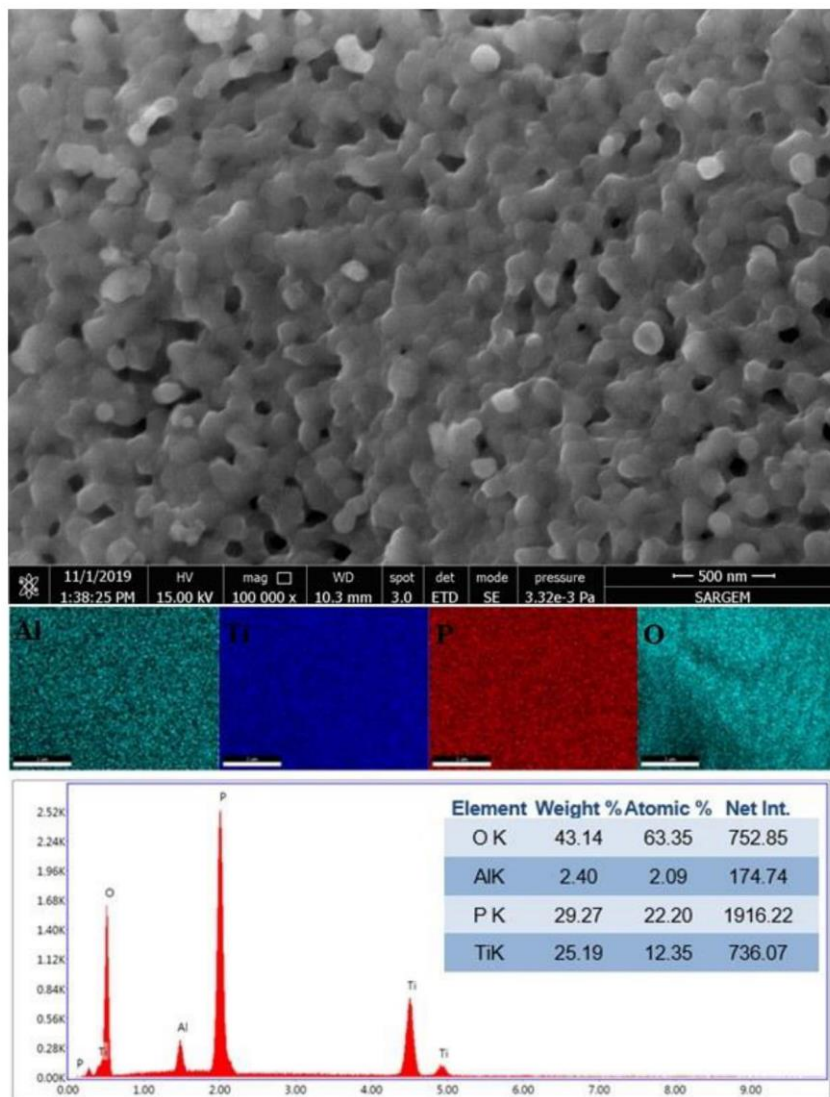
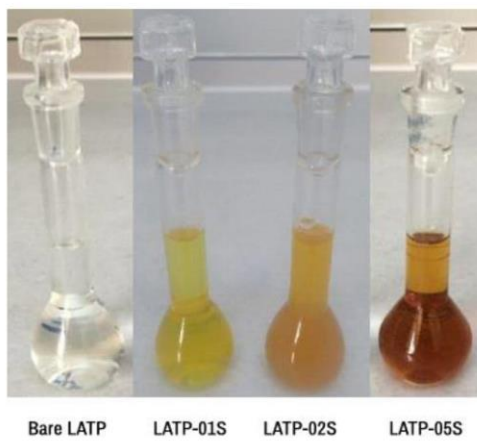


Fig. S2: FESEM analysis of LATP powders, corresponding elemental mapping and EDS analysis.





**Fig. S3:** Colour change during gel formation in bare-LAMP and sulfur doped LAMP syntheses.

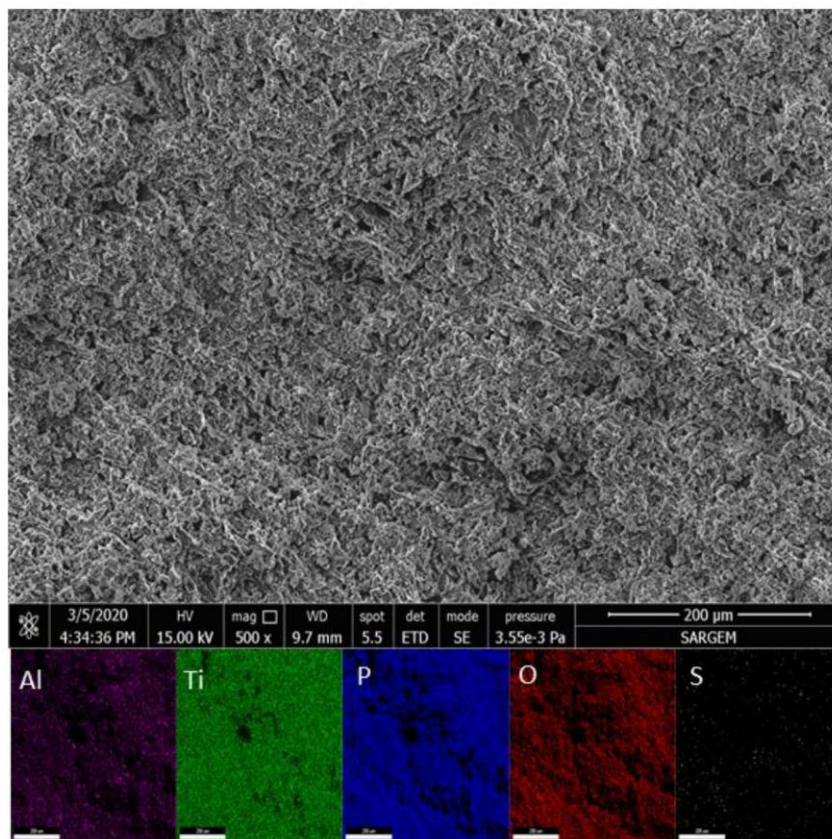


Fig S4: Fracture surface FESEM image and corresponding EDS mapping of L ATP-001S.

