



cZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozitlerle kükürt katot üretimi ve lityum-sülfür bataryalarda kullanımı

Fabrication of sulfur cathode with cZIF-8/Ti₃C₂ nanocomposites and its use in lithium-sulfur batteries

Recep Yuksel^{1*} 

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Bölümü, 26040, Eskişehir, Türkiye

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji Programı, 26040, Eskişehir, Türkiye

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, İleri Malzeme Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi, 26040, Eskişehir, Türkiye

Öz

Modern toplumun elektrikli araçlar, tüketici elektroniği ve şebeke-boyutu (grid-scale) depolama gibi yenilikçi teknolojiler için ihtiyaç duyduğu yüksek performanslı enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Günümüzde yenilenebilir güneş ve rüzgâr kaynaklarından üretilen enerjinin birim maliyeti fosil yakıtlar ile rekabet edebilir seviyelere gelmiştir. Enerji depolama sistemlerinin birim maliyetleri ise henüz istenilen seviyelere gelememiştir ve hala çok pahalıdır. Bu nedenle sürdürülebilir ve ekonomik yöntemler ile yüksek performanslı enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu çalışmada S/c-ZIF-8/Ti₃C₂ katotların üretimi ve karakterizasyonu yapıldı ve de yüksek-kapasiteli lityum-sülfür bataryaların (LSB'lerin) yapısal ve elektrokimyasal stabiliteyi geliştirildi. Üretilen malzemeler ve katotlar yapısal ve kimyasal karakterizasyon sonrasında Li-S bataryalarda kullanılarak performans ilintili özellikleri incelenmiştir. Üretilen Li-S bataryalar yaklaşık 1000 mAh/g spesifik kapasiteye sahiptir. Üretilen S/c-ZIF-8/Ti₃C₂ katotlar ile kükürtün yalıtıcı doğasından kaynaklanan ve lityum polisülfürün neden olduğu olumsuz etkiler giderildi.

Anahtar kelimeler: Enerji depolama, Lityum-sülfür bataryalar, MOF, MXene

1 Giriş

Modern toplumun elektrikli araçlar, akıllı binalar ve tüketici elektroniği gibi yenilikçi teknolojiler için ihtiyaç duyduğu ve giderek artan bir enerji talebi vardır. Bu talep sürdürülebilir ve ekonomik enerji üretim ve depolama sistemlerine olan gereksinimi artırmıştır [1, 2]. Düşük maliyetli ve sürdürülebilir yöntemlerle yenilikçi enerji üretim ve depolama teknolojileri geliştirmek için küresel çapta büyük bir yarış vardır. Bir dizi yapısal sınırlamalar nedeniyle klasik lityum iyon bataryalar enerji yoğunluğu ve maliyet etkinliği açısından yeni nesil elektrikli araçlar ve şebeke ölçeğinde enerji depolama sistemlerinin zorlu talebini karşılayamamaktadır. Örneğin, klasik interkalasyon tipi katot malzemelerinin depolama kapasitesi genellikle <200 mAh g⁻¹ ile sınırlıdır. Katot malzemesi olarak

Abstract

It is of great importance to develop the high-performance energy storage systems that modern society needs for innovative technologies such as electric vehicles, consumer electronics, and grid-scale storage. Today, the unit cost of energy produced from renewable solar and wind sources has reached levels competitive with fossil fuels. Unit costs of energy storage systems have not yet reached the desired levels and are still very expensive. Therefore, there is a need to develop high-performance energy storage systems using sustainable and economical methods. In this study, the fabrication and characterization of S/c-ZIF-8/Ti₃C₂ cathodes were done, and the structural and electrochemical stability of high-capacity lithium-sulfur batteries (LSBs) was improved. After the structural and chemical characterization of the produced materials and cathodes, they were used in Li-S batteries and their performance-related properties were examined. The fabricated Li-S batteries have a specific capacity of approximately 1000 mAh/g. With the fabricated S/c-ZIF-8/Ti₃C₂ cathodes, the adverse effects caused by the insulating nature of sulfur and lithium polysulfide are eliminated.

Keywords: Energy storage, Lithium-sulfur batteries, MOF, MXene

kullanılan bazı metal oksitler sınırlı kaynaklara ve coğrafi olarak zor erişime sahiptir. Bu nedenle, yüksek kapasiteye ihtiyaç duyan yeni nesil uygulamalar için geliştirilecek pil/batarya teknolojilerinin, kolay temin edilebilen, yüksek kapasiteli, sürdürülebilir ve ekonomik malzemelerle geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

2000'lerin başında geliştirilmeye başlayan lityum-hava piller ise büyük bir bilimsel ilgi gördü [3]. Teorik olarak lityum ve oksijenin (hava ortamında) bir araya gelerek elektrokimyasal tepkime çifti oluşturmasıyla çok yüksek enerji yoğunluğuna sahip Li-hava pilleri üretildi. Ancak Li-hava batarya sisteminin sahip olduğu teknik zorluklar, yüksek faydanın yanı sıra aşırı yüksek güvenlik riskini de beraberinde getirmektedir. Li-hava pillerine olan ilginin zamanla azalmasıyla, ilk deneysel çalışmaları 1960'larda yapılmasına rağmen 2010'larda ümit verici bir teknolojiye

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: recep.yuksel@ogu.edu.tr (R. Yuksel)

Geliş / Received: 06.08.2024 Kabul / Accepted: 28.08.2024 Yayınlanma / Published: 15.10.2024

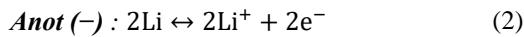
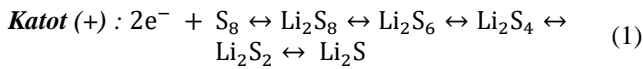
doi: 10.28948/ngumuh.1529404

dönüşen lityum-sülfür batarya (LSB) teknolojisi ortaya çıktı [4].

Lityum-sülfür bataryalardaki katot elektrot aktif malzemesini oluşturan kükürt (S) çok eski zamanlardan beri bilinen ve kullanılan bir elementtir [5]. Kükürt, doğada elementel halde bulunan birkaç maddeden biridir ve yer kabuğundaki en çok bulunan 16. element olması nedeni ile yaygın olarak bulunur [6-11]. Elektrokimyasal açıdan ise kükürt, atom başına iki elektron transferi ile teorik olarak 1675 mAh g⁻¹ spesifik kapasiteye sahiptir [11]. Bu spesifik kapasite değeri, lityum iyon bataryaların tipik metal oksit katotlarının yaklaşık 10 katıdır ve katı hal katot malzemeleri arasında en yüksek kapasite değerlerinden biridir [9]. Yukarıdaki tüm özellikler, kükürtün yüksek enerji yoğunluğu, düşük maliyetli ve çevreye zarar vermeyen batarya sistemlerinin geliştirilmesi için ideal bir katot malzemesi olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, Li-S bataryaların ortaya çıkışı, hem akademik hem de endüstriyel enerji depolama araştırmalarında büyük bir ilgi uyandırmıştır.