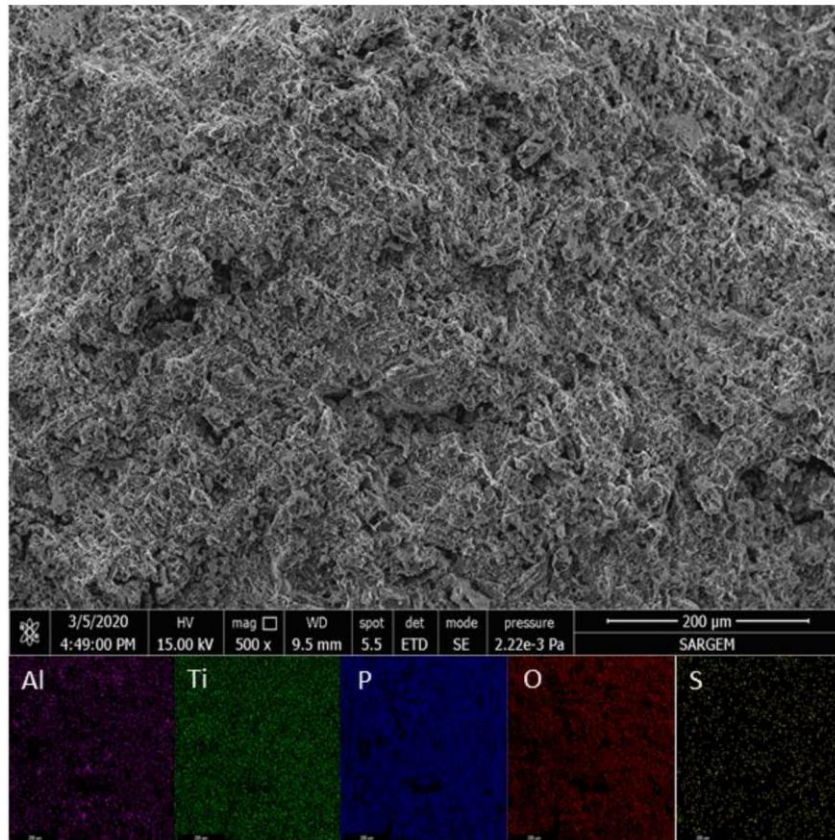


Fig S5: Fracture surface FESEM image and corresponding EDS mapping of L ATP-005S.

EK 3: Kızılaslan, A., Çetinkaya, T., Akbulut, H., 2H-MoS<sub>2</sub> as an artificial solid-electrolyte interface in all-solid-state lithium-sulfur batteries. *Advanced Materials Interfaces*. 7, 2001020, 2020.

FULL PAPER



## 2H-MoS<sub>2</sub> as an Artificial Solid Electrolyte Interface in All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries

Abdulkadir Kızılaslan,\* Tuğrul Çetinkaya, and Hatem Akbulut

All-solid-state lithium-ion batteries are considered the next-generation energy storage systems. However, certain problems arise from the degradation of anode–electrolyte interface hindering their use especially when lithium is used as an anode. Herein, lithium metal anode surface is modified by an artificial 2H-MoS<sub>2</sub> layer to prevent the contact between highly reactive lithium and solid electrolyte without sacrificing the lithium ion transport. The stabilization of the electrode/electrolyte interface is attributed to the electrochemical stability of the 2H-MoS<sub>2</sub> layer. Besides, high ionic conductivity and selective sieving nature of layered MoS<sub>2</sub> neither prevents the electrochemical reactions nor increases the total impedance of the cell. Electrochemical stability of the electrode/electrolyte interface is shown by long-term chronoamperometry and chronovoltammetry tests. By stabilizing electrode/electrolyte interface, initial and final discharge capacities of 675.8 and 584.1 mAh g<sup>-1</sup>, respectively, is obtained at 0.4 mA cm<sup>-2</sup> current density in MoS<sub>2</sub>@Li/Li<sub>7</sub>P<sub>2</sub>S<sub>11</sub>/S. After 200 cycles, discharge capacity fade is obtained as 13.58% and 27.3% for the cells assembled with MoS<sub>2</sub>@Li and bare Li anodes, respectively.

Regardless of the battery type, Li-ion (sulfur) or Li-O<sub>2</sub>, it is rational to consider the lithium metal as the anode material in these batteries due to several aspects. First, it is the lightest solid (0.534 g cm<sup>-3</sup>) in the whole periodic table and has the lowest electrode potential with -3.04 V.<sup>[4,5]</sup> Second, as a pure lithium source, an intercalation or conversion reaction media is not necessarily required in batteries with lithium anodes. Overall, lithium metal has a theoretical specific capacity of ≈3860 mAh g<sup>-1</sup>.<sup>[4]</sup> However, many problems arising from the highly reactive nature of lithium metals, namely: 1) uncontrollable dendrite formation during lithium deposition/dissolution and 2) unstable solid-electrolyte interface (SEI) layer formation, restricts its use in secondary batteries.

All-solid-state LIBs (ASSLIBs) are now emerging systems to replace LIBs with liquid electrolytes and are free of the aforementioned problems in certain aspects. Solid-electrolytes were shown to greatly suppress the formation of lithium dendrites. However, the formation of an unstable SEI layer still exists in ASSLIBs. Although solid electrolytes with lithium-ion conductivity on the order of liquid electrolytes have been synthesized,<sup>[6–9]</sup> their adaption into a cell with lithium anode is hindered due to the formation of unstable SEI layer. A stable SEI layer has to meet several criteria. First, an SEI layer has to be composed of electronically (ionically) insulating (conducting) phases. Besides, the layer should be thin and dense enough so that the total impedance of the system does not increase due to the low ionic conductivity of the layer.

Unfortunately, only a few numbers of solid electrolytes exist that satisfies the above mentioned criteria. One plausible way to avoid the self-formation of the unstable SEI layer is to coat the lithium anode with the phases having desired properties. By coating lithium anode; 1) the contact between anode and electrolyte can be increased due to better wetting, 2) dendrite formation can be eliminated, and 3) electrolyte decomposition can be prevented. Li<sub>3</sub>N coating was shown to increase capacity retention in our previous study.<sup>[10]</sup> However, the small grain sizes (<160 nm), and weak interconnection is not capable of suppressing Li metal dendrites for long cycles.<sup>[11]</sup> Moreover, the voltage stability window of Li<sub>3</sub>N is only ≈0.45 V and unstable to reduction (≤2.4 V vs Li/Li<sup>+</sup>) which is low for practical applications.<sup>[12]</sup> An ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer was shown to increase the wetting and electrochemical stability of the garnet-type solid

### 1. Introduction

The use of fossil fuels and accompanied environmental problems triggered the scientific studies to build new energy storage systems. Lithium-ion batteries (LIBs) are considered the most prominent alternatives to replace the use of fossil fuels on vehicles. As we approach to the theoretical capacity limits of LIBs, lithium–sulfur batteries emerged as new potential energy storage system with their theoretical energy density of 2500 Wh kg<sup>-1</sup>.<sup>[1–3]</sup>

Dr. A. Kızılaslan, Dr. T. Çetinkaya, Prof. H. Akbulut  
Metallurgy and Materials Science Department  
Sakarya University  
Esentepe Campus, Sakarya 54187, Turkey  
E-mail: akizilaslan@sakarya.edu.tr

Dr. A. Kızılaslan, Dr. T. Çetinkaya, Prof. H. Akbulut  
Development and Application Center (SARGEM)  
Sakarya University  
Esentepe Campus, Sakarya 54187, Turkey  
Dr. T. Çetinkaya, Prof. H. Akbulut  
NESSTEC Energy & Surface Technology A.S.  
Technology Development Zones  
Sakarya University  
Sakarya, Turkey

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/admi.202001020>.

DOI: 10.1002/admi.202001020

electrolyte.<sup>[13,14]</sup> Similarly, a thin LiPON layer on lithium anode effectively prevented the formation of lithium dendrites even at high currents.<sup>[15]</sup>

2D materials, especially transition metal dichalcogenides (TMDCs) are attractive materials in the synthesis of advanced functional materials.<sup>[16–19]</sup> Among TMDCs, molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) has attracted much interest in recent studies as an anode material for LIBs to replace graphite anode due to the high capacity of  $670 \text{ mAh g}^{-1}$ .<sup>[20–23]</sup> Besides,  $\text{MoS}_2$  and its derivatives are utilized in different forms of energy storage systems.<sup>[24–26]</sup> As similar to graphite,  $\text{MoS}_2$  has a layered structure of covalently bonded Mo–S–Mo units into a hexagonal lattice. The large interlayer distance of 0.62 nm (0.34 nm in graphite) facilitates the fast lithium ion diffusion in the structure.<sup>[27,28]</sup> Moreover, theoretical studies reveal that unlike graphene where lithium ions strongly bind to defects, lithium ions loosely adsorb onto  $\text{MoS}_2$  defects and lithium-ion diffusion does not hinder.<sup>[29–31]</sup> The diffusion energy barrier was calculated in the range of 0.21–0.29 eV in different studies<sup>[32,33]</sup> and Shuai et al. showed that the diffusion kinetics of  $\text{MoS}_2$  can be controlled by the adjustment of its layer spacing.<sup>[34]</sup> As a challenge to utilize  $\text{MoS}_2$  as an anode in LIBs,  $\text{MoS}_2$  is a poor electrical conductive material. In fact, many studies were focused on to increase the conductivity of  $\text{MoS}_2$ .<sup>[35–37]</sup> However, as an artificial SEI layer, the poor electronic conductivity of  $\text{MoS}_2$  is an asset once sufficient ionic conductivity ensured through adjusting the thickness of the layer.  $\text{MoS}_2$  is also utilized as lithium ion conductive membrane in LIBs with liquid electrolytes, thanks to their selective ion transport characteristics.<sup>[38–41]</sup> Recently, Cha et al. have utilized 10 nm thick 2D  $\text{MoS}_2$  as a protective layer for lithium metal anodes in liquid based lithium sulfur batteries and reported that  $\text{MoS}_2$  provides good adhesion on the surface of lithium metal and enhance the  $\text{Li}^+$  transport and conductivity.<sup>[42]</sup> Similarly, Yao et al.<sup>[43]</sup> used bilayer solid electrolyte to avoid the reaction between the highly reactive lithium anode and solid electrolyte. Although many attempts to utilize protective layers in LIBs with liquid electrolyte systems have been carried out, the analysis of such layers in ASSLIBs is still in its infancy. Besides, studies reported in the literature are utilized thin film coating techniques that are hard to be scaled up for mass production and not cost effective.

In this study, we report a facile coating of  $\text{MoS}_2$  onto lithium anode as an artificial SEI layer in ASSLIBs and evaluation of the electrochemical performance of the cells assembled with bare and  $\text{MoS}_2$  coated lithium. By utilizing the selective sieving and highly stable nature of  $\text{MoS}_2$ , the layer is expected to prevent the degradation of solid electrolyte and corrosion of lithium anode through preventing the contact between the anode and solid electrolyte. Highly ionic conductive  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  and sulfur based composite cathode were utilized as solid electrolyte and cathode, respectively in this study.