Lityum-sülfür bataryalar, lityum-iyon bataryalara göre oldukça farklı bir çalışma prensibine sahiptir [11]. Li-iyon bataryalarda pozitif elektrotlar genelde tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden (LiMO_x) oluşurlar. Benzer şekilde negatif elektrot malzemeleri de tabakalı yapılara sahiptirler. Bu yapılar sayesinde hücrenin (bataryanın) şarjı ve deşarjı esnasında Li⁺ iyonları pozitif ve negatif elektrotları arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmektedir. Li-S bataryalarında ise elde edilen enerji lityum iyonun (Li⁺) sülfür iyonu (S²⁻) ile reaksiyona girmesi prensibine dayanmaktadır. Li-S bataryaların elektrokimyasal reaksiyon mekanizması aşağıdaki denklemler ile net bir şekilde ortaya konmuştur [8]. Elektrokimyasal yük boşaltma (deşarj) sırasında, elementel kükürt bir dizi çözünür lityum polisülfür (LPS) ve bazı katı faz polisülfürlere indirgenerek katot elektrotunda depolanır (Denklem (1)) [5]. Şarj sırasında ise, deşarj prosesinin tüm adımları ters olarak gerçekleşir. Anot elektrotundaki reaksiyonlar ise Li metalinin tersine çevrilebilir bir şekilde çözünmesi ve kaplanması şeklinde gerçekleşir (Denklem (2)).

Bir Li-S hücrenin genel reaksiyonu Denklem (3) olarak basitleştirilebilir.



Li-S bataryalar ile ilgili yapılan bilimsel çalışmaların büyük bir çoğunluğu, S katodu ile ilgilidir. LSBların geliştirilmesinde yaşanan temel zorluklar: kükürtün yalıtkan doğası (25 °C'de 5*10⁻³⁰ S cm⁻¹) ve elektrokimyasal prosesler sırasında hacim artışı gibi bir dizi kendine özgü problemlerdir. Bu problemlerden daha da önemlisi, çözünür polisülfürlerin şarj/deşarj sırasında katottan anoda doğru geçmesi ile oluşan polisülfür mekik etkisi (shuttle effect) ile hızlı kapasite kaybına yol açmasıdır [5, 12]. Yukarıda

bahsettiğimiz tüm bu sorunlar kükürtün etkin ve verimli bir biçimde kullanılmamasına, LSB kullanım ömrünün azalmasına ve ciddi kapasite kayıplarına yol açmaktadır. Bu nedenle, yüksek performanslı LSBlar için kükürt ile uyumlu ve onu tutabilecek konak malzemelerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır [13].

Li-S bataryalar ve benzeri elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinin performansı elektrot aktif malzemelerinin gözenek boyutu, gözenek hacmi, yüzey alanı, heteroatom katılanması, iyon difüzyonu ve elektronik iletkenlikleri gibi birçok yapısal ve kimyasal özellik ile çok yakından ilintilidir. Yapılan bilimsel araştırmalar, yüksek performanslı Li-S bataryaların geliştirilmesinde, yüksek elektronik iletkenliğe sahip gözenekli malzemeler ve kükürtün fiziksel olarak tutulmasını sağlayacak kafes tipi yapılara dikkat çekmektedir [5, 9]. Bu konudaki en etkili yaklaşım ise karbon temelli bir konak yapı içerisinde kükürtü fiziksel olarak tutabilmektir. Çevreye duyarlı, ekonomik ve kolay uygulanabilirliği nedeni ile eriyik füzyonu kükürtün konak yapıya depo edilmesinde en yaygın kullanılan yöntemdir [14-16]. Karbon yapıların esnek ve yüksek elektronik iletkenliği sahip olması yalıtkan kükürtün daha etkin ve verimli bir şekilde kullanımını sağlamaktadır. Bu nedenle, istenilen yapısal özelliklere sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi yüksek performanslı Li-S batarya sistemleri için çok önemlidir.

Metal organik çerçeve yapıların (MOFların) bir alt grubu olan zeolitik imidazol çerçeve yapılar (ZIFler) sahip oldukları kristal yapı, geniş yüzey alanı, yüksek mikrogözenek hacmi ve kimyasal stabilite gibi ümit verici yapısal özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedirler. Bu MOF yapılardan ZIF-8, MOFların en çok araştırılan üyelerindedir. Çinko (Zn) metal merkezlerinin 2-metilimidazol (HMIM) ligandıyla Zn-N bağları ile bağlanmasıyla oluşurlar. ZIFler, yaklaşık 1 nm boyutunda kafeslere sahip sodalit tipi bir kristal yapıya sahiptirler. Yüksek spesifik yüzey alanı (ZIF-8: 1947 m² g⁻¹) ve yüksek mikro gözenek hacmine (ZIF-8: 0,663 cm³ g⁻¹) sahiptirler [17]. Diğer taraftan, MOF yapıların birçoğu, enerji depolama sistemlerinde kullanılacak kadar iyi iyonik ve elektronik iletkenliğe sahip değildirlir [13]. Fakat MOFların karbonize edilmesi ile elde edilen heteroatom katkılı karbon malzemeler çok daha iletkenlerdir. MOFtan türetilen karbon yapılar, türetildikleri MOFün yüzey alanı ve gözenek boyutu gibi yapısal özelliklerini koruyabilirler [3]. Literatürde ZIF-8 türetilen karbon malzemeler kükürt tutucu karbon konak olarak LSBlarda kullanıldığı bildirilmiştir [18]. ZIF-8'in karbonize edilmesi ile elde edilen mikrogözenekli karbon yapı içerisine hapsedilmiş kükürt katotlar Li-S bataryalardaki çözünmüş polisülfürlerin difüzyonunu yavaşlatmayı başarmıştır. Ayrıca yoğun kükürt içeriğine (ağırlıkça % 59 S) sahip ZIF-8 türetilen karbon yapı yüksek elektrokimyasal kapasite göstermiştir. Diğer taraftan, bugüne kadar incelenen kükürt katotlardaki MOF türetilen karbon konaklar koloidal parçacıklardan oluşmaktadır ve genellikle mikrometre altı boyuttadırlar. MOF türetilen kükürt tutucu karbon konak yapılarda elektron transferi artan parçacık sayısı ve yalıtkan kükürt nedeniyle yavaşlamakta, elektronik iletkenlik sınırlı kalmakta, difüzyon kinetiği

azalmakta ve temas direnci artmaktadır. Tüm bu süreçler LSB performansının ve kullanım ömrünün azalmasına sebep olabilmektedir.

Li-S bataryalarda elektrokimyasal prosesler sırasında oluşan çözünür lityum polisülfür (LPS) bileşikler katot elektrotu bölümünden anot bölümüne geçerek elektrokimyasal performansa ve kapasiteye ciddi zarar verdiğinden yukarıda bahsetmiştik. MOFtan türetilen heteroatom katkılı karbon yapıların önemli bir özelliği de sahip oldukları polar ve hidrofilik yüzeyleridir [1, 19]. Polar karbon yapılar yani heteroatom katkılı karbon yapılar elektrokimyasal prosesler sırasında oluşan LPSlerin karbon konak içerisinde tutulmasında çok etkilidirler. Heteroatom katkılı yapıların elektrolit çözeltisi ile iyi bir şekilde ıslanabiliyor olması hem kükürt katotun performansını hem de elektrolitin elektrokimyasal stabilitesini ciddi anlamda artırmaktadır [4]. Bu nedenle heteroatom katkılı karbon yapılar Li-S bataryaların gelişimi için önemli bir bileşen olmaya adaydırlar.