## 2. Results and Discussion

The phase analysis of the coating on the lithium surface was performed using XRD analysis. **Figure 1a** displays the XRD analysis result of the coating layer. The layer crystallizes in 2H- $\text{MoS}_2$  with a highly crystalline nature in  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  [194]

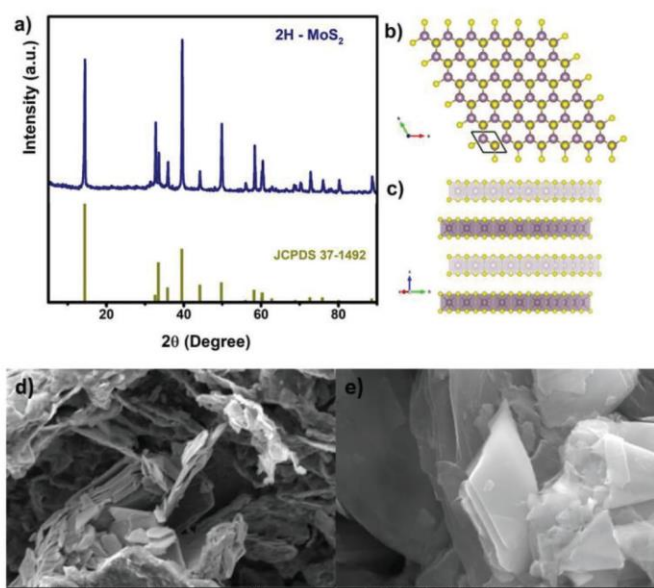
symmetry where the atomic structure of the phase is given in **Figure 1b,c**. The structure has one layer of Mo that is sandwiched between two layers of S which is known as the most stable polymorph of  $\text{MoS}_2$  phases. The layers are connected to each other through weak Van der Waals interactions and expected to supply paths for lithium ion diffusion. The distance between the layers (0.62 nm) is approximately twice as much as the distance in graphite so that lithium ion movement between the layers is expected to be much easier compared to graphite. Low and high magnification field emission scanning electron microscope (FESEM) image of exfoliated 2H- $\text{MoS}_2$  is shown in **Figure 1d,e**. It is obvious that  $\text{MoS}_2$  structure was exfoliated successfully and flake size was altered between 1 and 4  $\mu\text{m}$ .

Structural analysis of  $\text{MoS}_2$  layer on lithium anode was carried out by FESEM, and the corresponding cross section images are given in **Figure 2a,b** at low and high magnifications with a  $5^\circ$  tilt angle. A thin layer of  $\text{MoS}_2$  is observed on the surface. Oxides are formed on the cross section due to the transfer of lithium chip from the glovebox to the chamber of electron microscopy. The homogeneous distribution of the  $\text{MoS}_2$  layer on lithium chip is also shown at higher magnification in **Figure 2b** where the oxides are more obvious in the cross section.

**Figure 2c** displays the surface of the lithium chip partially coated with  $\text{MoS}_2$  layer. The thickness of the coating layer was measured as 2.0  $\mu\text{m}$ . Considering the overall impedance of the cell, the coating layer has to be thin and uniform to prevent local impedance arising due to the uneven coating. In fact, unlike LIBs with liquid electrolytes, extremely thin layers formed by thin film coating techniques is hard to be utilized in ASSLIBs due to their vulnerability under the operating pressure of these cells.

**Figure 3** displays the cyclic voltammetry (CV) curves of the asymmetric  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{stainless steel (SUS)}$  and  $\text{MoS}_2/\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{SUS}$  cells in the potential range of  $-0.5$ – $5 \text{ V}$  (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). A wide electrochemical window of 5 V was measured in both cells with lithium ion stripping and deposition reactions observed at 0.27 V and just below 0 V, respectively. No reaction was detected between  $\text{MoS}_2$  and Li during the anodic and cathodic sweep, attributed to the stable interface behavior of 2D  $\text{MoS}_2$ . However, a close look at the CV curves indicates that there is a large fluctuation in the current in bare-lithium compared to  $\text{MoS}_2/\text{Li}$ . Such fluctuations in the current demonstrate that the compatibility between lithium and solid electrolyte was increased by  $\text{MoS}_2$  coating. Such small fluctuations in the current would inevitably deteriorate the stability between electrode and electrolyte in long cycles.<sup>[44]</sup> So that batteries expected to operate long times have to be constructed with elements having stable interfaces.

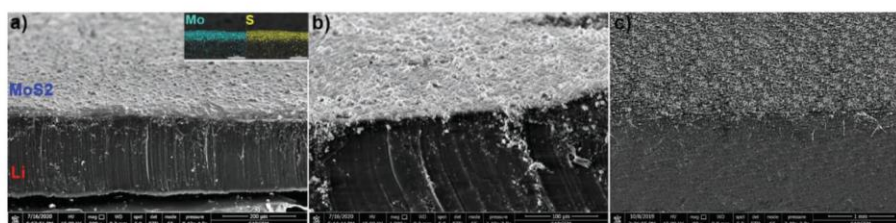
In fact, electrochemical window analyses conducted by CV tests can just barely catch the reactions that stands for the degradation of the interfaces due to the fast scan rates.<sup>[45]</sup> Therefore, in order to check the stability of the electrode/electrolyte interface, we have constructed symmetric  $\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{Li}$  and  $\text{MoS}_2/\text{Li}/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}/\text{MoS}_2/\text{Li}$  cells. Long term chronoamperometry scan at different voltages was carried out. **Figure 4a** displays the long time span current response of the symmetric cells at a constant voltage. Fade in the current over time is attributed to the incompatibility in the electrode/electrolyte interface. In fact,



**Figure 1.** a) XRD analysis of exfoliated 2H-MoS<sub>2</sub>, b) basal plane view, c) c-axis view of 2H-MoS<sub>2</sub> crystal structure (sulfur and molybdenum are depicted in yellow and blue colors, respectively), d) low, and e) high magnification SEM images of exfoliated 2H-MoS<sub>2</sub> layers.

Wenzel et al. characterized the interface where the formation of Li<sub>2</sub>S and P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> due to the degradation of Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> was shown by XPS analysis.<sup>[46]</sup> In Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-MS<sub>2</sub> (M: Ge, Sn, and Si) systems, this phenomenon is even more severe due to the reduction of solid electrolyte in contact with lithium anode.<sup>[47]</sup> However, in MoS<sub>2</sub>@Li current response to the applied voltage even at 30 and 50 mV is stable over a longer time span which testifies the compatibility between the interfaces Li/MoS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>/Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>. Steady-state current at 0.01 V is higher in MoS<sub>2</sub> coated system, which is attributed to less resistance for Li depositing and stripping at the interface.<sup>[48]</sup>

The compatibility between the electrode/electrolyte interface was further demonstrated by chronovoltammetry analysis at increasing current densities as shown in Figure 4b. Symmetric Li/Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>/Li and MoS<sub>2</sub>@Li/Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>/MoS<sub>2</sub>@Li cells were repeatedly charged and discharged at different current densities. The polarization voltage of bare lithium is higher compared to MoS<sub>2</sub>@Li which shows the incompatibility of Li/Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> interface.<sup>[49]</sup> However, in MoS<sub>2</sub>@Li, the polarization curves are stable over time even at higher current densities of 1.6 mA cm<sup>-2</sup>. Further increase in current densities leads to fluctuations in the polarization curves which show the



**Figure 2.** MoS<sub>2</sub> layer on lithium chip from cross section a) low magnification with EDS map analysis in the inset, b) high magnification, and c) MoS<sub>2</sub> layer on lithium chip surface. (Scale bars: 200 μm, 100 μm and 1 mm for image (a), (b), and (c), respectively).

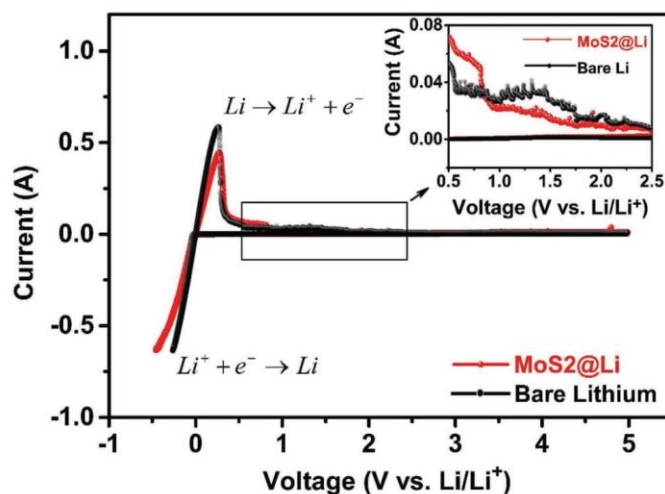


Figure 3. CV analysis of  $\text{MoS}_2@Li/Li_7P_3S_{11}/SUS$  and  $Li/Li_7P_3S_{11}/SUS$  cells.

deterioration of electrode/electrolyte interface in the  $\text{MoS}_2@Li$  system.

To check the effect of  $\text{MoS}_2$  coating on the electrochemical performance of the cell, CV analysis was carried out to characterize electrochemical reactions and corresponding voltages in which the reactions take place. Figure 5 displays the CV analysis of the batteries in which bare lithium and  $\text{MoS}_2$  coated lithium were utilized as an anode. In all-solid-state lithium sulfur batteries, the reactions governing the electrochemical behavior of the cell is known to be different than lithium-sulfur batteries with liquid electrolytes.<sup>[50,51]</sup> On the cathodic scan, one reduction peak at around 1.75 V was observed which stands for the reduction of  $S_8$  into  $Li_2S$  where the corresponding reaction was observed in anodic scan at around 2.4 V which is due to oxidation of  $Li_2S$  reverse back into  $S_8$ . The overall reaction governing all-solid-state lithium-sulfur batteries was confirmed as

$S + 2Li^+ + 2e^- \leftrightarrow Li_2S$ . Besides, the overlap of the curves represents the cyclic stability of the systems. The cell assembled with the  $\text{MoS}_2@Li$  as anode is expected to preserve the capacity for longer cycles and experience less capacity fade upon cycling.

Galvanostatic charge-discharge tests were conducted at the current density of  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$  for 200 cycles to test the cycling stability of the cells with and without  $\text{MoS}_2$  coating on lithium anode. Figure 6 displays the cycling profiles of the cells in the voltage range of 1.2–3 V. Cell assembled with  $\text{MoS}_2$  coating displays an initial discharge capacity of  $675.8 \text{ mAh g}^{-1}$  and after 200 cycles capacity fade was measured as 13.58%. However, in the cell assembled with bare lithium anode, the capacity loss after 200 cycles was 27.3%. Our results indicate the stabilization of lithium/ $Li_7P_3S_{11}$  interface through an artificial  $\text{MoS}_2$  layer which prevents the degradation of the solid electrolyte and lithium anode.

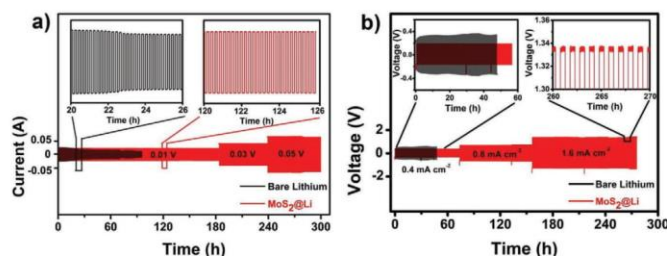


Figure 4. a) Chronoamperometry analysis of symmetric cells assembled with bare lithium and  $\text{MoS}_2@Li$  as anode at different voltages and b) chrono-voltammetry analysis of symmetric cells assembled with bare lithium and  $\text{MoS}_2@Li$  as anode at different current densities.