Li-S bataryaların elektrokimyasal performansını ve kullanım ömrünü artırmak için kükürt tutucu konak yapı olarak MOF türevi karbon malzemelerin kullanılması doğru ve başarılı bir yaklaşım olmakla birlikte arzu edilen elektronik ve iyonik iletkenlik değerlerinin sağlanamaması ve reaksiyon kinetiğini yavaşlatması nedeni ile henüz istenilen performansı tam anlamıyla gösterememektedir. Bu nedenle iyon difüzyon mesafesini kısaltacak, elektronik iletkenliği artıracak, yük transferini kolaylaştıracak, aktif lityum depolama alanlarını artıracak ve MOF yapılarla birlikte üç boyutlu bütünleşik bir yapı oluşturacak iki boyutlu iletken malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır.

Yüksek iletkenliği sahip grafen ve metal kalkojenitler gibi tabakalı ve iki boyutlu (2B) atomik kalınlıktaki malzemeler, sahip oldukları eşsiz morfolojileri nedeniyle yüksek kapasiteli Li-S bataryalar için potansiyel katot malzemeleridirler. MXeneler iki boyutlu ve katmanlı metal karbür ya da metal nitrür malzemelerdir. MXeneler her ne kadar elektromanyetik radyasyon soğurulması, kompozitlerin güçlendirilmesi, su arıtımı, sensörler, kanser tedavisi, yağlayıcılar, alan etkili transistörler, saydam iletkenler, katalizörler, plazmonik ve termoelektrik gibi birçok farklı uygulama alanlarında kullanılıyor olsalar da ilk ve en çok kullanıldıkları uygulama alanı elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir [20]. MXeneler genellikle A elementinin MAX fazından seçili olarak aşındırılmasıyla elde edilir. MAXın genel formülü $M_{n+1}AX_n$ 'dir ($n = 1-3$), burada M: geçiş grubu metallerini, A: grup IIIA veya IVA elementini ve X: karbon veya nitrojen atomunu temsil eder [21]. $Ti_3C_2T_x$ MXene yapıların sahip olduğu yüksek kapasite değerleri hem lityum iyonlarının daha fazla sayıda elektrokimyasal aktif bölgeye ulaşması hem de interkalasyon esnasında iyonların MXene tabakaların arasına girerek topaklaşmalarını önlemesinden kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte enerji depolama çalışmalarında kullanılan esnek altlıklar üzerine baskılanmış ince $Ti_3C_2T_x$ MXene elektrotlar oldukça yüksek şarj ve deşarj oranlarında bile yüksek bir kapasitif davranış göstermektedir. Bu nedenle MXenelerin Li-S bataryalarda kullanılması istenilen yüksek geri dönüşümlü kapasiteye, mükemmel elektron ve iyon transfer

performansına ve ideal enerji yoğunluğuna ulaşılmasını sağlayabileceklerdir.

LSBlarda kullanım için MXene ve MOF bileşenlerden meydana gelecek bir kompozit MOF/MXene yapının yüksek enerji yoğunluğu, iyi elektronik ve iyonik iletkenlik için gözenekli bir yapıda ve yüksek bir yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. İki boyutlu $Ti_3C_2T_x$ MXene ile MOF (ZIF-8) yapıların birlikte kullanılarak, bu iki yapının ayrı ayrı sahip olduğu yüksek elektronik iletkenlik ve yüksek mikrogözenek hacmi özellikleri ile üç boyutlu kompozit bir yapı içerisinde daha etkili bir kükürt tutucu katot iskeleti oluşturulabilmektedir. Ve bu 3B nanokompozit katot yapısının Li-S batarya performansına ciddi katkı sağlaması kuvvetle muhtemeldir. Çünkü üç boyutlu gözenekli ağ yapısı, bu elektrot malzemelerinin elektronik iletkenliğini korurken yük transfer kinetiğini de artırmaktadır [22]. Bu nedenle, bu çalışmada yüksek enerji yoğunluklu Li-S bataryalar elde etmek amacıyla MOFların ve MXenelerin olumlu özellikleri bir araya getirilerek üç boyutlu MOF/MXene temelli kükürt tutucu kompozit katot üretimi gerçekleştirilmektedir. Üretilen üç boyutlu kompozit yapılar sayesinde yüksek elektriksel iletkenliğe, üstün elektron transfer özelliğine, yük transfer hareketliliğine ve geniş yüzey alanına sahip katotlar ile tasarlanan Li-S bataryalar yüksek şarj-deşarj verimliliğine, uzun kullanım ömrüne ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaktadır.

2 Materyal ve metod

2.1 Kompozit katot üretimi

2.1.1 Ti_3C_2 MXene üretimi

İki boyutlu Ti_3C_2 MXene üretimi için Nanografi firmasından temin edilen toz halindeki Ti_3AlC_2 MAX fazı kullanılmıştır. Ti_3AlC_2 yapısındaki Al atomik tabakalarını aşındırmak için 9,0 M HCl asit içerisine 5 gram LiF tuzu eklenerek asit karışımı hazırlandı. 3 gram MAX tozu 40 mL asit karışımına parça parça eklenerek oda sıcaklığında (<35 °C) 24 saat manyetik karıştırıcı ile 350 rpm hızda karıştırıldı. Daha sonra saflaştırma işlemleri için çözelti pH değeri yaklaşık 6 oluncaya kadar tekrarlı bir şekilde saf su ile 5 dakika süre ile 3500 rpm hızda santrifüj yapıldı. Ti_3C_2 MXene yapıları su içerisinde homojen dağıtılmış koloidal MXene çözeltisi haline getirmek için 1 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletildi ve daha sonra dağıtılmış 2B Ti_3C_2 MXene yapılar santrifüj yardımı ile toplanarak 2,0 mg/mL derişimde çözelti haline getirildi.

2.1.2 ZIF-8/ Ti_3C_2 nanokompozit malzeme sentezi

ZIF-8/ Ti_3C_2 nanokompozit üretimi için 2,0 mg/mL derişimdeki MXene çözeltisi içerisine çinko nitrat tuzu eklenerek manyetik karıştırıcı yardımı ile yüksek hızda karıştırılarak homojen çözelti elde edildi. Zn iyonlarının Ti_3C_2 yapılar üzerine adsorplanmasını takiben organik ligand 2-metilimidazol (2-HMIM) çözeltisi manyetik karıştırıcı üzerindeki ilk çözeltiye eklendi ve yüksek hızda 20 dk daha karıştırıldı. Nanokompozit üretimi için Zn tuzu: 2-HMIM molar oranı 1:20 olarak belirlendi. Hazırlanan çözelti oda şartlarında herhangi bir karıştırma işlemi yapılmadan bir gece boyunca bekletilerek nanokompozit yapının oluşması sağlandı. Elde edilen MOF/MXene

nanokompozit yapılar santrifüj yardımı ile reaksiyona girmemiş ligand grupları ve metal tuzlarından arındırıldı. Oluşan ZIF-8/Ti₃C₂ MOF/MXene yapıları saf su içerisinde dondurulduktan sonra liyofilizatör ile kurutma işlemine tabi tutularak aerogel haline getirildi. Çalışma kapsamında kütlece üç farklı oranda ZIF-8/Ti₃C₂ (1/1, 3/1, ve 5/1 oranında) nanokompozit yapı sentezlenmiştir.