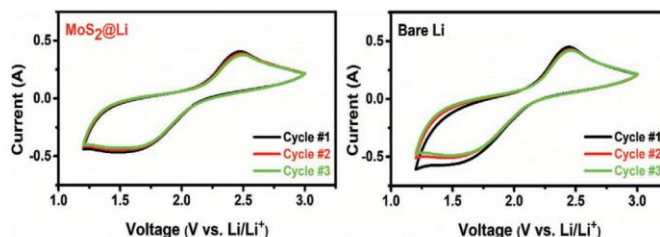


Figure 5. CV analysis of all solid state a)  $\text{MoS}_2@Li/Li_7P_3S_{11}/S$  and b)  $Li/Li_7P_3S_{11}/S$  cells.

Figure 7a displays the discharge capacity of the cells upon cycling. Discharge capacity was shown to more stable in the cell assembled with  $\text{MoS}_2$  coating and the capacity loss in the cell with bare lithium anode is evident. The impedance spectra of the cells were measured and the results are shown in Figure 7b. The Nyquist plots for both cells display an incomplete semicircle in the high frequency region and a linear spike at the low frequency region as common in all-solid-state batteries with sulfur based solid electrolytes. The intercept between the real part of the impedance plot and linear spike stands for the total impedance of the cell arising from the charge transfer resistance and interface resistance due to anode–electrolyte contact. Nyquist plots show that the total impedance of the cell is lower in the cell with  $\text{MoS}_2$  coating and the increase in the total impedance of the cell is reduced. However, in the cell assembled with a bare lithium anode, the total resistance of the cell increases substantially possibly due to the formation of a layer composed of  $\text{Li}_2S$  and  $\text{Li}_3P$  phases as  $\text{Li}_7P_3S_{11}$  decomposed.<sup>[46,52]</sup> Continuous increase in the thickness of the SEI layer due to the degradation of solid electrolytes would inevitably increase the total impedance of the cell as evidenced in the cell assembled with bare lithium anode.

### 3. Conclusion

In summary, lithium anode surface has been modified with  $\text{MoS}_2$  via a facile coating route. Noticeably, the electrochemical performance of the cell assembled with  $\text{MoS}_2$  layer on the anode surface was increased. The increased electrochemical performance was attributed to the stabilization of the

electrode/electrolyte interface as verified by chronoamperometry and chronovoltammetry tests. Besides, the coating layer was also shown to neither prevents the electrochemical reactions of the cell nor increases the total impedance of the cell due to the ionic conductive nature of the layer. By constructing an all-solid-state lithium sulfur battery with  $\text{MoS}_2$  coating layer on lithium surface, we have obtained initial and final discharge capacities of 675.8 and 584.1  $\text{mAh g}^{-1}$  with 13.58% capacity fade after 200 cycles. Same analysis yields a 27.3% capacity loss in the cell assembled with bare lithium anode. Our results demonstrate the significant effect of solid electrolyte interface on the electrochemical performance of the cell and serve a facile synthesis route to prevent the degradation of anode and electrolyte in all-solid-state batteries by imposing an artificial layer using 2D  $\text{MoS}_2$  nanosheets between anode and electrolyte.

### 4. Experimental Section

Synthesis of solid electrolyte used in this study was reported in the previous study.<sup>[19]</sup> Phase analysis of  $\text{MoS}_2$  coating was carried out by Rigaku D/MAX 2000 type X-ray spectrometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation between  $5^\circ$  and  $90^\circ$  with  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  scan rate. The morphology and elemental mapping of the  $\text{MoS}_2$  coating were observed with an FESEM (FEI Quanta FEG 450).

2D  $\text{MoS}_2$  was exfoliated using the electrochemical intercalation of  $\text{Li}^+$  according to the previous study.<sup>[53]</sup> Briefly, a  $\text{MoS}_2$  pellet prepared from  $\text{MoS}_2$  powders used as working electrode, Pt mesh was counter electrode, Ag wire was the reference electrode, and 1M  $\text{LiClO}_4$  dissolved in ethylene carbonate and dimethyl carbonate mixture (1:1 based on volume) was used as an electrolyte for electrochemical exfoliation process. The electrochemical lithiation process was performed by chronoamperometry technique at  $-4.5$  V potential for 3 h. The Li

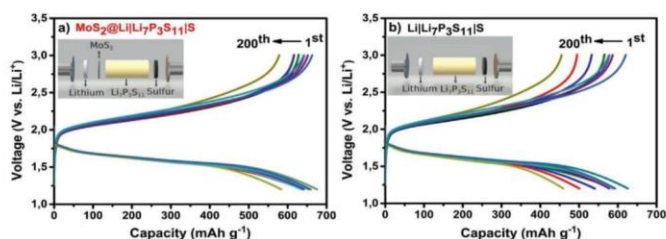
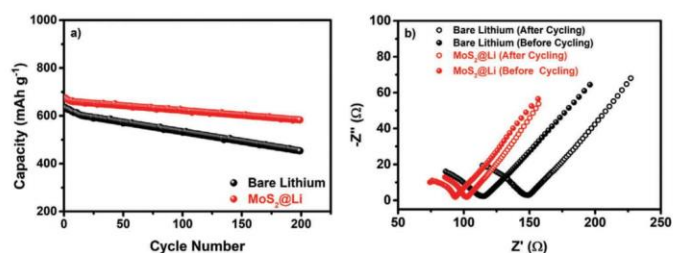


Figure 6. Galvanostatic charge–discharge analysis of all solid state a)  $\text{MoS}_2@Li/Li_7P_3S_{11}/S$  and b)  $Li/Li_7P_3S_{11}/S$  cells.





**Figure 7.** Cycle analysis of all solid state a)  $\text{MoS}_2@Li/Li_7P_3S_{11}/S$  and  $Li_7P_3S_{11}/S$  cells and, b) Nyquist plots for  $\text{MoS}_2@Li/Li_7P_3S_{11}/S$  and  $Li_7P_3S_{11}/S$  cells before and after galvanostatic cycling.

intercalated  $\text{MoS}_2$  pellet was then immediately immersed into DI water to exfoliate  $\text{MoS}_2$  layers while the  $\text{Li}^+$  transform into  $\text{LiOH}$ . The obtained  $\text{MoS}_2$  aqueous suspension was first washed with *n*-hexane and then with water to remove organic impurities. Finally, exfoliated 2D  $\text{MoS}_2$  product was obtained after filtering the suspension.

Typically, 2 mg exfoliated  $\text{MoS}_2$  with 2H structure was then spread onto lithium chip ( $\phi 16$  mm) and pasted by rubbing with a cotton bar. After a homogeneous layer was obtained, further analysis on the homogeneity of the coating layer was verified by FESEM analysis.

Sulfur based cathode synthesis was carried out by melt-diffusion method. Sublimed sulfur and graphene (4:1 wt%) were initially mixed in an agate mortar and heat treated at  $155^\circ\text{C}$  for 10 h in a sealed glass jar to melt and diffuse sulfur into graphene. Obtained graphene/sulfur composite was then mixed with carbon black and  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  by ball milling for 12 h at 370 rpm. Overall sulfur content in the composite cathode was 36 wt%.

The electrochemical measurements were conducted on all-solid-state PEEK insulated battery cell ( $\phi 10$  mm). The cell was assembled as follows. 100 mg  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte was pressed under 340 MPa to obtain a solid electrolyte pellet. 4 mg sulfur based composite cathode powder was then loaded on one side of the pellet and pressed under 240 MPa. Finally, bare lithium or  $\text{MoS}_2$  coated lithium chip was attached to the other side of the pellet and pressed under 120 MPa to get the three layered cell. Stainless steel punches of the battery mold acted as a pressure transmitting media along with current collectors in the cell. All process was conducted inside glovebox to prevent the exposure of solid electrolyte to air.

Electrochemical impedance spectroscopy analysis was carried out in the frequency range of 1 Hz–1 MHz at 10 mV AC voltage. CV analysis was conducted in Gamry Ref. 1000 galvanostat between 1.2 and 3 V at a scan rate of  $0.5\text{ mV s}^{-1}$ . The galvanostatic charge–discharge tests were carried out between 1.2 and 3 V with a current density of  $0.4\text{ mA cm}^{-2}$  at  $40^\circ\text{C}$ . Chronoamperometry analysis was performed in symmetric  $Li/Li_7P_3S_{11}/Li$  and  $\text{MoS}_2@Li/Li_7P_3S_{11}/\text{MoS}_2@Li$  cells at different voltages. Similarly, chronovoltammetry analysis was carried out in symmetric cells at different current densities.

The visualizations of the structures were generated with VESTA.<sup>[54]</sup>

## Acknowledgements

This work was supported by Research Fund of the Sakarya University under the project no: 2019-8-28-31.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Keywords

2H- $\text{MoS}_2$ , all-solid-state lithium–sulfur batteries,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

Received: June 7, 2020

Revised: July 19, 2020

Published online:

- [1] X. Xu, S. Wang, H. Wang, B. Xu, C. Hu, Y. Jin, J. Liu, H. Yan, *J. Energy Storage* **2017**, *13*, 387.
- [2] W. Ren, W. Ma, S. Zhang, B. Tang, *Energy Storage Mater.* **2019**, *23*, 707.
- [3] S.-K. Lee, Y. J. Lee, Y.-K. Sun, *J. Power Sources* **2016**, *323*, 174.
- [4] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 513.
- [5] M. S. Kim, Deepika, S. H. Lee, M.-S. Kim, J.-H. Ryu, K.-R. Lee, L. A. Archer, W. Il Cho, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, 5587.
- [6] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682.
- [7] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16030.
- [8] H. Yamane, M. Shibata, Y. Shimane, T. Junke, Y. Seino, S. Adams, K. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1163.
- [9] Q. Ge, L. Zhou, Y. Lian, X. Zhang, R. Chen, W. Yang, *Electrochem. Commun.* **2018**, *97*, 100.
- [10] A. Kızılaslan, H. Akbulut, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 183.
- [11] Y. Li, Y. Sun, A. Pei, K. Chen, A. Vailionis, Y. Li, G. Zheng, J. Sun, Y. Cui, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 97.
- [12] B. Scrosati, J. Garche, W. Tillmetz, *Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles*, 1st ed., Woodhead Publishing, Cambridge **2015**.
- [13] H. Xu, Y. Li, A. Zhou, N. Wu, S. Xin, Z. Li, J. B. Goodenough, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 7414.
- [14] X. Han, Y. Gong, K. (Kelvin) Fu, X. He, G. T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E. D. Wachsman, L. Hu, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 572.
- [15] A. Schwöbel, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Solid State Ionics* **2015**, *273*, 51.
- [16] Q. Cheng, J. Pang, D. Sun, J. Wang, S. Zhang, F. Liu, Y. Chen, R. Yang, N. Liang, X. Lu, Y. Ji, J. Wang, C. Zhang, Y. Sang, H. Liu, W. Zhou, *InfoMat* **2020**, *2*, 656.
- [17] Q. Hao, J. Pang, Y. Zhang, J. Wang, L. Ma, O. G. Schmidt, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1700984.