2.1.3 ZIF-8/Ti₃C₂ MOF/MXene nanokompozit yapıların ısıtılma işlemi uygulanması

Islak kimya yöntemi ile elde edilen ZIF-8/Ti₃C₂ MOF/MXene nanokompozit yapılar daha sonra split tüp fırın kullanılarak düşük basınç (<20 mbar) ve argon gaz akışında (100 sccm) ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. ZIF-8/Ti₃C₂ MOF/MXene yapıları 10 °C/dk sıcaklık artış hızı ile 2 saat 600 °C'de ısıtılma işlemi uygulanmıştır. İşlem sonunda oda sıcaklığına kadar kendi kendine soğuyan malzemeler ısıtılma sırasında içerisinde oluşan metal oksit ve metal yapılardan arındırılmak için 2,0 M HCl çözeltisi içerisinde bir gün bekletilmiş ve sonra de-iyonize su ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Elde edilen c-ZIF-8/Ti₃C₂ c-MOF/MXene nanokompozit yapılar vakum etüvde 80 °C'de bir gece boyunca kurutulmuştur.

2.1.4 c-ZIF-8/Ti₃C₂ c-MOF/MXene nanokompozit yapıların kükürt doldurulması

c-ZIF-8/Ti₃C₂ c-MOF/MXene nanokompozit yapıları elementel kükürt yükleme işlemi için eriyik füzyonu yöntemi kullanıldı. Bu yöntem ile katı haldeki elementel kükürt ile sentezlenen nanokompozit (3:1) oranında fiziksel olarak karıştırıldıktan sonra PTFE iç hazneli paslanmaz çelik hidrotermal reaktör içerisinde yerleştirildi. Hazırlanan reaktör etüv fırın içerisinde 155 °C'de 12 saat tutuldu ve yüksek sıcaklıkta sıvı hale gelen kükürtün nanokompozit yapı içerisinde difüzyonu sağlandı. Daha sonra oda sıcaklığına kendi kendine soğuyan reaktörden üretilen S/c-ZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozit yapılar toplandı.

2.2 Li-S bataryaların üretimi

2.2.1 Katot elektrotlarının üretimi

Sentezlenen S/c-ZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozit yapılar polimer yapılı bağlayıcı polivinilidinden florür (PVDF) ve iletkenlik sağlayıcı karbon siyahı (CB) ile birlikte N-metil-2-pirolidon (NMP) çözücü içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı ile homojen bir şekilde dağıtılıp mürekkep haline getirildi. Bu hazırlanan mürekkep karışımında aktif malzeme (S/c-ZIF-8/Ti₃C₂): PVDF:CB oranı 8:1:1'dir. Hazırlanan katot malzemesi karışımı Dr. Blade yöntemi ile alüminyum metal folyo üzerine ince bir film halinde kaplanmıştır. Bir süre oda şartlarında kurutulan ince film katot elektrotları daha sonra 60 °C'de 24 saat boyunca vakum kontrollü etüvde kurutuldu. Daha sonra hazırlanan ince film katot elektrotları disk kesici yardımı ile 15 mm çapında kesilerek Li-S batarya üretimine hazır hale getirildi.

2.2.2 Li-S bataryalar için elektrolit üretimi

Li-S bataryalarda elektrolit çözeltisi olarak 1,0 M lityum bis(triflorometanosülfonil)imid (LiTFSI) tuzu 1,3-dioksolan (DOL) ve dimetoksietan (DME) (hacimce 1:1) çözücü karışımı içerisinde ve 0,5 M LiNO₃ tuzu katkısı kullanılarak

hazırlandı. Elektrolit hazırlama işlemleri Argon atmosferli glovebox (O₂<0,1 ppm ve H₂O<0,1 ppm) içerisinde ısıtıcı manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlandı ve glovebox ortamında muhafaza edildi.

2.2.3 Düğme tipi (2032) Li-S bataryaların üretimi

Üretilen kompozit katot elektrotları, elektrolit çözeltisi ve hazır olarak temin edilen lityum metal folyolar glovebox içerisinde 2032 düğme tipi Li-S bataryaların üretiminde kullanıldı. Anot ve katot elektrotları birbirinden fiziksel olarak ayırmak için ticari Celgard 2400 ayraç/separatör kullanıldı. Elektrolit (μL)/kükürt (mg) oranı S/c-MOF/MXene katotlar için 20 olacak şekilde elektrolit çözeltisi kullanılarak bataryalar üretildi. Üretilen bataryalar en az 1-2 saat ortam şartlarında dinlendirildikten sonra elektrokimyasal ölçümlerde kullanıldı.

2.3 Karakterizasyon

2.3.1 Yapısal ve kimyasal karakterizasyon

Üretilen malzeme ve elektrotların yapısal ve kimyasal karakterizasyonları çeşitli yöntem ve metotlarla gerçekleştirildi. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) genel olarak parçacık boyutu ve yüzey morfolojisini gözlemlemek için kullanıldı. X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) kristal ve kimyasal faz analizleri için kullanıldı. Yüzey alanı belirlemek için BET (Brunauer, Emmett and Teller) yöntemi kullanıldı. Kompozit yapılardaki kükürt miktarı termal gravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile belirlendi.

2.3.2 Elektrokimyasal karakterizasyon

Üretilen Li-S bataryaların elektrokimyasal performans analizleri halkalı voltametri (CV), galvanostatik şarj-deşarj (GCD) ve kullanım ömrü testleri ile gerçekleştirildi. CV ölçümleri 1,6-2,8 V voltaj aralığında ve 0,1-0,5 mV s⁻¹ tarama hızlarında gerçekleştirildi. Tarama hızları kükürtün redoks piklerinin pozisyon değişimine göre karar verildi. GCD ölçümleri 0,1-2,0 C-hızında gerçekleştirildi. 1,0 C-hız değeri kükürtün teorik kapasitesi olan 1675 mAh g⁻¹ referans alınarak katot elektrotunda kullanılan kükürt miktarına göre belirlendi.

2.3.3 Polisülfür adsorbsiyon testi

Polisülfür adsorbsiyon testi için 0,5 M Li₂S₆ solüsyonu, Li₂S ve kükürdün DOL/DME solüsyonuna (hacimce 1:1) 1:5 molar oranında eklenmesi ve ardından 70 °C'de 24 saat kuvvetlice karıştırılmasıyla hazırlandı. Aynı kütleyle sahip c-ZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozit malzeme başka bir DOL/DME çözeltisi (2 mL) içinde seyreltilmiş hazır Li₂S₆ çözeltisi (10 μL) içeren kapalı şişelere eklendi. Polisülfür çözeltisi renk değişimi zamana bağlı olarak takip edildi.