- [18] Y. Sang, Z. Zhao, M. Zhao, P. Hao, Y. Leng, H. Liu, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 363.
- [19] J. Wang, S. Liu, J. Pang, P. Song, W. Tang, Y. Ren, W. Xia, *Appl. Phys. Express* **2020**, *13*, 052004.
- [20] S. Jayabal, J. Wu, J. Chen, D. Geng, X. Meng, *Mater. Today Energy* **2018**, *10*, 264.
- [21] J. Huang, Z. Wei, J. Liao, W. Ni, C. Wang, J. Ma, *J. Energy Chem.* **2019**, *33*, 100.
- [22] D. Chen, W. Chen, L. Ma, G. Ji, K. Chang, J. Y. Lee, *Mater. Today* **2014**, *17*, 184.
- [23] A. K. Singh, P. Kumar, D. J. Late, A. Kumar, S. Patel, J. Singh, *Appl. Mater. Today* **2018**, *13*, 242.
- [24] H. Wang, D. Tran, J. Qian, F. Ding, D. Losic, *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6*, 1900915.
- [25] Y. Cao, X. Zhu, J. Jiang, C. Liu, J. Zhou, J. Ni, J. Zhang, J. Pang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2020**, *206*, 110279.
- [26] W. Liu, J. He, Z. Li, W. Jiang, J. Pang, Y. Zhang, Y. Sun, *Phys. Scr.* **2012**, *85*, 055806.
- [27] E. Cha, M. D. Patel, J. Park, J. Hwang, V. Prasad, K. Cho, W. Choi, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 337.
- [28] Y. Li, K. Chang, Z. Sun, E. Shangguan, H. Tang, B. Li, J. Sun, Z. Chang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 998.
- [29] Y. Li, D. Wu, Z. Zhou, C. R. Cabrera, Z. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2221.
- [30] X. Sun, Z. Wang, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2711.
- [31] Y. Y. Li, D. Wu, Z. Zhou, C. R. Cabrera, Z. Chen, J. Shuai, H. D. Yoo, Y. Liang, Y. Y. Li, Y. Yao, L. C. Grabow, X. Sun, Z. Wang, Y. Q. Fu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 37, 1.
- [32] H. J. Chen, J. Huang, X. L. Lei, M. S. Wu, G. Liu, C. Y. Ouyang, B. Xu, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 2196.
- [33] L. David, R. Bhandavat, G. Singh, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1759.
- [34] J. Shuai, H. D. Yoo, Y. Liang, Y. Li, Y. Yao, L. C. Grabow, *Mater. Res. Express* **2016**, *3*, 064001.
- [35] K. Qi, Z. Yuan, Y. Hou, R. Zhao, B. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *483*, 688.
- [36] H. Xue, S. Yue, J. Wang, Y. Zhao, Q. Li, M. Yin, S. Wang, C. Feng, Q. Wu, H. Li, D. Shi, Q. Jiao, *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *840*, 230.
- [37] J. Wang, L. Zhang, K. Sun, J. He, Y. Zheng, C. Xu, Y. Zhang, Y. Chen, M. Li, *Chem. Eng. J.* **2019**, *372*, 665.
- [38] W. Hirunpinyopas, E. Prestat, P. Iamprasertkun, M. A. Bissett, R. A. W. Dryfe, *2D Mater.* **2020**, *7*, 015030.
- [39] M. Deng, K. Kwac, M. Li, Y. Jung, H. G. Park, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 2342.
- [40] Z. A. Ghazi, X. He, A. M. Khattak, N. A. Khan, B. Liang, A. Iqbal, J. Wang, H. Sin, L. Li, Z. Tang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1606817.
- [41] L. Ries, E. Petit, T. Michel, C. C. Diogo, C. Gervais, C. Salameh, M. Bechelany, S. Balme, P. Miele, N. Onofrio, D. Voiry, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 1112.
- [42] E. Cha, M. D. Patel, J. Park, J. Hwang, V. Prasad, K. Cho, W. Choi, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 337.
- [43] X. Yao, D. Liu, C. Wang, P. Long, G. Peng, Y.-S. Hu, H. Li, L. Chen, X. Xu, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 7148.
- [44] R. Xu, X. Xia, X. Wang, Y. Xia, J. Tu, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 2829.
- [45] Z. Shen, W. Zhang, G. Zhu, Y. Huang, Q. Feng, Y. Lu, *Small Methods* **2020**, *4*, 1900592.
- [46] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, J. J. Janek, D. Krüger, J. Sann, J. J. Janek, *Solid State Ionics* **2015**, *278*, 98.
- [47] S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiß, D. A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier, J. Janek, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2400.
- [48] X.-B. Cheng, C. Yan, H.-J. Peng, J.-Q. Huang, S.-T. Yang, Q. Zhang, *Energy Storage Mater.* **2018**, *10*, 199.
- [49] Y. Tian, T. Shi, W. D. Richards, J. Li, J. C. Kim, S. H. Bo, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1150.
- [50] Q. Zhang, N. Huang, Z. Huang, L. Cai, J. Wu, X. Yao, *J. Energy Chem.* **2020**, *40*, 151.
- [51] X. Yao, N. Huang, F. Han, Q. Zhang, H. Wan, J. P. Mwizerwa, C. Wang, X. Xu, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602923.
- [52] Q. Zhang, D. Cao, Y. Ma, A. Natan, P. Aurora, H. Zhu, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901131.
- [53] A. Ejigu, I. A. Kinloch, E. Prestat, R. A. W. Dryfe, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 11316.
- [54] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Abdulkadir Kızılaslan, Boğaziçi Üniversitesi Fizik lisans mezuniyetinden sonra Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik bölümü yüksek lisans eğitimi sonrası 2015 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği programında doktora eğitimine başlamıştır. Halen Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.