3 Bulgular ve tartışma

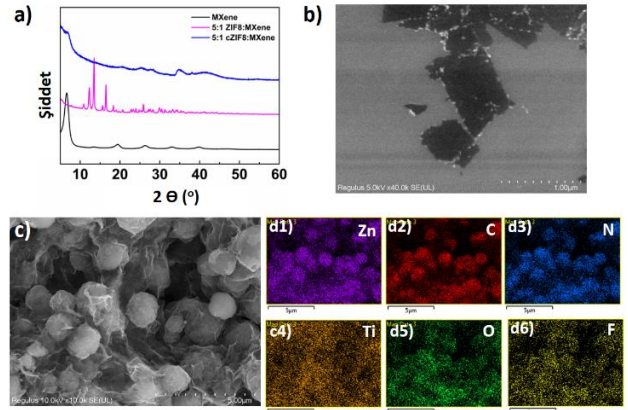
Ti₃C₂ MXeneler sahip oldukları iki boyutlu yapıları ve yüksek elektronik iletkenlikleri nedeni ile dikkat çekmektedirler. Çalışma kapsamında Ti₃C₂T_x (ya da Ti₃C₂) MXene, Ti₃AlC₂T_x MAX fazından LiF+HCl çözeltisi yardımı ile aşındırılarak elde edildi. Bu işlem sırasında 2B tabakalar akordeon gibi bir yapı oluşturmakta ve daha sonra ultrasonik banyo kullanılarak homojen çözelti haline getirilmektedir. Şekil 1(a)'da ticari olarak temin edilen MAX

fazından üretilen Ti_3C_2 MXene yapılarına ait XRD kırınım deseni yer almaktadır. Ti_3C_2 XRD kırınım deseni Al tabakalarının yapıdan başarılı bir şekilde ayrıldığını ve aynı zamanda MXene levhalarının yüzeylerinin fonksiyonel gruplar ile kaplandığını göstermektedir. Elde edilen XRD kırınım deseni literatürdeki çalışmalar ile uyumludur [23]. MXene yapılar OH^- , O , ve F^- gibi fonksiyonel gruplar ile dekore edildiğinden mekanik prosesler ile birbirinden ayrılabilen ve homojen çözelti haline getirilebilmektedir. Üretilen iki boyutlu Ti_3C_2 MXene yapılarına ait SEM görüntüsü Şekil 1(b)'de yer almaktadır. SEM görüntüsünde görüldüğü üzere MXene yapılar dağıtılmış halde silisyum alttaşı üzerine kaplanmıştır.

İki boyutlu Ti_3C_2 MXene yapıları ile ZIF-8 MOF yapıları birlikte kullanılarak nanokompozit haline getirilmiştir. MOF yapıları oluşturan Zn iyonları MXene yapıları ile manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmış ve metal iyonlarının MXene yapıları üzerine koordine olması sağlanmıştır. Daha sonra 1:20 molar metal iyonu:ligand oranına göre eklenen ligand grupları ile MOF yapıları MXene tabakalar üzerinde kontrollü bir şekilde sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında ZIF-8/ Ti_3C_2 nanokompozitler kütlece üç farklı oranda (ZIF-8: Ti_3C_2 , 1:1, 3:1 ve 5:1) sentezlenmiş ve daha sonra karbonize edilerek c-ZIF-8/ Ti_3C_2 nanokompozitleri elde edilmiştir. Kütlece farklı oranlarda ZIF-8 içeren nanokompozitlerin heteroatom katkı oranlarının ve spesifik yüzey alanlarının farklı olması, bu sayede katot elektrotta kullanılacak kükürt miktarının kontrol edilmesi amaçlanmıştır. Şekil 1(a)'da kütlece 5-1 oranında ZIF-8 ve Ti_3C_2 içeren nanokompozit yapısı ve bu yapıdan ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen cZIF-8/ Ti_3C_2 yapısına ait XRD desenleri görülmektedir. Kütlece 5-1 oranında ZIF-8 ve Ti_3C_2 'den oluşan üç boyutlu aerjel yapıya ait XRD deseninde ZIF-8'e ait karakteristik kırınım deseni pikleri görülmektedir. MOF'ların düzgün kristal yapısı nedeni ile ZIF-8 ait pikler kuvvetli bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Yine Şekil 1(a)'da 600 °C'de düşük basınç ve argon gazı akışı altında ısıtılma işlemi görmüş nanokompozit yapıya (cZIF-8/ Ti_3C_2) ait kırınım deseni görülmektedir. Yüksek sıcaklık ortamında Ti_3C_2 levhalar yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar azalmakta ve ZIF-8 yapıları da karbonize olarak heteroatom (azot) katkılı karbon yapılarına dönüşmektedir. Tüm bu işlemler sonucunda elde edilen cZIF-8/ Ti_3C_2 nanokompozit yapıya ait XRD kırınım deseni ZIF-8 kırınım desenlerinden arınmış bir şekilde sadece MXene kırınım deseni baskın olarak elde edilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrasında ZIF-8 kristal yapısına ait pikler XRD deseninde büyük oranda kaybolmasının nedeni ise oluşan heteroatom katkılı karbon yapısının nispeten amorf olduğunu göstermektedir.

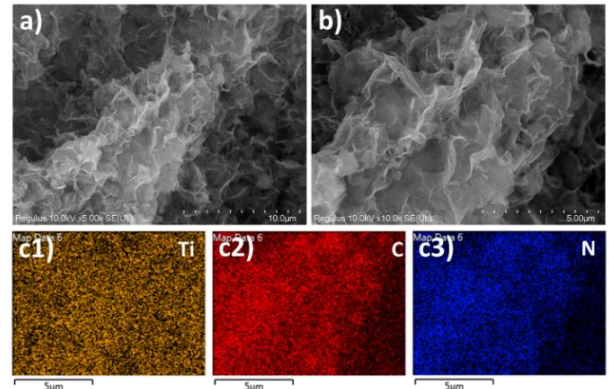
Sentezlenen 3-1 oranında ZIF-8/ Ti_3C_2 içeren nanokompozit yapının SEM ve EDS elementel haritalama görüntüleri Şekil 1(c)-(d)'de yer almaktadır. ZIF-8 yapıları MXene levhalar üzerinde ve de MXene levhaları da içlerine alarak nanokompozit halinde sentezlenmiştir. Elde edilen yapılar homojen ve üç boyutlu bir yapıda oluşmuştur. Şekil 1(d)'de yer alan EDS elementel haritalama görüntülerine göre yapıyı oluşturan elementlerden titanyum sadece

MXene'de yer alırken, çinko ve azot elementlerinin kaynağı ZIF-8 yapılarıdır.



Şekil 1. (a) MXene ve ZIF-8/MXene yapılarına ait XRD kırınım desenleri, (b) Silisyum alttaşı üzerinde iki boyutlu MXene yapılarına ait SEM görüntüsü, (c) Kütlece 3/1 oranında ZIF-8/ Ti_3C_2 MXene yapılarına ait SEM ve (d) EDS elementel haritalama görüntüleri

Şekil 2'de 5/1 oranında ZIF-8/ Ti_3C_2 içeren nanokompozit malzemenin 600 °C'de 2 saat süre ile argon atmosferinde ısıtılma işlemi görmesi sonucunda elde edilen cZIF-8/ Ti_3C_2 yapıya ait SEM ve EDS elementel haritalama görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntülerinde karbonizasyon işlemi sonrasında nanokompozit yapının yüksek yüzey alanına sahip üç boyutlu bir morfolojiye dönüştüğü görülmektedir. EDS elementel haritalama görüntülerinde ise örneklerin yüksek oranda N içerdiği gözlemlenmiştir. Bu durum MOF yapılarının yüksek oranda N heteroatomu içeren karbon yapılarına dönüştüğünü göstermektedir.

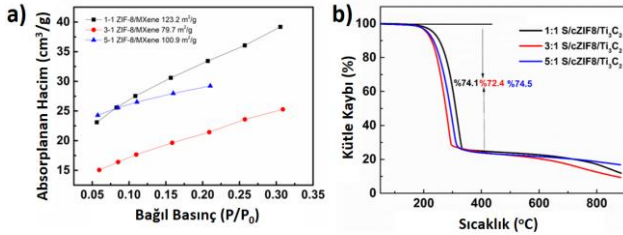


Şekil 2. Kütlece 5/1 oranında cZIF-8/ Ti_3C_2 MXene yapılarına ait SEM ve EDS elementel haritalama görüntüleri

MXene yapıları diğer iki boyutlu yapıları göre daha küçük levha genişliğine sahip olmaları, 3 sıra metal ve 2 sıra karbon atomlarından oluşan katmanlı yapıları nedeni ile nispeten daha düşük spesifik yüzey alanına sahiptirler. Diğer taraftan iki boyutlu yapıları ve parçacık morfolojisindeki MOF yapıları ile kompozit haline getirilmeleri sonucu elde edilen cMOF/MXene yapıları yüksek yüzey alanına ve

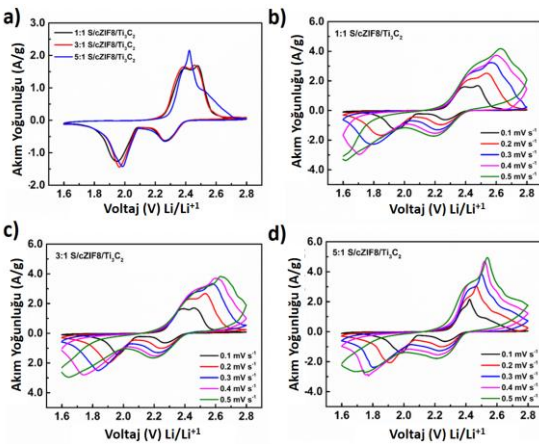
gözenek hacmine sahiptirler. Şekil 3(a)'da kütlece farklı oranlarda ZIF-8 ve MXene içeren yapılardan elde edilen ZIF-8/MXene nanokompozit yapılarına ait yüzey alanı analizi yer almaktadır. Üretilen 1:1, 3:1 ve 5:1 oranlarındaki ZIF-8/MXene nanokompozit yapıları sırası ile 123.2, 79.7 ve 100,9 m²/gr yüzey alanına sahiptirler.

Çalışma kapsamında üretilen heteroatom katkılı cZIF-8/Ti₃C₂ yapıya kükürt yükleme işlemi yapıldı. Şekil 3(b)'de S/cZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozit yapılara ait TGA sonuçları yer almaktadır. TGA analiz sonuçları kütlelerinin üç katı kadar kükürt ile karıştırılan cZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozitlerin yaklaşık % 72-75 oranında kükürt içerdiğini göstermiştir.



Şekil 3. (a) ZIF-8/MXene nanokompozit yapıların yüzey alanı analizi, (b) S/cZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozit yapılara ait TGA analizi

Kütlece farklı oranlarda cZIF-8 ve Ti₃C₂ içeren nanokompozitler kullanılarak hazırlanan S katotlar ve Li-S cihazlarına ait elektrokimyasal performans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Li-S hücrelerin 1,6 V-2,8 V aralığında döngüsel voltametri (CV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kütlece 1:1, 3:1, 5:1 oranındaki cZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozit ile hazırlanan S katotuna ait CV ölçümleri Şekil 4'te yer almaktadır. Kükürte ait yükseltgenme pikleri 2,4 V bölgesinde yer alırken, indirgenme pikleri 2,25 ve 1,95 V bölgesinde gözlenmiştir. Kütlece 5:1 oranındaki cZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozit ile hazırlanan Li-S batarya keskin bir yükseltgenme pikine sahip iken diğer oranlardaki nanokompozitler ise ikili tepe göstermektedir.



Şekil 4. (a) S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotlar ile hazırlanan Li-S bataryaların 0,1 mV/s tarama hızındaki CV ölçümleri, (b)-(d) Kütlece farklı oranlarda cZIF-8/Ti₃C₂ içeren katotlar ile hazırlanan Li-S bataryaların farklı tarama hızındaki CV ölçümleri

S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotlar ile farklı tarama hızlarında elde edilen CV grafikleri Şekil 4'te yer almaktadır. Elde edilen CV grafiklerine göre tarama hızı arttıkça kükürte ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırası ile daha yüksek ve daha düşük voltaj değerlerine kaymaktadır. Elde edilen sonuçlar üretilen katot elektrotlarının geri döndürülebilir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermektedir.

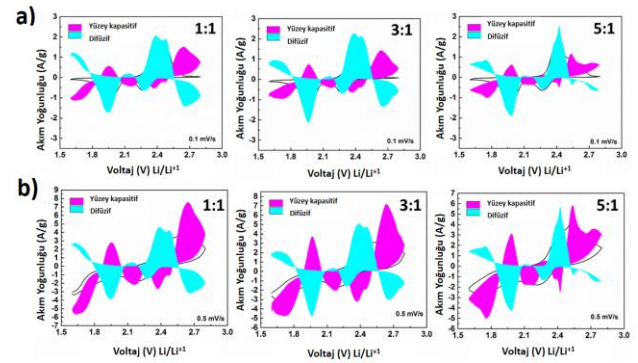
Elektrokimyasal kinetik performans hesaplamaları Denklem (4) ve (5) aracılığıyla analiz edilir;

$$i = av^b \quad (4)$$

$$i(v)/v^{1/2} = k_1.v + k_2.v^{1/2} \quad (5)$$

Burada k₁.v, yüzey kapasitif temelli katkının baskın olduğunu gösterirken, k₂.v^{1/2} difüzyon temelli katkının etkin olduğu anlamına gelir.

Genel olarak yüksek yüzey alanlı malzemeler yüzey kapasitif etkiyi daha yaygın göstermektedir. Tarama hızı azaldığında ise difüzyif (mavi renk) prosesler etkin iken yüksek tarama hızlarında yüzey kapasitif (mor renk) baskın olmaktadır. Hazırlanan LSBLarın sahip olduğu yük depolama mekanizmasının daha net analiz edilebilmesi için Şekil 4'te yer alan farklı tarama hızlarındaki CV ölçümleri analiz edildi ve Şekil 5'de gösterilmektedir. Şekil 5'de tarama hızına bağlı olarak S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotlar ile hazırlanan bataryaların yük depolama mekanizması analiz edilmiştir. Yüksek tarama hızında yüzey kapasitif ve düşük tarama hızlarında difüzyif katkının daha belirgin olduğu görülmüştür.

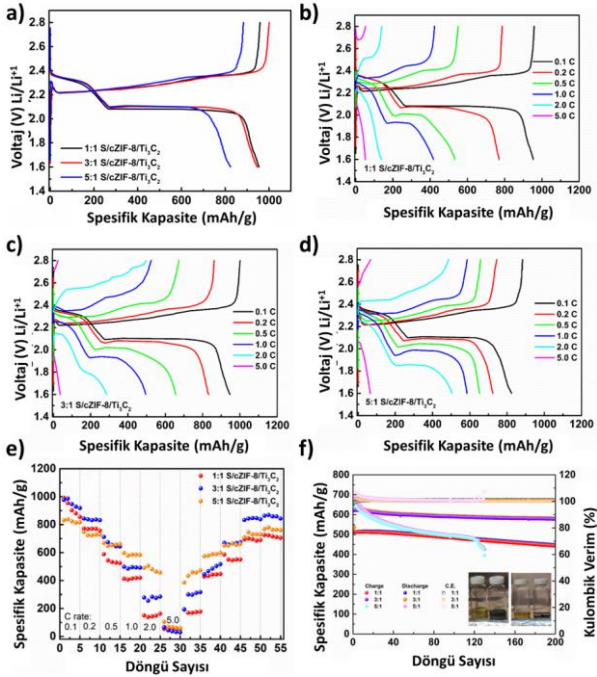


Şekil 5. Kütlece farklı oranlarda cZIF-8/Ti₃C₂ ile hazırlanan S/cZIF-8/Ti₃C₂ Li-S batarya katotlarının (a) 0,1 mV s⁻¹ ve (b) 0,5 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki yük depolama mekanizması

Şekil 6(a)'da S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotlar ile hazırlanan Li-S bataryaların 0,1 C-hızındaki GCD grafikleri yer almaktadır. Hazırlanan bataryalar deşarj sırasında yaklaşık 2,3 V ve 2,1 V bölgelerinde düz deşarj platolarına sahiptir. Kütlece 1:1 ve 3:1 S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotları ile üretilen Li-S bataryalar 0,1 C-hızında yaklaşık 950-980 mAh/g spesifik kapasite değerlerine ulaşmıştır. Üretilen Li-S bataryaların galvanostatik şarj-deşarj (GCD) özelliklerini ve spesifik kapasitelerini belirlemek için farklı C-hızlarında GCD ölçümleri tekrarlanmıştır. S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotlar ile

hazırlanan Li-S bataryaların farklı C-hızlarındaki GCD grafikleri Şekil 6(b)-(d)'de yer almaktadır.

GCD grafikleri yakından incelendiğinde spesifik kapasitelerin C-hızına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. C-hızı yaklaşık 50 kat artarken (0,1-5,0 C) kapasite düşüşü ise nispeten sınırlı kalmaktadır. Farklı akım yoğunluklarında (0,1-5,0 C) gerçekleştirilen ölçümlerde ilk GCD ölçümlerinde kütlece 1:1 ve 3:1 S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotları ile üretilen Li-S bataryalar yaklaşık 1000 mAh/g spesifik kapasite değerlerine ulaşmıştır. Diğer taraftan kütlece 5:1 oranındaki S/cZIF-8/Ti₃C₂ katodu ile hazırlanan Li-S batarya ise yaklaşık 820 mAh/g spesifik kapasite değerine ulaşmıştır. Şekil 6(e)'de C-hızına bağlı spesifik kapasite değişimi grafikleri yer almaktadır. Yüksek akım yoğunluklarında batarya cihazları doğal olarak bir miktar kapasite düşüşüne sahiptir, bu durum yavaş difüzyon kinetiğinden kaynaklanmaktadır. Üretilen Li-S batarya cihazları farklı akım yoğunluklarında yüksek hız yeteneği göstermişlerdir.



Şekil 6. (a) S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotlar ile hazırlanan Li-S bataryaların 0,1 C-hızındaki GCD ölçümleri, (b)-(d) Kütlece farklı oranlarda cZIF-8/Ti₃C₂ içeren katotlar ile hazırlanan Li-S bataryaların farklı C-hızındaki GCD ölçümleri, (e) Üretilen Li-S bataryaların hız yetenekleri, (f) 1,0 C hızında kullanım ömrü ve kapasite korunumu (İnsert: Polisülfür adsorpsiyon testi referans ve cZIF-8/Ti₃C₂ çözeltilerin 5 dakika ve 24 saat sonraki görüntüleri)

Sabit 1,0 C-hızında galvanostatik şarj deşarj ölçümleri S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotlar ile hazırlanan Li-S bataryalar için de uygulanmıştır. Şekil 6(f)'de S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotlar ile hazırlanan Li-S bataryaların 1,0 C hızında GCD çevrim sayısına bağlı spesifik kapasite değişimi grafiği görülmektedir. 200 GCD çevrim sayısında kütlece 3:1 cZIF-8/Ti₃C₂ içeren S katotlar diğer katotlara göre daha yüksek

elektrokimyasal performans ve kapasite korunumu göstermiştir.

Lityum polisülfür bileşiklerinin adsorplanma testi S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotlar için de uygulanmıştır. cZIF-8/Ti₃C₂ kompozit yapıların elektrokimyasal prosesler sırasında oluşan çözünebilir polisülfür bileşiklerini adsorplama yeteneğini gözlemlmek için polisülfür adsorpsiyon testi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6(f)'de sentezlenen kükürt tutucu elektrot aktif malzemesi kompozit yapının lityum polisülfürleri adsorbe etme performansları görülmektedir. Şekil 6(f)'de cZIF-8/Ti₃C₂ kompozitin güçlü bir adsorpsiyon yeteneğine sahip olduğu görülmektedir.

4 Sonuçlar

Çalışma kapsamında ıslak kimya yöntemi ile parametrik olarak üç farklı kütlece oranda nanokompozit yapı sentezlenmiş ve yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Yüksek yüzey alanına sahip iki boyutlu Ti₃C₂ MXene iletken yapılar üzerinde yüksek mikrogözenek hacmine sahip ZIF-8 MOF yapılar büyütülerek üç boyutlu nanokompozit yapılar üretilmiştir. Kütlece MOF miktarları arttıkça iki boyutlu Ti₃C₂ yüzeylerinde oluşan parçacıkların yoğunluğu ve morfolojileri de değişiklik göstermektedir.

Hazırlanan Li-S batarya cihazlarının elektrokimyasal ölçümleri halkalı voltametri ve galvanostatik şarj/deşarj ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanokompozit katotların Li-S batarya uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. GCD ölçümlerinde kütlece 1:1 ve 3:1 S/cZIF-8/Ti₃C₂ katotları ile üretilen Li-S bataryalar yaklaşık 1000 mAh/g spesifik kapasite değerlerine ulaşmıştır. Kütlece 3:1 cZIF-8/Ti₃C₂ içeren katotlar 1,0 C hızında ve 200 GCD çevrim sayısında diğer katotlara göre daha yüksek elektrokimyasal performans ve kapasite korunumu göstermiştir. Üretilen cZIF-8/Ti₃C₂ nanokompozit malzemeler lityum-sülfür bataryalarda kükürt tutucu konak yapı olarak kullanıldığında yüksek hız yeteneği, kapasite korunumu ve ekonomik olma gibi özellikleri ile Li-S bataryaların enerji depolama alanındaki potansiyelini ortaya koymuştur.

Teşekkür

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FBG-2021-1703 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Araştırmacı desteklerinden dolayı ESOGÜ BAP koordinatörlüğüne teşekkür ederler.

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %7

Kaynaklar

- [1] R. Yuksel, O. Buyukcakil, W.K. Seong, and R.S. Ruoff, Metal-Organic Framework Integrated Anodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials* 10(16), 2020. <https://doi.org/10.1002/aenm.201904215>
- [2] R. Yuksel, O. Buyukcakil, P.K. Panda, S.H. Lee, Y. Jiang, D. Singh, S. Hansen, R. Adelung, Y.K. Mishra, R. Ahuja, and R.S. Ruoff, Necklace-like Nitrogen-

- Doped Tubular Carbon 3D Frameworks for Electrochemical Energy Storage, *Advanced Functional Materials* 30(10), 2020. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909725>
- [3] H. Wang, Q.-L. Zhu, R. Zou, and Q. Xu, Metal-organic frameworks for energy applications, *Chem* 2(1), 52-80, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.12.002>
- [4] M. Zhao, B.-Q. Li, X.-Q. Zhang, J.-Q. Huang, and Q. Zhang, A Perspective toward Practical Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Central Science* 6(7) 1095-1104, 2020. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00449>
- [5] Q. Pang, X. Liang, C.Y. Kwok, and L.F. Nazar, Advances in lithium–sulfur batteries based on multifunctional cathodes and electrolytes, *Nature Energy* 1(9), 16132, 2016. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.132>
- [6] J. Lim, J. Pyun, and K. Char, Recent approaches for the direct use of elemental sulfur in the synthesis and processing of advanced materials, *Angewandte Chemie International Edition* 54(11), 3249-3258, 2015. <https://doi.org/10.1002/anie.201409468>
- [7] H.F. Schaeffer, and G.D. Palmer, Plastic and allotropic forms of sulfur, *Journal of Chemical Education* 17(10), 473, 1940. <https://doi.org/10.1021/ed017p473>
- [8] D.A. Boyd, Sulfur and its role in modern materials science, *Angewandte Chemie International Edition* 55(50) 15486-15502, 2016. <https://doi.org/10.1002/anie.201604615>
- [9] R. Fang, S. Zhao, Z. Sun, D.-W. Wang, H.-M. Cheng, and F. Li, More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects, *Advanced Materials* 29(48) 1606823, 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201606823>
- [10] M. Rana, S.A. Ahad, M. Li, B. Luo, L. Wang, I. Gentle, and R. Knibbe, Review on areal capacities and long-term cycling performances of lithium sulfur battery at high sulfur loading, *Energy Storage Materials* 18, 289-310, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.024>
- [11] L. Huang, J. Li, B. Liu, Y. Li, S. Shen, S. Deng, C. Lu, W. Zhang, Y. Xia, G. Pan, X. Wang, Q. Xiong, X. Xia, and J. Tu, Electrode Design for Lithium–Sulfur Batteries: Problems and Solutions, *Advanced Functional Materials* 30(22), 1910375, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.201910375>
- [12] T. Qiu, Z. Liang, W. Guo, H. Tabassum, S. Gao, and R. Zou, Metal–Organic Framework-Based Materials for Energy Conversion and Storage, *ACS Energy Letters* 5(2), 520-532, 2020. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02625>
- [13] M. Rana, H.A. Al-Fayaad, B. Luo, T. Lin, L. Ran, J.K. Clegg, I. Gentle, and R. Knibbe, Oriented nanoporous MOFs to mitigate polysulfides migration in lithium-sulfur batteries, *Nano Energy* 75, 105009, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105009>
- [14] S.-D. Seo, D. Park, S. Park, and D.-W. Kim, “Brain-Coral-Like” Mesoporous Hollow CoS₂@N-Doped Graphitic Carbon Nanoshells as Efficient Sulfur Reservoirs for Lithium–Sulfur Batteries, *Advanced Functional Materials* 29(38), 1903712, 2019. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903712>
- [15] X. Ji, K.T. Lee, and L.F. Nazar, A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries, *Nature Materials* 8(6), 500-506, 2009. <https://doi.org/10.1038/nmat2460>
- [16] H. Kim, J. Lee, H. Ahn, O. Kim, and M.J. Park, Synthesis of three-dimensionally interconnected sulfur-rich polymers for cathode materials of high-rate lithium–sulfur batteries, *Nature Communications* 6(1), 7278, 2015. <https://doi.org/10.1038/ncomms8278>
- [17] J. Tang, R.R. Salunkhe, J. Liu, N.L. Torad, M. Imura, S. Furukawa, and Y. Yamauchi, Thermal Conversion of Core–Shell Metal–Organic Frameworks: A New Method for Selectively Functionalized Nanoporous Hybrid Carbon, *Journal of the American Chemical Society* 137(4), 1572-1580, 2015. <https://doi.org/10.1021/ja5111539a>
- [18] G. Li, X. Jiang, C. Liu, M. Song, S. Yang, J. Lian, and J.Y. Lee, A microporous carbon derived from metal-organic frameworks for long-life lithium sulfur batteries, *International Journal of Energy Research* 44(3), 2126-2136, 2020. <https://doi.org/10.1002/er.5070>
- [19] B. Guan, Y. Zhang, L. Fan, X. Wu, M. Wang, Y. Qiu, N. Zhang, and K. Sun, Blocking Polysulfide with Co₂B@ CNT via “Synergetic Adsorptive Effect” toward Ultrahigh-Rate Capability and Robust Lithium–Sulfur Battery, *ACS Nano* 13(6), 6742-6750, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01329>
- [20] K. Li, M. Liang, H. Wang, X. Wang, Y. Huang, J. Coelho, S. Pinilla, Y. Zhang, F. Qi, and V. Nicolosi, Y. Xu, 3D MXene Architectures for Efficient Energy Storage and Conversion, *Advanced Functional Materials* 30(47), 2000842, 2020. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000842>
- [21] X. Liang, A. Garsuch, and L.F. Nazar, Sulfur cathodes based on conductive MXene nanosheets for high-performance lithium–sulfur batteries, *Angewandte Chemie International Edition* 127(13), 3979-3983, 2015. <https://doi.org/10.1002/anie.201410174>
- [22] Q. Zhao, Q. Zhu, J. Miao, P. Zhang, and B. Xu, 2D MXene nanosheets enable small-sulfur electrodes to be flexible for lithium–sulfur batteries, *Nanoscale* 11(17) 8442-8448, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8NR09653H>
- [23] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M.W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂, *Advanced Materials* 23(37), 4248-4253, 2011. <https://doi.org/10.1002/adma.20110230>

